

텅스텐 전극이 폴리아닐린의 전기화학적 중합에 미치는 영향

千井鈞·閔丙憲

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 6. 4 접수)

The Effects of Tungsten Electrode on Electrochemical Synthesis of Polyaniline

Jung-Kyoon Chon and Byoung Hoon Min

Department of Chemistry, Hankuk University of Foreign Studies, Kyung-hi 449-791, Korea
(Received June 4, 1994)

요약. 텅스텐 전극을 작업전극으로 사용하여 산성수용액에서 아닐린의 전기화학적 중합을 순환 전압-전류법으로 연구하였다. 아닐린 분자는 2전자 전이에 의하여 탈수소 아닐린이온으로 산화하고, 중성아닐린을 공격하여 중합체를 만든다. 그러나 백금전극의 경우와는 다르게 중합과정은 주로 아닐린의 산화에 의해서 일어난다. 성장속도는 백금전극의 경우와 비교하여 느린 것으로 나타났다. 분해생성물은 벤조퀴논이 아니라 *p*-phenylenediamine(*p*-PDA)으로 확인되었는데 이것은 1.0 V 이하의 전위에서 *p*-PDA의 산화가 관측되지 않은 결과와도 일치한다.

ABSTRACT. Kinetics of electrochemical polymerization of aniline on a tungsten electrode in acidic aqueous solution was studied by means of cyclic voltammetry and kinetic measurements of anodic oxidation. Aniline molecule appeared to be initially oxidized via two-electron transfer to produce oxidized deprotonated aniline ion, which subsequently undergoes nucleophilic attack to the parent aniline and results in head to tail coupling to yield a dimerized species. But, being contrary to the case of Pt electrode, the propagation of polymerization occurred through attack of the monomer by the oxidized aniline monomer to polymer. The growth rate of polyaniline was slow in comparison with the growth on Pt electrode. The degradation products were confirmed to be not *p*-benzoquinone(BQ) but *p*-phenylenediamine(*p*-PDA) by spectrophotometry, which agrees with the fact that oxidation of *p*-PDA was not observed below 1.0 V.

서 론

산성 수용액에서 아닐린을 전기화학적으로 중합하면, 전기전도성을 갖는 고분자물질 폴리아닐린이 합성된다¹⁻⁵. 폴리아닐린의 전기화학적 합성방법으로는 순환 전압-전류법, 일정 전압법, 일정 전류법 등이 있으나, 산화-환원 반응구조와 규명이나 고분자의 성장에 대한 여러가지 기초자료를 확보할 수 있다는 장점 때문에 순환 전압-전류법이 많이 사용되고 있다⁶⁻⁹. 본 저자는 황산용액에서 백금전극을 사용하여 전도성 폴리아닐린의 전기화학적 중합에 관한 연구결과를 보고하였으며^{10,11} 이 보고에서 저자는 아닐린의 초기단계 산화 반응구조, 폴리아닐린

의 성장구조와 분해 반응구조, 그리고 산화상태에 따른 구조모형과 산화-환원기구를 제안하였다. 또한 음이온이 성장속도에 미치는 영향도 보고하였다¹². 일반적으로 전극으로 사용되는 물질이 다른 전극 표면에서 일어나는 전기화학적 반응이 다른 것으로 알려져 있다¹³. 그러나 백금(Pt), 금(Au)^{14,15} Glassy Carbon⁸ 등을 작업전극으로 사용하여 폴리아닐린을 합성하면 그의 전기화학적 성질이 거의 동일한 것으로 보고되었다. 본 연구에서는 텅스텐(W)과 텅스텐에 산화피막이 입혀진 것(WO)을 작업전극으로 사용하여 폴리아닐린의 성장을 관찰하고 백금전극의 경우와 비교함으로써 폴리아닐린의 성장에 미치는

전극물질의 영향을 조사하였다. 또한 텅스텐 전극위에서 성장된 폴리아닐린의 분해과정을 분광학적 방법과 전기화학적 방법을 사용하여 조사하였다.

실 험

본 연구에 사용된 아닐린은 fluka사 제품을 두 번 진공중류한 후에 질소 대기압하의 어두운 곳에 보관하였다. 지지전해질로 사용된 황산은 분석급 시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 모든 전해질 용액은 전도도가 10^{-7} s/cm 이하인 이차 탈염수를 사용하여 제조하였다.

모든 전기화학 실험은 3-전극 셀인 Princeton Applied Research(PAR) Model 337A Coulometric Cell System을 부착한 PAR Model 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 수행하였다. 작업전극으로는 Sigma사의 99.99% 텅스텐선을 사용하였다. 일반적으로 텅스텐은 공기중에서 표면에 텅스텐의 산화피막(WO_3)이 생기는 것으로 알려져 있으므로 본 연구에서 사용한 전극표면이 산화텅스텐으로 덮여 있다고 생각되는 전극(WO)은 공기중에 보관한 텅스

텐선을 전처리 없이 사용하였으며, 산화물 피막을 벗겨낸 전극(W)은 위의 전극을 연마제로 표면을 연마하여 사용하였다. 기준전극은 Luggin 모세관을 통한 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였으며 본 논문에서 나타낸 모든 전위는 이 기준전극에 대한 값이다. 보조전극으로는 백금망을 사용하였으며 모든 실험은 상온, 질소대기압하에서 수행하였다. 실험에 사용된 폴리아닐린은 0.1M 아닐린/1M 황산 용액에서 $-0.4 \sim 0.9$ V의 potential range에서 순환 전압-전류법으로 제조하였다. 이렇게 합성한 폴리아닐린을 1M 황산용액에서 0.6, 0.8, 1.0 V의 일정 전위로 각각 10, 20, 30분간 전기분해한 후 흡수스펙트럼을 조사하였다. 흡수스펙트럼은 Perkin-Elmer사의 Lambda-19 UV/Vis Spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

순환 전압-전류법. 폴리아닐린의 성장에 대한 대표적인 순환 전압-전류곡선을 Fig. 1과 2에 나타

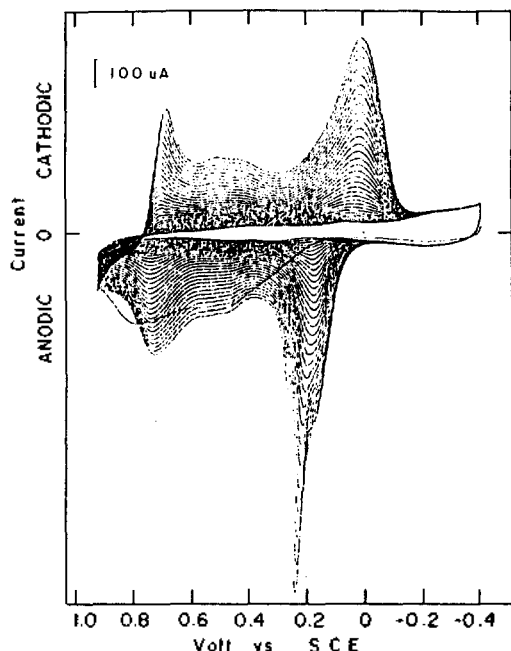


Fig. 1. Typical growth curves for polyaniline in 1M H_2SO_4 with W electrode. [ANI]=0.1M. Potential range: -0.4 to 0.9 V vs. SCE. Scan rate=100 mV/sec.

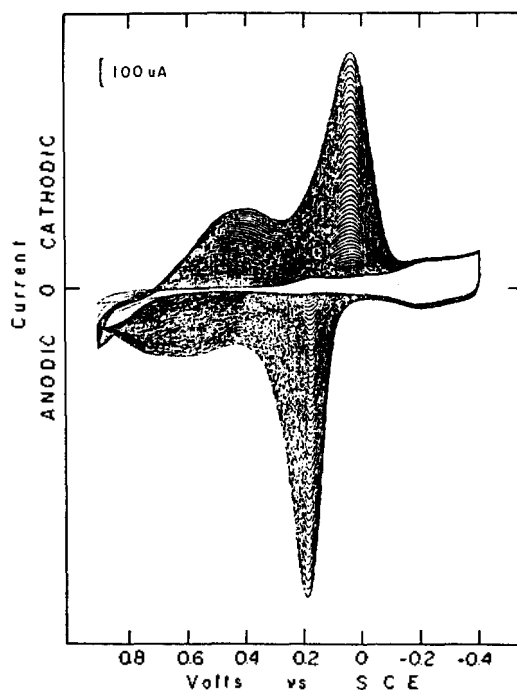


Fig. 2. Typical growth for polyaniline in 1M H_2SO_4 with WO electrode. [ANI]=0.1M. Potential range: -0.4 to 0.9 V vs. SCE. Scan rate=100 mV/sec.

내었다. W 전극에서의 성장은 백금전극에서의 성장과 유사한 모양의 순환 전압-전류곡선이 얻어졌다 (Fig. 1). 그러나 WO의 경우는 상이한 모양의 순환 전압-전류곡선으로 나타났는데 (Fig. 2) 이것은 W 전극의 표면이 산화텅스텐으로 덮여져 있기 때문으로 생각된다. W 전극을 1M 황산 용액에서 부동화(passivation, 1.4 V에서 약 20 mA/cm²)시킨 다음에 측정된 순환 전압-전류곡선은 WO 전극의 경우 (Fig. 2)와 거의 유사하였다. 또한 WO 전극의 경우 순환회수가 작을 때는 폴리아닐린의 두번째 산화에 해당하는 피크가 나타났으나 순환회수가 증가함에 따라 이 피크는 줄어들어 거의 나타나지 않으며 이에 대응하는 환원피크는 순환회수에 따라 음의 전위로 이동한다. 이것은 초기단계의 성장에서는 다공성 구조를 가지는 산화텅스텐 피막이 있는 WO 전극을 사용하였기 때문에 W 표면에서의 성장과 WO 표면에서의 성장이 동시에 일어나거나 어느 정도 성장하고 난 후에는 이러한 효과가 없어지기 때문으로 생각된다. 그러나 이 외에도 두번째 산화가 일어나는 전위에서 산화된 물질이 화학적 반응에 의하여 다른 물질로 변하기 때문에 일어나는 현상일 수도 있을 것이다. WO 전극의 표면에 덮여있는 산화물의 층을 벗겨내면 백금의 경우와 유사한 순환 전압-전류곡선이 얻어진다. W와 WO 전극 모두 백금전극과 비교하여 작은 전류가 흐르는 것으로 보아 폴리아닐린의 성장속도가 느린 것으로 생각된다. 순환회수와 전류의 관계를 알아보기 위하여 0.2 V 부근의 첫번째 산화피크 전류를 순환회수에 대하여 도시하여 Fig. 3에 나타내었다. WO 전극의 경우 순환회수가 작을 때에는 순환회수의 1.5차에 비례하여 순환회수가 클 때에는 1차에 비례하는 것으로 나타났으며 W 전극의 경우는 순환회수의 1차에 비례하였다. 이러한 현상은 백금전극에서 지지전해질로 과염소산(HClO₄)을 사용하였을 때 나타났으며, 이것은 성장된 폴리아닐린의 구조가 compact structure를 가지기 때문으로 알려져 있다¹². 따라서 W, WO 전극에서 성장한 폴리아닐린도 compact structure로 인하여 표면적의 증가효과가 작아져 전류의 증가속도가 느린 것으로 생각된다.

폴리아닐린 성장과정을 알아보기 위하여 순환 전압-전류법의 switching potential을 0.5에서 0.9 V의

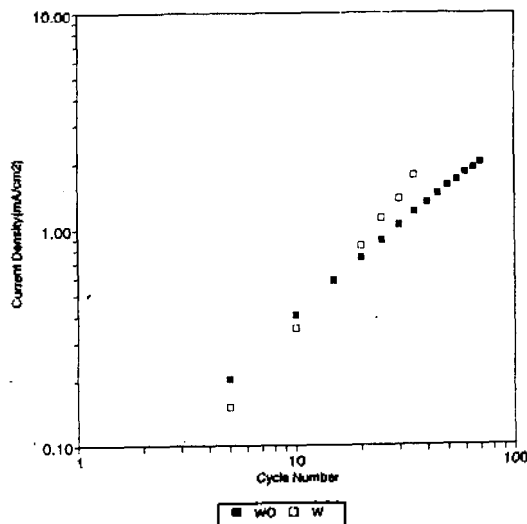


Fig. 3. Anodic peak current at about 0.2 V against cycle number. [ANI]=0.1 M. Potential range: -0.4 to 0.9 V vs. SCE. Scan rate=100 mV/sec.

범위에서 변화시켜 보았다. 이 경우 W와 WO 전극 모두 0.67V 이상의 전위에서 폴리아닐린의 성장이 나타났으며 0.5 V에서는 성장하지 않았다. 이것은 초기단계에서 아닐린 단위체의 산화가 일어난 후에 폴리머의 성장이 일어남을 의미한다. 그러나 전극위에 폴리아닐린을 입힌 후 위의 실험을 해도 0.6 V 이상이 되어야 폴리아닐린의 성장이 관찰되었다. 따라서 텅스텐 전극을 사용한 경우 폴리아닐린의 성장은 백금전극의 경우^{10,11}와는 달리 주로 아닐린 단위체의 산화에 의하여 일어나는 것으로 생각된다.

1M 황산용액에서 폴리아닐린의 첫번째 산화환원 피크가 나타나는 전압범위에서 순환속도를 달리하여 순환 전압-전류곡선을 측정한 결과, 산화 및 환원 피크 전류는 순환속도에 비례하였다 (Fig. 4). 이는 전자의 이동속도가 고분자막을 통하는 이온의 확산 속도보다 느려 폴리아닐린의 산화환원 반응속도는 전자의 이동속도에 제한을 받기 때문으로 생각된다.

Tafel plot. 성장 mechanism을 알아보기 위하여 steady state polarization curve를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. W와 WO 전극 모두 60 mV의 기울기를 갖는 하나의 직선부분만이 나타났는데 이것은 단일 반응(아닐린의 산화에 의한 성장)만이 성장에 관여하기 때문이라고 생각되며 이 때의 반응구조는 Fig. 6

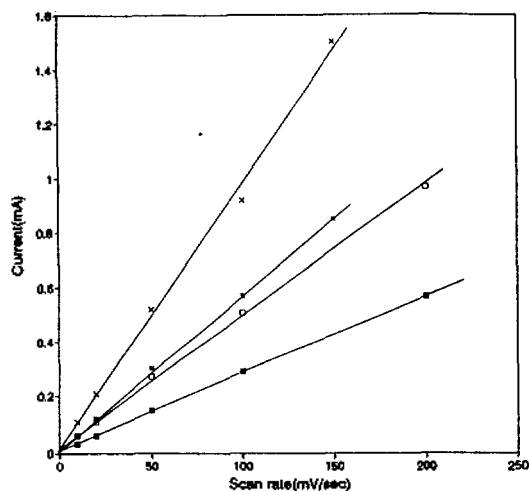


Fig. 4. Peak current of PANI at about 0.2 V in 1 M H_2SO_4 against scan rate. ■: I_{pc} of WO, □: I_{pc} of WO, *: I_{pc} of W, ×: I_{pc} of W.

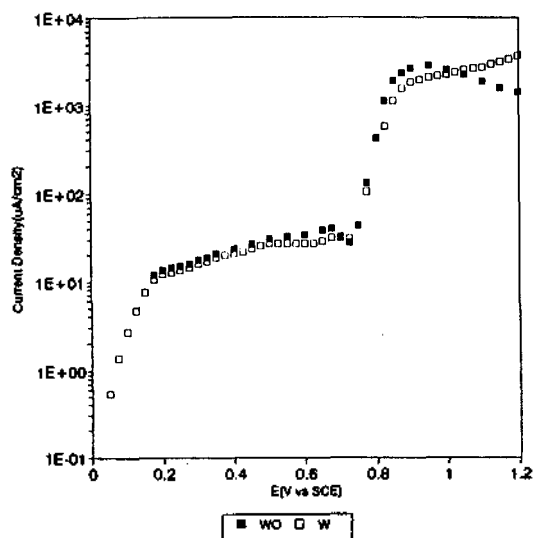


Fig. 5. Tafel plots of 0.1 M aniline in 1 M H_2SO_4 on WO and W electrode.

과 같을 것이다. 아닐린의 산화는 비가역적이므로 이동계수(transfer coefficient, α)를 0.5로 가정하면, Tafel slope 60 mV는 아닐린의 2-전자 산화반응을 의미한다^{10,11}. Switching potential을 변화시킨 실험에서도 텅스텐 전극의 경우는 백금전극의 경우와는 달리 폴리아닐린의 산화에 의한 성장은 일어나지 않았으므로, 폴리아닐린은 아닐린의 산화에 의하여

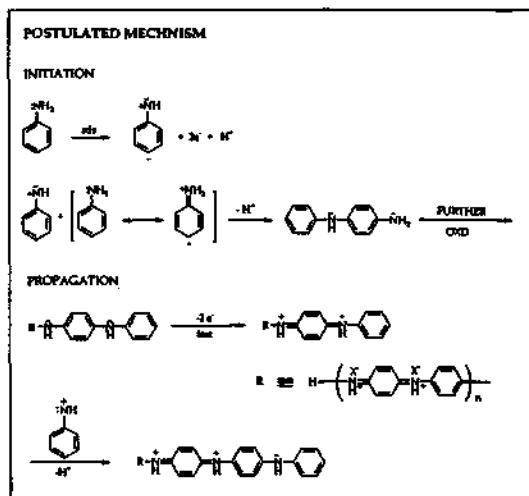


Fig. 6. Electrochemical polymerization mechanism of aniline.

성장하는 것으로 생각된다.

전기량과 전류의 관계. 백금전극의 경우 0.2 V 부근의 산화피크는 폴리아닐린의 첫번째 산화에 의한 것으로 폴리아닐린의 성장과 관계가 있다. 즉 이 부근의 피크전류는 순환회수에 대하여 비례관계가 성립하며 또한 n 번째 순환에서 폴리아닐린이 환원 되는데 소모된 전기량(Q_R)은 $n+1$ 번째 순환의 첫번째 피크전류(I_p)와 비례관계가 (1) 식과 같이 성립하였다^{12,14}.

$$I_p = AQ_R + B \quad (1)$$

텅스텐 전극에서도 이와 같은 관계가 성립하는지를 알아보기 위하여 전기량과 전류와의 관계를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 텅스텐 전류의 경우도 (1)식과 같은 비례관계가 성립하였으며, 여기서 사용한 전극들에 대하여 기울기와 y -절편으로부터 A 와 B 값을 계산하면 Table 1과 같다. 절편 B 는 성장된 폴리아닐린 기질(matrix)의 산화환원 반응 외에 다른 반응이 일어나기 때문에 영(zero)이 아닌 값을 갖는다¹². WO 전극에서는 전기량과 전류는 두 개의 기울기를 갖는 직선관계가 성립하였다. 순환회수가 큰 영역에서 작은 기울기를 갖는 직선이 되는 것으로 보아 표면적의 증가효과가 감소한다고 생각할 수 있는데 이것은 순환 회수와 전류의 관계에서 순환회수가 증가함에 따라 전류의

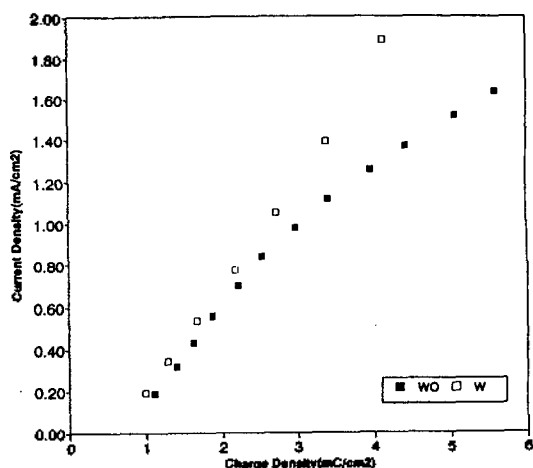


Fig. 7. Oxidation current of nth cycle against reduction charge of deposited PANI doing (n-1)th cycles in a solution of 0.1 M aniline and 1 M H₂SO₄. Scan rate=100 mV/sec.

증가폭이 감소하는 현상과도 일치한다. W 전극의 경우는 하나의 직선으로 나타났다.

Fig. 3의 결과에 의하면 log*I_p*는 log(CN)에 비례하고 있다(CN은 순환회수임). 이는 실험조건으로 아닐린(ANI)과 수소이온(H⁺)이 충분히 많은 양이 존재하여 측정하는 동안 농도의 변화를 무시할 수 있다면, 피크 전류(*I_p*)는 성장된 폴리아닐린의 양에 비례하고 폴리아닐린의 양은 (CN)^x에 비례함을 의미한다¹². 즉 (2)식과 같은 관계식이 성립한다.

$$I_p = k'(CN)^x \quad k' = k[ANI]^r[H^+]^r \quad (2)$$

여기서 순환회수에 대한 반응차수(x)와 (2)식의 기울기인 속도상수(*k'*)은 Fig. 3의 기울기와 절편으로부터 계산된다.

(1)식과 (2)식으로부터 순환하는 동안 성장되는 폴리아닐린의 film growth(charge, Q)와 순환회수에 대한 성장속도(film growth rate, dQ/d(CN))를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\text{Growth (charge, Q)} = (k'/A)(CN)^x + \text{const} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Growth rate (dQ/d(CN))} &= (xk'/A)(CN)^{x-1} \\ &= K_n(CN)^{x-1} \quad (4) \end{aligned}$$

*k'*은 *I_p*와 (CN)^x의 관계로부터 계산하고 A는 Table 1의 값을 이용하면 각 전극물질에 대한 성장속도상

Table 1. Relation (*I_p*=*AQ_R*+*B*) between the cathodic charge and the anodic peak current of PANI-film

	1st line			2nd line		
	A mA/ mC/	B mA/ cm ²	r (Cor. Fac.)	A mA/ mC/	B mA/ cm ²	r (Cor. Fac.)
W	0.53	-0.35	0.997			
WO	0.46	-0.32	0.999	0.23	0.34	0.998

Table 2. Growth rate of PANI film. [Acid]=1.0 M, [ANI]=0.1 M, Scan rate=100 mV/sec

	A	x	k'	x×k'	K _n
WO 1st	0.46	1.5	3.4×10 ⁻³	5.1×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²
2nd	0.23	1.2	1.2×10 ⁻²	1.4×10 ⁻²	6.2×10 ⁻²
W	0.3	1.2	2.6×10 ⁻²	3.0×10 ⁻²	5.7×10 ⁻²

수를 Table 2와 같이 요약할 수 있다(K_n은 순환회수가 *n*일 때 속도상수임).

분해반응. 성장된 폴리아닐린의 분해과정을 알아보기 위하여 1 M 황산용액에서 전위에 따른 분해 생성물을 분광학적 방법으로 조사하였다. -0.4에서 0.9 V의 범위에서 순환 전압-전류법으로 WO 전극의 경우 60회, W 전극의 경우 40회 순환하여 폴리아닐린을 만들고 0.6, 0.8, 1.0 V에서 각각 10, 20, 30분간 전기분해한 후 스펙트럼을 측정하였다. 이의 대표적인 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. W, WO 전극의 경우 모두 200, 250 nm 부근에서 피크가 나타나는데, *p*-phenylenediamine(*p*-PDA)임을 나타내는 200 nm의 피크¹¹가 반응시간에 따라 현저하게 증가하는 것으로 보아 이것이 분해생성물의 피크로 생각된다. 그러나 benzoquinone(BQ)임을 나타내는 250 nm 부근의 피크¹¹는 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 반응시간에 따른 증가가 거의 관찰되지 않는 것으로 보아 반응 생성물의 피크는 *p*-PDA의 피크로 생각된다¹¹. 이것은 W와 WO 전극을 사용하여 *p*-PDA의 산화반응을 순환 전압-전류법으로 측정하면 1.6 V까지의 순환에서도 산화피크가 나타나지 않으며, 텅스텐에 폴리아닐린을 입힌 전극에서도 1.0 V 미만에서는 *p*-PDA의 산화피크가 관찰되지 않았다. 일반적으로 백금전극을 사용한 경우 황산용액에서 폴리아닐린의 분해 생성물로는 *p*-PDA과 BQ 등이 생기고, *p*-PDA는

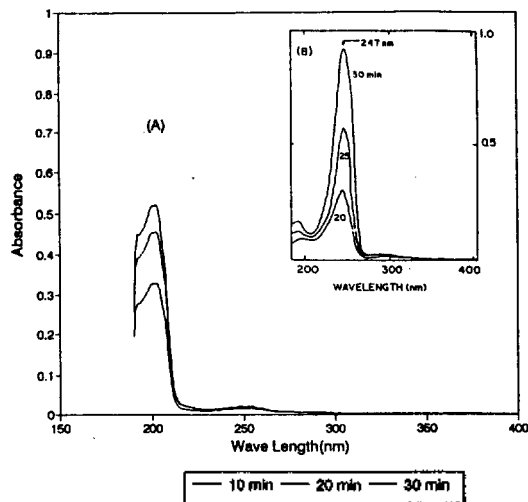


Fig. 8. Spectra of PANI degradation product in 1 M H_2SO_4 at 0.8 V. (a) WO, (b) Pt.

imine으로 산화된 후 가수분해하여 BQ으로 되므로 주생성물은 BQ이다²¹. 텅스텐 전극을 사용하면 *p*-PDA이 산화되지 않기 때문에 BQ이 생성될 수 없고, 따라서 주생성물은 *p*-PDA이 될 것이다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(931-0300-019-2)에 의하여 이루어졌습니다.

인 용 문 헌

- Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 114.
- Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 293.
- Genies, E. M.; Tsintavis, C. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *195*, 109.
- Kitani, A.; Yano, J.; Sasaki, K. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *209*, 227.
- MacDiarmid, A.; Yang, L. S.; Huang, W. S.; Humphry, B. D. *Synth. Metals* **1987**, *18*, 393.
- Lacroix, J.-C.; Diaz, A. F. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1457.
- (a) Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2254. (b) Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *35*, 2497.
- (a) Zotti, G.; Carttarin, S.; Comisso, N. *J. Electroanal. Chem.* **187**, 235, 259. (b) Zotti, G.; Carttarin, S.; Comisso, N. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *239*, 387.
- Nunziante, P.; Pistoia, G. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 223.
- Chon, J.-K.; Kim, J.-D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 64.
- Chon, J.-K.; Min, B.; Paik, W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *105*.
- 천정균; 민병훈; 대한화학회지 **1993**, *37*, 168.
- Weinberg, N. L.; Tilak, B. V.; Sarangapani, S. *Techniques of electroorganic synthesis part III*; Weinberg, N. L.; Tilak, B. V., Ed.; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1982; p 196.
- Horanyi, G.; Inzelt, G. *Z. Electrochim. Acta* **1988**, *39*, 947.
- Orata, D.; Buttry, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3674.