

단 신

도핑온도에 따른 폴리아닐린 필름의 전기전도도

柳光善[†] · 呂鐵鉉^{*}

[†]한국전자통신연구원 전지기술팀

연세대학교 화학과

(2001. 2. 20 접수)

The Electrical Conductivity of Polyaniline Film Depending on the Doping Temperature

Kwang Sun Ryu[†] and Chul Hyun Yo^{*}

[†]Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejon 305-600, Korea

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received February 20, 2001)

전도성고분자는 고분자적 성질을 지니면서 금속성을 나타내고 있으며, 특히 유기물이면서 전기가 잘 전도된다는 장점 때문에 미래의 여러 산업분야에 응용될 무한한 가능성을 가지고 있다. 전도성고분자 중 폴리아닐린이 전도성을 가지기 위해서는 화학적 도핑과정이 필요하다. MacDiarmid 등¹은 양성자산 도핑에 따른 폴리아닐린의 전기전도도 변화를 체계적으로 연구하였다. 염산 수용액의 pH 함수로 화학적, 전기화학적으로 합성된 emeraldine hydrochloride의 전기전도도 변화에 대해 언급하였다. 이 고분자들은 pH가 0~1일 때 전기전도도는 약 1 S/cm를 나타내며, pH가 5~6 사이일 때는 10^{-10} S/cm을 나타내고 있다. 또한 Yong Cao 등²은 camphorsulfonic acid(HCSA), dodecyl benzene-sulfonic acid(HDBSA) 등의 기능성산(functionalized acid)으로 도핑된 폴리아닐린은 극성이 약하거나 아주 비극성이 일반적인 용매에 대한 용해도가 증가하여 여러가지 형태로 가공이 가능하며 m-크레졸, o-클로로페놀 등의 용매로부터 기능성산으로 도핑된 폴리아닐린 필름을 제조시 100~400 S/cm의 전기전도도 값을 나타낸다고 보고하였다. MacDiarmid 등³은 이를 용매에 따라 고분자사슬의 구조(conformation)가 결정되며 이로부터 전하의 이동도가 영향을 받는다는 2차 도핑의 개념으로 설명하였다.

한편 폴리아닐린의 전기전도도를 향상시키기 위해서

불리적인 방법도 가능하다. 이 방법으로는 고분자를 잡아 늘임에 따라 고분자사슬의 정렬에 의해 만들어지는 결정성과 고분자고리 정렬에 의해 전도성 고분자의 전기전도도를 향상시키는 것이다. 특히 폴리아닐린의 전기전도도는 고분자의 잡아 늘임에 따른 정렬에 의해 강하게 영향을 받는다는 것이 알려져 있다.⁴ n-methyl pyrrolidinone 내에서 도핑되지 않은 중간산화형태의 폴리아릴린인 emeraldine base(EB)를 녹여 제조한 용액으로부터 만든 필름을 4배로 잡아 늘여 고분자사슬을 정렬시킨 후(stretch-aligned) 1 M의 염산용액으로 도핑을 하면 전기전도도는 약 5 S/cm에서 약 170 S/cm로 증가하게 된다. 이 방법은 고분자를 늘리기 위한 장치, 즉 장력을 조절할 수 있는 장치가 필요하며, 이렇게 늘려진 고분자 필름은 두께가 일정치 않고, 원래의 상태로 되돌아가려는 복원성이 없다는 단점이 있다.

전도성 폴리아닐린의 전기전도도는 상온 이하의 온도구간에서 온도에 의존하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 상온 이상에서의 전기전도도를 측정하기 위해 폴리아닐린 필름들에 대하여 양성자산 도핑을 한 후 상온 이상의 온도구간에서 온도변화에 대한 전기전도도를 측정하였다. 또한 도핑이 되지 않은 필름을 상온 이상의 여러 가지 다른 온도조건에서 열처리하고 상온으로 냉각시켜 양성자산으로 도핑한 후 전기

전도도를 측정하였다. 그리고 도핑하는 온도를 달리한 필름들의 상온 전기전도도 측정결과와 비교함으로써 양성자산으로 도핑된 후 상온 이상에서 측정한 폴리아닐린 필름의 전기전도도 값의 온도 변화 원인을 규명하고 최고의 전기전도도 값을 나타내는 최적의 도핑조건을 구하고자 하였다.

폴리아닐린은 산화제를 사용하여 0°C에서 일반적으로 알려진 방법⁵으로 합성하였다. 도핑되지 않은 폴리아닐린(EB)을 NMP에 녹여 고분자 용액을 만든다. 이 때 녹이는 폴리아닐린의 양을 NMP양에 비해 질량백분비로 3%, 5%, 9% 및 11%를 녹였으며 이 용액을 유리판 위에 부어 80°C로 7시간 건조하여 막 형태의 폴리아닐린 필름을 만들었다. 제조된 필름내의 고분자 사슬을 정렬시키기 위하여 필름에 열을 가하며 부분적으로 잡아당기는 방법(zone drawing method)에 의해 1~4배로 늘렸다. 이때 늘이는 배율은 전기장치로 가해주는 온도와 잡아 늘일 때 필름에 가해진 힘에 의해 조절할 수 있다. 이렇게 만들어진 도핑되지 않은 폴리아닐린 필름을 상온에서 1M HCl용액 속에서 24시간 동안 도핑을 한 후 온도를 변화시키면서 전기전도도를 측정하였다.

온도 변화에 따른 폴리아닐린 필름의 전기전도도의 변화를 알아보기 위해 먼저 도핑되지 않은 필름을 0~100°C로 냉각 및 가열하여 24시간 동안 열처리한 다음 이 필름을 상온에서 양성자산으로 도핑하여 상온 전기전도도를 측정하였다. 또한 1M HCl 용액의 온도를 0~120°C 구간내의 일정온도로 각각 유지시킨 후 이 온도에서 24시간 필름의 양성자산 도핑을 수행하고 상온에서 건조시킨 후 상온 전기전도도를 측정하였다. 이때 모든 전기전도도는 4단자 탐침법(four probe method)으로 측정하였다.

Fig. 1(a)에 3 wt%, 5 wt% 및 11 wt% EB-NMP 용액으로부터 제조된 잡아 늘이지 않은($L/L_0=1$) 폴리아닐린 필름을 상온에서 1M HCl용액에 도핑한 후 0~120°C의 온도범위에서 10°C간격으로 측정한 전기전도도의 결과를 나타내었다. 온도가 상승함에 따라 전기전도도가 증가하여 약 40°C에서 최고 전기전도도(σ_{max})를 나타내며, 온도가 더 상승하면 그 전도도가 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. Fig. 1(b)에 3 wt%, 5 wt% 및 11 wt% EB-NMP 용액으로부터 제조된 폴리아닐린 필름을 4배로 잡아 늘이고($L/L_0=4$), 상온에서 1M HCl용액에 도핑한 후 0~120°C의 온도범위에서

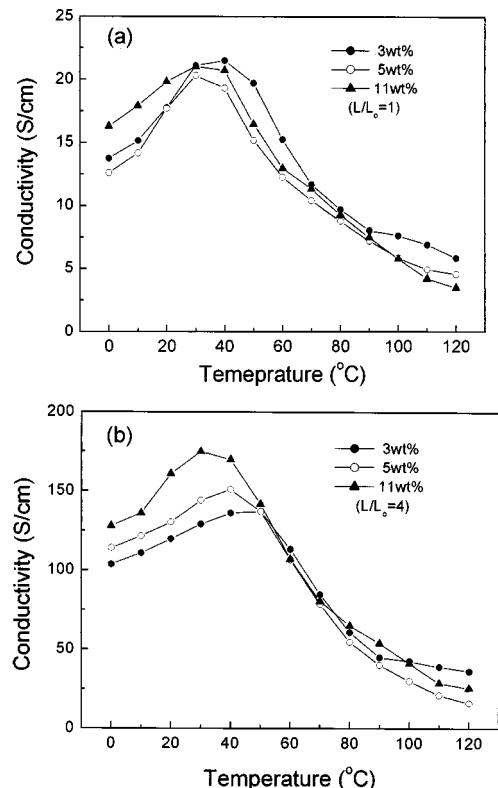


Fig. 1. Temperature dependence of the electrical conductivity for the polyaniline films doped at room temperature: (a) $L/L_0 = 1$ and (b) $L/L_0 = 4$.

10°C 간격으로 전기전도도를 측정한 결과를 나타내었다. 역시 온도가 상승함에 따라 그 전도도가 증가하여 35~40°C에서 최고값을 나타내며 온도가 더 상승하면 그 값은 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같이 온도가 상승함에 따라 전도도가 감소하는 것은 도핑에 의해 전도성을 가지는 고분자에서는 열에 의한 반도핑 현상과 필름내에 존재하는 수분 감소에 따라 전도도가 감소하는 것으로 알려져 있다.⁶

온도가 상승함에 따라 고분자 사슬 자체의 변화에 의해 전기전도도가 감소하는 것인지를 확인하기 위해 도핑이 되지 않은 폴리아닐린 필름들 자체를 각각 다른 온도(0~100°C)조건 하에서 24시간 유지시킨 다음 상온에 1M HCl용액으로 도핑하여 측정한 상온 전기전도도의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 필름들을 상온 이상의 여러 가지 온도에서 열처리한 후 상온에서 도핑하면, 열처리 온도가 높아도 상온에서의 전기전도도

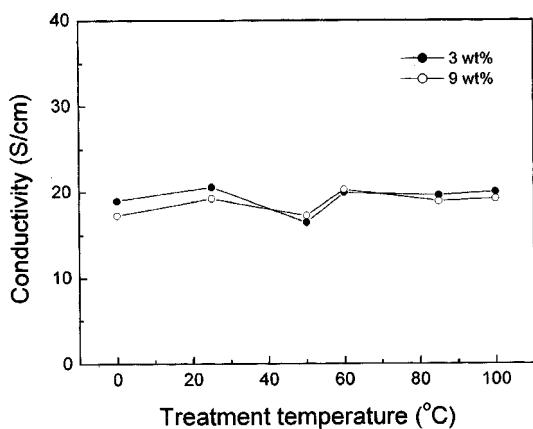


Fig. 2. Room temperature electrical conductivity of 3 and 9 % polyaniline films treated at different temperatures for the case of only undoped films.

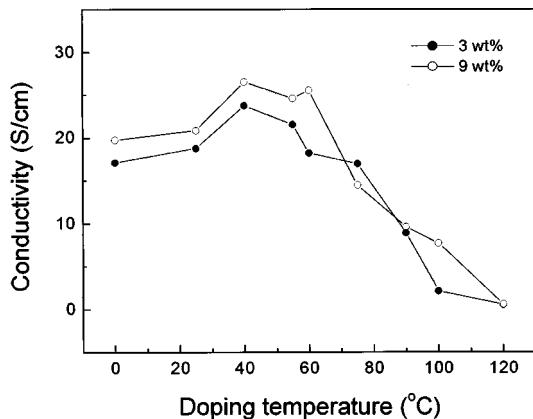


Fig. 3. Room temperature electrical conductivity of 3 and 9 % polyaniline films treated at various temperatures of the doping solution.

값과 비슷한 결과를 나타내었다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 용매가 빠져나가고 고분자사슬이 퇴화(degradation)될 것으로 기대되어 전기전도도의 감소를 예측하였으나 실제로는 감소되지 않았다. 즉 온도가 상승함에 따라 고분자 사슬자체의 변화는 없으며 이로 인한 전기전도도의 감소는 없다는 것을 알 수 있었다.

한편 서로 다른 온도(0~120 °C)로 각각 조절된 1 M HCl용액에서 폴리아닐린 필름을 각각 넣어 24시간 동안 도핑한 후 필름을 꺼내 상온에서 건조시켜 각 필름들의 상온 전기전도도를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 3 wt%와 9 wt% EB-NMP용액으로 부

터 제조된 폴리아닐린 필름 모두 40~50 °C사이에서 σ_{\max} 를 보이고 있다. 또한 σ_{\max} 이후에는 전기전도도가 급속히 감소되는 것을 알 수 있었다. 즉 도핑하는 온도에 따라 상온 전기전도도 값의 차이가 생김을 알 수 있었다.

폴리아닐린 필름이 형성된 후 어떤 형태로든 고분자사슬이 필름 내에 고정되고, 따라서 필름은 어떤 크기의 두께를 가지게 된다. 낮은 온도(0~25 °C)의 도핑용액과 높은 온도(25~50 °C)의 도핑용액으로 필름을 도핑하면 온도가 낮은 용액에서는 필름내에 이미 존재하고 있는 고분자사슬이 원래의 형태를 그대로 유지하게 되나 온도가 높은 용액에서는 고분자사슬 자체가 좀더 유연해질 가능성이 있다. 또한 온도가 낮은 용액에서는 H^+ 이온과 Cl^- 이온의 활동도가 떨어져 효과적인 도핑이 잘 되지 않아 고분자 필름의 표면에서만 도핑이 일어날 것이다. 그러나 온도가 높은 용액에서는 H^+ 이온과 Cl^- 이온의 활동도가 커지고 필름이 유연하게 되어 H^+ 이온과 Cl^- 이온이 고분자 필름의 내부까지 도핑이 될 것이다. 이런 도핑효과가 필름을 상온으로 온도를 내려도 그대로 유지되므로 온도가 높은 도핑용액에서 도핑된 필름은 상온에서 상대적으로 높은 전기전도도를 나타낸다. 보다 높은 온도(50~120 °C)의 도핑용액에서는 Fig. 2의 결과로부터 고분자사슬 자체의 변화는 없다. 그러나 H^+ 이온과 Cl^- 이온이 존재하고 이들의 활동도는 더욱 증가되어 고분자필름 내부로 더욱 깊숙이 침투할 수 있을 것이다. 이때 도핑에 참여되지 않는 이 이온들에 의해 여기서는 정확히 확인할 수 없지만 필름내부에서 전도도를 감소시키는 원인을 만들고 온도가 다시 상온으로 내려가도 이 상태가 유지되어 낮은 전도도를 나타낼 것으로 생각된다. 그러나 이 실험에서는 폴리아닐린을 양성자산으로 도핑시 상온에서 도핑하는 것 보다 약 40 °C정도에서 도핑을 하면 보다 높은 전도도 값을 가진 필름을 얻을 수 있다는 것을 확인하였다.

인용문헌

- MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1987**, 17, 285.
- Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Synth. Met.* **1992**, 48, 91.
- MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1994**,

- 35, 231.
4. MacDiarmid, A. G.; Min, Y.; Wiesinger, J. M.; Oh, E. J.; Scherr, E. M.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1993**, *75*, 55.
5. Ryu, K. S.; Chang, S. H.; Kang, S. G.; Oh, E. J.; Yo, C. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*(3), 333.
6. Prokes, J.; Krivka, I.; Tobolkova, E.; Stejskal, J. *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, *68*, 261.
-