

## 디이모늄 염료의 근적외선 흡수 특성과 광열 변환 효과를 이용한 스마트 텍스타일 연구

박지민 · 최예원 · 장웨이 · 박종승<sup>†</sup>

부산대학교 응용화학공학부

### Near-Infrared Absorption and Photothermal Conversion Effect of Diammonium Dyes for Smart Textile Applications

Ji Min Park, Ye Won Choi, Wei Zhang, and Jong S. Park<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**Abstract:** This study synthesized dihexylated diammonium (HDI) dyes incorporating various anions and investigated their effects on the near-infrared (NIR) absorption spectral properties. The anions used for HDI were tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), bis(trifluorosulfonyl)imide ( $\text{TFSI}^-$ ), and tetrakis(pentafluorophenyl)borate ( $\text{TPFB}^-$ ). These HDI dyes exhibited negative solvatochromism, shifting absorption to shorter wavelengths in polar solvents. In non-polar solvents, molar extinction coefficients varied with anion size and electronegativity, increasing in the order  $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{TFSI}^- < \text{TPFB}^-$ . In addition, coated fabric samples were prepared to assess the photothermal effect of the TPFB-based HDI dye. When exposed to a 1064 nm laser ( $1 \text{ W/cm}^2$ ), surface temperature surged to  $220^\circ\text{C}$  within 3 s, even causing carbonization. These results demonstrate that anion selection significantly influences HDI dye's optical properties and enables superior NIR photothermal conversion. With low visible-light absorption and high NIR absorption, the HDI dye holds promise for smart textile applications.

<sup>†</sup>Corresponding Author: Jong S. Park  
E-mail: jongpark@pusan.ac.kr

Received February 19, 2025

Revised March 28, 2025

Accepted April 22, 2025

© 2025 The Korean Fiber Society

**Keywords:** solvatochromism, NIR absorption, diimmonium dye, photothermal conversion, smart textile

## 1. 서 론

Solvatochromism은 용매의 극성에 따라 분자의 흡수 스펙트럼이 변화하는 현상으로, 최대 흡광 파장, 흡수 형상, 투과된 빛 강도 등이 달라질 수 있다[1]. 일반적으로 분자의 들뜬 상태 쌍극자가 증가하면, 극성 용매가 들뜬 상태를 안정화시켜 바닥 상태와의 에너지 차이를 줄이면서 흡수 스펙트럼이 장파장 쪽으로 이동하는 positive solvatochromism (red shift)이 나타난다. 이는 주로  $\pi-\pi^*$  전이가 일어나는 분자에서 관찰된다. 반면, 들뜬 상태 쌍극자가 감소하는 경우, 극성 용매가 바닥 상태를 더 안정화시켜 에너지 갭이 증가함에 따라 흡수 스펙트럼이 단파장 쪽으로 이동하는 negative solvatochromism (blue shift)이 발생하며, 이는  $n-\pi^*$  전이가

일어나는 분자에서 자주 관찰된다[2]. 이러한 solvatochromism 특성은 용매와의 상호작용을 이해하고, 적절한 용매 선택을 통한 분자의 용해도 예측에 유용하게 활용될 수 있다.

근적외선(near-infrared, NIR) 흡수 유기 분자는 가시광선 영역에서는 투명하지만, 열을 발생시키는 NIR 광을 선택적으로 흡수하는 특성을 지니며, 이를 활용하여 스마트 윈도우, 광학 필터, 광열 치료(photothermal therapy) 등 다양한 응용 분야에서 사용되고 있다[3–6]. 특히, 디이모늄(diimmonium) 염료는 850–1200 nm 영역에서 강한 NIR 흡수를 보이며, 다른 NIR 염료보다 우수한 성능을 바탕으로 디스플레이용 NIR 차단 필름 등에 널리 활용되고 있다. 선행 연구에 따르면, 디이모늄 염료의 NIR 흡수 특성과 solvatochromism은 음이온의 크기와 종류에 의해 크게 영향을 받을 수 있음이

보고되었다[7,8].

디이모늄 염료는 두 개의 동일한 발색단(chromophore)이 한 분자 내에서 결합된 구조를 가지며, 들뜬 상태에서 분자 내부의 전하 공명(charge resonance)과 엑시톤(exciton) 상호작용에 의해 장파장 흡수 밴드가 분할되는 특징을 나타낸다[9,10]. 특히, 디이모늄 염료의 장파장 흡수 특성은 라디칼이 화학 결합을 통해 dimer를 형성하는 것과 관련이 있으며, 전자와 정공 사이의 상호작용인 프렌켈 엑시톤(Frenkel exciton)은 전하 운반자(charge carrier)를 생성하며, 그 해리(dissociation) 특성은 결정 구조 내의 이온의 종류에 따라 달라질 수 있다[11-14].

광열 변환 효과(photothermal conversion effect)는 빛 에너지를 열로 변환하는 현상으로, 바이오·의료·에너지 소재 등 다양한 분야에서 폭넓게 응용되고 있다[15]. 특히, 780-1400 nm의 NIR 영역은 높은 물질 투과도를 가지며 태양 광 등 자연광에도 포함되어 있어 광열 응용에 적합하다. 현재 광열 변환 재료로는 금 나노입자, 탄소 나노튜브 등의 무기 나노소재뿐만 아니라 유기 염료 및 고분자 소재도 연구되고 있다. 무기 나노소재는 높은 광흡수율과 안정성을 가지지만, 가시광선에서 색이 짙고 생분해가 어렵다는 단점이 있다[16,17]. 반면, 유기 소재는 무색 또는 투명한 상태에서 특정 NIR 파장만 선택적으로 흡수하여 열을 발생시킬 수 있어, 옷감이나 코팅 재료로 적용 시 외관에 영향을 최소화할 수 있는 장점이 있다[18].

이러한 배경을 바탕으로, 본 연구에서는 N,N'-(cyclohexa-2,5-diene-1,4-diylidene)bis(4-(dihexylamino)-N-(4-(dihexylamino)phenyl)benzenaminium) (이하 HDI) 염료의 NIR 흡수 및 solvatochromism 특성이 tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), bis(trifluorosulfonyl)imide (TFSI $^-$ ), tetrakis(pentafluorophenyl)borate(TPFB $^-$ ) 등 음이온의 종류에 따라 어떻게 변화하는지를 조사하였다. 또한, 네가지 음이온 중 가장 우수한 NIR 흡수 성능을 보이는 HDI 염료를 활용하여 광열변환 특성을 확인하고 스마트 텍스타일로의 활용 방안을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

p-Phenylenediamine, p-Nitrochlorobenzene, potassium carbonate, copper powder, sodium sulfide, n-hexylbromide, magnesium sulfate 등의 시약은 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용하였으며, 용매로 사용된 acetonitrile, dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), N,N-dimethylformamide (DMF), methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), toluene 등은 별도의 정제없이 시중 시약을 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 코팅된 섬유는 시중에서 구입한 폴리에스터-면 혼방(65:35) 흰색 섬유를 활용하였다. 흡수 스펙

트럼 측정은 UV-Vis-NIR 분광광도계(Shimadzu UV-1800)를 이용하였으며, 광열 변환 특성은 ADR-1805 장비를 사용하여 1064 nm 레이저로 측정하였다. 또한, TP100 파워 미터를 이용해 레이저 광 세기를 조절하였으며, 열화상 카메라(FL-IR E5)를 사용하여 온도 변화를 모니터링하였다.

### 2.2. N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-Tetrakis(4-nitrophenyl)-1,4-benzenediamine 합성

1.08 g (0.01 mol)의 p-phenylenediamine, 9.46 g (0.06 mol)의 p-nitrochlorobenzene, 3.31 g (0.024 mol)의 무수 potassium carbonate, 0.2 g의 copper powder를 25 ml의 DMF에 넣고 170 °C에서 4일간 교반하였다. 반응이 완료된 후, 용액을 상온까지 냉각시키고, DMF, 물, 아세톤을 각각 20 ml씩 3회 반복하여 세척한 후 건조하여 갈색 고체를 얻었다 (수득률 60%). <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.18 (d, 8H), 7.52 (d, 8H), 7.17 (m, 4H).

### 2.3. N,N'-(1,4-phenylene)bis(N-(4-aminophenyl)benzene-1,4-diamine) 합성

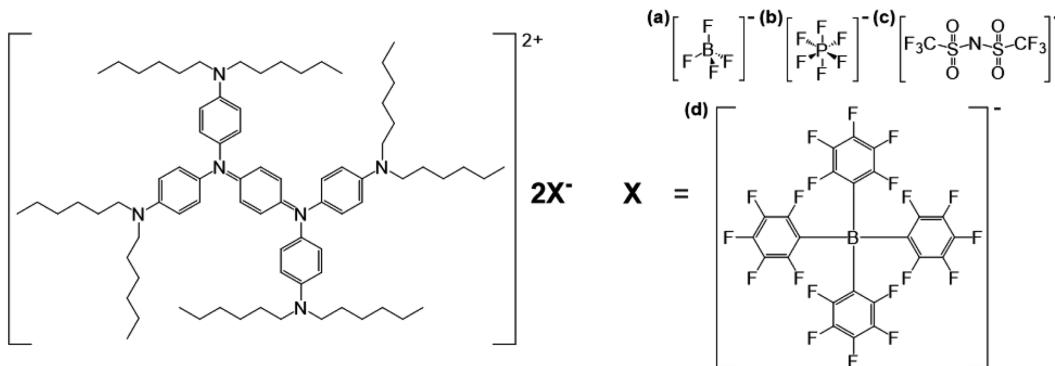
3 g (0.005 mol)의 tetrakis(4-nitrophenyl)-1,4-benzenediamine과 9.8 g(0.05 mol)의 sodium sulfide pentahydrate를 60 ml의 DMF에 넣고 60 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 용액을 냉각시키고 차가운 물에 침전시킨 뒤 여과하였다. 이후, 물로 여러 번 세척한 후 건조하여 최종 생성물을 얻었다(수득률 60%). <sup>1</sup>H-NMR(600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.03(s, 4H), 6.88(d, 8H), 6.54(d, 8H), 3.54(s, 4H).

### 2.4. HDI 합성

0.473 g(0.001 mol)의 N,N'-(1,4-phenylene)bis(N-(4-aminophenyl)benzene-1,4-diamine을 2.5 ml의 DMF에 넣어 잘 섞이게 한 후, 1.382 g(0.01 mol)의 potassium carbonate와 1.678 ml (0.012 mol)의 n-hexyl bromide를 투입하고, 120 °C에서 1일 동안 교반하였다. 반응 후 상온까지 냉각시키고, 물과 ethyl acetate를 이용해 유기층을 추출한 뒤 감압 증류를 수행하였다. 얻어진 붉은색의 오일은 컬럼 크로마토그래피(ethyl acetate:hexane=1:9)로 정제하여 HDI 염료를 수득하였다. (수득률 35%). <sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, toluene-d8, ppm): 6.51-7.15 (aromatic -CH), broad multiples), 0.8-3.0 (hexyl -CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, broad multiples). (LC-MS m/z: Calculated 1144.99, Found 1145.9920).

### 2.5. HDI 대이온 치환

HDI와 대이온인  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , TFSI $^-$ , 그리고 acetonitrile을 1:3:20의 몰 비율로 혼합한 후 60 °C에서 3시간 동안 교반한다. 이후, Celite 여과를 통해 은(Ag) 염(salts)을 제거한 다음 여과액에 물을 추가하여 침전물을 얻고 건조시켜, 치환된 대이온을 가지는 HDI를 얻는다. 한편, TPFB $^-$ 가 대이



**Figure 1.** Chemical structures of HDI dyes with (a)  $\text{BF}_4^-$ , (b)  $\text{PF}_6^-$ , (c)  $\text{TFSI}^-$ , and (d)  $\text{TPFB}^-$  as counter anions.

온인 HDI와 potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, ethyl acetate를 1:3:20의 몰 비율로 혼합한 후 60 °C에서 3시간 동안 교반한다. 반응 후, 감압 증류를 진행하고, toluene과 hexane 혼합 용액(toluene:hexane = 2:8)을 투입하여 potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borate를 침전시킨 후 여과한다. 여과액은 toluene과 hexane 혼합 용액으로 한 번 더 침전시켜 남은 potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borate를 제거한다. 그 후, 여과액을 감압 증류하여 건조시킨 후  $\text{TPFB}^-$ 가 대이온인 HDI를 얻는다(Figure 1).

## 2.6. 광열 변환 측정

Toluene 1 ml에 PMMA 50 mg을 투입한 후 60 °C에서 교반하여 고르게 용해시켰다. 그 후 [HDI][TPFB] 10 mg과 20 mg(4 mM, 8 mM)을 각각 투입하여 추가로 용해시켜 코팅 용액을 준비하였다. 2.5 cm×2.5 cm 크기의 유리 슬라이드 기판에 코팅 용액 0.3 ml를 떨어뜨리고, 3000 rpm에서 20초 동안 spin coating을 한 후 90 °C 오븐에서 건조하여 광열 변환 필름을 준비하였다. 그 후 1064 nm 레이저를 15 cm 거리에서 필름의 중심을 향해 5.10 W/cm<sup>2</sup>의 빛을 수직으로 조사하였다. 온도 변화는 열 화상 카메라로 확인하고 광열 변환 효율을 계산하였다.

광열변환 효율의 계산 - 광열변환 효율의 계산은 이전에 연구된 방법을 따라 아래의 수식을 통해 계산하였다[19,20].

$$\eta = \frac{hS(T_{max} - T_{env}) - Q_{dis}}{I(1 - 10^{-A})} \quad (1)$$

$$hS = \frac{\sum m_i C_{p,i}}{\tau_s} \quad (2)$$

$$\tau_s = \frac{t}{\ln(\theta)} \quad (3)$$

$$\theta = \frac{T - T_{env}}{T_{max} - T_{env}} \quad (4)$$

상기 수식 (1)의  $\eta$ 는 조사하는 레이저 에너지의 빛 에너지로부터 열 에너지로의 변화 효율,  $h$ 는 열전달 계수,  $S$ 는 시료에 빛이 조사된 면적,  $T_{max}$ 는 최대 온도,  $T_{env}$ 는 주변 온도,  $Q_{dis}$ 는 염료를 제외한 고분자 매트릭스만으로 인한 손실된 열량,  $I$ 는 광 출력,  $A$ 는 필름의 흡수도를 뜻한다. 수식 (2)에서  $m$ 은 질량,  $i$ 는 물질의 종류,  $C_p$ 는 열용량,  $\tau_s$ 는 완화 시간 상수를 의미한다. 또한, 수식 (3)의  $t$ 는 냉각 측정 시간,  $\theta$ 는 온도차에 관한 값을 나타낸다.

PMMA(Mw 120,000) 250 mg을 toluene 5 ml에 투입한 후 60 °C 이상에서 교반하여 용해시킨 뒤, [HDI][TPFB] 5 mg과 50 mg (0.4 mM, 4 mM)을 각각 추가하여 서로 다른 농도의 코팅 용액을 준비하였다. Spray gun을 사용하여 코팅 용액을 폴리에스터-면 혼합(65:35) 직물에 분사하였다. 이후, 코팅 섬유에 1064 nm 레이저를 15 cm 거리에서 필름의 중심을 향해 1 W/cm<sup>2</sup>의 빛을 수직으로 조사하였다. 온도 변화는 열 화상 카메라로 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

서로 다른 음이온( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{TPFB}^-$ )을 가지는 HDI 염료의 NIR 흡수 스펙트럼을 극성이 다른 여러 용매( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , toluene)에서 측정하였다. 각 용매의 유전상수와 쌍극자 모멘트는 Table 1에 기재하였으며  $\text{DMF} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{toluene}$  순으로 극성이 높다[21]. 다양한 용매에서의 HDI 염료의 최대 흡수 파장( $\lambda_{max}$ )과 몰흡광계수( $\epsilon$ )를 Table 2에 기재하였다. 모든 용매에서 HDI 염료는 700–

**Table 1.** Dielectric constants and dipole moments of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , and toluene

Solvent	Dielectric constant	Dipole moment (D)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	8.93	1.55
DMF	36.71	3.86
$\text{CH}_3\text{OH}$	32.7	1.7
Toluene	2.38	0.43

**Table 2.** Maximum absorption wavelengths and molar absorption coefficients of HDI dyes with  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ , and  $\text{TPFB}^-$  as counter anions in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , and toluene

Solvent	HDI	$\lambda_{\max}$	$\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$[\text{BF}_4^-]$	1096	89287
	$[\text{PF}_6^-]$	1099	89885
	$[\text{TFSI}^-]$	1105	99931
	$[\text{TPFB}^-]$	1106	102572
DMF	$[\text{BF}_4^-]$	1000	26174
	$[\text{PF}_6^-]$	1011	24252
	$[\text{TFSI}^-]$	1000	23549
	$[\text{TPFB}^-]$	1004	20325
$\text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{BF}_4^-]$	1070	84960
	$[\text{PF}_6^-]$	1065	78678
	$[\text{TFSI}^-]$	1070	104160
	$[\text{TPFB}^-]$	1068	76731
Toluene	$[\text{BF}_4^-]$	1071	109815
	$[\text{PF}_6^-]$	1082	110057
	$[\text{TFSI}^-]$	1087	147098
	$[\text{TPFB}^-]$	1116	145849

1400 nm의 NIR 영역 광범위한 흡수를 보였고 23,500–140,700  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 높은 몰흡광계수를 보였다.

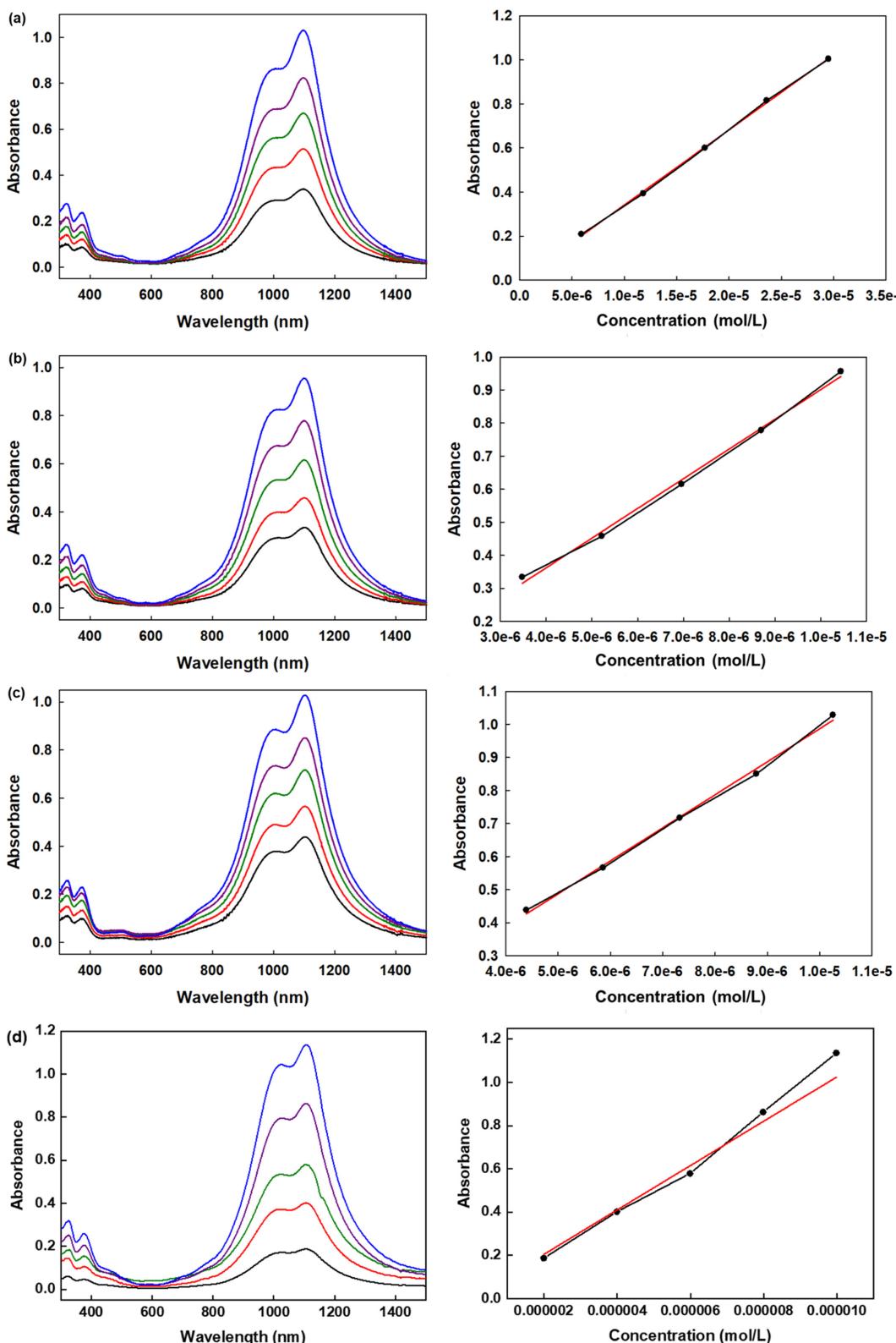
Figure 2는  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에서 다양한 농도의  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{TFSI}^-$  및  $\text{TPFB}^-$ 를 함유한 HDI 염료의 UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼을 보여주며, 각각  $n-\pi^*$  및  $\pi-\pi^*$  전이의 흡수 대역을 나타낸다. Figure 3과 Figure 4에서 DMF와  $\text{CH}_3\text{OH}$ 의 경우, 용매와 용질 사이의 강한 쌍극자-쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)으로 인해 전이들이 합쳐져 흡수 대역이 넓어지는 현상이 나타났다[22]. 마찬가지로, toluene에서 다양한 농도의  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , 및  $\text{TFSI}^-$ 를 함유하는 HDI의 UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼은 각각  $n-\pi^*$  및  $\pi-\pi^*$  전이의 두 개의 좁은 흡수 대역을 보여준다(Figure 5). 용매의 극성이 증가함에 따라 흡수 대역의 청색 편이(blue shift)가 두드러지며, HDI가 negative solvatochromism을 나타낸다는 것을 확인하였다. 다양한 음이온을 포함한 HDI의 몰흡광계수는 극성이 높은 비양성자성 용매(polar aprotic solvent)인 DMF에서 크게 감소하였다. HDI의 이온쌍은 극성이 높은 DMF에 의해 분리되어 바닥 상태(ground state)일 때 안정화되기 때문에 NIR 흡수 능력이 감소한다[23]. 이는 400 nm 파장대에서의 HDI 단량체의 흡수 대역으로 나타난다.  $\text{CH}_3\text{OH}$ 가 수소 결합 형성 능력으로 인해 극성 양성자성 용매임에도 불구하고 HDI의 NIR 흡수 특성에 영향을 미치지 않는 것은 주목할 만하다. 극성이 가장 낮은 toluene에서는 HDI에 존재하는  $\pi$  전자가 고도로 비편재화(delocalized)되어 다양한 음이온을 갖는 HDI의 높은 몰흡광계수를 초래한다.

음이온 교환(anion exchange)은 HDI의 NIR 흡수 특성에 상당한 변화를 가져왔으며, 이미 연구된 상대 음이온의 이

온 크기는  $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{TFSI}^- < \text{TPFB}^-$ 이다[7,24–26]. 더 큰 음이온이 더 높은 몰 흡광 계수를 나타내는 경향이 관찰되었으며, 비극성 용매인 toluene에서 몰흡광계수의 크기는  $\text{TPFB}^- \approx \text{TFSI}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ 이다. 더 큰 음이온일수록 분자 간 간격을 늘려 더 높은 몰 흡광 계수를 촉진하며, 이로 인해  $\pi$  전자의 비편재화(delocalized)가 확장된다[27]. 그러나 극성 비양성자성 용매인 DMF에서는 반대의 경향을 보이는데, 이는 비극성 용매인 toluene이 극성 용매인 DMF보다 음이온과 양이온 사이에 더 나은 접촉이온쌍(contact ion pair)을 제공하기 때문이다[7]. 극성 용매인 DMF에서는 이온이 용매화에 의해 분리되므로 비교적 극성인  $\text{TPFB}^-$ 는 비극성 매질에서 쉽게 접촉 이온 쌍을 형성한다. 마찬가지로 비교적 비극성인  $\text{BF}_4^-$ 는 극성 매질에서 더 강한 이온 쌍을 형성한다. 상대 음이온(counter anion)의 착화(complexation)는 HDI의 전자 상태에 영향을 미치며, 중앙 질소 원자에서 말단 질소에 이르는 경로를 따라  $\pi$  전자가 비편재화됨으로써 HDI의 공액계(conjugated system)가 확장된다. 따라서 서로 다른 크기와 전하 분포를 가진 상대 음이온의 존재로 인해 HDI는 매질에 따라 다른  $\lambda_{\max}$ 를 가지게 된다.

[HDI][TPFB] 코팅 용액의 농도를 4, 8, 12 mM로 변화시켜 필름을 제작한 결과, 흡수 파장에서의 흡광도가 농도 증가에 따라 비례적으로 상승하는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 6a). 이어서, [HDI][TPFB] 코팅 필름에 수직 방향으로 광을 조사하며 시간에 따른 온도 변화를 측정하였다 (Figure 6b). 이 과정에서, [HDI][TPFB]가 흡수한 광자는 공액계(conjugated system)를 따라 여기 상태로 전이된 뒤, 비방사성 소멸 경로를 통해 에너지가 진동 모드로 전환되어 고온 발열을 유도한다. 광 조사 120초 후, 농도 4, 8, 12 mM 필름의 표면 온도는 각각 78, 114, 131 °C에 도달하였다. 해당 수식을 사용하여 광열 변환 효율을 계산하였으며, 각 농도에서의 효율은 4 mM: 68.96%, 8 mM: 74.71%, 12 mM: 66.02%였다. 12 mM의 경우, [HDI][TPFB] 응집이 발생하여 빛이 내부까지 침투하지 못하고 산란되면서 효율이 저하된 것으로 생각된다. 한편, 디이모늄 염료에 음이온이 도입되면 극성 증가로 인해 수분 및 용매의 침투가 용이해져 열 및 광화학적 내구성이 저하되기도 한다. 따라서, 필름의 반복적 열적 안정성을 평가하기 위해, 가장 높은 광열 변환 효율을 보인 8 mM [HDI][TPFB] 코팅 필름을 사용하여 5회 반복 측정을 수행하였고, 매 측정에서 유사한 발열 거동을 확인하였다(Figure 6c). 이 필름은 100 °C 이상의 온도에서도 안정적인 발열 성능을 유지하여 실제 응용에 필요한 열 내구성을 충족하는 것으로 확인되었다. 광열 변환 효율 계산에 사용된 상세 매개변수는 Table 3에 정리하였다.

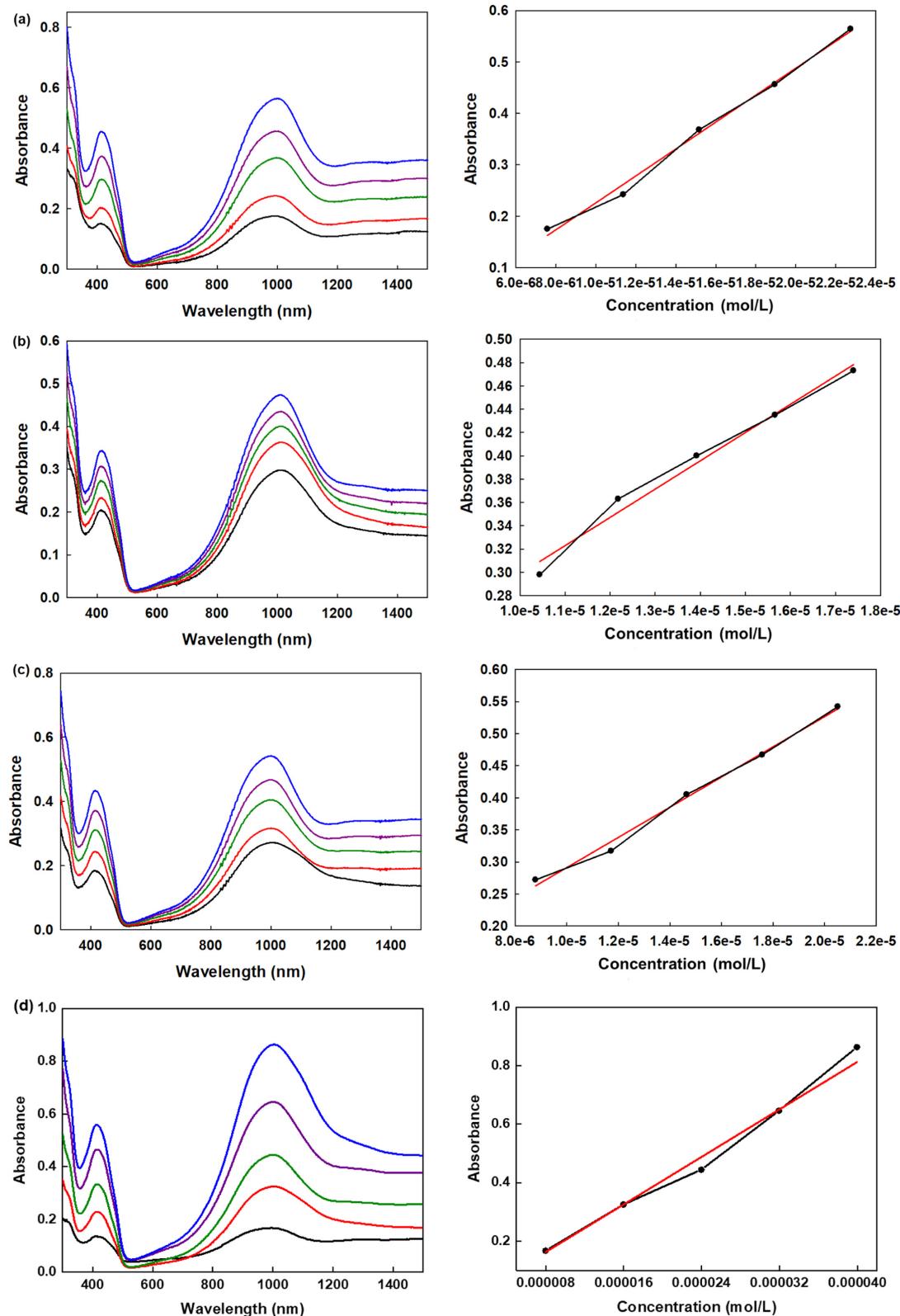
Spray gun을 이용해 4 mM 농도의 [HDI][TPFB] 용액 약 0.2 mL를 섬유 표면에 코팅하였다. 이후, 초기 온도가 24 °C인 코팅된 섬유에 1 W/cm<sup>2</sup>의 세기로 레이저를 조사하자,



**Figure 2.** UV-Vis-NIR absorption spectra of HDI dyes in various concentrations containing (a)  $\text{BF}_4^-$ , (b)  $\text{PF}_6^-$ , (c)  $\text{TFSI}^-$ , and (d)  $\text{TPFB}^-$  as counter anions in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

3초 이내에 섬유 온도가 급격히 상승하여 220 °C에 도달한 다음 탄는 현상이 관찰되었다(Figure 7a). 반면, 염료를 코

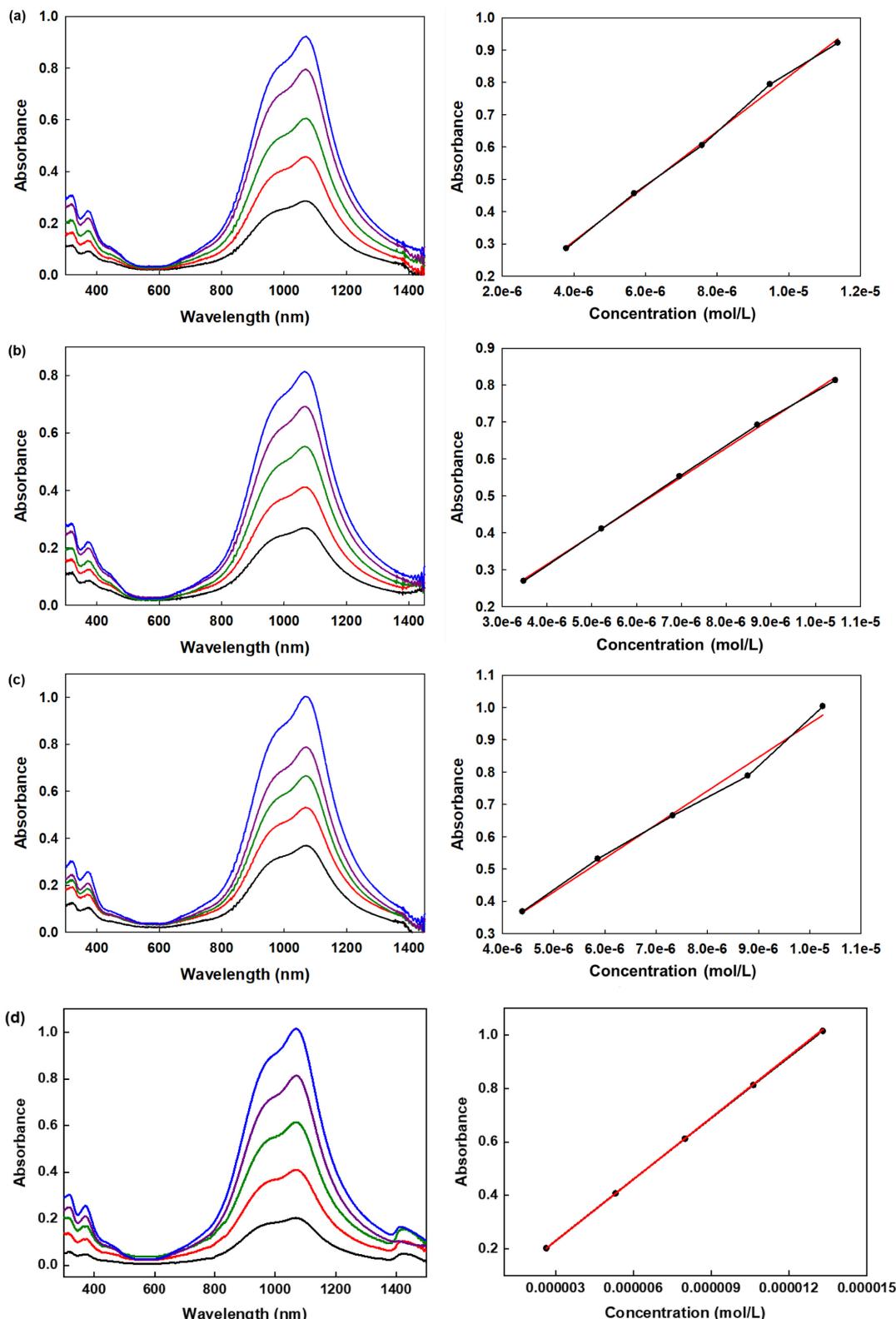
팅하지 않은 섬유는 같은 조건에서 온도가 26 °C까지밖에 상승하지 않아, 소량의 HDI 코팅만으로도 빠르고 강한 광



**Figure 3.** UV-Vis-NIR absorption spectra of HDI dyes in various concentrations containing (a)  $\text{BF}_4^-$ , (b)  $\text{PF}_6^-$ , (c)  $\text{TFSI}^-$ , and (d)  $\text{TPFB}^-$  as counter anions in DMF.

열 반응이 유도됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 디이모늄 염료가 가시광선에서는 흡수가 낮고 근적외선(NIR)

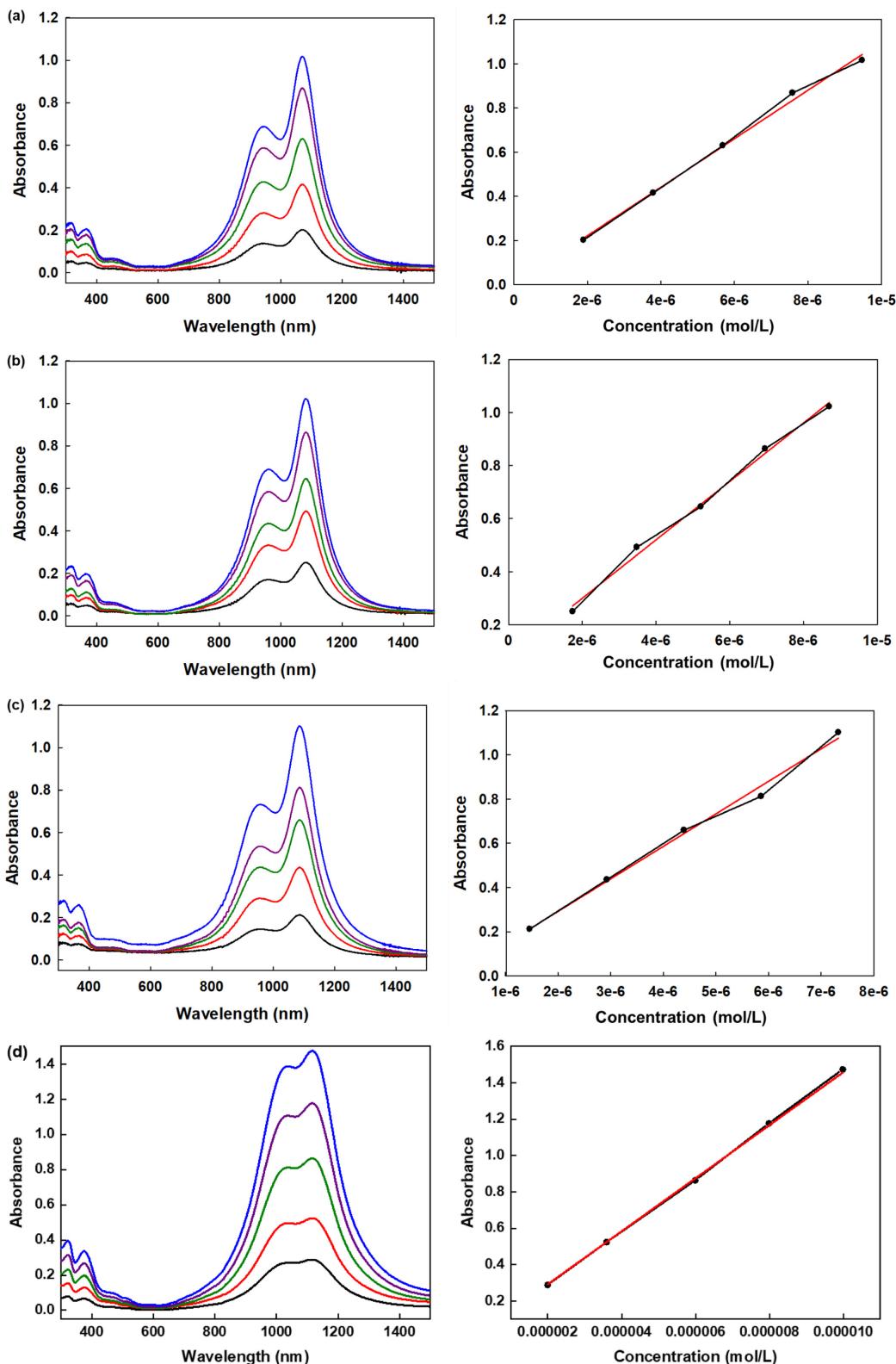
에서는 반응성이 높은 특성을 반영한 것으로, 거의 무색에 가까운 낮은 농도의 용액으로 섬유를 코팅하여 높은 발열



**Figure 4.** UV-Vis-NIR absorption spectra of HDI dyes in various concentrations containing (a)  $\text{BF}_4^-$ , (b)  $\text{PF}_6^-$ , (c)  $\text{TFSI}^-$ , and (d)  $\text{TPFB}^-$  as counter anions in  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

을 나타내는 스마트 텍스타일을 구현하고자 하였다. 이에 따라 [HDI][TPFB] 용액의 농도를 0.4 mM로 낮추고, 보다

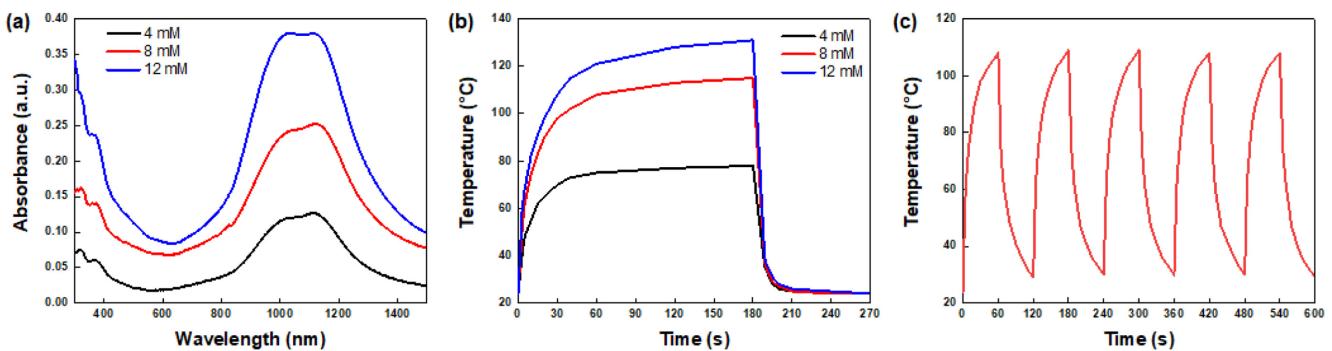
실용적인 온도 조절을 위한 추가 실험을 수행하였다.  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  크기의 섬유에 각각 0.5, 1, 2 mL의 코팅 용액을 고



**Figure 5.** UV-Vis-NIR absorption spectra of HDI dyes in various concentrations containing (a)  $\text{BF}_4^-$ , (b)  $\text{PF}_6^-$ , (c)  $\text{TFSI}^-$ , and (d)  $\text{TPFB}^-$  as counter anions in toluene.

르게 분사한 뒤, 동일한 레이저 조사 조건 하에서 온도 상승을 측정한 결과, 분사량에 따라 섬유의 최대 온도는 각

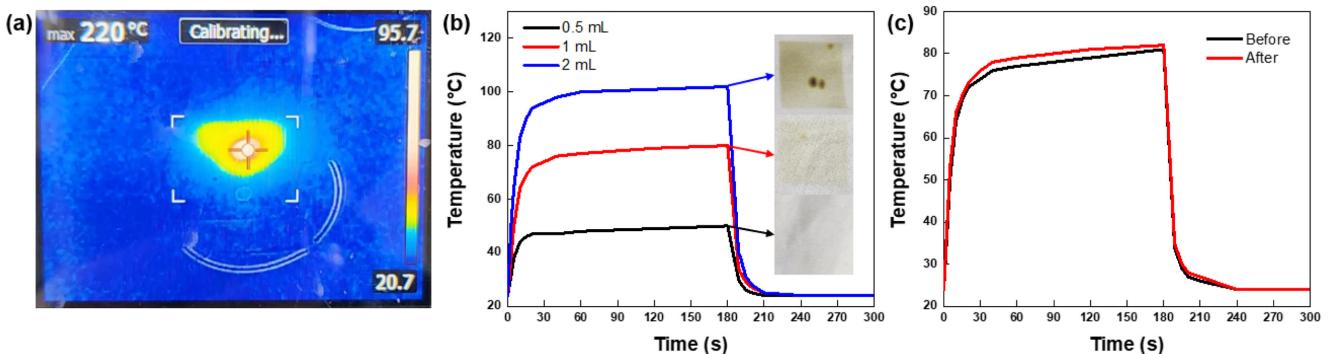
각  $50^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ 로 증가하였다(Figure 7b). 이처럼 코팅 용액의 농도나 도포량만 조절하여 원하는 수준의 온도



**Figure 6.** (a) UV-Vis-NIR absorption spectra of the coating films with various concentrations of [HDI][TPFB], (b) temperature changes of the coating films with various [HDI][TPFB] concentration, and (c) temperature variation over five cycles for the coating film with 8 mM [HDI][TPFB].

**Table 3.** List of parameters obtained for calculating the photothermal conversion efficiency of the [HDI][TPFB] coating film

Film	$I$ (W)	$\Delta T_{max}$ (K)	$A_\lambda$	$S$ ( $\text{cm}^2$ )	$m$ (g)	$C_p$ ( $\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$hS/mC_p$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$hS$	PTE (%)
4 mM	1	54	0.123	0.196	0.0528	1.4	0.045	0.003326	68.96
8 mM	1	91	0.252	0.196	0.0528	1.357	0.0519	0.003719	74.71
12 mM	1	107	0.380	0.196	0.0528	1.325	0.0527	0.003687	66.02



**Figure 7.** (a) Temperature changes of the [HDI][TPFB] coated fabric under 1064 nm laser irradiation, (b) fabric samples coated with 0.5, 1, and 2 mL [HDI][TPFB] and their corresponding temperature changes under 1064 nm laser irradiation, and (c) temperature changes of the [HDI][TPFB] coated fabric under 1064 nm laser irradiation after five washing cycles.

상승을 유도할 수 있음을 확인하였다. 또한 발열 섬유의 실용성을 높이기 위해 고착성을 평가하였다. 1  $\text{W/cm}^2$ 의 레이저 조사 시 80 °C까지 상승한 섬유 시료를 대상으로, 1.33 mg/ml 농도의 세탁 세제(㈜피죤, 액초 퍼팩트 실내건조용)를 사용해 40 °C에서 45분간 세탁 및 건조 과정을 5회 반복한 후 동일 조건으로 레이저를 조사하였다. 그 결과, 세탁 이후에도 섬유의 최대 온도는 유지되었으며, [HDI][TPFB]의 우수한 고착성과 반복 사용 가능성을 입증하였다(Figure 7c).

이러한 광열변환 현상은 스마트 텍스타일 분야에서 다양한 방식으로 활용될 수 있다. 예를 들어, 약 50 °C 수준의 낮은 온도 상승은 근육 이완, 혈액 순환 촉진, 통증 완화 등에 효과적이므로, 저출력 레이저나 자연광만으로도 온열 효과를 낼 수 있는 재활치료용 웨어러블 패치나 일상생활용

방한 의류에 적합하다[15,17]. 약 80 °C까지의 온도 상승은 극한 스포츠 환경에서 체온을 빠르게 높이거나, 장시간 야외 활동 시 체온 유지에 도움을 줄 수 있으며, 섬유 표면의 위생 상태를 개선하는 부분 멸균 효과도 기대할 수 있어 스포츠웨어나 캠핑용 텍스타일에 적용 가능하다[16]. 반면, 약 100 °C 이상의 급격한 발열은 위조 방지 기능이 요구되는 직물에 효과적으로 적용할 수 있다. 예를 들어, 열화상 카메라를 통해 특정 문양이 드러나도록 설계함으로써 높은 수준의 보안성을 확보할 수 있으며, 극저온 환경에서 착용자의 체온을 순간적으로 상승시켜 보호하거나, 섬유 표면을 소독하는 기능 등 긴급 상황 대응용 스마트 텍스타일로도 활용될 수 있다[6]. 본 연구에서 사용한 섬유 코팅 공정은 구조가 간단하고 비용이 적게 들며, 기존 의류 제작 공정에

쉽게 통합할 수 있는 호환성이 높아 추가적인 설비 투자 없이 상용화가 용이하다는 장점도 갖고 있다[28]. 다만, 실제 제품화 단계에서는 과도한 발열로 인한 화상 등의 부작용을 방지하기 위해, 섬유의 발열 특성을 사전에 정밀 측정하여 염료 도포량을 최적화하고, 일정 수준 이상의 적외선 조사 조건에서는 사용을 제한하는 등의 용도별 안전 기준을 마련하는 것이 필요할 것으로 생각된다. 이처럼 발열 온도를 정밀하게 제어함으로써, 다양한 온도 구간별 요구 기능을 충족하는 고부가가치 스마트 텍스타일로의 확장 가능성이 매우 크다. 후속 연구에서는 염료 농도뿐 아니라 레이저 출력, 조사 시간, 파장 등 다양한 변수를 통합적으로 평가하여 실용성과 안정성을 갖춘 광열 변환 현상과 이에 기반한 발열 제어 기술로 발전시켜 나갈 예정이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 크기와 전하 분포가 서로 다른 다양한 음이온에 따른 HDI 염료의 solvatochromism 및 근적외선 흡수 특성 변화를 조사하였다.  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{TPFB}^-$  등 네 가지 종류의 HDI 디이모늄 염료는 모두 근적외선 영역에서 강하고 넓은 흡수 대역을 나타냈으며, 용매의 극성이 증가 할수록 흡수 피크가 청색 편이되는 negative solvatochromism 현상을 보였다. 따라서, 용매 환경을 적절하게 선택하면 최대 흡수파장의 변화를 통해 광열 변환 효율을 제어할 수 있을 것이다. 또한, 용매의 극성에 따라 HDI 염료의 물흡광 계수가 달라지며, 극성이 높은 DMF 용매에서는 흡광도가 크게 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 음이온의 크기와 전하 분포에 따라 HDI 염료 분자의 극성 및 배위 능력이 변화하기 때문이다. 또한, 크기가 가장 큰 음이온인 TPFB<sup>-</sup> 기반의 HDI 염료를 활용하여 제작한 코팅 필름과 섬유에서 광열 변환 성능을 평가하였다. [HDI][TPFB] 코팅 필름은 120초 이내에 최대 131 °C까지 온도가 상승하며, 약 75% 내외의 광열 변환 효율을 나타냈으며, 반복 측정 시에도 안정적인 발열 성능을 유지하였다. [HDI][TPFB] 코팅 섬유는 소량의 코팅만으로도 수 초 이내에 200 °C를 넘는 급격한 온도 상승을 보였고, 이에 따라 섬유가 타버리는 현상이 확인되었다. 반면, 염료를 코팅하지 않은 섬유는 동일 조건에서 26 °C까지밖에 상승하지 않았다. HDI 염료는 가시광선 영역에서의 흡수율이 낮아 섬유의 외관이나 물성을 해치지 않으면서 근적외선 조사 시 높은 광열 변환 효과를 발휘할 수 있으므로 스마트 텍스타일 소재로의 활용 가능성이 높다. 본 연구를 통해 다양한 음이온에 따른 HDI 염료의 광 흡수 및 광열 특성 변화를 측정하였으며, 이를 바탕으로 근적외선 응용 스마트 섬유 소재로의 발전 가능성을 확인하였다.

**감사의 글:** 이 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(RS-2023-00208341).

#### References

- M. Paley, J. Harris, H. Looser, J. Baumert, G. Bjorklund, D. Jundt, and R. Twieg, "A Solvatochromic Method for Determining Second-order Polarizabilities of Organic Molecules", *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 3774–3778.
- S. Nigam and S. Rutan, "Principles and Applications of Solvatochromism", *Appl. Spectrosc.*, 2001, **55**, 362A–370A.
- T. H. Lee, J. Y. Ryu, T. H. Kim, S. H. Moon, D. K. Ahn, M. K. Han, E. Y. Cho, I. S. Shon, and S. M. Son, "Study of NIR-dye Stability in Optical Film for the PDP Filter", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, **514**, 619–631.
- B. A. Korgel, "Composite for Smarter Windows", *Nature*, 2013, **500**, 278–279.
- F. Yu, W. Liu, S.-W. Ke, M. Kurmoo, J.-L. Zuo, and Q. Zhang, "Electrochromic Two-dimensional Covalent Organic Framework with a Reversible Dark-to-transparent Switch", *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 1–6.
- M. Han, B. Kim, H. Lim, H. Jang, and E. Kim, "Transparent Photothermal Heaters from a Soluble NIR-Absorbing Diimmonium Salt", *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 1905096.
- P.-A. Bouit, C. Aronica, L. Toupet, B. Le Guennic, C. Andraud, and O. Maury, "Continuous Symmetry Breaking Induced by Ion Pairing Effect in Heptamethine Cyanine Dyes: Beyond the Cyanine Limit", *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4328–4335.
- S. Pascal, P.-A. Bouit, B. Le Guennic, S. Parola, O. Maury, and C. Andraud, "Symmetry Loss of Heptamethine Cyanines: An Example of Dipole Generation by Ion-pairing Effect", *Proc. SPIE* 8622, 2013, 86220F.
- M. Kasha, "Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates", *Radiat. Res.*, 1963, **20**, 55–70.
- C. J. Bardeen, "The Structure and Dynamics of Molecular Excitons", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2014, **65**, 127–148.
- J. Fabian, H. Nakazumi, and M. Matsuoka, "Near-infrared Absorbing Dyes", *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1197–1226.
- O. P. Dimitriev, J. Zirzlmeier, A. Menon, Y. Slominskii, and D. M. Guldi, "Exciton Dynamics in J-and H-Aggregates of a Tricarbocyanine Near-Infrared Dye", *The J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 9855–9865.
- V. W. W. Yam, K. H. Y. Chan, K. M. C. Wong, and N. Zhu, "Luminescent Platinum (II) Terpyridyl Complexes: Effect of Counter Ions on Solvent-Induced Aggregation and Color Changes", *Chemistry—A European J.*, 2005, **11**, 4535–4543.
- S. Marullo, M. Feroci, R. Noto, and F. D'Anna, "Insights Into the Anion Effect on the Self Assembly of Perylene Bisimide Diimidazolium Salts", *Dyes Pigm.*, 2017, **146**, 54–65.
- H. Xu, H. Deng, X. Ma, Y. Feng, R. Jia, Y. Wang, Y. Liu, W. Li, S. Meng, and H. Chen, "NIR-II-absorbing Diimmonium Polymer

- Agent Achieves Excellent Photothermal Therapy with Induction of Tumor Immunogenic Cell Death”, *J. Nanobiotechnol.*, 2023, **21**, 132.
16. X. Huang, S. Neretina, and M. A. El-Sayed, “Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications”, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4880–4910.
  17. X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “Plasmonic Photothermal Therapy (PPTT) Using Gold Nanoparticles”, *Lasers Med. Sci.*, 2008, **23**, 217–228.
  18. J. Wang, M. Shen, Z. Liu, and W. Wang, “MXene Materials for Advanced Thermal Management and Thermal Energy Utilization”, *Nano Energy*, 2022, **97**, 107177.
  19. N. Ma, Y.-W. Jiang, X. Zhang, H. Wu, J. N. Myers, P. Liu, H. Jin, N. Gu, N. He, F.-G. Wu, and Z. Chen, “Enhanced Radiosensitization of Gold Nanospikes via Hyperthermia in Combined Cancer Radiation and Photothermal Therapy”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 28480–28494.
  20. D. Keith Roper, W. Ahn, and M. Hoepfner, “Microscale Heat Transfer Transduced by Surface Plasmon Resonant Gold Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 3636–3641.
  21. J. Basavaraja, S. Inamdar, and H. S. Kumar, “Solvents Effect on the Absorption and Fluorescence Spectra of 7-diethylamino-3-thenoylcoumarin: Evaluation and Correlation Between Solvatochromism and Solvent Polarity Parameters”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2015, **137**, 527–534.
  22. S. V. Shedge, T. J. Zuehlsdorff, M. J. Servis, A. E. Clark, and C. M. Isborn, “Effect of Ions on the Optical Absorption Spectra of Aqueously Solvated Chromophores”, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 6175–6184.
  23. H. M. Kim, H. J. Lee, H. K. Lee, T. G. Hwang, J. W. Namgoong, J. M. Lee, S. Kim, and J. P. Kim, “A Study of the Diimmonium Dyes Employing Bis (fluorosulfonyl) Imide Anions for NIR Absorbing Film of CMOS Image Sensor”, *Dyes Pigm.*, 2021, **190**, 109288.
  24. J. Vila, L. Varela, and O. Cabeza, “Cation and Anion Sizes Influence in the Temperature Dependence of the Electrical Conductivity in Nine Imidazolium Based Ionic Liquids”, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 7413–7417.
  25. N. Demir, M. Karaman, G. Yakali, T. Tugsuz, S. Denizalti, S. Demic, B. Dindar, and M. Can, “Structure-Property Relationship in Amber Color Light-Emitting Electrochemical Cell with TFSI Counteranion: Enhancing Device Performance by Different Substituents on N<sup>+</sup>N Ligand”, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 4410–4423.
  26. C. D. Sunesh, M. Chandran, S. Ok, and Y. Choe, “Effect of Smaller Counter Anion, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, on the Electroluminescent Properties of Cationic Iridium Complex Based Light-emitting Electrochemical Cells”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2013, **584**, 131–138.
  27. J. N. Gayton, S. Autry, R. C. Fortenberry, N. I. Hammer, and J. H. Delcamp, “Counter Anion Effect on the Photophysical Properties of Emissive Indolizine-cyanine Dyes in Solution and Solid State”, *Molecules*, 2018, **23**, 3051.
  28. J. Chang, L. Shi, M. Zhang, R. Li, Y. Shi, X. Yu, K. Pang, L. Qu, P. Wang, and J. Yuan, “Tailor-Made White Photothermal Fabrics: A Bridge between Pragmatism and Aesthetic”, *Adv. Mater.*, 2023, **35**, 2209215.