

전해산화에 의한 백금전극상 전도성 폴리아닐린 피막의 성장 거동(I)

신 성 호 · 이 주 성
 한양대학교 공업화학과

Growth Behavior of Conductive Polyaniline Film on a Platinum Electrode by Electrochemical Oxidation (I)

Sung-Ho Shin · Ju-Seong Lee

Department of Industrial Chemistry
 Hanyang University, Seoul, Korea

Abstract

To know the growth behavior of conductive polyaniline film, the anodic oxidation of aniline on a platinum in aqueous sulfuric acid solution has been studied. Cyclic voltammetry and current-time transients method have been used to investigate the anodic oxidation of aniline to polyaniline films on a platinum. The oxidation of aniline is shown to occur in several steps dependent on the potential. It is shown that, as in the case of polypyrrole, the initial step in the phase growth resembles the deposition of a metal film.

1. 서 론

Letheby¹⁾가 아닐린을 전해 산화하여 아닐린 블랙을 발견한 이래 많은 연구가 행하여졌다. 최근에는 폴리아닐린을 축전지의 고분자 전극²⁾, 이온교환용 수지³⁾, 금속이나 반도체의 부식 방지^{4,5)}, electrochromic display⁶⁾ 등에 응용하려는 연구들이 행해지고 있다.

폴리아닐린은 다른 전도성 고분자인 폴리피롤, 폴리타오펜 등과는 달리 폴리아닐린 피막/용액 사이에서 프로톤이 이동함으로써 전도상태와 절연상태 사이의 변화가 생기는 전도성 고분자로 수용액

쉽게 제조할 수 있다. 그렇기 때문에 대부분의 연구는 수용액계에서 행하여졌다. 산성 수용액계^{7,8)}에서나 알칼리성 수용액계^{9,10)}에서 아닐린을 전해 산화시키면 모두 양극상에 고분자 피막을 쉽게 형성시키거나 전도성은 pH3 이하에서 전도성을 띠는 피막을 얻을 수 있다.

일반적으로 산성 수용액계에서의 산화과정은 양이온 라디칼 중간체가 head-to-tail 형태로 결합하여, 이것이 계속 산화되어 고분자로 되는 것이라 보고되고 있다.¹⁾ 그러나 초기 산화 과정에서 2 분자 화합물 형성에 대하여 아닐린의 dication이 중성의

아닐린에 친전자적으로 부가되어 형성될 가능성과 아닐린의 라디칼 양이온과 중성 아닐린의 결합에 의하여 형성될 가능성을 배제하지 않았다. 아직까지 반응 메카니즘에 대해 모호한 점이 많이 존재하는데, 본 연구에서는 cyclic voltammetry와 전류-시간법을 응용하여 산성 수용액에서 아닐린이 전해산화되어 고분자 피막이 형성될 때의 메카니즘을 규명하였다.

2. 실험방법

전류-전위 곡선과 전류-시간 곡선의 측정은 미국 EG & G Princeton Applied Research Co의 model 173 Potentiostat/Galvanostat와 model 175 Universal Programmer를 전해 cell에 연결시켜 일본 National의 Vp-64 X-Y-t recorder로 측정하였다. 이들 장치의 개략도를 Fig. 1에 표시하였다.

전해 cell은 3전극계로 구성 하였으며 작용 전극으로는 대부분의 경우 백금 전극(0.4cm)을 사용하였으나 전극회전시는 회전전극(RDE 0.38cm)을 사

용하였다. 상대 전극은 백금판(5cm) 전극을 사용하였으며, 기준 전극은 포화카로멜 전극(S. C. E)을 모세관 형태로 하여 작용 전극과의 사이의 전압 강하를 최소화 하였다. 실험중 외부 충격이나 비정상 전류에 의한 방해 요인을 막기 위해 기준 전극과 상대 전극 사이에 noise filter를 부착시켰다.

실험전에 전해액 중의 용존 산소를 제거하기 위하여 아르곤 가스를 30분 이상 통기 시켰고 반응 온도는 25°C에서 하였다.

전극 표면의 오염물을 제거하기 위하여 알루미늄 분말로 연마한 후 증류수로 반복 세척하고, 예비 전해 용기에 전극과 전해액을 넣은후 펄스형 직류 전원을 가하여 전해 세척 하였다.

시약은 모두 특급 시약을 사용하였다. 본 실험결과에 표시한 전위는 모두 포화카로멜 전극을 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 1M의 황산 수용액 중에서 아닐린의 전위 주사법에 의한 그림으로, $-0.1V \sim +1.2V$ (vs. S. C. E) 사이로 처음 주사할때는 0.9V에서 부터 아닐린의 산화에 기인하는 전류값의 증가가 보이다 커다란 peak(E) 형태를 이루고, 싸이클 횟수를 증가 시킴에 따라 초기의 산화 peak(E)는 급격히 감소하고, 이와 더불어 새로운 산화 및 환원 peak(AA', BB', CC', DD')들이 나타나는데, cycle 횟수의 증가에 따라 peak의 크기도 증가하였다. Fig. 3에 반응 과정중에 생성되리라 예상되는 4-아미노디페닐아민 및 벤지딘을 1M 황산 용액에 각각 첨가하여 각 물질의 산화 및 환원 peak의 전위를 측정하여 이들과 Fig. 2의 각 peak가 나타나는 전위와를 비교하여 간접적으로 중간체를 확인 검토 하였다. Peak중 A와 D는 전극 표면위에 생성된 폴리아닐린의 산화 peak로 peak A의 경우는 peakD의 경우보다 고분자 사슬중 아민기에 proton이 많이 포함된 폴리아닐린의 환원체에 해당하며, peakD는 이에 비해 산화체인 폴리아닐린의 산화peak에

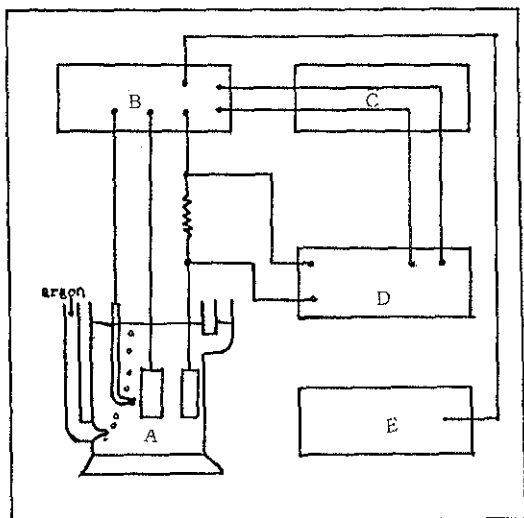


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus.

- A: Cell
- B: Potentiostat/Galvanostat
- C: Function generator
- D: X-Y Recorder
- E: Computer system

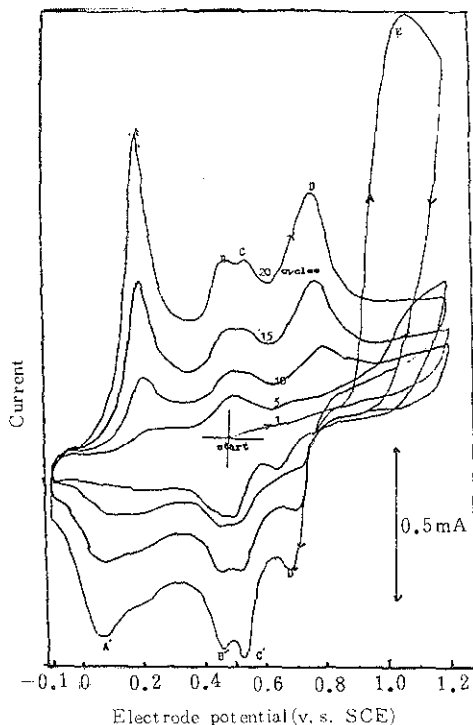


Fig. 2 Typical growth curves with the number of cycle for Polyaniline in (1M H_2SO_4 +0.05 M aniline) Pt. wire electrode ($0.4cm^2$), scan rate: 50 mV/sec.

해당한다. peak A'와 D'는 각각 peak A와 D의 환원피에 해당한다. peak BB'와 CC'는 고분자화 과정중 중간체에 의한 산화 및 환원 peak로 추정되는 데, peak BB'는 4-아미노디페닐아민의 산화 및 환원 peak 전위와 일치되는 전위에서 나타났으며 peak CC'는 벤지딘의 산화 및 환원 peak전위와 일치되는 전위에서 나타났다. 이상에서 반응중 생성되는 중간체 또는 부산물들이 4-아미노디페닐아민과 벤지딘임을 알수 있었다.

Fig. 4 에는 초기의 아닐린 산화가 폴리아닐린 피막생성에 어떠한 영향을 미치나를 살펴보았다. 초기의 아닐린 산화 peak (E)가 나타나기 전의 전위인 $-0.1V \sim 0.7V$ (vs. SCE.) 사이에서 전위 주사시켰다. 싸이클 횟수를 증가시켜도 거의 일정한 형태의 그림을 그렸으며, Fig. 2의 폴리아닐린의 산화

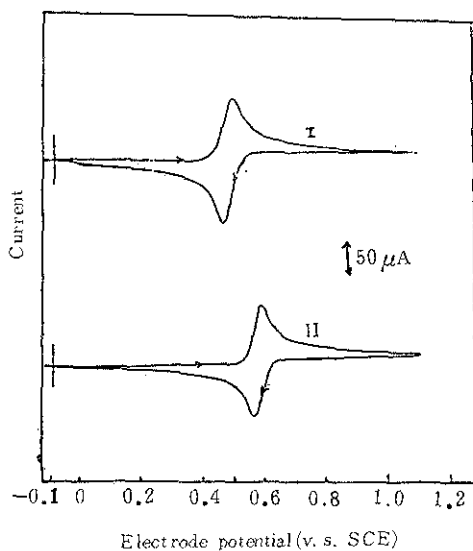


Fig. 3 Cyclic voltammogram for (I) p-amino diphenylamine (0.01M) and (II) benzidine (0.01M) in 1M H_2SO_4 . scan rate:50mV/sec.

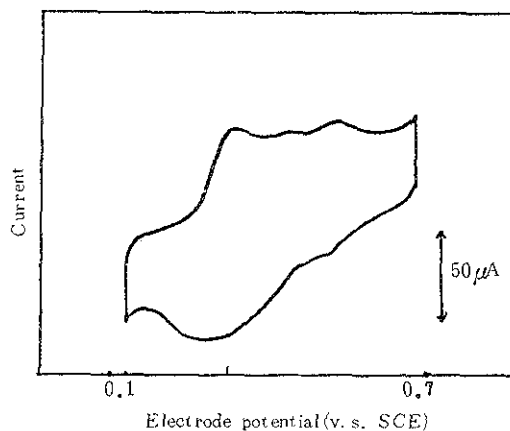


Fig. 4 Continuous cyclic voltammogram from -0.1 to $+0.7V$ vs. SCE, Pt. ($0.4cm^2$), scan rate=50mV/sec, 1 to 10 cycle.

및 환원에 관련된 peak (AA', DD')의 증가 현상은 나타나지 않았다. 이때 전극 표면상에는 폴리아닐린 피막은 전혀 생성되지 않았다. 이상의 결과를 검토한 결과 약 1.05V에서 최대 peak가 나타난 Fig. 2의 peak (E)가 아닐린의 초기 산화가 일어나지 않

으면 폴리아닐린 피막이 생성되지 못하고 중간체의 산화 환원만이 전극상에서 일어남을 확인할 수 있었다. 그러므로 폴리아닐린 피막 형성에 있어 초기의 아닐린 산화가 필수적인 요건이며 일종의 반응 개시의 역할을 하는 것으로 추정되었다. 이 결과는 stilwell등이 발표한 결과¹³⁾와 잘 일치하였다.

일반적으로 모든 아민종의 산화의 첫단계는 아민 기종의 질소의 비공유 전자쌍에 있는 전자를 잃어 nitrogen radical cation이나 aminium radical을 형성한다고 알려져있고, 이러한 메카니즘은 비프로톤성 용매중에서 행한 실험에서 확인 보고 되었는데¹²⁾, 비프로톤성 용매중에서 아민기는 프로톤화에 의해 비활성화되어 nitrogen radical cation이 더이상의 산화를 하지 못하는 것으로 되어있다.

그러나 수용액중에서는 프로톤의 교환이 매우 빨리 진행되어 비활성화 되지 않는다고 보고 되어있으며 이를 ESR (Electron spin resonance) 실험중서도 aminium radical이 평면배치 한다는 보고가 있다.¹³⁾

아민종은 +로 하전된 전극상에 흡착되어 산화되면 결과적으로 aminium ion이 전극과 같은 전하를 띠어 전극으로부터 빠르게 탈착되는 것으로 보고되어 있다.¹⁴⁾

이러한 배경에서 아닐린의 초기 산화거동을 살펴 보기 위하여 Fig.2의 커다란 산화 peak (E)가 나타나는 전위 영역에서 (0.5V~1.2V vs. SCE) 비프로톤성 용매인 아세토니트릴계에서와 프로톤성 용매인 수용액계에서 초기 산화곡에 대한 전류값에 log 값을 취하여 이것을 Fig.5와 Fig.6에 비교 검토 하였다.

Fig.5의 아세토니트릴계에서는 지지 전해질로 테트라에틸암모늄퍼클로레이트 0.1M을 사용하였고, 여기에 0.1M 농도의 아닐린을 첨가하여, 전위를 5 mV/sec의 속도로 주사시켰을때 log i와 전위사이 기울기 $\alpha n \approx 0.3$ 인 한가지 거동을 나타내었는데, 이에 반해 Fig.6의 황산수용액계에서는 0.6~0.8V사이에서 기울기 $\alpha n = 0.4$ 인 거동을 나타내다 일정한 전류값을 갖춘뒤 다시 0.85V~1.0V 사이에서 기

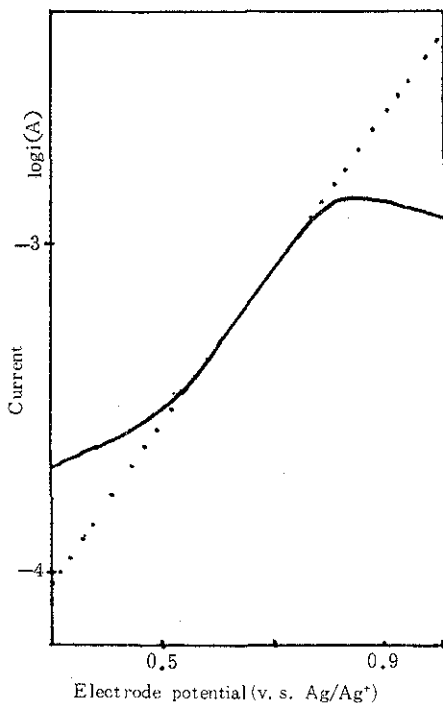


Fig. 5 Anodic polarization curves for 0.01 M aniline in (acetonitrile+0.1 M TEAClO₄)

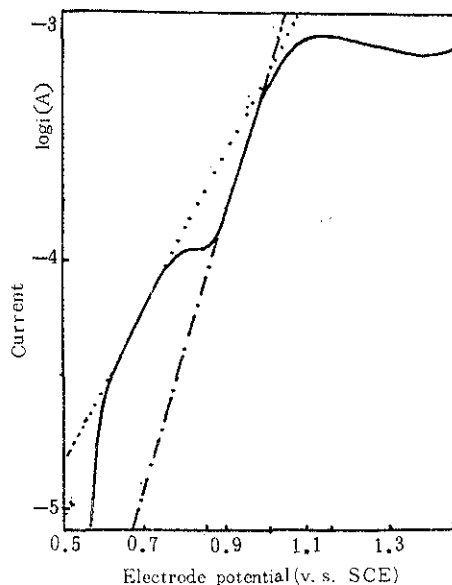
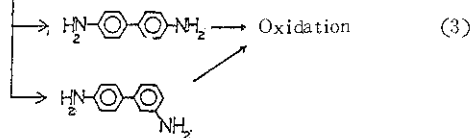
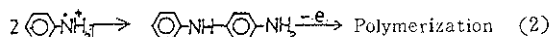


Fig. 6 Anodic polarization curves for 0.01 M aniline in 1 M H₂SO₄ solution.

울기 $\alpha n=0.7$ 인 거동을 나타내고 1.0V 이상의 전위 영역에서는 다시 일정한 전류값을 나타내었다. 이것은 비수용액계인 아세토니트릴계에서는 1단계의 전극반응만이 일어나고, 수용액계에서는 아닐린의 초기 산화 과정이 두단계의 전극반응을 걸쳐 일어나는 것이라 추정할 수 있었다. 정확한 α 값(이동계수)은 측정하지 못했으나, 본 실험의 결과를 보면 수용액계에서 기울기가 0.4에서 0.7로 약 2배의 증가를 나타냈으며, 비수용액계에서의 반응은 1 전자 반응으로 알려졌다. $\alpha n=0.3$ 이므로, 이들 결과로부터 저전위 영역에서의 반응 전자수는 $n=1$ 이며, 고전위 영역에서의 반응 전자수는 $n=2$ 라 추정할 수 있었다. 이상에서 다음과 같은 반응 메커니즘을 추정하였다.



Assuming mechanisms of initial state of aniline oxidation

이상의 결과를 종합하여 아닐린의 초기 산화 과정은 0.6~0.8V 범위에서 우선 (1)식과 같이 먼저 아닐린의 산화에 의해 양이온 라디칼을 형성하고, 이것이 주로 head-to-tail 형태로 (2)식과 같이 결합하여 4-아미노디페닐아민을 형성하며, 거기에 미량의 tail-to-tail 형태로 (3)식과 같이 결합하여 벤지딘등의 중간체를 형성한다. 그중 주반응인 (2)식의 4-아미노디페닐아민종이 아닐린과 결합하여 계속하여 산화되어 폴리아닐린 피막을 형성하는 것으로 추정할 수 있었다. 만약 주반응이 (3)식인 벤지딘이라면 곧 전기화학적 반응에 의해 비전도성 피막이 형성되어 전류가 안흐르게 된다. 본 실험 결과는 후술한바와 같이 계속 전도성 피막 형성에 관련된 전류의 증가를 나타냈으므로 (2)식의 전도성

폴리아닐린 피막 형성 반응이 진행한 것이라 생각된다.

또한 아닐린의 초기 피막 형성 단계의 거동을 관찰하기 위하여 일정 전위에서의 전류-시간과의 관계를 조사하였다.

Fig. 7은 1M 황산 수용액에 0.01M의 아닐린이 포함된 용액중에서 전위를 0.75V에서 1.1V까지 변화시켰을 때 각각의 전위에 상응하는 전류-시간 그래프이다. 0.75V에서는 전류값이 시간에 따라 단조롭게 감소하는데, 이 경우는 대부분의 전하량이 전극 이중층의 충전에 상당하고, 아닐린의 산화는 거의 일어나지 않는다. 전위를 0.8V~0.85V로 증가시키면 전류-시간 곡선은 아닐린의 초기 산화에 상응하는 언덕 형태의 peak가 0.5초 부근에서 나타났고, 그뒤에는 전류값이 0.75V에서와 마찬가지로 단조롭게 감소하였다. 이때에도 육안으로는 폴리아닐린 피막은 확인할 수 없었다. 전위를 0.9V 이상으로 하였을 때에는 초기 산화과 외에 2차 peak

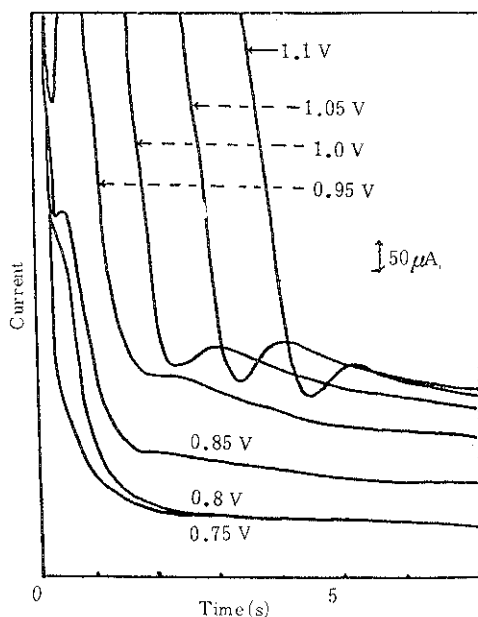


Fig. 7 I-t transients in response to potential steps from 0.75 V vs. SCE.
0.01 M aniline + 1 M H_2SO_4 , Pt. electrode (0.4cm^2)

가 뒷부분에 나타났다. 이 2차 peak의 면적은 아닐린 농도가 비교적 낮은 0.01M에서는 전위값이 1.0 V 이상 증가시켜도 큰 변화없이 거의 일정하였다. 그리고 2차 peak가 생긴 이후에는 시간에 따라 계속 전류의 감소를 나타내었다. 이 2차 peak는 전극 표면에 폴리아닐린 피막이 형성되는데 기인하는 것이라 생각되며 peak의 크기가 일정한 이유는 아닐린의 농도가 낮은 경우에 폴리아닐린 피막 성장에 충분한 물질이동이 전극 반응에 따르지 못하여 전극면에 아닐린의 전기화학적 초기 반응이 일어나 피막이 생긴후 여기에 아닐린의 공급이 늦어 더 이상의 폴리아닐린 피막 성장이 방해받기 때문에 계속된 전류 증가를 나타내지 못하고 단지 전극 면적에만 관련하여 같은 크기의 같은 크기의 peak 모양만으로 나타나게 되는 것으로 생각되었다. 이 2차 peak가 전극표면에 형성된 폴리아닐린 피막에 관련되는 것인가를 확인하기 위하여 0.01M 아닐린인 저농도 범위에서 회전전극(RDE) 상에서의 2차 peak의 거동을 살펴보았다. 그 결과를 Fig.8에 나타냈다. 2

차 peak의 면적이 전극의 회전수에 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었고, 시간에 따라 전류의 감소를 나타내었다. 이는 전극에 아닐린의 초기 고분자 피막이 강하게 부착되기 때문이라 추정하였다.

Fig.9에 농도 변화에 따른 2차 peak의 거동을 살펴보았다. 전위를 0.8V로 일정하게 고정시키고, 아닐린의 농도를 0.01M, 0.03M, 0.05M로 하여 조사한 결과 아닐린의 농도가 0.01M인 경우에는 Fig. 2의 아닐린 초기 산화 peak(E)에 해당하는 아닐린의 초기 산화 전류가 0.5초 부근에서 약간 나타난 후 단조로운 감소를 하는데, 이때 2차 peak의 징후는 거의 나타나지 않았다. 아닐린의 농도를 0.03M로 하였을 때에는 아닐린의 초기 산화 전류가 나타난후 2차 peak가 나타나고, 그후 시간이 흐름에 따라 전류값이 상당히 완만히 감소하였다. 그러나 아닐린의 농도를 0.05M로 비교적 높게 하였을 때에는 2차 peak가 생긴후 전류값이 시간이 지남에 따라 완만하게 증가하였다. 이는 생성된 폴리아닐린 피막의 성장에 기인하는 것이라 생각하였다.

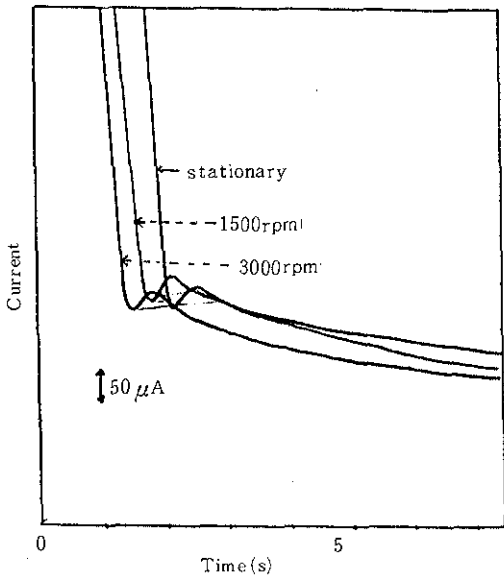


Fig. 8 I-t transients in response to number of r.p.m. at 0.9V vs. SCE. 0.01 M aniline+1 M H₂SO₄, Pt.

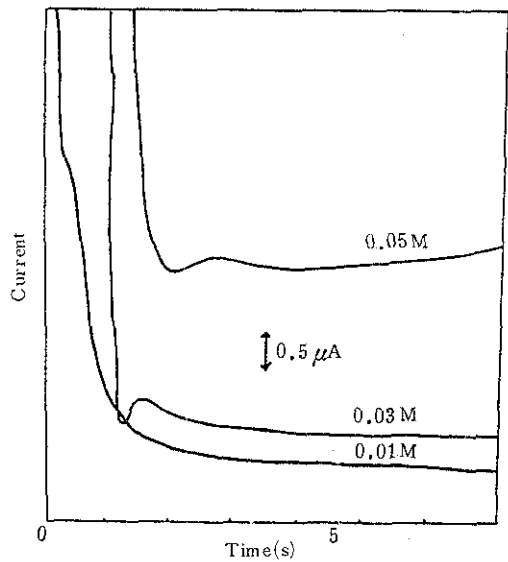


Fig. 9 I-t transients in response to aniline concentration from 0.01 M to 0.05 M in 1 M H₂SO₄, Pt.

그래서 아닐린의 농도를 높여 이 2차 peak의 거동을 다시 조사하였으며, 이 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 아닐린의 농도가 비교적 높은 0.05M의 경우에는 Fig. 6에 나타낸 0.01M 아닐린의 경우와는 달리 비교적 낮은 전위(0.75V)에서도 아닐린 초기 산화에 기인하는 파가 나타나고 시간 경과에 따라 2차 peak의 정후가 약간 나타낸후 일정한 전류값을 유지하였다. 그러나 전위를 0.8V로 하였을 경우에는 1차 및 2차 peak가 나타난후에 전류값은 계속 완만하게 증가하는 현상이 나타났다. 특히 0.9V에서는 2차 peak가 peak라고 보기 어려울 정도로 계속 전류가 증가하였다.

Fig. 7의 저농도 아닐린 범위에서는 2차 peak 생성후에 전류의 증가를 보이지 않았으나, Fig. 10의 비교적 농도가 높은 범위에서는 2차 peak를 지나고도 계속 전류의 증가를 보이고 있다. 이 이유는 폴리아닐린 피막 성장에 필요한 충분한 아닐린 농도가 되어 계속해서 폴리아닐린피막이 성장되는 과정이며 또한 이 peak를 지나 전류의 상승이 있으면 계속 폴리아닐린 피막이 두꺼워 짐을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 다른 전도성 고분자인 피롤¹⁵⁾과 티오펜¹⁶⁾의 고농도 범위에서의 전류-시간 곡선과 유사함을 알 수 있었다. 그러나 저농도 범위에서

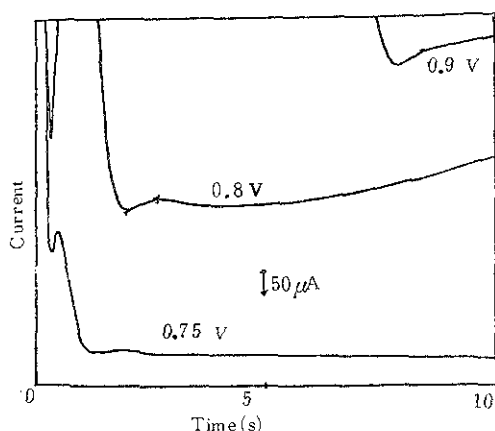


Fig. 10 I-t transients in response to potential step from 0.75 V to 0.9 V vs. SCE.
0.05 M aniline + 1 M H₂SO₄, Pt. (0.4cm²)

2차 peak형태를 나타내는 것은 아닐린만의 특이한 거동인데, 이는 아닐린이 초기 산화를 통하여 피막이 생성하여 성장하기 때문이라 생각된다. 또한 피막형성이 어떤 형태로 진행하는가를 알기 위하여 2차 peak가 생기기 시작하는 전위로부터 peak 전위까지의 전류값이 증가되는 부분에 있어서의 전류와 시간의 제곱값에 대한 특성을 Fig. 11에 나타내었다. 이 결과로부터 $i = k(t-t_0)^2$ 이라는 관계식을 얻을 수 있었다.

여기서

i : 전류 k : 비례상수

t : 경과시간 t_0 : 2차 peak가 생기기 시작할 때의 시간

이 결과는 다른 전도성 고분자인 피롤이나 티오펜에서의 필름 성장에 있어서의 관계식과 매우 유사하였다.^{15,16)} 일반적으로 전극 표면에서 금속이나 고분자가 3차원적으로 성장할 때, 위와 같은 관계식이 성립된다고^{15,16)} 보고 되어 있는데, 이들결과로부터 폴리아닐린도 3차원적으로 성장하여 가는 것으로 추정하였다.

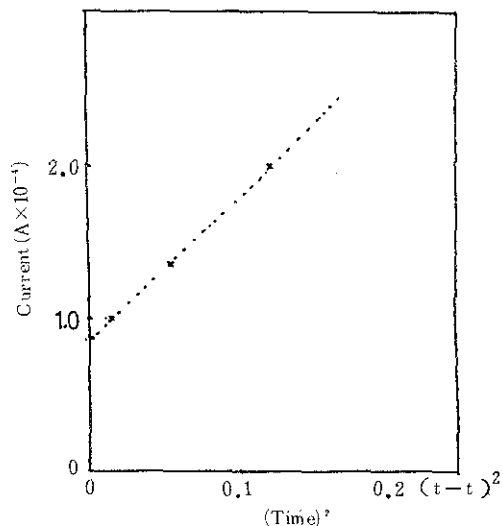


Fig. 11 The relation i to $(t-t_0)^2$ for second peaks of I-t transients in 0.01 M aniline + 1 M H₂SO₄, Pt. electrode (0.4cm²)

4. 결 론

백금전극/산성 수용액계에서 아닐린의 전해산화에 의한 전도성 폴리아닐린 피막생성 및 성장과정에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 백금전극상에서 아닐린이 1전자 반응으로 산화되어 먼저 양이온 라디칼을 형성한 뒤 이것이 서로간에 화학반응하여 4-아미노디페닐아민, 벤지딘 등을 형성한 뒤 이중 4-아미노디페닐아민 종이 계속 1전자 전기화학반응을 일으켜 고분자피막이 형성되어가는 과정이라 생각된다.

(2) 전극표면에서의 고분자 피막의 성장형태는 다른 전도성 고분자인 피롤이나 티오펜과 마찬가지로 3차원적으로 성장해 나가는 것으로 추정하였다.

(3) 폴리아닐린 생성시에는 적어도 아닐린 농도가 0.05M 이상에서 좋은 결과를 얻을수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. Lethaby, J. Chem. Soc., **15**, 161 (1962)
2. A. Kitani, M. Kaya and K. Sasaki
J. Electrochem. Soc. **133**, 1069 (1986)
2. N. Oyama, T. Ohsaka and T. Shimizu, Anal. Chem., **57**, 1526 (1985)
4. P. G. Mengoli, M. T. Munari, P. Biacco and M. M. Musiani, J. Appl. Polymer Sci., **26**, 4247 (1981)
5. R. Noufi, A. J. Nozik, J. White and L. F. Warren, J. Electrochem. Soc., **129**, 2261 (1982)
6. T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura, J. Electroanal. Chem., **161**, 419 (1984)
7. D. M. Mohilner, R. N. Adams, and W. J. Argersinger, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3618 (1962)
8. J. Bacon, and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6596 (1968)
9. P. G. Desideri, L. Lepri, and D. Heimler, J. Electroanal. Chem., **32**, 225 (1971)
10. P. G. Desideri, L. Lepri, and D. Heimler, J. Electroanal. Chem., **93**, 387 (1973)
11. D. E. Stilwell, ph. D. thesis The University of New Mexico
12. W. E. Britton in the Chemistry of Functional Groups : Supplement F. The Chemistry of Amine, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives, Part I, S. Patai, Ed. Interscience, New York, 1982
13. W. C. Danen and R. C. Rickard, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3256 (1972)
14. P. Delahey, Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience, New York, 1965
15. A. J. Downard and D. Pletcher
J. Electroanal. Chem., **206**, 139 (1986)
16. A. Robert Hillman and Elizabeth F. Mallen, J. Electroanal. Chem., **220**, 351 (1987)