

## 전기변색 TNT 박막의 제조 및 특성 평가

오호진, 이남희, 윤영웅, 이대걸, 황종선\*, 김선재  
 세종대학교 나노신소재공학과, 전남도립대학 컴퓨터응용전기과\*

## Fabrication and Characteristics of Electrochromic TNT Thin Films

Hyo-Jin Oh, Nam-Hee Lee, Yeong-Ung Yun, Dae-Girl Lee, Jong-Sun Hwang\*, and Sun-Jae Kim  
 Dept. of Nano Science & Technology, Sejong University,  
 Dept. of Electricity Applied Computer, Jeonnam Provincial College\*

**Abstract** - 본 연구에서는 Titanate Nanotube (TNT)를 LBL-SA (layer-by-layer self-assembling) method을 이용하여 전기변색 (electrochromism device, ECD) 소자에 적용하고자 하였다. TNT 분말은 10M NaOH와  $TiO_2$ 를 혼합한 후 autoclave에서 130℃, 48시간 동안 수열합성하여 제조하였다. 주사전자현미경 (SEM)으로 TNT 분말의 형상을 관찰한 결과, 직경 20~30nm, 길이 500~600nm의 튜브 형상을 나타내었으며, X-선 회절시험 (XRD) 결과 층상구조로 확인되었다. 코팅 물질의 표면 전하를 이용한 LBL-SA method에 적용시키기 위해 수용액 중에서 TNT 입자 표면 전하를 TBAOH (tetrabutylammonium hydroxide)를 적정하여 제타 전위 값이 -40mV로 최대가 되도록 하였으며, 이때 pH 값은 9로 나타났다. 2전극 시스템을 이용하여 cycle voltammetry를 측정한 결과, -0.5~1.5V 영역에서 산화환원전위 피크가 뚜렷하게 나타났다. 질은 갈색으로 변색되는 것을 확인하였다. 본 연구 결과로서 TNT 박막은 전기를 인가하였을 때 n-type 반도체 성질을 갖는 것으로 나타났으며, 앞으로 display 연구 분야에 적용할 수 있을 것으로 주목된다.

## 1. 서 론

전기변색이란 전압을 인가하였을 때 전계방향에 의해 색상이 변하는 현상으로 이를 응용한 장치를 전기변색소자 (ECD)라 한다. 전기변색의 재료는 이러한 전기 화학적 산화, 환원 반응에 의해 재료의 광 특성이 가역적으로 변화할 수 있는 물질이 이용되고 있다. 전기변색소자에 흐르는 전류는 물질의 화학적 변화 즉, 산화와 환원 반응을 일으키게 되는데, 환원상태에서 color가 나타나고 산화상태에서 colorless가 되는 것을 환원발색 (cathodic coloration)이라고 하며 재료로서는  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $MnO_2$  등이 알려져 있다. 그와 반대로, 환원 상태에서 colorless이고 산화 상태에서 color가 나타나면 산화발색 (anodic coloration)이라고 불리며,  $NiO$ ,  $V_2O_5$  등이 산화발색 재료로서 사용된다. 전기변색소자의 장점으로는 현재 보급되어 있는 발광 타입의 디스플레이와는 달리 자연광 흡수를 이용하기 때문에 눈의 불편이 없고 메모리성이 있고, 소비전력이 적다는 특징이 있다.

빛을 차단시키는 산란효과가 우수하여 백색 안료용 재료로서 널리 사용되는 루틸 구조를 갖는  $TiO_2$ 는 다른 재료에 비해 유전상수와 굴절률이 높고, 기름의 흡착 및 착색력이 우수할 뿐만 아니라 강산이나 강염기성 분위기에서도 전기 화학적으로 안정하여 광학용 코팅, 빔 스플리터, 비반사 코팅막 등에 사용되고 있다.[1-3] 아나타제 구조를 갖는  $TiO_2$ 는 광활성도가 높기 때문에 트리클로로에틸렌 (TCF), 페놀, 메탄가스 등을 광분해 시키는 시스템과 태양에너지 변환시스템 등에서 광촉매로서 사용되고 있다.[4-6] 그 외에도  $TiO_2$ 는 넓은 화학적 안정성

과 비화학양론 상영역을 가지고 있어서 산소 분압에 따라 다른 전기적 특성을 보이기 때문에 습도센서 및 고온 산소센서로도 연구, 적용되고 있다.[7-8]  $TiO_2$ 의 여러 응용 분야의 개발에 따라  $TiO_2$ 를 출발 물질로 하는 티타네이트 나노튜브 (Titanate nanotube)에 관한 연구가 주목을 받고 있다. 티타네이트 나노튜브는 연구개발초기에는  $TiO_2$  나노튜브라 명명되었으나, 구조적 특징이 밝혀진 후에는 티타네이트 나노튜브라 명명되었으며, CNT와 비슷한 구조를 가지고 있고, 전기화학적으로 안정한 물질이며, 속이 비어있는 튜브 형태의 특성을 가지고 있다.[9] 또한, TNT를 전기변색에 적용하는 보고들이 나오고 있지만, 정확한 메카니즘은 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 앞서 설명한 티타네이트 나노튜브를 전기변색에 응용하고 특성을 분석하고자 하였다.

## 2. 본 론

## 2.1 실험방법

## 2.1.1 TNT 분말 및 코팅 용액 제조

분말 제조는 저온균일침전법 (HPPLT, Homogeneous precipitation process at low temperatures) 및 수열합성법을 이용하여 제조하였다.[10-11] 수열합성법은 고온, 고압조건에서 염수용액을 가열, 가수분해시키는 방법으로써 수율이 높고 대부분의 액상침전법과는 달리 바로 결정질 분말이 형성되기 때문에 열처리가 필요 없는 분말을 제조할 수 있다는 것이 장점이다.  $TiO_2$ 분말 0.96g과 10M NaOH를 10시간 동안 교반 후 nickel lined autoclave에서 130℃, 48시간 동안 합성하였다. 제조된 분말의 sodium 이온을 제거하기 위하여 0.1M  $HNO_3$ 와 증류수를 이용하여 세척하였다. 제조된 분말을 다시 0.1M  $HNO_3$ 에 하루 동안 담가두어 산처리하였으며, 원심분리기를 이용하여 1500rpm에서 20분동안 용액을 분리하였다. 그 후에 0.2M TBAOH (tetrabutylammonium) 수용액과 상온에서 15시간 동안 교반시켜 투명한 TNT 용액을 제조하였다. LBL-SA method로 positive 전위를 갖는 PEI와 PDDA 사이에 TNT를 코팅시키기 위한 방법으로 제조된 용액의 zeta-potential 측정 결과 pH 5.5에서 0값을 보였고 pH 9에서 -40mV의 최대값을 나타냈다.

## 2.1.2 전극코팅 방법

전극 코팅 방법으로는 CVD, MOCVD, 스퍼터링법 등과 같은 수많은 박막 제조기술들이 있으나 가격이 비싸고 복잡한 진공증착 장비들이 필요하다. 또한 기판을 고온에서 유지하여야 하고 복잡한 형상의 코팅에는 어려움을 겪어야 하는 경우도 있다. 전극 코팅 방법으로는

LBL-SA method을 사용하였다.[12] LBL-SA method는 나노 입자를 포함하고 있는 박막을 만드는 유망한 기술이며, 수용액 안에서 상반되는 전하를 가진 재료들의 이온 흡착에 기초를 들 수 있다.[13] TNT 투명 전도성 film을 만들기 위해서 기판으로는 FTO glass (F-doped SnO<sub>2</sub>-coated glass)를 사용하였다. 코팅 물질로는 PEI (polyethyleneimine)와 PDDA (polydiallyl-dimethylammonium) 그리고 제조된 TNT 용액을 사용하였다. 첫 번째 단계로, 0.2M PEI 수용액에 20분 동안 기판을 담가둔 후 증류수로 세척하였다. 두 번째 단계로 제조된 TNT 수용액에 20분 동안 담가둔 후 증류수로 세척하였다. 마지막으로 0.2M PDPA 수용액에 동일한 방법으로 코팅시켰다. 두 번째와 세 번째 단계를 반복하여 원하는 코팅 두께로 전극을 제조하였다. 이렇게 제조된 [PEI/TNT/PDDA]<sub>n-1</sub> 필름을 다음과 같이 특성평가하였다.

## 2.2. 결과 및 고찰

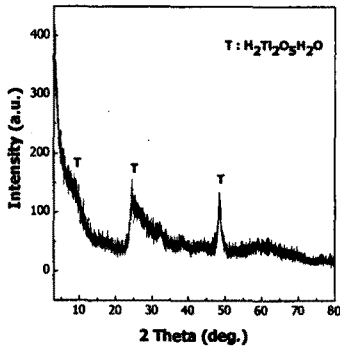


Fig. 1. Titanate nanotube (TNT)의 XRD 패턴 결과와 SEM 이미지 결과

X-선 회절패턴은 JCPDS card로 확인할 결과, H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O로 나타났으며, 층상구조로 밝혀졌다. TNT의 상은 H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (titanate), Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, H<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (lepidocrocite Titanate)라는 논문들이 발표 되었으며, 아직까지도 구조에 대한 명확한 증거가 없는 상태이다.[14] 그 이유는 TNT의 size가 나노 크기를 가지기 때문에 X-ray 등의 구조적 분석 시 Peak broadening 현상으로 인하여 정확한 구조적 분석의 어려움이 따른다.

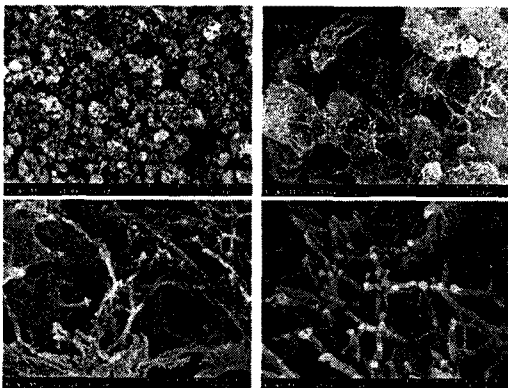


Fig. 2. Titanate nanotube(TNT)의 SEM 이미지 결과

TNT 분말의 SEM 이미지 결과 직경 20~30nm, 길이 500~600nm의 외경을 갖는 tube형태를 나타내었다. 또한 BET 측정결과 345.53m<sup>2</sup>/g으로 큰 비표면적을 가지는 것으로 나타났다. 나노튜브의 형성 메커니즘에 대한 연구 역시 증명된 바 없으며, 여러 가지 가설 중에서 수열합성 시의 열에너지에 의해 각 층 (layer)이 말리면서 튜브를 형성한다고 알려져 있다.

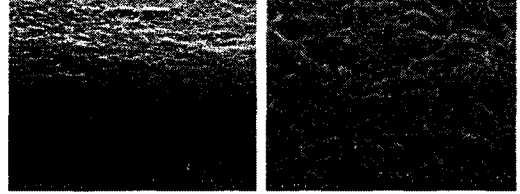


Fig. 3. FTO glass위에 코팅 시킨 Titanate nanotube의 SEM 이미지 결과

약 15° tilt시킨 코팅된 전극 표면 관찰 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 티타네이트 나노튜브는 Fto glass에 형태의 일그러짐 없이 튜브 형태로 코팅되었다.

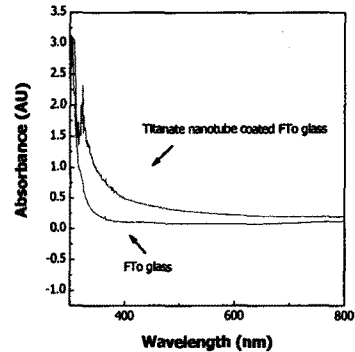


Fig. 4. 코팅된 전극 표면의 SEM 이미지 결과와 코팅 전과 후의 UV/Vis 스펙트라 광흡착도

UV/Vis spectra 흡광도 결과에서도 TNT를 코팅한 기판의 경우 그렇지 않은 기판보다 더 높은 흡광도를 나타냈다. 이전의 보고들에 의하면 proton의 삼입으로 인한 Ti<sup>3+</sup>으로부터 음극의 극성이 나타난다고 알려져 있다. Ti<sup>3+</sup> band가 0.75eV~1.18eV 사이에 위치하고 있으므로, 이것은 TiO<sub>2</sub>의 conduction band level 이하에 있다고 알려져 있다. 따라서 Ti<sup>3+</sup>를 포함하고 있는 TiO<sub>2</sub>는 가시광선의 넓은 영역을 흡수한다고 알려져 있다.

전기화학적 테스트를 위하여 2전극 시스템을 제작하여 평가하였다. 테스트를 위해 cycle voltammetry (Autolab typeIII, MICRO Autolab社)을 사용하였으며, working electrode로는 TNT 박막을, counter electrode는 Pt wire를 사용하였으며, 전해액으로는 1M LiPF<sub>6</sub>가 함유된 ethylene carbonate (EC) / dimethyl carbonate (DMC) (1 : 1 by volume, Merck)을 사용하였다. 테스트 결과, -0.5~-1.5V에서 뚜렷한 산화환원 피크를 나타내었다. 이러한 결과로서 TNT 박막은 n-type 반도체의 성격을 띠는 것으로 나타났다. 또한, Fig. 5에 나타난 것처럼 일반적으로 TiO<sub>2</sub>는 blue-black 색상으로 변색된다고 알려져 있으나, TNT의 경우는 검정색으로 변색이 되는 것을 확인하였다.

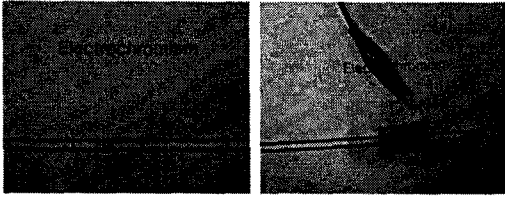


Fig. 5. 변색된 Electrochromic 소자

### 3. 결 론

본 실험에서는 저온균일침전법 및 수열합성법으로 티타네이트 나노튜브 (TNT)를 제조하고, LBL-SA method를 이용하여 전도성 유리 기판위에 코팅시킴으로써 전기변색소자 (ECD)를 제작하고 특성을 평가하였다.

1. 제조된 Titante Nanotube 분말은 층상구조로 밝혀졌으며, SEM 이미지 결과 튜브 형상을 나타내고 있었다.
2. PEI와 PDDA의 물질은 polycation으로 "+" charge를 가짐으로써 substrate에 반대전하를 가지는 TNT를 코팅시키기 위한 수단으로써 사용되었다. 따라서 제조된 전극은 glass/PEI/TNT/PDDA 순으로 코팅되었다.
3. 전극은 동작전압  $-0.5 \sim -1.5V$  사이에서 뚜렷한 산환환원 피크를 나타냈으며, 3분 동안  $-1.5V$ 를 전극에 인가하였을 때 전도성 기판이 변색되는 것을 확인하였다.
4. 앞서 설명한 바와 같이  $TiO_2$ 는 n-type 반도체의 성질을 가지고 있으며, TNT를 제조한 후 전기변색에 응용해 본 결과 n-type TNT 박막을 구현할 수 있었다.

### [참 고 문 헌]

- [1] T. Fuyuki, H. Matsunami, "Electronic Properties of the Interface between of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25(9), 1288~1291, 1986
- [2] A. Bally, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, J. Benoit, C. Barthou, P. Benalloul, " $TiO_2$ :Ce/CeO<sub>2</sub> High Performance Insulators for thin Film Electroluminescent Devices", *Mat. Res. Soc. Symp.*, 424, 471~475, 1997
- [3] R. U. Flood, D. Fitzmaurice, "Preparation, Characterization and Potential-Dependent Optical Absorption Spectroscopy of Unsupported Large-Area Transparent Nanocrystalline  $TiO_2$  Membranes", *J. Phys. Chem.*, 99, 8954~8958, 1995
- [4] S. A. Larson, J. L. Falconer, "Characterization of  $TiO_2$  Photocatalysts used in tichloroethene oxidation", *Appl. Catal. B - Environmental*, 4, 325~342, 1994
- [5] P. V. Kamat, N. M. Dimitrijevic, "Colloidal Semiconductors as Photocatalysts for Solar Energy Conversion", *Solar Energy*, 44(2), 83~98, 1990
- [6] A. L. Micheli, "Fabrication and Performance Evaluation of a Titania Automotive Exhaust Gas Sensor", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54, 694~698, 1984
- [7] K. L. Sieferting, G. L. Griffin, "Kinetics of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of  $TiO_2$  from Titanium Tetraisopropoxide", *J. Electrochem. Soc.*, 137(3), 814~818, 1990
- [8] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, F. Levy, " $TiO_2$  anatase thin films as gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 26-27, 71~75, 1995
- [9] 김동현, 최덕균, 김선재, 이경섭, "타이타네이트 나노튜브 기술 동향", *전기전자재료학회지*, 20(6), 3~13, 2007,
- [10] S. J. Kim, S. D. Park, Y. H. Jeong, and S. Park, "Homogeneous precipitation of  $TiO_2$  ultrafine powders from aqueous  $TiOCl_2$  solution", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 927~932, 1999
- [11] N. H. Lee, H. J. Oh, C. R. Yoon, Y. Guo, K. S. Park, B. W. Kim, and S. J. Kim, "Understanding for Controls of Particles Shape of Various Titanates with Layered Structure", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8(10), 5158~5161, 2008
- [12] G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposites", *Science*, 277, 1232~1237, 1997

- [13] T. H. Kim, B. H. Sohn, "Photocatalytic thin films containing  $TiO_2$  nanoparticles by the layer-by-layer self-assembly method", *Appl. Surf. Sci.*, 201, 109~114, 2002
- [14] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, and L. M. Peng, "The structure of trititanate nanotubes", *Acta. crystallogr. B*, B58, 587~593, 2002