

다양한 산으로 도핑된 폴리아닐린의 전기화학적 활성의 온도의존성

김 석, 고 장면, 유 제혁, 정 인재
한국과학기술원 화학공학과

Temperature Dependence of Electrochemical Activity for Polyaniline doped with Various acids

Seok Kim, Jang Myoun Ko, Jei Hyuk You and In Jae Chung
Dept. of Chem. Eng., KAIST

I. 서론

최근에 PAn(polyaniline)이 DBSA(dodecylbenzene sulfonic acid)와 같은 작용기산으로 도핑된 경우, 유기용매에 대한 용해도가 크게 증가되어 PAn이 전도성을 갖는 여러 형태로 가공이 가능함이 보고되고 있다 [1]. 그 동안 PAn의 열적 특성에 관한 연구는 있었으나 [2,3], 아직 고온에서의 전기적 특성에 관한 연구는 미미하다. 본 연구에서는 고온에서 PAn의 전기화학적 활성이 도핑하는 산과 온도에 따라서 변화하는 양상과 이에 따른 전기 전도도와 분자 구조의 변화를 조사하였다.

II. 실험

폴리아닐린 분말은 HCl 수용액 상태에서 아닐린을 화학적으로 산화 중합하여 얻은 후, NH₄OH로 환원하고 PAn base 상태를 1 M HCl 과 1 M pTSA(p-toluene sulfonic acid) 수용액과 자일렌 (xylene)상의 1 M DBSA를 사용하여 각각 도핑하였다.

열처리에 따른 전기화학적 활성을 알아보기 위해 전해조에서 CV (cyclovoltammogram) 실험을 행하였다. 작업 전극 (working electrode, 0.25 cm²)과 상대 전극 (counter electrode, 5 cm²)으로는 백금을 사용하였고, 기준 전극 (reference electrode)으로는 standard calomel electrode (SCE)을 Luggin capillary 와 연결하여 사용하였다. 전해질으로써 1 M HCl 수용액 상에서 CV 실험을 행하였다.

전기 전도도는 4-탐침법을 사용하여 폴리아닐린을 펠렛으로 제조하여 측정하였고 열적 분해 실험이 TGA 2950 열적 질량분석기 모듈이 있는 Du Pont Thermal 2100 System 에서 시행되었다. X-ray 회절 패턴은 10 °C / min 의 승온 속도로 가열/냉각하면서 "in-situ"로 측정되었다.

III. 결과 및 고찰

전기 전도도와 분자 구조는 전도성 고분자의 전기화학적 산화/환원 반응성에 많은 영향을 주게 된다 [4,5]. 아직까지 열처리 조건이 전도성 고분자에서 관찰되는 산화/환원 반응에 대한 영향에 대한 연구는 미미한 실정이다. Figure 1은 고온에서 열처리를 하는 조건과 도판트의 종류에 의존해서 폴리아닐린의 전기화학적 활성(electrochemical activity)이 어떻게 변화하는 지 조사하기 위해 얻은 CV 곡선이다.

PAn-DBSA의 경우 상온에서 전기화학적 활성이 매우 낮은 편인데, 이것은 전기 전도도가 10^{-4} S/cm로 매우 낮은 결과와 일치한다. 상온에서 PAn-DBSA의 전도도가 이처럼 낮은 이유를 생각해 보면, PAn base를 DBSA 산에서 도핑할 때 DBSA의 긴 알킬 사슬이 존재하기 때문에 국부적으로 불균일하게 서로 엉키거나 뭉쳐 있기 때문에 PAn 사슬사이로 충분히 침투하지 못하여 충분한 도핑반응이 일어나지 못함을 예상할 수 있다. 즉, 도판트가 기하학적인 구조에 따라 PAn 사슬 사이로 확산할 수 있는 능력이 차이가 나게 된다. 이 시료를 온도가 120 °C, 160 °C에서 열처리한 경우에 전기화학적 활성이 증가하는데, 그 이유는 심하게 국부적으로 엉키거나 뭉쳐 있던 DBSA의 알킬 사슬들이 열 운동에 의한 유동성 (mobility)이 증가하여 PAn 사슬사이로 침투할 수 있는 능력이 생겨 이전에 접근하지 못했던 PAn의 이민 지점 (imine sites)에 도달하여 추가적인 도핑 반응을 일으킨다고 추정된다. 따라서, 도핑 레벨이 증가하여 전기 전도도도 10^3 S/cm order 정도 비약적으로 증가하는 결과와도 일치한다.

이와 같은 현상은 높은 온도에서 도핑반응이 추가적으로 일어날 수 있음을 보여 준다. 이러한 현상은 아마도 도핑 과정 중에 시료 내에 잔류된 미반응된 도판트 분자들에 의한 현상이라고 보인다. 고온에서 이전에 화학적으로 혹은 물리적으로 접근하지 못한 영역이 잔류도판트로 추가 도핑되어 전기 전도성을 띠게 된다. 이렇게 전자 흐름에 의한 전기 전도가 상승되어 PAn의 전기화학적 활성도 크게 향상되었다. 그러나, 온도가 180 °C 이상에서는 DBSA의 알킬 사슬이 열화되어 다시금 PAn 도핑정도를 낮추게 된다. 따라서, 전기 전도도가 감소하게 되고 전기화학적 활성도 감소한다.

PAn-*p*TSA의 경우 상온에서 CV 형태의 대칭성과 산화/환원 전류의 크기가 상당히 커서 전기화학적 활성이 우수함으로 알 수 있다. 온도 120 °C에서 열처리한 경우에도 CV 형태의 대칭성이 그대로 유지되고 산화 피크가 두개가 존재하는 안정한 구조를 가지게 된다. 또한 산화/환원 피크 포텐셜의 차이 ($E_{p,c}-E_{p,a}$)도 비교적 작은 편이고 산화피크 전류와 환원피크 전류의 비 (i_p/i_c)도 1에 가깝다. 그러나, 160 °C에서 피크 전이가 전압의 양의 방향으로 일어나는 데, 이는 비가역성의 증가를 나타내고, 산화/환원 반응 전하량도 감소한다. 이는 산화/환원 반응이 일어날 수 있는 반응 지점 (sites), 즉 도핑반응이 일어나는 이민(imine)기가 감소함을 뜻한다. 여기서는 산소와의 반응이나 가교 (crosslinking) 반응에 의한 활성점 (active sites) 감소로 생각할 수 있다.

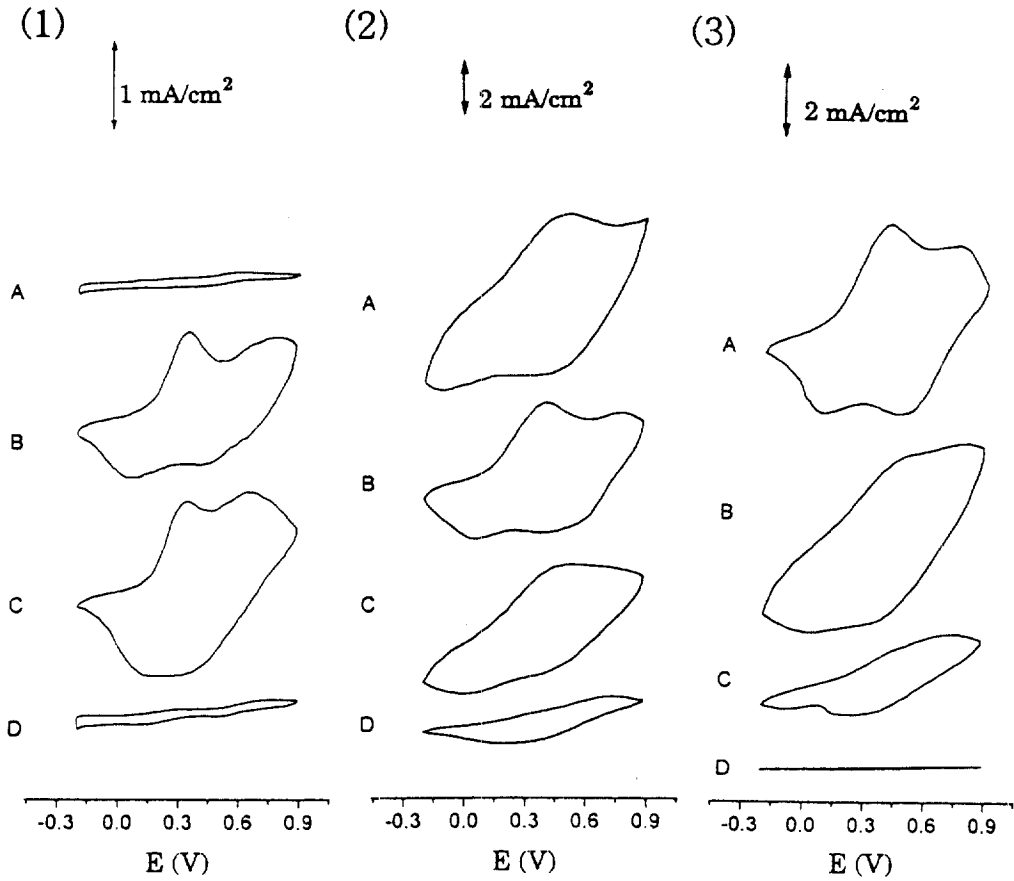


Figure 1. Cyclic voltammograms of (1) PAN-DBSA (2) PAN-*p*TSA (3) PAN-HCl (A) before and after thermal aging at (B) 120 °C (C) 150 °C (D) 180 °C for 3 hours under dry N₂.

PAn-HCl의 경우 상온에서 전형적인 폴리아닐린의 CV 형태를 보여주고 있고, 산화/환원 반응 전하량의 크기도 우수하다. 그러나, 고온에서의 전기화학적 활성의 안정성은 매우 낮아 온도가 120 °C 만 되어도 매우 큰 피크 전이를 보이고, 전하량도 크게 감소한다. 이는 PAn-HCl의 전도도가 120 °C에서 HCl의 휘발로 크게 감소하는 결과와 일치하는 경향이다. 180 °C에서는 CV 모양이 거의 사라져 전기화학적인 활성이 거의 사라진다.

각각의 전기전도도 실험에서 PAn-HCl과 PAn-*p*TSA는 65 °C 정도까지 전도도가 거의 일정하다가 감소하고, PAn-DBSA의 전도도는 140 °C 까지 열처리할 때 1.1×10^{-4} 에서 3.0×10^{-1} S/cm 로 선형적으로 증가하며, 또한 냉각시에도 약 10^{-2} S/cm 를 유지하였다. 이는 영켜있던 DBSA 도판트의 운동성이 증가하여 추가적인 도핑에 의해 질서도가 커지고 전기 전도도도 크게 증가한 것으로 보여진다. 결과적으로 전기화학적인 활성은 도판트의 열적 안정성에 따라 변화하는 PAn 자체의 전기 전도도에 크게 의존함을 보여 준다. 열적 안정성 실험에서는 HCl을 제외하고는 도판트 분해 온도가 300 °C이므로, 이 온도 이전에서 전도도가 감소하는 것은 도판트의 제거가 아니라, 고분자와 도판트가 이룬 complex 분해나 PAn 주쇄의 형태 (conformation) 변화에 의한 것이라고 추정할 수 있다. X-ray 회절 패턴에서 온도가 증가함에 따라 PAn과 *p*TSA, HCl이 이룬 complex에 의한 격자 결정 (lattice crystal)이 파괴됨을 볼 수 있고, PAn-DBSA의 경우는 DBSA 사슬이 정렬되고 있음을 보여 준다. 이러한 경향이 전도도의 증가와 감소에 대한 구조적인 원인을 설명해 주고 있다.

참고문헌

- 1) Y. Cao, P. Smith and A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **84** (1992) pp.91
- 2) Y. Wang and M.F. Rubner, *Synth. Met.*, **47** (1992) pp.255
- 3) Y. Wei and K.F. Hseuh, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27** (1989) pp.4351
- 4) R. Ansari and G.G. Wallace, *Polymer*, **35** (1994) pp.2372
- 5) R. Ansari and G.G. Wallace, *Polymer*, **35** (1994) pp.1754