

Au 나노입자가 함침된 Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) 고분자 박막의 전기변색 특성연구

이종석 · 구경희* · 박형호†

연세대학교 신소재공학과, *(주) 삼영필텍

Characterization of Electrochromic Properties of Au Nanoparticles Incorporated Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Film

Jong Seok Lee, Kyoung-Hoe Koo* and Hyung-Ho Park†

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Sam Young Fil-Tech. LTD, Seoul, 153-768, Korea

(2009년 8월 17일 접수 : 2009년 9월 24일 최종수정 : 2009년 10월 5일 채택)

Abstract The electrochromic properties of Au nanoparticles (NPs) incorporating poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) film were investigated. Trisodium citrate was used for stabilizing Au NPs to control the size. The capping molecules of the Au nanoparticles were exchanged from citrate to 2-mercaptoethanol (2-ME). Water was removed by centrifuge and Au NPs were redispersed in methanol (MeOH). Finally, we obtained ca. 11.7 nm diameter of Au NPs. The effects of 0.15 at% of Au NPs incorporation on the optical, electrical, and electrochromic properties of PEDOT films were investigated. The electrical property and switching speed of Au/PEDOT film was slightly improved over that of PEDOT film because Au NPs play a hopping site role and affect packing density of the PEDOT chain. Through the ultra violet-visible spectra of PEDOT and Au/PEDOT films at -0.7 V (vs Ag/AgCl), blue shift of maximum absorption peak was observed from PEDOT (585.4 nm) to Au/PEDOT (572.2 nm) due to a shortening of conjugated length of PEDOT. The Au NPs interfered with the degree of conjugation and the maximum absorption peak was shifted to shorter wavelength.

Key words electrochromic, PEDOT, Au nanoparticles, hybrid film, switching speed.

1. 서 론

전도성 고분자 (conducting polymer)는 금속의 전기적, 자기적, 광학적 특성과 고분자의 기계적 특성 및 가공성의 특징을 갖는다. 이러한 특성으로 1974년 H. Shirakawa 연구팀에서 반도체 정도의 전도도의 trans-polyacetylene 을 발표¹⁾한 이래 수많은 연구가 진행되어오고 있다. 이후 연구를 통하여 polyprrole, polythiophene, polyaniline, poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)과 같은 새로운 형태의 고분자가 개발되었다. 특히 PEDOT은 낮은 밴드갭과 높은 전도도 및 투과도, 우수한 열적 안정성으로 많은 관심을 받고 있다. PEDOT은 backbone 내에 비 편재화된 π 전자를 포함하고 있으며 외부 전압의 인가에 따라 산화·환원 반응을 보인다. 산화·환원 반응을 통해 benzoid 상태의 PEDOT chain에서 전자가 빠져

나가게 됨에 따라 π 전자의 재배치가 일어나게 되고 최종적으로는 quinoid 상태의 구조가 된다. 이러한 산화·환원 반응에 의해 전자밀도, chain의 구조가 바뀔 때 따라 가시광선 영역에서 흡수 파장의 변화를 보이는 전기변색 특성을 갖는다.

금속 나노입자는 벌크 크기의 동일한 물질과 아주 다른 광학적, 전자적, 자기적, 화학적, 기계적 특성을 나타낸다. 상대적으로 벌크한 입자보다 질량 대 표면적의 비율이 훨씬 증가되기 때문에 금속 입자가 가지는 성질을 훨씬 더 크게 증대시킬 수 있다. 뿐만 아니라 기존의 벌크한 입자에서는 관찰 되지 않는 특이한 촉매 활성을 가지기도 하고, 특이한 광학적 성질을 나타내기도 한다. 특히 금속내의 자유전자 (free electron)와의 상호작용에 의해 특정파장의 빛이 금속표면에 갇혀 표면에서 전자기장의 세기가 증폭하게 되고 이에 따라 표면 플라즈몬 공명 (surface plasmon resonance)이 나타난다.

본 연구에서는 전기변색 특성을 나타내는 PEDOT 박막 내에 전기적, 광학적 특성을 갖는 Au 나노입자를 첨

†Corresponding author

E-Mail : hhpark@yonsei.ac.kr (H. -H. Park)

가하여 Au/PEDOT composite을 형성하였으며 Au 나노입자가 전기변색 특성에 미치는 변화를 연구하였다.

2. 이론

전기변색은 외부 전압의 인가에 따라 색상의 변화를 말한다. 전기변색은 전기화학적 산화·환원 반응에 의해 물질의 색을 조절하는 것이며 산화·환원에 따른 전자 이동의 발생과 밴드갭의 변화에 의해 자외선, 가시광선, 근적외선 영역에서 흡수의 변화에 따른 색상의 변화를 나타낸다.²⁾ PEDOT의 산화·환원 반응에 따른 chain 구조의 변화는 Fig. 1 과 같이 나타난다. PEDOT chain에서 한 개의 전자가 빠져나가게 되면 밴드갭 내에 polaron 준위가 형성되며 한 개의 전자를 더 잃게 되면 polaron에서 bipolaron 준위를 형성하게 된다. 연속적인 산화반응을 통해 수많은 polaron, bipolaron이 형성되면서 준위에서 밴드로 발전하게 된다.³⁾ 이러한 에너지 밴드의 변화에 대응하여 광학적 특성 또한 변하게 된다. Polaron, bipolaron 준위가 형성됨에 따라 원래의 밴드갭 (E_g)에 해당하는 빛의 흡수는 점차 감소하면서 낮은 에너지의 빛 흡수는 점차 증가하게 된다. 충분한 산화반응이 일어나게 되면 E_g 에 의한 빛의 흡수는 사라지고 bipolaron 밴드에 해당하는 적외선 영역의 흡수가 증가하게 된다. 전도성 고분자PEDOT은 전기화학적 산화·환원 반응으로부터 π 전자의 재배치에 의한 구조적 변화와 더불어 bipolaron의 형성에 따른 에너지 밴드의 변화로 전기변색 특성이 나타난다.

3. 실험 방법

3.1 PEDOT 박막 형성

PEDOT 박막을 형성하기 위해 출발 물질로는 monomer인 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT, Aldrich), 산화제 및 도펀트 역할을 하는 iron(III) p-toluenesulfonate hexahydrate ($\text{Fe}(\text{OTs})_3$, Aldrich) 안정제 역할을 하는 imidazole

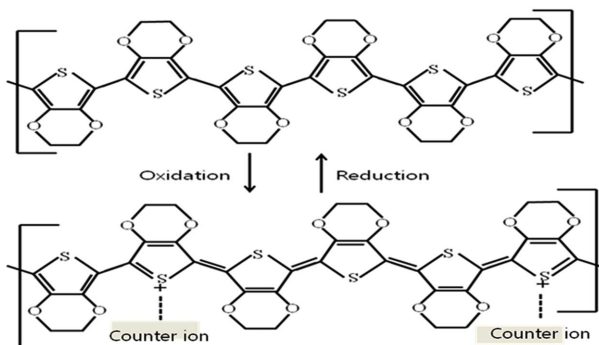
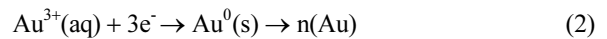
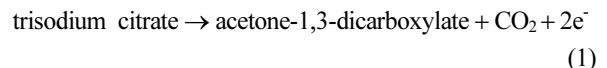


Fig. 1. Change in the structural chain of PEDOT through oxidation and reduction reactions.

(IM, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. PEDOT 박막의 제조 방법은 몰 비로 EDOT : $\text{Fe}(\text{OTs})_3$: IM = 1 : 1.65 : 2 만큼의 양을 사용하였다. EDOT/IM/MeOH solution과 $\text{Fe}(\text{OTs})_3/\text{MeOH}$ solution을 각각 준비한 후 이들을 혼합하고 기판위에 스핀코팅 (2000 rpm, 15 sec) 후 hot plate에서 80°C , 10 min의 열처리를 통하여 polymerization을 실시하였다. 제조된 PEDOT 박막은 박막 내 남아있는 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$, IM 및 미 반응 EDOT을 제거하기 위해 메탄올과 DI water로 수 차례 세척하여 최종적인 PEDOT 박막을 제조하였다. 형성된 박막은 최종적으로 200°C 에서 10분간 열처리를 실시하였다.

3.2 Au 나노입자 합성

Au 나노입자는 citrate reduction 법으로 합성하였다.^{4,5)} 출발물질로는 HAuCl_4 (hydrogen tetrachloroaurate(III) trihydrate, Alfa Aesar)를 사용하였고 capping molecule로는 trisodium citrate(sodium citrate tribasic dihydrate $\geq 99.0\%$, Aldrich)를 사용하였다. 125 ml의 DI water에 1 mM의 HAuCl_4 를 녹인 후, 100°C 까지 교반 시키면서 가열한 후 100°C 에 도달하면 38.8 mM의 trisodium citrate 12.5 ml 용액을 넣고 교반시켰다. Light yellow에서 pink빛을 나타내다가 dark purple로 색의 변화가 나타나는 것을 관찰 할 수 있었으며 이것은 ion 상태로 존재하던 Au^{3+} 가 환원되었음을 의미하는 것으로 아래와 같은 식으로 표현될 수 있다.



하지만 water base Au 나노입자를 메탄올 base인 EDOT/IM/MeOH solution에 첨가하였을 때 혼합의 문제와 EDOT의 물에 대한 용해도가 매우 낮아 코팅의 문제가 발생하게 된다. 이러한 코팅의 문제를 해결하고자 water base Au 나노입자에 2-mercaptoethanol (2-ME, Aldrich) 0.658 ml를 첨가 후 12시간 동안 stirring을 실시 하였다. 이후 원심분리를 실행하여 물을 제거하고 메탄올에 재 분산시키는 방법으로 물을 제거하였다.

3.3 Au/PEDOT 박막형성 및 측정

Au/PEDOT 박막은 PEDOT 박막을 형성하는 과정에서 EDOT/IM/MeOH solution에 Au 나노입자를 첨가한 후 $\text{Fe}(\text{OTs})_3/\text{MeOH}$ solution과 혼합을 통하여 형성하였으며 이후 PEDOT 박막 형성과 동일한 과정을 거쳐 Au/PEDOT 박막을 형성하였다. Au 나노입자의 첨가량은 EDOT monomer의 S 원자와 Au 나노입자의 전구체인 HAuCl_4 의 Au 원자비로 계산되었으며 PEDOT, 0.15 at%의 Au/PEDOT 박막을 형성하였다. 형성된 박막의 상태를 확인 하고자

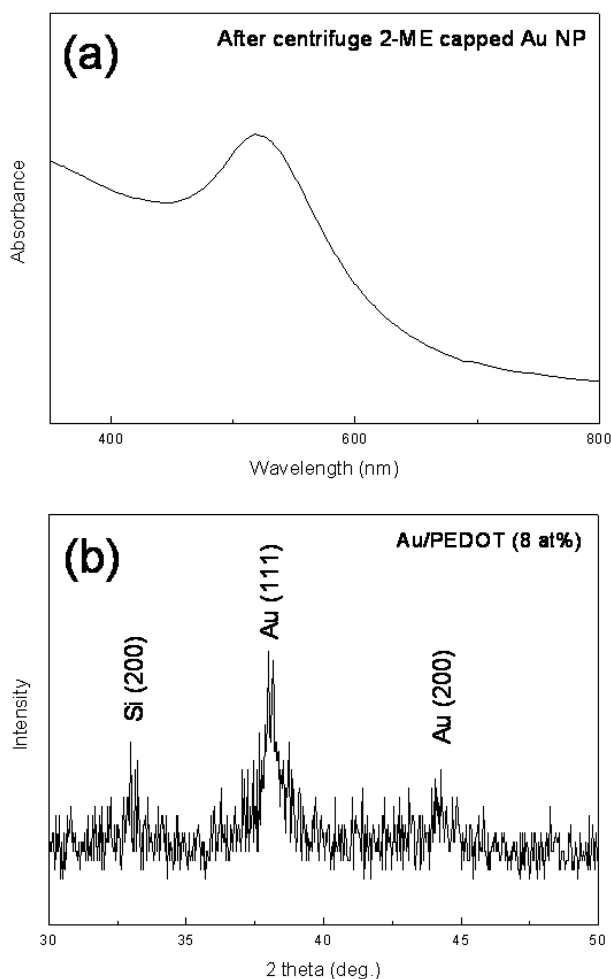


Fig. 2. (a) UV-vis. of redispersed Au NP in MeOH and (b) XRD spectra of Au/PEDOT (8 at%).

FT-IR (Fourier transform infrared, Jasco 300Z), 화학적 결합상태를 분석하기 위해 포항가속기 연구소의 4B1 beam line을 이용하여 PES (photoemission spectroscopy)를 측정하였다. 전기적 특성은 semiconductor parameter analyzer (HP4145B, Hewlett-Packard)를 이용하여 측정하였으며 박막의 전압에 따른 전기변색 측정을 위하여 galvanostats/potentiostats (Compactstat, IVIUM)와 UV-vis. (Lambda35, Perkin Elmer)을 사용하였다. 측정 방법은 working electrode로는 PEDOT, Au/PEDOT 박막이 코팅된 ITO glass를 사용하였으며 reference electrode와 counter electrode로는 각각 Ag/AgCl 전극과 Pt wire를 사용하였다. 전해질로는 0.1 M LiClO₄/acetonitrile을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 2-ME 첨가 후 원심분리 과정을 거쳐 메탄올에 재 분산된 Au 나노입자의 UV-vis. 결과를 보여준다. Au 나노입자는 크기가 커짐에 따라서 점차 장파장에

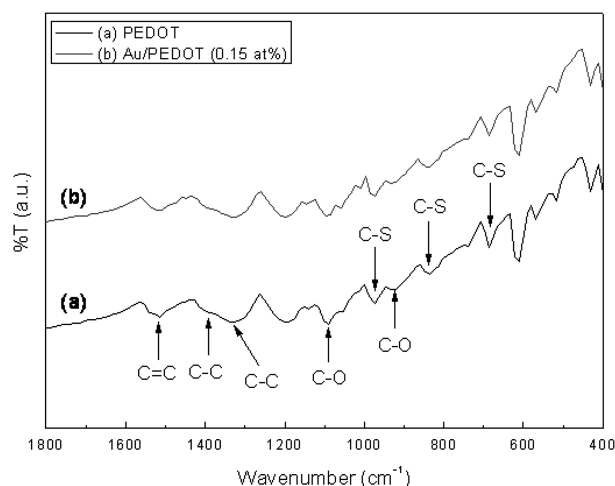


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) PEDOT and (b) Au/PEDOT thin films.

서 최대 흡수가 나타나며, 뭉침이 심하게 발생하는 경우 침전물이 생성된다. 원심분리 전 UV-vis. 결과와 차이 없이 520 nm에서 가장 큰 흡수가 나타났으며 이러한 UV-vis. 결과를 통해 원심분리 후에도 뭉침이 발생하지 않고 균일한 Au 나노입자가 합성되었다는 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 Au/PEDOT 박막의 XRD 결과를 보여주고 있다. XRD 측정에는 Au 나노입자의 회절 피크가 관찰되기 충분한 양의 Au가 첨가된 Au/PEDOT (8 at%) 샘플을 제조하여 회절 스펙트럼을 얻었다. 33도에서 나타나는 피크는 실리콘 기판의 (200)을 나타내며 38도와 44도의 피크는 Au의 (111), (200)을 나타낸다. 측정된 XRD 결과로부터 Scherrer's equation⁶⁾을 이용, 나노입자의 크기를 계산하였으며 11.7 nm 크기의 Au 나노입자가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 이는 Au 나노입자의 크기에 따른 UV-vis.의 변화⁷⁾ 연구와 유사한 결과를 나타낸다.

Au 나노입자의 첨가에 따른 PEDOT, Au/PEDOT 박막의 형성상태를 확인하기 위해 FT-IR을 측정 하였으며 Fig. 3에 결과가 제시되어 있다. 1515, 1385, 1324 cm⁻¹의 흡수는 thiophene ring의 C-C, C=C stretching mode에 의한 흡수이며 C-O stretching, C-S vibration mode에 의한 흡수는 각각 1089, 921 cm⁻¹과 973, 834, 685 cm⁻¹에서 나타나고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 또한 surfonate asymmetric, symmetric stretching mode에 의한 흡수인 1190, 1055 cm⁻¹와 benzene ring의 in-plane bending vibration mode의 1122, 1009 cm⁻¹ 흡수를 통해 OTs (toluenesulfonate)가 PEDOT 박막내에 도펀트 역할을 하며 잔존하는 것을 알 수 있다.¹¹⁾ 이러한 FT-IR 결과를 통해 PEDOT 박막의 형성을 확인할 수 있었으며, 또한 Au 나노입자 첨가의 경우에도 순수 PEDOT 박막과 차이없이 Au/PEDOT 혼합물 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Au 나노입자와 PEDOT chain과의 화학적 interaction

의 여부를 확인하기 위해 포항가속기 연구소의 4B1 beam line을 이용하여 PES를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 S2p의 결과를 보여주고 있다. 163.6, 164.8 eV에서 나타나는 피크는 PEDOT 고분자 내의 S2p를 나타내며, 167.1, 168.28 eV에서 나타나는 피크

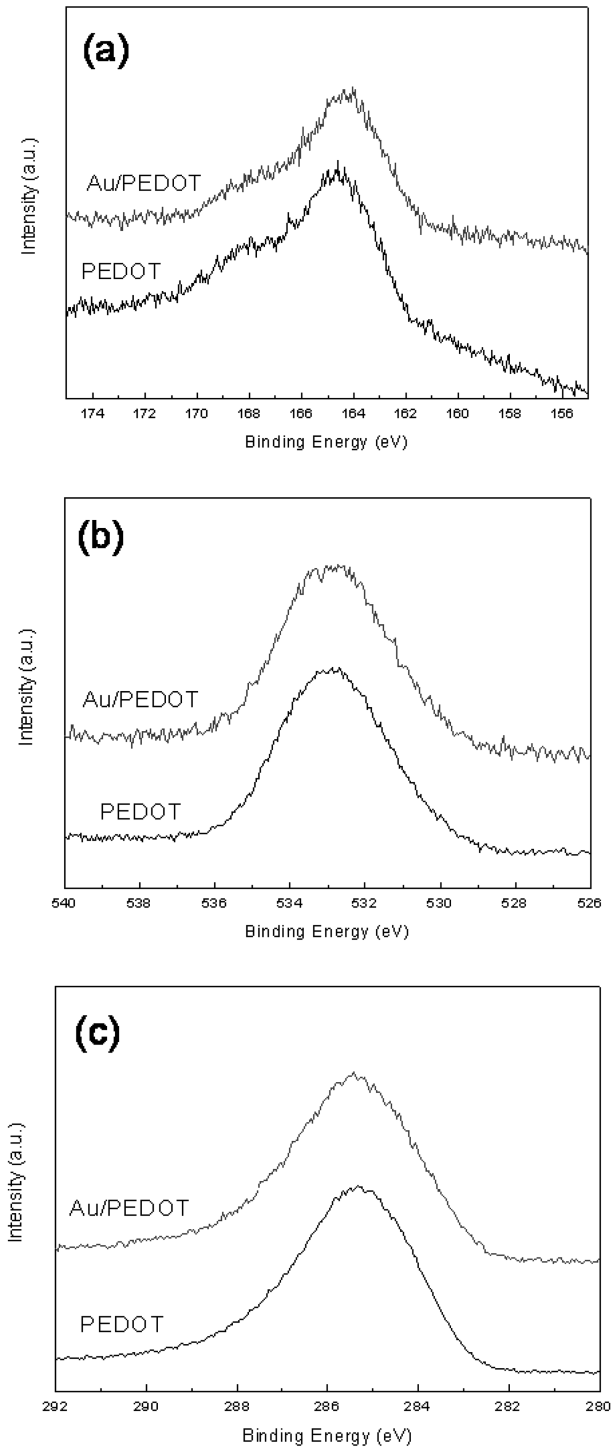


Fig. 4. PES spectra of PEDOT and Au/PEDOT thin films: (a) S2p, (b) O1s, and (c) C1s.

는 도펀트인 toluenesulfonate의 S2p를 나타낸다.¹²⁾ Fig. 4 (b), (c)는 O1s, C1s의 결과를 보여주고 있으며 S, O, C의 PES 결과에서 binding energy의 chemical shift가 관찰되지 않고 피크의 shape도 변화하지 않은 것으로부터 Au 나노입자는 PEDOT chain과 직접적으로 화학적 결합을 하지 않고 PEDOT chain 내 구성원소간 화학적 결합에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.¹³⁾ 이는 산화 상태의 안정한 PEDOT 박막¹⁴⁾과 비 반응성의 Au 표면에 기인하는 것으로 이러한 PEDOT, Au/PEDOT 박막의 도펀트가 도핑된 산화 상태는 FT-IR과 PES결과에서 확인된다. 이러한 PEDOT chain의 상태와 타 금속에 비해 화학적으로 안정한 Au의 특성으로 PEDOT과 Au 나노입자 사이에 화학적 결합이 이루어지지 않는 것이다.

Au 나노입자의 첨가에 따른 전기적 특성 변화를 확인하고자 I-V를 측정하였으며 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다. I-V측정은 SiO₂ 산화막 위에 스퍼터링을 이용하여 패터닝된 Pt전극을 형성한 뒤 각 박막을 코팅하여 -1 V~1 V 전압범위에서 측정하였다. PEDOT, Au/PEDOT 박막은 1 V에서 전류값이 14.87 mA, 16.61 mA로 Au 나노입자의 첨가에 따라 I-V 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이는 PES 결과에서 알 수 있듯이 Au 나노입자는 PEDOT chain과 화학적 결합은 하지 않지만 전자의 이동을 원활하게 해주는 hopping site의 역할을 하여 전기적 특성 향상에 영향을 미치기 때문이다.^{15,16)}

Fig. 6는 전압에 따른 전기변색 특성으로 -0.7 V (vs Ag/AgCl)에서 PEDOT, Au/PEDOT 박막의 UV-vis. 결과를 보여주고 있다. -0.7 V (vs Ag/AgCl)일 때 PEDOT 박막은 환원되어 dark blue의 색을 나타낸다. 최대 흡수 파장은 PEDOT = 585.4 nm, Au/PEDOT (0.15 at%) = 572.2 nm로 나노입자의 첨가를 통해 UV-vis. 흡수 피크의 13.2 nm에 해당하는 blue shift를 관찰할 수 있다. 이와 PES 결과로부터 Au 나노입자는 PEDOT chain과 직접적으로 화학적 결합은 하지 않지만 물리적 영향을 미친다는 것을

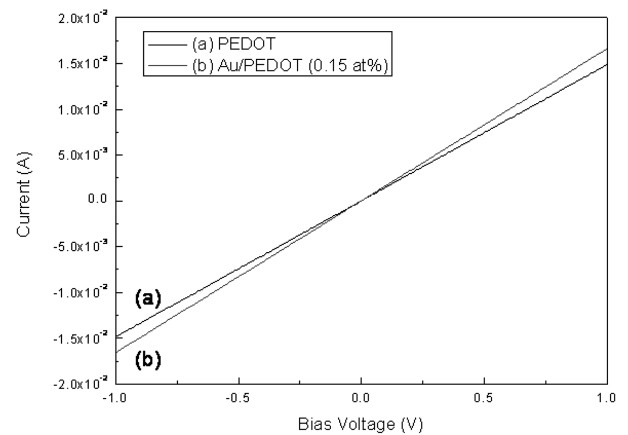


Fig. 5. I-V of (a) PEDOT and (b) Au/PEDOT thin films.

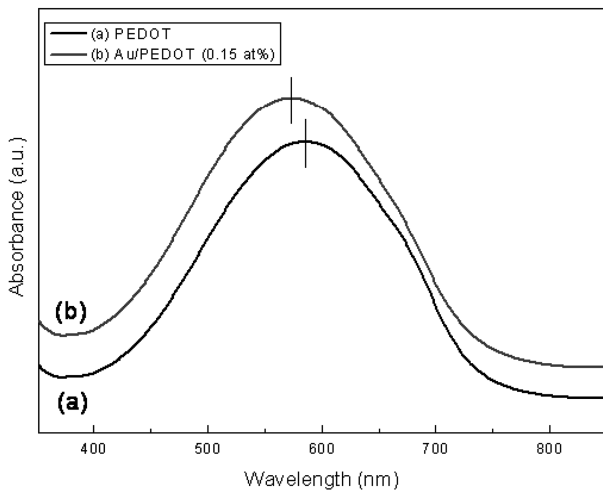


Fig. 6. UV-vis. spectra of (a) PEDOT and (b) Au/PEDOT thin films at -0.7 V (vs Ag/AgCl).

알 수 있다. 즉 Au 나노입자는 EDOT의 polymerization을 방해하여 PEDOT chain의 길이를 감소시키고 이로 인해 blue shift 에 해당하는 밴드갭의 증가가 나타난다고 설명 할 수 있다.

전기변색의 스위칭 속도를 알아 보기 위하여 transmittance-time을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. PEDOT, Au/PEDOT 박막이 dark blue 상태에서 pale한 상태 ($\Delta T = 0.9$)까지 도달하는데 걸리는 시간은 각각 3.162, 2.526 초로 계산 되어졌으며 Au 나노입자의 첨가로 스위칭 스피드가 증가했음을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 Au 나노입자의 volume effect에 의한 영향으로 사료된다. Au 나노입자의 volume effect는 EDOT monomer의 크기에 비해 큰 크기 또는 부피를 갖는 Au 나노입자의 첨가에 따라 chain에 물리적인 영향을 미치는 것을 말한다. 전기변색 특성에 있어서 스위칭 속도의 향상을 위해서는 ion conductivity가 중요하다고 알려져 있으며¹⁷⁾ 산화·환원 반응을 통한 counter ion의 도핑·디도핑 속도가 변색 스위칭 속도에 중요하다는 것을 알 수 있다. Fig. 6에서의 결과에서 언급한 바와같이 Au 나노입자의 volume effect에 의해 PEDOT chain의 형성에 영향을 받아 PEDOT chain길이의 감소가 나타나고 이는 packing density의 감소로 이어진다. packing density의 감소는 ion conductivity의 증가를 야기하고 이에 따라 스위칭 스피드가 향상되는 것이다.¹⁸⁾

4. 결 론

용액상태에서 Au 나노입자와 혼합을 통해 스피닝 후 열처리를 통하여 PEDOT, Au/PEDOT 박막을 형성할 수 있었다. 형성된 박막의 상태를 분석하기 위해 FT-IR, PES 분석을 실시 하였으며 도펀트인 OTs가 도핑된 산화 상

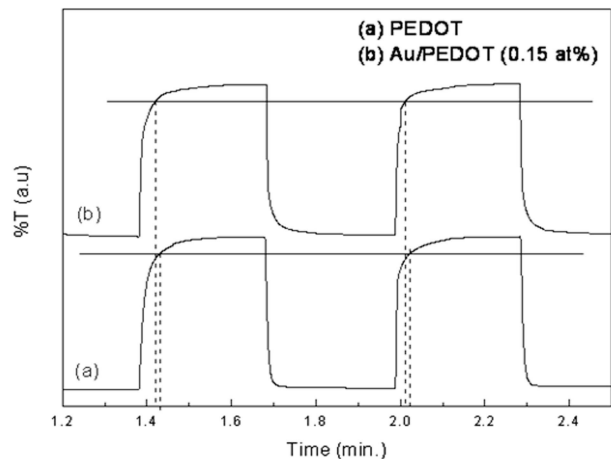


Fig. 7. Switching speed of (a) PEDOT and (b) Au/PEDOT thin films from -0.7 V to 0.3 V (vs Ag/AgCl).

태를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. FT-IR측정을 통해 PEDOT, Au/PEDOT 박막은 큰 차이 없이 형성 되었다는 것을 알 수 있었으며, 박막의 PES 분석을 통해 Au 나노입자는 PEDOT chain과 화학적 결합은 하지 않음을 알 수 있었다. 다만 Au 나노입자는 물리적으로 PEDOT chain형성에 영향을 미친다는 것을 UV-vis. 측정을 통하여 알 수 있었다. 또한 스위칭 스피드의 향상을 관찰하였는데 이는 Au 나노입자의 영향으로 PEDOT chain의 packing density가 상대적으로 감소하게 되어 ion conductivity의 증가에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. Au 나노입자의 첨가에 의해 PEDOT 박막의 전기변색 특성 향상이 가능하다는 것을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 산학 공동기술 개발 지원사업의 지원을 받아 수행되었음.

참 고 문 헌

1. T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
2. C. G. Granqvist, *Rev. Solid State Mater. Sci.*, **16**, 291 (1990).
3. M. Logdlund, R. Lazzaroni, S. stafstrom and W. R. Salaneck, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1841 (1989).
4. G. Frens, *Nat. Phys. Sci.*, **241**, 20 (1973).
5. K. Murata, M. Suzuki, K. Kajiyu, N. Nakamura and H. Ohno, *Electrochem. Commun.*, **11**, 668 (2009).
6. D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath and W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7036 (1995).
7. S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.*, **103**, 4212 (1999).
8. C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H. J. Ahonen, J. Kankare and A. Ivaska, *Electrochim. Acta*, **44**,

- 2739 (1999).
9. S. V. Selvaganesh, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani and V. Yegnaraman, *Nanoscale Res. Lett.*, **2**, 546 (2007).
 10. S. S. Kumar, C. S. Kumar, J. Mathiyarasu and K. L. Phani, *Langmuir*, **23**, 3401 (2007).
 11. P. Subramanian, N. B. Clark, L. Spiccia, D. R. MacFarlane, B. W.-Jensen and C. Forsyth, *Synth. Met.*, **158**, 704 (2008).
 12. T. Y. Kim, J. E. Kim and K. S. Suh, *Polym. Int.*, **55**, 80 (2006).
 13. A. Lachkar, A. Selmani, E. Sacher, M. Leclerc and R. Mokhliss, *Synth. Met.*, **66**, 209 (1994).
 14. B. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
 15. B. C. Sih and M. O. Wolf, *Chem. Commun.*, 3375 (2005).
 16. S. J. Wang, C. Y. Lee and H. H. Park, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 503 (2008).
 17. P. Tehrani, J. Isaksson, W. Mammo, M. R. Andersson, N. D. Robinson and M. Berggren, *Thin Solid Films*, **515**, 2485 (2006).
 18. S. Xiong, Y. Xiao, J. Ma, L. Zhang and X. Lu, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 281 (2007).