

가상 n형 폴리아닐린의 제조 및 전기화학적 특성평가

최 선 용 · 정 건 용 · 김 래 현[†]

서울산업대학교 화학공학과
(2003년 8월 1일 접수, 2003년 9월 17일 채택)

Preparation of pseudo n-type Polyaniline and Evaluation of Electrochemical Properties

Sun Yong Choi, Kun Yong Chung, and Lae Hyun Kim[†]

Department of Chemical Engineering Seoul National University of Technology 172, Kongneung-dong Nowon-gu, Seoul, Korea.
(Received August 1, 2003, Accepted September 17, 2003)

요 약: 폴리아닐린(polyaniline, PANI)과 도판트인 camphorsulfonic acid(CSA), dodecyl benzene sulfonic acid(DBSA)와 의 몰 비 변화에 따라 가상 n형 PANI를 제조하였다. FT-IR 측정으로부터 도핑유무를 확인하였고, indium thin oxide(ITO)에 코팅하여 제조한 전극에 대해, 순환전압전류법과 교류임피던스법을 이용하여 도판트의 영향을 조사하였다. FT-IR과 순환전압전류법으로부터, 제조된 전극이 양이온의 도핑-탈도핑이 일어나는 가상 n형의 특성을 가짐을 확인하였다. 순환전압전류법에서 산화-환원 피크전류값은 PANI/DBSA에 비하여 PANI/CSA가 약 5 배정도 더 큰 결과를 보였다. 교류임피던스법으로부터, 두 전극 모두 이상적인 Randles의 등가회로와 유사한 거동을 보였다. 전하이동저항은 PANI/CSA에서 1.14~1.09 kΩ으로 거의 일정한 값을 보였고, PANI/DBSA는 DBSA 몰 비 증가에 따라 27.73~8.37 kΩ으로 감소하여 나타났다. 이중층용량 또한 PANI/CSA는 13.47~14.59 μF으로 거의 일정하였으나, PANI/DBSA는 DBSA 몰 비 증가에 따라 0.49~1.20 μF으로 증가를 보였다. 결과적으로 PANI/CSA의 전기적 특성이 더 좋았으나, 도판트의 몰 비 증가에 따른 특성은 PANI/CSA 전극은 거의 일정하였고, PANI/DBSA 전극은 전기적 활성이 좋아짐을 알 수 있었다.

Abstract: The pseudo n-type polyaniline was prepared by doping of camphorsulfonic acid(CSA) and dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA) as the dopants in solvent of N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP). The dopants in polymer structure was qualitatively analyzed using FT-IR. The influence on electrochemical properties with dopant concentration of PANI film were investigated. The electrochemical characteristics of the n-type PANI electrode that coated on ITO were evaluated by cyclic voltammetry(CV) and AC impedance method. The prepared PANI were confirmed as n-type PANI from FT-IR and CV. The charge transfer resistance of film on PANI/CSA electrode were measured as 1.14~1.09 kΩ by AC impedance. The charge transfer resistance of PANI/DBSA electrode decreased with increasing the mole ratio of DBSA as 27.73~8.37 kΩ. The double layer capacitance of PANI/CSA electrode was showed almost constant value as 13.47~14.59 μF and that of PANI/DBSA electrode increased with increasing mole ratio of DBSA from 0.49 to 1.20 μF.

Keywords: conducting polymer, polyaniline, dopant, cyclic voltammetry, a.c. impedance

1. 서 론

H. Shirakawa[1] 등에 의해 합성된 폴리아세틸렌 필름에 할로젠 원소들을 도핑시킨 결과 금속의 전기전도도에 가까운 높은 값을 보였고, 물리적 특성이 금속성을 갖고 있는 것으로 나타나 도핑에 의해 반도체-도체

의 상전이 현상이 일어남을 발견하였다. 그 결과 대부분 부도체 혹은 반도체적인 특성을 보이던 유기고분자 물질들 가운데 도핑에 의해 금속성을 띠는 물질이 존재할 수 있다는 획기적인 전기가 만들어졌다. 1977년 iodine이 도핑된 폴리아세틸렌의 전기전도도가 10³S/cm로 금속에 버금간다는 사실이 밝혀진 이후[2,3], 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 폴리피롤 등의 다양한 전도성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러

[†]주저자(e-mail : lhkim@snut.ac.kr)

나, 산화-환원상태가 화학적으로 불안정하고, 기계적 물성이 좋지 않으며, 사슬을 따라 비편재화된 π 전자사이의 Van der Waals 상호작용으로 인해 분자간 인력이 강하여 불용이여 가공이 어렵다는 단점을 지니고 있다. Heeger 등은 유기산인 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)나 camphorsulfonic acid(CSA)등을 혼입제로 사용하면 분자간 인력이 줄어들어 도핑된 착체가 전기 전도도는 그대로 유지하면서도 유기용매에 용해될 수 있음을 보고하였다[4-6].

전도성 고분자 중 PANI은 공기 중에서 안정하고, 가벼우며, 상온에서 높은 전도도를 갖는 특성을 가지며 기능성 도판트에 의해 일반 유기용매에 대한 용해도와 전기전도도가 증가되는 특성이 발견된 후, 전기, 전자 대체재료에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 산화상태에서 안정성이 크기 때문에 자기방전이 작고 리튬이온의 도핑이 일어나지 않아 과방전에 의한 손상이 없다. 폴리피롤의 경우 도핑레벨이 20~30%이지만 PANI은 80~100%로 알려져 있어 리튬 이차전지의 정극(cathode)물질로서의 응용가능성을 가지고 있다. PANI 전극은 결합된 도판트의 물리적 크기에 의존하여 음이온 또는 양이온 도핑-탈도핑 성질을 나타낸다. 일반적으로 Li/p형 폴리머전지는 전압은 높지만 충방전시 전해액 농도변화에 의해 비교적 많은 전해액을 필요로 하는데 비하여, Li/n형은 전압은 낮지만 전해액 농도가 일정하여 전해액이 많이 필요로 하지 않는다. 따라서 n형 폴리머는 무기계 intercalation 화합물과 비슷하게 전해액이 작은 이점이 있으나 가역성 및 안정성이 나빠져 한정된 전도성 고분자에서 일어나는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하는 방법으로 polyanion (PA⁻)을 도판트로 사용하여 전도성 고분자에 도핑하면 음이온의 도핑-탈도핑이 양이온의 도핑-탈도핑으로 변화하여, p형 전도성 고분자가 가상적인 n형 전도성 고분자의 redox반응을 수행하게 된다[7].

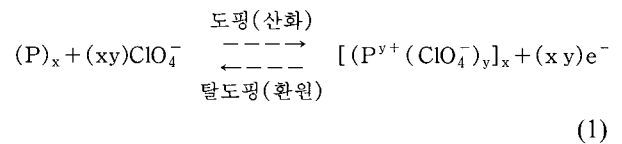
본 연구에서는 PANI에 기능성 도판트인 CSA와 PA⁻으로 DBSA를 도핑하여 ITO(indium thin oxide) 전극에 캐스팅하여 가상적인 n형 특성을 갖는 전극을 제조하고, 제조된 전극의 산화-환원 과정에서의 도핑-탈도핑 특성과 전기화학적 특성을 순환전압전류법과 교류 임피던스법을 통하여 해석하고자 하였다. 또한 도핑유무의 확인과 기초 특성을 조사하기 위하여 FT-IR과 UV/VIS를 사용하여 분석하였다.

2. 이론적 배경

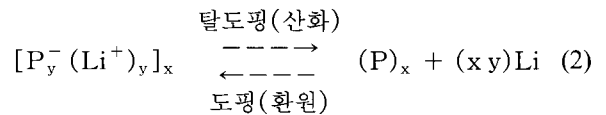
2.1. 폴리아닐린 전극의 도핑-탈도핑 과정

전자받개(산화제)나 전자주개(환원제)는 polyconjugated 중합체와 반응하여 전도성이 크게 증가된 물질을 만드는데 이러한 반응을 도핑이라 한다. 구조적으로 도핑된 조성은 이온성 화합물이며 따라서 도핑과정은 일종의 산화-환원 반응이다. 전도성 고분자가 전극으로 응용되는 것은 redox(도핑-탈도핑)과정이 전기화학적으로 나타난다는 사실에 그 기본 원리를 갖는다. 이 과정으로 산화-환원 과정을 반복할 수 있고, 충방전이차전지에서 가역전극으로 거동한다. 이론적으로는 음극, 양극 모두에 쓰일 수 있으나 전지응용에서는 대부분 양극재료로 쓰이고 있다[8].

Polyconjugated 유기고분자는 π 전자의 비편재화에 의해 에너지띠가 형성되며 band gap 에너지는 conjugated의 증가에 따라 감소하게 된다. 이와 같은 고분자를 산화제로 산화시키면 고분자 주사슬에 비편재화된 양전하를 형성하게 되며 이를 p-도핑이라 부르고, 환원제로 환원시키면 비편재화된 음전하가 형성되어 n-도핑이라 부른다[9]. p형 도핑의 전도성 고분자(P)의 산화-환원과정은 전해질을 LiClO₄로 사용하였을 때 다음과 같은 산화-환원 반응으로 진행된다.



n형 도핑의 경우는 다음과 같다.



서론에서 언급한 바와 같은 n형 고분자의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 도판트로 PA⁻을 전도성 고분자에 도핑하면, Fig. 1에서와 같이 음이온의 도핑-탈도핑이 양이온의 도핑-탈도핑으로 변화하여 p형 전도성 고분자가 가상적인 n형 전도성 고분자의 redox반응을 수행하게 된다. PA⁻의 도입에 의한 리튬이온의 도핑-탈도핑은 다음과 같이 된다.

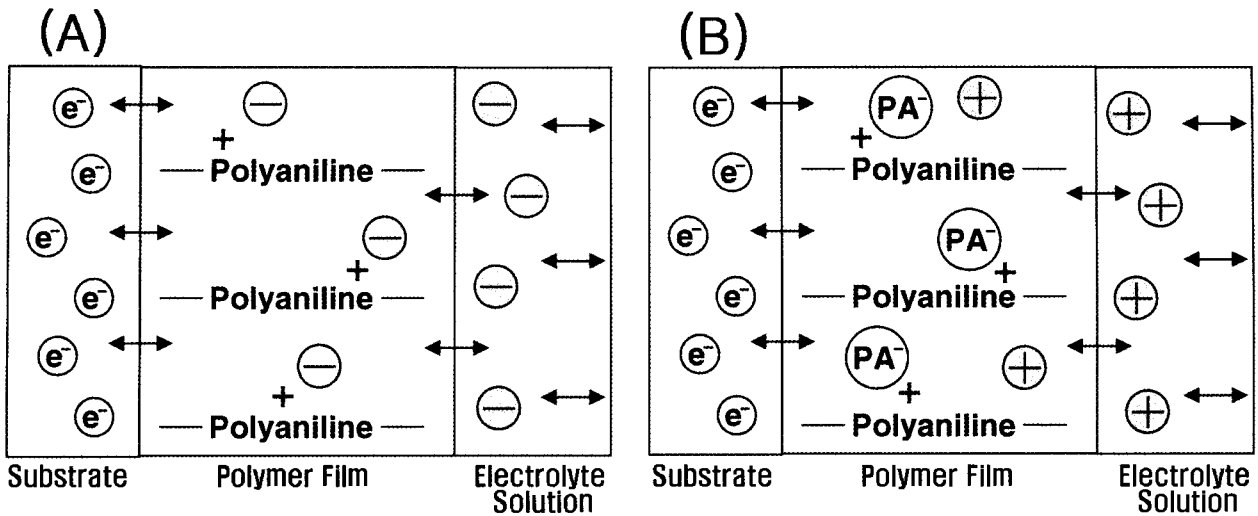
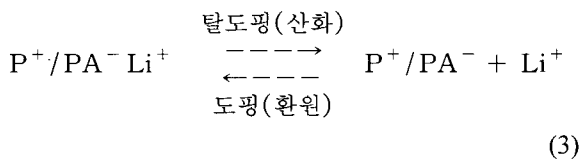


Fig. 1. Schematic of electrochemical doping process of polyaniline film electrode. (A) p-type (B) n-type (⊖:anion, ⊕:cation, e⁻:electron, PA⁻:polyanion)



이처럼 PA⁻의 도입은 n형 고분자 전극과 같은 반응인 양이온 도핑-탈도핑이 관찰되어 이차전지의 전해액을 소량 사용하는 이점과 작은 농도의 전해질을 사용에 의한 전극의 분극현상을 줄일 수 있고, 경량, 유연성 있는 고에너지 밀도의 고분자 리튬 이차전지의 제작이 가능할 것이다[7].

2.2. 전기화학적 특성평가

2.2.1. 순환전압전류법

순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 전기화학적 측정의 기초조사를 위한 좋은 방법일 뿐 아니라 산화-환원 반응구조의 규명이나 고분자의 성장에 대한 여러 자료를 얻을 수 있는 유용한 실험기법이다. CV로부터 정보를 얻기 위해서는 전위주사속도를 충분히 낮게 해야한다. 전위주사속도가 높다면 전극반응은 확산의 영향을 크게 받고, 충분한 산화 환원 전류가 흐르지 않으며 또한 피크전위가 shift 된다

전위주사속도를 변화시킨 CV로부터 전극반응의 율속단계를 추론할 수 있다. 일반적으로 주사속도가 크면 전류치는 증가하고 피크는 shift된다. CV에서 확산이 율속이 되는 계 즉, 전하이동이 빠른 계에서 피크

전류는 전위 주사속도 $v^{1/2}$ 에 비례하고, 전하이동반응이 율속인 계에서는 v 에 비례한다. 전극상의 고분자의 산화-환원 거동이 금속전극상과 유사한 불균일 반응이라 가정하면 이 관계를 이용하여 피크전류와 주사속도의 양대수 그래프로 나타내어 이 직선의 기울기로부터 ν 의 지수 X를 구할 수 있다. 이 X는 0.5 에서 1 사이의 값을 나타내며 전극반응속도에 관한 이온의 확산영향을 반정량적으로 추정할 수 있다[9-11].

2.2.2. 교류임피던스법

전극반응의 교류응답을 측정하는 교류임피던스법은 인가 주파수를 변화시켜 반응의 소과정을 분리할 수 있어 정밀성이 높은 비정상법의 하나로서 반응속도가 빠른 계의 해석에 유효하므로 전극반응이나 전지특성 평가에 유용한 방법이다[7]. 교류임피던스 측정법은 전기화학적 셀에 일정한 전류 하에 작은 교류전원을 중첩시킴으로서 생기는 전류의 측정으로부터 계산되는데, 주어진 교류전원의 셀에서 같은 진폭과 위상각을 가지고 전류가 흐르는 저항과 축전기의 등가회로에 의한 성분으로 표시할 수 있다.

임피던스 측정결과는 복소 임피던스를 복소 평면상에 그린 Cole-Cole plot을 이용한다. 결과의 해석은 전극과 용액 계면의 모델을 전기회로 모델로 표시한 등가회로를 이용할 수 있다. Fig. 2에 일반적인 Randles 등가회로와 이 임피던스 응답의 Cole-Cole plot의 거동을 나타내었다. Cole-Cole plot은 복소 평면의 4사분면

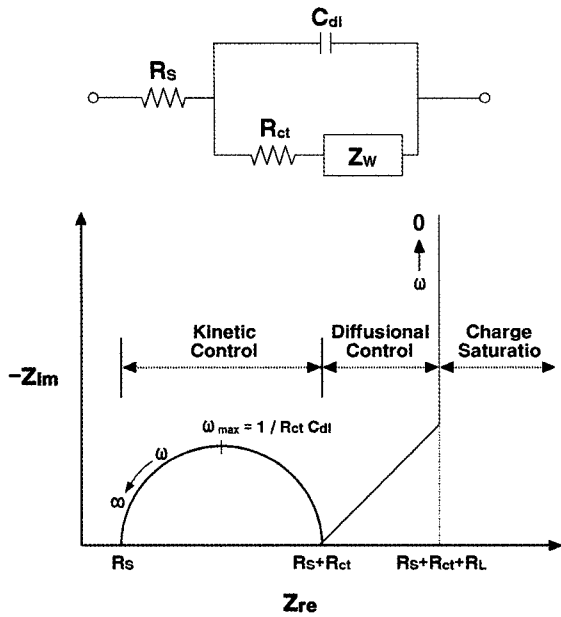


Fig. 2. The Randles equivalent circuit for the ac response of an electrochemical system and the schematic Cole-Cole plot of the system.

에 나타낸다. 고주파수 쪽에는 R_{ct} 와 C_{dl} 의 병렬회로에 해당하는 반원이 나타나고, 이 직경은 R_{ct} 에 해당된다. 전하이동저항 R_{ct} 는 반응이 쉬운가를 나타내는 속도론적변수이고, R_{ct} 의 값이 작으면 전하이동 반응의 과전압이 작음을 의미한다.

저주파수 측에서는 확산이 지배적인 영역이 나타난다. 반무한 확산으로 근사하는 영역에서 Cole-Cole plot은 기울기가 45°인 직선이 되고, 결국 주파수가 낮아지게 되면 용액의 대류의 영향에 의한 확산층의 두

께가 한정적이 되는 한계 확산영역에서는 횡축에 수직인 직선이 된다[9-12].

3. 실험

전체적인 실험의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 실험은 PANI에 CSA와 DBSA를 용매인 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)하에서 각각 다른 몰비로 도핑시켜 제조된 용액과 필름의 기초 특성평가와 캐스팅에 의해 제조된 PANI/ITO 전극에 대한 전기화학적 특성평가를 수행하였다.

3.1. 시약

본 실험에 사용한 PANI (emeraldine base, Aldrich Co.)은 더 이상 정제 없이 사용하였다. 도판트로는 CSA (FW=232.30, Aldrich Co.)와 DBSA (FW=348.48, Aldrich Co.)를 사용하였으며, 용매는 NMP (Tedia Co.)를 사용하였다. 순환전압전류법 및 교류임피던스 측정을 위한 전해질용액은 $LiClO_4$ (MW=106.39, ACROS Co.)를 propylene carbonate (Junsei, GR, PC)에 0.1 M의 농도로 제조하여 사용하였다.

3.2. 폴리아닐린 용액의 제조

PANI 용액의 제조는 PANI에 대하여 도판트인 CSA와 DBSA를 각각 2:1, 1:1, 1:2의 몰 비로 상온에서 각각 NMP 5 mL에 1시간 동안 자석 교반기로 용해시킨 후, 두 용액을 섞어 상온 24시간동안 교반하여 도핑된 PANI 용액을 제조하였다.

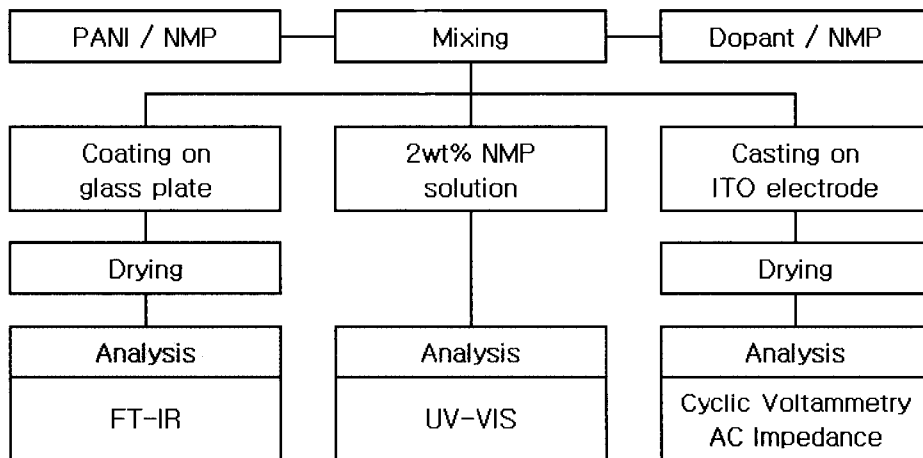


Fig. 3. Schematic of experiment method.

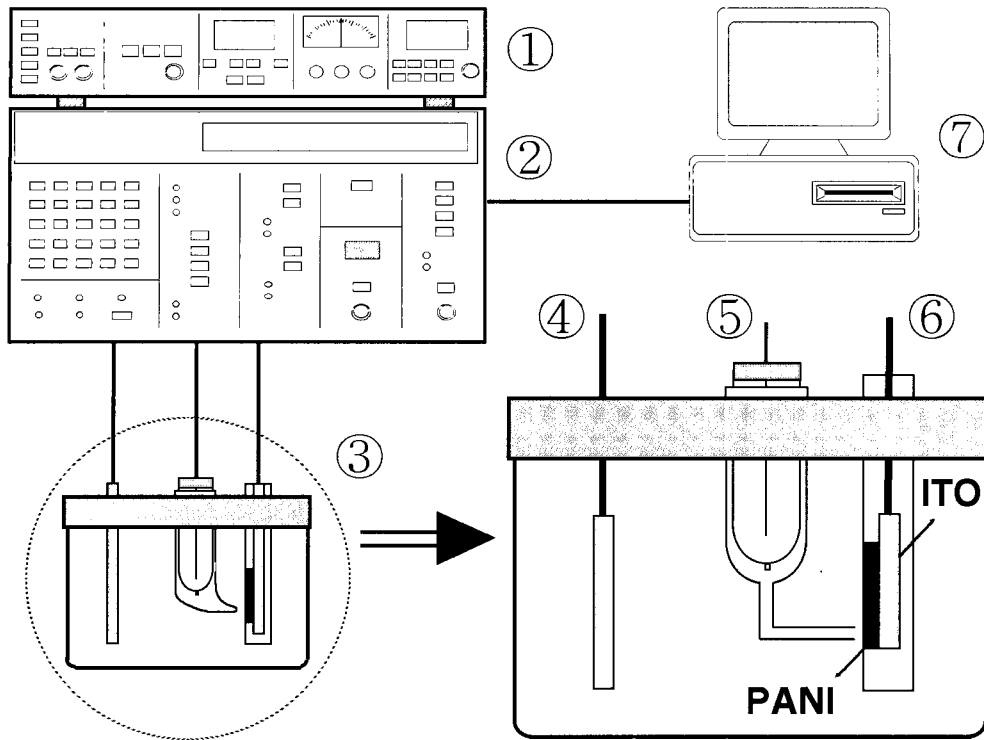


Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus. ① Lock-in amplifier, ② Potentiostat/Galvanostat, ③ 3-electrode cell, ④ counter electrode, ⑤ reference electrode (SCE), ⑥ working electrode, ⑦ personal computer.

3.3. 기초 특성평가 (FT-IR / UV-VIS)

도판트의 도핑여부를 확인하기 위해 FT/IR-620 (Jasco, Japan)을 사용하여 파수(wave number) 범위 4000~400 cm^{-1} 에서 FT-IR 분석을 수행하였다. 분석용 필름은 제조된 PANI 용액을 유리판에 일정량을 붓고 70°C, 1 mbar에서 진공 건조하여 제조하였다.

제조된 PANI 용액의 특성피크를 확인하기 위해 V-560(Jasco, Japan)을 사용하여 파장(wavelength)범위 200~900 nm에서 측정하였으며, UV-VIS spectra 측정용 용액은 제조된 PANI 용액을 용매인 NMP로 2 wt%의 희석용액을 제조하여 사용하였다.

3.4. 전기화학적 특성평가

3.4.1. 작업전극의 제작

작업전극은 제조된 PANI 용액을 1.5×1.5 cm^2 크기의 ITO전극에 일정량을 떨어뜨려 70°C, 1 mbar에서 진공 건조하여 제조하였으며, 제조된 PANI 필름의 두께는 80 (± 10) μm 이었다. ITO 전극에 존재하는 유기불순물의 제거를 위하여 KOH/isopropanol 포화용액 내에 1 시간동안 방치한 후, 18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ 이상의 비저

항을 갖는 3차 증류수로 세척한 후, 90°C에서 2시간 동안 건조하여 사용하였다.

3.4.2. 전해질 용액

CV와 교류임피던스 측정에 사용된 전해질 용액은 제조된 PANI 전극이 산화-환원 반응시 물분자에 의한 가수분해됨을 방지하기 위하여 0.1 M LiClO_4/PC 의 비수계 전해질 용액을 제조하여 사용하였다.

3.4.3. 순환전압전류법 및 교류임피던스 측정

교류임피던스와 CV 측정을 위한 장치를 Fig. 4에 나타내었다. 실험은 Fig. 4와 같이 3-전극 셀을 사용하여 상대전극은 양쪽이 열린 3×3 cm^2 의 백금판으로 하였으며 0.1 μm 의 산화알루미늄 페이퍼로 연마하여 사용하였다. 작업전극은 도핑된 PANI이 1.5×1.5 cm^2 로 피복된 ITO 전극을 사용하였다. 또한 포화 카로멜 기준전극을 사용하여 작업전극 근처에 Luggin capillary를 설치하여 용액저항을 최소화 하고자 하였다.

CV는 Potentiostat/Galvanostat (Model 273A, EG&G)를 사용하여 doped-PANI/ITO 전극에 대하여 초기전위

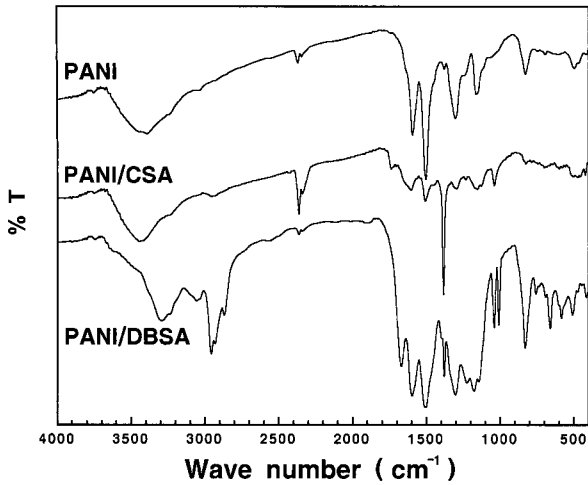


Fig. 5. FT-IR spectra of PANI and doped PANI in NMP.

를 1.2 V, 반전전위를 -0.6 V로 설정하고 전위주사속도를 각각 5, 10, 30, 50, 70, 100 mV sec⁻¹로 설정하여 산화-환원 특성을 알아보았다.

교류임피던스 측정 실험은 Lock-in amplifier(Model 5210, EG&G)를 273A와 연결하여, 교류전위 크기는 5 mV, 직류 전위는 개회로 전위(open circuit voltage)에서, 주파수 범위는 100 kHz~8.85 mHz로 설정하여, 용액저항, 전하이동저항, 전기이중층용량 등의 전기화학계를 구성하는 매개변수들을 측정, 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 기초 특성평가

4.1.1. FT-IR

Fig. 5에는 CSA와 DBSA로 도핑된 PANI 필름의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 측정에 사용된 필름은 PANI와 도판트인 CSA와 DBSA의 몰 비가 각각 1:2인 doped-PANI 필름을 사용하여 측정하였다.

3400 cm⁻¹ 부근의 피크는 -N-H의 신축진동에 의한 것이다. 1600 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹의 두 피크는 방향족 고리(aromatic ring)의 C=C 신축진동에 의한 것으로 보여진다. 1500 cm⁻¹의 신축진동 피크가 1600 cm⁻¹의 피크보다 크게 나타나는 것으로 보아 벤젠형 고리수가 퀴논형 고리수보다 더 많음을 추측해 볼 수 있다. PANI의 스펙트럼에서는 관찰되지 않은 S=O의 비대칭 신축진동 피크(asym. -1350 cm⁻¹)와 대칭 신축진동 피크(symm. -1150 cm⁻¹)가 PANI/CSA와 PANI/DBSA의

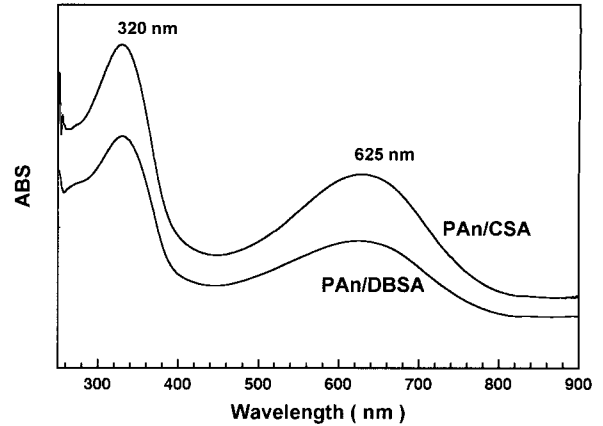


Fig. 6. UV-vis spectra for PANI/CSA and PANI/DBSA with mole ratio of 0.5 in NMP.

피크에서는 확인할 수 있었다. 이는 CSA 및 DBSA에 포함된 술폰산기의 존재여부를 확인해 주는 결과로서, PANI에 도판트의 도핑이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

4.1.2. UV-VIS

Fig. 6은 각각 CSA와 DBSA로 도핑된 PANI 용액의 광학적 특성을 알아보기 위해 측정한 UV 스펙트럼을 나타내었다. 측정에 사용된 용액은 PANI와 도판트인 CSA와 DBSA의 몰 비가 각각 1:2인 용액을 NMP로 2 wt%로 희석하여 사용하였다.

320 nm에 중심을 둔 전이는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이(band gap transfer)에 기인하며 이것은 PANI 중 emeraldine base에서의 벤젠형 고리에 대한 퀴논형 고리의 상대적 비율이 3:1이므로 결국 퀴논형 고리에 대한 편재된 전자의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당되는 더 높은 에너지의 흡수는 그리 강하지 않고 벤젠형 고리에 대한 전자의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이와 겹쳐진 넓은 띠를 나타낸다. 625 nm에 중심을 둔 전이는 분자엑시톤(molecular exciton)으로 불리어지는 편재된 3개의 고리전하 전이띠(localized three ring charge transfer)의 특징적인 피크이다. 분자엑시톤은 두 개의 인접된 벤젠형 고리로부터 전자가 결핍된 퀴논형고리로의 부분적인 전하전달에 의해 광분해적으로 생성된다. 이 전자는 두 개의 인접한 환원된 단위들에 둘러 쌓인 하나의 산화된 단위와 구조적으로 일치하는데 이는 전자가 풍부한 벤젠형고리로부터 전자의 반을 사이에 끼어 있는 전자가 결핍된 퀴논형 고리로 제공하여 음전하로 하전된 퀴논형고리를 생성함에 해당한다. 즉, 320 nm 부근에 나타나는 피크는

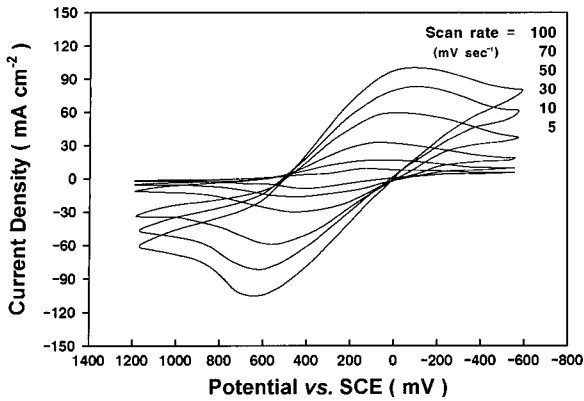


Fig. 7. Cyclic voltammograms with the variation of scan rate. (0.1 M LiClO₄/PC, mole ratio PANI/CSA = 0.5).

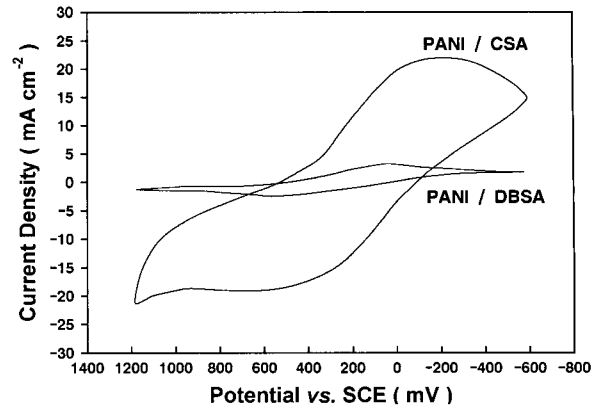


Fig. 9. Cyclic voltammograms with the variation of dopant in scan rate = 50 mV/s.

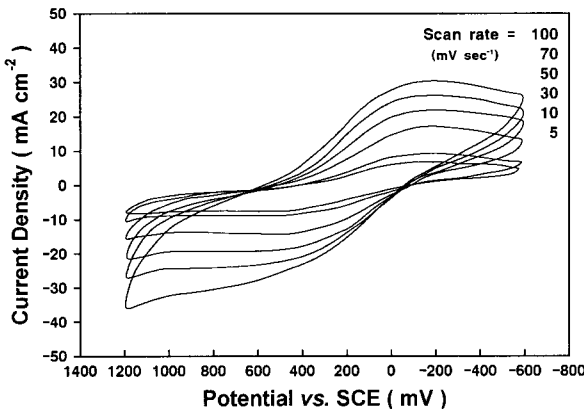


Fig. 8. Cyclic voltammograms with the variation of scan rate (0.1 M LiClO₄/PC, mole ratio PANI/DBSA = 0.5).

0.5의 몰 비로 제조한 두 전극의 CV를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 PANI/CSA 전극의 환원전위는 주사속도 증가에 따라 약 90~-70 mV에서 나타났고, 산화전위는 주사속도 증가에 따라 420~600 mV로 shift 되어 나타났다. Fig. 8의 PANI/DBSA 전극의 환원전위는 약 -130 mV에서, 산화전위는 약 420 mV에서 나타났다.

Fig. 9는 50 mV/s의 전위주사속도에 대한 PANI/CSA 전극과 PANI/DBSA 전극의 CV를 나타낸 것이다. PANI에 DBSA를 도핑한 경우의 산화-환원전위의 피크전류 크기가 CSA가 도핑된 전극에 비해 약 5배정도 작게 나타났다. 일반적으로 전기화학적 특성이 좋은 전극일수록 산화-환원피크전류가 더 크게 나타나며, 이는 분자크기가 CSA에 비해 상대적으로 큰 도판트인 DBSA가 PANI 내에 도핑되기가 더 어렵기 때문에 PANI/CSA 전극에 비해 PANI/DBSA 전극의 산화-환원피크가 더 작게 나타나는 것으로 생각된다[12]. 또한 가역적인 CV에서는 순환전위 변화에 따라 피크 전류값이 증가하다가 급격히 감소하는 현상을 보이는데, 이는 고분자 전극표면에서 반응하는 이온의 급격한 감소로 인한 확산층의 확대에 나타나는 현상이며, Fig. 7과 Fig. 8에서 보는바와 마찬가지로 PANI/CSA 전극의 산화-환원 피크에 비해 PANI/DBSA 전극의 완만한 피크감소 결과는 앞에 설명되어진 것과 마찬가지로 PANI 내로 DBSA의 분산이 PANI/CSA 전극에 비해 원활히 이루어지지 않아 나타나는 현상으로 보여지며, 이러한 결과는 이후의 교류임피던스 측정에서 PANI/DBSA 전극의 전하이동저항의 10¹ 정도 증가되어 나타난 결과로서 재확인하였다.

Fig. 10은 제조된 PANI/CSA 전극과 PANI/DBSA

PANI의 퀴논형 및 벤젠형고리에 의해 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이를 나타내고, 625 nm에서 나타나는 피크는 국부적인 벤젠형-퀴논형-벤젠형 고리서의 전하이동에 의한 피크이다.

4.2. 전기화학적 특성평가

4.2.1. 순환전압전류법

PANI과 도판트와의 몰 비 변화에 따라 제조된 PANI/CSA 전극과 PANI/DBSA 전극의 전기화학적 산화-환원 특성을 알아보기 위하여 CV를 측정하였다. 초기전위를 1.2 V, 반전전위를 -0.6 V로 설정하고, 전위 주사속도는 확산의 영향을 상대적으로 덜 받는 5~100 mV/s 범위 내에서 수행하였으며, 0.1M LiClO₄/PC의 전해질 용액을 사용하여 측정하였다. 1.2 V에서 -0.6 V로 주사할 때 환원 과정이 일어나며, 반대로 +전위방향으로 주사될 때 산화과정이 일어난다.

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 PANI/CSA와 PANI/DBSA를

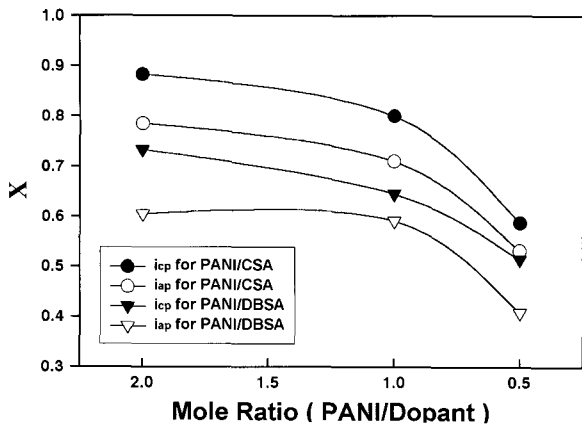


Fig. 10. Correlation between X(slope from $\log i_p$ vs. $\log v$) and mole ratio of PANI/dopant. (○,▽) Anodic peak current and (●,▼) cathodic peak current.

전극에 대하여 도판트의 몰 비 변화에 대한 각각의 산화-환원전류 피크와 전위주사속도의 양대수 그래프의 기울기인 X 값을 도시한 것이다. X=1과 X=0.5는 각각 전하이동율속과 확산율속에 해당한다. 산화과정의 X 값이 환원과정의 X 값보다 높다면, 이온은 산화과정에서 고분자 matrix로의 침투가 일어나며, 이 반대일 경우에는 환원과정에서 고분자 matrix로의 이온의 침투가 일어나고 있음을 의미한다.

Fig. 10에서 보는바와 마찬가지로 PANI/CSA 전극과 PANI/DBSA 전극 모두 환원과정의 X 값이 산화과정의 X 값보다 높아 환원과정이 산화과정에 비해 전하이동율속에 더 근접하였다. 이 결과로부터 전하이동율속에 더 근접한 환원과정에서 전해질 용액의 이온이 고분자 matrix로 침투하고 있음을 간접적으로 확인할 수 있다. 이는 PANI 전극으로 ClO_4^- 이온의 도핑-탈도핑 과정이 일어나는 것이 아닌, Fig. 2E와 F의 구조를 갖는 도핑된 두 도판트에 존재하는 술폰산기(SO_3^-)에 Li^+ 이온의 선택적인 도핑-탈도핑 과정이 일어난다는 사실을 뒷받침하는 것이다. 또한 대부분의 PANI 전극의 CV 그래프에서는 두 개의 산화-환원 피크가 나타나지만 본 연구에서는 각각 하나의 산화-환원 피크 나타나는 것을 통해서도, 선택적인 Li^+ 이온 도핑-탈도핑을 확인할 수 있었으며, 본 실험을 통해 제조된 전극이 가상적인 n형의 고분자 전극임을 확인하였다.

Fig. 11과 Fig. 12는 각각 50 mV/s의 전위주사속도에 대한 PANI/CSA 전극과 PANI/DBSA 전극의 몰 비 변화에 따른 CV를 나타낸 것이다. Fig. 11의 PANI/CSA 전극은 몰 비 증가에 따라 산화-환원피크의 크기

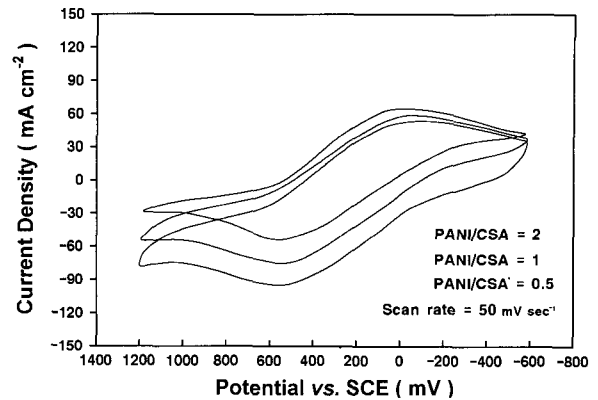


Fig. 11. Cyclic voltammograms of PANI/CSA with the variation of mole ratio in scan rate = 50 mV/s.

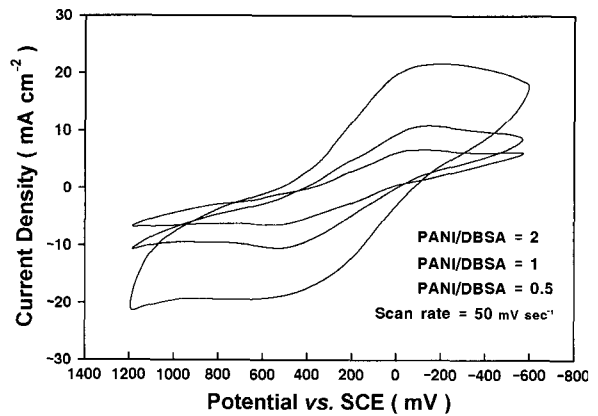


Fig. 12. Cyclic voltammograms of PANI/DBSA with the variation of mole ratio in scan rate = 50 mV/s.

가 크게 변하지 않은 반면에, Fig. 12의 PANI/DBSA 전극의 산화-환원피크는 몰 비의 증가에 따라 증가함을 볼 수 있다. 이는 DBSA의 분자크기에 의해 도핑이 어려워 PANI/CSA 전극에 비해 피크전류는 낮지만, PANI/DBSA 전극에 대해서만 생각해보면, CSA에 비해 거대 유기산인 DBSA의 몰 비 증가에 따라 기공도의 증가로 인해 산화-환원반응의 활성점이 증가하여 나타나는 현상으로 사료되며, 이는 이후의 교류임피던스 측정 결과로부터 얻어진 도판트의 몰 비 변화에 따른 전하이동저항과 이중층 용량의 변화에서도 재확인되었다.

4.2.2. 교류임피던스법

도판트의 몰 비 변화에 따라 제조된 PANI/CSA와 PANI/DBSA 전극의 용액저항, 전하이동저항 및 이중층용량 변화를 교류임피던스법에 의하여 측정, 계산하

Table 1. Value of Electrochemical Parameters Obtained from the Impedance Analysis.

	mole ratio	solution resistance	charge transfer resistance	double layer capacitance
		$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$C_{dl}(\mu F)$
PANI/CSA	2	74.5	1136.5	14.4231
	1	75.3	1128.7	13.4679
	0.5	96.4	1090.6	14.5938
PANI/DBSA	2	89.6	27731.4	0.4890
	1	147.3	12957.7	0.5074
	0.5	129.4	8371.6	1.1996

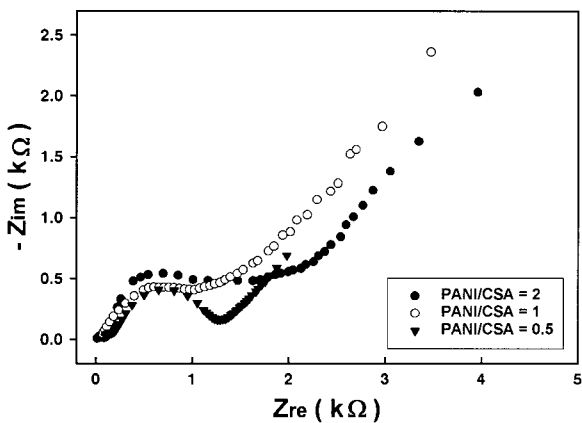


Fig. 13. Cole-Cole plots for PANI/CSA with various mole ratio.

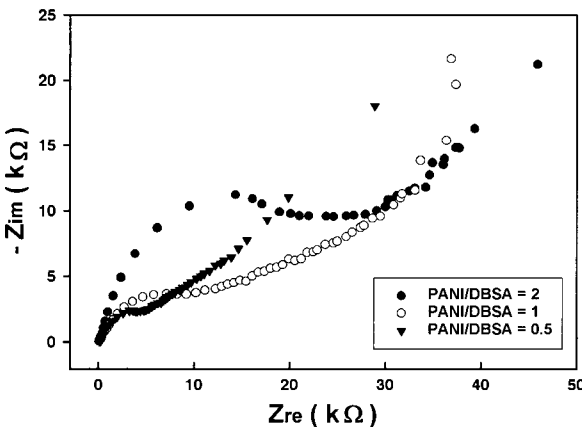


Fig. 14. Cole-Cole plots for PANI/DBSA with various mole ratio.

였다. 전극/용액 계면에서의 산화-환원반응은 전극전위에 비선형적이지만 작은 진폭(5 mV)의 전위섭동에서는 선형시스템으로 취급할 수 있다. 이러한 전극/용액 계면에서의 전기 이중층의 충전, 전기이중층에서 일어나는 전하이동, 용액 벌크와 물질이동 등으로부터

이루어진 전극과정을 전기적 회로와 연결하여 해석할 수 있는 유효한 방법이 교류임피던스법이다. Fig. 13과 Fig. 14에 도판트와 PANI의 몰 비를 변화하여 제조한 PANI/CSA와 PANI/DBSA 전극의 Cole-Cole plot을 나타내었다. 두 전극 모두 이상적인 Randles 등가회로와 유사한 거동을 보이고 있다. PANI/CSA 전극에서는 도판트의 몰 비의 증가에 따라 고주파수에서 나타나는 반원이 미소하게 작아지는 결과를 얻었다. PANI/DBSA 전극에 대한 Cole-Cole plot에서는 DBSA의 몰 비가 증가할수록 뚜렷한 원호의 감소를 볼 수 있었다.

Table. 1에는 PANI/CSA와 PANI/DBSA 전극의 교류임피던스 분석을 통한 계의 전기화학적 매개변수 값을 나타내었다. 도판트와의 몰 비 변화에 따라 제조된 PANI/CSA와 PANI/DBSA 전극에 대한 전하이동 저항은 도판트와의 몰 비 변화에 따라 PANI/CSA 전극은 1.14~1.09 kΩ으로 거의 일정하게 나타났으며, PANI/DBSA 전극은 도판트와의 몰 비 증가에 따라 27.73~8.37 kΩ으로 감소하여 나타났다. 두 전극을 비교하면 PANI/CSA 전극이 PANI/DBSA 전극보다 전하이동저항이 10¹ 정도 작은 값을 보여준다. 전하이동저항이 작다는 것은 전극반응이 보다 쉽게 일어나는 것을 의미하며, 이것은 PANI/CSA와 PANI/DBSA 전극의 CV 분석에서 PANI/CSA의 산화-환원 피크가 PANI/DBSA 전극보다 더 컸던 결과와 일치한다. Fig. 15에 PANI/CSA 전극과 PANI/DBSA 전극의 몰 비가 각각 0.5인 두 전극에 대한 교류임피던스 응답을 보면, PANI/DBSA 전극의 응답이 뚜렷이 크을 볼 수 있다.

전기 이중층용량은 PANI/CSA 전극은 13.47~14.59 μF으로 거의 일정하였으며, PANI/DBSA 전극은 DBSA의 몰 비 증가에 따라 0.49~1.20 μF으로 증가하여 나타났다.

Fig. 16은 PANI/CSA 전극과 PANI/DBSA 전극의

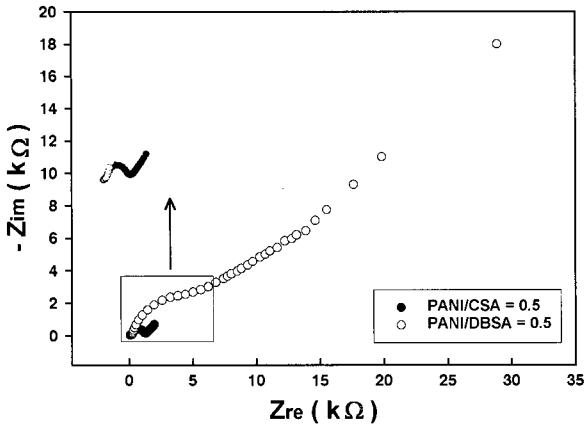


Fig. 15. Cole-Cole plots for PANI/CSA and PANI/DBSA in mole ratio = 0.5.

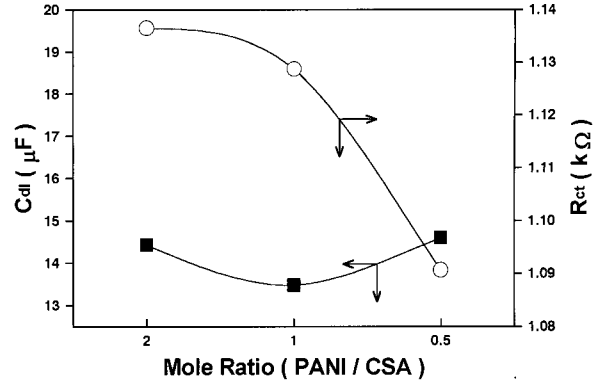


Fig. 17. Correlation of charge transfer resistance(R_{ct}) and double layer capacitance(C_{dl}) for PANI/CSA with changing mole ratio in NMP.

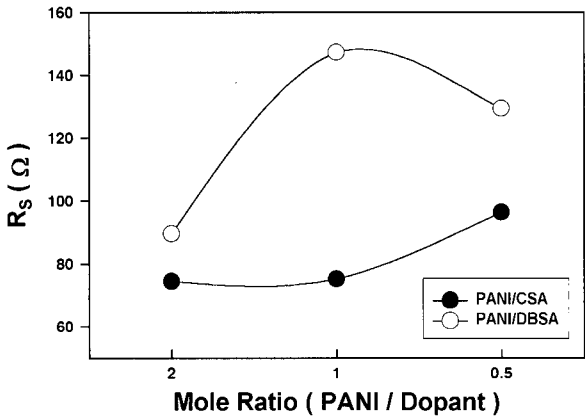


Fig. 16. Correlation of solution resistance, R_s for various mole ratio of PANI/CSA and PANI/DBSA.

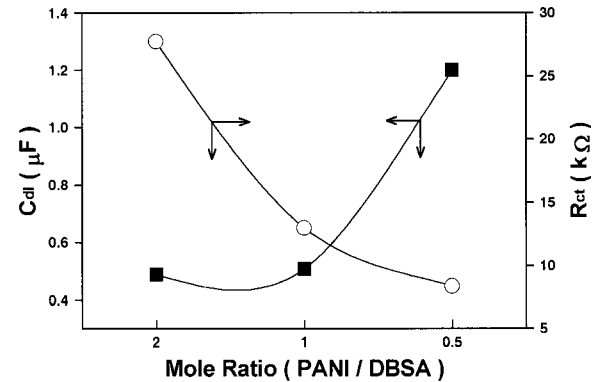


Fig. 18. Correlation of charge transfer resistance(R_{ct}) and double layer capacitance(C_{dl}) for PANI/DBSA with changing mole ratio in NMP.

몰 비를 변화에 대한 용액저항을 도시한 그래프이다. 용액저항은 교류임피던스법에서 주파수에 무관한 값으로 임피던스 실수축과 만나는 점으로서 PANI/CSA 전극은 75.3~96.4 Ω, PANI/DBSA 전극은 89.6~147.3 Ω으로 거의 일정하여 도판트와의 몰 비 변화에 무관함을 알 수 있다.

4.2.3. 전하이동저항 및 이중층 용량 변화

Fig. 17과 Fig. 18은 Fig. 13과 Fig. 14로부터 얻어진 전하이동저항과 전극-용액 계면에서의 전기 이중층용량을 CNLS(Complex Nonlinear Least Squares) 도시를 수행하여 얻은 결과이다. Fig. 17에서의 PANI/CSA 전극은 몰 비의 증가에 따라 전하이동저항 R_{ct} 는 감소한 반면에, 전기 이중층용량 C_{dl} 은 거의 일정함을 볼 수 있다. 이에 비해 Fig. 18의 PANI/DBSA 전극은 DBSA

의 몰 함량의 증가에 따라 전하이동저항은 감소하며 전기 이중층용량은 증가함을 볼 수 있다. 이는 Fig. 11과 15의 CV 결과에서, PANI/CSA 전극은 몰 비 증가에 따라 산화-환원피크의 크기가 크게 변하지 않은 반면, PANI/DBSA 전극의 산화-환원피크는 몰 비의 증가에 따라 피크의 크기가 증가한 결과를 확인한 것이라 생각된다.

5. 결론

본 연구에서는 폴리아닐린에 CSA와 DBSA을 도핑한 가상 n형 폴리아닐린을 제조하고, 여러가지 분석방법을 이용하여 물리화학적 특성과 전기화학적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. FT-IR 스펙트럼의 SO_3^- 피크의 확인으로부터 도

판트의 도핑을 확인하였다.

2. 0.1 M LiClO₄/propylene carbonate의 전해질용액 속에서 도핑된 폴리아닐린을 ITO 전극 표면에 코팅하여 개조된 필름전극(modified film electrode)에 대한 순환전압전류법 측정에서, 도판트 몰 비 변화에 따른 산화-환원피크전류에 대한 각 전위주사속도의 양대수 그래프의 기울기 X의 변화를 비교한 결과, 제조된 전극이 양이온에 의해 도핑-탈도핑이 일어나는 가상 n형 폴리아닐린의 특성을 보였다.

3. 순환전압전류법에서 PANI/CSA에 비해, PANI/DBSA의 산화-환원피크전류값이 약 5배정도 작게 나타나 PANI/CSA의 전기화학적 특성이 더 좋은 것으로 나타났다. 동일 전위주사속도에 대한 도판트의 몰 비 변화에 따른 산화-환원피크전류값의 변화에 대하여, PANI/CSA는 거의 일정하였으나, PANI/DBSA는 DBSA 몰 비 증가에 따라 증가하는 결과를 보였다.

4. 위의 순환전압전류법과 같은 측정조건에서의 임피던스 측정 결과, 두 전극 모두 이상적인 Randles 등가회로와 유사한 거동을 보였다. 이 등가회로에서 측정된 필름전극에 대해, 폴리아닐린/도판트의 몰 비를 2.0~0.5로 증가시킬 때 전하이동저항은 PANI/CSA는 1.14~1.09 kΩ으로 거의 일정하였으나, PANI/DBSA는 27.73~8.37 kΩ 범위로 감소하여, 순환전압전류법 측정 결과와 마찬가지로 PANI/CSA의 전기화학적 특성이 더 좋음이 확인되었다. 이중층용량도 PANI/CSA는 13.47~14.60 μF으로 거의 일정하였나, PANI/DBSA에서는 0.49~1.20 μF으로 증가를 보였다.

5. 제조된 폴리아닐린 필름전극을 종합적으로 평가하면, PANI/DBSA가 PANI/CSA에 비해 전기화학적 특성은 떨어지나, PANI/DBSA에서는 DBSA의 몰 비 증가에 따라 그 특성이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이에 PANI/DBSA의 전기적 특성을 개선하기 위하여 DBSA 도핑수준을 높이기 위한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 그 방법으로는, 용매로서 도핑과정에 관여하는 것으로 알려진 m-cresol의 사용과 PANI의 구조적 변화에 대한 제어, 그리고 도핑 시간 및 온도 등의 실험조건 최적화 과정에 관한 연구가 필요할 것이다.

기호 설명

CV cyclic voltammogram

<i>C_{dl}</i>	double layer capacitance [F]
CSA	camphorsulfonic acid
DBSA	dodecylbenzenesulfonic acid
<i>D_o</i>	diffusion coefficient of oxidant
<i>D_R</i>	diffusion coefficient of reductant
<i>E₀</i>	standard electrode potential [V]
<i>E_i</i>	initial potential [V]
<i>E</i>	electrode potential [V]
<i>i_p</i>	peak current [mA/sec]
<i>i_{ap}</i>	anodic peak current [mA/sec]
<i>i_{cp}</i>	cathodic peak current [mA/sec]
PA ⁻	polyanion
PANI	polyaniline
<i>R_s</i>	solution resistance [ohm]
<i>R_{ct}</i>	charge transfer resistance [ohm]
<i>γ_o</i>	activated coefficient of oxidant
<i>γ_R</i>	activated coefficient of reductant
SCE	saturated caromel electrode
<i>ν</i>	scan rate [mV/sec]
<i>ω</i>	frequency [Hz]
<i>ω_{max}</i>	maximum frequency [Hz]
X	power in peak current vs. scan rate

참 고 문 헌

1. M. Angelopoulos, A. Ray, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, "Polyaniline; Processability from aqueous solutions and effect of Water Vapor on Conductivity" *synth. Met.*, **21**, 21 (1987).
2. C. K. Chiang, R. Spal, A. Deninstein, N. D. Miro, and A. G. MacDiarmid, "Anomalous electrical properties fo linear chain mercury compounds" *Solid State Commum.*, **22**, 293 (1977).
3. S. Li, Y. Cao and Z. Xue, "Soluble polyaniline" *Synth. Met.*, **20**, 141 (1987).
4. Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, "Morphology of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(methyl methacrylate)" *Synth. Met.*, **53**, 293 (1995).
5. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis., "Polyaniline: A historical survey" *Synth. Met.*, **36**, 139 (1990).

6. Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers" *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
7. A. Mirmohseni, "Electrochemically controlled transport of small charged organic molecules across conducting polymer membranes" *J. of Membrane Science*, **239**, 100 (1995).
8. 松永, *The Chemical Society of Japan*, **1**, 1 (1990).
9. 藤嶋 昭, "電氣化學測定法(上,下)", 技報堂出版株式會社, 1988, 東京.
10. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, "Electrochem. Methods- Fundamentals and Applications", 1984, John Wiley & Son.
11. 김광천, "전해중합법을 이용한 폴리피롤 전극의 제조와 특성에 관한 연구", 연세대학교 석사학위 논문, 1997, 서울.
12. K. G. Neoh, M. Y. Pun, E. T. Kang, and K. L. Tan, "Polyaniline treated with organic acids: Doping characteristics and stability" *Synth. Met.*, **73**, 209 (1995).