HWAHAK KONGHAK Vol. 30, No. 1, February, 1992, pp. 55-64
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

고분자 전해질을 이용한 텅스텐 옥사이드 박막 및 프루시안 블루 박막의 일렉트로크로믹 표시소자

최 윤 · 조원일 · 조병원 · 윤경석

한국과학기술연구원 전기화학연구실
(1991년 8월 3일 접수, 1991년 11월 25일 채택)

Electrochromic Display Device of Tungsten Oxide and Prussian Blue Thin Film Using Polymer Electrolyte

Yoon Choi, Won-Il Cho, Byung-Won Cho and Kyung-Suk Yun

Division of Chemical Engineering, Electrochemistry Lab., Korea
(Received 3 August 1991; accepted 25 November 1991)

요 약

환원 발색 물질의 텅스텐 옥사이드 박막 및 산화 발색 물질인 프루시안 블루 박막은 각각 표시전극 및 대전극으로 사용되었다. 본 연구에 사용된 고분자 전해질은 $LiClO_4$를 함유한 PVME계와 KSCN을 함유한 PPG, PMMA이었다. 일렉트로크로믹 표시소자의 응답시간, 기억시간, 안정성, 발색 및 소색특성을 연구하였다. $LiClO_4$·PVME계와 KSCN·PPG·PMMA 고분자 전해질을 XRD 관찰 결과 비정질로 나타났다. WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계의 투과도 범위는 WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B 계보다 넓었다. WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계 및 WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계는 약 ∓ 1.8 V 및 ± 0.5 V에서 발색, 소색되었다. 가역성에 있어서는 후자가 특히 우수하였다. 기억시간의 경우 전자는 약 3일 이상 후자는 약 5시간 이상이었다.

Abstract—Tungsten oxide and prussian blue thin film were used as a display electrode and a counter electrode, respectively. The polymer electrolyte used in this experiment was polyvinylmethyl-ether containing lithium perchlorate and polypropyleneglycol·polymethyl methacrylate containing potassium thiocyanate. The characteristics of electrochromic display device such as response time, memory time, stability, coloration and bleach were studied. The crystalline structures of $LiClO_4$·PVME and KSCN·PPG·PMMA were found to be amorphous. Transmittance range of WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO was broader than that of WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B system. The WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO system and WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B system were colored and bleached by applying a dc electric potential of ∓ 1.8 V and ± 0.5 V, respectively. The latter was superior to the former in reversibility. In the case of memory time, the former was above about 3 days, the latter was above about 5 hours.

1. 서 론

ECD의 원리는 전기화학적 반응에 의한 발색방법으로서 발색재료에 따라 유기계와 무기계로 대별되는데, 유기계 ECD는 응답성이 비교적 높고, 다색표시가 가능한 장점이 있으나, 안정성, 메모리 기능의 약화, 비

가역적 전극 반응물 등이 문제로 나타나고 있다. 무기계 ECD는 액체 전해질과 고체 전해질의 두 가지로 대별되는데, 액체 전해질 ECD는 수명 및 제작상의 문제점이 있으며, 고체 전해질 ECD는 응답성이 낮은 결점이 있으나, 전극배열, 기공도 및 반응물질의 적절한 조합으로 응답성 향상이 기대된다[1].

EC 현상을 나타내는 재료[2]는 여러 종류가 알려져 있으나 그 중에서 색중심과 도금반응을 이용한 표시방법은 소비에너지에 비해 광흡수 변화가 작고 고온에 따른 소자수명 등에 문제가 있어서 실제 응용은 의문시된다. 무기재료와 유기재료를 대표하는 재료는 천이금속산화물을 기본으로 하는 형과 비올로겐(viologen)유도체를 이용한 형이 있는데, 최근에 많은 재료가 연구개발되고 있다. 기존의 표시소자는 최초로 제안된 후 10년 이상 지났지만, 다른 표시소자에 없는 여러 장점을 갖고 있음에도 불구하고 본격적으로 실용화되지는 못하였다.

현재 재료, 소자구조, 구동방법 등을 개량하는 연구가 계속 진행 중이다.

고체 전해질을 이용하는 경우 일전극과 대전극 사이의 단락(short circuit)에 의한 leak current의 영향으로 대형 표시에 문제점이 있다. 본 연구에서는 고분자 전해질을 이용하여 넓은 면적의 표시를 가능케 했다.

본 연구의 목적은 환원 발색 물질의 텅스텐 옥사이드 박막만을 표시소자로 한 경우와 텅스텐 옥사이드 박막 및 산화 발색 물질의 프루시안 블루 박막을 동시에 표시전극 및 대전극으로 하는 상보형 표시소자를 제작하여 반사도, 투과도, 응답시간, 기억시간 및 안정성 등을 관찰하여 반사도를 조절할 수 있는 거울과 투과도를 조절할 수 있는 창유리로의 응용을 위한 기초 연구에 있다. 특히 EC 표시소자를 이용한 mirror device에 관한 자료는 아주 미미한 실정이다.

2. 이론적 배경

2-1. WO_3 Film의 EC 현상

2-1-1. Deb의 EC 현상[3, 4]

WO_3 film에서의 EC 현상은 Deb에 의해 최초로 보고되었다. 가역적인 발색 반응은 WO_3 film을 가로질러 DC 전장을 걸어줌으로서 음극에서 만들어진다. Deb은 발색 반응이 산소이온 vacancy에서의 F 혹은 F^+ 색중심(color center) 형성의 결과로 생긴다고 제안하였다.

2-1-2. Chang 등의 EC 현상[5]

Chang 등은 푸른 색으로의 발색은 전기화학 반응에 의해 WO_{3-x}가 환원된 옥사이드 형태로 변함에 따라 생긴다고 주장했다.

$$mWO_3 + 2nH^+ + 2ne^- \rightarrow W_mO_{3m-n} + nH_2O \quad (1)$$

2-1-3. Faughnan 등의 EC 현상[6, 7]

Hobbs 등은 수소텅스텐 브론즈는 양성자와 전자의 주입에 의해 형성된다고 제안하였다.

$$WO_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow H_xWO_3 (0 \le x \le 0.6) \quad (2)$$

(푸른 색)

이러한 가정하에서 Faughnan 등은 발색현상은 상호원자가 전하 전달 흡수(intervalence charge transfer absorption)로 생긴다고 설명하였다.

$$W^{5-}(A) + W^{6-}(B) + h\nu \longleftrightarrow W^{6+}(A) + W^{5+}(B) \quad (3)$$

상호 원자가 전하전달에 의해 흡수된 빛에너지는 이온들간의 진동에너지로 전달되며 빛에너지가 1.3 eV일 때 최대 광학흡수를 나타낸다고 하였다[8].

양성자는 수소이온 이외에도 알칼리 금속이온이 사용될 수 있다.

$$WO_3 + xM^+ + nxe^- \longleftrightarrow M_xWO_3 \quad (4)$$

여기서, M^+는 Li^+, Na^+, Ag^+ 등의 1가 이온을 말한다.

WO_3 film의 EC 현상은 현재 완전히 규명되지는 않았으나, Faughnan 등이 주장한 식 (3)의 상호 원자가 전하 전달 흡수(intervalence charge transfer absorption)에 의한 WO_3 film의 EC 현상 해석이 가장 타당한 이론으로 알려지고 있다.

2-2. 프루시안 블루(Prussian Blue)의 EC 현상

이 재료의 EC 현상과 반응기구는 이 film이 전해석출법으로 만들어졌을 때 처음으로 밝혀졌다[9, 10]. 프루시안 블루의 결정구조는 2가와 3가의 철이온이 규칙적으로 배열되어 있다. 이 때문에 혼합원자가 착체(mixed-valence complexes)라 불리워진다.

이에 대한 반응기구는 다음과 같다.

환원(+0.2 V vs. SCE)

$$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4M^+ + 4e \longleftrightarrow M_4^+Fe_4^{2+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$$

(청색) (무색) (5)

산화(+1.0 V vs. SCE)

$$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6] + 3X^- - 3e \longleftrightarrow Fe_4^{3+}[Fe^{III}(CN)_6]_3X_3$$

(청색) (녹색) (6)

프루시안 블루가 청색을 나타내는 이유는 프루시안

블루 중의 철이온의 원자가 때문으로, 즉 원자가가 다른 2종의 철이온이 아주 근접하게 존재하여 다음과 같은 광학흡수대가 나타나기 때문이다.

$$Fe^{II}\cdots CN\cdots Fe^{3+} \xrightarrow[\text{광흡수}]{h\nu} Fe^{III}\cdots CN\cdots Fe^{2+}$$

이와 같이 광흡수로 인해 전하가 저스핀(low spin) 2가철(Fe^{II})에서 고스핀(high spin) 3가철(Fe^{3+})로 이동함으로 해서 나타나는 현상을 전하이동 흡수라고 한다.

3. 실 험

3-1. 실험장치

박막 증착을 위한 고주파 스퍼터링(rf-sputtering) 및 진공 증착(evaporation) 장치는 각각 영국 Edwards Co.의 E306A Coating System 및 독일 Leybold-Heraeus Co.의 Univex 450 Coating System을 사용하였다.

박막의 증착속도 및 두께조절을 위한 증착 조절기(deposition controller)는 독일 Leybold Inficon Inc.의 IC 6,000을 사용하였다.

ECD cell의 광학 및 전기특성 장치의 광원으로서는 He-Ne laser(6,328 Å)를 사용하였다. Potentiostat 및 function generator는 각각 일본의 Fokuto Denko사의 Model HA501, Model HB105를 사용하였다. ECD cell의 발색 및 소색에 따른 광학 농도 변화는 photometer로 측정하였으며, 투과도는 spectrophotometer를 이용해 측정하였다. ECD cell로부터 나온 전류신호는 X-Y recorder로 기록하였다.

ECD cell의 광학 및 전기특성 측정장치 구성도를 Fig. 1에 나타내었다.

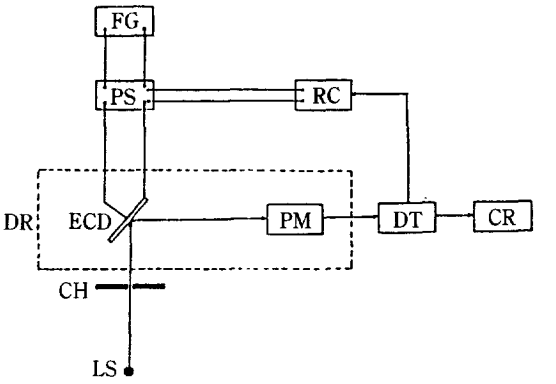

Fig. 1. Schematic diagram of optical and electrical detecting system for ECD cell characteristics.
CH: Chopper
CR: Chart recorder
DR: Dark room
DT: Detector
FG: Function generator
ECD: Electrochromic display device
LS: Light source(He-Ne Laser)
PM: Photometer
PS: Potentiostat
RC: X-Y Recorder

3-2. 실험방법

3-2-1. 투명전극의 제조

55×25×1 mm^3 크기의 slide glass를 초음파 세척기용제(Micro Cole-Parmer Co.)를 증류수와 약 1 : 15로 혼합하여 초음파 세척기 용기에 넣고 slide glass를 담근 후 약 100℃로 가열하면서 1시간 정도 세척한다. Slide glass를 다시 증류수로 세척한 후 E. P grade의 에틸알콜로 세척한다. Slide glass를 깨끗한 건조오븐에 수직으로 세운 상태에서 100℃에서 20분간 건조시킨다.

위와 같은 방법으로 준비된 slide glass 기판위에 고주파 스퍼터링으로 ITO 박막을 증착시킨다. Target의 크기는 직경 4 in, 두께 8 mm로 하였고, target의 조성은 In_2O_3-(5 wt%)SnO_2(순도 99.9%)로 하였다. Target과 substrate간의 거리는 7 cm로 고정하였다. 주입가스는 아르곤 가스(99.999%)를 사용하였다.

Rf-sputtering은 base pressure를 6×10^{-6} mbar까지 떨어뜨린 다음 chamber pressure 2.5×10^{-2} mbar에서 target 표면을 깨끗하게 하기 위한 pre-sputtering을 10분한 후 셔터를 열어 증착을 시작하였다. 증착속도는 약 1 Å/s, 증착두께는 약 3,000 Å으로 하였다. Rf power는 1.23 Watt/cm^2이었고, 기판온도는 radiation heater를 사용하여 270℃로 유지하였다. 기판은 약 30 rpm으로 회전시켰다. Corning사 10 Ω/cm^2의 ITO glass (Corning 7059)도 함께 사용하였다.

3-2-2. 표시전극의 WO_3 박막 제조

환원 발색 물질인 tungsten-oxide film은 evaporation 방법으로 증착하였다. 증착시 base pressure를 1×10^{-6} mbar까지 떨어뜨린 후 약 4×10^{-5} mbar에서 3 Å/s로 약 4,000 Å-5,000 Å 범위로 증착하였다. Source로서는 WO_3 pellet을 Ta boat 및 Mo boat에 담아 사용하였다. 이 때 사용되는 power는 약 360 Watt이었다.

3-2-3. 대전극 및 프루시안 블루 박막의 제조

$LiClO_4$·PVME 고분자 반고체 전해질계에서 electrochromic window device의 대전극으로는 ITO/glass/Al 기판(Corning 7059)을 사용하였으며, electrochromic mirror device의 대전극은 ITO/glass 기판을 사용하였다.

Prussian blue film을 이용하여 window device를 만드는 경우 prussian blue film을 전착시키기 전에 ITO

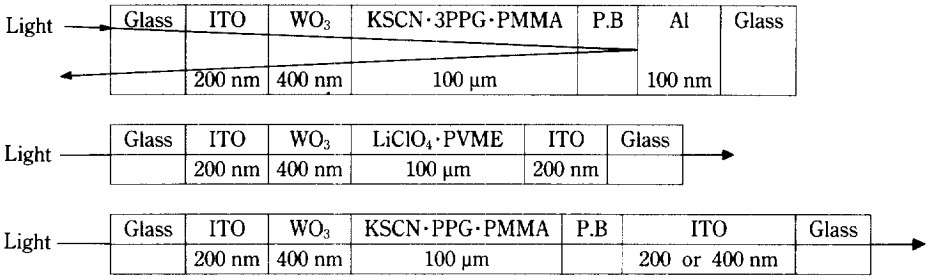

Fig. 2. Schematic diagram of electrochromic mirror and window device.

/glass 기판의 glass 기판 뒷면에 masking tape를 붙인 후 prussian blue film을 전착시킨다. 전착후 masking tape를 떼어내어 깨끗한 glass 표면을 유지한다. 즉 위와 같이 하여 ITO 표면이외의 glass 표면위에 prussian blue film이 코팅되는 것을 방지하였다.

Prussian blue film을 이용한 mirror device의 경우는 ITO/glass 기판의 glass위에 Al을 약 1,000 Å 두께로 rf-sputtering 방법에 의해 증착시켰다. 다음 Al 표면위에 masking tape를 붙인 후 prussian blue 용액을 전착시켰다. Tape를 붙인 이유는 prussian blue 전착시 Al의 부식을 막기 위함이었다. 위와 같이 준비된 기판위에 prussian blue 전착은 아래와 같이 수행하였다. Ferric chloride($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 0.02 M과 potassium hexacyanoferrate(III)[$K_3Fe(CN)_6$] 0.02 M을 증류수에 녹여 prussian blue 용액을 만든다. 용액을 만든 후 바로 대전극인 Pt mesh 전극을 양극으로 하고 Pd/S·S/glass 기판과 ITO(Corning 7059)/glass 기판을 음극으로 하여 전류밀도 40 μA/cm²의 정전류 하에서 2분동안 전착시켜 짙푸른 색의 prussian blue film을 만든다. 전착된 prussian blue film을 증류수로 조심스럽게 세척한 후 대기중에서 prussian blue film을 건조시켜 ECD의 산화 발색전극을 만든다.

3-2-4. 고분자 전해질 제조

3-2-4-1. $LiClO_4$·PVME 고분자 반고체 전해질

순도 98% 이상의 $LiClO_4$ 시약 중의 수분을 제거하기 위해 대기 중에서는 110℃에서 4시간, 진공상태에서는 170-180℃에서 24시간 건조시켰다. 건조된 $LiClO_4$를 acetonitrile에 무게비 1 : 15로 혼합한 후 $LiClO_4$를 완전히 용해시킨다. 다음 50%의 toluene을 포함하는 polyvinylmethylether용액(분자량 약 80,000)을 $LiClO_4$에 대해 1 : 9의 무게비로 $LiClO_4$를 포함하는 acetonitrile 용액에 혼합한다.

약 2시간 동안 균일하게 혼합한 후 얇은 teflon막의 spacer를 대전극 혹은 표시전극 위에 놓은 후 위의 고분자 용액을 전극 위에 떨어뜨린 후 건조오븐에서 40℃에서 약 25분간 casting하여 투명한 반고체 전해질을 제조한다.

3-2-4-2. KSCN·PPG·PMMA 및 KSCN·3PPG·PMMA 고분자 반고체 전해질

순도 99% 이상의 KSCN을 110℃에서 24시간 건조시킨 후 KSCN을 충분한 양의 acetonitrile용액에 완전히 용해시킨다(무게비 약 1 : 20). 다음 위 용액에 KSCN에 대한 무게비 1 : 10으로 Aldrich Chemical Co.의 polypropylene glycol(분자량 4,000)을 첨가한다. 분자량 4,000의 triol type polypropyle-eglycol(3PPG)를 사용한 경우 KSCN에 대한 3PPG의 무게비를 1 : 6.7로 하였다. KSCN과의 무게비 1 : 1에서 1 : 3의 범위로 polymethylmethacrylate(Aldrich Chemical Co., 낮은 분자량 type)를 충분한 양의 acetonitrile에 완전히 용해시켜(무게비 약 1 : 40) 또 하나의 고분자 용액을 만든다.

KSCN과 polypropylene glycol을 포함하는 acetonitrile 용액과 PMMA를 포함하는 acetonitrile 용액을 혼합하여 균일한 고분자 용액을 만든다. 약 40℃에서 약 30분간 casting하여 젤 형태에서 반고체 형태의 고체 전해질을 제조한다.

3-2-5. EC Window Device 및 Mirror Device의 제작

ITO/WO_3 전극위에 teflon 막 spacer를 놓고 위의 고분자 용액을 떨어뜨린 후 약 40℃에서 30분간 casting한다. 만들어진 반고체 형태의 고분자 전해질을 ITO 전극 혹은 ITO/P.B 전극에 압착시켜 EC device를 제작한다[12, 13]. EC mirror device 및 window device의 구성도를 Fig. 2에 나타내었다.

3-2-6. ECD Cell의 특성 실험

3-2-6-1. 발색·소색 특성 실험

본 EC window device 및 mirror device의 발색·소색 특성을 조사하기 위하여 펄스 주기변환(pulse cycle)법, cyclic voltammetry법, potentiostatic 측정법 등을 사용하였다. 광학특성을 조사하기 위하여 광원으로는 He-Ne laser(6,328 Å)를 사용하였고, 광학농도 변화는 win-

dow의 경우는 투과모드로, mirror device의 경우는 반사모드로 해서 powermeter로 측정하였다. 가시광 영역에서 각 파장에 대한 투과도는 spectrophotometer를 사용하였다.

WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계는 −1.8 V, +1.8-−3.0 V, +3.0 V 등으로 변화시켰으며, 주기변환시간은 5초에서 15초 범위에서 변화시켰다. WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계는 +0.5 V, −0.5 V-+1.5 V, −1.5 V 등으로 변화시켰으며, 주기변환시간은 5초에서 15초 범위로 변화시켰다.

Cyclic voltammetry 측정법에 의한 측정범위는 WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계는 −2.5 V-2.5 V 사이에서 하였고, WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계는 −0.5 V-+1.5 V, −1.5 V-+1.5 V 사이로 하였다.

Potentiostatic 측정법에서 인가전압은 WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계의 경우는 −1.8 V-−3.0 V 범위로 하였으며, WO_3·KSCN·PPG·PMMA/P.B계는 0.5 V-1.5 V 범위로 하였다.

3-2-6-2. 수명 시험

본 EC device의 수명을 시험하기 위하여 EC device의 양전극 간에 펄스 주기변환법으로 계속 전압을 인가하면서 발색·소색 특성이 나타나지 않을 때 까지의 시간을 측정하였다. 인가전압 및 주기변환시간은 WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO의 경우 −1.6 V, +1.6 V, 10초로 하였고, WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계의 경우는 +0.75 V, −0.75 V, 4초로 하였다.

3-2-6-3. 기억시간

본 EC device의 기억시간을 측정하기 위하여 WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계 EC device의 경우 양극간에 일정전압을 인가하여 발색을 충분히 시킨 후 개방회로에서 발색이 소멸될 때까지의 시간을 측정하였고, WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계 EC device의 경우 소색을 충분히 시킨 후 개방회로에서 다시 발색될 때까지의 시간을 측정하였다. WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO의 경우 인가 전압은 −2.8 V, 발색시간은 15초 정도로 하였고, WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계의 경우 인가 전압 및 발색시간은 각각 +1.5 V, 15초이었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. WO_3 박막 및 Prussian Blue 박막의 특성

Rf-sputtering 및 evaporation 방법으로 증착한 WO_3 film은 이전의 보고서에서 이미 언급하였다[11]. 즉 SEM과 TEM 분석결과 evaporation으로 증착한 WO_3 film은 치밀하고 연속적인 미세입자 구조를 보여주었으며, 결정성에 있어서는 비결정질에 가까왔다.

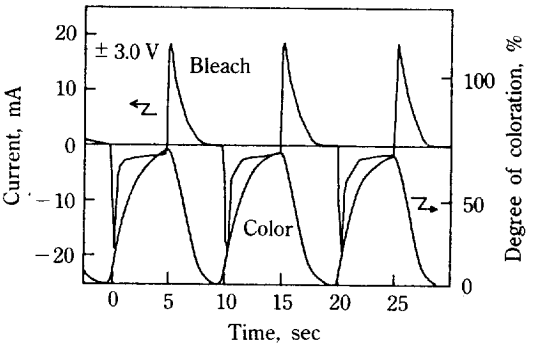

Fig. 3. Variation of the current and coloration degree in electrochromic window as a function of time(± 3.0 V, 0.1 Hz, Glass/ITO/WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO /Glass).

Prussian blue의 결정구조는 10.2 Å의 cell constant를 가진 face centered cubic 구조이다. 또한 prussian blue는 약 3.2 Å의 channel diameter를 갖는 제올라이트 구조로 알려져 있다[9, 10].

4-2. 고분자 반고체 전해질의 EC Window Device 및 Mirror Device

본 실험에서는 $LiClO_4$·PVME, KSCN·PPG·PMMA 및 KSCN·3PPG·PMMA 고분자 반고체 전해질을 사용하였다.

광학농도는 투과 모드 및 반사 모드로 하여 다음과 같이 정의하였다

$$\text{광학농도}(\Delta O \cdot D) = \log(I_o/I)$$

여기서, I_o는 발색전 window device를 투과한 빛의 세기 혹은 발색전 mirror device로부터 반사된 빛의 세기, I는 발색후 window를 투과한 빛의 세기 혹은 발색후 mirror device로부터 반사된 빛의 세기

광학농도가 0.3일 때 window device 및 mirror device의 반사도는 반으로 줄어든다. 발색도는 발색전의 상태를 0%로 하고 발색후 He-Ne laser 빛(6328 Å)이 window device를 전혀 투과하지 못하는 상태를 발색도 100%로 정의하였다. 한편 mirror device는 발색후 빛이 전혀 반사되지 않는 상태를 발색도 100%로 정의하였다. 모든 device의 경우 일면적을 4 cm^2 및 10 cm^2로 하였다.

4-2-1. $LiClO_4$·PVME 반고체 전해질의 EC Window Device

2,000 Å의 ITO, 4,000 Å WO_3, 100 μm $LiClO_4$·PVME, 2,000 Å ITO로 제작한 일면적 4 cm^2의 EC window device에 대해 발색·소색 전압을 −3.0 V, +3.0 V에서 5초 간격으로 주기변환하였을 때, 발색, 소색 전류 변화 및

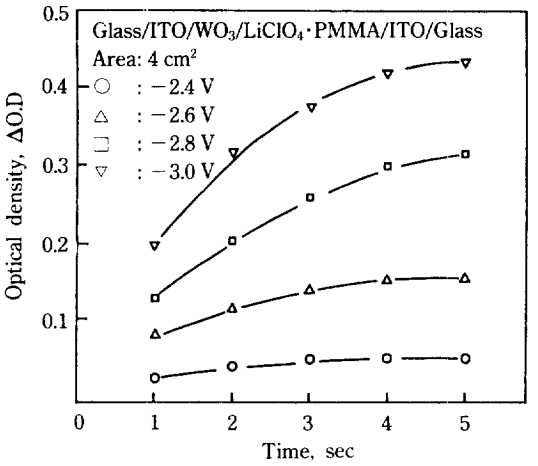

Fig. 4. Variation of the optical density of WO_3 film in electrochromic window device as a function of time.

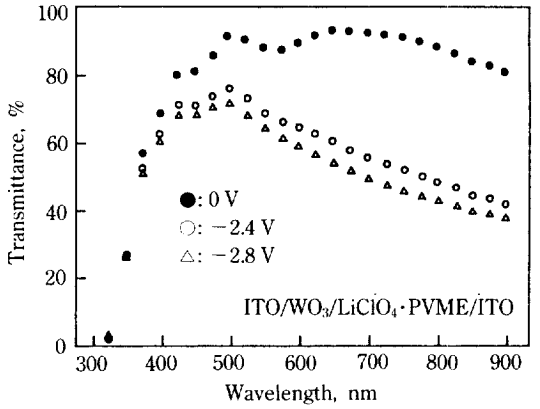

Fig. 5. Variation of the transmittance in electrochromic window device as a function of wavelength(area; 4 cm^2, scanning rate; 50 nm/sec, Glass/ITO/WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO/Glass).

발색도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 최대 발색 및 소색 전류는 각각 −19.0 mA, 18.5 mA이었고, 최대 발색도는 64%이었다. 발색도 곡선에서 발색도 25%까지는 발색후 약 0.7초만에 도달하였고, 발색도 50%를 얻기 위해서는 약 2초가 경과하였다. 즉 발색도 곡선은 발색전압이 인가된 후 초기에 급격히 증가하다 시간이 지남에 따라 완만히 증가하는 것은 이전의 논문[11]에서도 언급하였듯이 리튬이온이 WO_3박막으로 확산되는 공정에 지배받기 때문이다. 5초간의 발색전류 peak 중 0.75초에서 1.75초 사이의 전류 peak는 전하주입 반응 이외에 부반응이 있는 것으로 생각된다. 즉 전해질속에 남아있는 미량의 acetonitrile과 수분으로부터의 가스발생 반응으로 생각된다.

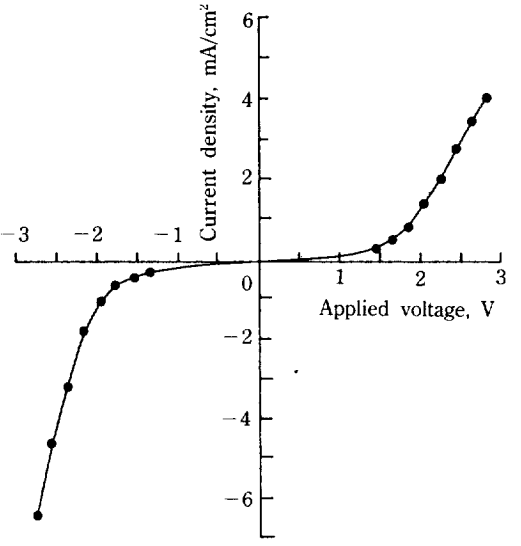

Fig. 6. Characteristics of current density-applied voltage in electrochromic window device(area; 10 cm^2).

Fig. 4는 −2.4 V-−3.0 V 범위에서 시간 변화에 따른 광학 농도 변화를 보여준다. 투과도가 반으로 줄어드는 값인 광학농도 0.3을 얻기 위해서는 −2.8 V에서는 4초, −3.0 V에서는 2초가 걸리는 것을 알 수 있다. 전하주입후 각 전압에서의 발색도 곡선은 완만히 증가하는 경향을 보여준다.

Fig. 5는 가시광 영역에서 window device의 소색된 상태와 −2.4 V, −2.8 V에서 5초간 발색된 상태를 spectrophotometer를 사용하여 투과도를 측정하였다. 이 때 scanning rate는 50 nm/sec이었다.

Fig. 6은 2000 Å의 ITO로 제작한 일면적 10 cm^2의 EC window device의 전류·전위 특성을 보여준다. 위의 전류·전위 특성으로부터 10 cm^2의 넓은 일면적에도 불구하고 고분자 반고체 전해질이 전자 blocking 효과가 아주 좋은 절연체임을 알 수 있다. 즉 발색·소색의 이온 전류가 전해질을 통과하는 전자의 흐름에 비해 훨씬 지배적인 것을 알 수 있다. 구동전압 −1.4 V까지는 전류밀도 −0.175 mA/cm^2, 0.18 mA/cm^2로 아주 작은 전류가 흐르나, −1.4 V 이후에는 전류밀도가 급격히 증가하여 −2.8 V, +2.8 V에서는 −6.4 mA/cm^2, 4 mA/cm^2의 값을 보여준다.

Fig. 7은 EC window device의 발색 전압에 따른 광학농도 변화를 나타낸 것이다. −1.4 V-−2.8 V 범위에서 10초 발색시킨 경우 −2.6 V에서 약 0.3의 광학농도 값을 보여주었다. 발색전압이 증가함에 따라 광학농도는 지수함수적으로 급격히 증가하는 것을 보여준다. 위 EC

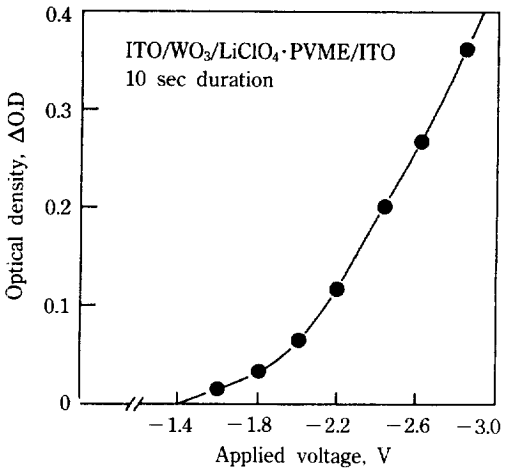

Fig. 7. Variation of the optical density of WO_3 film in electrochromic window device as a function of applied voltage(area; 10 cm^2, coloration time; 10 seconds).

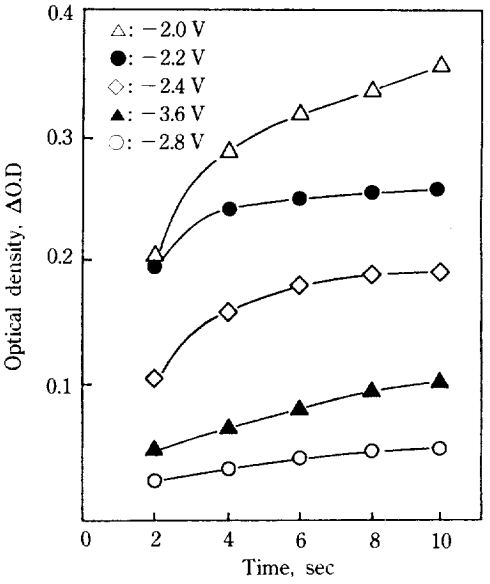

Fig. 8. Variation of the optical density of WO_3 film in electrochromic window device as a function of time (area; 10 cm^2).

window device의 threshold voltage는 약 −1.6 V임을 보여준다.

Fig. 8은 −2.0 V--2.8 V 범위에서 시간 변화에 따른 광학농도 변화를 보여준다. Fig. 4의 경우와 마찬가지로 발색도는 초기에 급속히 증가하다 시간이 지남에 따라 서서히 증가하는 경향을 보여준다.

Fig. 9는 −1.6 V, +1.6 V 전위로 0.1 Hz 주기변환시켜

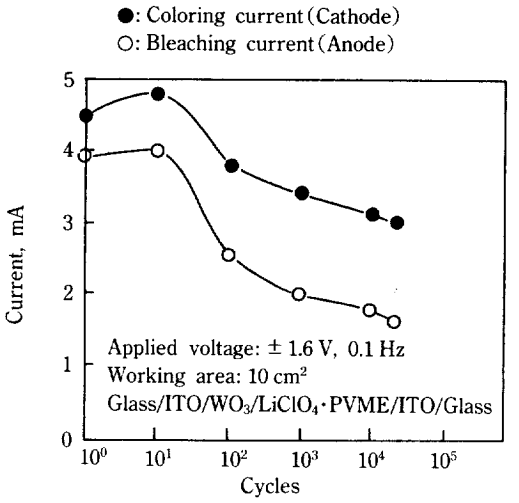

Fig. 9. Variation of the current as a function of time pulse cycling duration(± 1.6 V, 0.1 Hz).

cycle test한 것을 보여준다. 발색전류 −4.4 mA가 10회의 cycle 뒤에는 −4.8 mA로 약간 증가하다가 cycle 횟수가 많아짐에 따라 지수함수적으로 감소하여 10^4 cycle에서는 약 −3 mA의 전류가 흘렀다. 소색전류도 비슷한 경향을 나타내는데 초기에는 3.85 mA가 흘렀으나 10회의 cycle 후에 4 mA로 증가하다 cycle 횟수가 많아짐에 따라 지수함수적으로 감소하여 10^4 cycle에서는 약 1.8 mA가 흘렀다. 이렇게 cycle 횟수가 증가함에 따라 전류가 감소하는 것은 대전극 환원시 ITO film이 환원되어 In_2O_{3-x}가 만들어지는 것과 리튬이온이 ITO 위에 리 금속으로 석출되어 EC window device의 가역성이 저하되기 때문으로 생각된다.

위 device를 충분히 발색시킨 후 개방회로에서 기억시간을 측정한 결과 약 5시간 이상이었다. 또한 위의 전해질을 XRD로 관찰한 결과 전범위에서 비결정질로 나타났다.

4-2-2. KSCN·3PPG·PMMA 및 KSCN·PPG·PMMA 반고체 전해질의 EC Mirror Device 및 Window Device

EC mirror device는 2,000 Å의 ITO, 4,000 Å WO_3, 100 μm KSCN·3PPG·PMMA, 2,000 Å P.B, 2,000 Å ITO, 1,000 Å Al로 구성되어 있다. 이 때 일면적은 10 cm^2이었다. WO_3 film은 환원 발색되는 반면에 P.B film은 산화 발색된다. 따라서 위의 mirror device는 상보형 ECD cell임을 알 수 있다. 하지만 K^+이온은 WO_3 film을 발색시키기 보다는 P.B film을 낮은 전위에서 발·소색시킬 수 있기 때문에 위의 mirror device의 발색도 변화는 주로 P. B film에 의한 것이고 WO_3 film은 가역반응을 일으키게 하는 대전극으로의 역할을 한다. 즉,

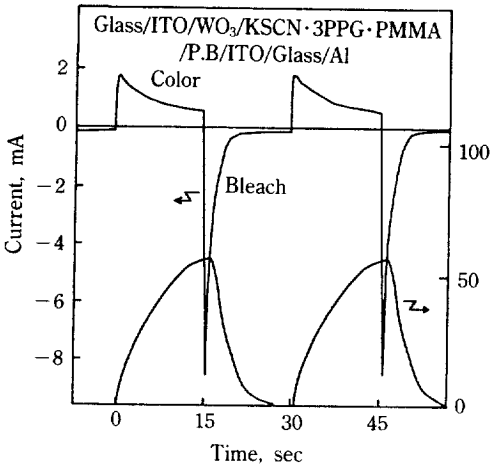

Fig. 10. Variation of the current and coloration degree in electrochromic window device as a function of time(± 1.5 V, 1/30 Hz, area; 10 cm², ITO/WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B/ITO).

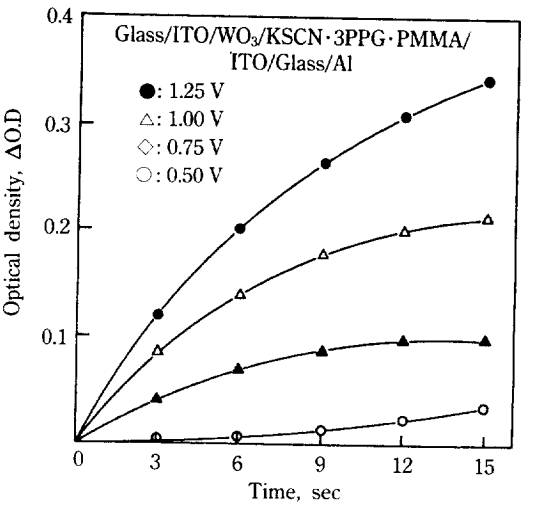

Fig. 11. Variation of the optical density of electrochromic mirror device as a function of time(area; 10 cm², Glass/ITO/WO_3/KSCN·3PPG·PMMA/P.B/ITO/Glass/Al).

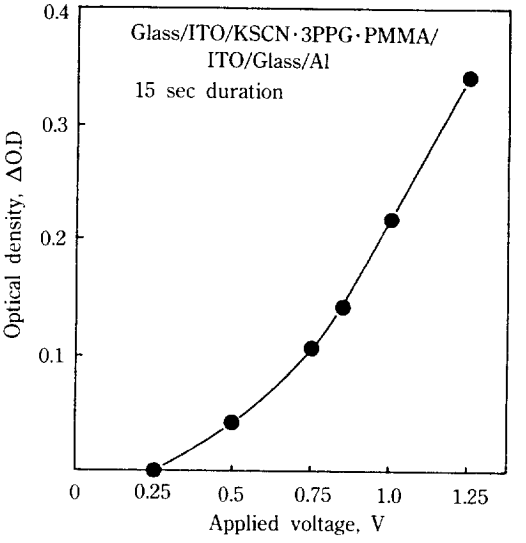

Fig. 12. Variation of the optical density of electrochromic mirror device as a function of applied voltage (area; 10 cm², coloration time; 15 seconds).

$WO_3 + xM^+ + xe^- \longleftrightarrow M_xWO_3$

여기서 M은 Li, Na, K 등

$E.S \longleftrightarrow P.B + xM^+ + xe$

여기서, E. S(Everitt's Salt)는 P.B가 환원된 상태

$$\underset{(\text{투명})}{WO_3} + \underset{(\text{투명})}{E.S} \longleftrightarrow \underset{(\text{짙푸른 색})}{M_xWO_3} + \underset{(\text{짙푸른 색})}{P.B}$$

KSCN·PPG·PMMA 고분자 반고체 전해질을 두 개의 Pt판 사이에 압착시켜 AC impedance 방법으로부터 고분자 전해질의 전기전도도를 측정하였다[14]. Disk 형태의 고분자 전해질 면적은 1.61 cm²이었고, 두께는 0.3 mm이었다. 측정시 실내온도는 18℃이었다. 주파수 범위는 5 Hz에서 10 KHz 범위에서 수행하였다. 이 고분자 고체 전해질의 전기전도도는 $5\times10^{-3}\Omega\cdot cm^{-1}$로 나타났다.

Fig. 10은 +1.5 V, −1.5 V로 하여 15초 간격으로 주기 변환시켰을 때 발색 소색전류 변화 및 발색도 변화를 나타낸 것이다. 최대 발색전류, 소색전류는 각각 1.9 mA, −8.6 mA이었고, 최대 발색도는 57%로 나타났다. 1.5 V에서 발색후 약 13초후에 발색도 50%에 도달한 것을 알 수 있다.

이상의 발색·소색전류 변화 및 발색도 변화 곡선에서 불안정한 peak 없이 일관된 경향을 나타내는 것으로 보아 상당히 좋은 가역 반응계임을 알 수 있다. 즉 산화·환원시 K^+ 이온이 P.B film, WO_3 film안으로 들어갔다 나왔다 하면서 gas 발생 반응 등의 부반응 없이 발·소색 반응을 일으킴을 알 수 있다.

Fig. 11은 0.5 V-1.25 V 범위에서 시간 변화에 따른 광학농도 변화를 보여준다. 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 V 하에서 3초 경과후 광학농도는 각각 0, 0.04, 0.085, 0.12로 나타났다. 광학농도 0.2를 기준으로 했을 경우 1.0 V하에서는 약 11.2초, 1.25 V하에서는 6초만에 광학농도 0.2를 얻을 수 있었다.

Fig. 12는 0.25 V-1.25 V 범위에서 15초 발색후의 광

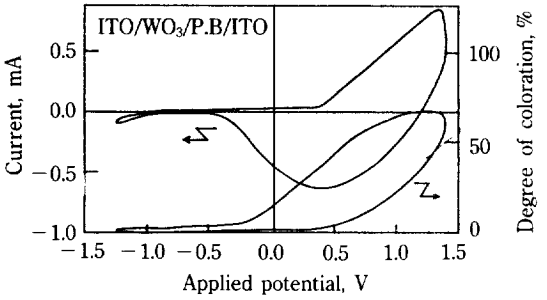

Fig. 13. Current-voltage cycle and coloration degree-voltage cycle(scanning rate; 50 mV/sec, ± 1.5 V).

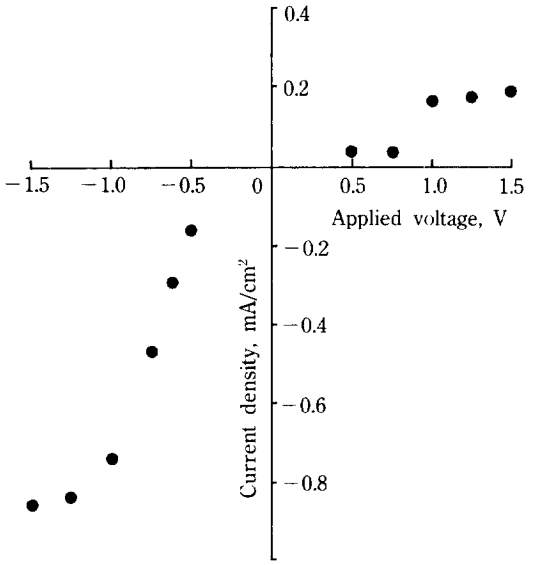

Fig. 14. Characteristics of current density-applied voltage in electrochromic mirror device(area; 10 cm², Glass/ITO/WO₃/KSCN·3PPG·PMMA/P.B/ITO/Glass/Al).

학농도 변화를 본 것으로서 약 1.19 V에서 광학농도 0.3이 얻어진다. 이는 glass/ITO/WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO/glass계와 비교하여 볼 때 광학농도 변화의 경향은 비슷하나 이 때의 구동전압에는 큰 차이가 있다. Fig. 7과 12로부터 glass/ITO/WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO/glass의 window device는 약 −1.6 V에서부터 발색이 되는 반면 glass/ITO/WO_3/KSCN·3PPG·PMMA/P.B/ITO/glass/Al의 mirror device는 약 0.5 V에서부터 발색이 되기 시작하였다. 즉 고분자 반고체 전해질계에서 K^+이온에 의한 P.B film의 발·소색 반응은 Li^+이온에 의한 WO_3 film의 발·소색 반응 보다 훨씬 낮은 전위에서 일어난다는 것을 알 수 있다.

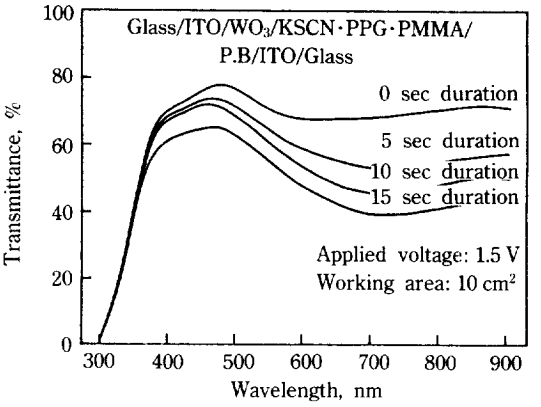

Fig. 15. Variation of the transmittance in electrochromic window device as a function of wavelength(area; 10 cm², scanning rate; 50 nm/sec, Glass/ITO/WO_3/KSCN·3PPG·PMMA/P.B/ITO/Glass).

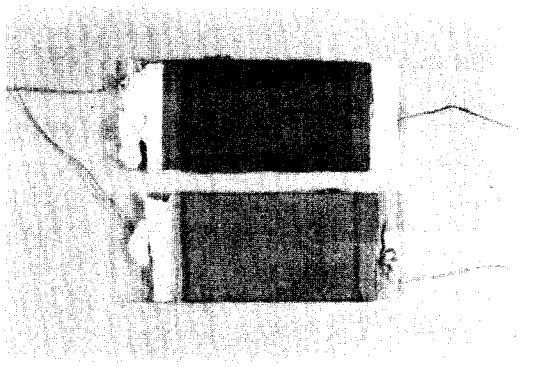

Fig. 16. Electrochromic window test cell[Glass/ITO/WO_3/KSCN·3PPG·PMMA/P.B/ITO/Glass, coloration(above), bleach(below)].

Fig. 13은 −1.5 V-1.5 V의 전위 구간에서 전위 주사속도 50 mV/sec로 하였을 때 전류·전위 분극 및 광학농도 변화를 나타낸 것이다. 발색전류는 구동전압이 0.3 V가 될 때까지는 거의 흐르지 않다가 0.3 V 이후부터 구동전압에 비례관계로 증가하였다. 소색전류는 −0.68 mA를 정점으로 하여 발색전류보다 선형적으로 급속히 감소하여 −0.5 V에서 −0.05 mA의 전류를 보여주었다. 발색곡선은 최대 발색도 66.7%를 정점으로 발색곡선은 완만히 증가하였고, 소색곡선은 발색곡선에 비해 약간 급격히 증가하였다. 이는 전류·전위곡선 특성과 일치하는 것이다. Cycle 횟수를 여러번 되풀이 하여도 일정한 전류·전위 특성 및 전위 발색도 곡선을 보여 발·소색 반응이 다른 비가역반응 없이 가역적으로 일어난다는 것을 알 수 있다.

Fig. 15는 10 cm^2의 일면적을 가지고 있는 glass/ITO /WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B/ITO/glass의 EC window device를 −1.5 V로 완전히 소색시킨 후 1.5 V하에서 5, 10, 15초간 발색시켜 가시광 영역의 파장 범위에서 spectrophotometer를 사용하여 투과도를 측정하였다. 이 때 파장의 scanning rate는 50 nm/sec로 하였다. 700 nm의 파장에서 소색된 상태의 투과도는 67% 이었고, 5, 10, 15초간 발색후의 투과도는 각각 53, 45, 39%이었다.

Fig. 16은 10 cm^2의 일면적을 가지고 있는 glass/ITO /WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B/ITO/glass의 EC window test cell을 보여준다.

5. 결 론

(1) $LiClO_4$·PVME계, KSCN·PPG·PMMA계 고분자 고체 전해질은 XRD 관찰 결과 비결정질이었고, 이 전해질을 이용한 경우 I-V 특성 곡선 결과 leak current가 거의 없어 넓은 일면적에서도 EC device를 가역적으로 구동시킬 수 있었다.

(2) 발색, 소색 상태에 따른 투과도 변화에서 WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계가 WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계보다 넓은 범위의 투과도 변화를 일으킬 수 있었다.

(3) 일면적 10 cm^2를 갖는 WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B/ITO/glass/Al mirror device의 경우 약 1.19 V에서 15초 발색시킨 경우 광학농도 0.3을 얻을 수 있었다.

(3) WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계는 약 −1.8 V, +1.8 V에서 발색·소색이 되기 시작하는 반면 WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계는 약 +0.5 V, −0.5 V에서 발·소색이 되기 시작하였다.

(5) 환원 발색 전극 WO_3를 대전극으로 가진 WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계가 ITO를 대전극으로 가진 WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계보다 가역성에 있어서 특히 우수하였다.

(6) WO_3/KSCN·PPG·PMMA/P.B계의 기억시간은 약 3일 이상인데 반해 WO_3/$LiClO_4$·PVME/ITO계의 기억시간은 약 5시간 이상이었다.

REFERENCES

1. 助柄光則 : 化學工業, **64**, 912(1983).
2. 森田 廣 : 機能材料, **12**, 9(1982).
3. Deb, S. K.: *Appl. Opt. Suppl.*, **3**, 192(1969).
4. Deb, S. K.: *Phil. Mag.*, **27**, 801(1973).
5. Chang, I. F., Gilbert, B. L. and Sun, T. I.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 955(1975).
6. Faughnan, B. W., Crandall, R. S. and Heyman, P. M.: *RCA Rev.*, **36**, 177(1975).
7. Giglia, R. D.: *S. I. D. Symposium Tech. Digest*, 52 (1975).
8. Gabrusenoks, J. V., Cikmach, P. D. and Ramans, G. H.: *Solid State Ionics*, **14**, 25(1984).
9. Itaya, Shibayama, K., Akahoshi, H. and Toshima, S.: *J. Appl. Phys.*, **53**, 804(1982).
10. 板谷謹悟, 内田 勇, 外島 忍 : 化學, **37**, 601(1982).
11. 최윤, 조원일, 조병원, 윤경석 : 화학공학, **28**(1), 67 (1989).
12. Tada, H., Bito, Y. and Fujino, K.: *Solar Energy Materials*, **16**, 509(1987).
13. Kamimori, T., Nagai, J. and Mizuhashi: *Solar Energy Materials*, **16**, 27(1987).
14. Tada, H., Fujino, K. and Kawahara, H.: *J. of Polymer Science: Part A*, **25**, 3015(1987).