

สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโพลีโพรพิลีนซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมี

นางสาว ธิดา เรืองศิริชัยกุล



ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดำเนินการตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์


บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-633-626-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF CHEMICAL SYNTHETIC POLYPYRROLE**



Miss Thida Ruangsiritanyakul

**A Thesis submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science**

Program of Polymer Science

Graduate School

Chulalongkorn University

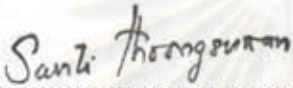
1996

ISBN 974-633-626-6


Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University


Thesis Title **Electrochemical Properties of Chemical Synthetic Polypyrrole**
By **Miss Thida Ruangsiritanyakul**
Department **Polymer Science**
Thesis Advisor **Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.**
Thesis Co-Advisor **Associate Professor Anantasin Techagumpuch, Ph.D.**


Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for a Master's Degree.



..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph. D.)

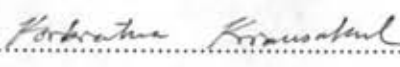
Thesis committee

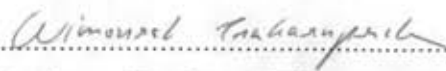

..... Chairman
(Professor Pattrapan Prasassarakich, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Associate Professor Anantasin Techagumpuch, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ธิดา เรื่องสิริรัฐคุณกุล : สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโพลิไพโรลซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมี
(Electrochemical properties of chemical synthetic polypyrrole)

อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ศุภวรรณ ดันตยานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร.อนันตสิน เตะกะท่าพุช,
105 หน้า ISBN 974-633-626-6

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์โพลิไพโรลโดยวิธีทางเคมีและเคมีไฟฟ้า วิธีทางเคมีไฟฟ้าได้ทำ
การสังเคราะห์โพลิไพโรลเคลือบติดอยู่บนขั้วไฟฟ้าแพลตตินัม ส่วนวิธีทางเคมีได้โพลิไพโรลมีลักษณะเป็นผงซึ่ง
นำไปอัดแผ่น การตรวจสอบไซคลิกโวลแทมโมแกรมของโพลิไพโรลที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งสองแบบ พบว่า
โพลิไพโรลซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมีสามารถเปลี่ยนสถานะจากสภาพฉนวนกับสภาพนำไฟฟ้า หรือระหว่าง
สภาพไม่ถูกโคปกับสภาพถูกโคปกลับไปกลับมาเช่นเดียวกันกับโพลิไพโรลที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

สำหรับการประยุกต์ใช้โพลิไพโรลซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมีและเคมีไฟฟ้าเป็นขั้วไฟฟ้าบวกของ
แบตเตอรี่อัดไฟได้โดยมีลิเทียมเป็นขั้วไฟฟ้าลบและสารละลายลิเทียมเปอร์คลอเรตในโพรพิลีนคาร์บอนเนต
เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าได้แบตเตอรี่อัดไฟได้จริง และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติการจ่ายกระแสไฟฟ้า
พบว่าต่างกันเฉพาะรอบแรกของการจ่ายไฟเท่านั้นส่วนรอบอื่น ๆ จะคล้ายกัน นอกจากนี้ความต้านทานภายใน
ของแบตเตอรี่สามารถทำให้ลดลงได้มากโดยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าโพลิไพโรลและลดระยะทางระหว่าง
ขั้วไฟฟ้าบวกและไฟฟ้าลบ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมไฟฟ้า-โพลีเมอร์.....
สาขาวิชา.....วิทยาศาสตร์โพลีเมอร์.....
ปีการศึกษา.....๒๕๕๑.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ธิดา นีตสิริรัฐคุณกุล.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....สม อภิธรรม.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....สุวิภา.....

C685211 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD:

ELECTRICAL PROPERTY/ POLYPYRROLE

THIDA RUANGSIRITANYAKUL : ELECTRICAL PROPERTIES OF CHEMICAL SYNTHETIC
POLYPYRROLE, THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D.,

THESIS CO-ADVISOR : ASSO. PROF. ANANTASIN TECHAGUMPUCH, Ph.D.,

105 pp, ISBN 974-633-626-6

In this research, polypyrroles were synthesized by both electrochemical and chemical methods. By using the electrochemical synthesis, thin film of polypyrrole deposited on the platinum electrode was prepared. With the chemical synthesis, the resulted polypyrrole powder was pressed into thin disc form. The cyclic voltammograms of these synthesized polypyrroles were measured. It was found that the chemically synthesized polypyrrole electrode can be repeatedly driven between conducting and nonconducting states: between doped and undoped states, similar to that of electrochemically synthesized polypyrrole electrode.

For the application of both types of polypyrrole as positive electrodes of rechargeable batteries, lithium negative electrode and the electrolyte solution of lithium perchlorate in propylene carbonate were used. The results showed that the chemically synthesized polypyrrole can be used as an electrode of rechargeable battery similar to that of electrochemically synthesized polypyrrole. The battery performances are different only in the first discharging cycle but similar in the other cycles. The internal resistances of these batteries are high, however, they can be reduced by increasing surface area of polypyrrole electrodes and decreasing the distance between positive and negative electrodes of the batteries.

ภาควิชา.....สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์.....

สาขาวิชา.....วิทยาศาสตร์โพลีเมอร์.....

ปีการศึกษา..... 253๑.....

ลายมือชื่อนิสิต..... ชื่อ: ธีธาสิริหิวดอกกุล.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....
.....



ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express her sincere appreciation and gratitude to her advisor, Associate Professor Dr.Supawan Tantayanon, her co-advisor, Associate Professor Dr.Anantasin Techagumpuch for providing valuable advice and helpful suggestion throughout this research. In addition, She is also grateful to Professor Dr.Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr.Korbratna Kriausakul, Assistant Professor Dr.Amorn Petsom and Assistant Professor Dr.Wimonrat Trakarnpruk, serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

Finally, Thanks are due to her friends for their assistance and to everyone who has contributed some suggestions and some supports for this research work.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	IV
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	V
ACKNOWLEDGEMENT.....	VI
CONTENTS.....	VII
LIST OF TABLES.....	X
LIST OF FIGURES.....	XII
ABBREVIATIONS.....	XV
CHAPTER I. INTRODUCTION	
Conducting Polymer.....	1
Objectives and Scope of the Research.....	4
Objectives.....	4
Scope of the Research.....	4
CHAPTER II THEORETICAL CONSIDERATION	
Electrical Conduction in Polymer.....	5
Band Theory.....	5
Nature of the Charges Appearing on the Polymer Chain.....	9
Evolution of the Electronic and Transport Properties.....	16
Polypyrrole and Preparation.....	21
Electrochemical Polymerization.....	22
Chemical Vapor Deposition.....	28
Chemical Polymerization in Solution.....	30
Rechargeable Polymer Battery.....	30

CONTENTS

	PAGE
CHAPTER III CYCLIC VOLTAMMETRY OF POLYPYRROLE SYNTHESIZED BY ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL METHODS	
Introduction.....	36
Instrumentation.....	36
Reagents.....	38
Experimental.....	39
Polypyrrole from Electrochemical Synthesis.....	39
Polypyrrole from Chemical Synthesis.....	42
Cyclic Voltammetry of Electrolyte Blank with Platinum Electrode.....	43
Cyclic Voltammetry of Polypyrrole Synthesized from Electrochemical Method	46
Cyclic Voltammetry of Polypyrrole Synthesized from Chemical Method.....	51
Conclusion.....	53
CHAPTER IV POLYPYRROLE-LITHIUM BATTERY	
Introduction.....	56
Reagents.....	57
Experimental.....	58
Polypyrrole-Lithium Battery Construction.....	58
Polypyrrole-Lithium type A.....	60
Polypyrrole-Lithium type B.....	72
Polypyrrole-Lithium type C.....	80
Polypyrrole-Lithium type D.....	87

CONTENTS

	PAGE
Comparing the Battery Performances between Battery using Polypyrrole Electrode from Chemical Synthesis and Electrochemical Synthesis.....	92
Polypyrrole-Lithium type E and F.....	93
The Charge Quantity of Polypyrrole-Lithium Battery.....	101
Some Problems of Polypyrrole-Lithium Battery.....	101
Conclusion.....	102
REFERENCES	103
VITA	105



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Solvent effects of the quality of the generated polypyrrole films.....	24
2.2 Polypyrrole films with different anions.....	25
2.3 Potential advantages of polymer rechargeable battery.....	35
3.1 The electrochemical cell current of polypyrrole synthesis.....	43
3.2 The electrochemical cell current of polypyrrole synthesis.....	50
4.1 Components of polypyrrole-lithium battery.....	58
4.2 Electrochemical cell current of polypyrrole synthesis.....	61
4.3 Discharging current in each cycles of battery type A.....	63
4.4 The open circuit voltage of battery type A.....	64
4.5 Charging current in the first cycle of battery type A.....	69
4.6 The internal resistance before and after discharging in each cycle of battery type A.....	70
4.7 The open circuit voltage of battery type B.....	73
4.8 Discharging current in each cycle of battery type B.....	74
4.9 The internal resistance before and after discharging in each cycles of battery type B.....	79
4.10 Electrochemical cell current of polypyrrole synthesis.....	82
4.11 The open circuit voltage of battery type C.....	83
4.12 Discharging current and total electrical charge in each cycles of battery type C.....	83
4.13 The internal resistance before and after discharging in each cycles of battery type C.....	86
4.14 The open circuit voltage of battery type D.....	88

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.15 Discharging current and total electrical charge in each cycles of battery type D.....	88
4.16 The internal resistance before and after discharging in each cycles of battery type D.....	92
4.17 The open circuit voltage of battery type E.....	95
4.18 The open circuit voltage of battery type F.....	95
4.19 Discharging current and total electrical charge in each cycles of battery type E.....	96
4.20 Discharging current and total electrical charge in each cycles of battery type F.....	97
4.21 The internal resistance in each cycles of battery type E.....	100
4.22 The internal resistance in each cycles of battery type F.....	100


 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The formation of a band of N orbitals by the successive addition of atoms to a line.....	6
2.2 s-band, p-band and the band gap.....	7
2.3 The relationship of energy gaps in the three types of solids.....	8
2.4 Aromatic (ground-state) and quinoid-like (ionized state) geometric structure for polypyrrole.....	10
2.5 Illustration of the energies involved in a molecular ionization process.....	11
2.6 The one-electron energy levels for organic molecule in it ground-state electronic configuration (a) the equilibrium geometry of the ground state (b) the equilibrium geometry of the first ionized state.....	12
2.7 Band structure of a polymeric chain in the case of (a) a vertical ionization process (b) the formation of a polaron.....	13
2.8 Band structure of a polymer chain containing: (a) two polarons (b) one bipolaron.....	14
2.9 Evolution of the optical-absorption spectrum of polypyrrole as function of doping level. The concentration of perchlorate anions increased from bottom curve (almost neutral polypyrrole) to top curve (33 mol % doping level).....	16
2.10 Electronic structure diagrams for a polypyrrole chain containing (a) low doping level, polaron formation (b) moderate doping level, bipolaron formation.....	19

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.7 Electrochemical cell for cyclic voltammetric analysis of polypyrrole synthesized by electrochemical method.....	49
3.8 Cyclic voltammogram of electrochemical synthesized polypyrrole film measured in 0.5 M Bu ₄ NClO ₄ in PC using Ag/AgCl reference electrode with a sweep rate of 100 mVs ⁻¹	51
3.9 Cyclic voltammogram of electrochemical synthesized polypyrrole film measured in 0.5 M Bu ₄ NClO ₄ in PC using Ag/AgCl reference electrode with various sweep rates of 40,60,80 and 100 mVs ⁻¹	52
3.10 Electrochemical cell for cyclic voltammetric analysis of polypyrrole synthesized by chemical method.....	54
3.11 Cyclic voltammogram of chemical synthesized polypyrrole film measured in 1 M Bu ₄ NClO ₄ in PC using Ag/AgCl reference electrode with a sweep rate of 10 mVs ⁻¹	56
3.12 Cyclic voltammogram of chemical synthesized polypyrrole film measured in 1 M Bu ₄ NClO ₄ in PC using Ag/AgCl reference electrode with various sweep rates of 1, 4, 7 and 10 mVs ⁻¹	57
4.1 Construction details of polypyrrole-lithium battery type A.....	60
4.2 Discharging and charging circuits.....	62
4.3 Discharging current curve of battery type A.....	66
4.4 Discharging current curve of battery type A.....	67
4.5 Construction details of polypyrrole-lithium battery type B.....	72
4.6 Discharging current curve of battery type B.....	76
4.7 Discharging current curve of battery type B.....	77
4.8 Glove box.....	80
4.9 Construction details of polypyrrole-lithium battery type C.....	81

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.10 Discharging current curve of battery type C.....	84
4.11 Construction details of polypyrrole-lithium battery type D.....	87
4.12 Discharging current curve of battery type D.....	89
4.13 Construction details of polypyrrole-lithium battery type E and F.....	94
4.14 Discharging current curve of battery type E.....	98
4.15 Discharging current curve of battery type F.....	99



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATIONS

C	coulomb
°C	degree celsius
cm	centrimetre
cm ²	square centrimetre
g	gram
M	molar
mA	milliampere
μA	microampere
min	minute
ml	millilitre
S	Semens
sec	second
V	Volt
Ω	ohm
σ	electrical conductivity

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย