

전기변색 고분자 및 소자

황영규 · 고흥조

1. 서론

전기변색(electrochromism)이란 용어는 1961년 Platt에 의해 처음 사용되었고 전극 물질에 전기화학적으로 산화 또는 환원반응을 일으킬 때 가역적으로 색변화가 일어나는 현상을 말한다(그림 1).^{1,2} 유기 또는 무기 전기변색 물질로 이루어진 소자는 기존의 음극선관(CRT), 액정 디스플레이(LCD), 발광다이오드(LED)에 비교하여 응답속도가 느리지만 적은 비용으로 넓은 면적의 소자로 제작될 수 있고 소비전력이 낮기 때문에 스마트 창, 스마트 거울, 전자종이 등에 응용될 수 있다.^{3,4}

전기변색 현상을 기술할 때 색대비(electrochromic contrast)와 응답속도를 살펴보아야 한다. 색대비를 기술할 경우, 전기변색 물질의 두 가지 산화 상태(oxidation state) 사이 투과도 비율을 통해 구해진 색대비율(contrast ratio)로 비교할 수 있다.³ 투과형 전기변색 소자의 경우 색대비율은 식 (1)과 같다.

$$CR_t = \frac{T_b}{T_c} \quad (1)$$

T_b 와 T_c 는 탈색과 착색 상태에서 전기변색 물질을 통해 투과된 빛의 세기를 나타낸다. 반사형 전기변색 소자의 경우 색대비율은 식 (2)와 같다.

$$CR_r = \frac{R_b}{R_c} \quad (2)$$

R_b 와 R_c 는 탈색 및 착색 상태에서 전기변색 물질을 통해 반사된 빛의 세기를 나타낸다. 사용되는 광원으로 백색 또는 특정 파장을 갖는

빛이 사용된다.³ 식 (1)과 식 (2)에서 아래첨자로 쓰여진 r 과 t 는 명확한 구별을 위해 사용되었다. 같은 물질과 두께의 경우, 이상적인 CR_t 과 CR_r 의 관계는 반사형인 경우 광도가 투과형에 비해 두 배 길기 때문에 식 (3)과 같다.

$$CR_r = 2CR_t \quad (3)$$

변색효율(coloration efficiency, CE)은 필름의 단위 면적당 주입된 전하에 따른 광학 흡광도의 변화를 나타내며 식 (4)와 같다.

$$\eta = \frac{\Delta A}{Q} = \frac{\log\left(\frac{T_b}{T_c}\right)}{Q} \quad (4)$$

η 과 Q 는 변색효율과 전기변색 박막의 단위 면적당 주입되는 전하량이다. 일반적으로 유기 전기변색 물질의 변색효율은 유기 전기변색 물질의 높은 흡광계수 때문에 무기 계열보다 더 크다.³

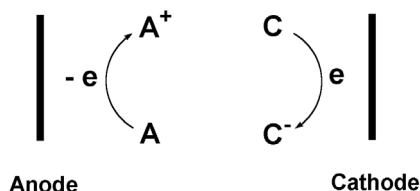


그림 1. 전기변색 물질의 반응 모식도: A와 A⁺(C⁻와 C)는 서로 다른 색을 가짐.



황영규

2007 경희대학교 유전공학과(학사)
2009~ 광주과학기술원 신소재공학과(석사과정)
현재



고흥조

1996 서강대학교 화학과(학사)
1998 서강대학교 화학과(석사)
2003 서강대학교 화학과(박사)
2003~2004 서강대학교 화학과(Post-doc)
2004~2009 미국 UIUC 재료공학과(Post-doc)
2009~ 광주과학기술원 신소재공학과, 조교수
현재

Electrochromic Polymers and Devices

광주과학기술연구원 신소재공학과(Youngkyu Hwnag and Heung Cho Ko, Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, 1 Oryong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-712, Korea)
e-mail: heungcho@gist.ac.kr

전기변색 색대비를 기술하는 또 다른 방법으로는 식 (5)와 같이 탈색 및 착색 상태의 투과도 차이를 살펴보는 것이다.⁵ T_b 와 T_c 는 탈색 및 착색 상태에서 전기변색 물질의 투과도를 나타낸다.

$$\Delta T = T_b - T_c \quad (5)$$

전기변색 물질의 ΔT 값은 막 두께에 대한 의존성이 있어 물질이 같아도 두께에 따라 다르게 보고될 수 있기 때문에 최대 색대비(ΔT_{max})가 나타나는 두께(l_m)를 알아내야 한다. 시행착오법을 이용할 수도 있지만 간단한 예측 방법으로 최대 색대비와 해당하는 두께를 알아낼 수 있다.⁶ 우선 착색된 상태에서 적당한 흡광도를 나타낼 수 있는 두께로 박막을 만들어, 탈색 및 착색된 상태의 투과도(T_b 와 T_c)를 측정한다. 다음 식 (6)과 (7)에 있는 바와 같이 각각의 선형 흡광 계수(α_b, α_c)를 알아내어 식 (8)을 이용하면 l_m 를 알아낼 수 있다.

$$T_b = \exp(-\alpha_b \ell) \quad (6)$$

$$T_c = \exp(-\alpha_c \ell) \quad (7)$$

$$\ell_m = \frac{\ln(\frac{\alpha_b}{\alpha_c})}{\alpha_b - \alpha_c} \quad (8)$$

여기서, α_b 및 α_c 는 탈색 및 착색된 상태에서 필름의 선형 흡수 계수이다. 박막 두께는 코팅 계수(coating parameter)로 대신 사용될 수 있다. 예를 들어 순환전위법에 의한 전기중합을 할 경우 박막의 두께는 식 (9)와 같이 전위 순환 횟수(x)에 비례하게 된다.

$$\ell_m = kx \quad (9)$$

여기서, k 는 비례상수이다. 따라서, 최대 색대비는 박막 두께 대신 순환전위법으로 x_m 회 전기중합하여 식 (10)을 이용하여 계산될 수 있다.

$$x_m = \frac{\ln(\frac{\beta_b}{\beta_c})}{\beta_b - \beta_c} \quad (10)$$

여기서, $\beta_b = k \alpha_b$ 이고 $\beta_c = k \alpha_c$ 이다.

전기변색 물질의 반응속도는 가해진 전위에 따라 최종 투과도의 90%에 도달하기 위해 소요되는 시간으로 비교적 쉽게 알아낼 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 보통 CRT나 LCD에 비해 전기변색 응답속도는 느리지만 빠른 응답속도가 필요치 않은 소자인 경우 큰 문제가 되지 않는다.

개발된 전기변색 물질 중 무기물로는 코발트(Co),⁷⁻⁹ 인듐(In),¹⁰⁻¹² 이리듐(Ir),^{13,14} 몰리브덴(Mo),^{15,16} 니켈(Ni),¹⁷ 텅스텐(W),¹⁸⁻²⁰ 바나듐(V),^{21,22} 세륨(Ce),^{23,24} 망간(Mn),^{7,25} 니오브(Nb),^{26,27} 로듐(Rh),^{28,29} 루테튬(Ru)³⁰ 등과 같은 금속 산화물 및 프루시안 블루(Prussian blue)와^{31,32} 같은 금속 착물을 들 수 있다. 유기 물질로는 비올로젠(viologen)³³⁻³⁶ 또는 위스터 블루(wurster blue),³⁷ 퍼릴렌 다이미드(perylene dimide)³⁸ 계열을 들 수 있고 고분자 물질로는 자체 변색 성질이

없지만 전기변색 물질을 함유할 수 있는 전해질 형태이거나 자체 변색 성질을 갖는 고분자 물질을 들 수 있다. 필자는 이 기회를 빌어 현재까지 개발된 전기변색 고분자 물질 및 소자에 대해 개략적인 소개를 하고자 한다.

2. 본론

2.1 초기 전도성 고분자

전기변색 전도성 고분자는 무기 물질과 달리 높은 변색 효율, 빠른 응답속도, 높은 안정성, 같은 물질내의 다양한 색변화를 만들어낼 수 있는 장점이 있다.³⁹⁻⁴² 먼저 기본적인 전도성 고분자인 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene)은 각각의 단량체로부터 화학적 또는 전기화학적 중합을 통해 합성되어질 수 있다.⁴³ 두 합성 방법은 단량체의 라디칼 생성단계에서 유사성을 갖는다(그림 23).⁴⁴ 전도성 고분자는 산화적으로 도핑된 반도체 상태와 도핑되지 않은(혹은 중성) 절연체 상태 사이의 전환이 일어날 수 있다(그림 45).⁴⁵⁻⁴⁹ 폴리아닐린인 경우 그림 4와 같이 양성자성 산(protonic acid)의 도핑 여부에 따라 반도체와 절연체 상태 사이의 전환이 일어날

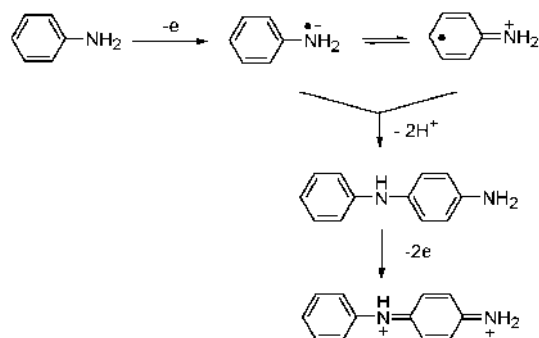


그림 2. 아닐린의 전기 중합 개시 반응 메커니즘.

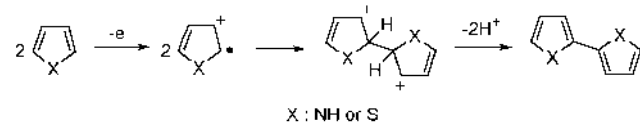


그림 3. 피롤 또는 티오펜의 전기 중합 개시 반응 메커니즘.

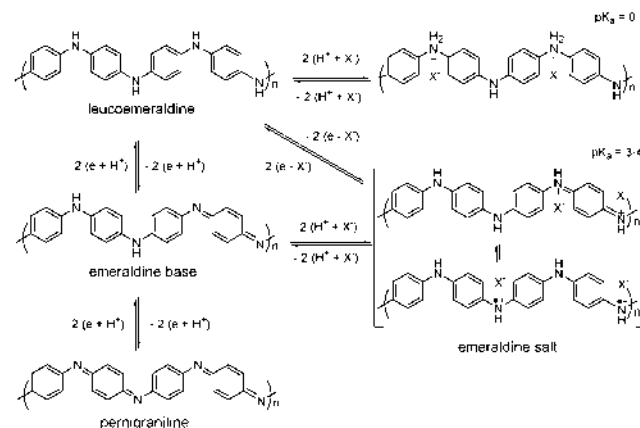


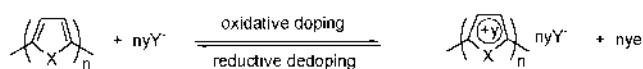
그림 4. 폴리아닐린의 여러 산화 상태.

수 있고,^{45,46} 루코에머랄딘(leucoemeraldine), 에머랄딘(emeraldine), 퍼니그라닐린(pernigraniline) 상태에 따라 투명한 노란색(trans-parent yellow), 노란색을 띤 연두색(yellowish green) 그리고 진한 파란색(dark blue)을 나타낸다.⁴⁹ 폴리피롤(polypyrrole)은 중성 상태에서 연두색(yellowish green)을 나타내고 산화된 상태에서 밝은 파란색(light blue) 또는 보라색(violet)을 띤다(그림 5).⁴⁷ 폴리티오펜(polythiophene)은 중성에서 붉은색(red)을 나타내고 산화된 상태에서 투명한 파란색(transparent blue)을 나타낸다(그림 5).^{47,48}

2.2 전도성 고분자 유도체

피롤고리의 1,3,4의 위치와 티오펜고리의 3,4의 위치에 있는 수소 원자는 알킬기 사슬로 대체할 수 있다. 폴리피롤과 폴리티오펜 유도체의 전기변색 특징은 표 1,2,3에서 알 수 있다.

전도성 고분자의 띠틈(band gap, E_g)은 구조의 디자인을 통해 크게 두 방법으로 조절가능하다. 하나는 입체적 상호작용을 통해 주사슬 전체를 따라 형성되는 공액이중결합 중첩 정도를 조절하는 것이고,⁵¹ 다



X: NH or S, Y⁻: counter anion, y: average charge per repeat unit

그림 5. 폴리피롤 및 폴리티오펜의 산화 상태.

표 1. 폴리피롤의 전기변색 특징⁵⁰

폴리피롤 유도체	고분자 색상		전위범위/ V vs. SCE
	산화형	환원형	
	brown	yellow	0 to 0.7
	yellow-brown	brown-yellow	0 to 1.1
	purple	green	-0.5 to 0.5
	brown-red	orange-yellow	0 to 0.8

표 2. 폴리티오펜 유도체의 전기변색 특징⁴⁷

폴리티오펜 유도체	음이온	흡수영역		E_{ox}^c/V vs. SCE
		$\lambda_{Ox,max}/nm$	$\lambda_{Red,max}/nm$	
^a	BF ₄ ⁻ ClO ₄ ⁻ CF ₃ SO ₃ ⁻	730 blue	470 red	1.1
	BF ₄ ⁻ ClO ₄ ⁻ CF ₃ SO ₃ ⁻ picryl	750 deep blue 750(400) blue-green	480 red 480 red	0.75
	ClO ₄ ⁻ CF ₃ SO ₃ ⁻	750 deep-blue	620 pale-blue	0.98
^b	CF ₃ SO ₃ ⁻	680 blue-grey	460 red-orange	0.70

^a티오펜, ^b2,2'-bithiophene에서 전기중합됨. ^c고분자들의 산화상태의 전위.

른 하나는 전자주개 또는 전자받개 치환기를 도입해 주사슬의 HOMO와 LUMO의 준위를 조절하는 것이다.^{52,53} 예를 들어 그림 6과 같이 티오펜의 3,4-번 위치에 전자주개로서 에틸렌디옥시(ethylenedioxy) 치환기를 도입한 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxy-thiophene, EDOT) 단량체는 티오펜에 비해 좀 더 낮은 전위에서 전기 중합될 수 있고 치환기가 3,4-번 위치를 보호하여 다른 부가 반응을 제거할 수 있다. 이 단량체를 중합한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) [poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT)]은 중성 상태에서 짙은 파란색(dark blue)을 나타내고 산화된 상태에서 투명한 하늘 파란색(transmissive sky blue)을 띤다.⁵⁴

그림 7과 같이 두 EDOT 사이를 여러 아릴렌(arylene)기로 연결시켜 산화중합이 가능한 다양한 종류의 bis-arylene EDOT 단량체들이 개발되었고 이렇게 중합된 고분자들은 다양한 범위의 띠틈격을 갖는다.⁵⁴⁻⁵⁸ 예를 들어 아릴렌기가 비닐렌(vinylene)인 경우 중성 상태에서 짙은 자주색(deep purple)을 띠고 띠틈격은 1.4 eV이다. Biphenyl기인 경우 오렌지색($E_g=2.3$ eV), *p*-phenylene인 경우 빨간색($E_g=1.8$ eV), 카바졸(carbazole)인 경우, 노란색($E_g=2.5$ eV)을 띤다.^{55,56} 아릴렌기에 pyridine(그림 7의 Pyr)과 pyrido[3,4-*b*]pyrazine[그림 7의 PyrPyr(Ph)₂]와 같은 전자받개 물질을 도입하면 중성 상태에서 안정적인 산화(p형 도핑)와 환원(n형 도핑)반응이 가능

표 3. 폴리티오펜 유도체의 전기변색 특징⁵⁰

폴리티오펜 유도체	고분자 색상		전위 범위/V
	산화형	환원형	
	blue	red	0 to 1.1
	Green-blue	yellow	0.5 to 1.5
	Blue-grey	yellow	0.5 to 1.5
^a	Blue-grey	red	0 to 1.3

^a2,2'-bithiophene에서 전기중합.

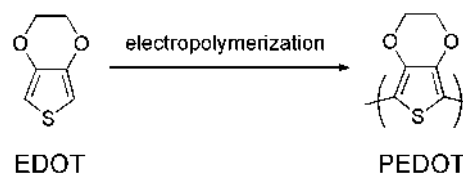


그림 6. EDOT 및 PEDOT의 구조.

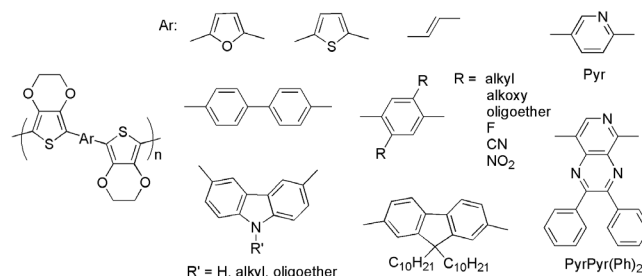


그림 7. Bis-EDOT-arylene으로 구성된 전기변색 전도성 고분자.

하다.^{57,58} PBEDOT-Pyr는 중성 상태에서 빨간색을 띠고 p형 도핑을 통해 밝은 파란색(light blue), n형 도핑을 통해 파란색으로 바뀐다. PBEDOT-PyrPyr(Ph)₂는 중성일 때 녹색, p형 도핑일 때는 회색(gray), n형 도핑일 때는 마젠타(magenta) 색을 띤다.

2.3 공중합을 통한 전도성 고분자

두 종류의 단량체의 농도 비율을 조절하여 공중합시키면 여러 종류의 색을 띠는 공중합체를 제조할 수 있다. 예를 들어 **그림 8**과 같이 BiEDOT과 BEDOT-NMeCz의 단량체를 다양한 비율로 중합하면 노란색, 빨간색, 파란색까지의 범위를 갖는 고분자 필름을 제조할 수 있다.⁵⁹ 이 공중합체들은 중간 산화 단계에서 녹색, 모두 산화된 상태에서 파란색을 띤다.

전자주개와 전자받개 단위체의 구조를 이용하면 낮은 띠간격을 갖는 전도성 고분자를 얻을 수 있다.^{60,61} 예를 들어 **그림 9**의 왼쪽 구조와 같이 전자주개 물질로 EDOT과 전자받개 물질로 EHIITN을 사용하면 1.0 eV의 띠간격을 갖는 전도성 고분자를 합성할 수 있다.⁶² 다른 예로 전자주개로는 3,4-bis(2-ethylhexyloxy)thiophene(BEDOT-(OEtHx)₂)를 전자받개로는 2,1,3-benzothiadiazole(BTD)를 사용하여 다양한 비율로 만들어진 고분자를 가지고 다양한 띠간격을 조절할 수 있다.⁶³ **그림 9**의 오른쪽 구조를 갖는 전도성 고분자인 경우 전자 주가 개발에 요구되는 검정색과 투명한 무색의 전환이 가능하다.

2.4 전기변색 물질을 결사슬로 갖는 전도성 고분자

전기변색 고분자에 좀 더 다양한 색을 구현하거나 색대비를 높이기 위해 결사슬에 전기변색 물질을 화학적으로 도입할 수 있다.^{64,65} 예를 들어 비올로젠을 결사슬에 도입할 경우 두 가지 장점을 갖는다. 첫째, 비올로젠과 전도성 고분자 전기변색 특성을 서로 상보적으로 보완할 수 있고 둘째, 화학적 결합이 없이 서로 섞을 때 극성이 큰 비올로젠과 전도성 고분자와의 상분리 현상을 화학결합을 통해 제거할

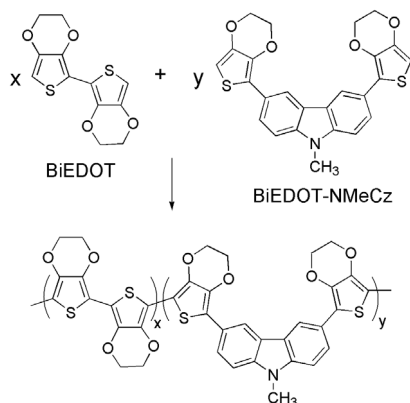


그림 8. 두 단량체를 이용한 공중합체 고분자.

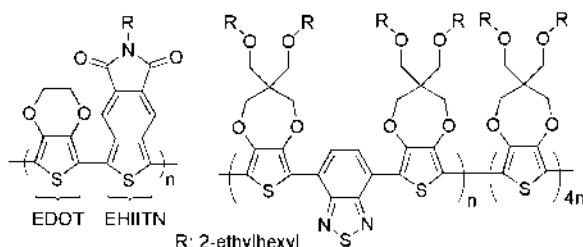


그림 9. 낮은 띠간격을 갖는 전도성 고분자 예.

수 있다. 비올로젠은 V^{2+} 형태일때 bipyridilium dication이라 불리며 가장 안정된 상태이고 이것이 차례로 전자를 하나 받아 라디칼 양이온(radical cation)인 V^{+} , V^0 가 된다. V^{2+} 은 보통 무색이고 V^{+} , V^0 은 치환기에 따라 각기 다른 색을 나타낸다(**그림 10**).

예를 들어 **그림 11**의 P(EDOT-V)는 전도성 고분자와 비올로젠과의 착색되는 파장 영역이 넓게 겹쳐 색 대비를 높은 물질이다.⁶⁴ 이 고분자는 P(EDOT- V^{2+}) 상태에서 파란색을 나타내고 0.5 V(vs. Ag/Ag⁺)에서 P(EDOT^{ox}- V^{2+})인 상태가 되어 거의 투명하다. 전위가 -0.9 V 일때 PEDOT은 진한 파란색(λ_{max} =610 nm), 비올로젠은 보라색(λ_{max} =560 nm)이 되어 전체는 진한 보라색을 나타낸다. 다른 예로 **그림 11**의 P(BEDOTPh-2V)는 전도성 고분자와 비올로젠과의 착색되는 파장 영역이 서로 달라 다양한 색을 구현한 물질이다.⁶⁵ PBEDOTPh 주사슬과 비올로젠 결사슬이 각각 세 가지 색변화를 나타내어 전체적으로 **표 4**와 같이 다섯 전위에서 각기 다른 색 변화를 보여준다.

2.5 비전도성 고분자

전기변색 물질을 비전도성 고분자에 도입시킨 사례도 있다. 먼저 주사슬에 도입한 경우를 보면, 고분자 전해질에 짝이온으로 비올로젠의 bipyridilium 양이온을 고분자 주사슬에 도입하거나 비올로젠을 알킬기로 연결한 형태가 그 예이다(**그림 12**).⁶⁶

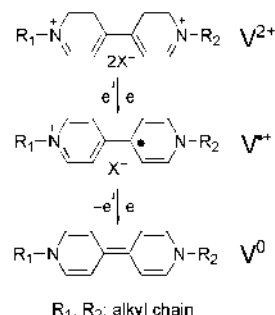


그림 10. 세가지 산화상태의 비올로젠.

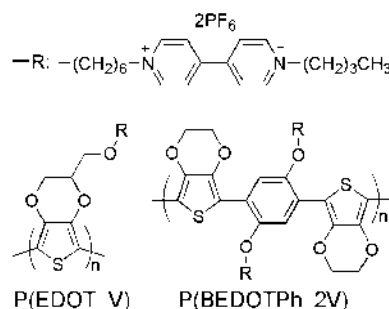


그림 11. 비올로젠을 결사슬로 갖는 전도성 고분자의 예.

표 4. P(BEDOTPh-V)의 전기변색 특징

결어준 전위 (V vs. Ag/Ag ⁺)	산화 상태	색
1.0	P(BEDOTPh ^{1.7+} -2V ²⁺)	transparent pale blue
0.1	P(BEDOTPh ^{0.6+} -2V ²⁺)	bisque
-0.5	P(BEDOTPh ⁰ -2V ²⁺)	magenta
-0.9	P(BEDOTPh ⁰ -2V ⁺)	purple
-1.4	P(BEDOTPh ⁰ -2V ⁰)	crimson

다른 예로 트리페닐아민(triphenylamine)이 포함된 디카르복실산(dicarboxylic acid)과 다양한 방향족 디아민(diamine)을 서로 화학 반응시켜 다양한 유기 용매에 가용성이며 무정형 구조를 갖는 폴리아민-아마이드(polyamine-amide)를 합성할 수 있다.⁶⁷ **그림 13**의 다양한 방향족 폴리아민-아마이드는 희미한 노란색(pale yellowish)인 중성 상태에서 녹색 또는 파란색의 산화된 상태로 변화된다. 트리페닐아민의 구조를 다양하게 바꾸면 다양한 전기변색 특성을 보여 준다.^{68,69}

그림 14은 고분자 결사슬에 전기변색 물질을 도입한 예이다. 피라졸린(pyrazoline)이 포함된 구조는 노란색-녹색 또는 노란색-빨간색을 나타내고 tetrathiafulvalene(TTF)인 경우 주황색-갈색, 노란색-녹색을 나타낸다.⁷⁰⁻⁷³ 이런 비전도성 고분자인 경우 전도성 고분자와 비교하여 전기 전도도가 높지 않기 때문에 소자 제작시 전기변색 층의 코팅이 두꺼워지면 전기 저항의 증가로 인해 변색 시간이 길어지고 높은 구동 전압이 필요하다는 단점이 있다.

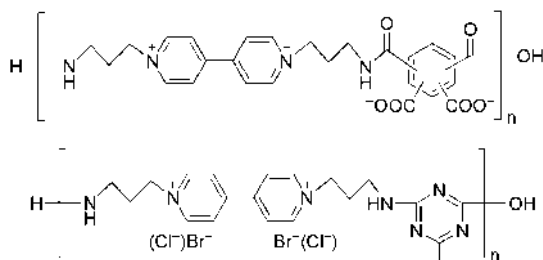


그림 12. 비올로젠을 주사슬로 갖는 비전도성 고분자.

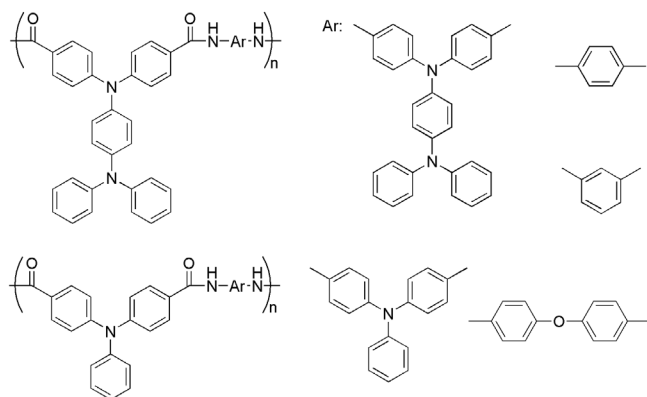


그림 13. 트리페닐아민기를 갖는 폴리아민-아마이드.

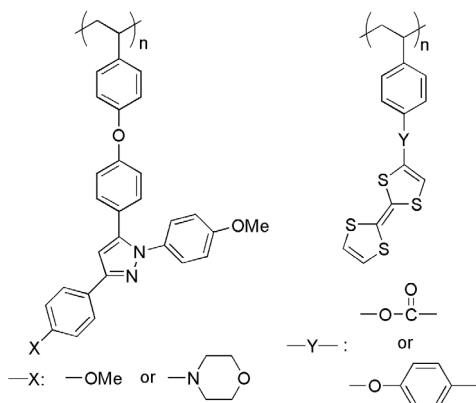


그림 14. 전기변색 물질을 결사슬로 갖는 비전도성 고분자.

2.6 다양한 색과 빠른 응답속도를 위한 전기변색 소자

전기변색 소자는 크게 단일 구조와 이중 구조를 들 수 있다. 고체 전기변색 소자는 일반적으로 작업전극과 상대전극 그리고 그 사이를 채우는 전해질로 이루어져 있다. **그림 15**와 같은 단일 구조의 경우, 작업전극에만 전기변색 물질이 코팅되어 있는 반면 **그림 16**의 이중 구조는 상대전극에도 전기변색 물질이 코팅되어 있다. 특히 이중 구조의 경우, 상대전극에 입혀진 전기변색 물질은 작업전극에 입혀진 전기변색 물질과 상보적인 관계를 유지하여야 한다. 비용이 저렴하고 유연하면서 이동이 편한 전기변색 소자의 개발과 기능 향상을 위한 노력은 다양한 방법으로 진행되고 있다. 앞서 말한 물질의 합성뿐만 아니라 다양한 구조를 개발하거나 전기변색 물질의 코팅 방법의 개선 등 여러 연구가 진행되고 있다.⁷³⁻⁷⁶

Reynolds 연구팀은 색 대비율을 증가시키기 위해 낮은 떠간격과 높은 떠간격을 갖는 폴리티오펜 유도체의 다양한 상보적 배열을 이용해 여러 종류의 이중 전기변색 소자를 개발하였다(**그림 17**).⁷⁷

전자 신문과 같은 응용분야를 위해 투명이 아닌 흰색에서 다양한 색으로의 전환이 필요하다. 이를 위해 **그림 18**과 같이 폴리스티렌(poly-styrene, PS) 마이크로구(microsphere)를 제조한 후 표면에 비올로젠을 화학결합시켜 소자를 구성한 연구가 발표되었다. 이 소자는 전압을 가하지 않았을 때 마이크로구에서 빛의 산란에 의해 흰색으로, 전압을 가할 때 비올로젠의 치환기가 시아노페닐(cyanophenyl), 살리실릭(salicylic), 알킬기에 따라 빨강, 녹색, 또는 파란색으로 나타낸다.⁷⁸

전기변색의 빠른 응답속도를 구현하기 위해서 전자와 이온의 빠른

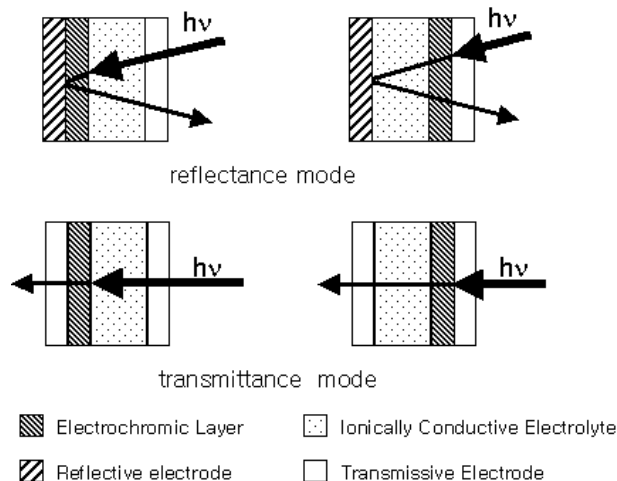


그림 15. 투과형 및 반사형 단일 전기변색 소자.

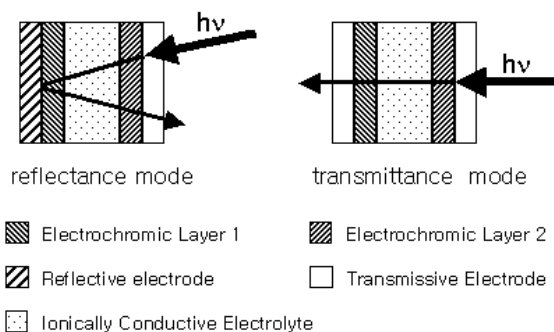


그림 16. 투과형 및 반사형 이중 전기변색 소자.

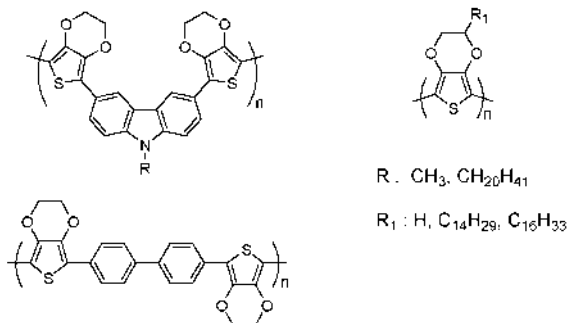


그림 17. 이중 전기변색 소자를 위한 다양한 폴리티오펜 유도체의 구조.⁷⁷

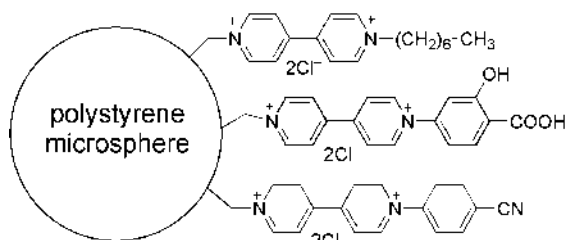


그림 18. 폴리스티렌 마이크로구에 화학결합된 비올로젠.

교환이 중요하며 이를 위해 전기변색 물질을 다공성, 막대형, 또는 튜브 형으로 나노 구조화시키는 방법,^{79,80} TiO₂를 나노 구조화하여 표면적을 증가시키는 방법,⁸¹⁻⁸⁴ 상대 전극의 전하용량을 크게 하는 방법이 있다.⁸⁴ 최근 보고된 연구에 따르면, TiO₂의 나노결정 구조 표면에 비올로젠을 화학결합시키고 상대전극으로 Sb로 도핑된 SnO₂(Sb_xSn_{1-x}O₂, ATO)를 사용한 경우 전기변색 응답속도는 착색에서 5.7 ms, 탈색에서 14.4 ms로 빠르게 된다.⁸⁴

3. 결론

전기변색 물질 중 주로 고분자 물질과 관련 소자에 대해 살펴보았다. 본론에서 소개한 바와 같이 다양한 전기변색 고분자 물질 개발은 소자의 다양한 색의 구현과 빠른 응답속도의 요구에 부합하기 때문에 활발히 이루어지고 있다. 거의 50년간 발전된 전기변색 물질 및 소자들 중 일부는 실용화가 되어 있고 앞으로도 관련 소비 시장이 확대될 전망이다. 초기 개발 시기에 비록 액정 디스플레이 장치에 밀려 R & D 영역이 상대적으로 축소되었지만 차세대 전기변색 전자 종이와 같은 휴대용 장치, 벽지 및 광고판과 같은 인테리어 소자로도 각광을 받을 것으로 생각한다.

감사의 글: 본 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(과제번호: 2009-0077160) 및 2009년도 광주과학기술원 재원인 다산프로젝트 사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

1. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **34**, 862 (1961).
2. R. J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 147 (1997).
3. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH Ltd., 1995.
4. M. Green, *Chem. Ind.*, **2 Sep.**, 641 (1996).
5. G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, and P. J. Steel, *Chem. Mater.*, **8**, 882 (1996).
6. J. Y. Lim, H. C. Ko, and H. Lee, *Synth. Met.*, **155**, 595 (2006).
7. L. D. Burke and O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, **109**, 373 (1980).
8. L. D. Burke and O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 379 (1980).
9. P. M. S. Monk, S. L. Chester, and D. S. Higham, *Proc. Electrochem. Soc.*, **94-2**, 100 (1994).
10. S. J. Golden and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **28**, 1733 (1988).
11. B. C. H. Steele and S. Golden, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2357 (1991).
12. S. J. Golden and B. C. H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2293**, 169 (1993).
13. S. Gottesfeld, J. D. E. McIntyre, G. Beni, and J. L. Shay, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 208 (1978).
14. S. Gottesfeld and J. D. E. McIntyre, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 742 (1979).
15. S. K. Deb and J. A. Chopoorian, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4818 (1966).
16. R. J. Colten, A. M. Guzman, and J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.*, **49**, 409 (1978).
17. H. Suiyang, C. Fengbo, and Z. Jicai, *Proceedings of the International Seminar on Solid State Ionic Devices*, B. V. R. Chowdari and S. Radhakrishna, Editors, World Publishing Co., Singapore, p521, 1998.
18. S. K. Deb, *Appl. Optics*, **Suppl. 3**, 192 (1969).
19. B. W. Faughnan, R. S. Crandall, *Display Devices*, J. I. Pankove, Editor, Springer-Verlag, Berlin, Chapter 5, 1980.
20. G. V. Granqvist, *Phys. Thin Films*, **17**, 301 (1993).
21. A. I. Gavriluk and F. A. Chudnovski, *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **3**, 69 (1977).
22. S. Hub, A. Trenchant, and R. Messina, *Electrochim. Acta*, **33**, 997 (1988).
23. P. Baudry, A. C. M. Rodriguez, M. A. Aegerter, and L. O. Bulhões, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 319 (1990).
24. U. Stangar, B. Orel, I. Grabec, B. Ogorevc, and K. Kalcher, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **31**, 171 (1993).
25. S. I. Córdoba de Torresi and A. Gorenstein, *Electrochim. Acta*, **37**, 2015 (1992).
26. W. F. Cogan, T. D. Plante, E. J. Anderson, and R. D. Rauh, *Proc. S. P. I. E.*, **562**, 23 (1985).
27. S. F. Cogan, T. D. Plante, M. A. Parker, and R. D. Rauh, *Solar Energy Mater.*, **14**, 185 (1986).
28. L. D. Burke and E. J. M. O'Sullivan, *J. Electroanal. Chem.*, **93**, 11 (1978).
29. S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 272 (1980).

30. L. D. Burke and D. P. Whelan, *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 179 (1979).
31. R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, *J. Electroanal. Chem.*, **151**, 133 (1983).
32. R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, *J. C. S., Dalton Trans.*, 2059 (1984).
33. P. M. S. Monk, *The Viologens: Physicochemical properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4-4'-Bipyridine*, John Wiley & Sons Ltd., 1998.
34. L. Michaelis and E. S. Hill, *J. Gen. Physiol.*, **16**, 859 (1933).
35. L. Michaelis, *Chem. Rev.*, **16**, 243 (1935).
36. R. J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 147 (1997).
37. H. J. Byker, *Proc. Electrochem. Soc.*, **94-2**, 3 (1994).
38. W. Lu, J. P. Gao, Z. Y. Wang, Y. Qi, G. G. Sacripante, J. D. Duff, and P. R. Sundararajan, *Macromolecules*, **32**, 8880 (1999).
39. A. Kumar, D. M. Welsh, M. C. Morvant, F. Piroux, K. A. Abboud, and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **10**, 896 (1998).
40. G. Sonmez, I. Schwandemann, P. Schottland, K. Zong, and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **36**, 639 (2003).
41. S. A. Sapp, G. A. Sotzing, and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **10**, 2101 (1998).
42. B. C. Thompson, P. Schottland, K. Zong, and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **12**, 1563 (2000).
43. D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, and J. D. Gresser, *Electrical and Optical Polymer Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
44. Y. Wei, G.-W. Jang, C.-C. Chan, K. F. Hsueh, R. Hariharan, S. A. Patel, and C. K. Whitecar, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7716 (1990).
45. F. Rourke and J. A. Crayston, *J. C. S., Faraday Trans.*, **89**, 295 (1993).
46. B. C. Sherman, W. B. Euler, and R. R. Force, *J. Chem. Ed.*, **71**, A94 (1994).
47. F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard, and J. C. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **148**, 299 (1983).
48. M. Mastragostino, *Applications of Electroactive Polymers*, Chapman and Hall, London, 1993.
49. A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, and S. Niizuma, *Macromolecules*, **20**, 1793 (1987).
50. M. Gazard, *Handbook of Conducting Polymers*, T. A. Skotheim, Editor, Marcel Dekker, New York, vol. 1, Chapter 19 (1986).
51. E. E. Sheina, S. M. Khersonsky, E. G. Jones, and R. D. McCullough, *Chem. Mater.*, **17**, 3317 (2005).
52. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
53. H. Meng, D. Tucker, S. Chaffins, Y. Chen, R. Helgeson, B. Dunn, and F. Wudl, *Adv. Mater.*, **15**, 146 (2003).
54. L. Groenendaal, G. Zotti, P.-H. Aubert, S. M. Waybright, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **15**, 855 (2003).
55. G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, and P. J. Steel, *Chem. Mater.*, **8**, 882 (1996).
56. G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, A. R. Katritzky, J. Soloducho, R. Musgrave, and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **9**, 1578 (1997).
57. C. J. Dubois, K. A. Abboud, and J. R. Reynolds, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8550 (2004).
58. C. J. Dubois, F. Larmat, D. J. Irvin, and J. R. Reynolds, *Synth. Met.*, **119**, 321 (2001).
59. C. L. Gaupp and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **36**, 6305 (2003).
60. A. Ajayaghosh, *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 181 (2003).
61. H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, and E. W. Meijer, *Mater. Sci. Eng.*, **32**, 1 (2001).
62. H. Meng, D. Tucker, S. Chaffins, Y. Chen, R. Helgeson, B. Dunn, and F. Wudl, *Adv. Mater.*, **15**, 146 (2003).
63. P. M. Beaujuge, S. Ellinger, and J. R. Reynolds, *Nature Materials*, **7**, 795 (2008).
64. H. C. Ko, K. B. Moon, and H. Lee, *Adv. Mater.*, **16**, 1712 (2004).
65. H. C. Ko, S. Kim, H. Lee, and B. Moon, *Adv. Funct. Mat.*, **15**, 905 (2005).
66. M. S. Simon and P. T. Moore, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1 (1975).
67. G.-S. Liou, S.-H. Hsiao, and T.-H. Su, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1812 (2005).
68. C.-W. Chang, G.-S. Liou, and S.-H. Hsiao, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1007 (2007).
69. S.-H. Hsiao, G.-S. Liou, Y.-C. Kung, and H.-J. Yen, *Macromolecules*, **41**, 2800 (2008).
70. F. B. Kaufman and E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 547 (1979).
71. F. G. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, and V. V. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 422 (1980).
72. F. B. Kaufman and E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 739 (1979).
73. F. B. Kaufman, J. B. Torrance, J. A. Scott, B. Welber, and P. Seiden, *Phys. Rev. B*, **19**, 730 (1979).
74. Y. Pang, X. Li, G. Shi, F. Wang, and L. Jin, *Thin Solid Films*, **516**, 6512 (2008).
75. S. I. Cho and S. B. Lee, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 699, (2008).
76. G. H. Shim, M. G. Han, J. C. Sharp-Norton, S. E. Creager, and S. H. Foulger, *J. Mater. Chem.*, **18**, 594 (2008).
77. S. A. Sapp, G. A. Sotzing, and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **10**, 2101 (1998).
78. J. H. Ryu, Y. H. Lee, and K. D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 102 (2008).
79. I. C. Seung and B. L. Sang, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 699 (2008).
80. M. Grätzel, *Nature*, **409**, 575 (2001).
81. P. M. S. Monk, F. Delage, and S. M. Costa Vieira, *Electrochim. Acta*, **46**, 2195 (2001).
82. L. Kavan, M. Grätzel, J. Rathousky, and A. Zukal, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 394 (1996).
83. C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 3157 (1997).
84. H. J. Kim, *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2009), doi: 10.1016/j.solmat.2009.05.007.