

## 전도성 Poly(*o*-methoxy)aniline에 관한 분광 전기화학적 연구

千井鈞\* · 金銀珠

한국의국어대학교 자연과학대학 화학과  
(1995. 5. 12 접수)

## Spectroelectrochemical Studies on Conducting Poly(*o*-methoxy)aniline

Jung-Kyoon Chon\* and Yun Ju Kim

Department of Chemistry, Hankuk University of Foreign Studies, Kyung-ki 449-791, Korea  
(Received May 12, 1995)

산성 수용액에서 아닐린(aniline)을 화학적 또는 전기화학적으로 중합하면 전기 전도성을 갖는 고분자 물질 폴리아닐린(polyaniline, PANI)이 합성되며 이에 대한 물리적 또는 전기화학적 성질과 응용에 관하여 많이 연구되었다.<sup>1-7</sup> 폴리아닐린의 물리적 및 화학적 성질을 향상시키기 위하여 벤젠 고리에 치환체가 있는 아닐린 유도체의 전기화학적 중합에 관한 연구는<sup>8-14</sup> 비교적 근래에 수행되고 있으며 이들의 전기화학적 특성은 PANI와 유사한 것으로 알려졌다.

MacInnes 등은<sup>11</sup> 처음으로 황산 수용액에서 오르토메톡시아닐린(*o*-methoxyaniline, oMANI)을 화학적 또는 전기화학적으로 중합하여 폴리오르토메톡시아닐린(poly(*o*-methoxy)aniline, PoMANI)을 합성하고, PoMANI의 물리적 및 화학적 성질을 연구하였다. 이들의 연구에 의하면 PoMANI는 PANI보다 유기용매에 잘 녹고 선형구조(linear structure)이며 공기중에서 안정한 반면, 밴드갭(band gap)은 PANI와 유사하다. Lacroix 등은<sup>12</sup> 단량체인 oMANI의 농도가 0.01 M 이하일 때는 PoMANI가 생성되지 않으며, PANI에서는 오르토 짝지움(*o*-coupling)이 일어날 수 있으나 PoMANI의 경우는 머리-꼬리(head-to-tail) 짝지움만 일어나므로 PANI보다 선형구조를 갖는다고 보고하였다. 다른 연구자<sup>13</sup>는 PoMANI의 부식 억제 효과에 관한 연구도 보고하였다. 본 저자는 황산 용액에서 백금 전극을 사용하여 oMANI의 산화반응 구조(mechanism)와 PoMANI의 성장구조

(growth mechanism)을 보고하였다.<sup>15</sup> 본 연구에서는 백금전극을 사용한 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry, cv), indium-tin-oxide(ITO) 광부과 전극을 사용한 분광 전기화학적 방법(spectroelectrochemical method) 등을 이용하여 PoMANI의 전기화학적 성질을 조사하고, PoMANI의 산화상태에 따른 화학종을 제안하였다.

### 실 험

oMANI는 Fluka사 제품을 두번 진공 증류한 후에 질소 대기압의 어두운 곳에 보관하였다. 지지 전해질로 사용한 황산은 분석급 시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 모든 전해질 용액은 전도도가  $10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  이하인 이차 탈염수를 사용하여 제조하였다.

모든 전기화학 실험은 3-전극 셀인 Princeton Applied Research(PAR) Model 377A Coulometric Cell System을 부착한 PAR Model 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 수행하였다. 백금선( $0.25 \text{ cm}^2$ )을 작업 전극으로, 백금 망을 대전극으로, Luggin 모세관을 통한 포화카로멜전극(SCE)을 기준 전극으로 사용하였다. 본 논문에 나타낸 모든 전위는 이 기준 전극에 대한 값이다.

PoMANI-film은 0.1 M의 oMANI가 녹아 있는 1.0 M 황산 용액에서 순환 전압-전류법(0.2 V-0.9 V vs. SCE)으로 합성하였다. 전위에 대한 흡광도를 측정

하기 위한 경우 ITO 전극을 사용하였으며, 일반적인 전기화학적 실험을 위한 경우는 백금전극을 사용하였다. 자외선 및 가시광선 영역의 스펙트라(UV/VIS spectra)는 Perkin Elmer Model Lambda<sup>19</sup>를 사용하여 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**순환 전압-전류법.** 0.1M *o*MANI가 녹아 있는 1.0M 황산 용액에서 순환 전압-전류법으로 백금전극 표면에 PoMANI-film을 성장시켰으며, 이와 같이 PoMANI-film이 입혀진 백금을 전극으로 하여 1.0M 황산 용액에서 측정된 *cv*는 Fig. 1에 나타내었다. PoMANI-film의 *cv*(Fig. 1)는 폴리아닐린의 *cv*<sup>16</sup>와 비교할 때, 폴리아닐린의 산화-환원 피크로 보고된 0.2 V 부근과 0.6 V 부근의 피크는 유사한 모양과 현상을 보이고 있다. 따라서 PoMANI의 경우도 이 피크들은 PoMANI의 산화-환원 피크로 생각된다. 그러나 0.45 V 부근의 피크는 분해 생성물의 산화-환원으로 보

고된 폴리아닐린의 경우<sup>16</sup> 용액을 제어하지 않을 때는 순환 회수에 따라 증가하는 반면, PoMANI의 경우 감소하였다. 이 현상은 Fig. 1에서 보이는 0.45 V 부근의 피크는 분해 생성물에 의한 것보다 PoMANI가 성장할 때 꼬리-꼬리(tail-to-tail) 결합에 의한 benzedine 구조의 산화-환원으로 생각된다. PoMANI-film 전극을 -0.2 V부터 0.3 V까지 순환 하면서 측정된 순환속도에 대한 산화-피크 전류는 Fig. 2와 같다. 0.3 V까지만 순환할 때는 PoMANI의 분해가 일어나지 않았으므로 Fig. 2에서 관측된 피크전류가 순환속도에 비례함은 PoMANI의 산화속도는 혼입된 이온의 확산 속도에 지배되지 않고 전자가 이동하는 속도에 지배되는 것으로 보인다.<sup>17</sup>

**분광전기화학(spectroelectrochemistry).** Fig. 3에 나타낸 스펙트라는 ITO전극에 입혀진 PoMANI의 산화상태, 완전 환원상태(노란색)로부터 완전 산화상태(짙은 푸른색)까지 산화 정도에 대응하는 전극 전위에서 측정된 스펙트라이다. -0.2 V에서 +0.7 V까지 순환할 때와 +0.7 V에서 -0.2 V까지 순환할 때 동일한 스펙트라가 측정되었다.

Fig. 3(a~f)에서 -0.2 V부터 0.3 V까지 전극전위가 증가함에 따라 340 nm 부근의 피크는 감소하는

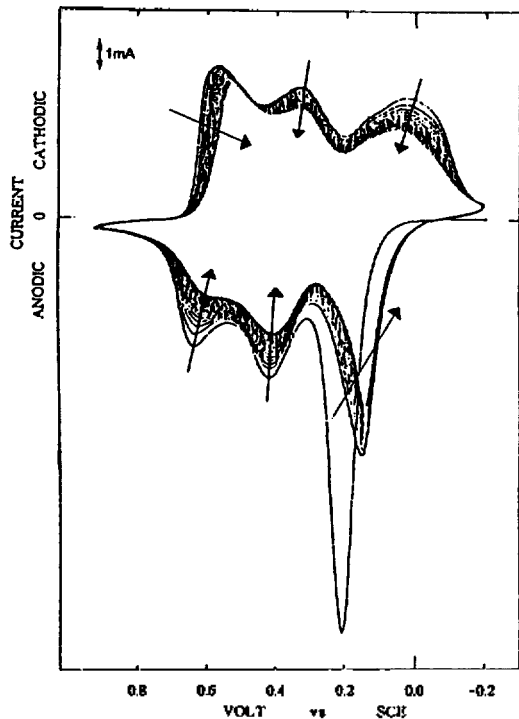


Fig. 1. Cyclic voltammograms of poly(*o*-methoxy)aniline in 1.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

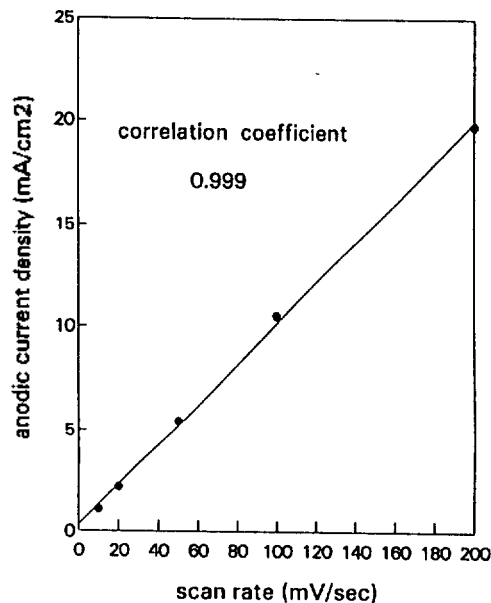


Fig. 2. Plot of the first anodic peak current vs. scan rates.

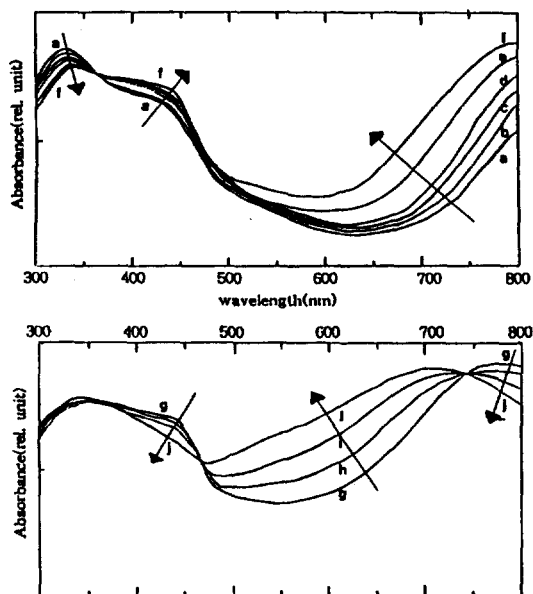


Fig. 3. Visible spectra of poly(*o*-methoxy)aniline film coated on ITO electrode. at  $-0.2$ (a),  $-0.1$ (b),  $0.0$ (c),  $0.1$ (d),  $0.2$ (e),  $0.3$ (f),  $0.4$ (g),  $0.5$ (h),  $0.6$ (i), and  $0.7$  V(j).

반면, 430 nm 부근과 800 nm 부근의 피크는 증가하였다. Fig. 3(g~j)에서는 0.4 V에서 0.7 V까지 전극 전위가 증가함에 따라 430 nm와 800 nm 부근의 흡광도는 감소하면서 710 nm 부근의 흡광도가 증가하였다. 또한  $-0.2$  V와  $0.3$  V 사이의 경우는 360 nm의 등흡광점(isosbestic point), 0.4 V에서 0.7 V 사이의 경우는 470 nm와 745 nm의 등흡광점이 측정되었다.

MacInnes 등은<sup>11</sup> 1.0 M 염산에 0.2 M oMANI를 녹인 용액으로부터 전기화학적으로 합성한 PoMANI를 유기용매(DMF, 또는  $\text{CH}_3\text{CN}$ )에 녹여 환원된 상태와 산화된 상태에 대한 UV/VIS 스펙트라를 측정하였다. 본 연구에서 측정된 완전 환원상태( $-0.2$  V)의 스펙트럼은 MacInnes 등이 측정된 환원상태와 유사하게 보이나, MacInnes 등의 산화상태는 완전 산화상태(0.7 V)보다 오히려 중간 산화상태(0.3 V)와 유사하다.

폴리아닐린에 대해서 같은 방법으로 측정된 스펙트럼<sup>15</sup>와 유사한 모양의 스펙트라를 보이는 점으로 보아, 치환체의 영향을 제외하면 각 화학종에 대한 기본 구조는 같을 것으로 보인다. Fig. 1과 3에 의

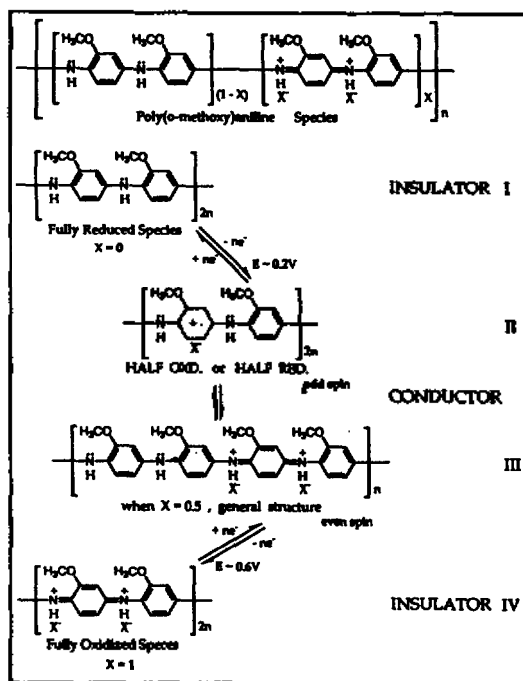


Fig. 4. Structural model and redox scheme of poly(*o*-methoxy)aniline in 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

하면, 340 nm에서 최대 흡광도를 보이는 스펙트라 a( $-0.2$  V)와 b( $-0.1$  V)는 완전히 환원된 상태인 절연성(insulating)의 PoMANI(I in Fig. 4)에 기인한 것으로 생각된다. 반면에 ITO 전극에 0.7 V를 걸어줄 때 나타나는, 710 nm에서 최대 흡광도를 보이는 스펙트럼 j는 완전히 산화된 상태의 PoMANI(IV in Fig. 4)에 의하여 측정된 것으로 보인다. 그러나 430 nm와 800 nm 부근에서 최대 흡광도를 보이는 f(0.3 V)와 g(0.4 V) 스펙트라는 완전 환원상태(fully reduced species)로부터 부분적으로 산화되어 좋은 전도성을 나타내는 상태(II/III in Fig. 4)일 것이다.

앞에서 언급한 분광학적 및 전기화학적 논거에 의하여, PANI의 경우에 일반적으로 적용되고 있는 polaron/bipolaron의 전도 모형(conduction model)<sup>16</sup>이 PoMANI에도 적용될 것으로 생각된다. 따라서 Fig. 5의 구조(II)와 구조(III)이 전기 전도성을 갖는 구조일 것이며, polaron(분극자) 구조(II in Fig. 4)는 고분자 사슬내의 불균동화(disproportionation) 산화-환원 반응에 의하여 bipolaron 구조(III in Fig. 4)로 변환될 것이다.<sup>15</sup>

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(931-0300-019-2)에 의하여 이루어졌습니다.

### 인 용 문 헌

1. Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 114.
2. Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 293.
3. Genies, E. M.; Tsintavis, C. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *195*, 109.
4. Kitani, A.; Yano, J.; Sasaki, K. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *209*, 227.
5. MacDiarmid, A.; Yang, L. S.; Huang, W. S.; Humphry, B. D. *Synth. Metals* **1987**, *18*, 393.
6. Lacroix, J.-C.; Diaz, A. F. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1457.
7. (a) Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2254. (b) Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2497.
8. Cattarin, S.; Doubova, L.; Mengoli, G.; Zotti, G. *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 1077.
9. Wei, Y.; Focke, W. W.; Wnek, G. E.; Ray, A.; MacDiarmid, A. G. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 495.
10. Osaheni, J. A.; Jenekhe, S. A.; Vanherzeele, H.; Meth, J. S.; Sun, Y.; MacDiarmid, A. G. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2830.
11. MacInns, D.; Funt, B. L. *Synth. Metals* **1988**, *25*, 235.
12. Lacroix, J. C.; Garcia, P.; Audiere, J. P.; Clement, R.; Kahn, O. *Synth. Metals* **1991**, *44*, 117.
13. Sathiyarayanan, S.; Balakrishnan, K. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 831.
14. Goncalves, D.; Mattoso, L. H. C.; Bulhoes, L. O. S. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2271.
15. Chon, J.-K.; Kim, Y. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 233.
16. Chon, J.-K.; Min, B.; Paik, W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 105.
17. Vorotyntsev, M. A.; Badiali, J. P. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 289.