

Polyaniline의 합성과 이를 이용한 고분자 발열체에 관한 연구

A Study of Polymer Heater Using Conducting Polymer

임동준*, 임석범*, 양준모*, 김은옥**, 김영호*
(D.J. Lim*, S.B. Lim*, J.M. Yang*, E.O. Kim**, Y.H. Kim*)

Abstract

Conductive polymer is insulator or semiconductor in initial state. Polyaniline(PANI) is a π -conjugated polymer that shows electric property changes, when it is contact with oxidant/reductor chemicals. Synthesis of polyaniline is used vacuum evaporation method, using by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 과 NMP, NH_2NH_2 , HCl, NH_4OH , etc. Doped PANI is used such a resistor, addition to graphite is increased conductivity. Applying contact voltage, samples show constant current and contact temperature.

Key Words : polyaniline, heater, conductive polymer, graphite

1. 서론

일반적으로 발열체는 furnace 등에 내장되는 고온발열체와 보온, 난방 등에 사용되는 저온 발열체로 나눌 수 있다. 그 중 저온 발열체는 전기장판, 자동차시트, 배관보온재로 쓰인다. 저온 발열체로 사용되는 형태는, 선상 발열체와 면상 발열체로 나뉘는데 선상 발열체로는 전기열선방식이 대부분이고, 열선으로 구리, 니켈크롬 합금, 텅스텐 등이 쓰인다. 그러나 이는 산화가 되고, 단락이 일어나 고장 및 사고위험이 있고 전자파와 전도열이 발생되고 있다.

본 연구에서는 전도성고분자로 폴리아닐린과 그 유도체를 이용하여 저항이 낮은 전도성고분자필름을 제조하고, 전도성고분자필름을 시트의 형태로 재단하고, 양단에 전극을 형성한 후, 직류전원을 인가함으로써, 저전압으로 작동이 가능하고, 감전 및 누전의 위험을 감소시킨다. 또한 일정시간이 지나면 최

종발열온도에 도달하여, 더 이상 발열온도가 증가하지 않기 때문에 과열방지회로가 필요 없는 전도성고분자를 이용한 면상 발열체를 다루었다.

2. 실험 방법

2.1 Polyaniline의 합성

아닐린 80 ml (0.88 mol)를 1 M HCl 1,200 ml에 녹여 0 °C로 냉각시키고, 별도로 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (산화제) 46 g (0.20 mol)을 1 M HCl 800 ml에 녹인 후 0 °C로 냉각시킨 산화제가 포함된 용액을 아닐린이 포함된 용액에 자석젓개로 저어주며 천천히 첨가하였다. 이때 산화제가 포함된 용액을 아닐린이 포함된 용액에 첨가한 후 반응물을 계속 자석젓개로 저어주며 90분 동안 1분마다 시간에 따른 온도와 전압의 변화를 측정하였다. 90분이 지난 후 반응침전물을 거름종이(Whatman #1)를 이용하여 아스피레이터와 연결된 Bühner 깔때기 내에서 여과한 후 1 M HCl 5 l로 여과액이 무색이 될 때까지 세척하였다. 이 걸러진 시료(42 % 양성자화된 emeraldine hydrochloride)를 다시 1 M HCl 2000 ml 용액에 넣어 자석젓개로 저어주며 15시간 방치 한 후, 1 M

* : 수원대학교 전자재료공학과
(경기 화성시 봉담읍 와우리 산2-2,
Fax: 031-223-4769
E-mail : emad@mail.suwon.ac.kr)

** : 수원대학교 화학과

HCl을 사용하여 여과액이 무색이 될 때까지 씻어주었다. 이 50 % 양성화된 emeraldine hydrochloride 시료를 다시 0.1 M NH_4OH 2000 ml 용액에 넣어 15 시간 동안 자석젓개로 저어주고 여과한 후 진공라인과 연결된 건조튜브(drying tube)내에서 48시간 건조하여 EB(Emeraldine Base) 상태의 분말을 얻었다. 건조된 EB분말을 막자사발에서 갈아 균일하게 만든 후 실험에 사용하였다.

2.2 전도성 고분자 분말 제조

그림 1은 화학적 합성과정을 통하여 폴리아닐린을 얻어내는 방법을 도식화한 것이다. 도핑된 폴리아닐린 분말을 얻기 위해서 폴리아닐린 분말을 다시 1 M HCl에 넣고, 24시간 동안 교반한 후 여과하고 진공라인과 연결된 건조 튜브(drying tube)내에서 48시간 건조하였다.

2.3 발열체 제조

기 제조된 폴리아닐린 분말 0.7 g을 NMP 0.01 l에 포화되기까지 용해시킨다. 이어서 폴리아닐린용액을 필터용 솥에 여과시켜 NMP 용매에 녹지 않은 폴리아닐린 및 기타 불순물을 제거하였다. 필터링을 한 폴리아닐린 용액을 바닥이 납작한 홈($L \times W \times H = 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$)이 형성된 몰딩기판의 홈에 가득 차도록 투입하고, $70 \pm 40^\circ\text{C}$ 의 온도를 가하여 NMP를 증발시켜 $L \times W \times H = 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ 크기의 폴리아닐린 필름을 얻었다. 얻어진 폴리아닐린 필름을 1M의 염산용액 1 l에 침지시켜 24시간동안 수소이온을 도핑 하고, 수소이온도핑 이후에, 폴리아닐린 필름을 알맞은 크기로 잘라 양단에 전극 형성하여 면상 발열체 단위셀을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

2.3에서 얻어진 단위셀을 가지고 시간에 대한 전류값과 온도의 변화를 측정하였다. 그림 2.는 순수한 polyaniline만으로 측정된 것으로, 전류는 짧은 시간에 수치압력 지점에서 포화가 됨을 볼 수 있고, 온도 역시 수치압력 점에서 일정한 값을 나타냄을 볼 수 있다. 실온에서 직류전압 9 V 인가시 약 110 mA의 전류가 흘렀으며, 점점 온도가 증가하여 1분 후에는 53°C 까지 증가하였다. 그 후에는 온도의 상승속도가 현저히 둔화되면서 약 60°C 를 유지하며 더 이상 온도상승이 발생되지 않고 포화상태를 나타내

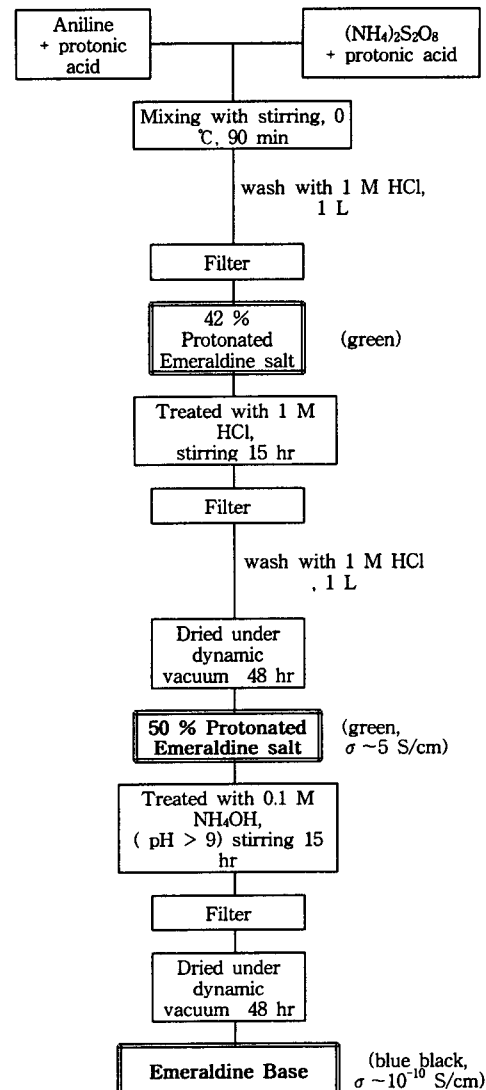


Fig. 1. Flow chart of chemical synthesis of Polyaniline.

었다. 또한 전류는 110 mA 까지 증가하다가 60°C 에 도달한 이후에는 약간 감소하기 시작하여 전류가 110 mA 이하를, 온도는 60°C 를 유지하였다.

그림 3.은 저항을 조절하기 위해 순수한 polyaniline에 graphite를 첨가하여 합성하였을 때의 결과이다. Graphite는 전도성을 증가시키는 물질로 사용되었고, 저항이 감소하였다.(표 1참조) 그림3.은 첨가량에 따른 전류와 온도의 변화를 나타낸 것이다.

그림 3.을 보면 알 수 있듯이 graphite의 양이 많아질수록 전도성이 좋아져서 저항이 감소하게 되어,

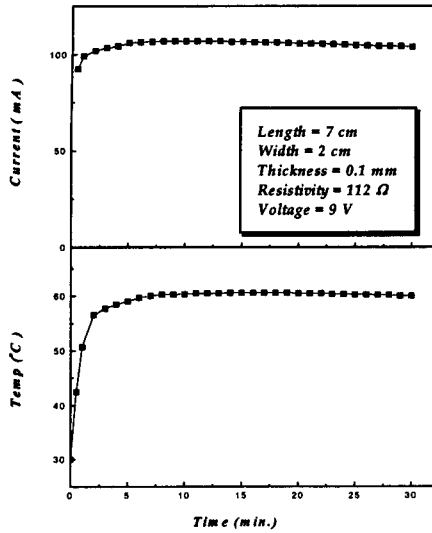


Fig. 2. Characteristics of current and temperature depend on time.

전류의 양이 증가한다. 또한 그림 3.의 온도에 관한 그래프를 보면, graphite의 양이 많아질수록 그 쉬트가 발열할 수 있는 온도가 높아진다. 그러나 합성시,

	Graphite 10 wt%	Graphite 20 wt%	Graphite 30 wt%
Length (cm)	12		
Width (cm)	2		
Thickness (mm)	0.1		
Resistance (Ω)	33.4	26	20.3
Applied Voltage (V)	6		

Table 1. Polyaniline에 첨가한 Carbon의 양에 따른 시편의 크기와 저항값.

graphite의 양이 30 wt%를 초과하게 되면 필름이 너무 딱딱해져 부서져버리는 경향이 있으므로, 30 wt% 이상으로의 제작은 어렵다. 역시 그림 3.에서도 1분 정도의 짧은 시간안에 50 °C이상으로 발열된 후 포화상태를 유지하며 일정한 온도를 유지함을 알 수 있다.

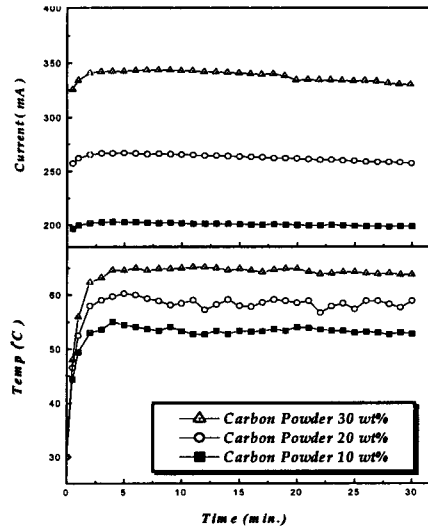


Fig. 3. Effect of time on current and temperature with different concentration of graphite.

또한 단위셀을 병렬로 연결하여 비교해 보았는데, 그 결과는 그림 4.에 나타나 있다. 그림 4.를 보면 전류값은 병렬로 연결했을 때 증가하지만, 온도는 거의 변화가 없다. 병렬로 연결하는 이유는 좀 더 큰 면상 발열체를 만들 때, 전력소모를 줄이기 위함이다.

	Single sheet	Two parallel sheet	Five parallel sheet
Length (cm)	14		
Width (cm)	2		
Thickness (mm)	0.1		
Resistance (Ω)	57.5	37.5	19.9
Applied Voltage (V)	9		

Table 2. 병렬로 연결한 면상 발열체의 크기와 저항값.

표 2.에서 보면 알 수 있듯이, 병렬로 연결하게 되면 전체의 저항값이 떨어지게 된다. 그림 4.의 그래프에서 보면, 전류값에 따른 온도는 거의 변함이 없으므로, 큰 면상 발열체를 만들었을 경우, 면적에 비례하여 커지는 저항을, 병렬로 연결하여 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

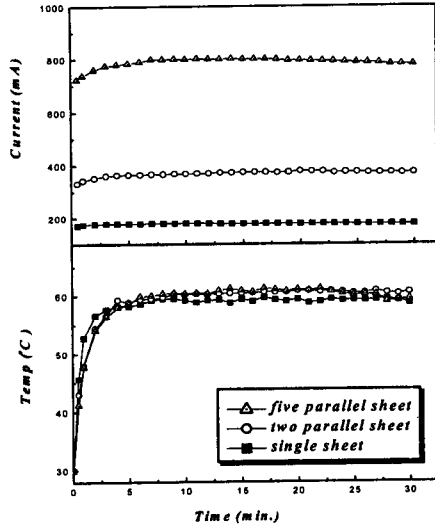


Fig. 4. Comparison of parallel PANI sheet.

4. 결론

Polyaniline 면상 발열체는 얻고자하는 최종온도 (60 °C)에 도달한 이후에는 온도가 상승되지 않고 일정한 온도를 유지하는 특성(항온특성)을 갖고있는 것으로 나타났다. 그러므로 과열방지 제어회로가 필요 없으며, 이에 따라 종래의 면상 발열체에 비하여 제어장치가 필요없고, 보다 안전한 발열체로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

Polyaniline 면상 발열체의 구동전압과 얻고자하는 최종발열온도는 합성 시 온도(-30 °C ~ 30 °C), 산화제첨가속도, 산화제와 monomer의 비율, 합성 시와 도핑 시 사용되는 양성자산의 영향, 합성 시 pH변화, 유도체(monomer), 중합횟수(1~5차), 도펀트와 용매의 영향, 탄소분말첨가량(0~50 %), 면상 발열체 막 두께 및 면적, 필름의 열처리온도, 도핑온도, 단위 셀의 직병렬 회로구성 등 여러 가지 변수가 존재하여 제어가 어렵다는 단점과 내구성 신뢰에 문제가 있지만, 이를 보완한다면 실생활에 응용가능한 전도성 고분자 면상 발열체의 제조가 가능하다고 여겨진다.

참고 문헌

- [1] B. P. Jelle and G. Hagen, J. Applied Electrochemistry 28, 1061-1065, 1998.
- [2] K. S. Hwang, C. W. Lee, T. H. Yoon and Y.

S. Son, J. Power Source, Vol, 79, 225-230, 1999

- [3] N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, and T. sotomura, *Nature.*, 373, 598 (1995)

- [4] L. Yu, X. Wang, J. Li, X. Jing and F. Wang, J. Electrochem. Society, 146(9), 3230-3233, 1999

- [5] E. Spila, S. Panero, B. Scrosati, *Electrochemi. Acta*, Vol. 43, No. 10, 1651-1653, 1998.

- [6] 강광우, 김종욱, 구할본, 한국전기전자재료학회, 추계학술대회, 370-373, 1999.