

Polyvinyl Phosphate-Cu(Ⅱ) Complex의 형성과 촉매활성 및 전기전도성에 관한 연구

맹 기 석 · 송 해 영* · 백 중 현*

충남대학교 화학공학과 · *충남대학교 재료공학과
(1987년 1월 30일 접수)

A Study on the Formation of Polyvinyl Phosphate-Cu(Ⅱ) Complexes and Their Catalytic Activity and Electrical Conductivity

Ki-Suck Maeng, Hae-Yoeng Song,* and Jung-Hyeon Baek*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National Univ., 300 Daejeon Korea

**Dept. of Materials Science Engineering, Chungnam National Univ., 300 Daejeon, Korea*

(Received January 30, 1987)

요 약 : PVP-Cu(Ⅱ) 및 PVP-Al(Ⅲ) 착물은 pH 3-5영역에서 가장 잘 형성되고, pH에 따라 Cu(Ⅱ) 착물이 PVP-Al(Ⅲ) 착물보다 상대점도비가 낮다. 이는 PVP-Cu(Ⅱ) 착물의 구조가 보다 compact 하기 때문이다. 과산화수소의 분해반응에 따른 PVP-Cu(Ⅱ) 및 Al(Ⅲ) 착물의 촉매활성은 착물의 농도가 증가하고 반응시간이 길수록 증가하였다. 또한 요드로 doping 한 PVP-Cu(Ⅱ) 착물의 전기저항은 $10^4 \Omega\text{-cm}$ 이고 pH 3-5 영역에서 제조한 착물의 저항값이 낮음을 실험결과 알았다.

Abstract : The PVP-Cu(Ⅱ) and Al(Ⅲ) complexes formed were most stable in the pH range from 3 to 5. The viscosity of the PVP-Cu(Ⅱ) complex was lower than that of PVP-Al(Ⅲ) complex because the conformation of the former is more compact than that of the latter. The catalytic activity of PVP-Cu(Ⅱ) and -Al(Ⅲ) in decomposition of hydrogen peroxide was increased with an increase of complex concentration and reaction time. The PVP-Cu(Ⅱ) complex exhibited specific resistivity of around $10^4 \Omega\text{-cm}$ when modified iodine in acetone. It was also observed that resistivity of complex formed at pH in the range of 3 to 5 was low.

서 론

Tsuchida^{1~3} 등은 페놀의 산화반응에 polyvinylpyridine-Cu(Ⅱ) 착물을 촉매로 사용하였을 때 촉매효능이 있음을 보고하였으며, Hatano⁴ 등은

3,4-dihydroxyphenyl alanine의 산화반응에 사용한 촉매인 poly(L-lysine)-Cu(Ⅱ) 착물이 ethylenediamine-Cu 착물보다 더 촉매활성이 있음을 실험결과 알았다. 또한 Hirai^{5~7} 등은 고분자-금속착물이 유기물의 환원반응에 높은 촉매효능이 있음을 보고하였다. 이들중 하나의 보고문⁵에 의

하면 *olefins*의 수소화반응에 촉매로서 *poly-acrylic acid-Rh(II)* 착물을 사용하였을 때 *aceto-Rh(II)* 착물보다 10^3 배의 촉매활성이 있음을 실험결과 알았다.

그리고 Groger^{8~12} 등은 중합반응의 개시제로서 그의 기능성을 연구한 바 있으며 Guillo¹⁰ 등은 폴리올레핀 광분해방지제, Hojo^{13~16} 등은 몇 종의 *polyvinyl*계 수지 등과 *Cu(II)*와 *Zn(II)* 등의 금속착물이 유기반응에 미치는 촉매활성 및 전도성 등에 관한 연구를 수행한 바 있다. 일반적으로 촉매로서 개발하고자하는 금속착물은 유기물의 산화 및 환원반응에 대한 활동도를 알아보기 이전에 과산화수소가 분해할 때 촉매작용을 측정하여 이를 산화 및 환원반응의 표준모델로 이용한다.^{17,18} 이는 과산화수소가 분해할 때 금속착물의 촉매활성은 금속이온 및 배위자의 종류에 무관하게 관측되며 촉매는 반응용매에 불용성인 경우에도 촉매반응을 한다. 또한 반응에 따르는 실험기술이 어렵지 않기 때문이다. 한편 1965년 미국의 Stanford 대학의 Little이 conjugated 불포화구조를 갖는 고분자 물질이 전기전도성을 가질 수 있다고 발표한 이래 최근에는 전기전도성 플라스틱을 소재로한 battery,^{19,20} solar cell,²¹ sensor²² 등에 부분적으로 개발되어 활용되고 있으며 금속킬레이트형 고분자를 반도체재료로^{23~26} 활용하기 위하여 보고된 바 있으며, 여러 분야에서 금속의 대체이용이 기대되고 있어 전기전도성 플라스틱의 실용화를 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 유기반응계의 용액에 불용성인 고분자-금속착물보다 강한 촉매작용을 할 것으로 예상되는 수용성 *polyvinylphosphate(PVP : 폴리비닐알코올에 요소와 인산을 혼합한 후 가열하여 합성하였음)*²⁷ 와 *Cu(II)*, *Al(III)* 착물을 형성시켜 IR 및 UV spectrum 분석, 점도측정 및 열분석 등의 실험을 하여 착물의 최적형성조건과 구조를 밝히고 과산화수소의 분해반응을 통하여 제조한 착물의 촉매로서의 활성과 전기전도체로

서의 기능을 알아보기 위한 전기적특성에 관하여 비교 연구하였다.

실 험

시료 및 기기

본 실험에 사용한 시약으로는 폴리비닐알코올, 요소, 인산, 염화구리, 염화알루미늄, 과산화수소, 요오드 등의 일급 또는 특급시약을 사용하였으며, 측정기기는 IR spectrophotometer(Shimadzu-430), UV spectrophotometer (UNICAM, SP1600), DSC(Differential Scanning Calorimeter Dupont 910 Instrument) DTA 및 TGA(Shimadzu DT-30 일본), Digital pH meter(Cole-Palmer)등이다.

PVP-Cu(II) 및 Al(III) 착물의 합성²⁸

4×10^{-2} unit mole의 PVP 수용액 50ml를 200ml 삼각플라스크에 각각 넣고 여기에 5×10^{-3} M *CuCl₂* 및 *AlCl₃* 50ml 를 각각 넣고 0.1M HCl과 0.1M KOH 용액을 가하여 pH를 조절한 후, *KNO₃* 용액으로 착물의 이온강도를 유지하고 실온에서 24시간 방치한 다음 착물을 형성하였다.

촉매활성도 측정

제조한 착물이 과산화수소의 분해반응에 미치는 촉매의 활성도를 알아보기 위하여, 각각의 용기에 서로 다른 농도의 PVP-금속착물 수용액 10ml를 5×10^{-3} M *H₂O₂* 10ml에 가한 후 2N *H₂SO₄* 5ml를 넣고 분해되지 않고 남아있는 과산화수소의 양을 4×10^{-3} N *KMnO₄* 용액으로 적정하여 측정하였다.

PVP-Cu(II)착물의 필름제조

합성된 PVP-Cu(II) 착물을 polymethylmethacrylate sheet 상에 일정한 두께로 캐스트하여 실온에서 건조시킨 후 100℃ 오븐에서 1시간동안 건조하여 필름을 만들었다. 형성된 필름을 *I₂*가 녹아있는 아세톤용액 100 ml 에 침적시킨 후 공기중에서 10분간 건조하였다. 다음에 과량의 *I₂*와 용매를 제거하기 위하여 100℃에서 15분간 가온

한 후 시료로 사용하였다.

비저항 측정

시료의 비저항의 측정은 four-terminal method에 의하여 측정하였으며 이때 시료에 흐르는 전류는 $50 \mu A$ 이하가 되도록 제한하였다.

결과 및 고찰

UV Spectrum 분석

Fig. 1은 pH변화에 따른 PVP-Al(III)착물 수용

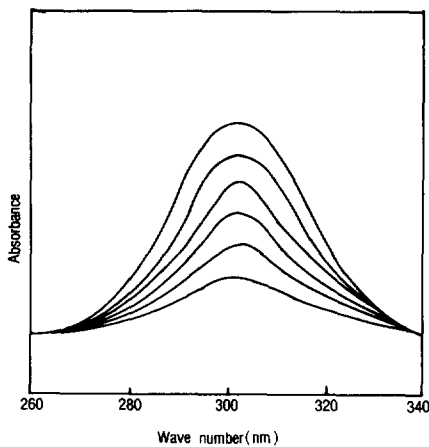


Fig. 1. UV spectra of PVP-Al(III) (at pH=11,9,7, 1,5, and 3 from the top)

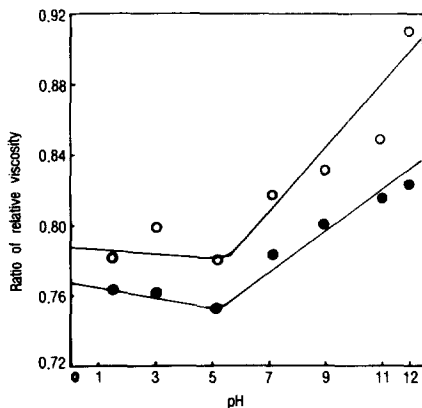


Fig. 2. Ratio of relative viscosity at various pH at 25°C. (polymer conc. : 4×10^{-2} unit mole)
(○) : PVP-Al(III) complex
(●) : PVP-Cu(II) complex.

액의 UV 스펙트럼분석결과이다. λ_{max} 가 300 nm에서 나타났고 pH가 증가함에 따라 흡광도가 증가하였으며 pH=3 내지 5인 영역에서 흡광도가 작는데 이 영역에서 PVP-Al(III) 착물이 비교적 잘 형성되기 때문이다. pH=3 내지 5에서 보다 pH=1에서 형성된 착물수용액의 흡광도가 큰 이유는 Cl^- 이온과 $AlCl_3$ 가 착물을 형성하여 Al^{3+} 이온이 PVP에 흡착하는 것을 방해하기 때문이다.

착물의 점도

수용성 PVP 0.04 unit mole에 대하여 $CuCl_2$ 0.05 mole 및 $AlCl_3$ 0.05 mole 를 pH별로 착물을 형성하여 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25°C의 항온조 속에서 상대점도를 측정된 결과 Fig. 2와 같다. pH변화에 따른 수용성 PVP-Cu(II)/PVP와 PVP-Al(III)/PVP의 상대점도는 산성영역에서 상대점도비의 최소값을 갖는다. 일반적으로 pH에 따라 PVP-Al(III)보다 PVP-Cu(II) 착물의 상대점도비가 낮은 것은 PVP가 Al(III)이온보다 Cu(II) 이온이 보다 더 착물이 잘 형성되기 때문이다.

열분석

Fig. 3은 PVP 및 착물의 DSC 분석결과(10°C

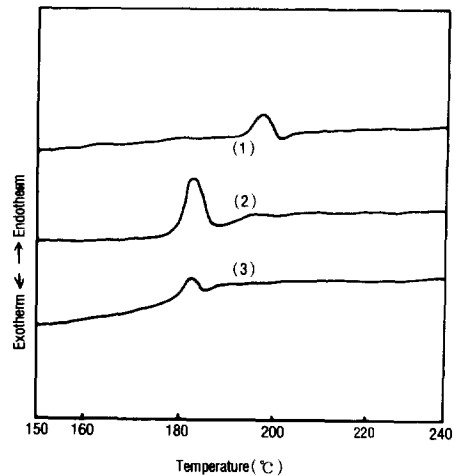


Fig. 3. Glass transition temperature of polymer-metal complex by DSC method. (1) PVP (2) PVP-Cu(II) complex (3) PVP-Al(III) complex.

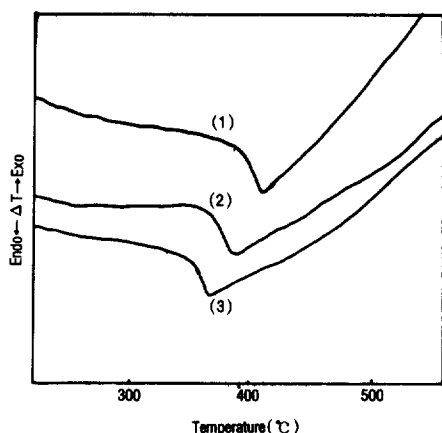


Fig. 4. DTA curves of PVP-metal complex.
(1)PVP (2)PVP-Cu(Ⅱ) complex
(3)PVP-Al(Ⅲ) complex

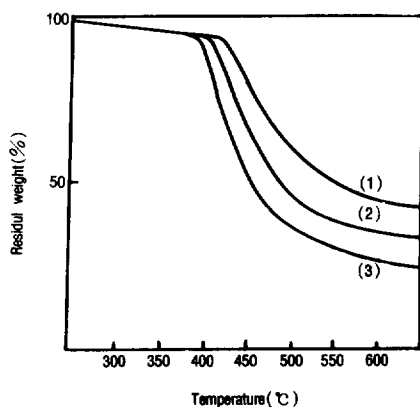


Fig. 5. TGA curves of PVP-metal complexes.
(1)PVP (2)PVP-Cu(Ⅱ) complex
(3)PVP-Al(Ⅲ) complex.

/min의 가열속도와 40 ml/min의 질소기류하에서 분석함)이다. 착물($T_g \approx 183^\circ\text{C}$)이 PVP($T_g \approx 194^\circ\text{C}$)보다 T_g 가 낮고 연화하는데 필요한 에너지가 낮음을 알았다. 이는 가소제가 첨가된 고분자와 같이 PVP에 Cu(Ⅱ) 혹은 Al(Ⅲ) 이온이 결합함으로써 분자간의 결합력이 감소되기 때문이다.

제조한 PVP, PVP-Cu(Ⅱ) 및 PVP-Al(Ⅲ) 착물의 열에 대한 특성을 비교 검토하기 위하여 열분석을 한 결과가 Fig. 4와 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 4의 DTA 곡선에서 보느바와 같이 PVP는

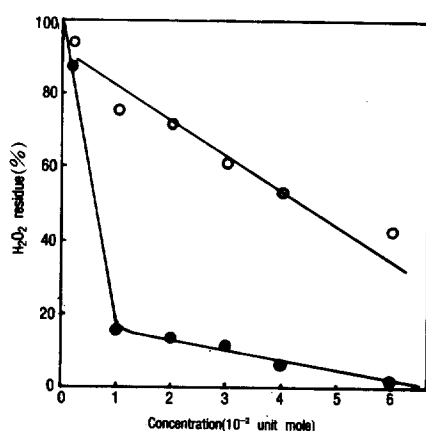


Fig. 6. Decomposition of hydrogen peroxide by (○) : PVP-Cu(Ⅱ), (●) : PVP-Al(Ⅲ) complex
(reaction time : 20 mins)

420°C , PVP-Cu(Ⅱ)는 390°C 및 PVP-Al(Ⅲ)는 370°C 부근에서 용융에 의한 흡열곡선이 나타나고 있다. Fig. 5의 TGA 곡선에서 PVP는 $420 \sim 550^\circ\text{C}$, PVP-Cu(Ⅱ) 착물은 $390 \sim 520^\circ\text{C}$, PVP-Al(Ⅲ) 착물은 $370 \sim 510^\circ\text{C}$ 범위에서 급격한 중량 감소가 일어났으며, 중량감소현상은 $\text{PVP} < \text{PVP-Cu(Ⅱ)} < \text{PVP-Al(Ⅲ)}$ 착물 순이다. PVP 보다 착물의 중량감소현상이 큰 이유는 금속이온이 고분자리간드와 결합함으로써 열분해를 촉진하는 것으로 믿어지며,²⁹ 고분자리간드와 금속과의 결합은 완전한 결합으로 이루어진 3차원적 망상구조가 아니라 물에 녹을 수 있는 반결합상태의 킬레이트화합물 구조로 되어있기 때문으로 생각되며 수용성 착물에서 나타나고 있다.

PVP-Cu(Ⅱ) 및 PVP-Al(Ⅲ) 착물의 촉매활성

Fig. 6은 PVP-Cu(Ⅱ)와 PVP-Al(Ⅲ) 착물을 촉매로 사용하여 반응시간 20분 동안에 착물의 농도변화에 따른 과산화수소의 분해반응을 측정한 결과를 나타낸 것이다. PVP-Al(Ⅲ) 착물의 촉매활성은 착물의 농도가 증가할수록 촉매활성이 증가하며 PVP-Cu(Ⅱ) 착물은 착물의 농도가 $6 \times 10^{-2} \text{M}$ 에서 최대임을 알았다. 또한 반응시간에 따라 분해하지 않고 남아있는 과산화수소의 양을 측정하여 얻은 반응시간과 잔유 H_2O_2 와의 관계

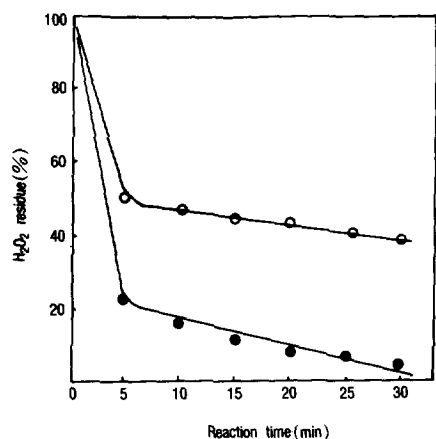


Fig. 7. Decomposition of hydrogen peroxide by (○) PVP-Al(III) complex, (●) PVP-Cu(II) complex.

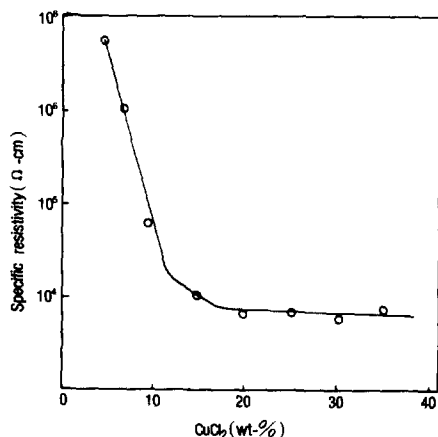


Fig. 9. Specific resistivity of PVP-Cu(II) complex film with the amount of the CuCl₂. (I₂ = 3wt-%)

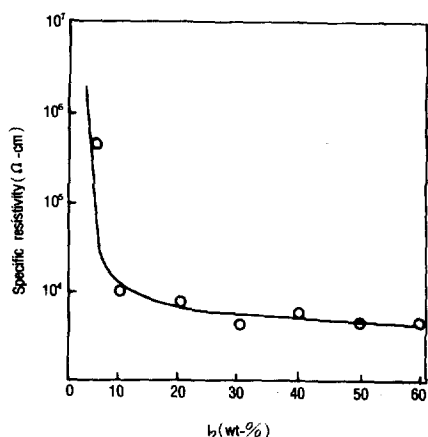


Fig. 8. Specific resistivity of PVP-Cu(II) complex film with the amount of I₂.

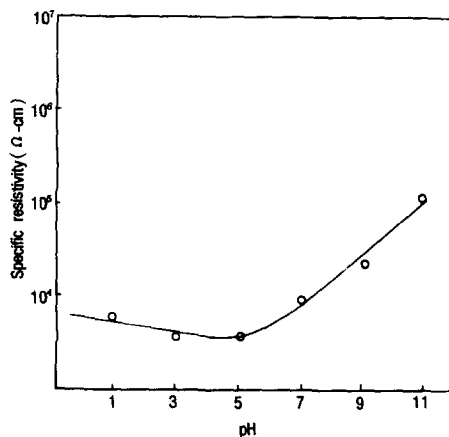


Fig. 10. Specific resistivity of PVP-Cu(II) complex film at various pH at 25°C.

가 Fig. 7에 나타나 있는데, 착물의 촉매작용은 시간이 경과함에 따라 촉매활성이 증가하며 PVP-Cu(II) 착물의 촉매활성은 30분경과 후에는 거의 활성을 띠지 않음을 알았다.

전기전도 특성

PVP-Cu(II) 착물의 비저항 측정: I₂ 로 doping 을 하지 않은 PVP-Cu(II) complex의 비저항은 10¹⁴ Ωcm이나 Fig. 8에 나타난 바와 같이 I₂ 용액으로 doping 하면 착물은 현저하게 비저

항이 감소하며 doping한 I₂의 량은 10.0 wt-% 이상이 되어야함을 알았다.

Fig. 9에서 보면 10%의 요오드용액으로 doping한 착물의 비저항값은 CuCl₂가 15 wt-% 이상에서 10⁴ Ω-cm의 낮은 비저항값을 일정하게 유지하는 것을 알았다.

비저항의 pH특성: pH 변화에 따른 3%의 I₂로 doping한 PVP-Cu(II) complex의 비저항을 측정한 결과 Fig. 10과 같다. PVP-Cu(II) com-

plex 의 상대점도비가 낮은 pH=3 내지 5의 영역에서 비교적 낮은 비저항율을 나타내고 있는데 이는 pH=3 내지 5에서 사슬간의 인산기에 금속 이온이 가장 많이 결합하여 안정한 착물을 형성하기 때문이다.

결 론

1. PVP는 Cu(II) 및 Al(III) 이온을 pH3-5 영역에 가장 많이 흡착을 하며, PVP-Cu(II) 착물의 UV spectrum 에서 최대흡수파장은 300 nm 이었다.
2. pH에 따라 PVP-Al(III) 보다 Cu(II) 착물의 상대점도비가 낮은 것은 형성된 Cu(II) 착물의 구조가 보다 compact 하기 때문이다.
3. 열안정성은 PVP>PVP-Cu(II)>PVP-Al(III) 착물 순이며 착물($T_g \approx 183^\circ\text{C}$) 이 PVP($T_g \approx 194^\circ\text{C}$) 보다 T_g 가 낮고 연화하는데 필요한 에너지가 적음을 알았다.
4. 착물은 과산화수소의 분해반응에 촉매로서 활성이 있음을 알았다.
5. PVP-Cu(II) complex 의 비저항은 $10^{14} \Omega\text{cm}$ 정도이나 필름을 I_2 용액으로 doping 할 경우 $10^4 \Omega\text{cm}$ 정도로 감소함을 알았다.
6. pH=3 내지 5에서 형성된 착물은 비저항값이 비교적 낮은 실험결과를 얻었다.

감사의 말 : 본 연구는 한국과학재단의 연구비에 의하여 이루어졌으며 이에 대하여 감사한다.

참 고 문 헌

1. E. Tsuchida, M. Kaneko, and H. Nishide *Die Makromolekulare Chemie* **164**, 203(1973).
2. E. Tsuchida, H. Nishide, and T. Nishivama *ibid.*, **175**, 3047(1974)
3. 土田 英俊·西出 宏之·西川 洋, 日本化学會誌, **12**, 2416(1972)
4. M. Hatano, T. Nozawa, S. Ikeda, and T.

- Yamamoto, *Makromol. Chem.* **141**, 11(1971).
5. Y. Nakamura and H. Hirai, *Chemistry Lett.* **645**, 809(1974).
6. H. Hirai, T. Furuta, *J. Polymer Sci., Letters* **9**, 459 and 729(1971).
7. H. Hirai, *Kagaku Zokan* **51**, 195(1971).
8. Y. Inaki, M. Otsuru, and K. Takemoto, *J. Macromol. Sci.*, **12**, 953(1978).
9. Y. Inaki, K. Takemoto, and K. Kimura, *J. Macromol. Sci., A*, **14**, 823(1980).
10. J. P. Guillory, *J. Polymer Sci.*, **11**, 1927(1973).
11. S. O. Travin, *J. Macromol. Sci, Chem.*, **16**, 815(1978).
12. H. P. Groger, B. Lutlinger, and E. M. Loeb, *J. Phys Chem.*, **59**, 34(1955).
13. N. Hojo, H. Shirai and S. Hayashi, *J. Polymer Sci.*, **47**, 299(1974).
14. F. Higashi and H. Kakinoki, *J. Polymer Sci.*, **15**, 2303(1977).
15. H. Kakinoki, O. Sumito, and F. Higashishi, *J. Polymer Sci.*, **14**, 404(1976).
16. E. G. Kolawole and S. M. Mathieson, *J. Polymer Sci.*, **15**, 2291(1977).
17. T. Nozawa, M. Hatano, and S. Kanbara, *Kogyo Kagaku Zasshi* **72**, 369(1969).
18. T. Sasaki and F. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **41**, 2440(1968).
19. A. J. Flank and K. Honda, *Polymer Preprint*, **23**, 135(1982).
20. A. J. MacDiarmid and A. J. Heeger, *Polymer Preprint*, **23**, 241(1982).
21. M. Ozaki, D. Peebles, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4252(1980)
22. B. R. Weinberger, S. C. Gau, and Z. Kiss, *J. Appl. Phys. Lett.*, **38**, 555(1981).
23. M. Kajiwarra, M. Hashimoto, and Saito, *Polymer* **16**, 861(1975).
24. C. U. Pittman, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7916 (1974).

25. J. A. Weightman and R. J. P. Williams, *Discussions Faraday Soc.*, **51**, 176(1976).
26. H. G. Biedermann and P. Seidl, *Macromol. Chem.*, **177**, 631(1976).
27. George C. Robert and M. Reinhardt, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1043(1960).
28. K. S. Maeng and T. S. Hwang, *대한공업교육학회논문집*, **6**, 168(1983).
29. 北條郡正, *培風館*, 117(1970).