

전도성 고분자의 전기화학

이 후 성

서 론

전도성 고분자는 그것이 전기의 도체라는 사실 이외에도 여러가지 관점에서 특이한 성질은 가지고 있어서 학자들 뿐만 아니라 산업계의 관심을 끌고 있다. 이러한 특이한 성질 중에도 전도성 고분자들이 가지는 전기화학적 특성이 이들 고분자의 고유한 성질이라고 할 수 있다. 또한 많은 전도성 고분자가 전기화학적으로 합성이 가능하고, 화학적으로 합성된 것과 비교하여 다른 morphology를 가지므로 이 분야의 연구도 매우 중요시 되고 있다. 또 많은 전도성 고분자는 전기화학적으로 합성될 수 있다는 점 이외에도 전기화학적으로 산화 또는 환원될 수 있기 때문에, 이들을 전극 물질로 사용할 수 있고, 이러한 성질이 전도성 고분자의 응용성을 더욱 다양하게 만들어 준다. 전도성 고분자를 이용한 축전지(rechargeable battery)나 태양 전지(solar cell)의 개발은 현재 여러나라에서 경쟁적으로 진행되고 있으며, 이러한 것의 실용화가 멀지 않다고 믿어진다.

전도성 고분자의 전기화학적 합성

전도성 고분자는 보통의 화학적 방법으로 합성이 가능할 뿐만 아니라 전기화학적으로도 합성될 수 있는 것이 많다. 전기화학적으로 합성된 최초

의 전도성 고분자는 Dall'Olio등¹에 의하여 합성된 polypyrrole 이었다. 그당시 이들이 만든 polypyrrole은 pyrrole을 양극에서 산화시켜 얻은 것으로 검은분말이었으므로, pyrrole black이라 하였다. 이 물질의 전기 전도도는 8 S cm^{-1} 이었고, 센 ESR 신호를 보여주는데 그 g 값이 2.0026 인 것으로 보아 자유전자를 많이 가지고 있다고 생각되었다. 그러나 전기화학적으로 합성된 polypyrrole이 필름 형태로 만들어진 것은 1979년이였다.² 이렇게 만들어진 필름은 전극으로 부터 벗겨내어 자유로운(free standing) 필름으로 만들 수 있으며, 그 전도도는 약 100 S cm^{-1} 로서 분말형 고분자에 비하여 훨씬 높은 값을 보여주었다. Polypyrrole의 구조는 여러가지 실험적 증거로^{3,4} 볼 때 pyrrole 단량체(monomer)의 2 및 5 위치에 결합이 일어나 이루어진 중합체인 것으로 믿어진다.

전기화학적 중합이 가능한 단량체들의 성질에는 몇 가지 공통된 특징이 있다. 첫째, 이들은 방향성(aromatic) 화합물이며, 비교적 낮은 전위에서 산화될 수 있다. 그러므로 용매나 전해질의 산화가 일어나기 전에 먼저 중합된다. Table 1에서 볼 수 있듯이, 전기화학적 중합이 가능한 단량체의 피크전위(peak potential)는 2.1 V 보다 낮다. 둘째로, 이들 단량체들은 중간생성물인 라디칼 양이온의 전전자성 치환 반응을 거쳐 중합이 진행되며, 이 과정에서 방향성 분자 구조가

Electrochemistry of Conducting Polymers

서강대학교 화학과(Hoosung Lee, Dept. of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-742, Korea)

Table 1. 전기화학적 중합이 가능한 몇가지 단량체와 피크전위.

화합물	피크전위	n*	참고문헌
aniline	0.73	2	
azulene	0.91	2.2	5
bipyrrole	0.55	—	6
bithiophene	1.31	2.22	5, 6
carbazole	1.30	2.45	5
indole	0.9	2	
pyrene	1.23	2.31	5
pyrrole	1.2	2.2-2.4	7
terthiophene	1.05	—	6
terpyrrole	0.26	—	6
thiophene	2.07	2.06	6, 5

*n은 단량체 한 분자가 전극에서 산화될 때 내놓는 전자의 수

그대로 유지된다는 점이다. 셋째로, 새로 생성된 라디칼 양이온은 중간 정도의 안정도를 가져야 필름 형성이 가능하다는 점이다. 이 중간 생성물이 너무 반응성이 높으면 주변의 용매나 기타 다른 화학종과 무차별하게 반응을 일으켜 원하는 고분자가 만들어질 가능성이 낮아진다. 반대로 이들이 너무 안정하면 반응이 일어나기 전에 전극으로부터 멀리 떨어진 곳까지 확산되어 전극 표면에서 필름이 형성되기가 어려워진다.

합성을 위한 전지로는 2-전극 전지 또는 3-전극 전지의 어느 것이나 사용할 수 있다. 그러나 일반적으로 3-전극 전지를 사용하여 얻은 필름의 물성이 더 우수한 것으로 알려졌다. 이는 아마도 작업전극(working electrode)의 전위를 원하는 값으로 유지시킬 수 있기 때문인 것으로 믿어진다. 전극으로는 백금이나 금과 같은 금속전극으로부터 반도체 전극, 탄소 전극에 이르기까지 여러가지 전극이 이용되고 있으나, 무엇보다도 전극 자체가 산화되지 않아야 한다는 점을 유의해야 한다. 용매로는 특수한 경우를 제외하고 물 아닌 용매를 쓰는 경우가 대부분이다. 물 아닌 용매를 사용하는 경우, 전해질로는 LiClO_4 나 tetraalkylammonium 염이 많이 쓰이고 있다.

중합 반응의 메카니즘은 매우 복잡하지만 pyrrole

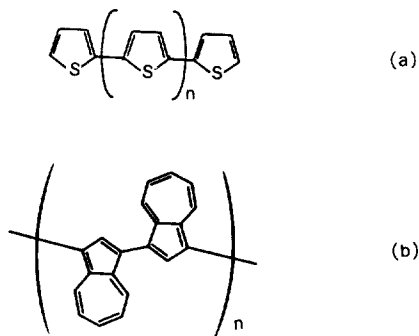


Fig. 1. Proposed structure of polythiophene (a) and polyazulene (b).

의 중합은 대체적으로 라디칼 양이온을 거쳐서 일어난다고 생각된다.⁸ 처음에는 pyrrole 단량체가 산화되어 라디칼 양이온이 되고, 이들 라디칼 양이온 두 개가 결합하면서 수소이온 두 개를 잃어서 이합체(dimer)를 만든다. 이들 이합체는 다시 전극 표면에서 산화되어 이합체 라디칼 양이온이 된다. 이합체 라디칼 양이온은 단량체 라디칼 양이온이나 이합체 라디칼 양이온과 결합하고, 이와 같은 반응이 되풀이 되면서 고분자 사슬이 길어진다. 그러나 라디칼 양이온과 중성의 단량체는 반응을 하지 않는 것으로 알려졌다. 라디칼 양이온 끼리는 그 사슬의 길이에 무관하게 서로 결합하여 중성의 분자가 된다. N 또는 3이나 4위치에 알킬(alkyl) 및 아릴(aryl)기를 가진 pyrrole도 전기화학적으로 중합이 가능하다.⁸ 그러나 이들 고분자의 전도도는 polypyrrole의 그것보다 훨씬 낮다.

Thiophene은 그 화학적 구조가 pyrrole과 아주 비슷하며, 전기화학적 중합 메카니즘도 비슷하다.⁹ Polythiophene의 구조를 Fig. 1a에 보여 주었다. Thiophene도 pyrrole처럼 그의 여러가지 유도체들이 전기 화학적으로 중합을 일으킨다.⁸ Polyazulene의 경우에는 하나의 반복단위마다 두 개의 방향성 고리(aromatic ring)를 가지고 있는데도 유독 5각형 고리를 통해서만 중합이 일어나는 것은(Fig. 1b) 중합이 라디칼 양이온을 거

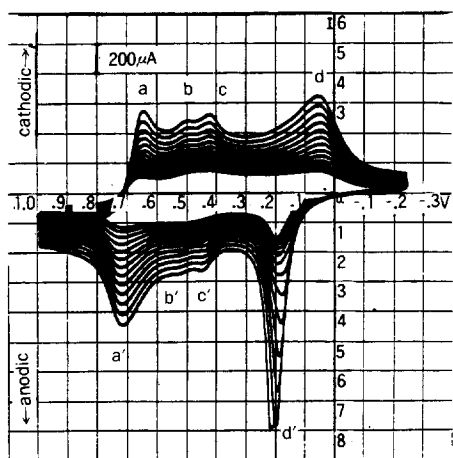


Fig. 3. Cyclic voltammogram of polyaniline during electropolymerization of aniline.

으로 또는 전기 화학적으로 환원시켜 음이온성 고분자를 만들어 보려는 시도는 아직 까지 성공 하지 못하였다. Bredas¹⁶의 계산에 의하면 폴리퍼롤의 환원 전위는 SCE에 대하여 -3.6 V인 것으로 알려졌다. 전도형과 절연형 사이의 전환 (switching)에는 색깔의 변화가 동반되므로 이러한 현상을 전색 화면(electrochromic display)에 응용할 수 있을 것으로 기대한다.

폴리아닐린의 순환전위-전류곡선(Fig. 3)은 4쌍의 봉우리를 보여준다. 이중에서 b와 b'으로 표시된 봉우리의 쌍은 폴리아닐린의 가수분해에서 생긴 벤조퀴논/하이드로퀴논 사이의 평형에 해당한다.¹⁷ 나머지 봉우리중 0.2 V(vs. SCE)의 봉우리(Fig. 3의 a)는 폴리아닐린의 산성형(Fig. 4A)이 산화되어 라디칼 양이온 (또는 폴라론 이라고도 함)(Fig. 4B)으로 가는 변화에 해당되고 봉우리 d와 d'은 완전히 산화된 형태와(Fig. 4D) 중간형태(Fig. 4C) 사이의 변화에 해당된다.^{17,18} 지금까지 잘 밝혀지지 않은것은 봉우리 c와 c'의 변화인데, 아마도 Fig. 4의 B와 C사이의 변화에 기인하는 것으로 추측된다.¹⁸ 폴리아닐린의 여러 가지 다른 산화된 상태중 전기적 전도도를 나타내는 전도형은 라디칼 양이온 형으로서(Fig. 4B), 이것은 또한 세 전자의 스핀 농도를 가지고 있

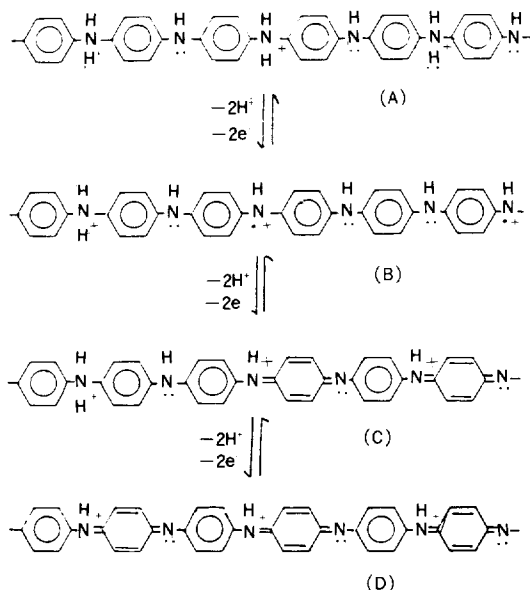
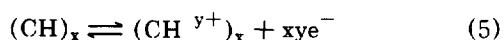


Fig. 4. Electrochemical oxidation / reduction reaction of polyaniline.

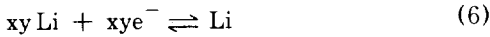
음이 밝혀졌다.^{18,19}

전도성 고분자를 이용한 축전지 (Rechargeable Battery)

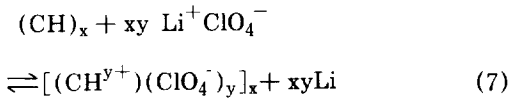
전도성 고분자를 전극물질로 사용한 축전지는 여러가지가 있으나, 폴리아세틸렌-리튬 전지와 폴리아닐린-아연 전지를 보기로 들어보자. 폴리아세틸렌-리튬 전지에서는, LiClO_4 나 AgClO_4 같은 전해질을 propylene carbonate (PC)나 tetrahydrofuran (THF)에 녹인 용액속에 폴리아세틸렌 전극과 금속 리튬 전극을 넣어서 전지를 구성한다. 폴리아세틸렌 전극은 비활성 도체(백금, 금, 탄소 등) 위에 폴리아세틸렌을 붙인 것이다. 이렇게 구성된 전지에서 폴리아세틸렌의 자발적인 산화 반응은 일어나지 않지만, 외부 직류 전원의 (+)극을 폴리아세틸렌에, (-)극을 Li에 각각 연결하면 다음과 같은 전기 화학적 반응에 의하여 폴리아세틸렌이 산화된다.



한편, 리튬 전극에서는 환원 반응이 일어난다.

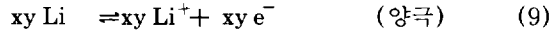
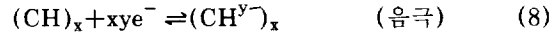


이에 대한 전체 반응은 음이온 까지 포함시켜 다음과 같이 쓸 수 있다.



이렇게하여 충전된 폴리아세틸렌 전지로부터 외부 전원을 제거하고 대신 전류계를 연결하면, 자발적인 전극반응이 일어나면서 전류가 폴리아세틸렌 전극으로부터 외부도선을 통하여 리튬 전극으로 흐른다. 이때 일어나는 전극반응인 방전 반응은 반응식 (5)와 (6)의 반대 방향으로 일어나는 반응이다.

앞에서 만든 전지의 폴리아세틸렌 전극이 산화되는 변화는 자발적으로 일어나지 않는다고 하였는데, 그렇다면 그 반대 과정인 폴리아세틸렌 전극이 환원되는 변화는 자발적으로 일어날 수 있을 것이다. 또는 앞에서와 같이 충전된 전지를 천천히 방전시켜 폴리아세틸렌 전극을 중성으로 만들어 주어도 방전은 여기에서 끝나지 않고 더 진행된다. 즉, 중성의 폴리아세틸렌과 Li^+/Li 전극으로된 전지에서는 다음과 같은 반응이 자발



적으로 일어난다.

폴리아세틸렌 / Li 전지의 전위는 폴리아세틸렌의 산화된 정도에 따라 변하는데, 그 평형전위값을 산화 정도에 따라 나타낸 것이 Fig. 5이다.

이 그림에서 볼 수 있듯이, 중성의 폴리아세틸렌은 Li^+/Li 전극에 대하여 약 2.5V 높은 전위에 있다. 이러한 폴리아세틸렌 / Li 전지는 폴리아세틸렌의 산화도가 약 7%일 때, 200mW hr/g의 전력을 저장할 수 있다. 이는 전지의 방전 곡선으로부터 알 수 있는데, THF를 용매로 사용한 전지의 방전곡선을 Fig. 6에 보여 주었다.

이 밖에는 폴리파라페닐렌,²⁰ 폴리피롤,²⁰ 폴리치오펜,²⁰ 폴리퀴놀린의 유도체²⁰들도 전극물질로 사용될 수 있는데, 폴리아세틸렌과 비교할 때, 단위 질량당 저장할 수 있는 전기량이 적은 반면 전위가 약간 높다는 장점도 있다. 폴리아닐린은 저장할 수 있는 전기량이 약 350mW hr/g 정도로서 매우 우수하기 때문에 앞으로도 연구할 가치가 많다. 폴리아닐린 / Zn 전지는 ZnCl_2 수용액에 금속 아연판전극과 폴리아닐린을 비활성 도체 위에 입힌 전극으로 넣어서 만든다. 이 전지의 전극반응은 대체적으로 다음과 같다고 믿어진다.

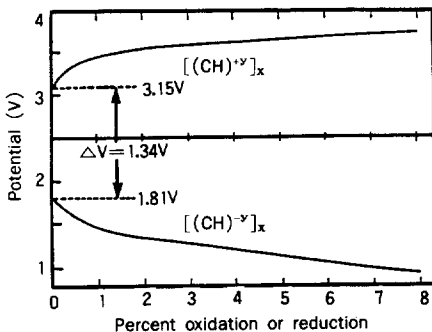


Fig. 5. Open circuit voltage of the polyacetylene / Li battery vs. the percentage of oxidation and reduction of trans-polyacetylene(20).

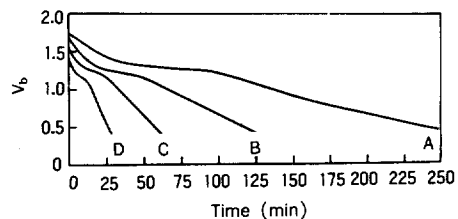
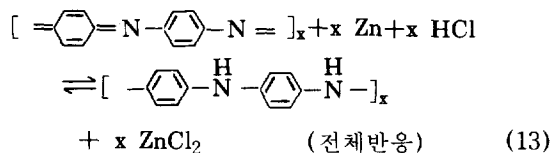
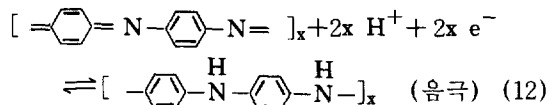
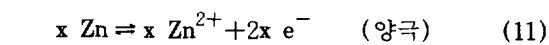


Fig. 6. Constant current discharge characteristics of polyacetylene reduced to 10.0 mol% at 0.16 mA(A), 0.32 mA(B), 0.64 mA(C), and 1.28 mA(D) in a $\text{Li} / \text{LiClO}_4(\text{THF}) / (\text{CH})_x$ cell employing 3.2 mg(0.9 cm²) of $(\text{CH})_x$ (reference 20).



폴리아닐린의 전극반응에는, 반응식 (12)에서 볼 수 있는 바와 같이, 수소 이온이 참여하기 때문에, 전지의 전위가 pH에 따라 다른 값을 보인다. 가장 적합한 pH 범위는 2-5인 것으로 알려졌다.²⁰ 전도성 고분자를 이용한 축전지 에 대하여는 MacDiarmid 등에 의한 review²⁰에서 매우 상세하게 취급하고 있으니 흥미있는 독자는 참고하기 바란다.

맺 음 말

전도성 고분자의 전기화학적 특성에 대하여는 여기서 언급한것 이외에도 중요한 것이 많이 있지만, 흥미있는 독자들은 참고문헌을 찾아보기 바란다. 특히 폴리아닐린이나 폴리퍼롤은 산화된 정도에 따라 색깔이 다르기 때문에 전색효과(electrochromic effect)를 이용한 화면(display)을 만들 수 있을 것이라는 기대를 가지는 사람들도 있다. 또 전도성 고분자를 이용한 광전기화학적(photoelectrochemical)전지를 제작하려는 노력도 하고 있다. 그러나 이러한 목표는 고분자 과학자만의 노력으로 달성하기 어려운 것이며, 모든 첨단 기술의 개발이 그러하듯이, 전기화학자와 물리학자 및 기술자들이 공동으로 노력함으로써 가장 효과적으로 이루어질 수 있다는 점을 특별히 강조해 두고자 한다.

참 고 문 헌

1. A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, and

- V. Bocchi : *Comptes Rendus*, **C267**, 433(1968).
2. A.F.Diaz, K.K.Kanazawa, and G.P.Gardini : *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635(1979).
3. P. G. Gardini : *Adv. Heteronuc. Chem.*, **15**, 95(1973).
4. A. F. Diaz, A. Martinez, K. K. Kanazawa, and M. Salmon : *J. Electroanal. Chem.*, **130**, 181(1981).
5. J. Bargon, S. Mohmand, and R. J. Waltman : *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 330(1983).
6. A. F. Diaz, J. I. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, and J. B. Torrance : *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 355(1981).
7. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, in *Extended linear chain compounds*(J. Miller, ed.), Plenum, New York, 1982, p. 417.
8. A. F. Diaz, and J. Barcon : in *Handbook of Conducting Polymers*(T. A. Skotheim, ed), Marcel Dekker, Inc., New York, 1986, p. 81.
9. R. J. Waltman, J. Bargon, and A. F. Diaz : *J. Phys. Chem.*, **82**, 1459(1983).
10. D. M. Mohilner, R. N. Adams : *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3618(1962).
11. J. Bacon and R. N. Adams : *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6596(1968).
12. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger : *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578(1977).
13. C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa : *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013(1978).
14. D. E. Stilwell and S. M. Park : in "Corrosion Protection by Organic Coations", Proceedings Vol. 87-2, M. W. Kendig and Leidheiser, Jr. ed., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1987.
15. A. F. Diaz and K. K. Kanazawa : *Chem. Scr.*,

- 17, 145(1981).
16. J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, and R. R. Chance : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6555 (1983).
17. S. M. Park, private communications.
18. W. S. Nam : thesis for MS degree, Sogang University, 1988.
19. (a) A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, and A. F. Richter : *Synth. Met.*, **18**, 285(1987).
(b) S. H. Glarum and J. H. Marshall : *J. Phys. Chem.*, **90**, 6076(1986).
20. A. G. MacDiarmid and R. B. Kaner : in *Handbook of Conducting Polymers* (T. A. Skotheim, ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1986, p. 689.