

광열 공액 고분자 박막의 응용

Applications of Photothermal Conjugated Polymer Films

김병관 | Byeongwan Kim

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
E-mail: bg_kim@cnu.ac.kr

1. 서론

광열 재료(photothermal material, PTM)는 물질이 빛과 상호작용하며 나타나는 현상 중 하나인 흡수(absorption)를 이용하여 흡수되는 특정 파장의 빛에너지를 열에너지로 변환하는 독특한 현상을 보이며, 광열 효과(photothermal effect, PTE)로 그 특성을 설명할 수 있다.¹ 이 흥미로운 현상에 대한 다양한 금속(Au, Ag, Pd) 나노소재, 합금(FePt) 나노소재, 반도체(copper chalcogenides) 나노소재, 전이금속 산화물(WO₃, Fe₃O₄), 탄소 나노소재(CNT, graphene, graphene oxide, carbon dot), 전도성 고분자, 유기 공액 분자, 양자점, 이차원 소재(MXene), 구조체(MOF, COF), 흑린, 프리시안 블루 및 이들의 복합소재가 활발히 개발되고 있고, 다학제간 연구와 함께 광열 치료(photothermal therapy, PTT) 및 광열(photothermal, PT)/광음향(photoacoustic, PA) 이미징, 약물 전달, 박테리아 억제, PCR, 세포시트 엔지니어링, 태양광 깨끗한 물 수확, 액추에이터, 빛 감지기, 촉매, 구조색 프린팅 등의 광범위한 응용으로 활용되고 있다.^{2,3} 이러한 응용은 주로 열 발생이 필요한 소재의 특정 부분만 표적으로 온도를 높일 수 있는 빛의 직진성을 이용하며 특정 파장의 빛을 흡수하는 소재의 특성을 활용한다. 생물의학 분야에서 광열 치료제로서 가장 활발히 연구개발되고 있는데 광열 나노소재를 항체와 같은 하전된 단백질/고분자로 코팅하여 생체 내에서 특정 암세포나 종양을 표적하고 생체 투과 파장 영역 대인 근적외선(near-infrared I and II)을 원격으로 쬐이면 표적 세포의 온도를 올려 사멸시킨다.⁴ 기존의 절제 수술이나 방사선 치료법과 비교하여 낮은 침습성, 낮은 독성, 국소부위 선택성, 적은 수술 부작용, 정상 조직의 손상 최소화 등의 장점이 있다. 그리고 물 부족 국가의 친환경적인 담수 공급을 위해 광열막의 태양광-물 증발 효율을 높이는 수처리 기술 및 증류 시스템 구축의 연구개발도 진행되고 있다.⁵ 또한 레이저의 원격 조사를 이용한 광구동 바이모프 소프트 액추에이터는 자유로운 소프트 로봇공학 분야에서 초고감도, 정교한 제어성, 프로그래밍성의 장점으로 꾸준히 연구되고 있다.⁶ 본 총설에서는 다양한 광열 나노소재 중 최신 공액 고분자 박막 소재의 구조와 광열 효과에 대해 소개하고 소프트 액추에이터, 광열전 센서, 능동형 제빙 등의 응용에 대해서 살펴보려고 한다.

2. 본론

2.1 공액 고분자의 광열 전환 메커니즘

광열 현상은 크게 두 단계로 발생한다(그림 1).¹⁻⁴ 먼저 빛에너지(전자기파)가 광열 소재에 흡수되고 흡수된

Author



김병관

2010 연세대학교 화학생명공학과 (학사)
2015 연세대학교 화학생명공학과 (박사)
2018-2019 Sorbonne Université (Post-Doc.)
2023-현재 충남대학교 응용화학공학과 조교수

에너지가 부분적으로 또는 대부분 열에너지로 전환된다. 금속 나노 소재들은 전자기파에 의해 표면의 전자가 일관되게 진동하고 재분배되는 국부적인 플라즈몬 현상에 의해 광열 효과를 얻을 수 있다(수명 시간 $\tau=1-100$ fs). 이에 다르게 광열 공액 분자 소재나 금속 산화물 등은 밴드갭 이상의 빛에너지를 흡수하여 전자-정공쌍의 형성 및 비방사 이완(non-radiative relaxation) 과정(수명 시간 $\tau=0.1-1$ ps)을 거치거나 분자의 열진동(thermal vibration)에 의한 격자 이완(수명 시간 $\tau=0.1-10$ ns)으로 열에너지를 발생시킨다. 이렇게 국부적으로 생성된 열에너지는 포논 전달을 통해 따뜻한 부분에서 찬 부분으로 소재 주변으로 퍼진다. 보통 광열 공액 분자 소재는 전자의 $\pi-\pi^*$ 궤도 전이가 쉽게 촉진되고 가시광부터 근적외선 영역까지의 넓은 광 흡수가 가능하여 새롭게 떠오른 광열 소재이다. 광열 전환 효율(photothermal conversion efficiency)을 높이려면 방사 이완(radiative relaxation) 과정을 통한 형광 등으로의 에너지 전환 과정을 최소화하고 구조 제어를 이용한 좁은 밴드갭과 촘촘한 에너지 밴드 구성이 중요하다.

2.2 광열 공액 고분자 박막의 종류와 다양한 광열 응용

공액 고분자(conjugated polymer)는 인접한 sp^2 -혼성화된 탄소 원자의 긴 π -공액 골격을 가진 중합체로 가시광선부터 근적외선 영역에서 높은 빛 에너지 흡수를 가진다. 대표적으로 thiophene, aniline, pyrrole, dopamine, diketopyrrolopyrrole 구조 등이 광열 공액 고분자의 단량체로 연구되었고, 이러한 고분자들을 입자나 벌크 형태로 제조한 다음 기능성 단분자나 고분자로 감싸 생물의학, 화공, 신소재, 고분자 응용에서 활용되었다. 또한, 구조 제어도 간편하기 때문에 흡수 스펙트럼을 넓히기 위한 전략으로 산화 도핑, 전자주개-받개(electron donor-acceptor, D-A)의 공중합, 다양한 소재(탄소, 금속, 금속 산화물)와의 복합화 등의 연구가 진행되었다.⁷ 하지만

입자나 벌크 형태에서는 보통 낮은 광열 효율을 보이는데 이는 공액 고분자의 사슬 간 배열과 간격, 정렬도와 도핑 레벨 등 분자 수준에서의 조절이 쉽지 않기 때문이다.

공액 고분자를 박막 형태로 제조했을 때 p-형 도핑 과정으로 에너지 레벨과 캐리어 이동도 등 광열 효과에 직접적으로 영향을 미치는 성질을 조절하기 용이하다. 본 연구팀에서는 용액 공정으로 다양한 기판에 중합과 코팅을 동시에 진행하여 PEDOT 박막을 제조하였다(그림 2).⁸ 박막 제조 시에는 용액 조성 조건(온도, 시간)을 조절하였고 제조 후에는 전기화학적 전압을 조절하여 변화를 주었다. 특히 삼중블록 공중합체의 자가 배열 특성을 활용하여 이로부터 공액 고분자의 $\pi-\pi$ 분자간 배열과 정렬도, 도핑 레벨의 변화에 따른 광열 효과를 조사하였다. 도핑 레벨이 증가할수록 근적외선 영역의 흡광 특성이 높아졌고, 광열 전환 효율을 최대로 얻을 수 있는 전기전도도나 캐리어 이동도 값을 얻었다. 최적화된 도핑 상태로 조절된 180 nm 두께의 PEDOT 박막은 0.19 W 파워의 808 nm 레이저를 조사할 때 100 K 이상의 중심온도 증가를 보였다. 1,064 nm 레이저 조건에서는 0.247 S cm^{-1} 의 전기전도도 샘플이 93%의 최대 광열 전환 효율을 보였다. 특징적으로 광열 전환 효율은 PEDOT 박막의 캐리어 이동도 로그값과 선형적인 상관관계를 보였다. 따라서 공액 고분자의 정렬도와 도핑 레벨 등을 최적화가 광열 효과에 직접적으로 영향을 미친다는 결론을 얻었다. 최적화된 PEDOT 박막은 광열전 센서로 제작하였고 바이어스가 없는 조건에서 $2.07 \times 10^{-2} \text{ V W}^{-1}$ 의 높은 감도를 보였다.

중국인민대학의 Y. Wang 교수팀은 NIR-II 영역의 흡광 특성을 보이는 좁은 밴드갭의 TBDOPV-DT 고분자를 합성 하였고, 4-octadecyldocosyl 가지 사슬을 도입하여 범용적인 용매에 녹인 다음 스피코팅으로 박막화하였다(그림 3).⁹ 13 nm 두께의 박막은 1,093 nm에서 강한 $\pi-\pi^*$ 전이/흡수를 가져 1,064 nm 레이저 조건에서 50.5%의 광열 전환 효율을 보였고,

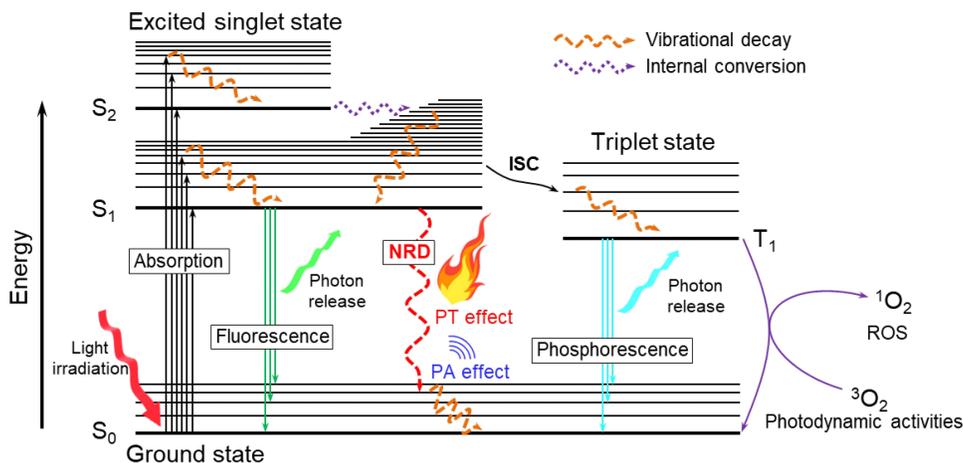


그림 1. 광열 효과를 포함한 공액 소재의 광물리적 과정을 설명하는 Jablonski 다이어그램.³

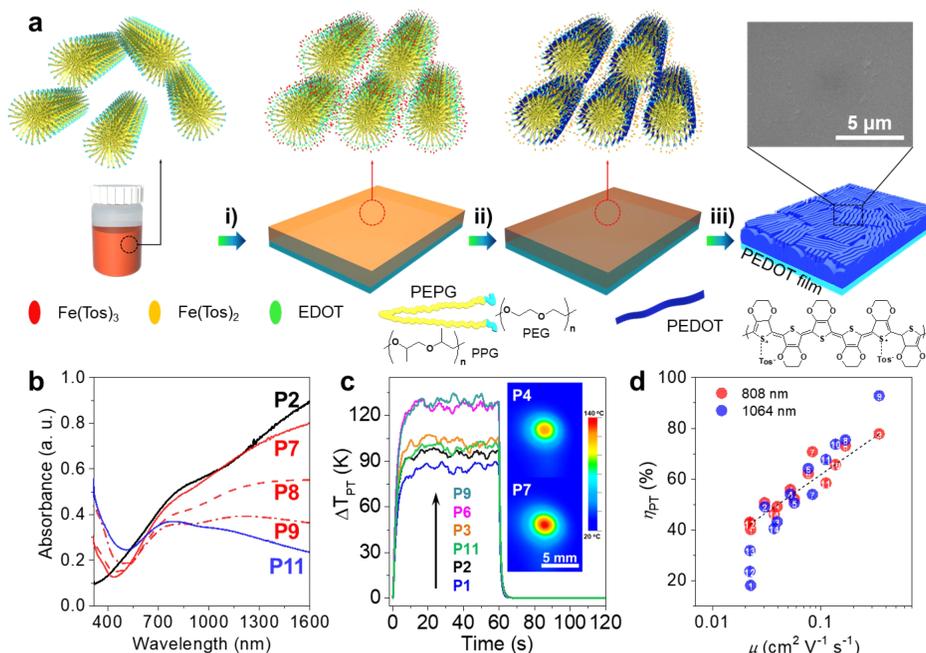


그림 2. (a) 고결정성 PEDOT 박막의 용액 공정 모식도, (b) 흡광 스펙트럼, (c) 광열 효과, (d) 광열 전환 효율캐리어 이동도 비교.^{3,8}

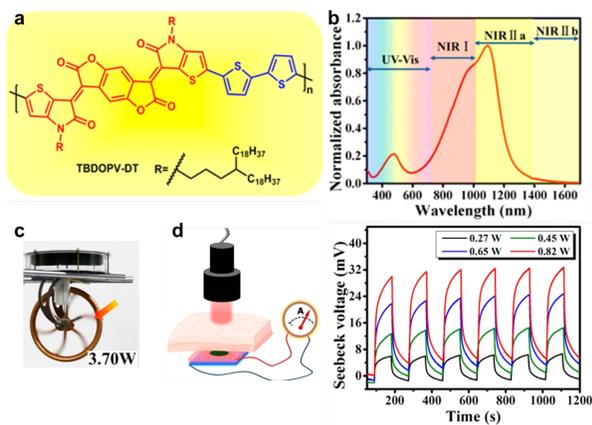


그림 3. (a) TBDOPV-DT의 화학구조, (b) UV-vis-NIR 스펙트럼, (c) 스티어링 엔진의 실시간 회전, (d) 돼지 피부를 투과하는 광열전 소자 모식도와 그래프.⁹

0.82 W 파워로 고분자 박막과 펠티에 모듈 복합소자를 돼지 피부 아래 삽입하여 29.7 mV의 높은 제벡 전압을 얻었다. 또한, 광열-기계식 변환기 복합소자에서는 3.7 W 파워 조건에서 118 rpm의 엔진 터빈 회전 속도를 얻었다.

도쿄공업대학의 H. Matsumoto 교수팀은 n-형 TzQI-TDPP와 p-형 PTII 초저 밴드갭(0.60 eV와 0.66 eV) 공중합체를 합성하였다(그림 4).¹⁰ 각 고분자 박막은 1,697 nm와 1,369 nm의 NIR-II 영역의 흡광 특성을 보였고, 1,700 nm 레이저를 쬐었을 때 30.9%와 25.1%의 광열 전환 효율을 보였다. 이는 긴 공액 그룹과 효과적인 D-A 구조를 연결하여 NIR-II 영역으로의 흡수와 소광 계수를 증가시키도록 설계된

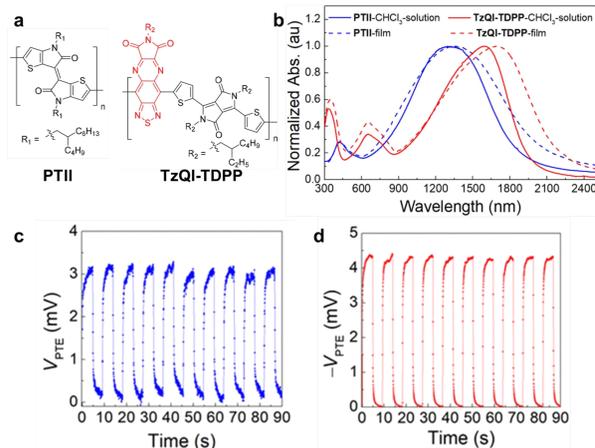


그림 4. (a) PTII와 TzQI-TDPP의 화학구조, (b) UV-vis-NIR 스펙트럼, (c) PTII 박막의 광열전 센싱, (d) TzQI-TDPP 박막의 광열전 센싱.¹⁰

결과이다. π-공액 사슬의 높은 동일 평면성도 밴드갭을 줄이는데 효과적이고 특히 LUMO가 전자받개 TzQI에 위치하여 뚜렷한 분자 내 전하 이동이 에너지 갭을 감소시켰다. 이 고분자 박막은 열전 효과도 보여 p/n-형 광열전 소자로 응용되어 on/off 사이클에서 5 s 내외의 짧은 반응 속도를 보였다.

도쿄공업대학의 T. Michinobu 교수팀은 vinylene으로 연결된 9:1 비율의 naphthalenediimide(NDI)-thiadiazolo-benzotriazole(TBZ) 고분자를 합성하였고, 박막은 ~900 nm 파장까지의 흡광 특성을 보였다(그림 5a,b).¹¹ 이 고분자 박막은 1 Sun 조건에서 72.4%의 높은 물방울 증발 효율을

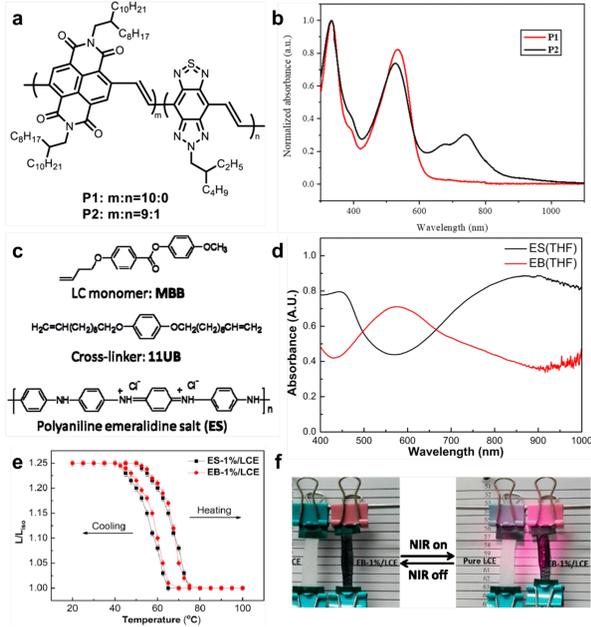


그림 5. (a) NDI-TBZ 고분자의 화학구조, (b) UV-vis-NIR 스펙트럼,¹¹ (c) 폴리아닐린과 액정고분자의 화학구조, (d) 복합 박막의 UV-vis-NIR 스펙트럼, (e) 복합 박막의 길이 방향 변형 비교, (f) NIR 레이저 조사 전후 길이 비교.¹²

보였다.

중국 남동대학교의 H. Yang 교수팀은 단축 정렬 폴리아닐린과 액정고분자를 섞은 복합 박막을 제조하였고 폴리아닐린의 산화상태에 따른 흡광 스펙트럼과 광열 효과를 분석하였다 (그림 5c-f).¹² 1%의 에메랄딘 염이 섞인 액정 박막은 NIR-I 영역에서 큰 흡광을 보였고 808 nm 레이저를 쬐었을 때, 120 °C 이상까지 온도가 상승했다. 액정 박막이 52-75 °C의 온도 범위에서 가역적으로 점차 열 수축하는 특성을 이용하여 레이저를 쬐었을 때 11.30 g의 물체를 박막 길이의 15%가량 들어올리는 결과를 얻었다.

연세대학교 이상영 교수팀은 전극을 PEDOT:PSS-MWNT 패턴 전극을 액정고분자 박막 위에 코팅하고 고체전해질 층을 덮어 열반응성 슈퍼커패시터를 제작하였다(그림 6).¹³ 맞춤형 인쇄 공정을 통해 제조된 소자는 전극의 광열 효과를 이용하여 적외선의 반복적인 조사로 와이어 크롤링을 통해 모형 물체를 운반하는 동시에 내부에 저장된 전기 에너지를 전달하여 소프트 로봇 전원으로로서의 활용성을 보였다.

UC 산타바바라의 J. R. Alaniz 교수팀은 D-A Stenhouse adduct(DASA) 구조에 maleimide를 붙이고 NBD-PHMA

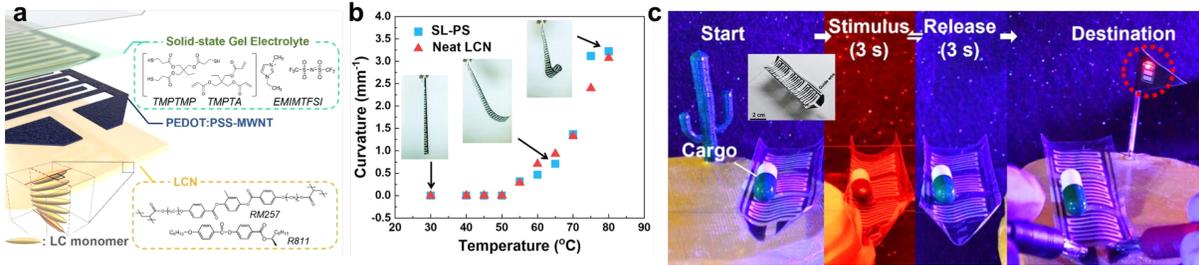


그림 6. (a) PEDOT:PSS-MWNT 패턴 전극과 액정고분자로 이루어진 슈퍼커패시터, (b) 열변형에 의한 곡률 변화, (c) 와이어 크롤링을 이용한 모형 물체의 운반.¹³

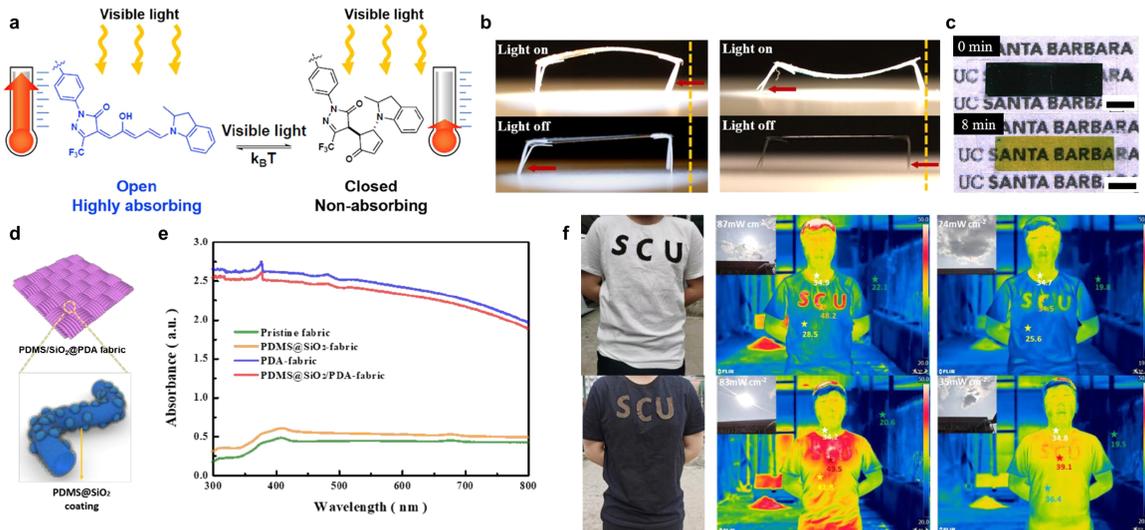


그림 7. (a) DASA의 열린 구조와 닫힌 구조의 광변환, (b) 볼록/오목 굽힘 동작 크롤링, (c) 광변색 박막 이미지,¹⁴ (d) 초소수성 코팅된 폴리도파민 직물, (e) UV-vis-NIR 스펙트럼, (f) 외부환경에서 웨어러블 초소수성 직물의 발수성 시험 이미지.¹⁵

고분자에 딜스-알더 클릭 반응으로 10 mol%로 연결하였고 폴리이미드 박막에 코팅하여 이중층 구조를 만들었다(그림 7a-c).¹⁴ 648 nm의 가시광 흡광/광열 특성을 이용하여 할로젠 램프로 빛조사를 했을 때 볼록/오목 굽힘 동작 크롤링을 보였다. 특징적으로 DASA가 8분의 조사 시간 후에 닫힌 구조로 변환되어 어두운 녹색에서 투명한 노랑색으로 박막색이 변화하는 광변색성을 보였다.

중국 쓰촨대학의 H Wu 교수팀은 면직물에 용액 공정으로 폴리도파민을 형성시키고 PDMS@SiO₂ 층을 코팅하여 초소수성 박막을 만들었다(그림 7d-f).¹⁵ 이 넓은 영역의 광흡수 박막은 초소수성 광열 특성을 활용하여 자가세척 및 체온 관리 의복으로의 활용 가능성을 보였고, 결빙 방지/제빙 응용 분야에도 적용되었다. 또한 자외선 차폐 특성을 보여 다양한 응용 가능성을 보였다.

3. 결론

공액 고분자의 구조 설계로부터 근적외선 영역의 흡광 특성 향상과 사슬 정렬도 향상을 통한 광열 전환 효율 증가 전략에 대해 소개하고, 광열 공액 고분자 박막을 활용한 소프트 액추에이터, 광열전 센서, 능동형 제빙 등의 최신 응용에 대해 소개했다. 광열 공액 고분자 박막 소재는 학술적/산업적인 응용 가능성에 비해 아직까지 실제 적용된 분야가 적어 다양한 원격 나노열원으로서 활용이 가능할 것으로 기대된다. 또한 높은 광열 전환 효율을 보이는 박막을 대면적, 대량으로 제조하려면 공액 고분자의 분자 구조-분자 배열-박막까지 이어지는 정밀한 조절이 필요하여 기초 및 응용 연구가 필요할 것이다. 이로부터 다기능성 미래 광열 박막 소자를 제작하고 스마트 소재로서 다양한 학문/응용 분야에 적용될 것으로 기대한다.

감사의 글

본 총설은 2024년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의

지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업 (2021RIS-004)의 결과입니다.

참고문헌

1. X. Cui, Q. Ruan, X. Zhuo, X. Xia, J. Hu, R. Fu, Y. Li, J. Wang, and H Xu, *Chem. Rev.*, **123**, 6891 (2023).
2. X. Huang, S. Neretina, and M. A El-Sayed, *Adv. Mater.*, **21**, 4880 (2009).
3. H. J. Kim, B. Kim, Y. Auh, and E. Kim, *Adv. Mater.*, **33**, 2005940 (2021).
4. R.-L. Ge, P.-N. Yan, Y. Liu, Z.-S. Li, S.-Q. Shen, and Y. Yu, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2301138 (2023).
5. N. S. Fuzil, N. H. Othman, N. H. Alias, F. Marpani, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, W. J. Lau, K. Li, T. D. Kusworo, I. Ichinose, and M. M. A. Shirazi, *Desalination*, **517**, 115259 (2021).
6. Y. Chen, J. Yang, X. Zhang, Y. Feng, H. Zeng, L. Wang, and W. Feng, *Mater. Horiz.*, **8**, 728 (2021).
7. Y. Shi, M. Liu, F. Deng, G. Zeng, Q. Wan, X. Zhang, and Y. Wei, *J. Mater. Chem. B*, **5**, 194 (2017).
8. B. Kim, M. Han, and E. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 2066 (2019).
9. Y. Cao, J.-H. Dou, N.-j. Zhao, S. Zhang, Y.-Q. Zheng, J.-P. Zhang, J.-Y. Wang, J. Pei, and Y. Wang, *Chem. Mater.*, **29**, 718 (2017).
10. T. Hasegawa, M. Ashizawa, Y. Hayashi, S. Kawauchi, H. Masunaga, T. Hikima, T. Manaka, and H. Matsumoto, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **1**, 542 (2019).
11. M. Wang, C.-Y. Lin, Y. Sagara, and T. Michinobu, *ACS Mater. Au*, **4**, 82 (2024).
12. W. Liu, L.-X. Guo, B.-P. Lin, X.-Q. Zhang, Y. Sun, and H. Yang, *Macromolecules*, **49**, 4023 (2016).
13. K.-H. Lee, J. Jeon, W. Cho, S.-W. Kim, H. Moon, J. J. Wie, and S.-Y. Lee, *Mater. Today*, **55**, 56 (2022).
14. J. Lee, M. M. Sroda, Y. Kwon, S. El-Arid, S. Seshadri, L. F. Gockowski, E. W. Hawkes, M. T. Valentine, and J. R. de Alaniz, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 54075 (2020).
15. Z. Zhao, Q. Zhang, X. Song, J. Chen, Y. Ding, H. Wu, and S. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 3522 (2023).