

CSA 도핑된 폴리아닐린 이차 도핑과 전기화학적 특성

박종호[†] · 조승구*

연세대학교 대학원 화학공학과, 서울특별시 서대문구 신촌동 134, 120-749

*상지대학교 이공과대학 화학공학과, 강원도 원주시 우산동 660, 220-702

(2004년 6월 10일 접수 : 2004년 8월 11일 채택)

Electrochemical Characteristics of Camphorsulfonic Acid Doped Polyaniline by Secondary Doping

Jong-Ho Park[†] and Seung-Koo Cho*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Shinchon-Dong, Seodaemun-Ku, Seoul, 120-749, Korea

*Department of Chemistry, Sangji University, 660, Usan-Dong, Wonju-Si, 120-749, Korea

(Received June 10, 2004 : Accepted August 11, 2004)

초 록

본 연구에서 CSA로 도핑된 EB와 LEB 형태의 폴리아닐린 필름을 ITO전극위에 *m*-cresol, chloroform 혼합용액을 도포시켜 제조하였다. UV 실험결과로부터 *m*-cresol에 의한 이차 도핑 효과를 확인 할 수 있었으며, *m*-cresol의 양이 증가할수록 폴리아닐린 필름의 전도도는 증가하였다. 폴리아닐린의 전기화학적 실험결과 LEB로 제작된 폴리아닐린 전극의 산화·환원 피크 전류는 EB로 제작된 폴리아닐린 전극보다 더 크고 가역적인 것을 CV를 통해 구할 수 있었다. 또한 전하전달 저항은 *m*-cresol의 양이 증가할수록 감소하였으며, LEB/CSA 전극의 전하 전달 저항 값이 EB/CSA 전극보다 작았다.

Abstracts : The polyaniline films of emeraldine base (EB) and leucoemeraldine base (LEB) form doped with camphorsulfonic acid (CSA) were prepared by casting the mixed solution of chloroform and *m*-cresol on ITO (indium tin oxide) electrode. By analyzing UV-vis spectra of the mixed solutions, the effects of the secondary doping by *m*-cresol were obtained. And the conductivity of polyaniline film was increased with increasing *m*-cresol content. As the results of analyzing cyclic voltammograms, it was known that the redox peak currents of polyaniline electrode prepared from LEB were larger and more reversible than those of polyaniline electrodes prepared from EB. The charge transfer resistances (R_{ct}) of polyaniline electrodes were reduced with increasing *m*-cresol content, showing smaller R_{ct} for LEB/CSA than EB/CSA.

Key words : Polyaniline, Secondary doping, Cyclic voltammogram, Charge transfer resistance.

1. 서 론

전형적인 π 전자 공역계 전도성 고분자로는 폴리아세틸렌 막이 전해과정에 의해 이온의 도핑·탈도핑이 용이하게 이루어진다고 가장 먼저 알려졌지만 대부분의 전도성 고분자는 불용성이어서 가공이 어렵고 열이나 주위의 환경에 불안정한 단점이 있다.^{1,2)}

이에 비해 폴리아닐린은 상온에서 높은 전도도를 가지며, 유기용매에 쉽게 녹아 가공성이 좋으며, 또한 공기 중에서의 안정성으로 인하여 관심을 모으고 있어 electrochromic 디스플레이, Schottky 다이오드, 경량 전지와 같은 전기적인 장치로의 많은

연구들이 수행되어져왔다. 폴리아닐린은 화학적 또는 전기 화학적으로 합성 할 수 있으며, 화학적 중합은 counter ions(도펀트 ions)을 바꿈으로써 일반적인 용매에 녹는 폴리아닐린을 대량 생산할 수 있으며 가공성이 우수하여 주목을 받고 있다.²⁻⁴⁾

전도성 고분자에서 화학적 도펀트는 상대적으로 적은 양으로 전기적, 광학적, 자기적 또는 구조적 성질의 변화가 크게 일어나게 하는 물질이며, 특히 전도도를 크게 향상시킨다. 전도성 고분자의 도핑은 고분자 골격에서(또는 고분자 골격으로) 산화·환원매체에 의해 전자가 제거되거나 첨가되는 과정을 레독스 도핑이라 하고, 고분자 사슬과 연결된 전자의 수가 도핑에 의해서 변화되지 않고 유지된체 일어나는 도핑을 산·염기 도핑이라 한다. 위의 두 가지 도핑을 일차 도핑이라하고 탈도핑에 의해 고분자는 non-doped된 상태의 원래 성질을 얻는다. 이차 도펀트

[†]E-mail: jhpark@mail.sk.co.kr

는 일차 도핑된 고분자에 적용하는 경우 “inert”한 물질이며 이차 도펀트를 제거하여도 일차 도핑된 성질은 물론 새롭게 향상된 성질이 계속 유지되는 점에서 일차 도펀트와 차이점이 있고, 고분자의 전도도가 한 단계 더 증가된다고 Macdiarmid 등이 보고하였다.⁵⁾

이것은 극성 골격을 갖는 폴리아닐린이 극성인 용매와 더 쉽게 반응할 수 있어 폴리아닐린의 링 확대를 촉진시킨다. 이것에 의해 폴리아닐린 전도도 향상을 기대할 수 있다. 이러한 예로 폴리아닐린의 emeraldine base (EB) 형태를 camphorsulfonic acid (CSA) 또는 dodecylbenzene sulfonic acid (HDBSA) 등으로 완전 도핑 시킨후 *m*-cresol, 자일렌, 포름산과 같은 용매에 녹일 수 있으며, 이 때 전도도 값은 수용성 HCl로 도핑된 폴리아닐린 EB 필름의 전도도보다 거의 2승 정도 큰 값을 갖는다고 알려져 있다.⁶⁻¹⁰⁾

대부분 폴리아닐린의 제조는 pH 2 이하의 산성용액에서 이루어지고 있으며, 전기화학적 평가 역시 Brønsted 산 용매에서 이루어지고 있다. 이것은 폴리아닐린의 산화환원 과정에서 수소 양이온이 전기화학적 성질에 큰 영향을 끼치기 때문이다.^{6,13)}

본 연구에서는 p형 전도성 고분자인 폴리아닐린에 camphorsulfonic acid(CSA)를 도펀트로 화학적인 방법으로 도핑하여 n형 특성을 갖는 폴리아닐린 전극을 제조하고자 하며, 폴리아닐린을 *m*-cresol/chloroform 혼합 용매를 이용한 폴리아닐린의 이차도핑을 유도하여 전도도 향상을 도모하고 수소 양이온이 없는 용매에서의 전기화학적 특성을 파악하고자 한다. 또한 대부분의 폴리아닐린의 도핑은 EB를 산(camphorsulfonic acid; CSA, dodecylbenzene sulfonic acid, HCl)등으로 처리하여 금속성 전도성을 갖는 필름을 제조하고 있으나, leucoemeraldine base (LEB) 형태의 폴리아닐린 도핑의 예는 찾아보기 어렵다.^{6-10,13)} 따라서 본 연구에서는 EB 및 LEB의 산에 의한 도핑의 특성과 제조된 필름상의 폴리아닐린의 전기화학적 산화·환원 과정 특성을 평가하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 물질

본 실험에 사용한 폴리아닐린(PANI)으로 emeraldine base (EB) (Aldrich Co.)를 정제 없이 사용하였고, EB를 phenylhydrazine으로 섞어 완전환원 반응이 일어나도록 1시간 동안 방치한 후 에틸에테르로 세척, 여과한 leucoemeraldine base (LEB)을 사용하였다. 도펀트로는 camphorsulfonic acid (CSA, Aldrich Co.)를 사용하였고 용매는 *m*-cresol과 chloroform (각각 99% 시약등급)를 사용하였다. CV와 임피던스 측정용 전해질로는 LiClO₄(Acros Co.)와 용매는 acetonitrile를 사용하였다.

2.2. 폴리아닐린 전극제조

폴리아닐린을 도핑하기 위해서 LEB, EB 0.002 mol(tetramer 기준)과 도펀트인 CSA 0.004 mol을 *m*-cresol과 chloroform의 혼합비를 변화시킨 혼합용매에 각각 8시간 정도 녹인 후 이 혼합용액을 각각 18시간동안 반응시켜 40 ml의 폴리아닐린 도핑 용액을 제조하였다. 혼합용액으로 사용한 *m*-cresol과 chloroform은 수소 이온이 존재하지 않는 용액이며, 이차 도핑의 효과를 목적으로 사용하였다. 녹지 않은 폴리아닐린을 녹이기 위해 ultrasonic으로 약 2시간 정도 처리하였다.

제조된 폴리아닐린 도핑 용액 각각을 2×3 cm² 크기의 ITO

(Indium tin oxide) 전극위에 4 cm²의 면적에 도포 하였고, 나머지 부분을 테프론 테이프로 백금 리드선과 용액과의 접촉을 차단하였다. ITO 표면의 유기물질을 제거하기 위해 isopropyl alcohol에 KOH를 포화시킨 용액으로 세척하였으며 제조된 폴리아닐린 전극의 용매를 제거하기 위해서, 진공건조기에서 70°C로 5시간 이상 방치하여 필름상의 폴리아닐린 전극을 제조하였다. 폴리아닐린 EB, LEB에 CSA를 도핑시켜 제조된 전극을 이후에는 EB/CSA, LEB/CSA 전극으로 명하기로 한다.

2.3. 폴리아닐린 전극의 전기 화학적 특성평가

폴리아닐린의 이차도핑의 유무를 확인하기 위해 *m*-cresol과 chloroform 혼합용매에 용해된 EB/CSA, LEB/CSA 용액을 UV(UV-160, Shimadzu)로 흡광도를 측정하였다.

전도도 측정은 four-probe method를 이용하였다. 실험장치는 제작된 four-probe meter를 사용하였으며, four probe의 끝은 침형으로 되어있으며 두께는 0.1 mm이었다. 폴리아닐린 전극과의 접촉을 용이하게 하기 위해 탐침끝은 스프링 장치라 되어 있으며 probe의 간격은 2 mm로 직선으로 제작되었다.

측정장치로 외부의 2개 단자에는 Bi-Potentiostat(AFRDE5, Pine Instrument Co.)로 연결하여 일정한 전류를 유지시켰으며, 시료 중앙의 2개의 단자에 multimeter(YOKOGAWA 7562)를 연결하여 전압을 측정하여 아래와 같은 Pauw equation⁴⁾으로 전도도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{2\pi s} \left(\frac{I}{V} \right) \quad (1)$$

여기서 σ 는 전도도(s/cm), s 는 probe 사이의 간격, I 는 설정전류(A), V 는 측정된 전압(V)이다.

제작된 폴리아닐린 전극의 CV 측정용 셀은 3 전극실로 제작하였다. 이온의 도핑·탈도핑 과정을 확인하기 위해서, 0.1 M LiClO₄/acetonitrile 전해액을 사용하여 CV를 측정하였다. 전류-전압도는 potentiostat(WENKING PGS 81)로 전위를 주사하였고 응답전류는 X-Y recorder (Yokogawa 3025)로 측정하였다.¹¹⁾

임피던스 측정은 각각의 도펀트와 혼합용매 변화에 따라 제작된 EB/CSA, LEB/CSA 전극에 대하여 CSA 도핑된 전극은 전해액으로 0.1 M LiClO₄/acetonitrile를 사용하여 3전극실에서 행하였다. 임피던스 측정 실험은 IM6 (ZAHNER Co.)를 사용하여 주파수영역 0.01 mHz~10 kHz, 교류신호 ± 5 mV를 인가하여 실험하였다. 인가 직류 전압은 각 전극의 개회로 전압(open circuit voltage)으로 설정하였으며, 3전극계로 Ag/AgCl 참조전극에 대하여 측정하였다. 실험에 의해 측정된 임피던스 값은 Randle 등가회로 모델을 이용한 매개변수로 전하전달저항(R_{ct})과 전기이중층 용량(C_{dl}), 용액저항(R_s)은 각각의 전극에 대하여 CNRLS(Complex Nonlinear Regression Least Squares)를 수행하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. UV-vis 및 conductivity 측정결과

폴리아닐린의 용매의 선택에 의한 이차 도핑효과를 알아보기 위해 EB 및 LEB에 도펀트로서 CSA를 도핑하여 chloroform/*m*-cresol 혼합용매의 *m*-cresol 부피비를 변화하여 제조한 용액의 UV 측정결과를 Fig. 1에 나타내었다. CSA로 도핑한 폴리아닐린은 800 nm 이상에서 흡수파 형태가 free-carrier tail로 나타

난다. 혼합용매의 *m*-cresol이 증가할수록 free-carrier tail의 흡수도가 더 증가하였다. 이것은 폴리아닐린 주사슬의 expanded coil로 전환으로 인하여 전자들이 비편재화된 결과라 여겨진다. 양으로 하전된 폴리아닐린 사슬의 동일 하전 단위 사이에서 정전기적 척력이 일어나고 사슬의 하전 단위와 도펀트인 CSA 반대이온 사이의 거리가 증가할 때 그 힘은 커진다. 즉 *m*-cresol과 CSA의 solvation 결과 폴리아닐린의 사슬의 선형화가 증가하여 초기의 compact coil에서 expanded coil로의 구조가 변화하여 전도도가 증가한다는 MacDiarmid 연구 결과와 일치한다.¹⁾

Fig. 2은 chloroform/*m*-cresol 혼합용매의 *m*-cresol 부피비를 각각 40, 70, 100%로 변화하여 제조한 EB/CSA, LEB/CSA 전극을 4전자법으로 전도도를 측정한 결과이다. 혼합용매를 변화시켜 제조한 LEB/CSA 전극의 경우 *m*-cresol이 40%에서

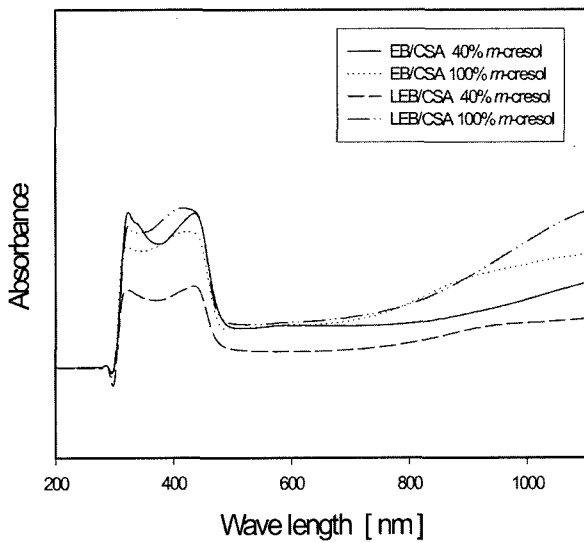


Fig. 1. UV-vis spectra for EB/CSA and LEB/CSA with solvent mixing ratio.

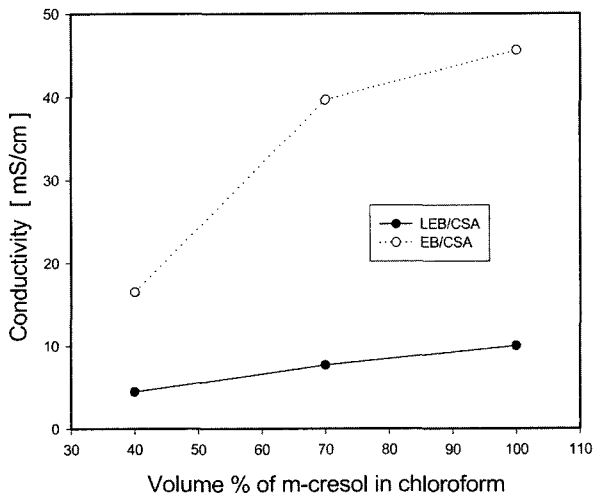


Fig. 2. The conductivity of EB/CSA and LEB/CSA with volume % of *m*-cresol in chloroform.

100로 증가할수록 전도도는 4.47 mS/cm에서 10.0 mS/cm으로 증가하였고, EB/CSA 전극의 경우 전도도는 16.5 mS/cm에서 45.6 mS/cm로 증가하였다.

전체적으로 EB에 CSA를 도핑한 전극이 LEB에 CSA를 도핑한 전극보다 큼을 알 수 있다. 이것은 EB의 imine site가 imine site가 없는 LEB 보다 더 선택적으로 proton을 수용하여 도핑레벨이 EB가 LEB 보다 더 높아진 결과라고 생각된다.

또한, LEB/CSA와 EB/CSA 두전극 모두 일차 도펀트인 CSA와 chloroform/*m*-cresol 혼합용매에서 *m*-cresol의 함량이 많아질수록 *m*-cresol과의 상호작용이 증가함을 간접적으로 보여준다. 전도도(σ)는 아래와 같은 관계로 설명된다.

$$\sigma = e \cdot N \cdot \mu \quad (2)$$

여기서 e 는 전자의 전하, N 은 전하 carrier의 수, μ 는 전하 carrier의 이동도이다. 즉 *m*-cresol의 부피비가 증가하면서 carrier의 이동도를 증가하여 전도도가 증가하는 이차도핑의 효과도 증가하는 것을 보여준다.

3.2. 전류-전압도

Fig. 3은 혼합용매를 변화시켜 제조한 EB/CSA 전극의 0.1 M LiClO₄/propylene carbonate 용액에서 CV를 나타낸 것이다. 전위 주사속도는 20 mV/s 이고 -2.5 V에서 -0.5 V로 주사할 때 산화 과정이 일어나며, 반대로 주사될 때 환원과정도 일어난다.

m-cresol 40%에서 제조된 EB/CSA 전극은 -0.75 V 주위에서 약한 산화 피크가 나타나며 -2.2 V 주위에서 약한 환원피크를 보여준다. *m*-cresol 70%에서 제조된 EB/CSA 전극의 경우 -0.72 V 주위에서 약한 산화 피크를 나타내며 -2.3 V 주위에서 약한 환원 피크를 나타내고 있다.

Fig. 4는 각각 40, 70% *m*-cresol에서 제조된 LEB/CSA 전극의 0.1 M LiClO₄/propylene carbonate 용액에서 CV를 나타낸 것이다. -0.5 V에서 1.8 V의 전위 영역에서 산화·환원 과정이 가역적으로 일어남을 알 수 있다. 혼합용매의 부피비가 40% *m*-cresol에서 제조된 경우 0.67 V에서 산화 피크를 보여주고 0.32 V에서 환원피크를 나타내고 있으며 부피비가 70% *m*-cresol에서 제조된 전극은 0.95 V 주위에서 산화 피크를 나타내

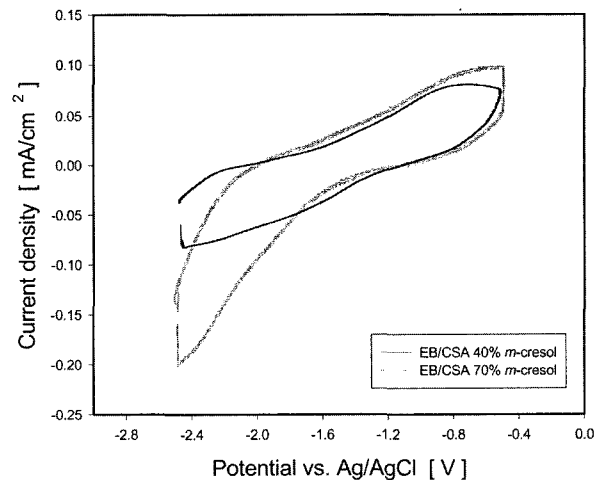


Fig. 3. Cyclic voltammograms of EB/CSA with solvent mixing ratio at 20 mV/s.

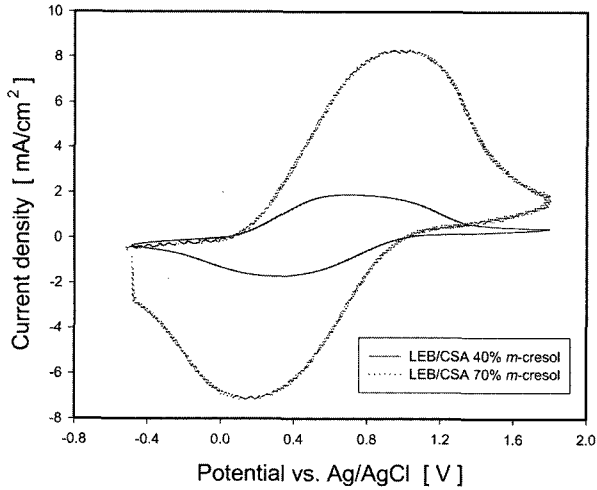


Fig. 4. Cyclic voltammograms of LEB/CSA with solvent mixing ratio at 20 mV/s.

고 0.15 V 주위에서 환원피크를 나타내고 있다.

70% *m*-cresol에서 제조된 전극의 산화·환원 피크 전류가 40% *m*-cresol에서 제조된 전극보다 약 4배 정도 더 크음을 보여 준다. 이것으로 전도도가 더 큰 전극일수록 산화·환원 피크 전류가 더 크게 나타난다는 것을 간접적으로 알 수 있다.

LEB/CSA 전극과 EB/CSA 전극의 CV를 비교한다면 LEB에 CSA를 도핑한 전극의 산화·환원 피크전류가 더 가역적이며 피크전류의 크기도 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 MacDiarmid가 제안한 lucoemeraldine base의 도핑메카니즘에 따르면 LEB/CSA 전극 matrix에서 도핑 되지 않은 LEB의 전기 화학적 산화로 인하여 전도성을 띠는 salt 형태로 전환되어 전도도가 EB/CSA전극보다 증가하여 나타난 결과라 생각되어진다.^{5,9)}

3.3. 전하전달저항 및 이중층 용량 변화

혼합 용매의 *m*-cresol 부피비 변화에 따라 EB/CSA와 LEB/CSA 전극의 용액저항, 전하전달저항 및 이중층 용량 변화를 교류 임피던스법에 의하여 측정하였다.

전극/용액 계면에서의 산화·환원반응은 구동력이 되는 전극 전위에 비선형적이지만 작은진폭(5 mV)의 전위섭동에서는 선형 시스템으로 취급할 수 있다. 이러한 전극/용액 계면에서의 전기 이중층의 충전, 전기이중층에서 일어나는 전하이동, 용액 별크와 물질이동등으로부터 이루어진 전극과정을 전기적 회로와 연결하여 해석할 수 있는 유효한 것이 교류임피던스 법이다. Fig. 5와 Fig. 6에 혼합용매의 부피비를 변화하여 제조한 EB/CSA와 LEB/CSA 전극의 Cole-Cole plot을 나타내었다. 두 전극 모두 이상적인 Randles 등가회로와 유사한 거동을 보이고 있다. 혼합 용매의 *m*-cresol 부피비가 증가할수록 고주파수에서 나타나는 원호가 뚜렷하고 작아지는 것을 알 수 있다.

Table 1에는 EB/CSA와 LEB/CSA 전극의 교류임피던스 값을 Randle의 등가회로에 적용한 CNLS(Complex Nonlinear Least Squares) 도식 값을 나타내었다. 혼합용매의 부피비 변화에 따라 제조된 EB/CSA 전극의 용액저항은 각각 164.9 Ω 122.3 Ω으로 거의 일정하며 LEB/CSA 전극의 용액저항 역시 40.7 Ω로 거의 같은 값을 알 수 있다. 또한 전기이중층 용량도 혼합용매의 부피비에 따라 일정한 값을 유지하였다.

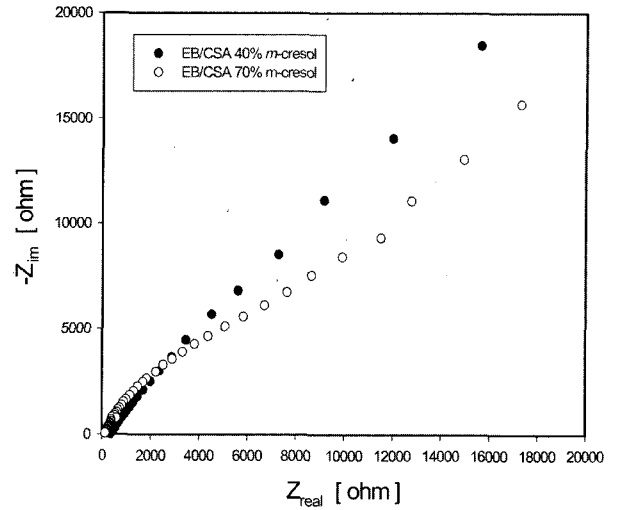


Fig. 5. Cole-Cole plots for EB/CSA with various *m*-cresol ratio.

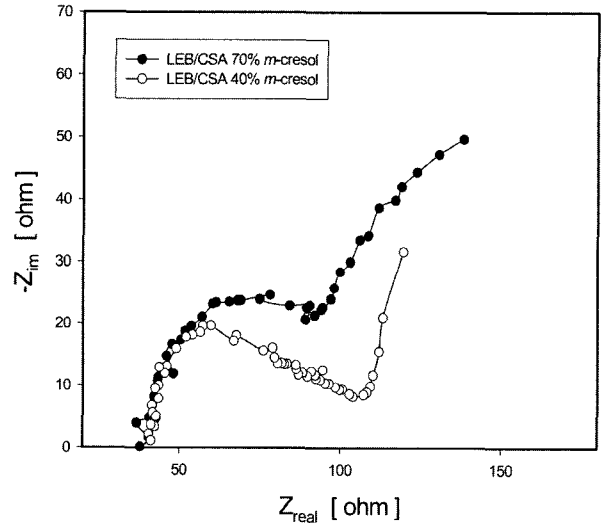


Fig. 6. Cole-Cole plots for LEB/CSA with various *m*-cresol ratio.

Table 1. Value of parameters of Randles equivalent circuit obtained from the impedance analysis.

	Vol. % of <i>m</i> -cresol in Chloroform	Solution Resistance	Charge Transfer Resistance	Double Layer Capacitance
		Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cdl (μF)
EB/CSA	40	164.9	403.1	2.184
	70	122.3	262.2	0.048
LEB/CSA	40	40.74	58.27	28.78
	70	40.72	41.8	16.17

CSA 도핑된 EB/CSA, LEB/CSA 두 전극을 비교하면 LEB/CSA 전극이 EB/CSA 전극보다 전하전달 저항이 1승 정도 작은 값을 보여준다. 이것은 CV의 결과와 마찬가지로 전극에서 도핑 되지 않은 LEB가 전기화학적 산화 과정을 거치면서 도핑된 상태로 바뀌어 전도도가 상승한 결과라 사료된다.

4. 결 론

폴리아닐린의 두종류 EB 및 LEB에 CSA를 *m*-cresol과 chloroform 혼합용매에서 도핑시켜 필름을 제조한 전극을 전기 화학적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. 폴리아닐린 EB 및 LEB에 CSA를 도핑한 경우 모두 *m*-cresol의 부피비가 증가할 수록 2차 도핑의 효과에 의해 전도도가 증가하였다. 또한 제조된 전극의 CV 결과 EB/CSA 전극보다는 LEB/CSA 전극이 더 가역적인 산화·환원 특성이 나타났으며, 피크 전류의 값도 컸다. 제조된 전극의 임피던스 측정 결과 EB/CSA 전극은 용액저항, 이중층 용량 및 전하 전달 저항은 *m*-cresol의 부피비가 증가할 수록 감소하는 경향을 보였고, LEB/CSA의 경우는 용액저항, 이중층 용량 및 전하 전달 저항이 일정하며 EB/CSA 보다 적은 감소를 보였다.

참고문헌

1. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85(1995).
2. E. S. Matveeva and M. J. Gonzalez-Tejera, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1213 (2000).
3. 松永 孜, *The Chemical Society of Japan*, **1**, 1 (1990).
4. J. I. Kroschwitz, *Electrical and Electronic Properties of Polymer*, John Wiley & Son, New York, (1988).
5. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang and A. F. Richter, *Synth. Met.*, **18**, 285 (1987).
6. H. Okamoto, Y. Ando and T. Kotaka, *Synth. Met.*, **7**, Vol. 96, (1998).
7. A. G. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang, and B. D. Humphrey, *Synth. Met.*, **18**, 393 (1987).
8. X. Wei and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **74**, 123 (1995).
9. A. G. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang, and B. D. Humphrey, *Synth. Met.*, **18**, 393 (1987).
10. H. Tsutsumi, M. Araki, K. Onimura, and T. Oishi, *Synth. Met.*, **97**, 53 (1998).
11. K. C. Kim, J. H. Park, J. H. Im, H. S. Han, and Y. I. Joe, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 460 (1998).
12. 逢坂哲彌, *DENKI KAGAKU*, **58**, 369 (1990).
13. J. M. Ko and I. J. Chung, *Synth. Met.*, **68**, 233 (19958).