

전해산화에 의한 백금전극상 전도성 폴리아닐린 피막의 성장 거동 (II)

신 성 호 · 이 주 성
한양대학교 공업화학과

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

Sung-Ho Shin · Ju-Seong Lee

Department of Industrial Chemistry
Hanyang University, Seoul, Korea

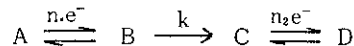
ABSTRACT

The anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution on a platinum was studied. To examine of mechanism of this reaction, the data were obtained during controlled potential electrolysis, aided by computer system. The reaction mechanism was assumed the electrochemical-chemical-electrochemical (ECE) mechanism. We obtained the result that the initial charge transfer step proceeds through a radical cation, and this radical cation were bound to couple led to many type of dimer in which p-aminodiphenylamine was de-electronated again to give the polymer.

1. 서 론

아닐린의 전해 산화에 대한 반응 메카니즘 해석은 여러 연구자들에 의해 행하여졌으며, 해석하는 방법도 다양하게 제시되고 있다.²⁻⁷⁾ 이들의 연구에서와 본 실험실에서의 연구에서 가장 타당한 반응 메카니즘으로 ECE (Electrochemical chemical-Electrochemical) 과정을 통하여 아닐린이 전해 산화될 것이라 추정하여, ECE 메카니즘을 컴퓨터를 통하여 해석하였다.

많은 연구자들에 의해 기본적인 ECE 메카니즘에 대한 연구들이 행하여졌는데⁸⁻¹¹⁾ 그들은 다음과 같은 반응 메카니즘을 생각하여 해석하였다.



산성 수용액계에서 아닐린이 전해 산화하여 폴리아닐린 피막을 형성하는 과정을 위와 같은 반응 메카니즘 범주에 놓고, 시간-전류 곡선을 컴퓨터로 해석한 결과와 일반적인 방법에 의해 추론된 반응 메카니즘을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

전류-시간 곡선의 측정 및 해석은 미국 EG & G Princeton Applied Research Co의 model 173 Potentiostat/Galvanostat와 model 179 coulometry system과 model 175 Universal Programmer를 전해 cell에 연결시켜 Coulometry system에서 나오는 data를 컴퓨터에 입력시켜 행하였다. 이들 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. Potentiostat/Galvanostat의 Output은 parallel 방식이기 때문에 컴퓨터가 직접적으로 받아들일수 없어 본 실험에서는 8 bit micro processor를 이용하여 64kbyte 기억용량을 가진 ECL이라는 인터페이스용 카드를 만들어

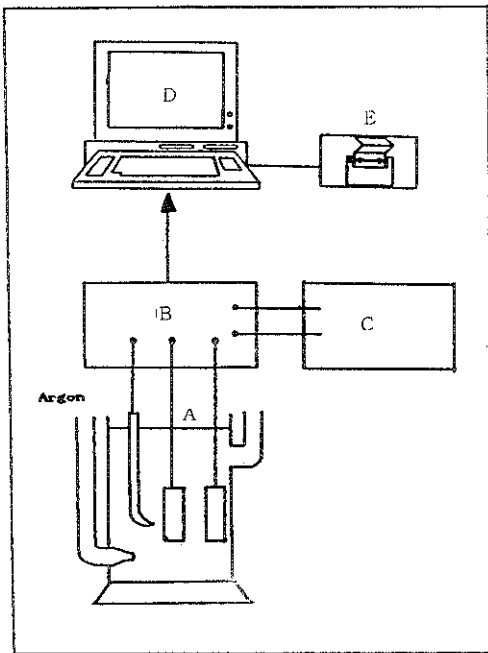


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus

- A : Cell
- B : Potentiostat
- C : Function generator
- D : Computer
- E : Printer

IBM PC-AT 컴퓨터와 연결했다. 만들어진 ECL 프로그램의 일부인 data file를 만드는 부분과 data file로부터 data를 프린트하는 부분을 참고에 나타냈다.

전해 cell은 3전극계로 구성 하였으며 작용 전극으로는 백금 전극(0.4cm²)을 사용하였으며, 상대 전극은 백금판(5cm²)전극을 사용하였고, 기준 전극은 포화 카로멜 전극(SCE)을 모세관 형태로 하여 작용 전극과의 사이의 전압 강하를 최소화 하였다. 카드의 운용 및 data display는 HER Basic로 프로그래밍 하여 수행하였다. 프로그램은 Fig. 2에서와 같은 부분으로 이루어졌다. 먼저 ECL카드는 행해지는 실험에 맞게 제어된 후 실험이 수행될때 data를 기억하게 된다. 이후 컴퓨터는 프로그램에 의해 data file를 만들게 되고 이것을 처리한다. 프로

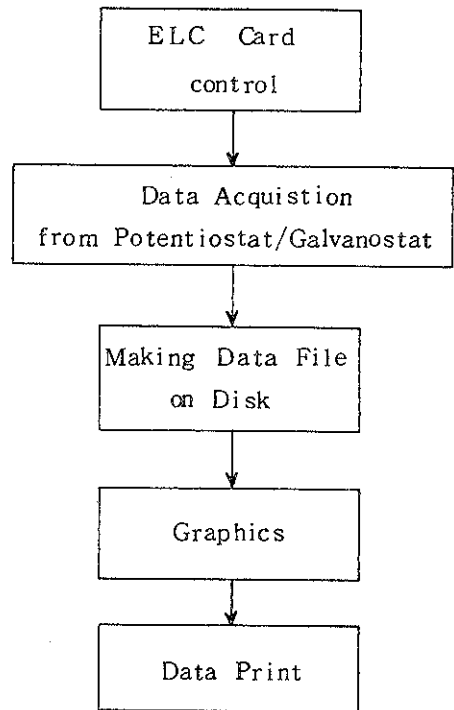


Fig. 2 Outline of experimental with computer system.

실험중 외부충격이나 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 통과 시켰고, 반응 온도는 25°C에서 하였다.

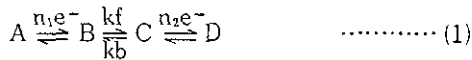
전극 표면의 오염물은 알루미늄 분말로 연마한 후 증류수로 반복 세척하고 예비 전해 용기에 전극과 전해액을 넣은후 펄스형 직류 전원을 가하여 전해세척 하였다. 시약은 모두 특급 시약을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

산성 수용액계에서 아닐린의 전해산화시 초기 산화 단계에서의 반응 전자수를 해석하기 위하여 Fig. 3의 1M 황산 수용액계 중에서의 전형적인 Cyclic voltammogram중 처음 주사시켰을때 생기는 아닐린의 초기 산화에 해당하는 peak(E)가 나타나는 전위위 (0.5V~1.2V) 사이의 범위에서 측정된 전류-시간 곡선인 Fig. 4의 data를 컴퓨터로 해석하였다. Fig.3 중의 peak(AA', BB', CC', DD')는 앞예보고 한바와 같이 폴리아닐린의 산화 및 환원 peak와 중간체들의 산화 및 환원 peak들이다.

아닐린의 산성 수용액계 중에서 초기산화 과정이 (1)식과 같이 ECE 과정

즉



형태로 진행될 것이라 추정하여 기본적인 ECE 과정에 대한 보고⁸⁻¹⁰를 토대로 이론적인 전개를 하여 이를 실험결과에 부합시켰다.

만약 반응이 식(1)과 같이 진행된다면 D가 생성될 수 있는 조건에서는 정반응만이 진행한다고 생각할 수 있으므로 평면 전극의 경우 Fick의 제2법칙인 식(1), (3) 및 식(4)와 같이 수식화 할수 있다.

$$\partial C_a(x,t) / \partial t = D \partial^2 C_a(x,t) / \partial x^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\partial C_b(x,t) / \partial t = D \partial^2 C_b(x,t) / \partial x^2 - k_f C_b \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\partial C_c(x,t) / \partial t = D \partial^2 C_c(x,t) / \partial x^2 + k_f C_b \quad \dots\dots\dots (4)$$

초기 조건과 경계 조건이 다음과 같이 주어지면

$$t=0, x>0 \text{에서 } C^a=C^a, C^b=C^c=0 \text{ 가 되며} \dots\dots\dots (5)$$

$$t \geq 0, x \rightarrow \infty \text{에서는 } C^a \rightarrow C^a, C_b, C_c \rightarrow 0 \text{ 가 될것이며} \dots\dots\dots (6)$$

$$t > 0, x=0 \text{에서는 } C_a=C_c=0 \text{가 된다.} \dots\dots\dots (7)$$

전극표면에서는 환원체 (A)와 산화체 (B)의 flux의 합이 0이 되므로 (8)과 같이 된다. $D(\partial C_a / \partial x) = -D(\partial C_b / \partial x) \quad \dots\dots\dots (8)$

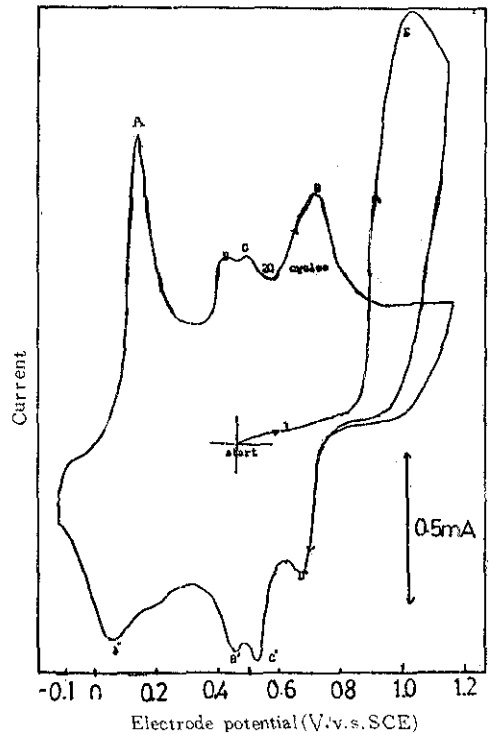


Fig.3 Typical growth curves initial and after 20 cycle Polyaniline in (1M H₂SO₄ + 0.05M aniline) Pt. wire electrode (0.4 cm²), scan rate : 50 mV / sec.

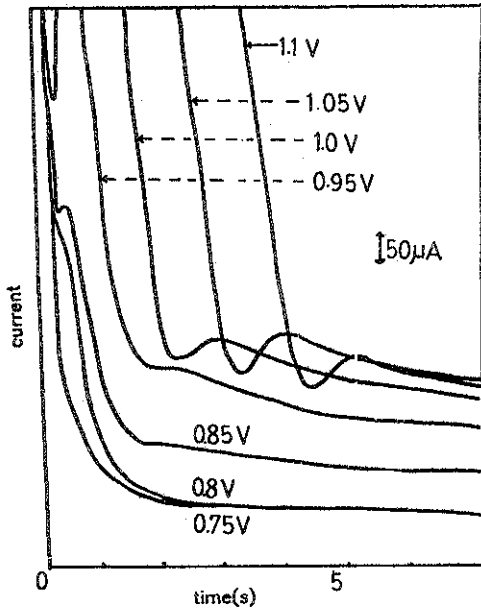


Fig. 4 $i-t$ transients in responses to potential steps from 0.75 V to 1.1 V vs. SCE
0.01 M aniline + 1 M H₂ SO₄, Pt.
electrode (0.4cm²)

전류의 크기는 확산되어가는 반응물의 양으로 표현할 수 있다. 일반적으로 $Red \rightarrow Ox + ne^-$ 에서 전류값은 다음과 같이 주어진다.

$$i/nFA = D_R (\partial C_R / \partial x)_{x=0} \dots\dots\dots (9)$$

앞에 제시된 반응에 있어 반응물로 생각할 수 있는 것은 A와 C라고 할 수 있으므로, 전류값은 다음과 같다.

$$i = n_1 FAD \left(\frac{\partial C_a}{\partial x} \right)_{x=0} + n_2 FAD \left(\frac{\partial C_c}{\partial x} \right)_{x=0} \dots\dots\dots (10)$$

식(2)를 변수 t 에 대하여 Laplace 변환하면

$$S \bar{C}_a(x, s) - C_a^0 = D \frac{d^2 \bar{C}_a(x, s)}{dx^2} \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{d^2 \bar{C}_a(x, s)}{dx^2} - \frac{S}{D} \bar{C}_a(x, s) = -\frac{C_a^0}{D} \dots\dots\dots (12)$$

위 방정식의 일반해는 다음과 같다.

$$\bar{C}_a(x, s) = \frac{C_a^0}{S} + A'(S) \exp[-(S/D)^{1/2}x] + B'(S) \exp[(S/D)^{1/2}x] \dots\dots\dots (13)$$

경계조건 식 (b)에서

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \bar{C}_a(x, s) = \frac{C_a^0}{S} \dots\dots\dots (14) \text{ 이므로}$$

$B'(S)$ 는 0이 되어야 한다. 따라서

$$\bar{C}_a(x, s) = \frac{C_a^0}{S} + A'(S) \exp[-(S/D)^{1/2}x] \dots\dots\dots (15)$$

경계조건 식(7)에서 $C_a(0, t) = (t > 0)$ 에서

$$\bar{C}_a(0, S) = 0 \dots\dots\dots (16)$$

이므로

$$\bar{C}_a(x, S) = \frac{C_a^0}{S} - \frac{C_a^0}{S} \exp[-(S/D)^{1/2}x] \dots\dots\dots (17)$$

식(9)인 $\frac{\bar{i}(t)}{nFA} = D \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}$ 라는 조건

에서 이것을 Laplace 변환하면

$$\frac{\bar{i}(S)}{nFA} = D \left[\frac{\partial \bar{C}_a(x, S)}{\partial x} \right]_{x=0} \dots\dots\dots (18)$$

식(17)을 식(18)에 대입하여 정리하면

$$\bar{i}(S) = \frac{nFAD^{1/2} C_a^0}{S^{1/2}} \dots\dots\dots (19)$$

이것을 역변환 시키면 최종적으로 다음의 식으로 주어진다.

$$\bar{i}(t) = \frac{n_1 FAD^{1/2} C_a^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \dots\dots\dots (20)$$

마찬가지 방법으로 식(4)에 대하여 풀면 식(21)이 구해진다.

$$i(t) = \frac{n_2 F A D^{1/2} C_a^\circ (1 - e^{-k_f t})}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \dots\dots\dots (21)$$

그러므로 전체 전류는

$$i = \frac{n_1 F A D^{1/2} C_a^\circ}{\pi^{1/2} t^{1/2}} + \frac{n_2 F A D^{1/2} C_a^\circ (1 - e^{-k_f t})}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \dots\dots\dots (22)$$

이것은 다시

$$\frac{i}{F A D^{1/2} C_a^\circ} = \frac{n_1 + n_2 (1 - e^{-k_f t})}{\sqrt{\pi t}} \dots\dots\dots (23)$$

$$\frac{(i t^{1/2})}{(i t^{1/2})_{k_f=0}} = \frac{n_{app}}{n_1} \dots\dots\dots (24)$$

$$\frac{i}{F A D^{1/2} C_a^\circ} = \left(\frac{n_{app}}{\pi^{1/2}} \right) t^{-1/2} \dots\dots\dots (25)$$

등의 관계를 이끌어 낼수 있고, 위식으로부터 반응전자수의 값을 구할 수 있다. 여기서

- n_1, n_2 : 각 단계에서의 반응전자수
- k_f : 속도상수
- C_a, C_b, C_c : 각 물질의 농도
- C_a° : A의 초기농도
- t : 시간
- x : 전극면에서의 거리
- F : 패러데이 상수
- A : 전극면적
- D : 확산계수
- n_{app} : 실제 반응 전자수 $\left(\frac{n_1 + n_2 (1 - e^{-k_f t})}{n_1} \right)$

식(24)와 식(25)을 이용하여 컴퓨터로 해석한 결과를 나타낸 것이 Fig.5 및 Fig.6이다. Fig.5에서 알 수 있듯이 0.8V(vs. SCE) 이상에서 구한 결과를 보면 $k_f=0$ 때 $i t^{1/2}$ 의 초기값은 전위에 관계없이 0.005 근처값을 나타내다 시간이 경과함에 따라 0.8 및 0.9V인 낮은 전위에서는 $i t^{1/2}$ 값이 느린 속도로 증가하였고, 1.0 및 1.1V인 높은 전위에서는 상대적으로 빠르게 증가하였다. 한 예를 들면 1.1V 인 경우 시간이 경과함에 따라 $i t^{1/2}$ 의 초기값에 대해

약 12초 후에는 2배로, 약 45초 후에는 3배로 증가함을 알 수 있었다.

그러나 0.6V 및 0.7V에서는 위와 같은 경향을 보이지 않고, 초기값이 0.0025에서 시간이 80초 경과한 후에도, 0.8V 이상에서의 초기값인 0.005를 나타내는 것은 Fig.3의 아닐린 초기 산화에 기인하는 apeE가 나타나는 전위보다 낮기 때문에 아닐린의 초기 산화가 진행하지 못하여 계속되는 산화반응이 일어나지 못하기 때문이라 생각된다. 이것은 앞에 보고한¹⁾ 전위와 폴리아닐린 성장과의 관계를 cyclic voltammetry로 조사한 결과와 일치되는 결과를 나타냈다.

Fig.5에서 *는 실험 data의 실측치이고 실선으로 표시한 것은 이들 분포편차를 감안하여 컴퓨터에서 계산한 $i t^{1/2}$ 값을 표시한 것이다.

또한 Fig.6의 $i/F A D^{1/2} C$ 와 $t^{-1/2}$ 사이에서 직선 관계의 기울이는 반응 전자수 n 값을 나타내는데, 여기서 이들 기울기 값이 $t^{-1/2}$ 값이 작을수록 즉 시간이 경과할수록 커지는 것을 확인할 수 있었다.

이들 결과로부터 마음을 추정하였다. A가 1전자 반응으로 B로 갈때의 $i t^{1/2}$ 은 $k_f=0$ 일때의 값인 0.005에 해당하며 0.005의 2배인 0.01값은 $n=2$ 인

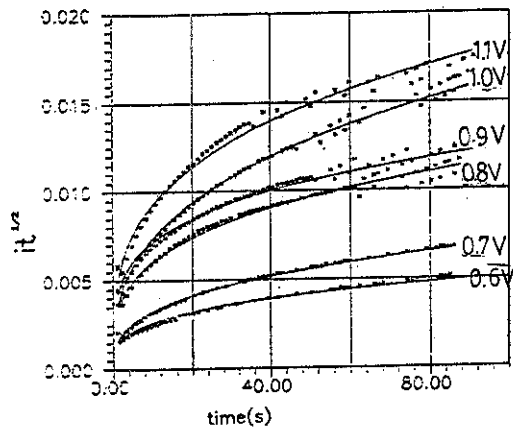


Fig.5 $i t^{1/2}$ vs. second at vsrious potential step from 0.6v to 1.1 V vs. SCE. aniline 0.01 M, H₂SO₄, Pt. electrode (0.4cm²)

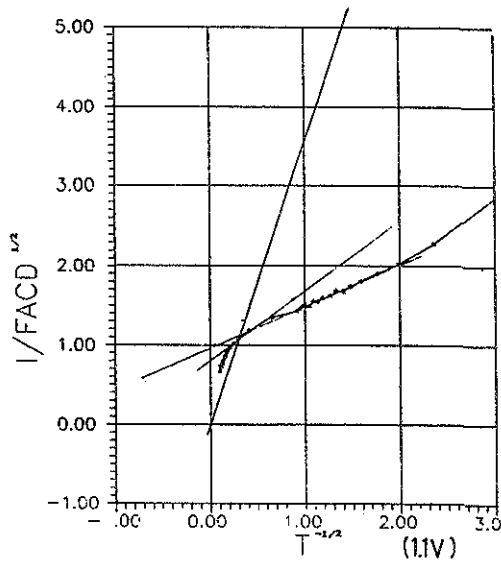
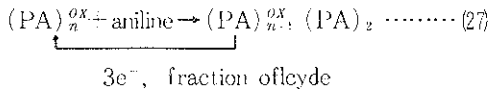
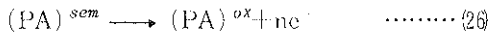


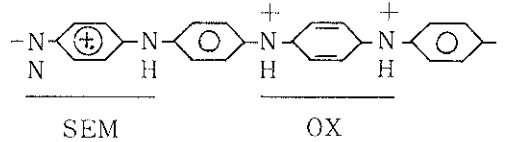
Fig. 6 $i/FACD^{1/2}$ vs. $t^{-1/2}$ at 1.1 V vs. SCE.
aniline 0.01 M + 1 M H_2SO_4 , Pt.
electrode (0.4 cm^2)

상태로 된다. 여기서 $n=3$ 이 의미하는 것은 Stilwell이 제시한¹³ 3전자 순환 과정인 (26) 및 (27)식과 잘 일치되고 있다고 생각된다.



여기서 PA는 폴리아닐린이며 sem 및 ox는 폴리아닐린의 산화 상태를 나타낸 것으로 구조식은 다음과 같다.

<참 고>



제 1 보¹⁴에서 $\log i$ 와 전위와의 관계와 중간체의 확인에 의해 아닐린은 초기에 2단계 전극 반응 과정을 통하여 폴리아닐린으로 산화된다고 보고하였는데, 이것과 본 실험의 전류-시간 곡선의 컴퓨터 해석 결과와 매우 잘 일치하는 결과를 얻었다.

즉 아닐린의 초기 산화는 먼저 1전자 전극 반응을 한후 용액중에서 화학반응을 일으킨후 다시 1전자 전극 반응을 하여 전극 표면에 강하게 부착한 후에 표면상에서 아닐린의 계속 부가되면서 산화되어 폴리아닐린 피막으로 성장하여 가는 것으로 추정할 수 있었다.

4. 결 론

산성 수용액에서 아닐린의 초기 전해 산화 과정을 전류-시간법의 컴퓨터 해석에 의하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 산성 수용액계 중에서의 아닐린의 초기 산화 과정은 1전자 전극반응-화학반응-1전자 전극반응(ECE 과정)을 통하여 일어나는 것으로 추정할 수 있었다.
- 2) ECE 과정을 통해 전극면에 생성된 불질에 아닐린이 계속 부가되면서 3전자 순환 과정을 통한 산화를 통하여 폴리아닐린 피막으로 성장해 나가는 것으로 추정되었다.

```

2860 REM ----- making the data file -----
2870 REM ----- 24200-24990 -----
2880 IF FL#="?" THEN GOTO 1940
2890 GOSUB 420
2900 OUT &H300,135
2910 GOSUB 3790
2920 OUT &H300,&H80
2930 GOSUB 3790
2940 OUT &H300,136
2950 GOSUB 3790
2960 OUT &H300,0
2970 GOSUB 3790
2980 OUT &H300,12 :REM ---data counter---
2990 GOSUB 3790
    
```

```

3000 DCN=INP(&H300)
3010 DN=DCN*1000
3020 OUT &H300,13
3030 GOSUB 3790
3040 TH=INP(&H300)
3050 OUT &H300,14
3060 GOSUB 3790
3070 TM=INP(&H300)
3080 GOSUB 420
3090 LOCATE 23,29:PRINT "data record number : "
3100 LOCATE 22,1:PRINT STRING$(79,32)
3110 LOCATE 22,30:PRINT " number of data : ":LOCATE 22,50:PRINT USING "#####";
3120 OPEN "r",#1,DR#"+": "+FL#+".DAT",3
3130 FIELD #1,1 AS FA$,1 AS FB$,1 AS FC$
3140 LSET FA#=CHR$(DCN)
3150 LSET FB#=CHR$(TH)
3160 LSET FC#=CHR$(TM)
3170 PUT #1,1
3180 FOR I=2 TO DN+1
3190 OUT &H300,17
3200 GOSUB 3790
3210 LSET FA#=CHR$(INP(&H300))
3220 OUT &H300,17
3230 GOSUB 3790
3240 LSET FB#=CHR$(INP(&H300))
3250 OUT &H300,17
3260 GOSUB 3790
3270 LSET FC#=CHR$(INP(&H300))
3280 PUT #1,1
3290 LOCATE 23,50:PRINT USING "#####";I
3300 IF INKEY#="s" THEN GOTO 3330
3310 NEXT I
3320 GOSUB 420
3330 CLOSE
3340 GOTO 500
5980 REM ----- data checking step -----
5990 LOCATE 23,1:INPUT " input the step on data checking number.....";ST
6000 IF ST=0 THEN ST=1
6010 LOCATE 6,67:PRINT ST
6020 LOCATE 23,1:PRINT STRING$(50,32)
6030 GOTO 4600
6040 REM -----data print out -----
6050 CLS
6060 LOCATE 11,15:PRINT " stroke [Ctrl] & [PrtSc] ....."
6070 IF INKEY#="" THEN GOTO 6070
6080 GOSUB 430
6090 GOSUB 4460
6100 GOSUB 4350
6110 PRINT "file : " TAB(8) FL$ TAB(20) "initial data NO.=" TAB(38) IDN TAB(45) "last data o.
ST
6120 PRINT "sec" TAB(15) "sec^-0.5" TAB(28) "cur*sec^0.5" TAB(48) "i/K" TAB(60) "current(A)"
6130 OPEN "r",#1,"b:"+FL#+".dat",3
6140 OPEN "o",#2,"b:"+FL#+".g.dat"
6150 FIELD #1,1 AS FA$,1 AS FB$,1 AS FC$
6160 FOR I=IDN+1 TO LDN+1 STEP ST
6165 II=I
6166 IF II-IDN > 100 THEN GOTO 7160
6170 GET #1,I
6180 GOSUB 4400
6190 FA1=FA
6200 GET #1,I+ST
6210 GOSUB 4400
6220 FA2=FA
6230 CUR1=(FA2-FA1)/(TINT*ST)
6240 GET #1,I+2*ST
6250 GOSUB 4400
6260 FA3=FA
6270 CUR2=(FA3-FA2)/(TINT*ST)
6275 TC=I-IDN-1+ST
6280 IF ABS((CUR2-CUR1)/CUR1)<.001 THEN GOTO 6310
6290 PRINT#2,TC*TINT;(TC*TINT)^-.5;CUR1*(TC*TINT)^.5;CUR1/(96485!*(.00005)^.5*.00001*.385);CL
6300 PRINT TC*TINT TAB(15) (TC*TINT)^-.5 TAB(28) CUR1*(TC*TINT)^.5 TAB(45) CUR1/(96485!*(.000

```

```

6310 NEXT I
6320 CLOSE #2, #1
6330 GOTO 40
7160 ST=100:FOR I2=11 TO LDN+1 STEP ST
7170 GET #1, I2
7180 GOSUB 4400
7190 FA1=FA
7200 GET #1, I2+ST
7210 GOSUB 4400
7220 FA2=FA
7230 CUR1=(FA2-FA1)/(TINT*ST)
7240 GET #1, I2+2*ST
7250 GOSUB 4400
7260 FA3=FA
7270 CUR2=(FA3-FA2)/(TINT*ST)
7275 TC=I2-IDN-1+ST
7280 IF ABS((CUR2-CUR1)/CUR1)<.001 THEN GOTO 7310
7290 PRINT#2, TC*TINT; (TC*TINT)^-.5; CUR1*(TC*TINT)^.5; CUR1/(96485!* (.00005)^.5*.00001*.385); CL
7300 PRINT TC*TINT TAB(15) (TC*TINT)^-.5 TAB(28) CUR1*(TC*TINT)^.5 TAB(45) CUR1/(96485!* (.00
7310 NEXT I2
7315 I=LDN+1
7320 GOTO 6310

```

〈참 고 문 헌〉

- 1) S. H. Shin and J. S. Lee, Metal Finishing Soc. Soc. of Korea, 21, 68(1988)
- 2) D. M. Mohilner, R. N. Adams and W. J. Argersinger Jr., J. Am. Chem. Soc., 84, 3618 (1962)
- 3) R. L. Hand and R. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 96, 850(1974)
- 4) J. Bacon and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., 90, 6596(1968)
- 5) S. Wawzonek and T. W. McIntyre, J. Electrochem. Soc., 114, 1025(1967)
- 6) R. N. Adams, Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker, New York, 1969
- 7) A. C. Testa and W. H. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc., 83, 784(1961)
- 8) A. C. Testa and W. H. Reinmuth, Anal. Chem., 33, 1320(1961)
- 9) M. Dale Hawley and Stephen W. Feldberg, J. Phys. Chem. 70, 3459(1966)
- 10) H. B. Herman and A. J. Bard, J. phys. Chem., 70, 396, (1966)
- 11) D. E. Stilwell, Ph. D. thesis The Iniverstiy of New Mexico.