

초청논문

기능성을 향상시킨 다양한 전도성 고분자의 전기 변색 현상

고흥조 · 문봉진 · 이후성†
서강대학교 화학과

Electrochromism of Various Conducting Polymers with Enhanced Functionality

Heung Cho Ko, Bongjin Moon, and Hoosung Lee†

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

초록 : 전도성 고분자에 결가지로 chromophore를 결합시켜 만든 다양한 전기 변색 물질과 그 특성을 소개하였다. 전도성 고분자로는 polypyrrole, polythiophene, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(cyclopentadithiophene), 및 poly{1,4-bis[2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl]benzene}를 사용하고, chromophore로는 viologen과 perylenetetracarboxylic diimide를 사용한 경우에 대하여 설명하였다. 전도성 고분자와 chromophore의 변색 과정 범위가 다른 경우에는 변색의 다양성을 성취할 수 있었으며, 변색 과정 범위가 비슷한 경우에는 색대비를 높일 수 있다. 최대 색대비를 나타내는 필름의 두께를 쉽게 예측할 수 있는 방법도 설명하였다.

Abstract : Electrochromic materials based on conducting polymers with pendant chromophores as well as their electrochromic properties are described. The conducting polymers described are polypyrrole, polythiophene, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(cyclopentadithiophene), and poly{1,4-bis[2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl]benzene}. The chromophores described are viologen and perylenetetracarboxylic diimide. When the wavelength ranges of absorption of the conducting polymer and the chromophore are not overlapping, multiple electrochromism was achieved. When the wavelength ranges are largely overlapping, higher contrast was achieved. An easy method for prediction of the film thickness for maximum contrast of a given electrochromic material is also described.

Keywords : electrochromism, conducting polymers, viologen, enhanced functionality, color contrast.

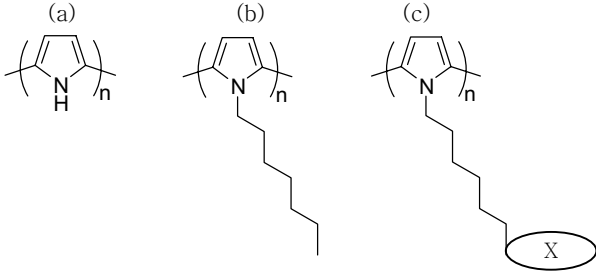
목 차

서 론

1. 서론 367
2. 여러가지 전도성 고분자의 결가지에 Viologen을 결합시킨 전기 변색 물질 368
2.1 폴리피롤에 Viologen을 결합시킨 전기 변색 고분자
2.2 폴리티오펜에 Viologen을 결합시킨 전기 변색 고분자
2.3 전도성 고분자와 Viologen의 발색 영역이 많이 겹치는 전기 변색 물질
2.4 공중합 전도성 고분자에 Viologen Pendant를 결합시킨 전기 변색 물질
2.5 전도성 고분자에 Perylene Chromophore를 결합시킨 전기 변색 물질
3. 전기 변색 물질의 최대 색 대비가 나타나는 두께를 쉽게 예측하는 방법 371
4. 결론 371
5. 참고문헌 371

전기 변색(electrochromism)이란 전극 물질이 전기화학적으로 산화 또는 환원될 때 색 변화가 일어나는 현상을 말한다. 따라서 산화 상태에 따라 다른 색을 나타내는 물질은 기본적으로 전기 변색 물질(electrochromic material)이라 할 수 있다. 전기 변색 소자(electrochromic device)는 별도의 광원으로부터 나오는 빛을 반사시키거나 투과시킨다는 점에서, 스스로 빛을 내는 LED와 큰 차이가 있다. 색 변화를 일으키는데 필요한 전력 소모가 적고, 넓은 면적으로 만들 수 있으며, 같은 색을 오랫동안 유지시킬 필요가 있는 smart window와 같은 응용에서 유리한 점이 많은 반면, 색 변화가 느리다는 단점도 있다. 전기 변색 물질 중 처음으로 과학자들의 관심을 끌기 시작한 것은 W, Mo, Ir, Co, Ni 등과 같은 금속의 산화물, 금속의 착물(complex compounds) 등이었다.1-7 그 후 유기 화합물 중에서 산화 상태에 따라 색깔이 많이 변하는 bipyridilium(일명 viologen)계열 화합물이 많이 연구되었다.8 고분자 전기 변색 물질로 초기에 연구된 것 중에는 polystyrene sulfonate와 같은 고분자 전해질에 counter ion으로 전기 변색성을 지닌 bipyridilium

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: hlee@sogang.ac.kr



**Figure 1.** (a) A first-generation conducting polymer: poly-pyrrole, (b) A second-generation conducting polymer: poly-pyrrole with long alkyl pendants, (c) A third-generation conducting polymer: polypyrrole with a functional group at the end of each alkyl pendant.

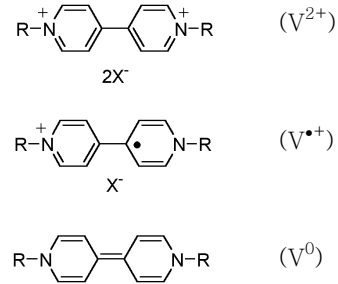
염을 사용한 것이 있었다.<sup>9</sup> 그러나 고분자 전해질은 전기 전도도가 높지 않기 때문에 소자 제작시 전기 변색 층의 코팅이 두꺼워지면 전기 저항의 증가로 인하여 변색 시간이 길어지고 높은 구동 전압이 필요하다는 단점이 있다.

이러한 단점을 보완할 수 있는 것으로 전도성 고분자를 이용한 전기 변색 물질이 관심을 끌게 되었다. 대부분의 전도성 고분자는 여러 개의 산화 상태를 가지며, 산화 상태에 따라 다른 색을 띠기 때문에 전기 변색 물질로서 좋은 요건을 갖추고 있어서, 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리피롤 (polypyrrole), 폴리티오펜 (polythiophene) 등과 같은 전도성 고분자와 거기에 곁가지를 도입시킨 전도성 고분자의 유도체들을 이용한 전기 변색 물질에 관한 연구가 많이 이루어졌다.<sup>10-23</sup> 그러나, 전도성 고분자의 가장 큰 단점은 대부분의 전도성 고분자가 용해 (dissolution) 및 용융 (fusion)이 안되어 가공이 어렵다는 것이다. 전도성 고분자에 긴 알킬 (alkyl) 기나 페녹시 (phenoxy) 기와 같은 것을 도입하면 용해 및/또는 용융이 가능하여 가공을 하기가 쉽게 된다. Sariciftci 등은 이러한 전도성 고분자를 제 2세대 전도성 고분자라고 하였다.<sup>24</sup> 여기에서 한 발 더 나아가 곁가지의 끝에 다른 작용기 (functional group)를 결합시켜 가공성도 향상시키고 다양한 특성도 지닌 전도성 고분자를 만들 수 있다. Sariciftci 등은 이러한 전도성 고분자를 제 3세대 전도성 고분자라고 하였다 (Figure 1).<sup>24</sup>

이러한 제 3세대 전도성 고분자를 이용한 예로서, 전도성 고분자의 단량체인 피롤 (pyrrole)에 bipyridilium을 결합시키고 나서 피롤 단위를 전극 표면에서 산화 중합시켜 만든 전기 변색 물질이 연구된 바 있다.<sup>25</sup> 본 논문에서는 이러한 제 3세대 전도성 고분자를 이용한 전기 변색 물질의 특성에 대하여 논의하고자 한다. 이러한 제 3세대 전도성 고분자는 전도성 고분자의 특성 때문에 전기 전도도가 높아서 앞에서 지적한 고분자 전해질을 이용한 전기 변색 물질의 단점이 보완될 뿐만 아니라, 곁가지에 도입한 작용기가 다양한 변색 특성을 더해 주고, 기타 다른 기능까지도 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

### 여러가지 전도성 고분자의 곁가지에 Viologen을 결합시킨 전기 변색 물질<sup>26-30</sup>

전도성 고분자의 곁가지에 전기 변색 chromophore를 결합시



**Figure 2.** The oxidation states of viologen. The corresponding symbols are shown in the parenthesis.

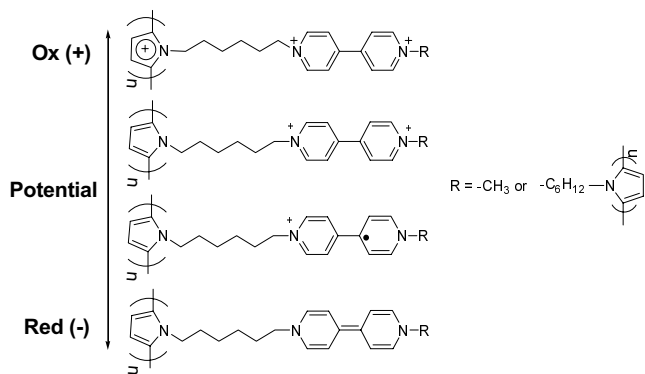
킴으로써 색 변화의 다양성을 실현함과 동시에 색대비 (color contrast)를 높일 수도 있다. 이러한 전기 변색 chromophore로서 viologen을 선택하였다. Viologen은 Figure 2에 보여준 바와 같이 3가지의 산화 상태를 가진다. Viologen의 3가지 산화 상태 중 bipyridilium dication인  $V^{2+}$ 가 가장 안정된 상태이다.  $V^{2+}$ 가 하나의 전자를 받아 환원되면 radical cation인  $V^{\bullet+}$ 가 생성되고, 이것이 다시 전자 하나를 더 받아서 한 단계 더 환원되면 전기적으로 중성인  $V^0$ 가 생성된다. Dication은 그 자체로는 절연체이지만, 이것의 전하 이동 착물은 전도성을 나타낸다. Viologen의 색은 산화 상태, 치환기의 종류, counter ion 및 용매에 따라서 다르며, 특히 전하 이동이 일어나는 경우에는 매우 짙은 색을 띤다.  $V^{2+}$ 는 대개 무색이지만 counter ion이 iodide ( $I^-$ )인 경우에는 고체 상태에서 밝은 진홍색 (scarlet)을 띤다.  $V^{\bullet+}$ 는 치환기 R의 종류에 따라 조금씩 다른 색을 띠는데, R=H인 경우에는 진한 보라색, R=alkyl인 경우에는 청자색, R=aryl인 경우에는 연녹색을 띤다.  $V^0$ 은 R=alkyl인 경우에는 적갈색, R=aryl인 경우에는 진홍색을 띤다.

**폴리피롤에 Viologen을 결합시킨 전기 변색 고분자.**<sup>26</sup> 전도성 고분자의 하나인 폴리피롤에 viologen을 결합시킨 전기 변색 물질인 P(Py- $V^{2+}$ -Me) 및 P(Py- $V^{2+}$ -Py)의 색 변화를 Table 1에 나타내었다. P(Py- $V^{2+}$ -Me) 및 P(Py- $V^{2+}$ -Py)의 구조는 Figure 3에 나타낸 바와 같다. 이들 고분자는 각각의 단량체인 Py- $V^{2+}$ -Me 또는 Py- $V^{2+}$ -Py를 acetonitrile에 녹인 용액 속에서 전기 화학적으로 산화 중합하여 전극 표면에 코팅된 박막으로 얻었다. 전기 변색을 연구 하려면 전극이 투명해야 하기 때문에 작업 전극으로는 ITO 유리를 사용하였다. 전해질로는 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate ( $t\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ )를 사용하였으며, 전위는 -1.5와 1.0 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) 사이에서 50 mV/s의 속도로 순환하는 전위를 사용하였다.

Figure 3에서 볼 수 있는 바와 같이 P(Py- $V^{2+}$ -Me)와 P(Py- $V^{2+}$ -Py)는 4개의 산화 상태를 갖는다. 그 중 3개의 산화 상태 변화가 viologen moiety에서 일어나고 하나의 산화 상태의 변화가 pyrrole moiety에서 일어난다. 이들 고분자의 가장 안정된 산화 상태는 각각 P(Py- $V^{2+}$ -Me)와 P(Py- $V^{2+}$ -Py)이다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 P(Py- $V^{2+}$ -Me)와 P(Py- $V^{2+}$ -Py)는 모두 연한 노란색이다. 이는  $V^{2+}$ 가 무색이고 pyrrole moiety(Py)의 색인 연한 노란색만 나타나기 때문이다. 이들 고분자 박막의 전위를 높여주면 0.8 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) 근처에서 연한 청색으로 변한다. 이

**Table 1. Electrochromism of P(Py-V-Me) and P(Py-V-Py)<sup>26</sup>**

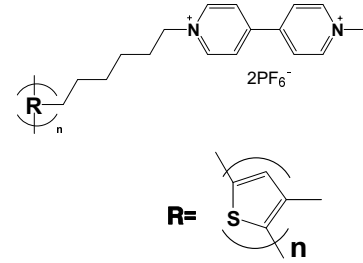
Polymer	Applied potential (V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> )	Oxidation states	Color
P(Py-V <sup>2+</sup> -Me)	0.8	P(Py <sup>α+</sup> -V <sup>2+</sup> -Me)	pale blue
	-0.1	P(Py-V <sup>2+</sup> -Me)	pale yellow
	-1.05	P(Py-V <sup>•+</sup> -Me)	violet
	-1.6	P(Py-V <sup>0</sup> -Me)	yellow
P(Py-V <sup>2+</sup> -Py)	0.8	P(Py <sup>α+</sup> -V <sup>2+</sup> -Py <sup>α+</sup> )	pale blue
	-0.20	P(Py-V <sup>2+</sup> -Py)	pale yellow
	-0.90	P(Py-V <sup>•+</sup> -Py)	violet
	-1.60	P(Py-V <sup>0</sup> -Py)	yellow



**Figure 3.** The oxidation states and structures of P(Py-V-Me) and P(Py-V-Py). P(Py-V-Me) and P(Py-V-Py) correspond to the cases where R=CH<sub>3</sub> and R=polypyrrole connected via hexamethylene spacer, respectively.

는 이 전위에서 Py가 반복 단위당 α+(α<1)의 양전하를 띤 산화된 형태로 변하기 시작하기 때문이다. 전위를 낮추어주면 -1.05 V 근처에서 violet 색이 나타난다. 이 전위에서는 주로 V<sup>•+</sup> 단위의 색인 violet 만 나타나고 Py 단위의 연노랑 색은 V<sup>•+</sup> 단위의 violet 색에 가리어 나타나지 않는다. 전위를 더 낮추어주면 -1.6 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)에서 노란색이 나타나는데, 이것은 Py의 연노랑과 V<sup>0</sup>의 노랑이 겹쳐서 나타나는 색이다. 이 고분자에서는, Py 단위가 착색된 상태가 되면, viologen 단위는 탈색된 상태가 되고, 반대로 Py 단위가 탈색된 상태가 되면, viologen 단위가 착색된 상태가 되어, Py 단위와 viologen 단위가 교대로 색을 나타낸다.

**폴리티오펜에 Viologen을 결합시킨 전기 변색 고분자.<sup>27</sup>** (Py-V<sup>2+</sup>-Me)의 Py 대신 thiophene을 결합시킨 고분자인 P(Th-V<sup>2+</sup>-Me)도 훌륭한 전기 변색성을 나타내었다. 이 고분자의 구조는 Figure 4에 나타내었고, 산화 상태에 따른 전기 변색성을 Table 2에 나타내었다. 이 고분자의 가장 안정된 산화 상태는 P(Py-V<sup>2+</sup>-Me)이다. P(Th-V<sup>2+</sup>-Me) 경우는 P(Py-V<sup>2+</sup>-Me)의 경우와 조금 다른 점이 있는데, 그것은 thiophene moiety(Th)가 환원된 상태에서 붉은 색을 나타낸다는 것이다. 따라서 전위를 0.2 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)로 유지해주면 viologen moiety(V)는 dication(V<sup>2+</sup>) 상태가 되기 때문에, 고분자 P(Th-V<sup>2+</sup>-Me)는 Th에 의한



**Figure 4.** Structure of P(Th-V-Me).

**Table 2. Electrochromism of P(Th-V-Me)<sup>27</sup>**

Applied potential (V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> )	Oxidation states	Color
0.8	P(Th <sup>α+</sup> -V <sup>2+</sup> -Me)	pale blue
0.2	P(Th-V <sup>2+</sup> -Me)	red
-1.0	P(Th-V <sup>•+</sup> -Me)	violet
-1.8	P(Th-V <sup>0</sup> -Me)	orange

빨간색만 나타낸다. 전위를 높여 0.8 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)에 이르면 연한 파란색이 나타나는데, 이는 Th가 산화되어 partial charge를 띤 Th<sup>α+</sup> 상태가 되어 연한 파란색을 나타내기 때문이다. 전위를 낮추어 -1.0 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)에 이르면 이 고분자 중 viologen 단위가 전자 하나를 받아 환원되어 P(Th-V<sup>•+</sup>-Me) 상태로 되며 violet 색이 나타나는데, 이는 Th의 빨간색과 V<sup>•+</sup>의 violet이 겹쳐서 나타나는 것이다. 그러나 V<sup>•+</sup>의 흡광계수가 Th의 그것에 비하여 월등히 높기 때문에, V<sup>•+</sup>의 색이 지배적이다. 전위를 더 낮추어 -1.8 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)에 이르면 V<sup>•+</sup>은 전자 하나를 더 받아 환원되면서 V<sup>0</sup> 상태가 되는데, 이것의 노란색과 Th의 빨간색이 겹쳐서 오렌지색을 나타낸다. 이 경우가 색 혼합을 이용한 전기 변색의 좋은 예이다.

**전도성 고분자와 Viologen의 발색 영역이 많이 겹치는 전기 변색 물질.<sup>28,29</sup>** 전도성 고분자의 발색 파장 영역과 viologen의 발색 영역이 많이 겹치도록 구조를 design하여 색 대비(color contrast)를 높이는 것도 가능하다. Thiophene 고리의 3- 및 4- 위치에 전자 주개인 ethylenedioxy기를 결합시킨 3,4-ethylenedioxy-thiophene(EDOT)의 band gap은 thiophene의 그것에 비하여 낮아져서 EDOT의 고분자인 PEDOT은 파란색을 띠며, 그 흡수 봉우리가 V<sup>•+</sup>의 그것과 넓은 영역에 걸쳐 겹친다. Figure 5는 PEDOT에 viologen을 결합시킨 전기 변색 전도성 고분자 P(EDOT-V<sup>2+</sup>)의 구조를 보여주었으며, Table 3에 그 변색 특성을 보여주었다.<sup>28</sup> 이 고분자의 가장 안정된 상태는 P(EDOT-V<sup>2+</sup>)형이다. 이 상태에서는 V<sup>2+</sup> moiety는 무색이므로 EDOT의 색깔인 blue만 나타난다. 전위를 0.5 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) 이상으로 높여주면 EDOT<sup>α+</sup>의 연한 파란색이 나타나지만 사실상 거의 투명하다고 볼 수 있다. 전위를 낮추어 -0.8 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)에 이르면 P(EDOT-V<sup>•+</sup>)의 dark violet이 나타난다. EDOT의 흡수 봉우리는 약 610 nm 근처에 나타나고, V<sup>•+</sup>의 흡수 봉우리는 약 560 nm 근처에 있기 때문에 이들 두 흡수 봉우리가 넓은 영역에 걸쳐 겹쳐서 dark violet으로 보인다. 사실상 두 흡수 봉우리의 겹침으로

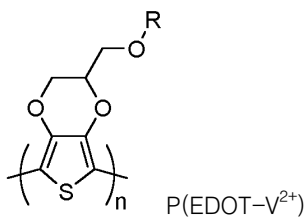


Figure 5. Structure of P(EDOT-V).

Table 3. Electrochromism of P(EDOT-V)<sup>28</sup>

Applied potential (V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> )	Oxidation states	Color
0.5	P(EDOT <sup>α+</sup> -V <sup>2+</sup> )	pale blue
-0.6	P(EDOT-V <sup>2+</sup> )	blue
-0.8	P(EDOT-V <sup>•+</sup> )	dark violet
-1.4	P(EDOT-V <sup>0</sup> )	violet

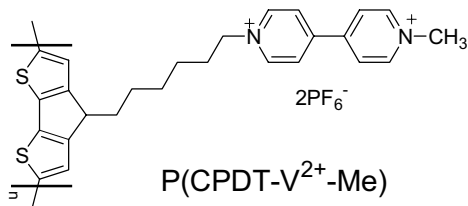


Figure 6. Structure of P(CPDT-V-Me).

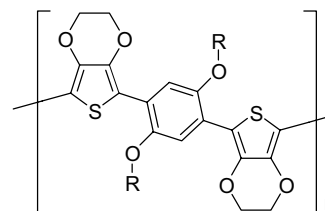
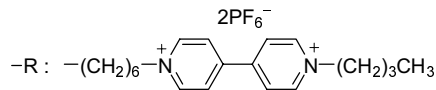
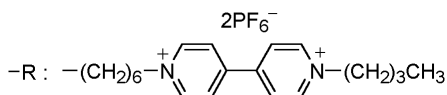
인하여 탈색된 상태(bleached state)인 P(EDOT-V<sup>2+</sup>)와 착색된 상태(colored state)인 P(EDOT-V<sup>•+</sup>) 사이의 색 대비가 높아진다.<sup>28</sup>

이 범주에 속하는 또 하나의 고분자로 P(CPDT-V<sup>2+</sup>-Me)가 있다.<sup>29</sup> 이 고분자의 구조는 Figure 6에 보여주었고, 그 변색 특성은 Table 4에 보여주었다. 이 고분자는 전도성 고분자 단위로 두 개의 thiophene ring이 fuse된 cyclopentadithiophene 단위를 가지며, Table 3에 보여준 P(EDOT-V<sup>2+</sup>)와 거의 같은 변색 특성을 지닌다. 이 고분자는 viologen의 환원 전위보다 낮은 전위를 걸어주면 viologen의 전기적 활성이 낮아지며 서서히 분해가 일어난다는 단점이 있다. 분해 메커니즘에 대하여는 아직 알려진 바 없으나, aryl-substituted viologen의 radical cation이 acetonitrile 용매 속에서 분해가 일어난다는 사실은 보고된 바 있다.<sup>30</sup> Viologen의 dication의 두 개의 pyridine ring은 서로 50° 정도 뒤틀려 있으나, radical cation의 경우에는 두 개의 ring이 한 평면 구조를 이루는데, 이러한 평면 구조가 radical cation의 안정성에 필수적인 것으로 알려졌다.<sup>31</sup>

공중합 전도성 고분자에 Viologen Pendant를 결합시킨 전기 변색 물질.<sup>32</sup> 전도성 고분자 골격과 viologen의 변색 전위가 서로 다

Table 4. Electrochromism of P(CPDT-V-Me)<sup>29</sup>

Applied potential (V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> )	Oxidation states	Color
0.8	P(CPDT <sup>α+</sup> -V <sup>2+</sup> -Me)	transparent
-0.2	P(CPDT-V <sup>2+</sup> -Me)	blue
-0.9	P(CPDT-V <sup>•+</sup> -Me)	dark violet
-1.7	P(CPDT-V <sup>0</sup> -Me)	violet



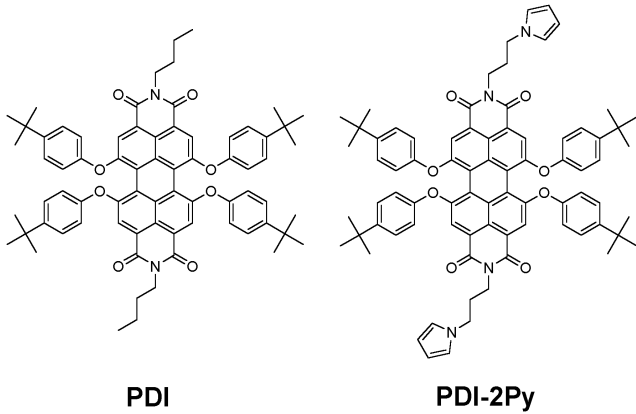
P(BEDOTPh-2V)

Figure 7. Structure of P(BEDOTPh-2V).

Table 5. Electrochromism of P(BEDOTPh-2V)<sup>32</sup>

Applied potential (V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> )	Oxidation states	Color
1.0	P(BEDOTPh <sup>1.7+</sup> -2V <sup>2+</sup> )	transparent pale blue
0.1	P(BEDOTPh <sup>0.6+</sup> -2V <sup>2+</sup> )	bisque
-0.5	P(BEDOTPh <sup>0</sup> -2V <sup>2+</sup> )	magenta
-0.9	P(BEDOTPh <sup>0</sup> -2V <sup>•+</sup> )	purple
-1.4	P(BEDOTPh <sup>0</sup> -2V <sup>0</sup> )	crimson

른 값을 가지는 전기 변색 전도성 고분자의 경우 두 가지 변색 특성이 겹쳐져 나타나므로 다양한 변색 특성을 나타내지만, 변색 전위가 넓은 범위에 걸쳐 있을 경우가 많아서 높은 전위로 가면 안정성이 떨어지는 경우가 많다. 특히, 폴리티오펜의 경우 thiophene 고리의 3- 및 4- 위치의 비가역적 산화가 안정성을 해치는 주요 원인이 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, thiophene 고리의 3- 및 4- 위치에 alkylendioxy과 같은 전자 주개를 도입하여 보호하였는데,<sup>33</sup> alkylendioxy기는 산화 전위도 낮추어주어 전기 중합 과정에서 side reaction을 방지하는 효과도 있다. 이러한 목적으로 poly{1,4-bis[2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl]benzene} [P(BEDOTPh)]를 골격 고분자로 택하였다. P(BEDOTPh)는 폴리티오펜보다 안정성 면에서 우수한 것으로 알려졌다.<sup>34,35</sup> P(BEDOTPh)의 골격에 반복단위당 두 개의 viologen을 결합시킨 P(BEDOTPh-2V<sup>2+</sup>)의 구조를 Figure 7에 보여주었다. 이 고분자의 필름은 단량체인 BEDOTPh-2V를 acetonitrile/methylene chloride(1/5 by volume)에 녹인 용액(2 mM)으로부터 -0.45와 0.7 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) 사이에서 전위를 순환시키면서 ITO 유리 위에 전기 증합하여 만들었다. 이 고분자는 전위에 따라 5가지 다른 색으로 전기 변색을 일으킨다(Table 5). 전위를 높여주면 1.0 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)에서 투명하고 연푸른 색의 P(BEDOTPh<sup>1.7+</sup>



**Figure 8.** Structure of PDI and PDI-2Py.

**Table 6. Electrochromism of P(PDI-2Py)<sup>36</sup>**

Applied potential (V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> )	Oxidation states	Color
0	P(PDI-2Py)	purple
-0.9	P(PDI <sup>-</sup> -2Py)	pale blue
-1.8	P(PDI <sup>2-</sup> -2Py)	emerald

-2V<sup>2+</sup>) 형이 나타난다. 전위를 0.1 V로 낮추어주면 연한 홍갈색(bisque)의 P(BEDOTPh<sup>0.6+</sup>-2V<sup>2+</sup>) 형으로 변하고, -0.5 V에서 자홍색(magenta)의 P(BEDOTPh<sup>0</sup>-2V<sup>2+</sup>) 형이, -0.9 V에서 자주색(purple)의 P(BEDOTPh<sup>0</sup>-2V<sup>•+</sup>) 형이, 그리고 -1.4 V에서 심홍색(crimson)의 P(BEDOTPh<sup>0</sup>-2V<sup>0</sup>) 형이 나타난다.

전도성 고분자에 Perylene Chromophore를 결합시킨 전기 변색 물질.<sup>36</sup> 퍼릴렌 디이미드(perylenetetracarboxylic diimide, PDI)는 잘 알려진 염료이다. 그러나 PDI계열 물질들은 퍼릴렌 고리의  $\pi$ -stacking 현상 때문에 일반 유기 용매에 녹지 않아 가공하기가 어렵다. 퍼릴렌에 여러 가지 치환기를 도입하면  $\pi$ -stacking 현상이 없어져서 용해성이 급격히 증가한다.<sup>37,38</sup> 우리는 용해도를 증가시키기 위하여 *tert*-butylphenoxy기를 퍼릴렌의 1-,6-,7-,12-번 위치에 결합시켰으며, 전도성 고분자의 단량체인 Py를 PDI의 *N*-위치에 트리메틸렌 spacer를 통하여 결합시킨 단량체 PDI-2Py를 합성하였고, 그 구조를 Figure 8에 나타내었다. 이 단량체를 앞에서와 같은 방법으로 ITO 유리를 전극으로 하여 전기화학적으로 중합하여 고분자 P(PDI-2Py) 박막을 만들었다. 이 고분자의 전기 변색 특성을 Table 4에 나타내었다. 앞에서 언급한 전기 변색 고분자들의 응답 시간(response time)은 수 초에 불과한데 비하여, P(PDI-2Py)는 매우 느린 응답 시간을 나타냈다. 이는 이 고분자의 전기 전도성이 상대적으로 낮기 때문에 나타나는 현상이라고 믿어진다.

### 전기 변색 물질의 최대 색 대비가 나타나는 두께를 쉽게 예측하는 방법<sup>39</sup>

어떤 물질의 전기 변색 특성에 관하여 이야기할 때 변색의 정도

를 정량적으로 나타낼 필요가 있다. 착색된 상태와 탈색된 상태 사이의 투과도(transmittance)의 차이( $\Delta T$ )가 널리 이용되기는 하지만, 어떤 전기 변색 물질의 최대 색대비 ( $\Delta T_{\max}$ )를 주는 박막의 두께( $L_m$ )를 알아내기 위하여 흔히 시행착오(trial and error) 방법을 사용한다. 여기서  $\Delta T_{\max}$ 와  $L_m$ 를 예측할 수 있는 편리한 방법을 소개하고자 한다.  $\Delta T_{\max}$ 와  $L_m$ 는 물질의 특성이기 때문에 소자에 무관한 값이다. 이 방법에서는 착색된 상태에서 적당한 흡광도를 나타낼 수 있는 두께로 박막을 만들어, 착색된 상태 및 탈색된 상태의 흡광도를 측정한다. Beer의 법칙을 이용하여 최대 색대비가 나타날 수 있는 두께를 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다.<sup>39</sup>

$$L_m = [\ln(\alpha_b / \alpha_c)] / (\alpha_b - \alpha_c) \quad (1)$$

여기서,  $\alpha_b$  및  $\alpha_c$ 는 탈색된 및 착색된 상태에서 필름의 선형 흡수 계수(linear absorption coefficient)이다.

박막의 두께 대신 다른 coating parameter를 사용할 수도 있다. 이를테면 순환 전위 하에서 고분자를 중합하여 박막을 형성하는 경우, 박막의 두께  $L$ 은 coating parameter인 전위 순환 횟수  $x$ 에 비례하게 된다.

$$L = kx \quad (2)$$

여기서,  $k$ 는 비례상수이다. 따라서 박막의 두께 대신 전위 순환 횟수를 사용하여 몇 회 중합하면 최대 색대비를 얻을 수 있는지 다음의 식을 사용하여 계산하는 것이 가능하다.

$$x_m = [\ln(\beta_b / \beta_c)] / (\beta_b - \beta_c) \quad (3)$$

여기서,  $\beta_b = k\alpha_b$ 이고  $\beta_c = k\alpha_c$ 이다. 이 방법이 유용하다는 것을 PEDOT을 사용하여 실제로 보여주었다.<sup>39</sup>

## 결론

여러가지 전도성 고분자와 chromophore를 결합시킨 전기 변색 물질에서, 전도성 고분자와 chromophore의 흡수 파장 영역이 다른 경우에는 다양한 색변화(multiple electrochromism)를 달성할 수 있었으며, 흡수 파장 영역이 많이 겹치는 경우에는 색대비가 향상된 전기 변색 물질이 얻어졌다. 주어진 전기 변색 물질에 대하여 최대 색대비를 나타내는 필름의 두께를 쉽게 예측하는 방법은, 소자 제작시 시행 착오를 줄일 수 있는 방법이 될 것이다.

**감사의 글 :** This work was supported by Korea Research Foundation Grant(KRF-2006-005-J02101).

## 참고 문헌

1. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH Pu-

- blishers, Inc., New York, NY, 1995.
2. M. Mastragostino, in *Applications of Electroactive Polymers*, B. Scrosati, Editor, Chapman and Hall, London, Chapter 7 (1933).
  3. S. E. Collins and D. J. Schffrin, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1835 (1985).
  4. M. Nicholson and F. A. Pizzarello, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 821 (1980).
  5. R. Faulkner and J. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2950 (1983).
  6. K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi, and S. Toshima, *J. Appl. Phys.*, **53**, 804 (1982).
  7. D. W. Deberry and A. Viehbeck, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 249 (1983).
  8. M. S. Wrighton and C. -F. Shu, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5221 (1988).
  9. M. S. Simon and P. T. Moore, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1 (1975).
  10. T. Kobayashi, H. Yoneyama, and T. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419 (1984).
  11. E. Kim, M. -H. Lee, B. S. Moon, C. Lee, and S. B. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L26 (1994).
  12. A. Yasuda and J. Seto, *J. Electroanal. Chem.*, **288**, 65 (1990).
  13. M. A. De Paoli, S. Panero, S. Passerini, and B. Scrosati, *Adv. Mater.*, **2**, 480 (1990).
  14. R. B. Bjorkund and I. Lundström, *J. Electron. Mater.*, **14**, 39 (1985).
  15. N. M. Hanly, D. Bloor, A. P. Monkman, R. Bonnett, and J. M. Ribo, *Synth. Met.*, **60**, 195 (1993).
  16. E. M. Genies, M. Lapowski, C. Santier, and E. Viel, *Synth. Met.*, **18**, 631 (1987).
  17. E. W. Tsai, S. Basok, J. P. Ruiz, J. R. Reynolds, and K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3683 (1989).
  18. J. Roncali, G. Garreau, A. Yasser, P. Marque, F. Garnier, and M. Lemaire, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6706 (1987).
  19. D. Adebimpe and P. Kathirgamanathan, *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 447 (1993).
  20. T. Mitsuhashi, S. Tanaka, and K. Keriyama, *J. C. S. Chem. Commun.*, 764 (1987).
  21. M. Mastrogostino, A. M. Marinangeli, A. Corradini, and C. Arbizzani, *Electrochim. Acta*, **32**, 1589 (1987).
  22. C. Taliani, G. Ruani, R. Zamboni, A. Bolognesi, M. Catellani, S. Destri, W. Porzio, and P. Ostojica, *Synth. Met.*, **28**, C507 (1989).
  23. J. E. Dubios, P. C. Lacaze, and A. Desbene-Monvernay, *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 177 (1982).
  24. N. S. Sariciftci, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **96**, 7164 (1992).
  25. M. S. Wrighton, R. N. Dominey, and T. J. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **87**, 5345 (1983).
  26. S. Park, H. C. Ko, W. Paik, and H. Lee, *Synth. Met.*, **139**, 439 (2003).
  27. H. C. Ko, S. Park, W. Paik, and H. Lee, *Synth. Met.*, **132**, 15 (2002).
  28. H. C. Ko, M. Kang, B. Moon, and H. Lee, *Adv. Mater.*, **16**, 1712 (2004).
  29. H. C. Ko, J. Yom, B. Moon, and H. Lee, *Electrochim. Acta*, **48**, 4127 (2003).
  30. R. E van der Leest, *J. Electroanal. Chem.*, **43**, 257 (1973).
  31. P. M. S. Monk, *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salt of 4,4'-Bipyridine*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, England, 1998.
  32. H. C. Ko, S. Kim, H. Lee, and B. Moon, *Adv. Funct. Mat.*, **15**, 905 (2005).
  33. L. Groenendaal, G. Zotti, P. -H. Aubert, S. M. Waybright, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **15**, 855 (2003).
  34. B. Krische and M. Zagorska, *Synth. Met.*, **28**, C263 (1989).
  35. G. Sonmez, H. Meng, and F. Wudl, *Chem. Mater.*, **16**, 574 (2004).
  36. W. Choi, H. C. Ko, B. Moon, and H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E80 (2004).
  37. G. Seybold and G. Wagenblast, *Dyes and Pigments*, **11**, 303 (1989).
  38. D. Dotcheva, M. Klapper, and K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1905 (1994).
  39. J. Y. Lim, H. C. Ko, and H. Lee, *Synth. Met.*, **155**, 595 (2006).