

Titanate nanotube를 이용한 ECD의 전기화학적 특성연구

오호진*, 이남희*, 이대걸*, 윤영웅*, 황종선**, 김선재*
 세종대학교*, 전남도립대학**

Electrochemical properties of ECD using Titanate nanotube

Hyo-Jin Oh*, Nam-Hee Lee*, Dae-Girl Lee*, Yeong-Ung Yun*, Jong-Sun Hwang**, Sun-Jae Kim*
 Sejong University*, Jeonnam Provincial College**

Abstract - 전압을 인가하였을 때 전계방향에 의해 가역적으로 색이 변화하는 현상을 전기변색(electrochromism)이라고 한다. 이러한 전기변색 현상을 보이는 물질을 전기변색물질(electrochromism materials)이라고 하며, 전기변색 물질에 의한 소자를 전기변색소자(electrochromism device : ECD)라고 한다. 전기변색현상은 투과율(transmittance), 반사율(reflectance)의 가역적이며 가시적인 변화이고, 전기화학적 산화환원 반응과 관련이 있다.

따라서 본 연구에서는 Titanate nanotube(TNT)를 제조하고 전기변색 소자(ECD)에 응용하였다. SEM, XRD, UV-Vis등을 이용하여 재료학적 분석을 시행하였으며, 전기화학적 테스트로 cyclic voltammetry를 측정하였다. 그 결과 TNT 분말은 직경 약 20 ~ 30 nm, 길이 약 500 ~ 600 nm 의 입자형상을 나타내었으며, X-선 회절시험결과 $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ 의 층상구조를 나타내었다. 제조된 막은 FTO glass 위에 PEI/(TNT/TBAOH)_{n-1}/PDDA의 순으로 코팅되었다. 전기화학적 테스트를 위하여 2전극 시스템을 제작하였으며, 여러 종류의 액체 전해질을 제작하여 cycle voltammetry를 시행하였다. 그 결과, 각각의 전해질에서 “-”영역의 산화환원전위 피크가 뚜렷하게 나타났으며, 짙은 갈색으로의 색변현상을 나타냈다. 본 연구의 결과로서 TNT 박막을 이용한 ECD는 광조절 유리로서 뿐만 아니라, 여러 전기변색 디바이스에 응용될 것으로 사료된다.

1. 서 론

전기변색이란 전압을 인가하였을 때 전계방향에 의해 색상이 변화하는 현상으로 이를 응용한 장치를 전기변색 소자(ECD)라 한다. 전기변색의 재료는 이러한 전기 화학적 산화, 환원 반응에 의해 재료의 광 특성이 가역적으로 변화할 수 있는 물질이 이용되고 있다. 전기변색 소자에 흐르는 전류는 물질의 화학적 변화 즉, 산화와 환원 반응을 일으키게 되는데, 환원상태에서 color가 나타나고 산화상태에서 colorless가 되는 것을 환원 발색(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. 전기변색 소자의 장점으로는 현재의 표시방법이 에너지 소모나 기능면에서 전자제품의 경박 단소화 경향에 맞지 않는 점이 많은 이유로 LCD, VFD, LED, PDP 등보다 차세대 표시방법이 될 것으로 전망되고 있는데, 기존의 LCD나 LED 방법으로는 불가능한 대형 및 천연색 표시의 가능성을 갖고 있을 뿐 아니라 소요에너지가 극히 적고 장기적 표시 및 선명도에서 우수한 특성을 지니고 있어서 큰 기대를 받고 있다.

빛을 차단시키는 산란효과가 우수하여 백색 안료용 재료로서 널리 사용되는 rutile 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]. Anatase 구조를 갖는 TiO_2 는 광활성도가 높기 때문에 트리클로로에틸렌(TCF), 페놀, 메탄가스 등을 광분해 시키는 시스템과 태양에너지 변환 시스템 등에서 광촉매로서 사용되고 있다. 그 외에도 TiO_2 는 넓은 화학적 안정성과 비화학양론 상영역 을 가지고 있어서 산소 분압에 따라 다른 전기적 특성을 보이기 때문에 습도센서 및 고온 산소센서로도 연구 및 적용되고 있다[4-5]. TiO_2 의 여러 응용 분야의 개발에 따라 TiO_2 를 출발 물질로 하는 titanate nanotube(TNT)에 관한 연구가 주목을 받고 있다. TNT는 CNT와 비슷한 구조를 가지고 있고, 전기화학적으로 안정한 물질이며, 속이 비어있는 튜브 형태의 특성을 가지고 있다[6]. 본 연구에서는 앞서 설명한 TNT를 전기변색에 응용하고 특성을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 Titanate nanotube(TNT)분말 합성

Titanate 나노분말 합성을 위해 10M NaOH 수용액 1,000 ml 에 P-25(Degussa CO.) 분말 10 g 을 혼합하여 교반한 후 Teflon 라이너가 장착된 STS-316 재질의 autoclave에 혼합된 수용액을 넣어 130 °C 의 온도에서 48시간 동안 수열합성 하였다. 강력한 염기성 수용액에서 합성되는 분말의 특성상 불순물인 Na^+ 이온의 제거를 위해 합성이 완료된 침전체는 증류수를 이용하여 용액의 pH가 7이 될 때까지 반복적으로 세척하였으며, 세척이 완료된 후에는 H^+ 이온과 Na^+ 이온의 자발적인 교환이 일어나도록 24시간 동안 이온교환을 하였다. 이온교환이 끝난 분말은 증류수를 이용하여 pH가 7이 될 때까지 또 다시 세척을 하였고, 15,000 rpm 에서 20분간 원심분리기를 이용하여 분리한 후 침전체를 동결건조하여 분말을 제조하였다.

2.2 코팅 용액 제조

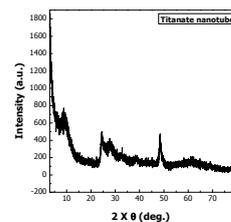
제조된 TNT 분말을 이용하여 전극 코팅용 용액을 제조하기 위해 TNT 분말 0.5 g 과 0.2 M TBAOH(tetrabutylammonium) 수용액을 상온에서 15시간 혼합하여 투명한 코팅 용액을 제조하였다. 전극 코팅 방법으로 LBL-SA method를 이용하기 위하여 positive charge를 갖는 PEI와 PDDA용액을 사용하였으며, 그 사이에 TNT를 코팅시키기 위한 방법으로서 제조된 용액의 zeta-potential 측정 결과 pH 5.5에서 pzc(point of zero charge)을 나타내었고, pH 9에서 -40 mV 이상의 최대값을 나타내었다.

2.3 Electrochromism Device(ECD) 박막 코팅

전극 코팅을 위한 여러 방법들 중에서 LBL-SA method를 이용하였으며, 이 process는 나노 입자를 포함하고 있는 박막을 만드는 유용한 기술이며, 수용액 안에서 상방되는 전하를 가진 재료들의 이온 흡착에 기초를 둘 수 있다. TNT 투명 전도성 film을 만들기 위해서 기판으로 FTO glass(F-doped SnO_2 -coated glass)를 사용하였다. 코팅 물질로는 PEI(polyethyleneimine)와 PDDA(polydiallyldimethylammonium) 그리고 제조된 TNT+TBAOH 용액을 사용하였다. 첫 번째 단계로, 0.2 M PEI 수용액에 20분 동안 기판을 침전시킨 후 증류수로 세척하였으며, 두 번째 단계로 제조된 TNT+TBAOH 수용액에 20분 동안 침전시킨 후 증류수로 세척하였다. 마지막 단계로 0.2 M PDDA 수용액에 첫 번째, 두 번째 단계와 동일한 방법으로 진행하였다. 두 번째와 마지막 단계를 반복하여 원하는 두께의 전극을 제조하였으며, 이러한 방법을 거친 박막은 [PEI/(TNT+TBAOH)_{n-1}/PDDA의 순으로 코팅되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Titanate nanotube(TNT)분말의 재료학적 분석

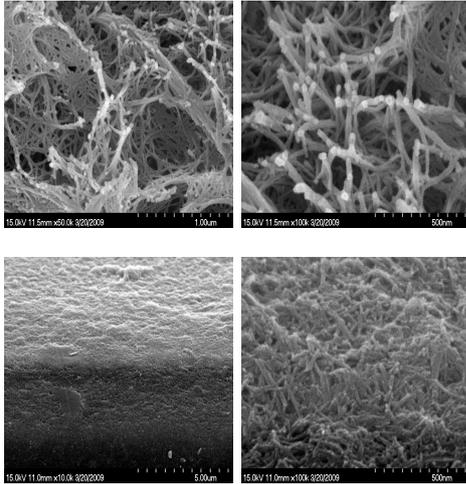


〈그림 1〉 Titanate nanotube(TNT)의 XRD 시험 결과

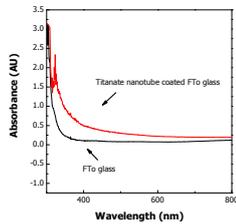
TNT 분말의 X-선 회절 시험 패턴은 JCPDS card로 확인한 결과, $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ 로 나타났으며, 층상구조로 밝혀졌다. TNT의 상은

$H_2Ti_3O_7$ (titanate), $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$, $H_xTi_{2-x}□_{x/4}O_4$ (lepidocrocite Titanate) 라는 논문들이 발표되고 있으나, 아직까지도 그 구조의 명확한 증명이 없는 상태이며, 또한 각각의 구조에 대한 reference가 존재하지 않고 제조된 물질의 구조들이 매우 비슷하기 때문에 구조적인 분석을 정확히 밝히기는 매우 어려운 상황이다. 그러한 이유는 TNT의 size가 매우 작은 나노 크기를 가지기 때문에 X-ray 등의 구조적 분석 시 Peak broadening 현상으로 인하여 정확한 구조적 분석의 어려움이 따른다.

주사전자현미경으로 TNT 분말의 이미지를 관찰한 결과, 직경 약 20 ~ 30 nm, 길이 약 500 ~ 600 nm 의 외경을 갖는 tube형태를 나타내었다. 또한 BET 측정결과 345.53 m^2/g 으로 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 분리면서 튜브를 형성한다고 알려져 있다.



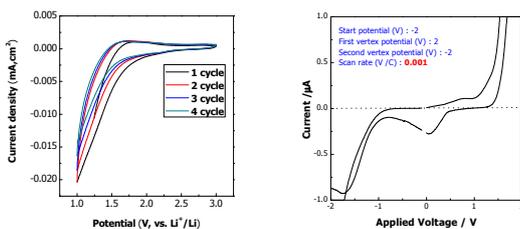
<그림 2> Titanate nanotube(TNT)와 코팅된 전극의 표면 이미지



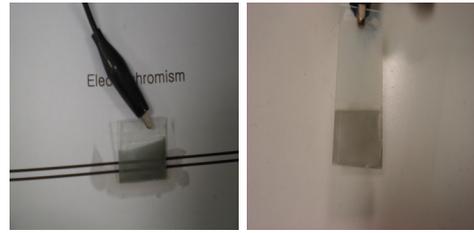
<그림 3> FTO glass와 TNT가 코팅된 전극의 UV-Vis 스펙트럼 광흡수도

UV-Vis spectra 흡광도 결과에서도 TNT를 코팅한 기판의 경우 그렇지 않은 기판보다 더욱 높은 흡광도를 나타냈다. 이전의 보고들에 의하면 proton의 삽입으로 인한 Ti^{3+} 로부터 음극의 극성이 나타난다고 알려져 있으며, Ti^{3+} band가 0.75 eV ~ 1.18 eV 사이에 위치하고 있으므로, 이것은 TiO_2 의 conduction band level 이하에 있다고 알려져 있다. 따라서 Ti^{3+} 를 포함하고 있는 TiO_2 는 가시광선의 넓은 영역을 흡수한다고 알려져 있다.

3.2 Titanate nanotube(TNT)분말의 전기화학적 분석



<그림 4> LiPF₆가 함유된 전해액을 사용한 전극(왼쪽)과 황산+증류수를 사용한 전극(오른쪽)의 cycle voltammety 결과



<그림 5> LiPF₆가 함유된 전해액을 사용한 전극(왼쪽)과 황산+증류수를 사용한 전극(오른쪽)의 전기변색 이미지

전기화학적 테스트를 위하여 2전극 시스템을 제작하여 평가하였다. 테스트를 위해 cycle voltammety(μ Autolab type III, MICRO Autolab)을 사용하였다. Working electrode는 TNT가 코팅된 박막을 사용하였으며, counter electrode는 Pt wire를 사용하였다. 전해액으로는 1 M LiPF₆가 함유된 ethylene carbonate(EC)/dimethyl carbonate(DMC) (1:1 volume, Merk)와 황산과 증류수를 혼합(1:9 volume)한 액체 전해액을 사용하여 비교 테스트 하였다.

전기변색 실험 중에서 전기화학적 반응에 의한 발색 방법 중 무기식(무기계 재료)는 액체 전해질과의 반응, 즉 전극배열, 기공도 및 반응 물질의 적절한 조합이 가장 큰 관건이다. 따라서 본 연구에서는 액체 전해질 중에서 LiPF₆가 함유된 액체 전해질과 황산+증류수를 혼합한 전해액을 ECD에 적용하여 비교분석 하였다.

Cut-off voltage를 -2.0 ~ 2.0 V 로 고정한 후 scan rate를 조절하면서 전기화학적 테스트를 시행한 결과 각각의 전해질에서 모두 가역적으로 순환됨을 알 수 있었다. 전기변색결과, LiPF₆의 경우 응답성(인가전압 -2 V 에서 약 3초 후에 발색이 나타남)이 가장 좋았으며 그림 5에서도 나타났듯이 육안상으로 관찰한 결과 발색 및 소색 특성이 가장 뚜렷하게 나타났다. 그러나 황산+증류수 액체 전해질의 경우 응답속도가 느리게 나타났다.

3. 결 론

환원발색재료인 TiO_2 로 수열합성법을 이용하여 tube형태인 Titanate nanotube(TNT)를 제조하였으며, TNT 분말을 이용하여 전기변색소자(ECD)를 구현하였다. 재료학적 분석을 통하여 TNT 분말의 특성을 관찰하였으며, 전기화학적 테스트를 실시하여 ECD의 가역적 반응과 산화환원전위를 관찰하였다.

제조된 Titanate nanotube 분말은 층상구조($H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$)로 밝혀졌으며, 주사전자현미경 관찰결과 tube 형태를 확인할 수 있었다. 전기변색소자(ECD)용 전극 코팅을 위하여 LBL-SA method를 이용하여 PEI/(TNT+TBAOH)_{n-1}/PDDA 순으로 제조되었다. 전기화학적 테스트를 시행하기 위하여 2전극 셀을 구현하였으며, 여러 종류의 전해질을 사용하여 실시하였다.

액체 전해질 중에서 LiPF₆와 황산+증류수를 비교 테스트한 결과 LiPF₆의 경우 응답성(인가전압 -2V, 약 3초 후에 발색)이 가장 좋았으며, 육안상 관찰결과 발색 및 소색 특성이 가장 좋게 나타났다. 반면 황산+증류수 액체 전해질의 경우 응답속도가 가장 느리게 나타났다. 이러한 결과는 전해질의 농도와 밀접한 관계로 추정되며, 제조된 전해질의 경우 농도가 짙어 양장 proton의 삽입이 TNT로 원활하지 않은 것으로 사료된다.

[참 고 문 헌]

- [1] S. A. Larson, J. L. Falconer, "Characterization of TiO_2 Photocatalysts used in tichloroethene oxidation", Appl. Catal. B - Environmental, 4, 325~342, 1994
- [2] P. V. Kamat, N. M. Dimitrijevic, "Colloidal Semiconductors as Photocatalysts for Solar Energy Conversion", Solar Energy, 44(2), 83~98, 1990
- [3] A. L. Micheli, "Fabrication and Performance Evaluatuin of a Titania Automotive Exhaust Gas Sensor", Am. Ceram. Soc. Bull., 54, 694~698, 1984
- [4] 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
- [5] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, F. Levy, " TiO_2 anatase thin films as gas sensors", Sensors and Actuatos B, 26-27, 71~75, 1995
- [6] 김동현, 최덕균, 김선재, 이경섭, "타이타네이트 나노튜브 기술 동향", 전기전자재료학회지, 20(6), 3~13, 2007