

고전도도의 용액공정형 폴리아닐린: 캄포설펜산 복합재료의 최근 개발 현황

Recent Developments of the Solution-Processable and Highly
Conductive Polyaniline:Camphorsulfonic Acid Composites

장혜지 · 조성훈 | Hyeji Jang · Sunghun Cho

School of Chemical Engineering, Yeungnam University,
280, Daehak-ro, Gyeongsangbuk-do 38541, Korea
E-mail: shcho83@ynu.ac.kr

1. 서론

폴리아닐린(PANI, polyaniline), 폴리(3,4-에틸렌디옥시싸이오펜)(PEDOT, polyethylene(3,4-dioxythiophene)) 및 폴리피롤(PPy, polypyrrole)과 같은 전도성 고분자(CP, conducting polymer)는 가공성, 경량 및 저비용과 같은 고분자 재료의 장점^{1,2} 외에도 적절한 도핑 공정 후 전기 전도성을 제공할 수 있는 고분자 재료로 정의된다. 이러한 전도성 고분자는 화학적 산화 중합에 의해 쉽게 중합 될 수 있으며 조절 가능한 산화 환원 특성과 용액에서 우수한 가공성을 제공한다.³⁻¹⁷ 용액 공정이 가능한 전도성 고분자는 용질과 용매 사이의 분자간 상호 작용을 통해 용매와 안정적인 분산성을 형성할 수 있는 전도성 고분자로 정의된다.³⁻¹⁷ 전도성 고분자 사슬을 전기 전도성으로 만들기 위해서 전도성 고분자 사슬은 하나의 반복 단위당 두 개의 라디칼 양이온을 가진 양성자 상태의 분자 구조로 준비되어야 한다.^{1,2} 양성자화된 전도성 고분자와 용매 분자 사이의 이온-쌍극자 힘, 쌍극자-쌍극자 힘 및 수소 결합력은 용매에서 전도성 고분자 사슬들의 분산성을 향상시킨다. 따라서, 전도성 고분자 사슬의 양성자 구조는 극성 용매에 용해될 수 있다.³⁻¹⁷ 더욱이, 친수성인 전도성 고분자는 유기 용매 기반 전도성 고분자와 비교할 때 더 나은 친환경성과 적은 독성을 제공한다.¹⁸ 이러한 후보 중에서 폴리(3,4-디옥시싸이오펜):폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS)는 좁은 밴드 갭(1.6-1.7 eV), 우수한 광학 특성 및 최대 10^3 S/cm에 달하는 높은 전기전도도로 인해서 상업적으로 가장 널리 이용되고 있는 전도성 고분자로 알려져 있다.¹⁵⁻¹⁸ 그러나 높은 전기전도도에도 불구하고 PEDOT:PSS는 일반적으로 낮은 산화 환원 특성을 가지고 있어 전기화학적 소자들에 적용하였을 때에 PANI 및 PPy보다 전기 화학적 성능이 낮은 편이다.¹⁵⁻¹⁸

폴리아닐린 캄포설펜산(polyaniline:camphorsulfonic acid, PANI:CSA) 및 수용성 PANI와 같은 PANI 용액은 PEDOT:PSS와 비교할 때 더욱 우수한 산화-환원 특성, 더욱 낮은 비용 및 유사한 전기전도도를 제공한다.³⁻¹⁸ 특히 PANI:CSA 용액에서 얻은 전극은 기존의 PANI 전극에 비해 20-30배 정도 더 높은 전기전도도를 제공한다.³⁻¹⁴ 따라서, 용액 처리 가능한 PANI:CSA 복합재료는 태양 전지,^{10-12,14-16} 열전 재료,^{17,19,20,22} 슈퍼커패시터^{13,21,23,24}를 포함한 다양한 응용 분야의 전극 재료로서 널리 사용되어 왔다. 따라서, PANI:CSA 고분자에 대한 체계적인 소개는 전도성 고분자 기반 전극 재료의 급속한 개발과 더불어 용액 공정이 가능한 PANI 복합재료의 최근 발전 동향과 미래 전망을 이해하는 데 도움이 될 것이다.

Author



장혜지

2020
2020-현재
영남대학교 화학공학부 (학사)
영남대학교 화학공학부 (석사과정)



조성훈

2010
2015
2015-2016
2016-현재
경북대학교 고분자공학과 (학사)
서울대학교 화학생물공학부 (박사, 석박통합과정)
UCLA 화학과 (박사후연구원)
영남대학교 화학공학부 조교수

본 특집에서는 용액 공정 하에서 얻어질 수 있는 PANI:CSA 복합재료의 최근 개발 동향과 고성능 전극 재료로서의 응용 사례에 대해서 알아보고자 한다. 또한, 더 높은 전기전도도, 더 넓은 표면적 및 향상된 전기화학적 성능을 가진 PANI:CSA 복합재료를 효율적으로 제조하는 것에 관한 전망과 기술적 과제에 대해서도 다루고자 한다. 본 특집은 값비싼 PEDOT:PSS 용액의 중요한 대안으로서 PANI:CSA 복합 재료의 제조 기술 및 응용에 관한 최근 연구 동향을 제시한다.

2. 본론

2.1 캄포설포산을 이용한 아닐린의 이차 도핑

첫 번째 단계에서 아닐린 단량체의 화학적 산화 중합은 일반적으로 염산을 도판트로 사용하고 과황산 암모늄(ammonium persulfate, APS)을 산화제로 사용하여 수행한다.^{1,2} 화학적 산화 중합은 일차 도핑된 PANI 에메랄딘 염(ES, emeraldine salt) 형태를 생성한다.^{1,2} PANI ES 형태에서 수산화 암모늄(NH₄OH)과 같은 환원제를 첨가시켜서 PANI 에메랄딘 염기(emeraldine base, EB) 형태로 만들어준다. 이러한 도핑/탈도핑 과정은 가역적으로 수행될 수 있다. 1994년에 MacDiarmid와 동료들은 도데실 벤젠설포산(dodecylbenzene sulfonic acid, DBSA) 및 CSA와 같은 유기산을 사용하여 PANI의 이차 도핑 메커니즘을 제안하였다.³ 이차 도핑 공정에서 탈도핑된 PANI EB는 DBSA 또는 CSA에 의해서 다시 양성자화될 수 있다. 이러한 DBSA와 CSA는 크기가 큰 상대 음이온을 포함하고 있으며 이러한 커다란 상대 음이온은 PANI 분자의 N-H⁺ 라디칼 양이온들 사이의 거리를 확장시킨다.^{3,4} PANI:DBSA와 PANI:CSA의 양이온들 사이의 거리가 증가함에 따라서 PANI의 구조는 수축된 사슬 형태에서 확장된 사슬 형태로 전환된다.^{3,4} 확장된 사슬 구조는 PANI:DBSA 및 PANI:CSA 내에서 전자의 비편재화를 촉진하여 일차 도핑된 PANI 구조와 비교할 때 전기전도도가 획기적으로 향상된다(그림 1).^{3,4} 특히, 사슬의 확장 효과는 CSA의 분자 구조로 인해 DBSA로 이차 도핑된 PANI보다 CSA로 이차 도핑된 PANI에서 더 큰 것으로 알려져 있다.^{3,4} 특히, CSA는 PANI 분자들 간의 인력을 강화하는 데 매우 효과적인 이차 도판트이다. PANI:CSA는 CSA의 -SO₃H기 및 메타-크레졸의 -OH기 간의 강력한 수소 결합 상호 작용을 가능케 하여 메타-크레졸과의 강화된 용매-용질 상호작용을 가능하게 한다.^{3,4,12,13} 또한, 극성이 낮은 클로로포름의 C-H 결합은 PANI 분자 내에 있는 파라-페닐렌 고리의 C-H 결합과의 분산력을 형성하는 데에 유리하다. 따라서 PANI:CSA는 메타-크레졸/클로로포름 복합 용매계와 강한 분자간 인력을 형성할 수 있다.^{3,4,12,13} PANI:CSA 용액에서 얻어진 박막 전극은 기존의 PANI 전극에 비해 20-30배 이상 향상된

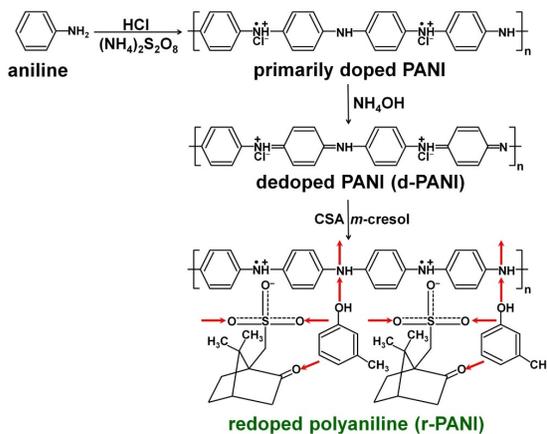


그림 1. 이차 도핑 방법을 통한 폴리아닐린 캄포설포산(PANI:CSA)의 전체 제조 과정.⁴

전기전도도를 제공한다.⁵⁻¹⁷ 또한, 이차 도핑된 PANI:CSA는 이소타틱-폴리프로필렌 수지 내부에서 전기전도도를 향상시키는데도 효과적이었다.⁴

2.2 PANI : CSA의 전기전도도 향상 연구

과거에는 용매,^{3,8} 온도,^{5,9} 막 형성 시간,⁹ 막 두께¹¹의 조절을 통하여 PANI:CSA의 전기전도도 향상에 대한 연구를 수행해왔다. 특히, 단일 물 용매 하에서 아닐린의 중합을 진행했을 때보다 물/클로로포름의 계면에서 아닐린을 중합시켰을 때에 보다 균일한 PANI 나노 섬유가 쉽게 형성됨이 확인되었다.² 또한, -30 °C 미만의 온도 하에서 계면 중합을 실시하면 아닐린 단량체의 *para*-커플링이 촉진되어 구조적 결함이 적은 PANI 나노 구조체가 생성되었다.^{5,6} 계면 중합에 의해 제조된 PANI의 이차 도핑은 10³ S/cm에 가까운 최대 전도도를 보였으며, 이는 향상된 결정성으로 인해 단일 용매 하에서 중합된 기존의 PANI:CSA보다 약 6배 높은 수준이다.⁷ PANI:CSA의 구조적 결함은 아닐린의 중합 과정에서 기핵제로서 탄소 나노점(carbon nanodot, CND)을 사용함으로써 감소되었다(그림 2).¹⁴

또한, CND의 표면에서 성장한 PANI:CSA는 기존의 PANI:CSA에 비해 더 넓은 표면적을 제공하므로 염료감응형 태양전지용 상대전극으로 사용 시 소자의 성능이 향상되었다.¹⁴ PANI:CSA의 우수한 전기전도도로 인해 PANI:CSA를 다양한 소자들의 전극 재료로 활용하기 위한 많은 노력들이 수행되었다.

2.3 PANI : CSA의 태양전지 분야에의 응용

PANI:CSA는 염료 감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC),^{10-12,14} 유기 태양 전지(organic solar cell, OSC),¹⁵ 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cell, PSC)¹⁶의 전극 재료로 사용되었다. 특히, PANI:CSA는 DSSC에서 백금으로 코팅된 투명 전도성 산화물(transparent conductive oxide,

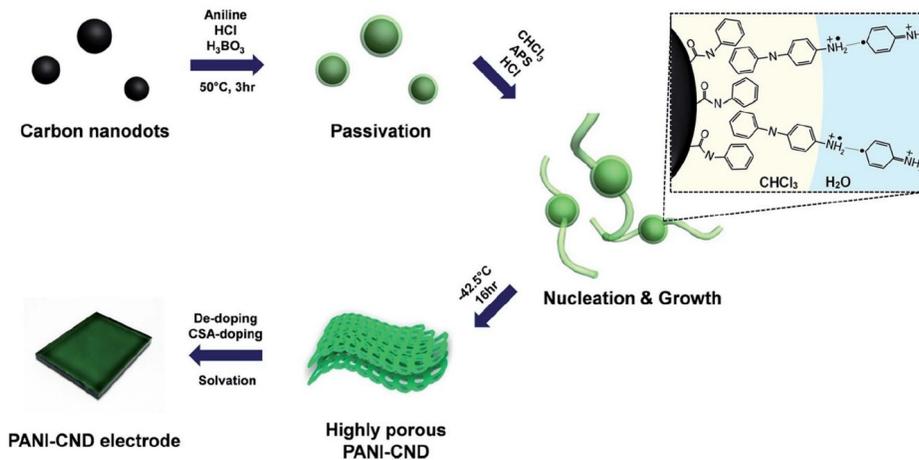


그림 2. 계면 중합을 통하여 탄소 나노점에서 성장된 PANI:CSA의 합성을 보여주는 개략도.¹⁴

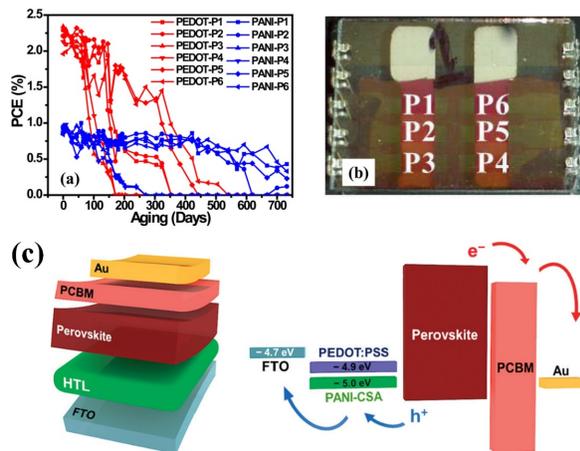


그림 3. (a) 노화 시간에 따른 PEDOT:PSS(빨간색 곡선) 및 PANI:CSA(파란색 곡선)의 픽셀에 대한 전력 변환 효율 경향성.¹⁵ (b) 지정된 픽셀이 있는 셀의 사진.¹⁵ (c) PEDOT:PSS와 PANI:CSA가 정공 수송층으로 사용된 PSC의 개략도.¹⁶

TCO)를 대체할 수 있는 상대 전극(CE)으로서 널리 연구되었다.^{10-12,14} 이는 백금이 적층된 TCO가 TCO의 기계적 취성(brittleness)으로 인해서 태양전지의 신뢰성을 구현하는데 어려움을 겪고 있으며, 백금 스퍼터링 공정을 사용하는 동안에 TCO의 전체 면적을 도포시키는 것이 어렵기 때문이다.^{11,12} PANI:CSA 및 PEDOT:PSS를 정공 수송층으로 응용한 OSC의 성능 비교에서 PANI:CSA 기반의 OSC가 PEDOT:PSS 기반의 OSC에 비해서 더욱 우수한 안정성을 나타내었다(그림 3a, b).¹⁵ 또한, PANI:CSA 및 PEDOT:PSS를 정공 수송층으로 사용한 PSC 소자들의 비교 연구에서 PANI:CSA(15.42%)를 기반으로 한 PSC가 PEDOT:PSS(14.11%)에 비해 더욱 향상된 전력 변환 효율을 나타냈다(그림 3c).¹⁶ 상기 결과는 PANI:CSA가 PSC와 OSC를 포함한 차세대 태양전지용 정공 수송층으로서 적절한 역할을 수행할 수 있음을 증명한다.^{15,16}

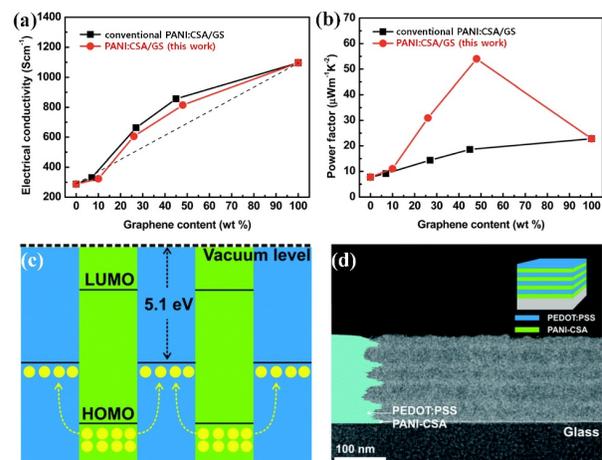


그림 4. 그래핀 판상의 함량이 다르게 함유된 PANI/그래핀 복합 필름의 상온에서의 (a) 전기전도도 및 (b) 역률.²² (c) PEDOT:PSS/PANI:CSA 다층 구조(노란색 점은 정공을 나타냄)에서 전자 이동 과정을 보여주는 개략적인 에너지 준위도.¹⁷ (d) 투과 전자 현미경으로 촬영한 PEDOT:PSS/PANI:CSA 다층 필름의 단면 이미지.¹⁷

2.4 PANI : CSA의 열전 재료 분야에의 응용

재료의 열전(thermoelectric, TE) 성능은 TE 성능 지수 $ZT = (S^2 \cdot \sigma) T / \kappa$ 로 추정되며, 여기서 S , σ , $S^2 \cdot \sigma$, T 및 κ 는 Seebeck 계수, 전기전도도, 역률(PF, power factor), 절대 온도 및 열전도도를 각각 의미한다.^{17,19,20,22} 높은 전기전도도($\sigma = 10^2 - 10^3$ S/cm)와 낮은 열전도도($\kappa = 0.2 - 0.4$ W·m⁻¹·K⁻¹)를 가진 PANI:CSA는 성능 지수 방정식(figure of merit)의 관점에서 열전 재료로서의 장점을 지닌다.^{17,19,20,22} PANI:CSA의 이러한 낮은 κ 는 무기물과 탄소의 높은 κ 값을 낮추는 데 유리하다.^{19,20,22} PANI:CSA의 열전 성능은 PANI:CSA의 장점을 무기물 및 탄소의 장점과 융합함으로써 향상되었다.^{19,20,22} 텔루륨(Te), 탄소나노튜브 및 그래핀 판상과 결합된 PANI:CSA의 최대 역률($\mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)은 각각 146, 401 및 55로 확인되었다(그림 4a, b).^{19,20,22} 흥미롭

계도 PANI:CSA와 PEDOT:PSS로 구성된 다층 구조는 층별 증착을 사용하여 제조되었다(그림 4c, d).¹⁷ PANI:CSA에서 PEDOT:PSS로의 정공 확산은 $49 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 의 최대 역률을 야기하였다.¹⁷ 이러한 결과는 PANI:CSA가 매우 매력적인 열전 소재들 중 하나임을 입증한다.

2.5 PANI : CSA의 슈퍼커패시터 분야에의 응용

PANI는 PEDOT 및 PPy에 비해 상대적으로 뛰어난 전기 화학적 활성 및 높은 전하 저장 용량을 제공하기 때문에 PANI 기반 전극은 에너지 저장 응용 분야에서 많은 관심을 받고 있다.^{13,21,23,24} 특히, PANI:CSA 전극은 스테인레스 스틸, 금(Au), 백금(Pt) 등과 같은 금속 기판을 사용하지 않고도 독립형 전극으로서 전류를 모을 수 있다.^{13,21,23,24} PANI:CSA 전극을 2전극형 슈퍼커패시터에 적용함으로써 슈퍼커패시터의 전하 저장 능력 및 사이클 안정성을 크게 향상시킬 수 있었다.²³ 또한, 백금으로 표면 처리된 카르복실화 폴리피롤(CPPy) 나노입자와 탄소나노튜브를 PANI:CSA에 도입한 복합재료를 대칭형 슈퍼커패시터용 전극 재료로서 활용하였다.^{21,24} 특히, PANI:CSA와 탄소나노튜브의 조합은 연성 대칭형 슈퍼커패시터를 위한 연성 전극을 구현하는데 있어서 매우 효과적이었다.²¹

3. 결론

본 특집에서는 용액 공정 하에서 박막으로 형성될 수 있는 PANI:CSA 복합재료 및 최근 응용 분야에 관하여 대해서 다루어 보았다. 손쉬운 합성, 독특한 산화-환원 거동, 가역적 도핑/탈도핑 및 저렴한 비용과 같은 PANI의 고유한 장점들 이외에도, 이차 도핑으로 얻어지는 PANI:CSA는 고전도도의 독립형 박막을 쉽게 형성할 수 있다는 점에서 다른 종류의 전도성 고분자들과 차별성을 지닌다. PANI:CSA 용액은 다양한 첨가물들과의 수소 결합, 쌍극자-쌍극자 및 이온-쌍극자 힘을 가능케 하므로 무기물, 탄소 및 다른 종류의 전도성 고분자 등과 결합하여 PANI:CSA의 전체 성능을 강화할 수 있었다. 이러한 이유로 인해서 PANI:CSA 기반 복합재료들은 태양전지, 열전 소재 및 슈퍼커패시터와 같은 다양한 응용 분야에서 널리 사용되고 있다. PANI:CSA는 겔화 시간(gelation time)을 제어함에 있어서의 어려움과 메타-크레졸 용매의 냄새 특성과 같은 문제점들을 갖고 있는데, 이러한 문제점들이 개선된 효율적인 제조 공정을 개발한다면 보다 넓은 응용 분야에서 높은 가격에 전기화학적 활성이 낮은 PEDOT:PSS를 궁극적으로 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Y. Wu, J. Wang, B. Ou, S. Zhao, and Z. Wang, *Polymers*, **11**, 681 (2019).
2. J. Huang and R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 851 (2004).
3. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995).
4. S. Cho, M. Kim, J. S. Lee, and J. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 22301 (2015).
5. S. H. Lee, D. H. Lee, K. Lee, and C. W. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1495 (2005).
6. M. Kim, S. Cho, J. Song, S. Son, and J. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 4603 (2012).
7. K. Lee, S. Cho, S. Heum Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee, and S.-H. Lee, *Nature*, **441**, 65 (2006).
8. K. Krukiewicz and A. Katunin, *Synth. Met.*, **214**, 45 (2016).
9. P. Rannou, M. Nechtschein, J. P. Travers, D. Berner, A. Woher, and D. Djurado, *Synth. Met.*, **101**, 734 (1999).
10. S. S. Jeon, C. Kim, T. H. Lee, Y. W. Lee, K. Do, J. Ko, and S. S. Im, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 22743 (2012).
11. S. H. Park, K.-H. Shin, J.-Y. Kim, S. J. Yoo, K. J. Lee, J. Shin, J. W. Choi, J. Jang, and Y.-E. Sung, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **245**, 1 (2012).
12. S. Cho, S. H. Hwang, C. Kim, and J. Jang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 12164 (2012).
13. S. Cho, K.-H. Shin, and J. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 9186 (2013).
14. K. Lee, S. Cho, M. Kim, J. Kim, J. Ryu, K.-Y. Shin, and J. Jang, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19018 (2015).
15. O. Abdulrazzaq, S. E. Bourdo, M. Woo, V. Saini, B. C. Berry, A. Ghosh, and A. S. Biris, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 27667 (2015).
16. K. Lee, H. Yu, J. W. Lee, J. Oh, S. Bae, S. K. Kim, and J. Jang, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 6250 (2018).
17. H. J. Lee, G. Anoop, H. J. Lee, C. Kim, J.-W. Park, J. Choi, H. Kim, Y.-J. Kim, E. Lee, S.-G. Lee, Y.-M. Kim, J.-H. Lee, and J. Y. Jo, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2806 (2016).
18. S. Cho, J. S. Lee, J. Jun, S. G. Kim, and J. Jang, *Nanoscale*, **6**, 15181 (2014).
19. Y. Wang, S. M. Zhang, and Y. Deng, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3554 (2016).
20. H. Li, S. Liu, P. Li, D. Yuan, X. Zhou, J. Sun, X. Lu, and C. He, *Carbon*, **136**, 292 (2018).
21. F. Liu, S. Luo, D. Liu, W. Chen, Y. Huang, L. Dong, and L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 33791 (2017).
22. L. Wang, Q. Yao, H. Bi, F. Huang, Q. Wang, and L. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 7086 (2015).
23. M. Kim, C. Lee, and J. Jang, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2489 (2014).
24. J. Oh, Y. K. Kim, J. S. Lee, and J. Jang, *Nanoscale*, **11**, 6462 (2019).