

Polypyrrole Nanotubules의 합성과 전기적 특성

Synthesis and Electrical Properties of Polypyrrole Nanotubules.

조영재*, 김현철*, 구할본*
(Young-Jai Cho*, Hyun-Cheol Kim*, Hal-Bon Gu*)

Abstract

Polypyrrole (PPy) was chemically synthesized within the pores of nanoporous polycarbonate (PC) Particle Track-etched Membranes (nano-PTM). Hollow tubules are formed because polypyrrole initially deposits on the surface of the pores walls. By running successive syntheses, we have obtained wires (filled tubules). The redox property of PPy nanotubules was investigated by cyclic voltammetry. The redox potential was lowered as much as 0.5V vs. Ag/AgCl, comparing with electrosynthesized PPy film. It suggests that an electron hopping mechanism of PPy nanotubules was improved.

Electric conductivity of PPy nanotubules and nanowire was evaluated. We obtained good electric conductivity of PPy nanotubules even in the neutral state. The conductivity and activation energy were 10^1 order at the room temperature and 25.3 meV respectively.

Key Words(중요용어) : Polypyrrole(폴리피롤), Nanotubule(나노튜브), Cyclic voltammetry(순환전압전류법), Activation energy(활성화에너지), Oxidative polymerization(산화중합)

1. 서 론

최근 nanoscale materials는 물리, 화학 및 공학을 비롯해 재료과학 및 생체과학에 이르기까지 광범위하게 높은 응용 가능성을 가지고 있기 때문에 활발한 연구가 시도되고 있다.[1,2] 또한 π 공역계가 고도로 발달한 도전성 고분자도 그 전자적인 기능성 응용 때문에 다양한 분야에 이용되고 있다.[3]

이에 따라, 우리는 본 연구에서 도전성 고분자의 전자적 기능 즉, 전자의 호핑에 의한 전기 전도도, 계면에서의 이중층 충전에 의한 capacitive 용량 및 전기화학 반응에 수반되는 물질이동 등을 개선하기 위하여 PPy를 template를 이용하여 nanotubules의 형태로 합성하였으며, PPy nanotubules에 대한 전기 전도도 및 전기화학적 특성을 연구하였으며, 그 결과를 발표한다.

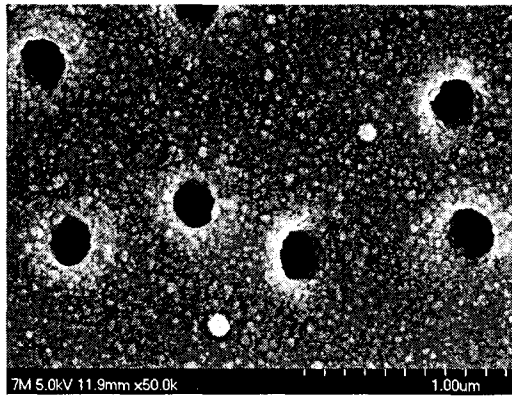
2. 실험 방법

본 실험에서는 PPy nanostructures의 합성을 위해 particle track-etched polycarbonate (PC) membrae (PT-PCM)을 template로 사용하였다. 본 실험에서 사용한 PT-PCM은 $0.4\mu\text{m}$ 의 pore size와 $10\mu\text{m}$ 의 두께이다. 먼저 0.1M pyrrole 용액에 PT-PCM을 넣은 후, 산화제로 0.5M FeCl_3 용액을 주입하여, 산화중합을 통하여 PPy nanotubules를 합성하였다. 중합시간을 달리하여 다양한 내경을 갖는 PPy nanotubules를 얻을 수 있었다.

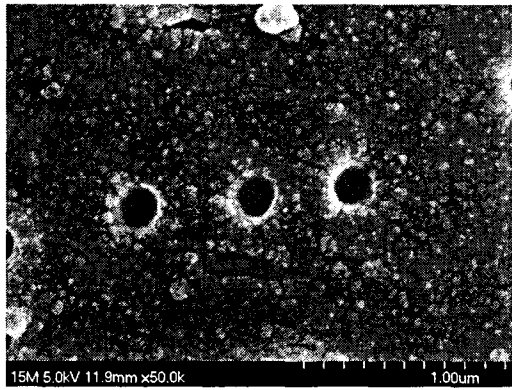
PPy nanotubules의 미세 표면구조를 field emission electron scanning microscope (FE-SEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 분석하였다.

전기적 특성 및 전기화학적 거동을 평가하기 위하여 합성한 PPy nanotubules를 methylene chloride에 24시간 담그어 PT-PCM을 녹이고, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO) 코팅 유리에 부착시켜 사용하였다. 전기 전도도의 측정은 10^{-3} torr의 진공에서 수행하였다. 전기화학 실험은 0.5M KCl 용액에서 참조전극으로

* 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300, Fax: 062-530-1749
E-mail : hbgu@chonnam.chonnam.ac.kr)



(a)



(b)

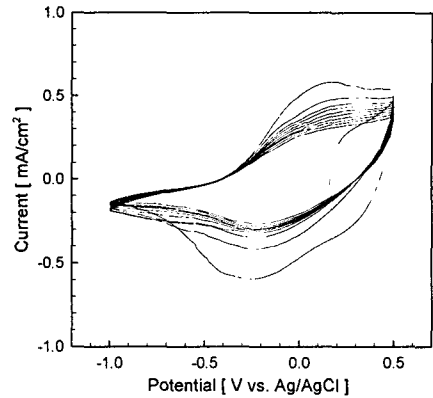
그림 1. PPy nanotubes의 미세 표면구조. (a) 발달한 tubule. (b) Pore가 채워진 nanowire.

Fig. 1. Surface morphology of PPy nanotubes. (a) Tubule structure. (b) Nanowire.

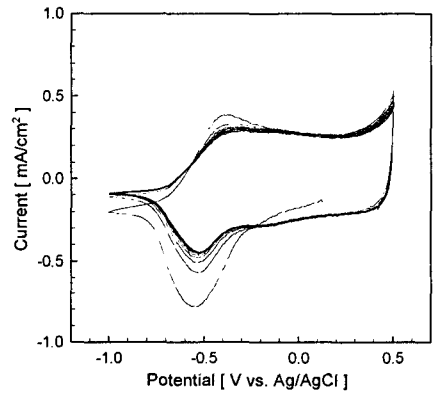
Ag/AgCl, 대향전극으로 백금선을 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

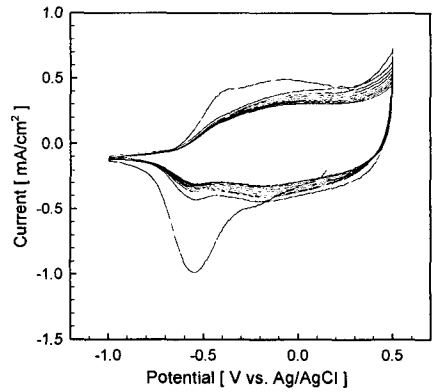
그림 1은 본 연구에서 합성한 PPy nanotubes의 미세 표면구조를 보여준다. 그림 1(a)는 중합시간 7분으로 하여 합성한 PPy nanotubes이고, 그림 1(b)는 15분 동안 중합하여 얻은 PPy nanowire이다. Tubule의 내경은 약 190nm로 측정된다. 그림에서 알 수 있듯이 중합시간을 증가시키면, template pore 벽에 성장하는 PPy의 두께가 두꺼워져 결국 pore가 채워진 wire(또는 fibril)이 얻어진다.



(a)



(b)



(c)

그림 2. PPy 필름 및 PPy nanotubes의 순환 전압 전류 특성. (a) PPy 필름.

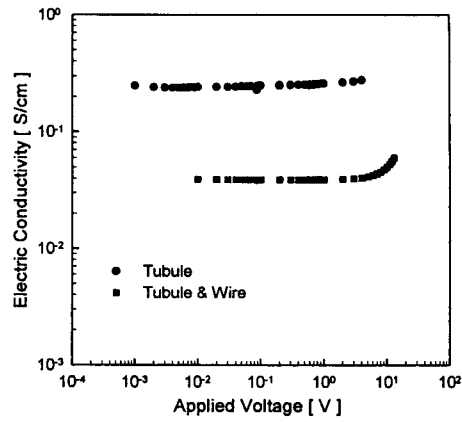
(b) PPy nanotubes. (c) PPy nanowire.

Fig. 2. Cyclic voltammograms of PPy film and PPy nanotubes. (a) PPy film. (b) Tubule structure. (c) Nanowire.

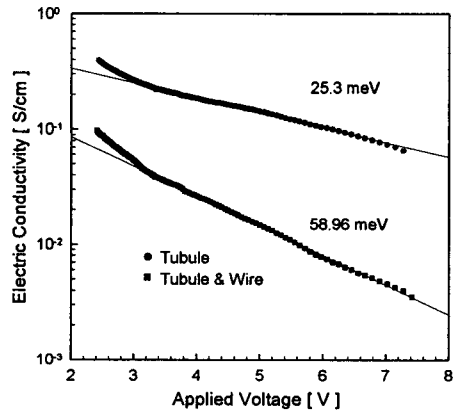
그림 2는 PPy nanotubules 및 nanowire의 순환 전압전류 특성이다. 그림 2(a)와 같이 전해중합한 PPy 필름의 경우 산화환원 피크가 0V vs. Ag/AgCl 근처에서 관측되는 반면, 그림 2(b)의 PPy nanotubules는 산화환원 피크가 -0.5V vs. Ag/AgCl 근처에서 관측된다. 이것은 PPy의 주쇄가 template pore 벽을 따라 성장하기 때문에, 주쇄의 비교적 균일한 배열에 의하여 π 공역계의 발달이 증대되고, 또한 전자의 호핑이 개선되기 때문으로 생각된다. 그러므로 필름구조에 비하여 tubule구조에서 산화환원 포텐셜이 낮아진다. 한편, 중합시간을 증가시켜 합성한 PPy nanotubules의 경우 그림 1(b)에서 보는 것과 같이 tubule구조 외에 wire가 성장한 것을 관측할 수 있다. 이 경우의 산화환원 특성은 그림 2(c)에 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이, -0.5V 와 0V 근처에서 모두 산화환원 피크를 관측할 수 있다. 이 경우 PPy가 필름구조와 tubule구조를 모두 가지고 있음을 시사한다.

전자의 호핑기구의 개선에 대한 또다른 단서는 PPy nanotubules의 환원 피크에서 찾을 수 있다. 일반적으로 PPy가 필름구조를 가지고 있을 때, 환원피크는 broad하게 나타난다. 이것은 명확하지는 않지만, 전자의 탈리와 주입에 관한 기구가 다르기 때문으로 생각된다. 한편, PPy가 tubule의 구조를 가지고 있는 경우에, 환원 피크는 비교적 sharp하게 나타난다. 이것은 전자 주입에 대한 kinetic parameter의 향상을 뒷받침하고 있으며, 또한 호핑기구의 개선을 시사한다.

그림 3은 PPy nanotubules의 전기 전도도와 Arrhenius 관계로부터 계산한 활성화에너지를 보여 준다. 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이, 상온에서 측정된 전기 전도도는 PPy nanotubules의 경우 중성상태에서 10^{-1} order이고 nanotubule과 nanowire가 섞여있는 경우 중성상태에서 10^{-2} order이었다. 전해중합으로 합성한 PPy 필름의 중성상태 전기 전도도가 10^{-7} order인 것에 비하면, 매우 높은 값이다. 중성상태의 전기 전도도가 이렇게 높게 관측된 이유는 PC-PTM을 제작할 때 에칭에 의하여 pore 벽에 남겨지는 음이온의 영향 때문이다. 그러므로 산화중합이 될 때, PPy는 우선적으로 pore 벽에 radical cation 모노머가 중합되기 시작한다. 따라서 tubule구조의 형성과 동시에 자연스럽게 도핑의 효과를 얻게 된다. 그러므로 화학중합으로 합성한 PPy를 별도의 도핑 프로세스를 거치지 않고 전자적 응용에 사용할 수 있는 장점이 있다. 한편, wire가 혼합되어 있는 경우에 있어서 전기 전도도가 1승 정도 낮아지는 것



(a)



(b)

그림 3. PPy nanotubules의 전기 전도도 및 온도의존성. (a) 전압전류 특성. (b) 온도의존성.

Fig. 3. Electric conductivity and temperature dependence. (a) V-I characteristics. (b) Temperature dependence.

을 관측할 수 있는데, 이것은 tubule구조에 비하여 상대적으로 tubule의 밀도가 적기 때문에 pore 벽에 의한 도핑의 영향이 적어지기 때문으로 생각된다.

그림 3(b)는 tubule구조만 있는 경우와 tubule과 wire가 혼합된 경우의 전기 전도도의 온도의존성에 의하여 계산한 활성화에너지를 보여준다. 두 경우 모두 인위적인 도핑을 하지 않은 것이지만, 낮은 활성화에너지가 관측되었다. 이것은 pore 벽에 의한 부분적인 도핑의 영향 외에도, 고분자 주쇄가 비교적 균일하게 성장하는 tubule 구조를 고찰해 볼 때, π 공역계의 발달과 전자의 호핑이 개선된 것을 뒷받침한다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 우리는 PPy nanotubules를 합성하였으며, 미세 표면구조를 FE-SEM을 통하여 보였다. 또한 PPy nanotubules의 산화환원 거동의 연구를 통하여 tubule구조에서 산화환원 피크가 필름의 경우보다 낮은 포텐셜에서 형성되는 것을 보였다. 이것은 PPy nanotubules의 전자 호핑 기구가 개선된 것을 의미한다. 한편, 전기 전도도의 측정과 온도 의존성의 실험에서 pore 벽의 도핑효과에 의하여 인위적 도핑을 가하지 않은 PPy nanotubules이 10^{-1} order의 높은 전기 전도도를 보였으며, 25.3 meV의 낮은 활성화에너지를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1]. J. Duchet, R. Legras, and S. Demoustier-Champagne, "Chemical synthesis of polypyrrole : structure-properties relationship" , Synthetic Metals, Vol. 98. PP. 113-122, 1998
- [2]. S. Demoustier-Champagne, J. Duchet, R. Legras, "Chemical and electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubules" , Synthetic Metals, Vol. 101. PP. 20-21, 1999
- [3]. 吉野勝美, 導電性高分子の基礎と應用, アイピーシー, 東京, 1989.