

## 폴리아닐린 필름의 전기적 특성에 미치는 용매 및 도핑물질의 효과

논문  
10-7-10

### The Effect of Solvent and Doping Matter on the Electric Properties of Polyaniline Films

김재욱\*  
(Jae-Wook Kim)

#### Abstract

Polyaniline free standing films cast from N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP) solution, camphorsulfonic acid(HCSA), dodecylbenzensulfonic acid(HDBSA), inorganic matter(carbon black, graphite) and metal(silver) were prepared by processings. The properties of these films such as crystallinity, near-infrared absorption spectra and conductivity were investigated. The HCSA and HDBSA doped polyaniline films cast from m-cresol and chloroform solvents showed the metallic property and high crystallinity, respectively. The value of conductivity in the HCSA doped polyaniline film obtained 180 S/cm. We have obtained the value of conductivity 200 S/cm in the metal(silver) doped polyaniline film, which is higher than that of the HCSA doped polyaniline film. The metal(silver) doped polyaniline film shows good properties as a electromagnetic shielding material.

**Keywords(주요용어) :** Polyaniline film(폴리아닐린 필름), Crystallinity(결정화도), Near-infrared absorption peak(근적외선 흡수피크), Conductivity(전도도)

#### 1. 서 론

1977년 펜실베니아 대학의 A.G. MacDiarmid 교수 연구팀에서 합성환(CH)<sub>x</sub> 필름에 할로겐 원소들을 도핑시킨 결과 전기전도도가 급격히 증가하여 금의 전기전도도에 가까운 높은 값을 보인다<sup>1)</sup>. 그 결과 대부분 부도체 혹은 반도체적인 특성을 보이던 유기 고분자물질들 가운데 도핑에 의해 금속성을 보이는 물질도 존재할 수 있다는 획기적인 전기가 만들어진 것이다. 그 이후 본격적으로 전도성 고분자에 대한 연구가 시작되어 poly(*p*-phenylene : PPP), polypyrrole(PPy), polyaniline(PANI) 등 현재까지 많은 다른 유형의 전도성 고분자들이 개발되었다<sup>2,3,4)</sup>.

이들 고분자에 있어서 하나의 공통점은 도핑한 후에 비편재화된 전자밀도를 가질 수 있도록 넓게

확장된  $\pi$ -공액( $\pi$ -conjugation)을 폴리머 백본(polymer backbone)에 가지는 것이다. 이들 전도성 고분자들은 크고 얇은 필름 형태로 만들 수가 있어서 실생활에 응용할 수 있는 가능성이 높다는 장점이 있지만, 대부분이 열적 특성이 떨어지며 일반적인 유기용매에 녹지 않는 단점을 가지고 있다<sup>5)</sup>. 특히 폴리아세틸렌의 경우 I<sub>2</sub> 로 도핑하였을 때 1.5 x 10<sup>6</sup> S/cm 정도의 높은 전기전도도를 보이지만, 대기중에서는 급격히 산화되어 전기전도도가 10 S/cm 정도로 떨어진다.

폴리아닐린은 다른 여러 고분자와 비교하여 볼 때, 다른 유형의 전도성 고분자보다 합성 하기가 쉽고, 여러가지 용매에 대한 용해도가 비교적 크며 non-redox 도핑에 의해 전기전도도를 조절하기가 용이하다<sup>6)</sup>. 또한 도핑한 후에 높은 전기전도도를 보이는 물론 도핑 형태와 비도핑 형태 모두 열적 및 대기안정성이 우수하다.

본 연구에서는 전도성 고분자중에서도 전도 특성이 우수하고 전자기파차폐 및 정전기방지용 재료 그리고 발광다이오드용 재료 등으로서 응용가

\* : 중소기업청 경남사무소  
접수일자 : 1997년 4월 10일  
심사완료 : 1997년 7월 8일

능성이 큰 폴리아닐린을 중심으로 하여 X-선 회절 실험, IR 및 UV/VIS 분광 실험과 전기전도도를 측정하였고 이 X-선 회절 피이크와 근적외선 흡수 피이크의 변화가 전기전도도에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보았다. 또한 도핑물질 변화에 대한 전기전도도를 조사하여 전자기파차폐재료로서의 가능성에 대하여 알아보고져 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 시료의 합성 및 제조

폴리아닐린은 다음과 같은 화학적방법으로 합성하였다. 아닐린(aniline) 20mL (~0.22mol)를 1M HCl 300mL에 녹여 0°C로 냉각시켰으며, 이와 별도로 산화제인 암모늄퍼옥시디설페이트[ammonium peroxydisulfate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] 11.5g (~0.05mol)을 1M HCl 200mL에 녹여 0°C로 냉각시켰다. 0°C가 된 후 산화제가 포함된 용액을 아닐린이 포함된 용액에 자석교반기 위에서 자석것개로 저어주며 2분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 반응물을 계속 자석것개로 저어주면서 온도를 0°C로 맞추면서 90분 동안 방치하였다. 90분이 지난 후 거름종이를 사용하여 깔때기내에서 여과하였으며 침전물은 1M HCl로 무색이 될 때까지 씻어주었고 10분 정도 흡입관에 방치하였다. 이 걸러진 조각을 다시 1M HCl 10mL속에서 혼탁액을 만든 후 1M HCl 500mL 용액에 넣어 밀봉시켜 자석것개로 저어주면서 15시간 방치 후 깔때기로 여과하였다. 이때 1M HCl 2L를 사용하여 여과액을 씻어주고 10분 정도 흡입관에 방치시키면서 건조시켜 50% protonate된 폴리아닐린을 얻었다. 이 50% protonate된 emeraldine hydrochloride 조각을 다시 0.1N NH<sub>4</sub>OH 500mL 용액내에서 15시간 동안 자석것개로 저어주었으며 이때 1N NH<sub>4</sub>OH 용액을 적당량 가하여 반응용액을 pH 9로 유지하였다. 반응용액은 15시간이 지난 후 여과하였고 0.1N NH<sub>4</sub>OH로 씻어주었다. 걸러진 조각은 10<sup>-3</sup>torr의 진공 라인과 연결된 건조관내에서 48시간 동안 놓아 두었고 건조된 분말은 막자사발로 균일하게 교반한 후 실험에 사용하였다. 30ml의 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP) 용액을 자석것개로 저어주며 합성된 폴리아닐린 분말을 약수저로 서서히 첨가하였다. 약 10여분간 자석것개로 더 저어준후 얻어진 용액을 필터로 유리솥이 채워진 주사기내에 넣고 압축을 시켜 녹지않은 부분을 제거하여 균일한 용액을 제조하였다. 깨끗하게 닦고 건조시킨 수평이 조절된 유리기판(15cm x

15cm x 0.2cm) 위에 이 용액을 부은 후 60°C로 유지된 대류오븐내에서 15시간 정도 건조시켜 free standing 필름을 형성하였다.

폴리아닐린 분말 0.724g(0.002mol)과 캠퍼솔포닉산(HCSA)을 혼합하고 또한 폴리아닐린 분말과 도데실벤젠설페이트(HDBSA) 0.927g(0.004mol)을 혼합하여 각각 별개의 막자사발에 넣고 10분정도 잘 교반한다. 섞인분말을 용매(*m*-cresol, formic acid, chloroform)에 서서히 첨가하여 녹인다. 약 10여분간 자석것개로 더 저어준 후 얻어진 용액을 필터로 유리솥이 채워진 주사기내에 넣고 압축시켜 녹지않은 부분을 제거하여 균일한 용액을 제조하였다. 깨끗하게 닦고 건조시킨 수평이 조절된 유리기판 위에 이 용액을 부은 후 60°C로 유지된 대류오븐내에서 15시간 정도 건조시켜 free standing 필름을 제조하였다.

30ml의 NMP용액을 자석것개로 저어주며 약수저로 합성된 폴리아닐린 분말을 서서히 첨가한 다음 각각 다른 용기내에 폴리아닐린 분말에 무게비로 50%의 무기물(카본블랙, 그라파이트)과 금속(은)을 소량 첨가하여 잘 교반한다. 깨끗하게 닦고 건조시킨 수평이 조절된 유리기판위에 이 용액을 부은 후 60°C로 유지된 대류오븐내에서 15시간 정도 건조시켜 free standing 필름을 제조하였다.

### 2-2. 측정장치 및 방법

합성된 시료의 산화상태 및 작용기에 관한 정보를 얻기 위하여 합성된 시료를 막자사발내에서 KBr 분말과 잘 섞어 폴리아닐린 분말을 1wt.% 농도의 혼합물로 만들고 15~20psi의 압력을 가하여 성형시킨 후 Fourier Transform Infrared (FT-IR) 분광기(Perkin Elmer System 2000 FT-IR)를 사용하여 4000cm<sup>-1</sup> ~ 370cm<sup>-1</sup>의 영역에서 적외선 스펙트럼을 측정하였다. UV/Vis. 스펙트럼분석은 UV/Vis. 분광기(Shimadzu UV-3100)를 사용하여 측정하였으며 emeraldine base를 NMP 용액에 녹여 묽은 용액 상태에서 표준 cell을 사용하여 얻었다. 또한 캠퍼솔포닉산과 도데실벤젠설페이트로 도핑된 폴리아닐린의 경우에는 석영기판위에 용액을 한 두방울 떨어뜨려 올려놓고 다른 석영판으로 가볍게 누른후 근적외선 영역까지 특성파를 보기 위하여 260~2600nm 사이의 영역내에서 흡광도를 측정하였다. 가공된 폴리아닐린 필름의 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절기(Philips PW 1825/00)를 사용하였고 5° ≤ 2θ ≤ 35°의 구간에서 0.05/sec의 주사속도로 X-선 회절 패턴을 얻었다. 폴리아닐린 필름의 전기

전도도 측정은 전극과 시료와의 접촉 저항을 제거하기 위하여 4단자 방법으로 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 emeraldine base의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. Figure 1에서 3100~3400 cm<sup>-1</sup>부근의 약간 굴곡이 있는 피이크는 N-H의 신축진동에 의한 것이며, 1507, 1597 cm<sup>-1</sup>의 강한 두개의 피이크는 벤젠형 고리(benzenoid ring)와 퀴논 고리(quinoid rings)의 C=C 신축진동에 의한 것으로 보여지며, 이것은 산화상태임을 나타내는 것이다. 1507 cm<sup>-1</sup>의 벤젠형 고리(benzenoid ring)의 C=C 신축진동 피이크가 더 크게 나타남에 따라 emeraldine base의 산화상태는 벤젠형 고리수가 퀴논형 고리수 보다 더 많음을 추측해 볼 수 있다. 또한 ~1309 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 중첩된 피이크는 -C-N=과 -C-NH-의 신축진동에 의한 것으로 보여지며 2000~1650 cm<sup>-1</sup>영역의 피이크의 존재로 보아 벤젠 치환체임을 알 수 있다.

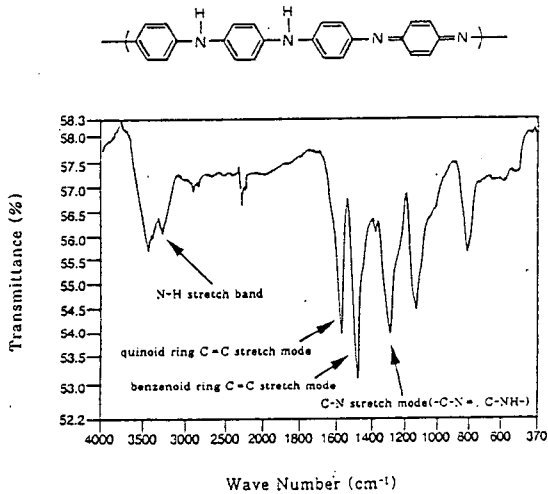


그림 1. 에머랄다인 베이스 파우더의 FT-IR 스펙트럼

Fig. 1. FT-IR spectrum of emeraldine base powder.

그림 2에 emeraldine base의 UV/Vis. 스펙트럼을 나타내었다. 327nm에 중심을 둔 전이는  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이(band gap전이)<sup>7)</sup>에 기인하며 이것은 순수한 emeraldine base(1-y=0.5)에서의 벤젠형 고리에 대한 퀴논형 고리의 상대적 비율이 3:1이므로 결국 퀴논형 고리에 편재된 전자의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이

에 해당되는 더 높은 에너지의 흡수는 그리 강하지 않고 벤젠형 고리에 대한 전자의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이와 겹쳐진 넓은띠를 나타낸다. 637nm에 중심을 둔 전이는 분자엑시톤(molecular exciton)으로 불리워지는 편재된 3개의 고리전하 전이띠(localized three ring charge transfer band)의 특징적인 피이크이다. 분자엑시톤(molecular exciton)은 두 개의 인접된 벤젠형 고리로부터 전자가 결핍된 퀴논형 고리로의 부분적인 전하전달에 의해 광분해적으로 생성된다. 이 전자는 두 개의 인접한 환원된 단위들에 의해 둘러싸인 하나의 산화된 단위와 구조적으로 일치하는데, 이는 전자가 풍부한 벤젠형 고리 각각으로부터 전자의 반을 사이에 끼어 있는 전자가 결핍된 퀴논형 고리로 제공하여 음전하로 하전된 퀴논형 고리를 생성함에 해당한다.

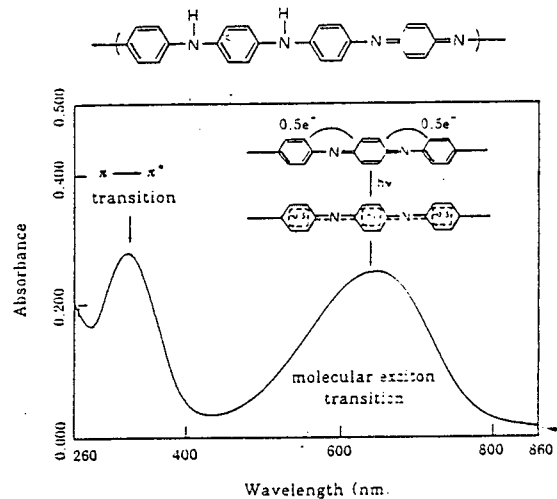


그림 2. NMP용액으로 녹인 에머랄다인 베이스의 UV/Vis. 스펙트럼

Fig. 2. UV/Vis. spectrum of emeraldine base in NMP solution.

그림 3에 폴리아닐린과 캄페솔포닉산, 도데실벤젠술포닉산의 혼합분말을 유기용매(*m*-cressol, chloroform, formic acid)에 녹여 용액을 만든 후 석영기판 위에 한 두방울 떨어뜨려 다른 석영기판으로 가볍게 누른 후 측정된 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 용매의 종류에 따라 자외선-가시광선 영역의 흡수띠와 480nm와 820nm의 강한 흡수 피이크의 모양이 변화하였으며 특히 폴리아닐린과 캄페솔포닉산의 혼합분말을 *m*-cressol에 녹인 경우 금속물질에서만 나타나는 특징적인 근적외선 흡수 피이크가 나타났다. 폴리아닐린과 도데실벤젠술포

닉산의 혼합분말을 chloroform과 formic acid에 녹였을 때 820nm에서 나타나는 피크가 폴리아닐린과 캠퍼솔포닉산의 혼합분말의 경우보다 적어짐을 알 수 있었고 또한 1000nm 부근에서 근적외선 영역으로 점차 흡수세기가 증가되는 근적외선 흡수피크가 나타났다.

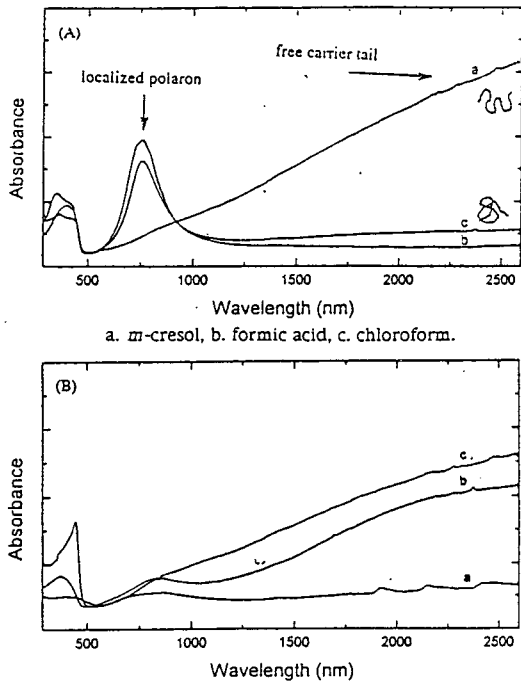


그림 3. 캠퍼솔포닉산과 도데실벤젠술포닉산으로 도핑된 폴리아닐린의 UV/Vis. 스펙트럼  
Fig. 3. UV/Vis spectra of polyaniline doped with HCSA(A) and HDBSA(B).

그림 4에 폴리아닐린과 캠퍼솔포닉산, 도데실벤젠술포닉산의 혼합분말을 유기용매(*m*-cresol, chloroform, formic acid)에 각각 녹인 후 solution casting에 의해 필름을 제조하여 측정된 X-선 회절패턴을 나타내었다. 폴리아닐린과 캠퍼솔포닉산의 혼합분말을 *m*-cresol에 녹여 만든 필름이 다른 유기용매(chloroform, formic acid)를 사용하였을 때 보다 큰 결정성을 나타냄을 볼 수 있었다. 또한 폴리아닐린과 도데실벤젠술포닉산의 혼합분말의 경우 커다란 변화는 없었으나 *m*-cresol보다 chloroform에서 좀더 결정화가 잘 되었음을 알 수 있었다. 이렇게 유기용매에 따라 결정화가 변화되는 것은 도판트의 산과 유기용매의 극성과 관련된 용매화 효과로 인한 고분자사슬의 분자구조 변화에 의한 것이다.

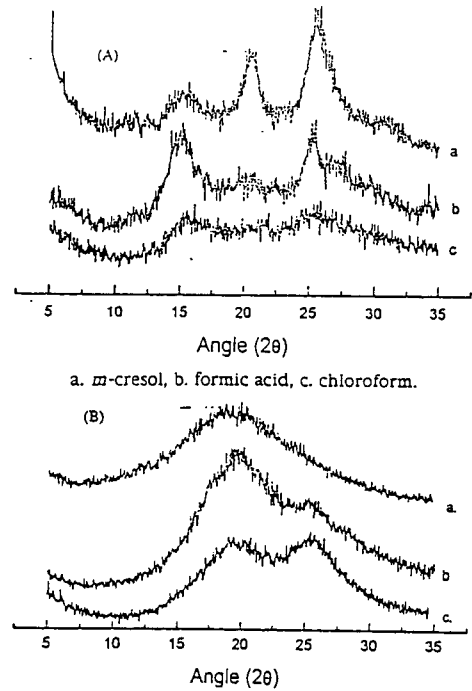


그림 4. 캠퍼솔포닉산과 도데실벤젠술포닉산으로 도핑된 폴리아닐린의 X-선 회절패턴  
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of polyaniline doped with HCSA(A) and HDBSA(B)

표 1에 여러가지 용매 변화에 따른 폴리아닐린의 전기전도도를 나타내었다. 전기전도도 역시 폴리아닐린이 캠퍼솔포닉산으로 도핑된 경우 *m*-cresol에 녹여 만든 필름이 chloroform과 formic acid에 녹여 만든 필름보다 높은 전기전도도를 나타내었다. 그러나 폴리아닐린이 도데실벤젠술포닉산으로 도핑된 경우는 *m*-cresol보다 chloroform에서 더 높은 전기전도도를 보여 주었다. 이러한 원인은 도판트의 산과 유기용매의 극성과 관련된 용매화 효과로 인한 고분자사슬의 구조로 생각해 볼 수 있다. 도핑된 고분자 사슬이 유기용매에 얼마나 잘 용해될 수 있는가 하는 문제는 중요하다. 이것은 도핑시 사용하는 도판트의 종류와 용매화시킬 수 있는 유기용매와의 화학적인 관계에 달려있다고 볼 수 있다. 도판트와 유기용매 사이에 극성을 생각하여 보면 폴리아닐린을 캠퍼솔포닉산과 같은 극성인 산으로 도핑시켰을 경우 *m*-cresol과 같은 극성인 용매에 용매화가 잘 되며 chloroform과 같은 덜 극성인 용매에는 용매화가 잘 일어나지 않는다. 그리고 폴리아닐린을 도데실벤젠술포닉산과 같은 덜 극성인 산으로 도핑시켰을 때 chloroform과 같은 덜 극성인 용매가

캠페솔포닉산과 같은 극성인 산으로 도핑시켰을 때 보다 훨씬 용매화가 잘 일어난다. 즉 고분자 사슬에 첨가되는 고분자 전해질에 의한 고분자 사슬의 정전기적 반발과 용매화 현상으로 인한 고분자 사슬간의 상호작용과 고분자 사슬과 용매간의 상호작용에 의해 고분자 사슬의 분자구조가 변화하기 때문이다.

표 1. 여러가지 용매 변화에 따른 도핑된 폴리아닐린 필름의 전기전도도

Table 1. The electrical conductivity of the doped polyaniline films cast from various solvents.

Dopant	Solvent		
	m-cresol	formic acid	chloroform
HCSA	180 S/cm	5 S/cm	0.5 S/cm
HDBSA	1 S/cm	15 S/cm	50 S/cm

폴리아닐린은 합성방법 및 가공조건에 따라 고분자 사슬의 배향, 결정성 등의 구조적인 특성을 조절할 수 있다. 이러한 구조적인 특성의 변화는 결국 물리적 특성(전기전도도, 유전상수 등)을 변화시킬 수 있다. 표 2에 도핑 물질 변화에 따른 표면저항과 전기전도도를 나타내었다. EB(emeraldine base)을 NMP에 녹여서 만든 중간으로 교차결합된 폴리아닐린 필름을 1M HCl에 도핑시킨 후 측정할 필름의 표면저항과 전기전도도의 값은 150~180Ω과 5 S/cm이었고, 캠페솔포닉산으로 도핑된 폴리아닐린 필름의 표면저항과 전기전도도의 값은 1~3Ω과 180 S/cm를 나타내었다. EB(emeraldine base)을 NMP에 녹인 후 무기물인 카본블랙과 그라파이트 및 금속인 은을 첨가하여 만든 각각의 폴리아닐린 필름을 1M HCl에 도핑시킨 후 측정할 필름의 표면저항과 전기전도도는 각각 30~50Ω과 20 S/cm, 5~10Ω과 50 S/cm, 0.6~2Ω과 200 S/cm를 나타내었다. 카본블랙과 그라파이트 및 은이 각각 도핑된 필름의 전기전도도의 값이 에머랄다인 솔트 형태의 폴리아닐린 필름의 전기전도도의 값보다 높음을 알 수 있었다. 이렇게 전기전도도가 높은 것은 동일한 에머랄다인 솔트 필름에 ES 필름보다 좀더 낮은 표면저항을 갖는 카본블랙과 그라파이트 및 은 등을 각각 도핑하였기 때문이다. 이 결과로부터 전자기파차폐재료를 제조함에 있어서 에머랄다인 솔트 형태의 폴리아닐린 필름이나 캠페솔포닉산으로 2차 도핑시켜서 만드는 필름보다 에머랄다인 솔트(ES) 필름에 은을 도핑시키는 것이 좀더 차폐성

능을 향상시킬 수 있는 방안을 시사하는 것이다.

표 2. 도핑된 폴리아닐린 필름의 표면저항과 전기전도도

Table 2. The surface resistance and electrical conductivity of the doped polyaniline films.

종 류	표면저항(Ω)	전기전도도(S/cm)
HCl doped PANI(ES)	150~180	5
EB+CSA/m-cresol	1~3	180
ES+carbon black	30~50	20
ES+graphite	5~10	50
ES+Ag	0.6~2	200

#### 4. 결 론

전도성 고분자인 폴리아닐린과 폴리아닐린의 유도체를 합성하여 작용기를 가진 기능성산인 캠페솔포닉산과 도데실벤젠술포닉산으로 도핑된 필름과 무기물(카본블랙, 그라파이트) 및 금속(은)으로 도핑된 필름등을 제조하였으며, X-선 회절 실험, IR 및 UV/VIS 분광 실험과 전기전도도를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 캠페솔포닉산과 도데실벤젠술포닉산으로 도핑된 폴리아닐린 필름은 각각 m-cresol과 chloroform으로 용해된 경우가 다른 용매를 사용한 것보다 결정성이 향상되었고 높은 전도성을 보였으며 금속적인 특성인 근적외선 흡수피크가 증가되는 것을 볼 수 있었다.
2. 에머랄다인 솔트(ES) 필름과 캠페솔포닉산으로 2차 도핑시켜서 만든 필름의 전기전도도의 값은 각각 5 S/cm와 180 S/cm이었으나 에머랄다인 솔트 필름에 은을 도핑한 필름의 전기전도도의 값은 200 S/cm임을 알 수 있었다. 이 결과는 에머랄다인 솔트 필름에 은을 도핑시켜서 전자기파차폐재료를 만드는 것이 차폐성능을 향상시키기에 적합함을 시사하는 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis and A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., 39, 1098 (1977).
2. M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, Synth. Met., 21, 21(1987).

3. K. Kanazawa, V. Lee, K. Pfuger, J.C. Scott and G. Weiser, *Mol. Cryst.*, 83, 11285(1982).
4. Y. Cao and P. Smith, *Polymer*, 34, 3139(1993).
5. J. Langer, *Solid State Commun.*, 26, 839 (1978).
6. A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 65, 103(1994).
7. D.L. Kershner, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, unpublished publication(1988).

### 저자소개



김제욱

1962년 4월 15일생. 1985년 2월 명지대학교 물리학과 졸업. 1987년 2월 한양대학교 대학원 물리학과(석사). 1993년 2월 한양대학교 대학원 물리학과(이박). 1993년 1월-'94년 4월 대우전자 회전기 연구소 ARI팀 선임연구원. 1994년 4월-'97년 1월 만도기계 중앙연구소 SEMI팀 선임연구원. 1996년 3월-'97년 2월 한라공업전문대학 전자과 겸임조교수. 1997년 2월-현재 중소기업청 경남사무소 공업연구사. 1997년 3월-8월 창원대학교 재료공학과 시간강사.