

전도성 Polyaniline의 전기화학적 증합속도에 미치는 음이온의 영향

千井鈞*·閔丙薰

한국의국어대학교 자연과학대학 화학과
(1992. 7. 28 접수)

Anionic Effects on the Electrochemical Growth of Polyaniline

Jung-Kyoon Chon* and Byoung Hoon Min

Department of Chemistry, Hankuk University of Foreign Studies, Kyung-ki, 449-791, Korea
(Received July 28, 1992)

산성 수용액에서 아닐린(aniline)을 전기화학적으로 증합하면, 사용한 산의 종류에 따른 음이온이 혼입(doping)되면서 전기전도성을 갖는 고분자물질 폴리아닐린(polyaniline, PANI)이 합성된다¹⁻⁵. PANI의 전기화학적 합성방법 중에서 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry, CV)은 기초조사를 위한 좋은 방법일 뿐 아니라 산화-환원 반응구조의 규명이나 고분자의 성장에 대한 여러가지 기초자료를 확보할 수 있는 유용한 실험기법으로 많은 연구자들이 활용하고 있다⁶⁻⁹.

본 저자는 황산 용액에서 백금전극을 사용하여 전도성 PANI의 전기화학적 증합에 관한 연구보고를 하였으며^{10,11}, 이 보고서에서 저자는 아닐린의 초기단계 산화 반응구조, PANI의 성장구조와 분해 반응구조, 그리고 산화상태에 따른 PANI의 구조모형(structural model)과 산화-환원기구(redox scheme)를 제안하였다. 본 연구에서는 PANI의 성장속도에 미치는 음이온들의 영향을 조사하였다. 특히 다른 연구자들은⁷⁻⁹ 전기량 또는 생성된 PANI의 질량을 측정하여 성장속도를 비교하였으나 저자는 CV를 측정하는 동안에 나타나는 PANI의 산화 피크의 전류로부터 상대적인 성장속도를 비교함으로써 음이온의 영향을 조사하였다.

아닐린은 Fluka사 제품을 두번 진공증류한 후에 질소 대기압의 어두운 곳에 보관하였다. 지지전해질로 사용한 산은 분석급 시약으로 더 이상 정제하지

않고 사용하였다. 모든 전해질 용액은 전도도가 10^{-7} ohm⁻¹cm⁻¹ 이하인 이차 탈염수를 사용하여 제조하였다.

모든 전기화학 실험은 3-전극 셀인 Princeton Applied Research(PAR) Model 337A Coulometric Cell System을 부착한 PAR Model 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 수행하였다. 백금선(0.19 cm²)을 작업전극으로 사용하여 CV 방법으로 PANI를 증합하였다. 이때 기준전극은 Luggin 모세관을 통한 포화카로멜전극(SCE)을 사용하였으며 본 논문에서 나타낸 모든 전위는 이 기준전극에 대한 값이다. 걸어준 전위의 범위는 -0.2 V에서 0.9 V, 순환속도(sweep rate)는 100 mV/sec로, 본 연구에서 사용한 모든 전해질 용액에 대하여 같은 조건으로 하였다.

PANI가 전기 전도성을 갖기 위하여 산화된 상태에서 음이온이 혼입(doping)되어야 하며, 이런 상태를 leucoemeraldine salt라고 부르고 있다⁵. 뿐만 아니라 전기화학적 합성은 화학적 합성과 다르게 산화와 혼입을 동시에 일으킬 수 있는 장점이 있다. 따라서 전기화학적 합성과정에서 음이온의 효과를 관찰하기 위하여 황산, 질산, 염산, 과염소산, 및 파라톨루엔설폰산(p-TSA), 각각 1.0 M을 전해질로 사용했을 때 CV를 측정하였다. 대표적인 CV는 Fig. 1과 2처럼 측정되었다. 음이온의 종류에 따라 CV의 모양은 큰 차이가 없으나 산화 또는 환원의 피크

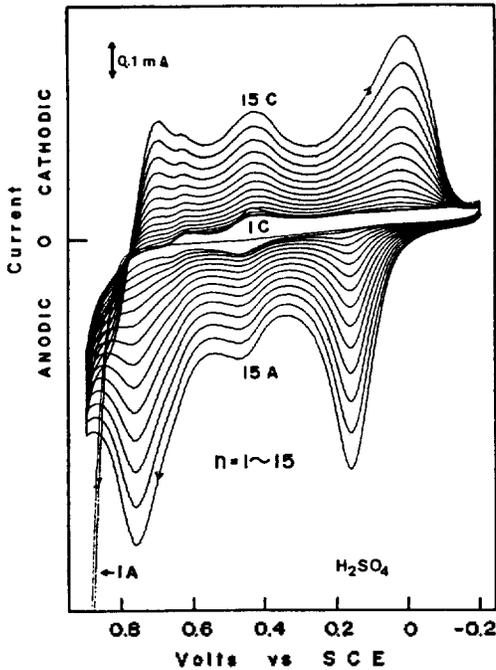


Fig. 1. Growth curves for polyaniline in 1.0 M H₂SO₄, [ANI]=0.10 M. Potential range is -0.2 to 0.9 volts vs. SCE with scan rate of 100 mV/sec. Geometric area of Pt-electrode is 0.19 cm².

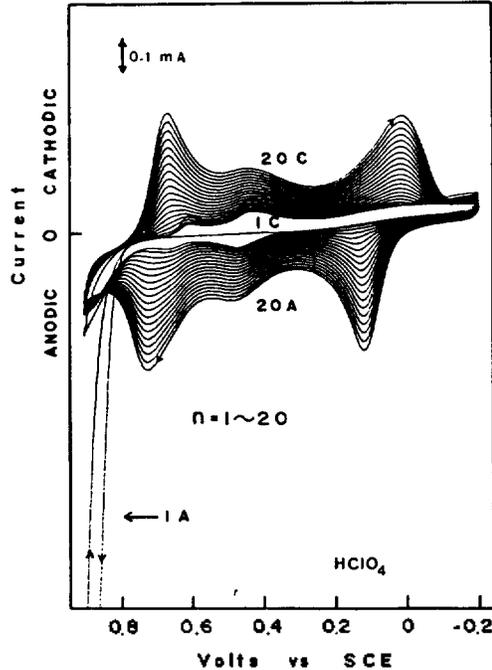


Fig. 2. Growth curves for polyaniline in 1.0 M HClO₄, [ANI]=0.10 M. Potential range is -0.2 to 0.9 volts vs. SCE with scan rate of 100 mV/sec. Geometric area of Pt-electrode is 0.19 cm².

전류는 서로 다르게 관측되었다.

이미 보고^{10,11}된 바와 같이 약 0.2 V 부근의 산화 피크전류가 성장된 PANI의 1단계 산화반응에 의한 전류라면, CV의 순환회수(cycle number, CN)의 증가에 대한 이 피크전류의 증가는 PANI의 성장속도와 어떤 함수관계를 유지할 것이다. 이를 입증하기 위하여 Fig. 1, 2의 첫번째 산화 피크전류는 chronocoulometry에 의한 PANI의 환원에 소요된 전기량에 대하여 비례관계가 성립함을 관찰하였다. Fig. 3과 같다. 따라서 일정한 CN에서, 사용한 산의 종류에 따른 피크전류의 비교는 PANI의 성장속도의 상대적 비교와 같을 것이다. CN=15일 때, PANI의 성장속도는 「과염소산<염산<질산<황산<p-TSA」의 순서로 증가하는 것으로 보인다. Pistoia 등이 보고한 「과염소산<염산<질산<황산」의 순서와 잘 일치하고 있다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이, n번 순환하는 동안 생성된 PANI가 환원되는데 소모된 전기량(Q_R)과 이 PANI의 산화 피크전류(I_p)는 (1)식과 같이 서로 비

례하였다.

$$I_p = A Q_R + B \quad (1)$$

본 실험에서 사용한 산에 대한 이 관계식들을 정리하면 Table 1과 같다. (1)식은 이미 성장된 PANI의 산화-환원에 관련된 식이다. 초기단계는 아닐린의 산화-환원이 주된 반응이므로^{10,11} Table 1의 B값과 같이 (1)식은 음의 절편을 나타낼 것으로 생각된다.

앞에서 언급한 바와 같이 0.20 V 부근의 산화 피크가 PANI의 산화에 의하여 나타난다면, CN=n+1의 피크전류(I_p)는 n번 순환하는 동안 성장된 PANI의 양에 비례하고 PANI의 양은 (CN)ⁿ에 비례한다면⁸, (2)식과 같은 관계식이 성립할 것이다.

$$I_p = k(CN)^n [ANI]^n [H^+]^n \quad (2)$$

실험조건으로 아닐린(ANI)과 수소이온의 충분한 양이 존재하면 측정하는 동안 농도의 변화를 무시할 수 있으므로 (2)식은 (3)식과 같이 대수함수로 표현

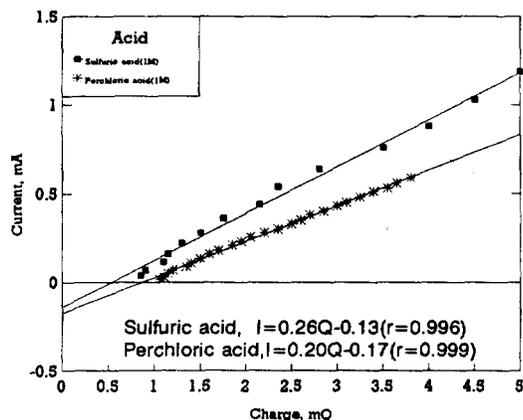


Fig. 3. The $(n+1)$ th anodic peak current at about 0.2 V vs. the cathodic charge for deposited PANI during n th cycles in 1.0 M H_2SO_4 (A) and 1.0 M $HClO_4$ (B) containing 0.1 M aniline. Potential range is -0.2 to 0.9 volts vs. SCE with scan rate of 100 mV/sec. Geometric area of Pt electrode is 0.19 cm^2 .

Table 1. Relation ($I_p=AQ_n+B$) between the cathodic charge and the anodic peak current of PANI-Film

	A, mA/mC	B, mA	r(Cor. Fac.)
p-TSA	0.26	-0.22	0.997
Sul. acid	0.26	-0.13	0.996
Nit. acid	0.26	-0.28	0.996
Chl. acid	0.21	-0.17	0.998
Perc. acid	0.20	-0.17	0.997

된다.

$$\log I_p = \text{const} + x \log(CN) \quad (3)$$

Fig. 4는 여러가지 산에 대하여 $\log(CN)$ 에 대한 $\log I_p$ 를 나타내고 있다. Fig. 4에서 대체로 $d[\log I_p]/d[\log(CN)]$ 은 2.0으로 계산된다. 즉, I_p 는 과염소산을 제외한 다른 산의 경우 $(CN)^2$ 에 비례하고 있다. 과염소산의 경우는 $CN > 10$ 인 영역에서 (CN) 에, $(CN) < 10$ 인 영역에서 $(CN)^2$ 에 비례하는 것으로 보인다. Zotti 등이 전기량 측정법으로 관측한 결과에 의하면 과염소산의 경우 (CN) 이 약 60일 때까지 (CN) 에 비례하였다. 이는 본 실험의 결과중 $(CN) > 10$ 인 경우와 잘 일치하고 있다.

Fig. 4의 결과에 의하면 동일한 실험조건에서 (2)식은 $I_p = k'(CN)^2$ 이 되며, 또한, Fig. 3과 Table 1의

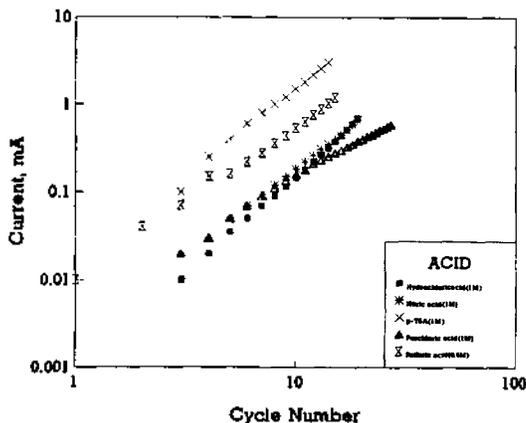


Fig. 4. The $(n+1)$ th anodic peak current at about 0.2 V vs. cycle number.

Table 2. Growth rate of PANI-Film. [Acid]=1.0 M, [ANI]=0.1 M, Scan rate=100 mV/sec., Potential range=-0.2 to 0.9 volts

	A, mA/mC	$2k'$, mA/(CN) ²	K_n , mC/(CN) ²
p-TSA	0.26	2.98×10^{-2}	1.2×10^{-1}
Sul. acid	0.26	1.02×10^{-2}	3.9×10^{-2}
Nit. acid	0.26	6.64×10^{-3}	2.6×10^{-2}
Chl. acid	0.21	3.76×10^{-3}	1.8×10^{-2}
Perc. acid	0.20	3.09×10^{-3}	1.5×10^{-2}

결과에 의하면 (1)식 [$I_p=AQ_n+B$]이 성립하므로 (2)식을 Film Growth(Charge)로 표현하면 다음 식과 같다.

$$\text{Growth (charge, } Q) = (k'/A)(CN)^2 + \text{const} \quad (4)$$

$$\text{Growth rate } (dQ/d(CN)) = (2k'/A)(CN) = K_n(CN) \quad (5)$$

여기서 k' 은 I_p 와 $(CN)^2$ 의 관계로부터 계산하고 A는 Table 1의 값을 이용하면 각 산에 대한 성장 속도는 Table 2와 같이 요약된다. Table 2의 K_n 값 으로부터 PANI의 상대적인 성장속도 비는 「과염소산 < 염소산 < 질산 < 황산 < p-TSA」의 순서로 증가하였다. 이는 앞에서 언급한 산화 피크전류의 비교에 의한 순서와 동일하며, Zotti 등이 보고한 PANI의 morphology 차이, 즉 다공성 구조일수록 표면적이 커지므로 전기화학적 중합속도가 증가한다는 결과 와도 잘 일치하고 있다. 뿐만 아니라 성장속도(gro-

with rate), $d(Q)/d(CN)$ 이 (CN)에 비례하는 현상은, Stilwell과 Park⁷이 황산 산성용액에서 film의 두께와 전기량이 비례하는 영역의 (CN=25이내) 경우 제안한 자동촉매(autocatalytic) 성장과정(growth process)과도 잘 일치하고 있다.

본 연구는 1992학년도 교육부의 기초과학연구소 육성 학술연구조성비의 도움으로 수행되었다.

인 용 문 헌

1. A. F. Diaz and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 114 (1980).
2. T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 293 (1984).
3. E. M. Genies and C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 109 (1985).
4. A. Kitani, J. Yano, and K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, **209**, 227 (1986).
5. A. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang, and B. D. Humphry, *Synth. Metals*, **18**, 393 (1987).
6. J.-C. Lacroix and A. F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1457 (1988).
7. D. E. Stilwell and S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2254 and 2497 (1988).
8. (a) G. Zotti, S. Cattarin, and N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, **235**, 259 (1987); (b) G. Zotti, S. Cattarin, and N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 387 (1988).
9. P. Nunziante and G. Pistoia, *Electrochim. Acta*, **34**, 223 (1989).
10. J.-K. Chon and J.-D. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **9**, 64 (1988).
11. J.-K. Chon, B. Min, and W. Paik, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, 105 (1990).