

高温領域에서 M_1-P-M_2 형 高分子材料의 短絡電流

論文

36~5~4

Short-Circuit Current of Polymeric Materials with M_1-P-M_2 structure in High Temperature Region

李德出* · 李能憲** · 林憲燦***

(Deok-Chool Lee, Neung-Heon Lee, Heon-Chan Lim)

Abstract

In the region of high temperature, a very appreciable short-circuit current I_s was observed from $M_1(Al)-P(PET)-M_2(Cu)$ system sandwiched with hetero metals without applying external field.

The short-circuit current I_s is greatly dependent on electrode material and it has been certified by measuring open-circuit voltage.

From these experimental results, we can see that I_s is due to electro-chemical action in $M-P$ interface.

In this electro-chemical reaction, the generation reaction and the solution reaction of the oxides from electrode are probably co-exist and the measured values of the open-circuit voltage was almost correspond to those calculated from Nernst equation.

1. 서론

최근 고분자재료의 연구는 TSC 측정수단을 이용한 고분자내 트래핑파라미터의 해석^{1), 2), 3)} 및 쌍극자완화과정⁴⁾ 측정 등을 통한 고분자전기물성의 구명 등 진일보 되고 있으나 검토할 문제가 많이 나오고 있다. 예를들면 TSC 측정에 있어 분극화된 시료이거나 미처리시료에 관계없이 고온에서의 TSC 성분중에는 원인불명의 특이한 현상의 전류가 관측되는 수가 종종 있다. 고분자의 전기전도특성^{5), 6)} 광전류특성⁵⁾ 및 대전전류특성⁶⁾ 등에서는 전극과 고분자의 계면현상이 중요한 역할을 한다는 사

실이 자주 지적되고 있으나 고분자와 금속과의 접촉으로 인한 계면전기현상²⁾에 대해서는 bulk 내 전기전도의 기구해석^{1), 2)}과 달리 구명되어있지 못한 점이 많이 있다. 異種 금속으로 샌드위치된 M_1-P-M_2 형 구조의 고분자에 외부전압 인가없이 단락상태에서 온도만을 변화시켰을 때 고분자의 유리전이온도 (T_g) 이하 저온영역에서 관측되는 단락전류는 고분자와 금속간의 접촉상태가 “블로킹-블로킹” 접촉의 경우에는 주로 兩 界面에서의 금속과 고분자의 일함수차에 따른 접촉전위차에 기인한다는 모델⁷⁾이 제시되었고 한편 고분자와 금속의 접촉상태가 “블로킹(옴익)-옴익” 접촉의 경우에는 $M-P$ 兩 界面에 있어서 $M-P$ 간의 상대적 일함수차에 따른 電子의 過程에 기인할 것이라는 추정¹²⁾이 제시되어 있다. 그러나 T_g 이상 고온영역에서의 온도변화에 따른 단락전류현상에 관해서 家田연구팀은 금속-고분자계면에서의 전극금속의 산화, 환원반응에 의한 일종의 갈바니 전지의 기구에 기인함을 제시한 바 있다.^{8), 9)} 본 연구에서는 家田씨가 제시한 기구에서

* 正會員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

** 正會員 : 暎園工專大 電氣科 副教授

*** 正會員 : 浦項製鐵 研究所 研究員

接受日字 : 1986年 11月 7日

1次修正 : 1987年 2月 20日

고려되지 않았던 M-P계면에서의 산화물생성반응과 용해반응의 공존현상이 電氣化學的 기전력의 형성에 크게 기여하고 있음이 추정되었으며 또한 Nernst 이론식¹³⁾으로 계산한 개방전압이 실험치와 일치하고 있음이 제시되었다.

2. 실험

본 실험에 사용된 고분자시료는 주로 내열성 고분자인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)가 사용되었으며 개방전압 측정시에는 PVC용액도 이용하였다. 고분자의 양면에 전극금속을 진공증착¹²⁾하여 M₁-P-M₂ 구조의 시료를 제작하였다. 이들 시료를 항온조 내에 넣고 일정한 승온속도 (0.6°C/min)로 室温에서 실험목적에 따라 150°C까지 가열하였을 때 단락회로에 흐르는 단락전류(I_s)와 개방회로의 개방전압(V_o)을 진동 용량형 전위계 (V.R.E)를 사용하여 측정하였다. 그림 1 (a), (b)에 단락전류와 개방전압 측정회로의 개략도를 나타내었다.

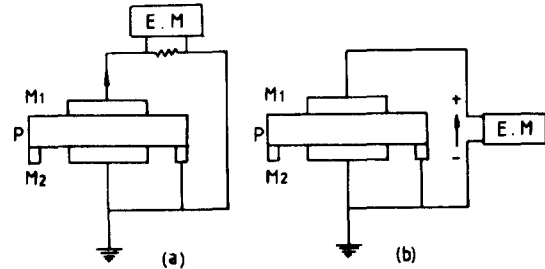


그림 1. 단락전류 (a) 및 개방전압 (b)의 측정회로
Fig. 1. Experimental circuits for measuring the short-circuit current (a) and the open-circuit voltage (b)

3. 실험결과

3.1 M₁-P-M₂계 고분자의 전형적인 단락전류

내열성 고분자 PET의 양 면을 異種금속으로 전극계를 형성하고 상부전극 M₁을 Al, 하부전극 M₂를 Cu로 한 Al-PET-Cu구조의 양 단에 전압을 인가하지 않고 단락시킨 상태로 승온-냉각 등 온도만을 변화시켰을 때 관측되는 전형적인 단락전류를 그림 2에 도시한다. 여기서는 PET의 유리전이온도(T_g) 80°C 부근에서 부터 I_s가 급격히 상승하는 현상을 볼 수 있다. PET의 T_g이하의 단락전류는

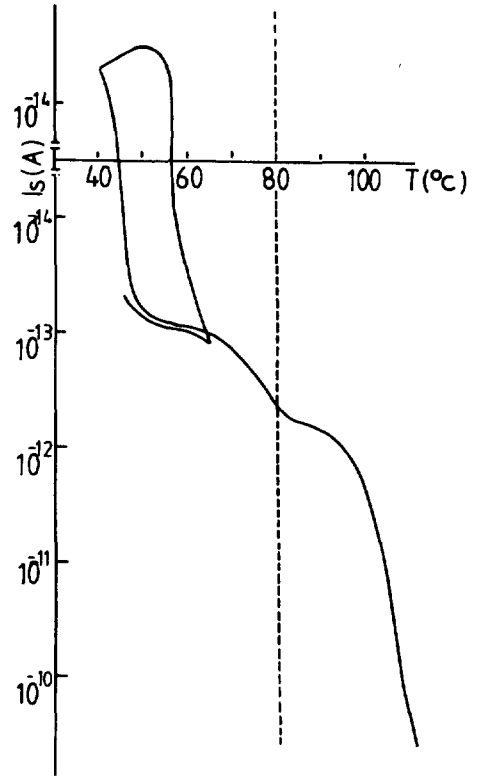


그림 2. Al-PET-Cu계에 있어서 승온-강온의 온도변화에 따른 단락전류특성
Fig. 2. Short-circuit current as a function of temperature from Al-PET-Cu system obtained by repeating heating and cooling cycle

전극 금속의 종류에 따라 승온-냉각시 전류의 방향이 서로 다른 두 가지 특성이 관측되어 이에 대한 기구해석^{7), 12)}은 이미 보고 되었으나 T_g이상의 단락전류 특성에 대한 기구해석⁸⁾은 아직 불명확한 점이 많으므로 이들 단락전류특성을 고분자 물질과 전극금속을 변화시켜가면서 검토하고 또한 개방전압특성과 비교하여 보기로 한다.

3.2 단락전류의 온도상승특성과 고분자재료 의존성

고분자시료 PET, PC, PVC, Ny66의 양 면에 상부전극 (M₁)을 Al, 하부전극 (M₂)을 Cu로 한 Al-P-Cu계에서 두 전극을 단락시킨 상태로 온도를 상승시켰을 때의 단락전류(I_s)특성을 그림 3에 도시한다. I_s는 같은 전극 조건하에서 고분자재료의 종

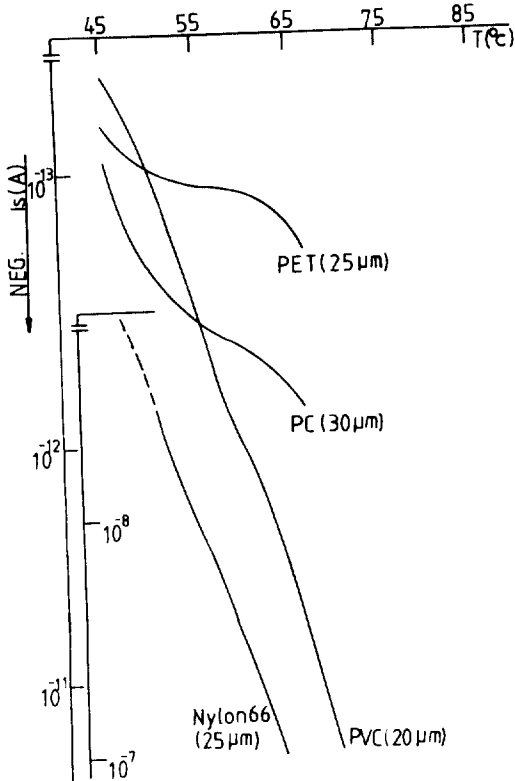


그림3. Al-Polymer-Cu계에 있어서 온도변화에 따른 단락전류 특성
Fig. 3. Short-circuit currents as a function of temperature from Al-polymer-Cu systems.

류에 따라 전류의 값에 차이가 있음을 알 수 있으며 특히 이온성 전도⁵⁾로 알려지고 있는 PVC 및 Nylon 66이 저온영역에서 PET나 PC보다 10^3 배 이상 큰 전류가 관측되었다. 이와같은 사실은 전극금속-고분자계면에 전기화학작용이 존재한다는 사실을 추정케 해 준다.

3.3 단락전류의 온도상승 및 강하특성

이온성 전도로 알려진 PVC를 시료로 한 Al-PVC-Cu系에 대해 온도상승과 냉각과정을 반복했을 때 관측되는 I_s 특성을 그림 4에 도시한다. 저온영역에서의 Al-PET-Cu系와 같이 전류방향이 反轉되는 I_s 특성은 나타나지 않고 온도상승·강하를 반복함에 따라 난지 크기만 약간 변화할뿐 I_s 의 방향은 항상 Al전극에서 Cu전극으로 흐른다. 이로 부터 저온영역의 Al-PET-Cu系에 흐르는 I_s 의 기구와는 다

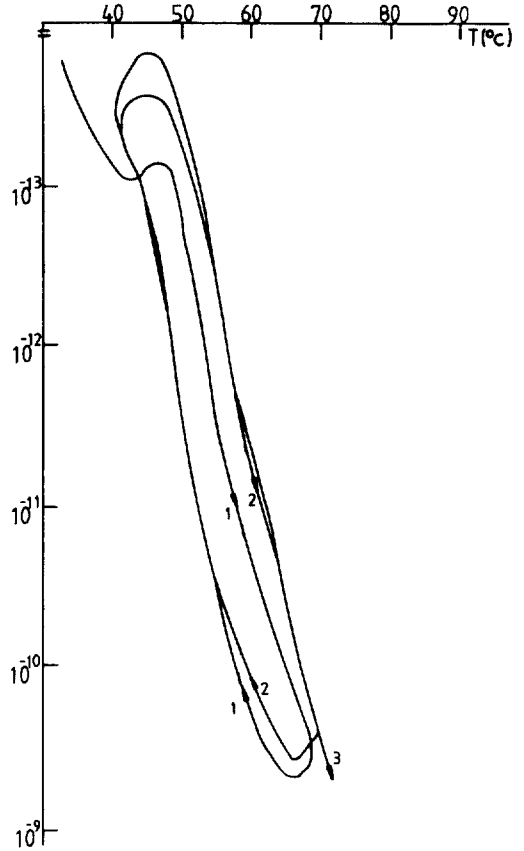


그림4. Al-PVC-Cu계에 있어서 승온-강하의 반복에 따른 단락전류특성
Fig. 4. Short-circuit current as a function of temperature from Al-PVC-Cu system obtained by repeating the heating and cooling cycle.

른 기구가 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Al-PVC-Cu系에서의 I_s 특성은 고온영역에서의 Al-PET-Cu系의 특성과 같은 현상을 보이며 PET도 고온영역에서 이온성 전도가 지배적이라고 한 보고³⁾와 잘 일치함을 알 수 있다.

3.4 단락전류의 전극금속 의존성

고분자시료를 PET로 한 M_1 -PET- M_2 系에서 상부전극 M_1 과 하부전극 M_2 를 Cu, Al, Zn으로 조합시켜 구성하고 실온에서 150°C 까지 승온률 $\beta = 0.6^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열시킬 때 관측된 I_s 를 각각 그림 6,에 도시한다. 이 그림에서 실선은 I_s 의 正방향, 점선

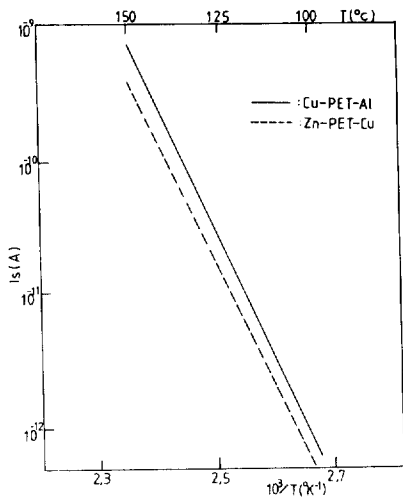


그림5. 두 M_1 -PET- M_2 계의 온도변화에 따른 단락전류특성

Fig. 5. Short-circuit currents from two M_1 -PET- M_2 systems.

은 I_s 의 負 방향을 나타낸다. 어느경우에나 전류방향은 이온화경향이 큰 금속으로부터 PET를 거쳐 이온화경향이 작은 금속으로 흐르는것을 알 수 있으며 I_s 의 크기 또한 두 전극간의 이온화경향차가 큰 금속으로 조합될 수록 큰 값을 보인다. 이 곡선($I_s - \frac{1}{T}$)의 기울기로부터 구한 I_s 의 活性化에너지는 두 경우 모두 약 1.9eV이며 이는 전극조합에는 거의 의존하지 않음을 알 수 있다.

3.5 개방전압의 온도특성

Al-PET-Cu계의 외부회로를 개방시키고 시료의 온도를 실온에서 150°C까지 상승시키면서 관측한 개방전압특성을 그림 6에 도시한다. 개방전압 V_o 는 PET의 T_g 에 해당되는 80°C 부근에서 발생된다. 이는 I_s 특성과 같은 현상이라 볼 수 있으며 120°C 이상에서는 거의 일정한 값을 나타낸다. 이 V_o 의 최대치는 120°C에서 -1.28V를 나타내고 있는데 이는 Al전극이 Cu전극에 비해 1.28V 낮은 負電位임을 보여준다.

3.6 개방전압의 전극금속 의존성

M_1 -PET- M_2 계의 개방전압-온도특성은 120°C 이상에서 거의 일정값을 보이므로 150°C까지 단락전류를 측정후 150°C로 온도를 일정하게 하고 개방전압 V_o 가 시간의 함수로 측정된 V_o 특성

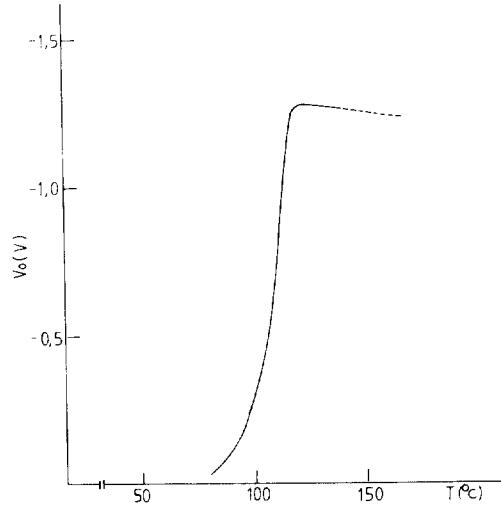


그림6. Al-PET-Cu계의 온도변화에 따른 개방전압 특성

Fig. 6. Open-circuit voltage from Al-PET-Cu system as a function of temperature

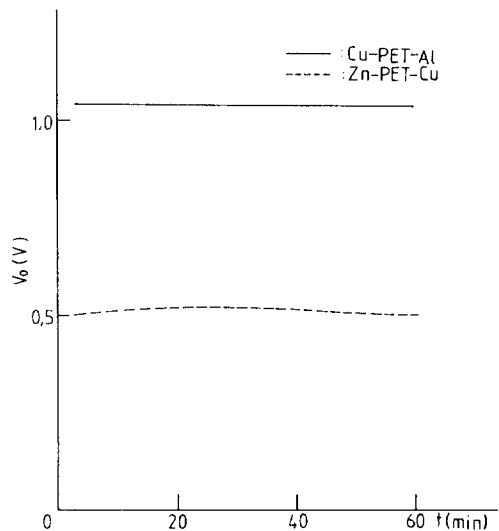


그림7. 두 M_1 -PET- M_2 계에 있어서 실온으로부터 150°C까지의 단락전류 측정후 시간변화에 따른 개방전압 특성

Fig. 7. Open-circuit voltages from two M_1 -PET- M_2 systems as a function of time after measurement of I_s from room temperature 150°C

을 그림 7에 도시한다.

여기서 실선은 正電位, 점선은 負電位를 나타낸다. 同그림을 보면 개방전압은 이온화경향差가 큰 금속(Cu, Al)으로 조합될때 보다 큰값을 보이며 이온화경향이 큰 금속전극축이 負電位를 나타냄을 알 수 있다. 이 때 각각의 개방전압특성은 그림 5에서의 단락전류특성과 일치한다.

3.7 PVC용액의 기전력

앞에서의 실험결과로부터 이온전도성을 나타내는 고분자재료에 이중금속전극을 만들었을때 T_g 이상 고온영역에서 단락전류와 개방전압이 관측된다는 사실은 일종의 화학전지에 의한 기전력 발생 현상이라 볼 수 있으므로 이를 확인해보기 위해 PVC분말을 THF (tetrahydrofuran)용매에 용해시킨 PVC용액의 기전력을 측정할 결과를 그림 8에 나타내었다. 실온에서 95℃까지 승온할때 실온에서 약 0.5V, 90℃ 이상에서는 약 1.1V 정도의 일정한 값이 관측되고 있다. 이는 이온전도성 고분자 시료의 양 계면이 산화, 환원반응으로 인한 화학전지와 같은 역할을 함으로써 이 양축에 기전력이 발생하고 있음을 시사해준다.

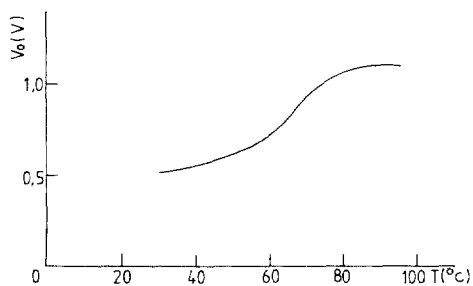


그림 8. 온도변화에 따른 PVC용액의 개방전압

Fig. 8. Open-circuit voltage from PVC solution as a function of temperature

4. 고 찰

고온영역에서의 M₁-P-M₂ 형 고분자시료에 대한 短絡電流 및 開放電壓 특성등을 조사해본 결과 M₁-PET-M₂系의 경우 PET의 T_g 이상 고온영역에서 기전력 E_g가 발생하였으며 그 크기 및 방향은 전극 금속의 조합에 의존하였다. 그러나 약 120℃ 이상 영역에서의 기전력은 온도에 대해 일정한 값을 보였다.

또 이 시료를 단락하면 T_g 이상에서 급상승하는 단락전류 I_g가 나타나며 그 크기 및 방향은 기전력 E_g에 의하여 결정되고 있음을 알았다. 이러한 단락전류는 고분자의 熱電性, 焦電性 및 壓電性의 현상과는 관계가 없다는 보고¹¹⁾가 있으며 이러한 현상은 電極 금속과 고분자界面에서의 電氣化學反應 즉 전극반응에 의해 발생하는 기전력에 기인한다고한 보고⁸⁾를 지지해 준다.

전극반응은 이온이동이 수반되는 반응이므로 고분자 물질이 이온성 전도의 성질을 나타내야 한다. PET의 전기전도에 관한 많은 연구에서 PET는 도전율의 압력의존성, 결정화도 의존성 및 불순물에 의한 변화 등으로 부터 T_g 이상의 고온영역에서 이온성 전도가 지배적이라고 보도되고 있는바^{6), 10), 11)} 이는 본 실험의 결과와도 일치한다. 또 I_g- $\frac{1}{T}$ 특성을 보여주는 그림 5로부터 구한 활성화 에너지는 약 1.9eV인 바 이는 이온성 전도를 간접적으로 시사하고 있다.

전극으로 사용된 금속의 화학적 성질에 대해 생각해 보면 금속은 10⁻⁹ (Torr) 이하의 高眞空에서는 표면 산화가 일어 나지 않는다.¹⁵⁾ 그러나 본 실험은 고진공상태에서 행해진 것이 아니므로 주위의 습기와 고분자시료내의 물분자, 잔여축매, 불순물 등이 電極活物質(electro-active species)로 작용하여 活性電極 금속을 산화시킬 것으로 예상된다.

이상의 현상과 실험 결과를 종합하여 볼때 M-P界面에서 일어나는 電極반응과 전하 이동 과정에 대해서는 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. 이온화 경향이 큰 금속에서 일어나는 負電極 반응에 대해 생각해 보면 高分子試料의 T_g 이상에서 高分子鎖의 segment 운동인 分子운동이 활발해짐에 따라 自由體積의 증대로 電極活物質로 작용하는 이온들이 界面으로 이동하여 酸化物生成 반응을 일으킬 것이다. 이 반응시에 PET의 T_g 부근(80℃)에서 起電力이 출현하는 것으로 볼 수 있다. 또 起電力이 그림 6의 120℃ 이상에서 일정한 값을 유지하고 있는데 이는 산화물 생성 반응과 동시에 용해 반응도 이 온도에서 일어나고 있음을 암시하고 있다.

負電極 반응으로 생성된 금속이온(M⁺), 電子(e⁻), proton(H⁺) 등은 그림 9의 전기 2 층층의 電位分布에 의해 電荷分離가 일어난다. 즉, proton과 금속이온은 고분자의 自由體積을 통하여 그 내부로 침투하고 電子는 外部回路를 통하여 正電極에서 proton과 반응하여 水素電極 반응을 일으킬 것이다.

電極反應의 기구는 電極-高分子界面에서 不均

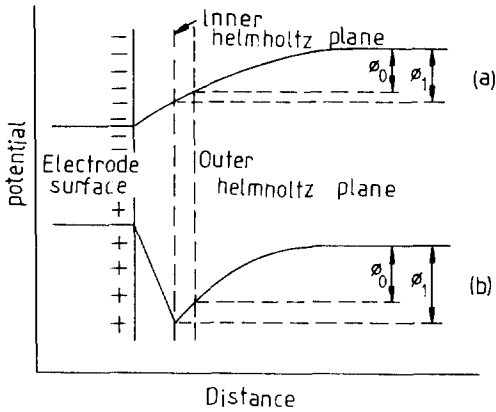


그림 9. 전극으로부터의 거리변화에 따른 전위분포의 모델 (a) 흡착성이온이 없는 경우, (b) 흡착성 이온이 있는 경우

Fig. 9. Potential distribution as a function of distance in double-layer (a) non-specific adsorption, (b) specific adsorption

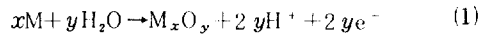
—반응이 일어남과 동시에 이때 생성되는 반응물이 전극표면으로 확산 이동하여 표면 반응을 일으키고 이어서 생성물이 고분자내로 확산하는 세가지 과정으로 구분된다.

전극반응과 전하 이동 모델(그림10)은 다음과 같이 제시될 수 있다.

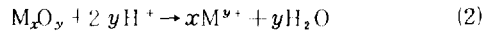
<전극 반응>

1) 負電極 반응

i) 전극 금속에 있어서 표면 산화물의 생성 반응



ii) 산화물의 溶解반응



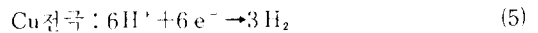
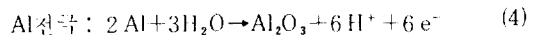
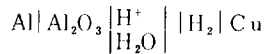
(M: 전극금속, M_xO_y : 산화물)

2) 正電極 반응(수소 전극 반응)

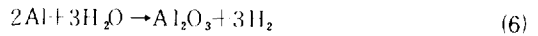


Al-PET-Cu試料의 起電力발생에 대하여 이를 일반電池모델과 電極반응식으로 나타낸후 실험치와 Nernst 이론식으로 부터 구한 계산치를 비교 분석해 본다.

<전지 모델>



두전극 반응을 종합한 전반응



<기전력의 계산치>

Nernst의 式에 의해

$$E = E_o - \frac{RT}{6F} \ln \frac{[Al_2O_3][H_2]^3}{[Al]^2[H_2O]^3} \quad (7)$$

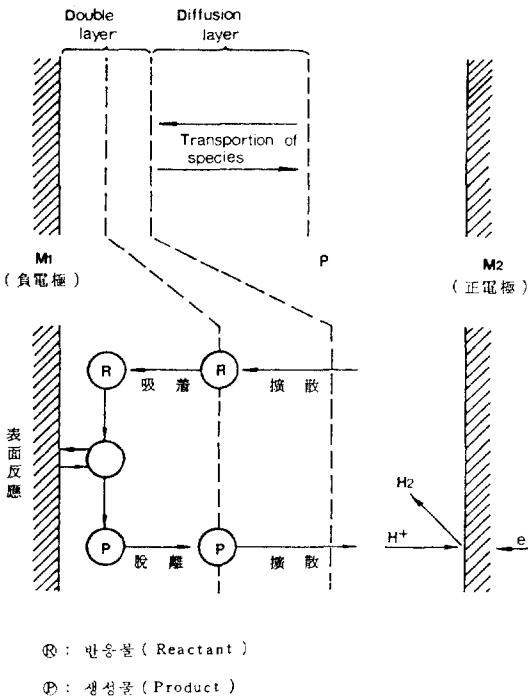
여기서 $E_o = -1.35[V]$ (Al/Al_2O_3 의 수소전극 전위⁴⁾)

$$T = 393.15[^\circ C], R = 8.314[J/mol \cdot ^\circ K],$$

$$F = 96487[Coul/mol] \text{이므로}$$

$$E = -1.35 - 0.006 \ln \frac{[Al_2O_3][H_2]^3}{[Al]^2[H_2O]^3} \quad (8)$$

式(8)에서 (-) 부호는 Al 전극이 負電位임을 뜻한다.



Ⓡ: 반응물 (Reactant)

Ⓟ: 생성물 (Product)

그림 10. 고분자내에서의 전하이동 모델

Fig. 10. Model of charge transportation in polymer.

고체 중에서는 이온이나 原子의 운동을 확실히 알 수 없기 때문에 活動度의 평가를 할 수 없으며 기전력의 크기도 정확히 알 수 없다. 그러나 전극활물질로 작용하는 불분자 및 이온들은 생성물인 수소분자와 산화물 보다는 活動度가 클 것으로 예상되므로 기전력은 절대치가 1.35V 보다 작은 값을 가질 것이다.

이로부터 산화물의 전극전위를 인용한 Nernst 이론치와 실험에서 측정된 기전력(1.28V)이 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

- (1) 高温 영역에서의 M_1-P-M_2 형 高分子의 단락전류 특성은 일반적으로 이온성 전도가 크게 지배하는 것으로 추정된다.
 - (2) 高温 영역에서의 M_1-P-M_2 형 고분자의 단락전류 및 개방전압특성은 양면 금속 특히 이들의 이온화 경향성에 크게 의존한다.
 - (3) $M_1-PET-M_2$ 형 구조의 양극을 개방하였을 때 PET의 T_g 이상에서 개방 전압이 발생했으며 Al-PET-Cu 系의 경우 120°C 부근에서 1.28V의 포화 기전력이 관측되었다.
 - (4) Al-PVC 용액-Cu 형 구조로 부터 측정된 개방전압은 실온에서 0.5V, 90°C 이상에서 1.1V 정도의 값을 얻었다.
- 이러한 사실은 고온 영역에 있어서 M_1-P-M_2 계의 단락전류가 M-P 界面에서의 電氣化學작용에 의한 기전력에 기인 하는 것임을 뒷받침해 준다.
- (5) 산화물 전극 전위를 이용한 Nernst 이론치와 실험에서 측정된 기전력이 대체적으로 일치하고 있음이 확인 되었다.
 - (6) M-P 界面에서의 전기 화학적 반응은 전극 산화물 생성반응과 용해반응의 공존 반응으로 이루어지고 있다.
 - (7) 이온성 전도가 현저한 고분자 일수록 전기화학 반응이 크게 나타나며 그 결과 電池 작용이 커진다.

이상의 실험결과들은 고온영역에서의 M_1-P-M_2 系에 대한 기구해명을 위해서는 아직도 불충분한 점이 많다고 생각되지만 M-P 界面현상이 電力케이블과 같이 심선과 절연물이 접촉되어 있는 경우 電氣化學的劣化的 요인이 될 수 있다는 사실과 高分子材料가 化學電池로서의 실용화에는 문제점이

있지만 能動소자로서의 개발가능성이 있음을 제시할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) 李德出·秦慶市: "PET 熱일렉트렛트의 熱刺戟電流", 大韓電氣學會誌 30-8-3 (1981).
- 2) 李德出 外: "高温領域에서 耐熱性高分子內 가동 이온의 舉動", 大韓電氣學會誌 31-11-5 (1982)
- 3) 李德出 外: "高分子 코로나 일렉트렛트의 異常熱刺戟電流에 관한 研究", 大韓電氣學會誌 34-2-4 (1985).
- 4) G. Sawa, D. C. Dee and M. Ieda: "Electric Current with temperature Variation Arising form Polymer-Metal Contach Japan J. Appl. Phys., Vol. 16, No 2, 359 (1977).
- 5) 藤重昇 外: 機能性高分子 材料, 오-ム社 (1984).
- 6) H. Sasabe et al: "Effect of Crystals on Eielectric Properties and D. C. Conduction in Polythylene Terephthalate, Poly. J. Vol. 2, No. 4 (1971)
- 7) 李德出, "M₁-P-M₂型 接觸으로 인하여 생기는 短絡電流", 大韓電氣學會誌 25-1-2 (1976).
- 8) 家田正之 et al: 高分子-電極界面における 電氣化學的 現象, 日本電氣學會雜誌 (1976).
- 9) Masayuki Ieda et al: "Determination of predominant carrier species in organic polymers by a galvanic cell", Japan J. Appl. Phys. Vol. 48, No. 6 (1977)
- 10) F. S. Smith and Claresscott: The Electrical Conductivity of Polyethyleue Terephthalate in the Temperature Range 180~290°C
- 11) A. C. Lilly, Jr. and J. R. Mcdowell: High-Field Conduction in Films of Mylar and Teflon, J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 1, 11 (1968).
- 12) 李德出·李能憲, "異種金屬으로 샌드위치된 高分子의 短絡電流에 관한 研究" 大韓電氣學會誌 35-2-4 (1986)
- 13) 電氣化學協會編: 電氣化學便覽, 九善株式會社, 393 (1985).
- 14) A. K. Vijh: Relationship between B and Gaps fo Oxides and the Standard Electrode Potentials of Oxide Electrodes, Electrochem. Acta, Vol. 17, 91 (1972).
- 15) L. Eckertova: Physics of Thin Films, Plenum Press (1977).