สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโพลิพิโรลซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมี

นางสาว ธิดา เรืองสิริธัญญกุล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2539

ISBN 974-633-626-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17378010

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

Copyrignt 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.

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

Thesis committee

..... Chairman
(Professor Pattarapan 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.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ธิดา เรืองสิริธัญญกุล : สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโพลิพิโรลซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมี (Electrochemical properties of chemical synthetic polypyrrole)
อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร.อนันตสิน เตชะกำพุช, 105 หน้า ISBN 974-633-626-6

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์โพลิพิโรลโดยวิธีทางเคมีและเคมีไฟฟ้า วิธีทางเคมีไฟฟ้าได้ทำการสังเคราะห์โพลิพิโรลเคลือบติดอยู่บนขั้วไฟฟ้าแพลตตินัม ส่วนวิธีทางเคมีได้โพลิพิโรลมีลักษณะเป็นผงซึ่งนำไปอัดแผ่น การตรวจสอบไซคลิคโวลแทมโมแกรมของโพลิพิโรลที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งสองแบบ พบว่าโพลิพิโรลซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมีสามารถเปลี่ยนสภาวะจากสภาพฉนวนกับสภาพนำไฟฟ้า หรือระหว่างสภาพไม่ถูกโดปกับสภาพถูกโดปกลับไปกลับมาเช่นเดียวกันกับโพลิพิโรลที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

สำหรับการประยุกต์ใช้โพลิพิโรลซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมีและเคมีไฟฟ้าเป็นขั้วไฟฟ้าบวกของแบตเตอรีอัดไฟได้โดยมีลิเทียมเป็นขั้วไฟฟ้าลบและสารละลายลิเทียมเปอร์คลอเรตในโพรพิลีนคาร์บอเนตเป็นสารละลายอิเลคโตรไลท์ พบว่าได้แบตเตอรีอัดไฟได้จริง และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติการจ่ายกระแสไฟฟ้าพบว่าต่างกันเฉพาะรอบแรกของการจ่ายไฟเท่านั้นส่วนรอบอื่น ๆ จะคล้ายกัน นอกจากนี้ความต้านทานภายในของแบตเตอรีสามารถทำให้ลดลงได้มากโดยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าโพลิพิโรลและลดระยะทางระหว่างขั้วไฟฟ้าบวกและไฟฟ้าลบ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ธิดา เรืองสิริธัญญกุล
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

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 lithiumperchlorate 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 เคมีเทคนิค-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ธิดา เรืองสิริธัญญกุล

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สุพรรณ ตันตยานนท์

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อนันตสิน เตชะกำพุช

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 sucessive 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_4NClO_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_4NClO_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 polypyrr ole synthesized by chemical method....54

3.11 Cyclic voltammogram of chemical synthesized polypyrrole film measured in 1 M Bu_4NClO_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_4NClO_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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
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