

전기전도성 고분자재료의 최근동향

Trends on Electrical Conductive Polymers

김 정 업

고분자형태를 가진 polythiazyl, $((SN)_x)$ 의 결정구조가 반도체보다 금속의 구조와 비슷하다는 주장이 나오고부터¹ 전기전도성 고분자물질에 대한 연구가 활발해지기 시작하였다. $(SN)_x$ 는 0.3°K에서는 초전도성을 나타내는 사실도 알려졌지만² 그와 비슷한 구조를 가진 물질들이 반드시 전기전도성을 나타내는 것은 아니었다.³ 그러나 브롬과 같은 할로겐을 $(SN)_x$ 에 도입시키면 $(SN)_x$ 의 결정구조에는 아무런 변화를 주지않으면서 전기전도도가 10배 이상 증가하였다.^{4,5}

반도체와 비슷한 전기저항을 가진 폴리아세틸렌을 할로겐으로 도핑(doping)하면 전기저항이 10³S/cm이 된다는 획기적인 실험 이후⁶ 전기전도성 고분자에 대한 기대는 대단히 컸었다. 그러나 폴리아세틸렌은 공기중에서 쉽게 산화되어 물성이 열화하므로 용도개발에는 아무런 진전이 없었다. 단지 분자구조가 유기고분자물질의 전기전도성 연구에는 아주 적합한 것으로서 현재도 이 물질에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 폴리아세틸렌의 안정성을 향상시키기 위하여 여러가지 유도체가 합성되었지만 아직까지 만족할 만한 것은 얻지 못하고 있다.^{7,8}

그 다음에 합성된 것으로서 폴리피롤(polypyrrole)⁹ 과 폴리파라페닐렌¹⁰이 등장하였다. 폴리피롤은 전기화학적으로 중합되며 이 때 사용한 전해질이 도판트(dopant)역할을 하게 된다. 중합방법이 쉬

울 뿐만 아니라 도핑도 중합도 함께 일어나며 공기중에서의 안정성도 대단히 크다. 최근 독일에서는 폴리피롤을 이용한 전직축전지가 제작 되었다고한다.¹¹ Poly(*p*-phenylene) (PPP)은 엔지니어링 플라스틱으로서 생산되고 있으며 AsF₅나 알칼리금속으로 처리하면 전기전도성이 크게 향상된다. 여러가지 물질의 상온에서의 전기전도도는 Fig. 1과 같으며 도전체, 반도체 및 부도체의 구별은 편의상 정한 것이다.¹²

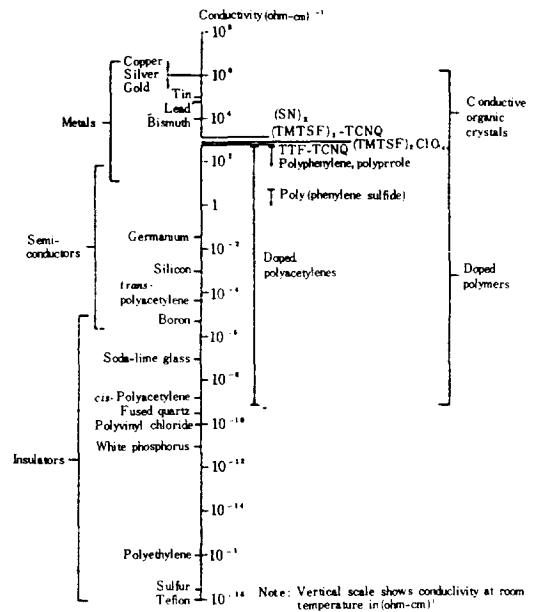


Fig. 1. Electrical conductivity of various materials.

* 한국과학기술원고분자재료연구실(Chung Yup Kim, Polymer Materials Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea)

유기고분자의 전기전도성

전기전도성

구리나 알루미늄이 높은 전기전도성을 나타내는 것은 원자가 전자들이 원자들로 구성된 고체 속에서 쉽게 이동이 가능하기 때문이다. 이들 전자들은 각각 고유의 에너지를 가지고 있으며 그 수는 전자수의 2배에 달한다. 0°K 에서 이들 전자들은 가장 낮은 에너지를 가질 것이며 이 때의 최고에너지를 Fermi 에너지라 한다.¹³ 이 때는 전자들이 가질 수 있는 에너지크기 중에서 Fermi 에너지 보다 큰 것은 없고, 따라서 전자의 이동도 나타나지 않는다. 전자가 가질 수 있는 에너지가 Fermi 에너지보다 큰 영역을 전도띠(conduction band)라 하며 이 띠에 있는 전자들은 고체 속에서 이동이 가능하다.

전기전도도, σ 는 식(1)과 같이 나타내며¹⁴ 이 때 n 은 이동한 전하의 수이고

$$\sigma = nq\mu \quad (1)$$

q 는 전하량이며 μ 는 전하의 이동도이다. 전하 중에는 전자 뿐 만 아니라 이온도 포함되어 있다. 전하의 이동도는 전하가 고체 속에서 아무런 방해도 없이 움직일 수 있는 평균 자유행로의 크기에 좌우된다. 이 값은 고체의 결정구조에 영향을 받을 뿐 만 아니라 결정의 결함에 민감하다.

고분자재료와 같이 주로 공유결합을 하고 있는 물질에는 전자들이 원자가 띠(valance band)에 있으며 전도띠와의 사이에 에너지 간격(energy gap)이 존재한다.¹⁵ 이 에너지 간격은 폴리에틸렌(PE)의 경우 8.8 eV이며¹⁶ 반도체인 실리콘이 1.1 eV 밖에 되지 않는 것과 비교하면 PE의 전도성이 얼마나 나쁘다는 것을 알 수 있다. 특히 실온에서는 열 에너지가 0.025 eV 밖에 되지 않으므로 고분자재료로부터는 가열에 의한 전기전도도를 기대하기 어렵다.

공액 이중결합을 가진 고분자

폴리아세틸렌은 가장 간단한 공액 이중결합을 가진 고분자로서 σ 결합과 π 결합이 교대로 연결

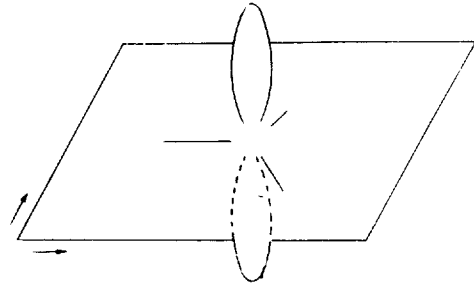


Fig. 2. $(\text{CH})_x$ 에서의 가전자의 궤도

되어 있다. π 결합에서의 전자궤도는 Fig.2 에서와 같이 폴리아세틸렌의 주쇄가 만드는 평면과는 수직으로 되어 있다.¹⁷ π 전자계가 많아지면 전자가 존재하는 π 결합과 궤도에 전자가 비어있는 π^* 반결합상태가 생겨나게 되고 분자량이 커짐에 따라 띠가 형성된다.¹⁷ 이때 π 결합상태가 원자가 띠가 되고 π^* 반결합상태가 전도 띠가 된다. 또한 π 전자의 비편재에 의하여 탄소간의 결합길이가 같아지고 $\pi-\pi^*$ 띠 간의 에너지간격이 감소되어 금속과 비슷한 전기전도체가 된다.

폴리아세틸렌과 같은 구조를 가진 고분자의 띠간격에너지, E_g 는 식(2)와 같이 계산하며 이 때 n 은 중합도이다.¹⁸

$$E_g = 4.75(2n+1)/n^2 \quad (2)$$

공액 이중결합을 가진 고분자의 중합도가 커지면 Fig.3 에서와 같이 반도체 및 금속과 같은 상태가 되며¹⁹ 실온의 에너지가 0.025 eV라고 할 때 실온에서 전기전도성을 가지려면 n 은 약 370이 되어야 한다.¹⁷

도핑에 의한 전기전도성 향상

공액 이중결합을 가진 고분자는 중합도가 크면 전기전도도는 높지만 분자의 길이는 무한이 아니므로 전자의 이동이 분자의 끝에서 멈추게 된다. 또한 중합과정에서 모든 결합이 공액 이중결합만으로 되었다는 증거도 없다. 따라서 이들 고분자의 전기전도도를 향상시키기 위하여 도핑을 하게 되며 분자간을 전자가 hopping할 수 있는 조건을 만들어 준다. Dopant는 폴리아세틸렌의 경우 Table 1

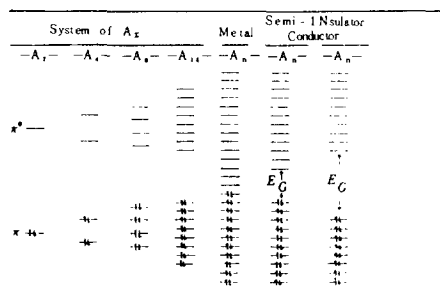


Fig. 3. Diagrammatic representation of the energy levels (band diagram) associated with the overlapping of molecular orbitals of π symmetry formed by joining (CH) units together. "A" represents a $\langle \text{CH} \rangle$ unit.

Table 1. Various Dopants for Polyacetylene

형	종류
Acceptor (p)형	할로젠 : $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}, \text{ICl}_3, \text{IBr}, \text{IF}_5$ Lewis산 : $\text{PF}_5, \text{AsF}_5, \text{SbF}_5, \text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{BBr}_3, \text{FeCl}_3, \text{AlCl}_3, \text{ZrCl}_4, \text{SO}_3$ 산 : $\text{MF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{FSO}_3\text{H}, \text{ClSO}_3\text{H}, \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}, \text{HNO}_3$ 기타 : $\text{O}_2, \text{XeOF}_4, \text{XeF}_4, \text{AgClO}_4, \text{AgBF}_4, \text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}, \text{NO}_2\text{SbF}_6, \text{NOSbCl}_6, \text{NO}_2\text{BF}_4, \text{NOHSO}_4$
Donor (n)형	알칼리금속 : $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$

에서와 같이 acceptor형과 donor형이 있으며²⁰ 많은 공액 이중결합을 가진 고분자도 도핑이 되면 전기전도도가 향상된다.

도핑은 주로 dopant를 용액상태로 하지만 알칼리 금속일 때는 고온에서 기체반응을 시킨다든지 용융금속과 접촉시킬수도 있고 금속-나프탈렌의 착체를 THF에 용해시킨 후 폴리아세틸렌을 침적시키기도 한다.

전기전도성 고분자의 종류

폴리아세틸렌을 도핑하면 전기전도성이 거의 금속과 같아진다는 사실이 밝혀진 후 공액 이중결합을 가진 많은 고분자가 합성되었다. Table 2

Table 2. Polymers which from Highly Conducting Compositions

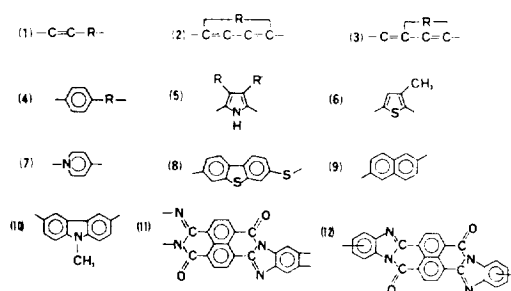


Table 3. Highly Conducting Compositions from the Polymers in Table 2

Parent Polymer	R	R'	Typical Dopants or Dopant Ions (Conductivity, S/cm)
1	-	-	Li^* (200), ClO_4^- (970)
2	p-C ₆ H ₄	-	AsF_5 (3)
3	O	-	BF_4^- (80)
4	NH	-	BF_4^- (100)
5	S	-	ClO_4^- (100)
6	(CH ₂) ₃	-	Iodine (0.1)
7	-	-	AsF_5 (500), K^+ (7)
8	S	-	AsF_5 (10)
9	H	H	BF_4^- (80)
10	CH ₃	H	Acceptor (4)
11	CH ₃	CH ₃	Acceptor (10)
12	-	-	Iodine (0.45)
13	-	-	TCNQ (0.41)
14	-	-	AsF_5 (18.5)
15	-	-	SbF_5 (0.18)
16	-	-	Iodine (1)
17	-	-	H_2SO_4 (2), K^+ (1)
18	-	-	H_2SO_4

에는 이들 고분자의 대표적인 구조를 나타내었으며 구체적인 구조와 dopant 및 전기전도도는 Table 3에 나타내었다.²¹

폴리아세틸렌은 지글러-나타 촉매(예 : $\text{Ti}(\text{OBU})_4 - \text{AlEt}_3$)를 사용하여 중합하였으며²² 최근에는 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 대신에 희토류원소와 나프탈렌과의 착화물을 사용한 예도 많다.²³ 폴리아세틸렌은 불용·

불용으로서 일반적인 방법으로 분자량을 측정하지 못하지만 ^3H 이나 ^{14}C 으로 표지를 한 메탄올, CO 또는 CO_2 로 중합물을 침전시켜 얻은 수평균 분자량은 22,000~45,700 정도 된다고 한다.²⁴

PPP는 Table 2의 (4)에서 R이 σ 결합인 경우이며 중합방법도 여러가지이지만 중합도가 15정도만 되어도 AsF_5 로 도핑을 하면 높은 전기전도도를 나타낸다. R이 S인 poly(phenylene sulfide)는 AsF_5 로 도핑을 하면 Table 2의 (8)구조를 가지는 것으로 알려져 있다.²⁵

Table 2의 (5) 및 (6)은 전기화학적인 중합방법으로 중합이 되며 이 때 사용한 전해질이 도판트(dopant)로 작용한다. 특히 폴리피롤은 용매로 아세토니트릴을 사용하고 전해질로 tetra-butyl ammonium tetrafluoroborate를 사용하면 백금전극에 폴리피롤이 필름으로 중합이 된다. 폴리피롤은 이때 전기전도도가 10 S/cm이고 공기중에서도 안정성이 뛰어나며 현재까지 얻어진 전기전도성 고분자중에서는 장래가 가장 밝다고 할 수 있다.²⁸

Table 2의 (11) 및 (12)는 전기전도성을 가지는 고분자재료로서 성형공정이 가능한 것들이다. 이들은 메탄-황산용액에 녹으며 주형이 가능하다.²⁷ 성형이 가능한 것으로는 PPS도 있으며 이 고분자는 $\text{AsF}_5/\text{AsF}_3$ 혼합용매를 사용하여 주형에 의한 필름을 얻을 수 있다. 이 방법은 도핑이 균일하게 되는 장점이 있으며 200 S/cm의 전기전도도를 나타낸다.²⁸

지금까지 알려진 전기전도성 고분자중에서 락간격이 가장 작은 것은 방향족기와 quinonoid가 교대로 연결된 새로운 물질로서 락간격은 0.75 eV 밖에 되지 않는다.²⁹

전기전도성 고분자재료의 응용

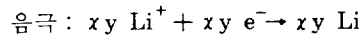
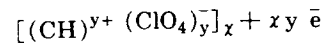
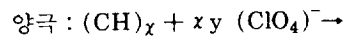
전기전도성 고분자에 관한 연구는 1977년 폴리 아세틸렌에 브롬을 도핑시켰을 때 전기전도성이 급격히 향상된다는 사실이 발견된 이후부터 본격적으로 시작되었다고 할 수 있다. 연구의 역사

Table 4. Applications of Conducting Polymers

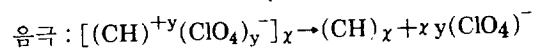
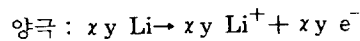
응용	전기전도성 고분자
1. 고분자 축전지 (전극재료)	Polyacetylene Polyparaphenylene Polydiethylene Polypyrrole Polyphenylene vinylene
2. 기능소자 (Sensor, 기억소자)	Polydiethylene Polypyrrole
3. Speaker	Polypyrrole
4. 광전변환재료 (태양전지)	Polyacetylene Polyphenylene sulfide Polypyrrole
5. 표시소자 (Electronics)	Polydiethylene Polypyrrole
6. 내식성 전극	Polypyrrole
7. 유기분자소자	Polydiacetylene

가 10년도 되지 않았지만 이 물질이 가지고 있는 가능성 때문에 경쟁적으로 각국에서 연구가 활발히 진행되고 있다. Table 4에는 전기전도성 고분자 재료의 응용가능분야에 관한 것을 나타내었다.

최근 폴리피롤로 전지를 제작했다는 발표가 있었으며 그 원리는 다음과 같다.¹¹ 도핑된 고분자로 폴리아세틸렌($(\text{CH})_x$)을 택하고 $(\text{CH})_x$ 와 리튬을 전극으로 사용하여 $\text{LiClO}_4\text{-THF}$ 용액중에서의 통전반응을 살펴보면³⁰



의 반응이 일어나고 $(\text{CH})_x$ 에 P도핑이 일어나며 이것은 일종의 충전현상이다. 양 전극사이에 부하를 걸면 전류가 흐르게 되며 다음과 같은 방전반응이 일어난다.



고분자재료로부터 만들어진 전지는 단위 무게 당 축전량이 금속전극을 사용할 때 보다 월등히 크다는 것이 장점이며 또한 전지의 형태를 여러

가지로 할 수 있는 잇점도 있다.

폴리비닐알코올 필름에 $FeCl_3$ 를 함침시킨 후 피롤의 증기를 접촉시키면 $FeCl_3$ 가 산화제 역할을 하여 폴리비닐알코올 속에 폴리피롤이 생성되며 $FeCl_3$ 는 $FeCl_2$ 가 되고 폴리피롤은 염소로 도핑이 된다. 이 재료는 PET 필름과 적층을 하면 필름으로 된 스피커의 제작이 가능하다.³¹

전기전도성 고분자재료의 기능소자에 대한 기대도 대단히 크다. 폴리피롤을 예를 들면 단파나 적외선이 통과하면 이 재료로 된 필름이 투명으로부터 불투명하게 된다. 따라서 창문유리에 사용하였을 때 태양광선의 강도를 조절할 수 있다. 또한 이 재료가 가지는 반도체성을 이용하여 기억소자로서 사용가능성을 면밀히 조사하고 있다.

폴리피롤을 이용한 Schottky 장벽 태양전지로서의 용도도 큰 기대를 모으고 있다. 태양에너지의 변환효율이 현재까지는 실리콘 반도체에 비해 크지는 않지만 가능성이 전연 없는 것은 아니다.

금속을 전기화학용 전극으로 사용하였을 때 금속 자체가 이온화되어 용출해 나오므로 전기전도성 고분자재료는 금속을 대체하는 내식성 전극으로서의 가능성을 보여주고 있다.

전기전도성 고분자재료의 전망

연구개발의 역사가 폴리아세틸렌을 기준으로 하면 10년도 되지 않았고 현재까지 경제적인 가치가 있는 제품도 얻지 못하고 있다. 그 원인은 전기전도성 고분자의 성능이 충분하지 못하고 또한 경제적으로 생산할 수 없기 때문이다.

따라서 결함이 없는 고분자로부터 완전한 결정체를 얻는 연구가 필요하며 이 결정체의 높은 안정성과 무기반도체와의 경쟁을 위하여 경제적인 생산방법에 관한 연구가 요구된다.

구체적인 기초연구로는

- (1) 화학반응에 의한 도핑 메카니즘
- (2) 고분자물질의 전도 메카니즘
- (3) 전하밀도와 이동도 측정문제
- (4) 분자간의 전하이동기구

(5) 균일한 도핑방법

등에 관한 것들이 될 것이다.

연구의 방향을 전도성에만 국한시킬 이유도 없다. 즉 폴리아세틸렌이 도핑되면 축전지 실험에서 촉매작용에 의한 전해질의 파괴현상이 일어난다. 이와 같은 원리를 이용하여 전기전도성 고분자에 다른 단량체를 중합하여 복합체를 얻을 수 있다.²¹

고분자재료가 무한한 가능성을 가질 수 있는 것은 고분자를 구성하는 원소가 주로 C, H, O, N 등으로 되어 있으며 원하는 성질을 내는 구조를 인간이 설계하여 합성해 낼 수 있기 때문이다. 외국에서의 연구가 현재와 같은 상태로 지속된다면 전기전도성 고분자재료 분야에 획기적인 전환점이 나타날 것이 확신되며 molecular electronics 같은 새로운 학문이 대두될 것이 기대된다.

참고 문헌

1. V. V. Walatka, Jr., M. M. Labes, and J. H. Pelstein, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1139(1973).
2. R. L. Greene, G. B. Street, and L. J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 577(1975).
3. A. Wolmershauser, C. R. Brulet, and G. B. Street, *Inorg. Chem.*, **17**, 3586(1978).
4. G. B. Street, W. D. Gill, R. H. Geiss, R. L. Greene, and J. J. Mayerle, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 407(1977).
5. M. Akhtar, J. Kleppinger, A. G. MacDiamid, J. Millken, M. J. Moran, C.-K. Chiang, M. J. Cohen, A. J. Heeger, and D. L. Peebles, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 473(1977).
6. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiamid, C.-K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 578(1977).
7. I. Diaconu, S. Dumitrescu, and C. Simionescu, *Eur. Polym. J.*, **15**, 1155(1979).
8. J. M. Pochan, H. W. Gibson, and F. C. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **18**, 447(1980).

9. A. F. Diaz, K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 635(1979).
10. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506(1979).
11. C & EN, May 19, 1986, p.34.
12. C & EN, July 23, 1986, p.28.
13. L. H. Van Vlack, "Materials Science for Engineers", Addison-Wesley, London, 1970. p. 277.
14. A. Holden, "The Nature of Solids", Columbia Univ. Press, N. Y., 1965, Chap.10.
15. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics, 3rd. Ed.", Wiley, N. Y., 1966, Chap.7.
16. R. A. George, D. H. Martin, and E. G. Wilson, *J. Phys.*, **C5**, 871(1972).
17. R & D. Report No.42, CMC., 1983, p.32.
18. R & D. Report No.42, CMC., 1983, p.31.
19. A. G. MacDiamid and S. J. Porter, R. & D. Report No.42, CMC., 1983, p.207.
20. H. Shirakawa, *Eng. Materials.*, **30**, 48(1982).
21. R. H. Baughman, "Contemporary Topics in Polymer Science", **5**, 321(1984).
22. H. Shirakawa, *Kobunshi*, **32**, 431(1983).
23. Z. Shen, M. Yang, M. Shi, and Y. Cai, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **20**, 411(1982).
24. J. C. W. Chien, J. Capistran, F. E. Karasz, M. Schen, and J. -L. Fan, *Polym. Preprints ACS*, **23**, 76(1982).
25. L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, H. Eckhardt, J. E. Frommer, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1919(1981).
26. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173(1982).
27. O.-K. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **20**, 663(1982).
28. J. E. Frommer, R. L. Elsenbaumer, and R. R. Chance, *Org. Coatings Appl. Polym. Chem.*, **48**, 552(1983).
29. C & EN, Aug. 4, 1986, p.20.
30. H. Sasabe, *Eng. Materials*, **31**, 99(1983).
31. S. Miyada, Private Communication.