

Polyelectrolyte의 종류에 따른 전도성 고분자 폴리피롤 복합체의 특성 변화

이연희 · 심우선 · 이두성[†]

기능성 고분자 신소재 연구센터, 성균관대학교 고분자공학과

(1998년 11월 2일 접수)

Characteristic Change of Polypyrrole Composites with Variation of the Polyelectrolyte

Yeon Hee Lee, Woo Sun Shim, and Doo Sung Lee[†]

Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University,

Suwon, Kyungki-do 440-746, Korea

[†]e-mail : dslee@skku.ac.kr

(Received November 2, 1998)

요약: 수용성 고분자 acrylamide (AAm)와 여러 종류의 화학적 구조가 다른 전해질을 공중합하고, 이 공중합체를 도판트로 하여 폴리피롤을 전기중합하여 폴리피롤 복합체를 제조하였다. 도판트의 구조 변화에 따른 특성변화를 관찰하기 위해 각각의 전기전도도를 측정하였으며, electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM)을 이용하여 산화·환원시 전기화학적 활성, 전기화학적 안정도 및 이온거동을 살펴보았다. 복합체의 전기화학적 활성은 도판트의 종류에 따라 다르며 poly(AAm-co-2-methyl-2-propene-1-sulfonate)를 도판트로 사용한 경우 가장 높은 전기화학적 활성을 보였다. 또한 폴리피롤 복합체내의 폴리피롤의 함량이 증가할수록 전기전도도가 증가함을 확인하였다. Polyelectrolyte의 측쇄가 길고, rigid한 화학적 구조일수록 수용액 상에서 자유부피가 증가하여 폴리피롤 복합체내에서 단분자 전해질 이온의 거동이 용이하였다.

ABSTRACT: A series of polypyrrole (PPy) composites were prepared by electrochemical polymerization of pyrrole in the presence of polyelectrolyte copolymers. Polyelectrolyte copolymers were composed of acrylamide and various electrolytes with different chemical structure. The electrochemical activity, electrochemical stability and ion mobility in the redox process are examined by use of EQCM. Electrochemical activity of PPy composites was changed with the kind of the dopants. PPy composite doped with poly(AAm-co-2-methyl-2-propene-1-sulfonate) showed the best electrochemical activity. The conductivity of PPy composite film increased with the increase of PPy content. When the polyelectrolyte had longer side chain and more rigid structure, the ion mobility inside the PPy composite increased due to the larger free volume.

Keywords: polypyrrole, polyelectrolyte composites, electrochemical activity, ion mobility, electrical conductivity, electrochemical quartz crystal microbalance.

서 론

전도성 고분자는 고분자 주쇄를 따라 단일 결합과 이중 결합이 순차적으로 연결된 공액구조를 가지며 분자간 또는 분자내에 전자가 쉽게 이동하여 높은 전도도를 나타내는 고분자이다. 이런 고분자가 산화될 경우 전기적 안정성을 유지하기 위해 전해질 용액으로부터 반대전하를 갖는 상대이온이 고분자내로 이동하게 되는데 이를 도핑되었다고 한다. 최근 광범위하게 연구되어지고 있는 전도성 고분자로는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린,¹ 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리페닐렌, 폴리비닐렌 등 여러 가지 종류가 있다. 이러한 전도성 고분자들은 화학적 중합에 의해 분말상태로 얻을 수 있고, 전기 중합법으로는 필름상태로 얻을 수 있으며 항상 중합과 동시에 도핑이 이루어진다.

특히 폴리피롤은 산화상태에서 매우 안정하며 전기전도성이 우수한 것으로 알려진 전도성 고분자로서² 1979년 Diaz와 Kanzawa 등에 의해 전기화학적 합성특성에 관한 연구가³ 시작된 이후로 많은 연구가 진행되어 왔다.^{4,5} 폴리피롤은 구조상으로도 보여지는 것처럼 분자간 인력이 너무 크기 때문에 대부분 불용, 불용이며 비정질 상태로 얻어져 분자량 또는 분자 구조를 알기가 어렵다. 또한 폴리피롤은 이론적으로는 중합시 2, 5 커플링 반응이 가장 쉽게 일어나 높은 전도도를 나타내는 선형 구조를 이루게 된다. 그러나 일부 폴리피롤 성장과정에서 2, 3 커플링 반응에 의한 가지화 및 가교 반응으로 인하여 3차원 구조를 갖기 때문에 구조해석 및 가공이 어렵게 되고 수소화 반응이 일어나 conjugation length가 짧아지므로 해서 전도도의 감소가 나타나게 된다.⁶

중합과정중 폴리피롤은 산화되어 양이온을 이루게 되고, 이 양이온과 도판트 음이온들이 복합체를 형성하여 폴리피롤을 안정화시킴으로써 중합이 진행되므로 도판트 음이온들은 고분자 매트릭스내에 혼입된 상태로 존재하게 된다. 전기화학적으로 전극에 중합된 전도성 고분자는 전기화학적으로 산화·환원 반응이 일어나게 되며, 이에 따라 전해제내에 있는 전해질 이온들은 전도성 고분자가 중합되어 있는 작업전극과 상대전극사이를 이동하여 전류를 흐르게 한다. 고분자가 흡착되어 있는 작업전극이 기준전극에 대하여 양의 전압이 걸리면 전도성 고분자는 산화되어 양

의 전하를 띠게 되고, 전해제내의 음의 전하를 띤 이온은 전기적인 균형에 의해 양의 전하를 띤 고분자내로 이동하게 된다. 다시 작업전극이 고분자의 환원 전위에 가게 되면 고분자는 중성이 되고 고분자와 이온 결합했던 음이온들이 고분자내에서 전해제로 빠져나오게 됨으로써 고분자는 산화·환원 반응이 나타나게 된다. 폴리피롤의 산화·환원 상태는 열역학적으로 가역적이어서 이론적으로는 계속해서 순환이 가능한 전기화학적 활성을 갖게 된다.⁷

폴리피롤에 새로운 특성을 부가하는 도판트 음이온들은 이온 크기에 기초를 두고 분류되는데 NO_3^- , ClO_4^- 와 같은 작은 크기의 음이온, TsO^- (*p*-toluene sulfonate)와 같은 중간 크기의 음이온, polyvinylsulfate와 같은 고분자 음이온으로 나뉘게 된다.^{8,9} 지금까지 알려진 바와 같이 작은 크기의 이온들은 폴리피롤이 산화·환원되는 과정에서 유입 또는 방출되면서 산화·환원 과정에 직접 참여하게 되는 반면 크기가 큰 고분자 음이온들은 폴리피롤 매트릭스내에서 빠져나가지 못하고 존재하게 된다. 따라서 고분자 전해질의 구조 및 크기, 화학적 결합특성에 의해 폴리피롤 자체의 전도도에 영향을 미치게 되고, 매트릭스내에 porous한 공간을 형성하게 됨에 따라 크기가 작은 단분자 전해질 이온들의 거동이 달라지게 된다.¹⁰

최근 본 실험실에서는 수용성 고분자와 전해질의 공중합체를 도판트로 사용하여 폴리피롤을 중합함으로써 작은 크기의 도판트를 사용하여 전기중합한 폴리피롤에 상용하는 전기화학적 활성 및 전기전도도를 보이는 폴리피롤 복합체를 얻었으며, 고분자가 도판트로 사용됨에 따라 더 유연성있는 필름을 얻을 수 있었다. 또한 열 민감성 고분자인 *N*-isopropyl acrylamide를 전해질과 공중합하여 도판트로 사용함에 따라 전이온도를 보이는 전도성 고분자를 얻을 수 있었다.¹¹ 또한 전해질 공중합체의 조성 변화에 따른 특성변화도 관찰되었는데 공중합체내 전해질의 조성이 증가할수록 전기 화학적 활성이 좋아지는 경향을 보였다.¹²

이 외에도 전해질의 종류가 달라지게 되면 그 화학적 구조에 따라 도핑 효과가 달라지게 되어 전도성 고분자의 특성 변화를 가져올 것으로 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 전해질의 화학적 구조 변화에 따

른 영향을 고찰하기 위해 수팽윤성 고분자인 acrylamide (AAm)에 vinylsulfonate (VS), 4-styrene sulfonate (4-St-S), 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid (AMPS), 2-methyl-2-propene-1-sulfonate (MPS)를 각각 공중합하여 이 고분자 전해질을 도판트로 사용하여 전기화학적으로 폴리피롤 복합체를 중합하였다. 합성된 폴리피롤/고분자 전해질 복합체의 특성 변화를 관찰하기 위하여, 복합체 필름의 전기전도도를 측정하였으며, 원소분석을 통하여 폴리피롤 복합체의 조성을 분석하였다. 또한 전위-전류 이력곡선 (cyclic voltammogram ; CV) 과 복합체내의 질량 변화를 분석하여,^{13,14} 전기화학적 활성 및 안정성, 단분자 전해질 이온 거동을 관찰하였다.

실 험

수용성 고분자와 전해질 고분자의 공중합. 도판트로 사용될 수용성 고분자 acrylamide (AAm, Yakuri Chem. Co)는 chloroform에서 재결정한 후 상온에서 진공 건조하여 사용하였다. 공중합시킬 여러 종류의 전해질 단량체는 각각 Sigma Aldrich에서 구입하여 그대로 사용하였다. 수용성 고분자 및, 각 전해질 단량체의 구조를 Scheme 1에 나타내었다.

수용성 고분자와 전해질의 feed 조성을 95/5 (mole ratio)로 하고, potassium persulphate (K₂S₂O₈)를 개시제로 사용하였다. AAm의 겔화를 막기 위하여 증류된 1,4-dioxane과 deionized water를 1대 2 비율의 공용매로 사용하여 질소 충전하에서 65 °C에서 36시간 반응시켰다. 분자량 3500이하의 미반응 단량체 및 올리고머를 분리막을 통해 deionized water에서 이틀간 투석시켜 제거한 후 동결 건조하여 고분자를 얻었다. 합성된 공중합체는 polyethylene oxide를 standard로 한 GPC 측정 결과 수평균 분자량이 약 100000 정도임을 확인하였다. GPC에 사용된 용매는 deionized water를 filtering한 후 degassing하여 사용하였다. 공중합체내의 수용성 고분자와 전해질의 조성을 확인하기 위하여 원소분석하였다. 그 결과 P(AAm/VS)는 feed 조성에 비하여 낮은 함량의 전해질이 공중합되었으며, 나머지 세가지 공중합체의 경우 96/4 정도의 조

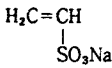
<수용성 고분자>

AAm (Acrylamide) : M.W : 71.1



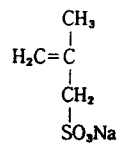
<고분자 전해질>

VS(vinyl sulfonate) M.W. : 130.1

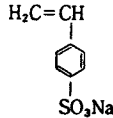


MPS(2-methyl-2-propene-1-sulfonate)

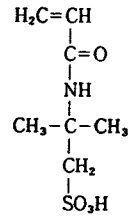
M.W. : 158.15



4-St-S (4-Styrene-sulfonate) M.W. : 206.2



AMPS (2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid) M.W. : 207.25



Scheme 1. Chemical structures of electrolyte monomers.

성을 갖는 것으로 나타났다. 조성 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

폴리피롤의 전기화학적 중합. 고분자 전해질 공중합체 2 wt% 수용액에 피롤 단량체를 녹인 후 (0.1 M) 일정전류 (0.02 mA/cm²)를 흘려주면서 1000초 동안 합성하였다. 전기화학 분석장치는 3극 전극계로서 작업전극으로는 금으로 코팅된 key hole타입의 AT-cut 10 MHz quartz crystal을 사용하였으며, 보조전극으로는 백금을, Ag/AgCl/KCl_(sat)을 기준전극으로 사용하였다. 전류 및 전위를 걸어주기 위해 Pine Instrument Co.의 AFRDE5 potentiostat을, 산화·환원시 질량의 변화를 관찰하기 위해 Elchema Co.의 EQCN-600 series를 사용하였다. 모든 자료는 analog-digital converter (PCL-711S)를 통해 마이

Table 1. Composition of Polyelectrolyte Copolymer

material	feed composition (mol%)	copolymer composition (mol%)
P(AAm/VS)	95/5	98.74/1.26
P(AAm/4-St-S)	95/5	95.57/4.43
P(AAm/MPS)	95/5	95.92/4.08
P(AAm/AMPS)	95/5	96.09/3.91

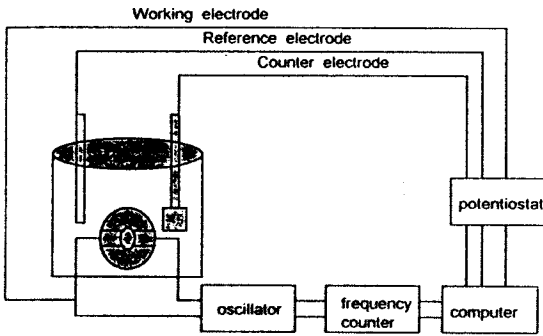


Figure 1. Electrochemical device.

크로 컴퓨터에 기록되었다 (Fig. 1). 작업전극에 얻어진 폴리피롤 필름을 deionized water에서 세척 후 하루정도 방치한 후 피롤이 없는 고분자 전해질 용액 내에서 30분간 -0.8 V에서 0.5 V 사이의 순환전압전류를 걸어주면서 잔존 피롤 단량체를 제거하였다.

단분자 전해질에서의 산화·환원거동. 각각의 고분자 전해질을 도판트로 하여 금으로 코팅된 quartz crystal 표면에 얻어진 폴리피롤/고분자 전해질 복합체 필름을 작업전극으로 하여 0.1 M NaClO₄ 수용액 하에서 -0.8 V에서 0.5 V의 순환전압전류를 10분간 걸어주었다. 20 mV/sec로 전위를 순환시키면서 전위-전류 이력 곡선과 질량 변화 곡선을 통하여 폴리피롤의 산화·환원시 단분자 전해질 이온의 거동을 조사하였다.

폴리피롤 복합체 필름의 전기전도도 측정. 용액상태에서 합성된 폴리피롤 복합체 필름은 내부에 혼입되어 있는 고분자 전해질에 따라 다른 전도도를 갖게 된다. Stainless steel을 작업전극 (2×2 cm), 백금을 보조전극, Ag/AgCl/KCl_(sat)을 기준전극으로 하여 각 전해질 공중합체 2 wt% 수용액 하에서 0.5 mA/cm²로 1시간 동안 폴리피롤 필름을 합성하였다. 합성된 폴리피롤/고분자 전해질 복합체를 상온에서 건조시킨

Table 2. PPy Contents in PPy/Polyelectrolyte Composites

material	PPy content in composite (mol %)	electrolyte* content in composite (mol %)	PPy/electrolyte ratio (N/S)
PPy/P(AAm/VS)	7.5	1.17	6.4
PPy/P(AAm/4-St-S)	8.55	4.05	2.1
PPy/P(AAm/MPS)	13.28	3.54	3.8
PPy/P(AAm/AMPS)	26.1	2.89	9.0

* Electrolyte: VS, 4-St-S, AMPS, MPS.

후 등방성을 갖도록 필름을 정사각형으로 잘라내어 구리 도선을 연결하였다. Yokogawa사의 2553 DC voltage current standard를 이용하여 일정 전압을 걸어주면서 흐르는 전류를 측정하여 van der Pauw's method에 의해 복합체 필름의 전도도를 계산하였다.¹⁵

결과 및 고찰

Table 2는 폴리피롤 복합체내의 피롤의 함량 및 혼입되어 있는 전해질 (VS, 4-St-S, AMPS, MPS)의 함량을 원소 분석을 통하여 계산한 결과이다. 도핑 level은 복합체내의 폴리피롤/전해질 (N/S)의 물비로 나타내었다.

PPy/P(AAm/4-St-S)의 경우 두개의 피롤 단위체마다 하나의 sulfonate기가 혼입되어 있으며, PPy/P(AAm/AMPS)의 경우 9개의 피롤 단위체마다 하나의 sulfonate기가 혼입되어 있음을 알 수 있다.

폴리피롤 복합체의 전기전도도. 전기화학적으로 중합된 폴리피롤은 도판트의 종류, 전류 밀도, 작업전극, 중합시간 및 단량체의 농도에 따라 다양한 전기화학적 성질을 나타낸다. 본 연구에서는 도판트의 종류에 따른 전기화학적 성질을 고찰하고자 일정시간 동안 일정전류를 흘려주어 금으로 코팅된 수정진동자에 폴리피롤을 합성하였다. 중합과정에 참여하는 도판트는 산화된 폴리피롤을 안정화시키면서 도핑된 형태로 존재하게 되므로 도핑 level이 높을수록 폴리피롤 복합체의 전도도의 향상을 가져온다. 따라서 복합체내의 고분자 전해질의 함량이 증가함에 따라 도핑 level은 높아지게 된다. 그러나 상대적으로 도판트의 양이 너무 많아지면 도판트내에 이온 결합하지 않는

Table 3. Electrical Conductivity of PPy Composite Film

material	PPy / polyelectrolyte* mol ratio (%)	conductivity (S/cm)
PPy/P(AAm/Vs)	7.5/92.5	5.84×10^{-2}
PPy/P(AAm/4-St-S)	8.55/91.45	1.096×10^{-1}
PPy/P(AAm/MPS)	13.28/86.72	1.442×10^{-2}
PPy/P(AAm/AMPS)	26.1/73.9	1.73×10^{-1}

* Polyelectrolyte: P(AAm/Vs), P(AAm/4-St-S), P(AAm/AMPS), P(AAm/MPS).

sulfonate기 (SO_3^-)가 존재하게 되어 폴리피롤 사슬 간의 배열을 방해하고 도핑된 폴리피롤 사슬간의 polaronic hopping을 가로막게 되어 전도도가 감소하게 된다.¹⁶ 본 연구에서와 같이 복합체내의 도판트의 양이 많을 경우 복합체의 전기전도도는 도핑 level보다 복합체내의 폴리피롤의 함량에 의해 결정되어진다.

Table 3에 복합체내의 폴리피롤의 함량을 몰비로 표시하고 그에 따른 전기전도도의 크기를 나타내었다. 본 연구에서 얻어진 폴리피롤 복합체는 70% 이상의 고분자 도판트가 혼입되어 있음을 알 수 있다. 이는 Table 2에서 실제로 sulfonate기를 가지고 도핑되어 있는 전해질의 양은 4% 미만일지라도 AAm과 공중합되어 있기 때문에 폴리피롤 복합체내에는 70% 이상의 많은 부분을 차지하게 되는 것이다. 본 연구에서 제조된 복합체 필름의 전도도는 $P(AAm/AMPS) > P(AAm/4-St-S) > P(AAm/Vs) > P(AAm/MPS)$ 의 순서로 나타났다. 앞의 세가지 도판트를 사용한 경우는 폴리피롤의 함량에 따라 전도도의 크기가 순차적으로 나타나는데, P(AAm/MPS)는 복합체내의 폴리피롤 함량이 많음에도 불구하고 전기전도도가 낮다. Fig. 2는 동일한 전하량으로 폴리피롤을 중합할 때 걸리는 전압을 나타낸 것이다. 다른 것들에 비해 P(AAm/MPS)를 도판트로 사용하여 중합한 경우 0.2 V 정도 더 높은 전압이 요구되어진다. 이 사실로 P(AAm/MPS)는 전해질 내에서 더 높은 저항을 나타내므로 충분히 도핑역할을 하지 못하기 때문에 폴리피롤 사슬의 성장이 둔화되어 다른 것들에 비해 낮은 전도도를 나타냄을 유추할 수 있다. 또한 상대적으로 높은 전압이 걸리면 중합 도중 폴리피롤 사슬의 과산화가 일어나 사슬이 분해되

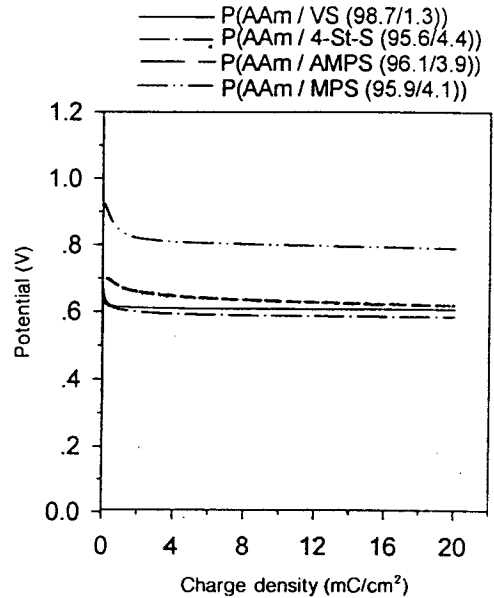


Figure 2. Potential growth of PPy/polyelectrolyte composites with polymerization time under a constant current density of 0.02 mA/cm² at 22 °C.

어 분자량이 작아져서 더 낮은 전도도를 나타내는 것으로도 생각해 볼 수 있다. 이는 Fig. 3에서 설명되어질 수 있는데 동일 전하량으로 동일 시간 동안 중합될 때 폴리피롤 복합체가 합성되는 양이 PPy/P(AAm/MPS)의 경우 가장 작게 얻어지는 것으로 확인할 수 있다.

본 연구에서 사용된 전해질 중에서 P(AAm/MPS)를 제외한 나머지 세가지 전해질을 사용하여 폴리피롤을 중합한 경우 비슷한 전압에서 중합이 진행되는 것으로 보아 복합체내의 폴리피롤의 함량을 비교하는 것만으로 전도도의 크기를 유추할 수 있으나 P(AAm/MPS)를 사용한 경우는 위에서 언급하였듯이 분자량 및 다른 조건을 고려해 주어야 한다. Fig. 4는 같은 방법으로 얻어진 복합체 필름의 표면을 SEM을 통해 관찰한 결과이다. P(AAm/MPS)를 사용하였을 경우 표면이 가장 불균일하게 얻어지며 가장 낮은 전기전도도를 나타내었다. 이는 폴리피롤 복합체 필름의 표면이 불균일 할수록 표면 저항이 증가하기 때문이다.

이상의 모든 값들은 고분자 전해질 공중합체의 feed 조성을 일정하게 하고, 폴리피롤 중합조건을 동일하

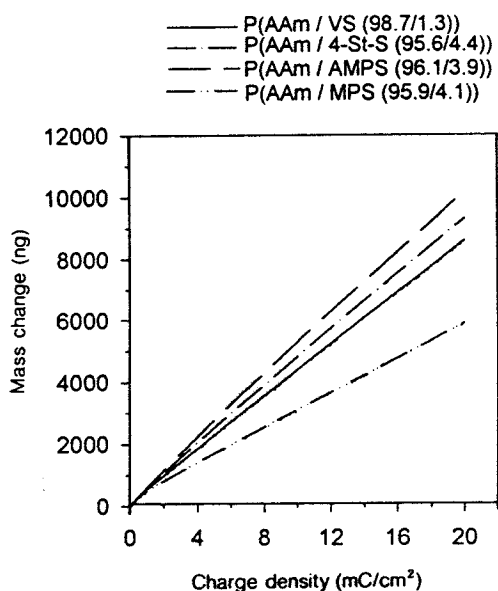


Figure 3. Mass change of growing PPy / polyelectrolyte composites with polymerization time under a constant current density of 0.02 mA/cm² at 22 °C.

게 하여 진행되었다. 따라서 복합체내의 전해질의 조성비나 폴리피롤 사슬의 함량이 모두 다른 상태에서 비교되어졌는데 사실상 고분자 전해질의 농도 및 전하밀도를 조절하여 폴리피롤 복합체내의 조성을 일정하게 조절하기가 매우 어려웠기 때문이다.

폴리피롤 복합체의 전기화학적 활성의 변화. Fig. 5는 Fig. 4에서 얻어진 폴리피롤 복합체를 음전극으로 하여 단분자 전해질 하에서 20 mV/sec의 속도로 전압을 변화시켜 가면서 흐르는 전류량을 측정된 전위-전류 이력곡선 (CV)을 나타낸 것이다. 일정속도의 순환전위를 걸어주면 전극에 있는 폴리피롤 사슬의 자발적인 산화·환원이 일어나 상대이온들의 유입과 방출이 연속적으로 일어나게 되므로 전류의 흐름이 생기게 되고 이는 전위에 따라 달라지게 된다. 그러므로 폴리피롤 복합체의 전기화학적 활성은 산화·환원시 나타나는 CV의 면적으로 확인될 수 있다.¹⁷

Fig. 5에서 P(AAm/MPS)를 도판트로 사용한 경우 전기화학적 활성이 가장 작게 나타났다. 이는 전해질내에서 이온들의 도핑-탈도핑이 일어날 수 있는 활성점의 수가 반드시 합성된 양에 비례하지는 않

더라도 P(AAm/MPS)의 경우 동일시간 동안 합성된 양이 상대적으로 작으므로 활성점의 수가 감소하였기 때문으로 사료된다.

동일한 양의 폴리피롤이 중합되었을 경우 전기화학적 활성의 순서는 CV의 면적으로 비교할 수 있는데, 수정진동자에 얻어지는 폴리피롤 복합체의 질량을 6000 ng으로 조절하여 측정된 CV를 Fig. 6에 나타내었다. 도판트의 종류에 따라 전기화학적 활성이 변화하는데, PPy/P(AAm/MPS) > PPy/P(AAm/VS) > PPy/P(AAm/4-St-S) > PPy/P(AAm/AMPS)의 순서를 보인다. 또한 NaClO₄를 도판트로 하여 같은 양의 폴리피롤 복합체를 합성한 후 위와 동일한 조건으로 NaClO₄ 수용액 하에서 측정된 CV 결과를 Fig. 6에 같이 도시하였다. 고분자 전해질을 사용하여 얻어진 폴리피롤 복합체는 단분자 전해질 NaClO₄를 사용한 경우에 상응하는 전기화학적 활성을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 7은 폴리피롤 복합체의 산화·환원시 전기화학적 활성의 안정성을 관찰하기 위하여 P(AAm/4-St-S)를 도판트로 하여 전기중합한 폴리피롤 복합체를 50 mV/sec의 sweep rate로 100회 산화·환원반응을 반복하면서 측정된 CV결과이다. 100회 정도 산화·환원반응을 반복시킨 후 전기화학적 활성의 변화를 관찰한 결과 처음 전위-전류 이력곡선에 비하여 약 23% 정도 감소되었다. 단분자 전해질을 사용하여 합성된 폴리피롤 복합체의¹⁸ 경우 26% 정도 감소하는 것에 비하여 산화·환원반응을 반복하는 동안 전기화학적 활성이 크게 감소하지 않았으며, 전위-전류 이력곡선의 형태를 동일하게 유지하는 것으로 보아 전기화학적 활성의 안정도가 상당히 높다고 볼 수 있다. 고분자 전해질을 도판트로 사용하여 폴리피롤을 중합하게 되면 도판트가 폴리피롤 내부에 존재하게 됨으로써 내부에 존재하는 도판트 자체가 쉽게 도핑-탈도핑할 수 있을 뿐만 아니라, 폴리피롤 사슬 내부의 자유부피를 증가시키는 역할을 하게 된다. 그러므로 폴리피롤 산화·환원시 유입 또는 방출되는 단분자 전해질 이온들이 쉽게 드나들 수 있게 됨으로써 전기화학적 활성이 안정화되는 것으로 사료되어진다. Table 2에서 보여지듯이 폴리피롤 복합체내부에 존재하는 고분자 전해질의 양이 P(AAm/4-St-S)를 사용한 경우 가장 많이 존재하고, 또한 rigid한 벤젠

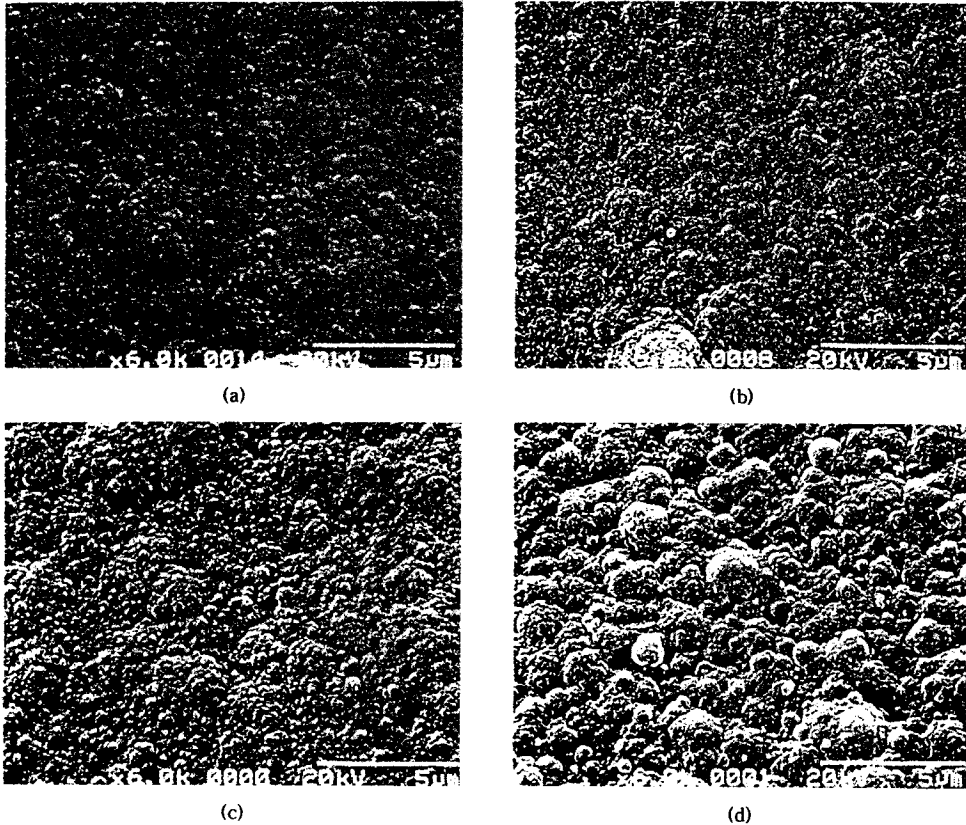


Figure 4. SEM pictures of the surface of (a) PPy/P(AAm/AMPS), (b) PPy/P(AAm/4-St-S), (c) PPy/P(AAm/VS), and (d) PPy/P(AAm/MPS).

그룹이 자유부피를 증가시키는 역할을 하게 되므로 전기화학적 활성을 가장 안정화시킬 수 있다.

P(AAm/4-St-S) 이외의 다른 전해질을 도판트로 하여 폴리피롤 복합체를 형성한 경우 100회 순환시키는 동안 전기화학적 활성의 안정도가 P(AAm/4-St-S)에 비하여 상대적으로 더 작게 나타났지만, 상당히 안정적인 전기화학적 활성을 보였다.

폴리피롤 복합체의 산화시 질량의 변화. 단분자 전해질 하에서 폴리피롤/고분자 전해질 복합체의 산화·환원시 질량 변화를 통해 각 고분자 전해질의 구조에 따른 단분자 이온들의 거동을 볼 수 있다. 위에서 합성된 폴리피롤 복합체를 단분자 전해질 NaClO_4 수용액 하에서 $-0.8 \sim 0.5 \text{ V}$ 사이의 순환 전압전류를 걸어주었을 때 산화된 폴리피롤은 양이온을 형성하게 되므로 폴리피롤 내부에 혼입되어 존재하는 고분자 전해질 음이온이 먼저 이온결합을 형성하고 나머지 결

합 부분을 수용액상에서 해리되어 존재하는 ClO_4^- 이온이 유입되어 결합하게 된다 ($-0.8 \rightarrow 0.5 \text{ V}$). 이 과정은 폴리피롤이 환원되는 과정에서는 반대로 일어나게 되는데, 먼저 결합되어 있던 ClO_4^- 이온과 고분자 전해질 음이온이 탈도핑되면서 폴리피롤이 환원되어 폴리피롤은 중성상태로 존재하게 된다 ($0.5 \rightarrow -0.8 \text{ V}$). 이때 ClO_4^- 이온은 복합체의 외부로 빠져나가고, 크기가 큰 고분자 전해질 음이온은 빠져나오지 못하여 폴리피롤 내부에 존재하고 있게 되므로 고분자 전해질 음이온과 이온 평형을 이루기 위해 Na^+ 이온이 유입되면서 환원이 진행된다. 그리고 다시 산화되기 시작하면서 Na^+ 이온들이 빠져나가게 된다 ($-0.8 \rightarrow 0.5 \text{ V}$). 이러한 이온의 이동에 의하여 전류가 흐르게 된다. 즉 폴리피롤의 산화·환원 과정에서는 음이온뿐만 아니라 양이온도 관여되어 있음을 알 수 있다. 음이온과 양이온에 의해 폴리피롤이 도핑·탈도핑되는

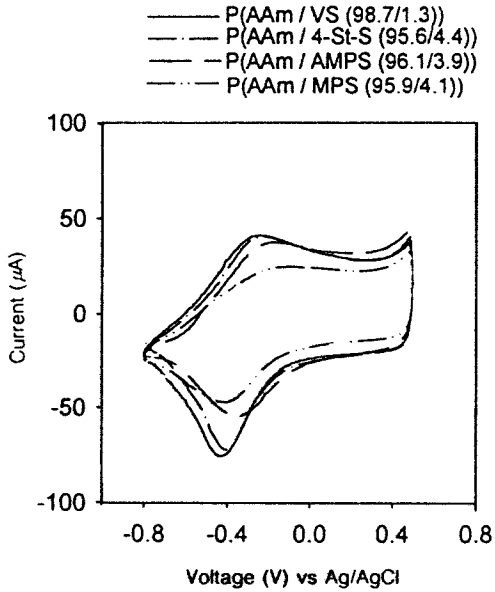


Figure 5. Cyclic voltammogram of PPy / polyelectrolyte composites in an aqueous solution of 0.1 mol NaClO₄ with the sweep rate of 20 mV/sec at 22 °C.

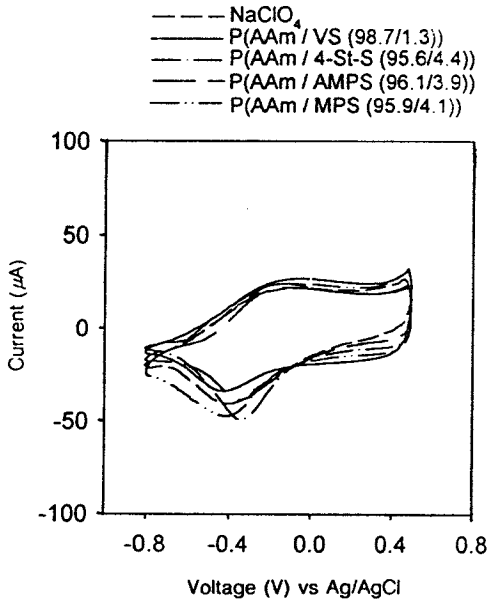


Figure 6. Cyclic voltammogram of the same amount of PPy composites doped with polyelectrolyte and NaClO₄ in an aqueous solution of 0.1 mol NaClO₄ with the sweep rate of 20 mV/sec at 22 °C.

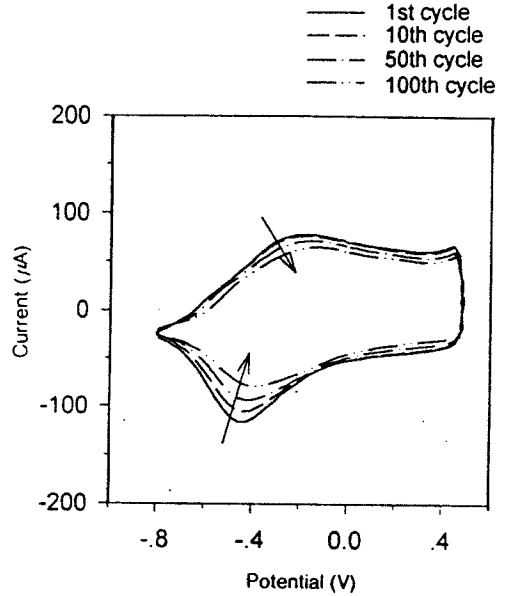
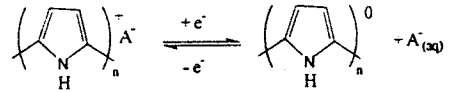
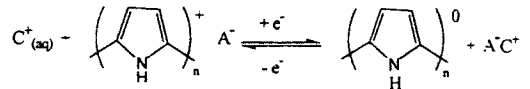


Figure 7. Cyclic voltammogram of PPy/P(AAm/4-St-S) composites in an aqueous solution of 0.1 mol NaClO₄ with the sweep rate of 50 mV/sec during the 100 cycles at 22 °C.



Scheme 2. Doping-dedoping of anion in PPy.



Scheme 3. Doping-dedoping of cation in PPy.

과정을 Scheme 2, 3에 나타내었다. Scheme 2는 폴리피롤의 산화·환원시 음이온에 의해 도핑-탈도핑되는 과정을 나타낸 것으로서 A⁻로 표시된 음이온은 고분자 전해질의 SO₃⁻ 이온과 단분자 전해질 ClO₄⁻ 이온을 나타낸 것이다. Scheme 3에서는 양이온의 도핑-탈도핑 과정으로 A⁻는 복합체내에서 빠져 나오지 못한 고분자 전해질 음이온(SO₃⁻)이며, C⁺로 나타낸 것은 음이온과 이온 결합하기 위해 유입되는 Na⁺ 이온을 나타낸다.

Fig. 8에서 폴리피롤의 산화시 질량 변화를 살펴보

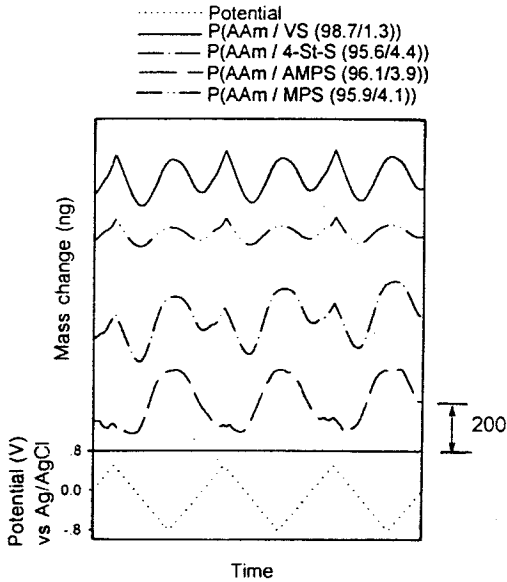


Figure 8. Mass change of PPy/polyelectrolyte composites during redox reaction in an aqueous solution of 0.1 mol NaClO₄ with the sweep rate of 20 mV/sec at 22 °C.

면 각 전해질의 구조에 따른 고분자 전해질의 도핑 효율과 단분자 전해질 음이온의 거동을 볼 수 있다. 여기서 도핑 효율은 복합체내에 혼입된 고분자 전해질 음이온 중에서 실제로 도핑에 참여하는 sulfonate 기 (SO₃⁻)의 정도를 나타낸다.

일반적으로 같은 종류의 고분자 전해질을 사용했을 경우 도핑 level이 낮을수록, 즉 복합체내에 있는 도판트의 양이 적을수록 ClO₄⁻ 이온들이 많이 유입되어 산화시 폴리피롤 복합체내의 질량이 많이 증가하여야 한다. 그런데 비슷한 양의 도판트가 복합체내에 존재한다 하더라도, 존재하는 모든 도판트의 sulfonate기가 산화된 폴리피롤의 결합부분에 결합하는 것이 아니라 구조적인 요인에 따라 도핑 효율이 달라지게 된다. 따라서 산화시 폴리피롤 복합체의 질량 변화는 도핑 level과 도핑 효율, 이 두가지 요인에 의해서 영향을 받는다. 예를 들어 Table 2에서 P(AAm/VS)는 피롤 6.4개 단위체중 한 개의 sulfonate기가 도핑되어 있고 P(AAm/AMPS)는 피롤 9개 단위당 sulfonate기 하나가 도핑되어 있다. 폴리피롤 사슬이 100개의 피롤 단위체로 이루어졌다고 가정하면 P(AAm/VS)를 도판트로 하여 중합한 폴리피롤 사

슬 내에는 15.5개의 sulfonate기가 혼입되어 있고, P(AAm/AMPS)는 11개의 sulfonate기가 존재한다. P(AAm/VS)를 사용한 경우 사슬내에 존재하는 전해질의 양은 더 많다 할지라도, VS의 sulfonate기는 주사슬에 너무 가깝게 달라붙어 있기 때문에 움직일 수 있는 범위가 작아서 상대적으로 결합이 길고 유연한 P(AAm/AMPS)를 사용하였을 때보다 도핑 역할을 하기가 힘들다. 따라서 P(AAm/VS)의 sulfonate기가 산화된 폴리피롤과 이온결합을 이루기 어렵게 되므로 산화된 폴리피롤 복합체내로 더 많은 ClO₄⁻ 이온이 유입되어 질량이 증가하게 되는 것이다. 그러므로 P(AAm/VS)가 P(AAm/AMPS)보다 도핑 level이 높다 하더라도 P(AAm/AMPS)가 P(AAm/VS)에 비해 높은 도핑 효율을 보인다고 할 수 있다.

P(AAm/MPS)도 또한 마찬가지로 원인을 갖고 P-(AAm/VS)와 비슷한 양상을 나타내며, P(AAm/4-St-S)는 rigid한 benzene 측쇄를 가지고 있어 상대적으로 운동성이 감소하여 도핑 효율은 떨어지지만 도핑 level이 충분히 높아 많은 양의 단분자 전해질 음이온의 유입이 불필요하여 산화시 질량 증가가 작게 나타난다.

폴리피롤 복합체의 환원시 단분자 전해질 이온 거동. 단분자 전해질 수용액 하에서 폴리피롤이 환원될 때 환원전위를 통해 단분자 전해질 양이온의 거동을 확인할 수 있는데, Na⁺ 이온들이 복합체내로 쉽게 드나들수록 낮은 전위에서 환원된다.

Fig. 5에서 환원전위는 P(AAm/AMPS) < P-(AAm/4-St-S) < P(AAm/MPS) < P(AAm/VS) 순서를 보인다. 앞에서 언급하였듯이 폴리피롤 환원시 bulky한 고분자 전해질 이온들이 빠져나가지 못하고 폴리피롤 복합체내부에 혼입되어 존재하게 된다. 따라서 환원시 이 고분자 전해질 음이온과 이온결합을 이루기 위해 유입되는 Na⁺의 거동은 복합체내의 전해질 구조에 따른 자유 부피에 의해 많은 영향을 받게 된다. 전해질의 측쇄가 길고 acrylamide와 동일하게 판상구조의 amide 결합을 가지고 있는 AMPS를 도판트로 사용한 경우 복합체내에 이온이 이동할 수 있는 충분한 공간을 갖게 된다. 반대로 전해질의 측쇄가 짧아 매우 compact한 VS와 같은 경우는 거의 공간을 형성하지 못하여 높은 전위에서 환

원이 이루어지며, 상대적으로 rigid한 측쇄를 갖는 4-St-S는 벤젠 고리에 의하여 골격을 형성하므로 이온들이 움직일 수 있는 공간을 충분히 확보해준다. MPS는 측쇄의 길이는 짧으나 양쪽의 methyl기를 가지고 있으므로 compact한 VS보다 이온의 거동이 더 쉽게 된다. 그러므로 위와 같은 환원전위의 순서를 나타내게 되는 것으로 생각된다.

결 론

수용성 고분자와 그에 공중합시킨 전해질의 구조에 따른 실험 결과 복합체의 전기전도도는 복합체내의 폴리피롤의 함량에 따라, 폴리피롤의 분자량 및 합성된 필름의 표면성질에 따라 달라진다. 동일한 전하량으로 같은 시간 동안 합성된 폴리피롤 복합체는 P-(AAm/AMPS)를 전해질로 사용하였을 때 가장 전도도가 높게 나타났다. 또한 고분자 전해질을 도판트로 사용한 경우 전기화학적 활성은 전해질의 종류에 따라 달라지는데, 전체적으로 단분자 전해질을 사용하였을 때에 상용하는 전기화학적 활성을 보이고 산화-환원의 반복에 따른 전기화학적 활성의 안정성이 우수함을 알 수 있다.

결합된 전해질의 측쇄의 구조에 따라 도핑 효율이 달라진다. 전해질의 측쇄의 길이가 길고 유연한 P-(AAm/AMPS) 경우 도핑 효율이 커서 도핑 level이 작더라도 폴리피롤 산화시 ClO_4^- 의 유입이 불필요하여 질량 증가가 둔화된다. 또한 전해질의 구조에 따라 복합체내의 자유부피가 달라지는데 전해질의 측쇄의 길이가 길수록, 또는 rigid할수록 Na^+ 이온들이 드나들 수 있는 공간을 형성함으로써 더 낮은 환원전위를 갖게 된다.

전기화학적으로 중합된 폴리피롤 복합체는 전해질의 종류뿐만 아니라, 농도, 조성 및 반응온도, 전류밀도 및 pH 등 많은 변수에 따라 다양하게 변화한다. 그러므로 전도성 고분자 폴리피롤 복합체에 다양한 기능을 부여할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 기능성 고분자 연구 센터를 통한 과학 재단의 지원을 받은 연구임 (과제 번호: 97K3-1005-01-07-3).

참 고 문 헌

1. D. Orata and D. A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3574 (1987).
2. M. Omastova, S. Kosina, J. Piateck, A. Janke, and J. Pavlinec, *Synth. Met.*, **81**, 49 (1996).
3. A. F. Diaz and K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635 (1979).
4. R. M. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, T. Matencio, and M. A. De Paoli, *Synth. Met.*, **72**, 283 (1995).
5. G. Zotti, G. Schiaron, S. Zecchic, and G. D'Aprano, *Synth. Met.*, **80**, 35 (1996).
6. M. G. Kanatzidis, *C & EN*, p. 36, Dec. 3 (1990).
7. M. R. Gandhi, P. Murray, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, *Synth. Met.*, **73**, 247 (1995).
8. K. Naoi, M. Lien, and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 440 (1991).
9. T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, and K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, **224**, 123 (1987).
10. H. K. Sung, T. H. Lee, and W. K. Paik, *Synth. Met.*, **69**, 485 (1995).
11. W. S. Shim, Y. H. Lee, I. H. Yeo, J. Y. Lee, and D. S. Lee, *Synth. Met.*, accepted for publication.
12. W. S. Shim and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, accepted for publication.
13. R. C. D. Peres, M. A. DePaoli, and R. H. Torresi, *Synth. Met.*, **48**, 259 (1992).
14. C. K. Baker, Y. J. Qiu, and J. R. Reynolds, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4446 (1991).
15. S. Yoshimura and H. Yasujima, *Kobunshi*, **37**, 886 (1988).
16. H. S. Moon and J. K. Park, *Synth. Met.*, **92**, 223 (1998).
17. M. Skompska and L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, **398**, 57 (1995).
18. D. Y. Kim, J. H. Choi, S. H. Kim, H. N. Choi, and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **84**, 161 (1997).