

초청총설논문

Polyanilines의 전기화학적 합성과 그들의 성질

崔信政 · 朴壽文*

포항공과대학교 화학과

(1998. 2. 24 접수)

Electrochemical Synthesis and Properties of Polyanilines

Shin June Choi and Su-Moon Park

Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

(Received February 24, 1998)

요 약. 전도성 고분자들 중의 하나인 polyaniline(PAn)의 전기화학적 합성법과 그 성질을 개관한다. 전기화학적 합성은 aniline(An)을 산성용액에서 전기화학적으로 산화시킴으로써 이루어지는데, 그 중간 생성물로서는 전기화학반응의 첫 단계에서 얻어지는 라디칼 양이온으로부터 몇 단계를 거쳐 생성되는 nitrenium 양이온이 중요하다. 그리고 고분자의 성장 과정에 고분자 자신이 연관되어 있음이 반응동력학적 측정으로부터 밝혀져 자체 촉매 메카니즘에 의함이 알려졌다. PAn의 분해반응 역시 반응동력학적 측정으로부터 Schiff 염기의 가수 분해 반응과 매우 흡사하게 진행됨이 밝혀지고 그 최종 생성물은 *p*-benzoquinone임이 증명되었다. PAn은 최소한 3개의 분광학적으로 다른 상태를 가지며, 이들은 모두 다른 유도성 전자 상태를 가지므로 각기 다른 전도도를 가진다. PAn의 적절한 유도체를 사용하여 self-doped 고분자를 얻을 수 있으며, 이에 관한 최근의 연구를 개관한다.

서 론

현재 특수한 성질을 가진 고분자가 순수 과학적인 면 뿐만 아니라 기술적인 면에서 큰 관심을 불러일으키고 있다. 그 중에서도 새로운 물질인 전기적, 자기적 성질을 가진 전도성 고분자가 발견되면서 수많은 학자들에 의해 연구가 되어왔고, 다양한 응용 가능성을 제시해 주고 있다.

전도성 고분자는 금속이나 탄소를 고분자에 포함시켜 만든 복합물, 유기금속의 거대고리 고분자, 공유 결합과 이온 결합을 모두 포함한 이온성 고분자, 그리고 polyaniline(PAn)이 속해있는 π -전자로 콘쥬게이션된 고분자 이렇게 크게 네 가지로 구분된다. 1973년 Walatka 등에 의해 (SN)_n이 연구되던 중 반도체라기보다는 금속과 같은 현상을 보이는 전도성 고분자가 처음 발견되었고,¹ 1977년에는 polyacetylene이 금속적이고 반도체적 성질을 가지도록 만들 수 있다고 보고되면서,² π -콘쥬게이션된 전도성 고분자에 대한 관심이 고조되었다. 그 이후 지금까지 π -콘쥬게

이션에 의한 유기 전도성 고분자가 많이 발견되었는데, 그것 중 몇 가지와 그들의 전도도를 Table 1에 나열하였다.

적당한 이온화제(산화제)를 사용하여 π -콘쥬게이션된 고분자 사슬에 polaron이나 bipolaron을 만들 수 있다. 이렇게 하면 절연체가 전도성 물질로 바뀌는 것이다. 이렇게 생긴 polaron이나 bipolaron이 쿨롱 결합에너지를 극복하고 결합 사슬을 따라 움직이므로 전도성을 띠게 되는 것이다. π -콘쥬게이션된 전도성 고분자 내에서 전하의 이동 과정은 활성 위치간의 도약 전도 메카니즘으로 일어난다고 주로 받아들여지고 있다. 이 경우 상대 이온에 의해서 전기적 평형이 유지되는데, Fick의 확산 법칙을 사용하여 이 개념이 설명된다. 그러므로 용액 내에서는 무엇보다도 상대 이온의 확산 과정이 전도성 고분자의 성질에 큰 영향을 미치게 된다. 그런데 bipolaron을 산화시키면 더 이상 전하를 띠지 않는 quinoid형 구조로 변화하여 전도성을 잃게 된다.

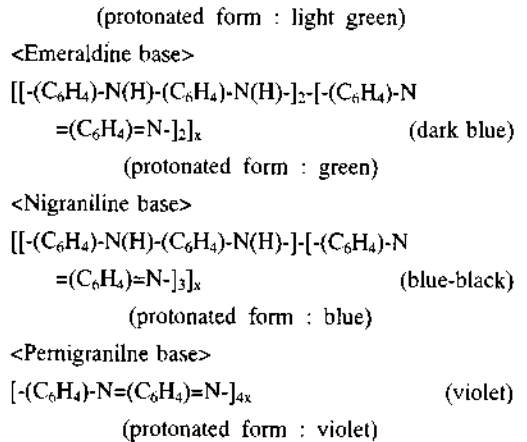
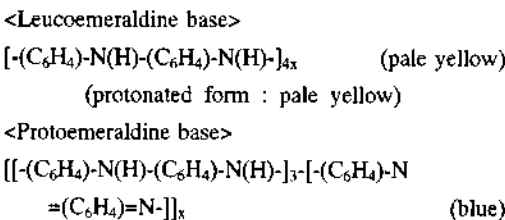
Table 1. π -Conjugated conducting polymers and their conductivities.

Polymer	Max. Conductivity (S/cm)
Polyacetylene	~100,000
Polyaniline	100~500
Poly(p-phenylene)	500
Poly(p-phenylene sulfide)	1~100
Polypyrrole	40~100
Polythiophene	10~100

π -콘주게이션에 의한 고분자는 일상적인 고분자보다 산화-환원 반응이 가역적으로 더 잘 일어나며, 화학적, 전기화학적으로 유도되는 산화-환원 반응은 고분자를 전도성 상태와 절연성 상태간의 변화를 일으킨다. 또한 광-전이가 낮은 에너지에서 일어나고, 낮은 이온화 전위와 높은 전자 친화력을 갖는다. 본고에서는 이렇게 다양한 성질을 가진 π -콘주게이션된 전도성 고분자 중, PAN과 그것의 유도체에 대해 전기화학적 측면을 중심으로 비교적 간단히 살펴 보겠다. PAN 및 기타 다른 전도성 고분자의 전기화학적 합성, 반응, 특성 등에 관한 더 자세한 논의는 최근에 나온 총론을 참고하기 바란다.³ 본고에서는 근래에 발행되었던 PAN에 관한 해설⁴과는 조금 다른 관점에서 본제를 다루려고 하며, 또한 더 최근의 발전도 개관하고자 한다.

본 본

Polyaniline의 구조. 현재 흔히 말하는 PAN이란 p-phenyleneamine 단위체가 1000개 또는 그 이상이 결합된 고분자이다. 다른 많은 고분자들처럼 PAN은 특정한 구조나 분자량을 말할 수 없다. 합성 조건에 따라 구조나 물리적 성질이 다른 PAN이 형성되기 때문이다. PAN의 구조에 대해선 20세기 초부터 연구되어왔으며, 1986년에 MacDiarmid 등은 PAN에 대한 다섯 가지 형태와 그것들의 색깔들을 다음과 같이 보고했다.⁵



PAN은 전기적 성질에 따라 전도성을 띠는 상태와 절연 상태로 크게 구분된다. 전도성 상태는 emeraldine 또는 nigraniline이라고 불리는데 PAN의 산화 상태 중에서 emeraldine이 가장 전도성이 크며, 완전히 산화된 상태(pernigraniline)와 완전히 환원된 상태(leucoemeraldine)는 절연 형태에 속한다. 전도성 상태는 산성 수용액 상태에서 aniline(An)을 산화시켜 쉽게 얻을 수 있고, 절연 상태는 염기성 용액이나 pyridine 염기가 첨가된 CH₃CN에서 An을 산화시켜 얻을 수 있다.⁶ 전도성 상태를 산화시키거나 pH를 높여서 절연성 상태로 바뀌게 할 수 있으나, 이 과정을 거쳐서 만들어진 절연 상태는 다시 전도성 상태로 바뀌지 않는 영구적인 절연체가 된다. 그러므로 전압과 pH에 따라 PAN의 상태 혹은 색깔이 변하게 된다. 전압과 pH에 따른 색깔의 변화를 Fig. 1에 도시하였다.

PAN 구조에는 앞에서 언급한 것처럼 선형의 이상

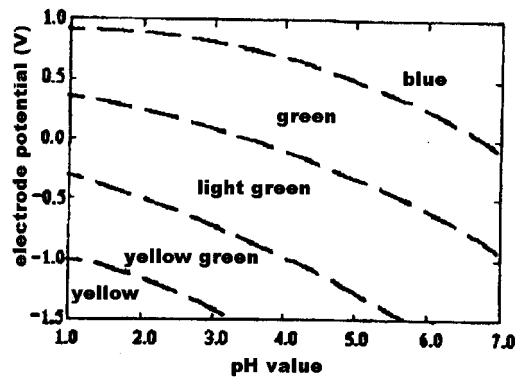


Fig. 1. Colors of PAN depending on the potential and pH.⁷

적인 구조 외에도 부반응 특히 축합 반응으로 인해 phenyl 기의 o-위치나 m-위치에 복잡하게 교차 결합된 중합체(cross linked polymer) 형태도 나타난다. 이는 에이징(aging) 효과나 합성 조건으로 인해 형성되는 것으로 보인다. 선형 구조의 경우 phenyl 기 p₂ 오비탈과 N의 p₂ 오비탈이 서로 잘 겹쳐져서 라디칼 양이온을 비편재화, 안정화하여 전도성이 좋다. 그러나 교차 결합된 형태는 라디칼 양이온이 형성되는 것을 방해할 뿐만 아니라 결사슬에 의한 입체 효과로 인해 오비탈의 겹침에 지장이 온다. 그래서 3차원 구조가 되어 전자의 이동이 어려워지므로 전도성이 떨어지게 된다.

Polyaniline의 성장 메커니즘. 19세기부터 An의 산화에 대한 연구가 이루어져 왔다. 붉은 황산 용액에서 An이 전기화학적으로 산화될 때 검녹색의 산화 침전물이 전극 표면에 생긴다. Mohilner, Adams 그리고 Argersinger는 0.1 M An, 1 M H₂SO₄가 포함된 용액을 이용하여 0.8 V vs. SCE에서 백금 전극에 생긴 산화 침전물과 화학적으로 산화된 emeraldine, nigraniline을 비교 분석하여 산화 침전물이 주로 emeraldine으로 구성되었다고 결론을 내렸다.⁸ Bacon과 Adams는 pH에 관련하여 An 산화에 대해 실험한 결과 pH < 3에서 상당히 많은 benzidine이 형성된다는 것을 알아내었다. 그리고 머리-꼬리 구조로 보고되었던 emeraldine에 머리-머리 구조도 역시 포함되어 있다고 결론을 내렸다.⁹ 여러 실험의 결과를 통해서 볼 때, 초기의 An 산화 생성물에는 머리-머리, 머리-꼬리, 꼬리-꼬리 그리고 o-, p-dimer들이 있다. 그 중에서도 머리-꼬리 dimer는 Fig. 2에 보인 바와 같이 quinoid 형태로 산화 된 후 가수 분해되어서 benzoquinone이 형성되고 An이 다시 재생된다.¹⁰

PAn 합성시 중간체처럼 작용하는 N-phenyl-phenylenediamine이 An보다 약 0.4 V 낮은 전압에서 산화가 일어난다. 다른 중간체들이 An보다 훨씬 더

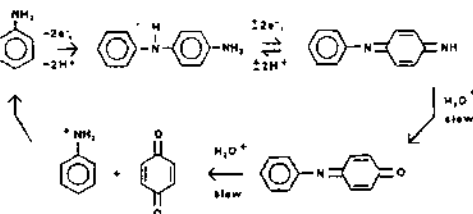


Fig. 2. Mechanism of aniline oxidation.¹⁰

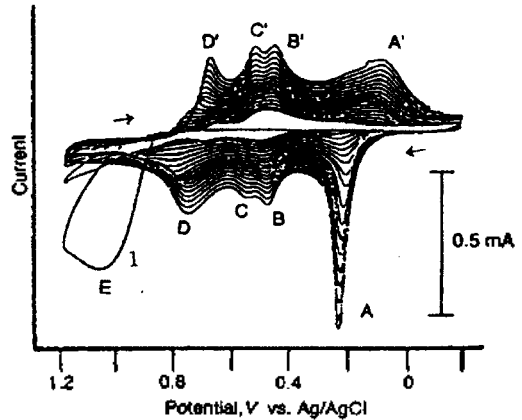


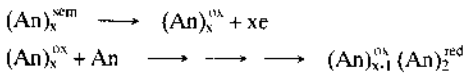
Fig. 3. Cyclic voltammograms recorded during PAN growth.¹¹

쉽게 라디칼 양이온으로 산화가 일어나므로 초기 전하이동 반응이 속도 결정 단계라는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 PAN이 형성되는 과정을 cyclic voltammogram(CV)으로 본 것이다. PAN이 자라는 과정에서 나타나는 여러 가지 특징을 살펴 보면, 첫째, -0.8 V부터 시작되는 An 산화 과정은 큰 과전압을 필요로 한다는 것이다. 산화되는 최고 높은 봉우리까지 도달하는 데 약 300 mV의 과전압이 요구되는 것을 보아서, 전자 전달이 잘 되지 않거나 많은 다른 전기화학 반응이 일어난다고 생각할 수 있다. 둘째, An의 산화 전류가 주사를 반복할 때마다 줄어드는 것으로 보아 표면에 부동화 막이 형성된다고 보여진다. 그러나 두 번째 주사로부터 고분자가 자란다는 사실이 확실한 것으로 미루어 단위체 An에서 전극으로의 직접적인 전자 전달은 단지 처음 고분자가 생길 때만 필요하고, 처음 고분자가 어느 정도 존재하는 것이 PAN이 자라는 것을 가속시킨다고 여겨진다.

PAn막 자신이 PAN 형성을 가속시킨다는 사실은 D-D' 봉우리에서 나타나는 변화를 통해 더욱 확실해진다. An의 산화 봉우리보다 200-400 mV 낮은 전압에서 나타나는 봉우리 D는 PAN의 산화 봉우리이고 그것에 대한 환원 봉우리는 D'이다. 그런데 주사 속도가 느려지게 되면 D' 봉우리가 낮아지는 현상이 나타난다.¹¹ D 봉우리에서 생성된 고분자 산화물이 An으로부터 전자를 받게 되지만 조금 더 높은 전압으로의 산화 주사로 인해 전극 표면의 물질은 다시 산화된다. 만일 주사 속도가 느려지면 생성된 고분

자 산화물이 An 또는 친핵성 용매인 물과 반응하여 농도가 줄어들게 되므로 D' 봉우리가 낮아진다. 이와 같이 전기화학-화학 반응의 짝지어진 반응을 전기화학에선 EC(electrochemical-chemical) 반응이라고 하며 문헌에서 흔히 발견된다.¹² PAn의 이중 라디칼 양이온 화학종이라고 믿어지는 D 봉우리 물질에 의해 PAn의 성장이 가속된다고 보는데, 이것은 D 봉우리보다 낮은 전압까지 주사하면 성장이 멈추지만, D 봉우리까지 포함되도록 주사를 하면 고분자가 자라는 것이 관찰되기 때문이다. 그리고 An의 농도가 커질 때도 D'의 높이가 낮아지는데, 이것들을 통해 다음과 같은 반응을 예상할 수 있으며, D-D'의 산화-환원을 예상할 수 있다.



여기에서 $(\text{An})^{\text{sem}}$ 은 부분적으로 산화된 PAn, polaron이고, $(\text{An})^{\text{ox}}$ 은 완전히 산화된 형태, bipolaron이다. 일단 한 순환이 진행된다면 맨 끝의 An에서 3개의 전자가 나가서 x는 x+1로 되고 PAn은 가장 높은 산화 상태(높은 반응성 상태)가 되어 반응이 반복적으로 일어난다(자체 촉매 메카니즘). 이러한 사실을 기초로 Stilwell과 Park은 식 (1)을 얻었다.¹¹

$$\text{성장 속도}(\text{cycle}^{-1}) = k[\text{An}][\text{PAn}]^{1/2} \quad (1)$$

한편, Wei 등은 식 (2)를 얻었다.¹³

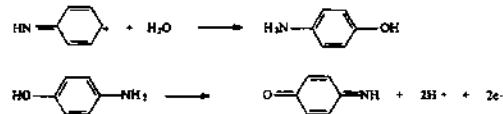
$$\text{성장 속도} = k[\text{An}][\text{PAn}] + k'[\text{An}] \quad (2)$$

두 식이 몇 가지 면에서 틀리지만 둘 다 자체 촉매 과정으로 진행된다는 것을 뒷받침해 준다. 최근까지도 자체 촉매 반응에 대한 정량적인 시도가 이루어지지 못하다가 전극 표면에서의 질량 변화를 측정할 수 있는 장치 수정진동 미세저울[electrochemical quartz crystal microbalance(EQCM)]이 개발되면서 이것을 이용하여 Radhakrishnan과 Trivedi가 자체 촉매 반응을 정량적으로 증명하였다.¹⁴ 다양한 조건에서의 실험으로부터 자체 촉매에 의한 성장은 전압, An의 농도, 전해질, pH, 주사 속도 등에 의해 영향을 받는다고 했다. 그들은 주로 PAn 막 두께의 영향을 관찰하였다. 두께가 점점 두꺼워질수록 자체 촉매로 자라는 PAn의 질량이 감소하는 사실에서 자체 촉매 반응은 전해질을 포함하고 있는 단위체와 직접 접촉

하고 있는 표면에서 일어난다고 보았다.

MacDiarmid 등은 화학적으로 합성된 PAn과 전기화학적으로 합성된 PAn에 대해 전기화학적 현상을 연구하여 다음과 같은 결과를 내었다.⁵ PAn에 의해 나타나는 봉우리는 D-D'과 A-A'인데, 첫 번째 산화-환원 봉우리 A-A'은 protoemeraldine에서 emeraldine으로 그리고 leucoemeraldine에서 protoemeraldine으로 변하는 과정을 나타낸다. Emeraldine에서 nigraniline 그리고 pernigraniline으로 또 다시 산화가 일어나는 과정이 두 번째 PAn 산화-환원 봉우리 D-D'이다.

약 0.5 V에 나타나는 B-B' 봉우리의 경우, 이때 생기는 생성물은 용액에 녹는다. 그리고 1 M H₂SO₄ 수용액에서 측정된 benzoquinone/hydroquinone(BQ/HQ)과 같은 전압 영역에서 나타났다. 그래서 가수 분해 반응으로 BQ가 생성된다고 예상할 수 있다. 만일 B-B' 봉우리가 BQ/HQ에 해당한다는 사실을 받아들인다면, C-C' 봉우리는 benzoquinoneimine/p-aminophenol(QI/PAP)에 대한 산화-환원 쌍이라고 보는 것이 타당하다.¹⁵ PAP는 아래의 반응으로부터 볼 수 있는 바와 같이 An의 라디칼 양이온이 수 차례의 화학-전기화학 반응들을 거쳐서, 즉 chemical-electrochemical-chemical(ECE) 메카니즘을¹² 통하여, 생성된 nitrenium 양이온의 큰류게이션 된 중간체가 가수 분해를 거쳐서 얻어진다.¹⁶ 이렇게 생긴 QI가 가수 분해되면 BQ가 만들어져 B-B' 봉우리가 나타난다고 예상할 수 있는 것이다.



Doping과 dedoping 과정 중 이온의 이동. PAn 막이 전기화학적으로 산화될 때 일어나는 이온의 이동에 대해 여러 방법을 이용하여 많이 연구되었다. 한 예로 EQCM 방법을 들면, PAn이 산화-환원될 때 이온의 교환을 정량적으로 확인할 수 있다. PAn이 산화될 때 전극면에서 질량이 증가하는데, 일정한 양의 음이온이 포함된 용액에서 이러한 결과를 얻었다는 것은 음이온이 산화 과정에서 삽입이 일어났다는 것이다. 여기에서 또 더 높게 전압을 걸어서 두 번째 산화가 일어나도록 하면 질량이 어느 정도 되 돌아간다. 이것으로써 두 번째 산화 과정 중에서는 음이온이 빠져 나온다고 예상할 수 있다. 질량의 변

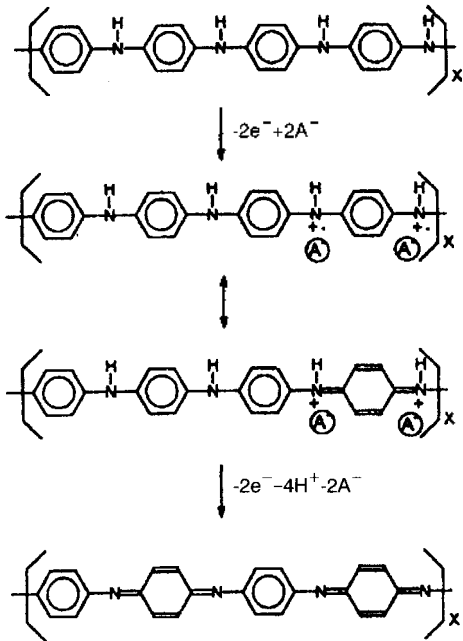


Fig. 4. Movement of counter ions during PAn oxidation.¹⁴

화와 전하가 흐른 양을 비교해 봄으로써 한층 더 정량적인 데이터를 얻을 수 있다. 결국 Oyama 등은 0.5 M LiClO₄를 포함한 유기 용매 CH₃CN에서의 실험을 통해 leucoemeraldine에서 emeraldine으로 산화될 때 그리고 quinoid 형태로 더 산화될 때 음이온이 삽입된다고 설명했다.¹⁷ 이러한 EQCM 실험 외에도 전극 표면의 이온 농도차에 대한 실험을 통하여 Miras 등은 Fig. 4에 보인 바와 같은 결론을 내렸다.¹⁸

Doping 현상은 PAn의 전도성과 깊은 관련이 있다. 전하가 없는 상태에서 양전하인 라디칼이나 이중 라디칼이 형성되는 것을 전해질의 음이온이 유도한다. 그렇게 해서 생긴 전하가 한곳에 편재되어있는 것이 아니라 고분자 사슬을 따라 도약하면서 전도 현상이 이루어지는 것이다. 이에 대한 더 자세한 기술은 최근에 나온 총서에서 찾아 볼 수 있다.¹⁹

전기분광화학 연구. 초기의 PAn의 분광학적 연구는 Genies와 Lapkowski²⁰ 그리고 Cushman 등^{21,22}에 의해 수행되었다. 그들은 PAn의 산화 형태가 418, 542, 821 nm에서 나타난다고 보고했으며, 락 간격 에너지의 개념, 전기분광화학적 사실과 전도도의 연관성을 설명했다.

그 후 Stilwell과 Park에 의해 더 자세한 연구가 수

행되었다.²³ PAn이 완전히 환원된 형태일 때, n-π*에 해당하는 전이가 ~330 nm에서 관찰되었고, 250-800 nm영역 내에서는 더 이상 다른 봉우리가 관측되지 않았다. 전압을 첫째 산화 봉우리 영역인 -0.1 V에서 0.25 V까지 변화시킬 때 330 nm의 봉우리는 단조롭게 감소하였지만 395 nm에서 등흡광점을 거쳐 440 nm에서 다른 봉우리가 커졌다. 이것으로부터 PAn의 산화 과정중에 화학적 변화 없이 단지 전자의 차이만 있다는 것을 예상할 수 있다. 게다가 330 nm 봉우리의 최대 감소가 50%일 때 440 nm 봉우리의 최대 증가가 관찰되었는데 이것은 이 전압 영역에서 완전히 산화된 형태일 때 이 봉우리에 해당하는 발색단의 비율이 약 1/2라는 것을 알려 준다. 이외에도 또 다른 실험들을 통하여 그들은 PAn의 첫째 산화 형태는 두 개의 An 단위체에서 한 개의 전자가 빠져 나온 상태라고 결론지었다. 이러한 사실은 EPR 신호에 의해 라디칼이 생성되기 시작한다는 보고에 의해서도 지지된다.^{24,25} PAn의 두 산화 봉우리 사이까지 산화시키게 되면 ~800 nm에서 봉우리가 나타나게 된다. 점점 더 높은 전압이 가해질수록 800 nm의 흡수 봉우리가 천천히 610 nm로 이동해 간다. 그리고 440, 610, 800 nm의 변화에서는 등흡광점이 관찰되지 않는 것으로 보아서 PAn의 변화가 단순히 전자 이동에 의한 변화가 아니라는 것을 알 수 있다.

그들은 순환 전압-전류법을 이용해 전압을 변화시키면서 특정 파장에서의 흡광도 변화, dA/dt(derivative cyclic voltabsorptometry, DCVA)를 자세히 관찰하였다.^{23,26} 세 가지 파장에 대한 DCVA가 Fig. 5에 보인 바와 같다. 두 개의 An 단위체에서 한 개의 전자가 빠져 나와서 라디칼 양이온이 형성되기 시작할 때부터 ~800 nm의 파장은 나타나기 시작한다. 이 파장은 440 nm보다 낮은 전이 에너지를 가지므로 이것으로부터 라디칼 양이온이 생기면서 어느 정도 비편재되고 있다고 예상할 수 있다. 점차 전압이 높아지면서 봉우리도 커지는 것은 비편재화의 정도가 커진다는 것이다. 440 nm에서 흥미로운 결과가 관찰되었다. DCVA는 전류와 비례하는데, CV에서 첫째 산화 봉우리가 커졌다 작아짐과 동시에 440 nm의 흡광 봉우리도 커졌다 작아지고 ~800 nm에서도 어느 정도 커지는 현상에서 440 nm의 봉우리는 비편재된 라디칼 양이온, polaron이라고 결론을 내렸다. PAn의 두 번째 산화가 일어날 때 440, 610, 800 nm

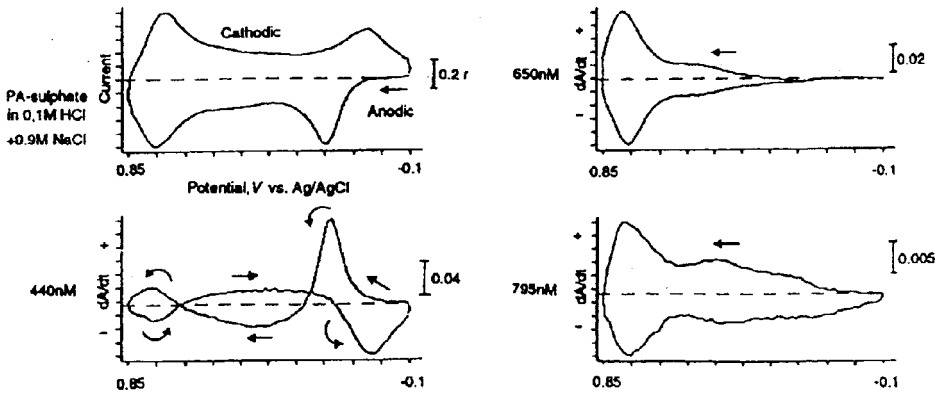


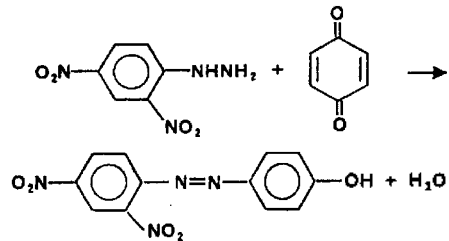
Fig. 5. Cyclic voltammogram and accompanying DCVAs at 440, 650, and 795 nm.¹⁸

의 봉우리들이 모두 증가하는 현상을 볼 수 있다. 그리고 440 nm의 봉우리가 높은 에너지로 이동하면서 높아진다. 두 개의 에너지 띠 사이의 전이 때나 doping이 어렵게 이루어질 때 관찰되는 높은 에너지로의 이동은 bipolaron에서 특징적으로 나타나기 때문에 이 봉우리가 bipolaron 성분도 포함한다는 것을 알 수 있다. 440 nm에서와 비슷한 추론으로 800 nm와 610 nm도 역시 bipolaron 성분을 포함하고 있고, 천천히 bipolaron에서 quinoid 형태로 변해가는 것이 610 nm에서 나타난다고 결론을 내렸다.

분해 반응. Kobayashi 등이²⁷ 0.9 V vs SCE 이상에서 PAn의 산화 반응에 의해 BQ가 만들어진다는 것을 처음 발견한 이래 Stilwell과 Park은 마지막 생성물이 BQ라고 단정하였고, 전압-전류 실험을 통해서 각각의 An에 대해 적어도 두 개 이상의 전자 이동이 필요함을 알아냈다.²⁸ 전압이 0.9 V vs. Ag/AgCl 이상으로 걸렸을 때 BQ 생성의 물량 수득률이 거의 100%였고, 전체 반응은 고분자 막 두께와 관련하여 1차 반응 속도식을 나타내었다. 회로를 열었을 때 분해 반응이 멈추는 사실에서 반응이 계속 진행되려면 전기화학적으로 생성되는 어떤 작용기가 있어야 한다는 것을 말해 준다. 또한 그들은 회전 고리-원반 전극을 이용하여 분해 과정의 중간생성물(Q)에서 BQ로 되는 속도를 관찰한 결과와 여러 가능성들을 종합하여 가수 분해 반응이 Schiff 염기 가수 분해 반응과 비슷하다는 사실도 알아내었다.²⁸ 이의 반응으로부터 매우 복잡한 분해반응 메커니즘이 제안되었고, PAn의 성질에 관해서도 상당한 양의 정보가 제공되었으나 여기서는 더 이

상 상술하지 않겠다.

BQ의 생성을 확인하는 방법이 여러 가지가 있다. Berger과 Rieker,²⁹ Vogel,³⁰ Stilwell과 Park²⁸은 aryl-hydrazine과 methylene blue 시험으로 quinone 작용기를 정성적으로 확인했다. Aryl-hydrazine 시험은 2,4-dinitrophenylhydrazine과 p-BQ을 반응시키면 침전물 2',4'-dinitrobenzene-azophenol-4가 생성되는 것을 이용한 것이다. Methylene blue 시험은 quinone에 의해 methylene이 노란색 형태에서 파란색 형태로 산화하는 것에 바탕을 두었다.

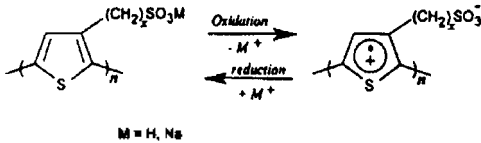


그리고 분광학적으로도 확인할 수 있다.²⁸ 반응에서 가능한 부산물들의 자외선-가시광선 영역의 스펙트럼과 PAn 산화 과정에서 용액에 나타나는 스펙트럼의 변화를 이용하여 ~245 nm에서 BQ 스펙트럼이 나타남을 관찰할 수 있다. 그러나 비슷한 파장의 스펙트럼을 가지는 다른 물질도 있으므로 위에서 언급한 정성적 방법을 병행하면 더 확실한 결과를 얻을 수 있다.

Self-doping하는 polyaniline 유도체들. PAn은 산화 상태나 pH에 따라 성질이 다르며, pH > 4인 용액에서는 전도성 형태가 절연체로 변한다. 만일 PAn 사슬에 H⁺를 낼 수 있는 작용기가 붙어있다면

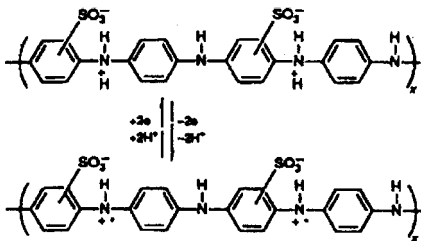
전기적으로 중요한 성질을 띠게 될 것으로 생각되었다. 그래서 PAn의 방향족 고리에 $-SO_3H$, $-COOH$, $-CH_2PO_3H_2$ 가 붙은 것, PAn의 N 원자에 $-(CN)_2SO_3H$ 가 붙은 것 등에 대한 연구로부터 이 고분자들은 self-doping을 한다는 보고가 나왔다.³¹⁻³⁵

Self-doping이라는 개념은 poly(*w*-(3-thienyl)alkane-sulfonates)를 이용하여 Ikenoue 등에 의해 처음 소개되었다.³⁵ Self-doping하는 전도성 고분자는 고분자 그 자체에 상대 이온이 공유결합 되어있어서 이 고분자에 전기화학적 산화-환원이 일어날 때 doping과 dedoping이 외부의 상대 이온에 의해서가 아니라 단지 H^+ 나 Na^+ 가 붙었다 떨어졌다함으로 일어난다. 그러면서 고분자에 붙어있는 $-SO_3^-$ 가 상대 이온으로 작용하는 것이다.



위에서 언급했던 PAn 유도체들이 self-doping하는 현상을 확인하는 방법이 다양한데, 그 중 몇 가지를 소개하겠다.

첫째, pH 전극을 이용하여 확인할 수 있다.³⁷ Sulfonated PAn의 경우, 첫 번째 산화-환원 과정에서의 doping 현상이 양성자의 이동으로 일어난다.



이 사실을 확인하기 위해 5초 이내에 pH의 변화를 감응하는 미세한 pH 전극을 백금 전극의 고분자 막 표면 가까이에 위치시켜 놓고 pH 변화를 관찰하는 것이다. 전압이 증가함에 따라 sulfonated PAn은 산화되어 고분자의 사슬에 polaron이 형성된다. 이 과정 중 고분자쪽에서 전극으로 전자를 빼앗기게 되는데, 이것을 보상하기 위해 고분자에 공유 결합되어있는 $-SO_3H$ 의 양성자가 떨어져 나가게 되고 그 결과 전극 주위의 pH는 낮아지게 된다. 전압이 다시 감소하면 위 과정이 반대로 일어나 원래의 값으로 되돌아온다(Fig. 6). 아무것도 붙어있지 않은 깨끗한

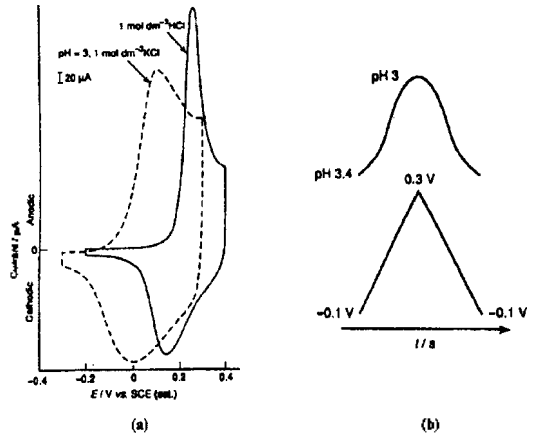


Fig. 6. Confirmation of self-doping using pH measurements: (a) CVs at different pHs and (b) change in pH during the potential sweep.³⁷

백금 전극을 사용했을 때와 PAn으로 덮혀진 백금 전극을 사용했을 때 둘 다 관측할 만한 pH 변화는 없었다. 그래서 결국 $-SO_3H$ 의 양성자에 의해 self-doping이 일어나서 pH 변화가 일어났다고 볼 수 있는 것이다.

둘째, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하여 확인할 수 있다.^{32,33} Chan 등은 HCl 용액에서 화학적으로 합성한 PAn, poly(anthranilic acid) 그리고 고 둘의 혼성중합체의 XPS를 비교하였다.³³ Fig. 7의

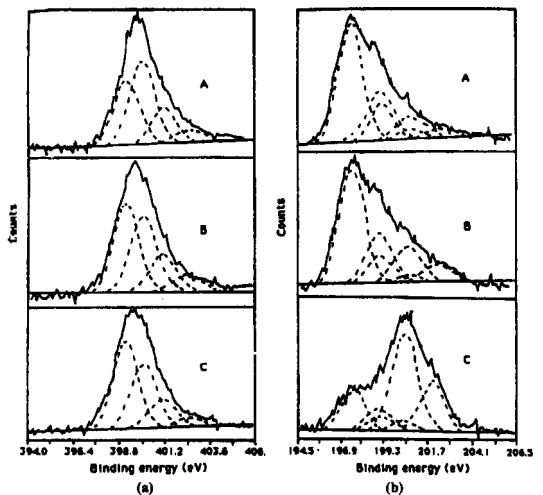


Fig. 7. (a) N1s and (b) C12p XPS spectra for: (A) PAn, (B) copolymer formed between PAn and poly(anthranilic acid) and (C) poly(anthranilic acid).³³

(a)에서 보듯이 고분자에 대한 XPS의 N1s 스펙트럼에서는 C=N(399.4 eV), C-N(400.2 eV), C=N⁺(401.2 eV) 그리고 C-N⁺(402.5 eV)의 스펙트럼이 나타났다. 그 중에서 doping 현상과 관련된 C=N⁺와 C-N⁺의 경우 poly(anthranilic acid)가 PAN에 비해 20-30% 적게 나타났다. 그리고 Fig. 7(b)의 XPS Cl2p 스펙트럼에서는 C=N⁺Cl (197.6 eV), C-N⁺Cl⁻ (199.1 eV) 그리고 H-Cl과 C-Cl(200.6 eV)의 스펙트럼이 나타났다. 그런데 외부의 상대 이온에 의해 doping이 일어나는 C=N⁺Cl 과 C-N⁺Cl⁻의 경우는 poly(anthranilic acid)가 polyaniline에 비해 훨씬 적게 나타났다. 그러므로 poly(anthranilic acid)에서 doping 현상이 외부의 상대 이온에 의해 약간 되고 대부분이 self-doping에 의해 이루어진다고 확인할 수 있는 것이다.

셋째, EQCM을 이용하여 확인할 수 있다.³⁸ Fig. 8은 순환 전압-전류법으로 PAN과 sulfonated PAN을 합성할 때의 EQCM 데이터이다. 두 가지 경우 모두 용액 속의 음이온, SO₄²⁻의 농도를 1 M로 같게 만들고서 주사속도를 100 mV/s, 순환 회수를 7번으로 정하고 백금 전극에 고분자를 합성했다. PAN이나 An과 aniline-2-sulfonic acid의 혼성중합체를 합성할 때 0.7-0.8 V vs Ag/AgCl 이상에서 고분자가 성장한다. 그러므로 -0.1 V에서 1.2 V(a) 내지 1.4 V(b)까지 전압을 순환한 경우 주파수의 감소가 계단식으로 나타난다. 그런데 Fig. 8(a)의 PAN의 경우 주파수가 상당히 오르락내리락하면서 전체적으로 감소한다. 이것은 PAN의 doping-dedoping 현상이 외부의 상대 이온에 의해 이루어지기 때문이다. 구체적으로 말하면 H₂SO₄를 전해질로 사용하였기 때문에 질량이 큰 SO₄²⁻가 합성 과정에서 들락날락하므로 주파수가 크

게 오르락내리락하는 것이 관측되는 것이다. 그러나 sulfonated PAN은 self-doping이 가능함으로 질량이 작은 H⁺가 들락날락하면서 doping-dedoping 현상을 나타낸다. 그러므로 Fig. 8의 (b)처럼 합성 과정에서 시간에 따른 주파수가 오르락내리락하는 것이 없이 단조롭게 감소하는 형태로 나타나는 것이다.

이외에도 흡광도 면에서 Cl⁻로 doping된 emeraldine과 sulfonated PAN의 스펙트럼들이 비슷하다든지,³¹ 전해질을 따로 첨가하지 않아도 고분자가 전기화학적으로 합성된다는 것도 또한 self-doping을 지지해 준다.

Self-doping하는 PAN 유도체들 특히 sulfonated PAN으로부터 흥미로운 성질들이 발견되었다.³⁹⁻⁴² -SO₃H는 친수성 작용기라서 고분자가 물에 녹으므로 순환 전압-전류법으로 poly(aniline-2-sulfonic acid)를 합성할 때 주사 속도가 느리면(< 30 mV/s) CV 상에 고분자의 특징적인 봉우리가 전혀 나타나지 않는다. 또한 전자를 끄는 성질과 입체 장애 때문에 전기화학적 합성에 어려움이 있다. 왜냐하면 전자를 끄는 성질로 인해 방향족 고리와 amino 작용기의 전자 밀도를 감소시켜서 단위체의 산화 전압 증가를 유발하며, 입체 장애로 인해 머리-꼬리 반응이 어려워지게 될 뿐만 아니라 고분자 사슬의 선형성과 방향족 고리의 평면성을 떨어뜨리기 때문이다. Stilwell과 Park의 보고에 따르면 PAN의 경우 중합 반응이 한번 일어나면 자체 촉매 반응에 의해 계속 진행된다.¹¹ 이로써 An과 aniline-2-sulfonic acid의 혼성중합이 가능함을 예상할 수 있고, 또한 실험을 통해서 가능했다. 그러나 앞에서 언급한 이유들로 인해 고분자가 잘 자라지 못하고 어느 단계에서 멈춘다. 그래서 결

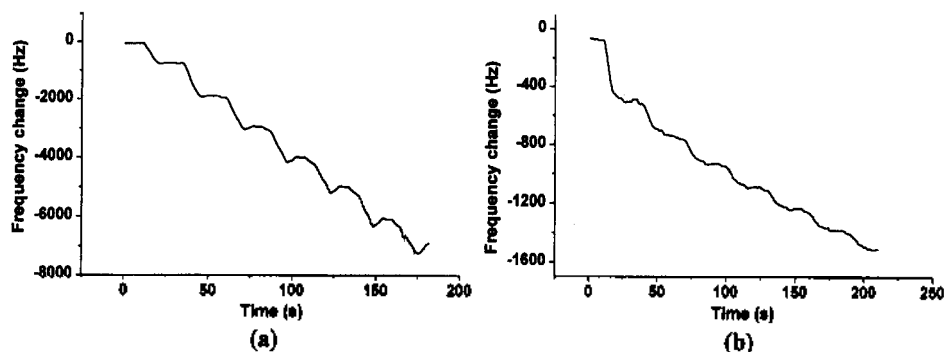


Fig. 8. EQCM data observed during polymer growth: (a) PAN and (b) copolymer grown from the mixed solution of An and aniline-2-sulfonic acid.

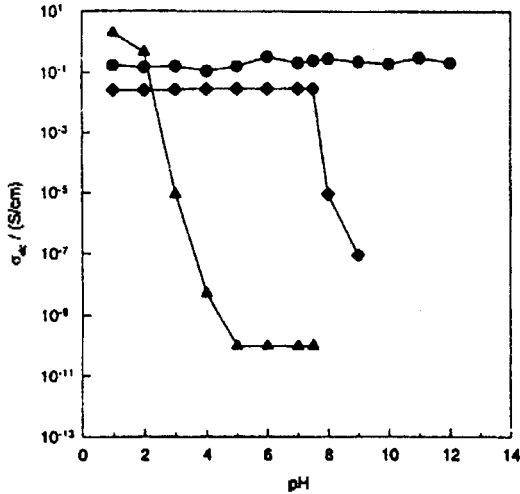


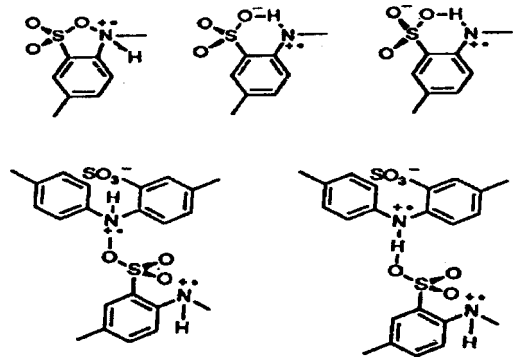
Fig. 9. Effects of pH on conductivities for sulfonated leucoemeraldine (●), sulfonated emeraldine (◆) and PAn-HCl (▲) at room temperature.⁴³

극 낮은 분자량의 고분자가 얻어지게 된다.

PAn은 pH에 따라 전도도가 달라지지만, emeraldine의 방향족 고리에 화학적으로 -SO₃H를 치환시킨 sulfonated PAn의 경우 pH < 8에서는 전도도가 일정하게 유지된다. 합성 조건을 다르게 하여 leucoemeraldine에 -SO₃H를 치환한 경우는 치환이 더 많이 되어 pH가 12까지 되어도 전도성에는 아무런 변화가 없다(Fig. 9).⁴³

산성 조건에서 sulfonated PAn은 PAn보다 전도성이 떨어진다. 이렇게 전도성이 낮아지는 원인을 몇 가지로 나누어 볼 수 있다. 첫째, 고분자 사슬간의 전하 이동 속도가 느려진 것이다. 이것은 -SO₃H에 의해서 고분자 사슬간의 거리를 길게 만들었기 때문이다. 둘째, -SO₃⁻가 고리의 π-공유계이성된 분자 상태의 오비탈과 겹침으로써 방향족 고리가 평평한 상태에서 약간 찌그러지게 된다. 그래서 전자가 어느 한 쪽으로 편재될 가능성이 커지고, 그 결과 고분자 사슬을 따라 전하가 이동하기 어려워진다. 셋째, XPS에 의한 자료를 보면 양전하가 질소 원자에 훨씬 더 많이 편재되어 있는 현상을 알 수 있는데, 이것은 -SO₃⁻와 양전하를 띤 질소 원자간의 강한 전기적 현상 때문인 것으로 보인다. 이러한 원인들은 다음과 같이 오각형이나 수소 결합을 한 육각형의 안정한 형태를 보면 더 잘 이해가 될 것이다.³¹ 이렇게 분자 내, 분자간 상호작용을 하게 되면 전하 이동을

삼차원 형태로 하게 되므로 전도성을 낮게 한다. 물론 poly(anthranilic acid)도 아래와 비슷한 구조를 예상할 수 있으며 같은 결론을 내릴 수 있다.³³



전기화학적 응용. 문헌에 발표된 가능한 응용 분야를 열거해 보면, 첫째, 반도체 전극의 부식을 방지할 수 있다.⁴⁴ π-공유계이성된 고분자는 전극 표면에서의 편극을 통해 부식억제제로 사용 가능하다. 그러나 빛의 경로를 차단하는 단점도 가지고 있다.

둘째, 전기적 활성을 띤 용액 물질의 산화-환원에 대해 전기적 촉매로 작용할 수 있다.⁴⁵ 전극 표면이 전도성 고분자로 덮여있다면 전기적 활성을 띤 화합물과 고분자 표면간의 친화적 성질 때문에 그것들간의 전자 이동을 가속시킬 수 있다.

셋째, biosensor로 이용 가능하다.⁴⁶ PAn으로 입혀진 전극에 효소가 삽입되면 전류 감지기로 사용 가능하다. 이 경우에는 polypyrrole(Ppy)이 PAn보다 더 좋은 물질이다. Ppy는 중성에서 만들어지므로 산성에서 만들어지는 PAn보다 효소에 더 친화적이기 때문이다.

넷째, 축전지 전극으로 사용 가능하다.⁴⁷ 고분자의 산화-환원이 가역적이고, 산화-환원 물질이 물에 녹지 않으므로 축전지의 전극으로 사용할 수 있다.

그 외에도 이온 교환막, 트랜지스터 등으로 사용할 수 있으며^{48,49} 현재 전자기파를 차단하는 페인트로도 사용하고 있다.

결론 및 전망

전도성 고분자가 발견된 후 하나의 큰 분야로 성장하면서 PAn도 역시 수많은 학자들에 의해 연구되었고 지금도 계속해서 연구되고 있다. 학문적으로 매우 흥미로운 화합물이기도 하지만, 화학적으로나

전기화학적으로 합성이 쉽고 경제성, 안정성 면에서도 우수하여 다양하게 응용되고 있다. 아직은 초보 단계지만 반도체, 전자 부품, 센서 등에 이용되도록 개발하고 있고 일부에서는 사용되고 있다. 이러한 전도성 고분자를 바탕으로 한 많은 연관 산업이 발전할 것이 기대되며 가까운 미래에는 전도성 고분자로 만들어진 제품을 우리 생활 주변에서도 흔히 보게 되기를 기대한다.

본 연구는 1996-99년도 과학재단의 특정연구과제 지원(NK97258)에 의하여 이루어졌음을 밝히며, 저자들은 이 연구비 지원에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Walatka Jr., V. V.; Labes, M. M.; Perlstein, J. H. *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *31*, 1139.
- Shirakawa, J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- Park, S.-M. in "Handbook of Conductive Molecules and Polymers," Nalwa, H. S. Ed.; Vol. 3; Wiley, Chichester, England, **1997**.
- 오응주, 화학세계, **1993**, 33, 328.
- Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 2385.
- Ohsaka, T.; Ohnuki, Y.; Oyama, N.; Katagiri, G.; Kamisako, K. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *161*, 399.
- Yuan, R. K.; Gu, Z. P.; Yuan, H. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 233.
- Mohilner, D. M.; Adams, R. N.; Argersinger Jr., W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3618.
- Bacon, J.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6596.
- Hand, R. L.; Nelson, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 850.
- Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2254.
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. "Electrochemical Methods"; Wiley, New York, **1980**.
- Wei, Y.; Sun, Y.; Tang, X. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4878.
- Radhakrishnan, G.; Trivedi, D. C. Presented at Indo-French Workshop On conducting polymers, 20-22 March **1995**.
- Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, *135*, 2491.
- Shim, Y. B.; Won, M. S.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 538.
- Daifuku, H.; Kawagoe, T.; Yamamoto, N.; Ohsaka, T.; Oyama, N. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *274*, 313.
- (a) Barbetto, C.; Miras, M. C.; Haas, O.; Kotz, R. J. *Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 669. (b) *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *310*, 437.
- Nalwa, H. S. Ed.; "Handbook of Conductive Molecules and Polymers," Vol. 1-3; Wiley, Chichester, England, **1997**.
- Genies, E. M.; Lapkowski, M. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *220*, 67.
- Cushman, R. J.; McManus, P. M.; Yang, S. C. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *291*, 335.
- McManus, P. M.; Cushman, R. J.; Yang, S. C. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1575.
- Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 427.
- Glarum, S. H.; Marshall, J. H. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6076.
- Genies, E. M.; Lapkowski, M. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *236*, 199.
- C. Zhang; Park, S.-M. *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 1639.
- Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 293.
- (a) Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2497. (b) *ibid*, **1989**, *136*, 688.
- Berger, St.; Rieker, A. op. cit., pp 214-228.
- Vogel, A. I. "Practical Organic Chemistry," 2nd ed.; John Wiley: New York, 1962; p 748.
- Yue, J.; Wang, Z. H.; Cromack, K. R.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2665.
- Yue, J.; Epstein, A. *J. Macromolecules* **1991**, *24*, 4441.
- Chan, H. S. O.; Ng, S. C.; Sim, W. S.; Tan, K. L.; Tan, B. T. G. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6029.
- Ng, S. C.; Chan, H. S. O.; Huang, H. H.; Ho, P. K. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1327.
- Bergeron, J. Y.; Chevalier, J. W.; Dao, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 180.
- Ikenoue, Y.; Uotani, N.; Patil, A. O.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Synth. Met.* **1989**, *30*, 305.
- Yue, J.; Epstein, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1540.
- Choi, S. J.; Park, S.-M. *manuscript in preparation*; **1998**.
- Chen, S. A.; Hwang, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7939.

40. Karyakin, A. A.; Strakhova, A. K.; Yatsimirsky, A. K. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *371*, 259.
41. Wang, X. H.; Li, J.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 147.
42. Kitani, A.; Satoguchi, K.; Tang, H. Q.; Ito, S.; Sasaki, K. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 129.
43. Wei, X. L.; Wang, Y. Z.; Long, S. M.; Bobeczko, C.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2545.
44. Cui, C. Q.; Lee, J. Y. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *367*, 205.
45. Doubova, L.; Fabrizio, M.; Mengoli, G.; Valcher, S. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1425.
46. Mu, S. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *370*, 135.
47. Lee, J. Y.; Ong, L. H.; Chuah, G. K. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 1031.
48. Nagaoka, T.; Fujimoto, M.; Nakao, H.; Kakuno, K.; Yano, J.; Ogura, K. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *368*, 315.
49. Rozsnyai, L. F.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5993.