

전도성 고분자 기반 전기변색 소자

Conducting Polymer Based Electrochromic Devices

산토사 아데 사프리아 살로카^{1,2} · 조하르 에드워드스 케빈놀^{1,2} · 김소연²

| Santosa Ade Satria Saloka · Djohar Edwardus Kevinnul · Soyeon Kim

¹Department of Chemical Industry, Pukyong University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Korea

²Department of Energy & Electronic Materials, Korea Institute of materials Science, 797 Changwon-daero, Seongsan-gu, Changwon, Gyeongnam 51508, Korea
E-mail: kimso1965@kims.re.kr

1. 서론

전세계적으로 탄소 배출을 줄이기 위한 다양한 정책과 제도가 마련되고 있다. 그 중 탄소중립을 위한 제로에너지(zero energy) 건축에 대한 연구 개발의 필요성이 증가되고 있는 가운데^{1,2} 정부의 ‘2050 탄소중립 정책’으로 2030년부터 500 m² 이상 모든 건축물의 제로에너지 빌딩 인증이 의무화될 예정이다. 이러한 이유로 최근 국내에서도 스마트 윈도우(smart window)에 대한 관심이 매우 높아지고 있는 추세이다.

스마트 윈도우는 광 투과도를 제어할 수 있는 능동형 창문으로 에너지 절감, 스마트 조명이나 채광과 연계한 실내 조도 조절, 사용자의 사생활 보호, 그리고 능동적 공간 분리와 같은 기능을 수행할 수 있다. 스마트 윈도우 기술에는 크게 능동형과 수동형으로 나눌 수 있으며, 수동형에는 광 또는 열에 의해 변색이 되는 광변색(photochromic, PC)과 열변색(thermochromic, TC)이 해당되며 능동형에는 전기변색(electrochromic, EC), 고분자 분산형 액정(polymer dispersed liquid crystal, PDLC), 분극입자(suspended particle device, SPD)가 포함된다. 이 중 전기변색의 경우, 저전압 구동으로 인해 소모 전력이 적고, 구동 전력이 없더라도 투과율 상태가 유지되는 메모리 특성을 가지고 있으며, 단순 on/off 기능이 아닌 중간 투과율 상태로 제어할 수 있는 dimming 기능 등의 다양한 장점을 지니고 있어 스마트 윈도우 후보 기술 중 가장 적합하다고 할 수 있다. 대표적 전기변색 소재로는 전이금속 산화물(transition metal oxide, TMO) 기반의 산화텅스텐(tungsten oxide)을 들 수 있으며, 산화텅스텐 기반의 전기변색 소자의 색상, 응답속도, 단가 등의 단점들을 극복하기 위해 대체할 수 있는 대표적 전기변색 소재로 전도성 고분자(conducting polymer, CP)를 들 수 있다. 본 특집에서는 전도성 고분자 기반의 전기변색 소자의 최근 연구 결과 및 기술 전망에 대해 소개하고자 한다.

Author



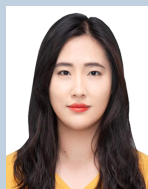
산토사 아데 사프리아 살로카

2021 말랑공과대학교 화학공학과 (학사)
2022-현재 부경대학교 공업화학과 (석사과정)
2022-현재 한국재료연구원



조하르 에드워드스 케빈놀

2021 세폴루 노샘버 공과대학교 화학공학과 (학사)
2022-현재 부경대학교 공업화학과 (석사과정)
2022-현재 한국재료연구원



김소연

2017 연세대학교 화학생명공학과 (박사)
2020 한국기계연구원 부설 재료연구소(Post-Doc.)
2020-현재 한국재료연구원 에너지전자재료연구실 선임연구원

2. 본론

2.1 전도성 고분자 기반 전기변색 소자

전기변색 소자는 작업전극(working electrode, WE)과 상대전극(counter electrode, CE), 그리고 그 사이를 채우는 전해질(electrolyte)로 구성된다. 구조에 따라 단일구조와 이중구조로 나눌 수 있으며, 단일구조의 경우 작업전극에만 변색층이 있는 구조(그림 1a)를 말하며, 이중구조는 상대전극 및 작업전극 각각에 변색층이 있는 구조(그림 1b)를 말한다. 이중구조의 경우, 상대전극 및 작업전극에 형성된 각각의 변색 물질이 서로 상보적인 관계여야 한다. 전기변색 소자의 성능을 평가하는 기준은 응답 시간, 색차, 광 투과도 변화 및 반복동작 안정성 등 매우 다양하다.

전도성고분자는 일반적인 고분자들이 절연(insulating) 특성을 가지는 것과 다르게 금속(metal)과 같이 전기전도성을 가지는 고분자를 말한다. 이는 탄소원자들의 이중결합(C=C)과 단일결합(C-C)이 교차적으로 반복되는 사슬 구조를 가지고 있으며, 이러한 π -공액(conjugation) 구조를 가짐으로써 π -전자 밀도의 비편재화(delocalization)에 의해 전도성을 가질 수 있게 되어 π -공액 고분자(π -conjugated polymer)라고도 부른다. 대표적 전도성고분자로는 폴리아세틸렌(polyacetylene, PA), 폴리피롤(polypyrrole, PPy), 폴리티오펜(polythiophene, PT), 폴리아닐린(polyaniline, PANI) 등을 들 수 있다. 이러한 전도성고분자들은 전기화학적 산화(oxidation)-환원(reduction) 반응에 의해 에너지 밴드(band)의 변화를 가지며 이로 인해 변색의 특성을 보일 수 있으며 이를 이용한 것이 전기변색 소자(electrochromic device, ECD)이다.⁸⁻¹⁰

2.2 PANI 기반 전기변색 소자

PANI는 모노머의 낮은 단가, 높은 안정성 등의 장점을 가지기 때문에 전기변색 소자에 적용한 사례가 많은 전도성 고분자 중 하나이다. PANI 기반의 전기변색 소자는 인가전위에 따라 녹색, 노란색, 파란색 또는 보라색과 같은 다양한 색상을 나타낼 수 있다.

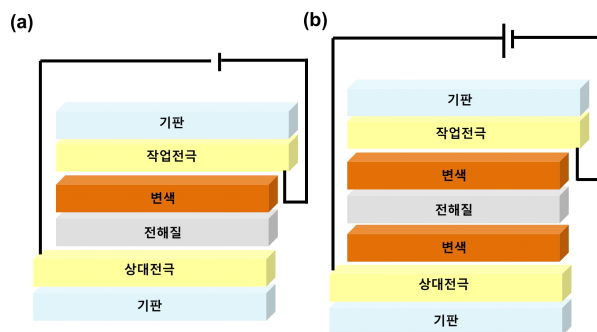


그림 1. (a) 단일 구조 (b) 이중구조 전기변색 소자 구조.

PANI를 기반 전기변색 필름의 전형적인 순환전압전류곡선(cyclic voltammetry, CV)을 보여준다(그림 2).³ PANI 기반으로 한 ECD의 CV 곡선은 A와 같이 산화 피크 나타나는 것을 볼 수 있으며, 이는 PANI의 형태가 루코에머랄딘(leucoemeraldine)에서 에메랄딘(emeraldine) 형태로 변경됨에 따라 색상이 노란색에서 녹색으로 변경될 수 있음을 나타낸다. 또한 B 상태에서 에메랄딘 형태는 청자색의 ECD로 산화될 수 있다. 환원 과정에서 B'에서 나타나는 피크는 에메랄딘에서 페르니그라닐린(permigraniline) 형태로의 환원을 나타내며 이때 PANI는 청자색에서 녹색으로 색상이 변경될 수 있으며, 이후에 루코에머랄딘의 형태가 A' 피크에서 발생하며 이때 색상은 노란색을 띌 수 있다.

PANI 기반 ECD 관련 최근 연구 동향을 살펴보면 다른 소재와의 하이브리드를 통해 기존 소자의 성능을 향상시키고자 하는 다수의 연구 결과들을 파악할 수 있다. PANI/clay 하이브리드 필름은 PANI와 clay 라멜라 사이의 π -conjugation 향상으로 인해 더 높은 전류 밀도를 나타내었다.^{5,6} 그림 3은 SiO₂/PANI 하이브리드를 기반으로 PANI 필름에 비해 전기변색 특성이 크게 향상되었음을 나타내었다. SiO₂/PANI 기반 ECD는 또한 큰 광 변조(700 nm에서 62%), 짧은 스위칭 시간(탈색 및 착색 각각 5.7초 및 3.2초), 높은 착색 효율 및 우수한 사이클 안정성을 나타낸다.⁷

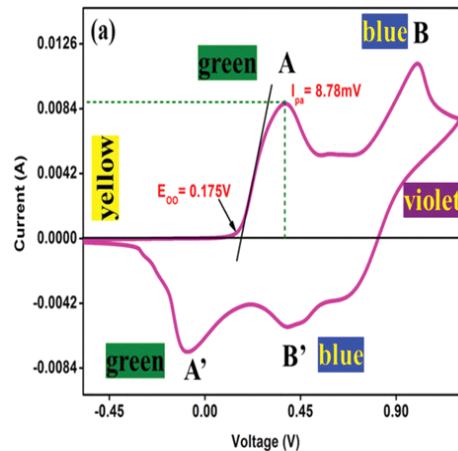


그림 2. PANI의 순환전압전류곡선.³

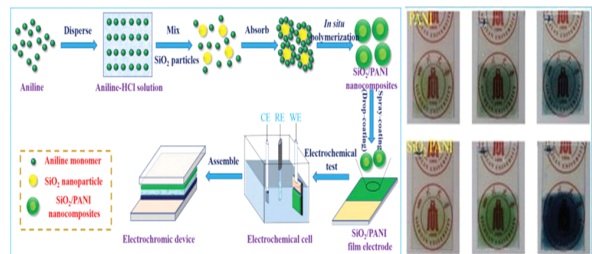


그림 3. PANI 기반 전기변색 소자.^{5,6}

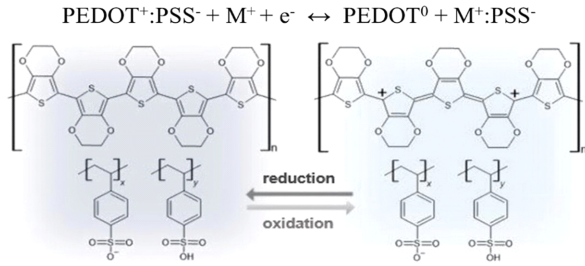


그림 4. PEDOT:PSS의 산화-환원 반응.

2.3 PEDOT 기반 전기변색 소자

PEDOT은 높은 안정성 및 전기전도도를 가지는 대표적인 전도성고분자로, PEDOT 단독보다는 양전하(+)를 띠는 PEDOT과 음전하(-)를 띠는 PSS가 전하로 구성된 복합체인 PEDOT:PSS가 더 많이 알려져있다. PEDOT:PSS는 높은 화학 안정성을 가지며 roll-to-roll과 같은 습식 코팅 공정이 적용 가능하기 때문에 균일한 박막을 경제적으로 대량 생산할 수 있다.

PEDOT:PSS는 변색상태와 착색상태 사이에 높은 광학적 대비를 나타낼 수 있으며, 이는 ECD 성능에서 중요한 매개 변수이다. 또한 최근 PEDOT:PSS는 높은 광 투과도를 유지 하면서 전기전도도를 크게 증가시킬 수 있는 공정들이 개발 됨에 따라 ITO, FTO를 대체하여 투명전극으로도 광범위하게 연구되고 있다. 이에 PEDOT:PSS의 높은 전기전도성을

기반으로 하여 변색 및 전극의 역할을 동시에 수행하도록 하는 전기변색 소자의 구조에 대한 연구도 많이 볼 수 있다.

그림 5와 같이 PEDOT:PSS 기반 ECD의 다색성, 빠른 스위칭 및 소자 안정성 개선을 중심으로 집중적으로 연구되어 왔다. PEDOT:PSS 기반 ECD는 100 ms 미만의 빠른 소자 응답속도를 보이는 것과 동시에 2,250 사이클 이후에는 성능 저하가 거의 없는 높은 내구성을 보여준다. 또한 전기변색 소자의 성능을 더 높이기 위해 V_2O_5 , MoO_3 , TiO 를 포함한 다양한 무기계 전기변색 물질을 기반으로 하는 하이브리드화에 대한 연구 결과들도 볼 수 있다. 뿐만 아니라 PEDOT:PSS/ WO_3 하이브리드를 통해 PEDOT:PSS와 WO_3 간의 상호 작용으로 ECD 성능을 향상시켰다. 대만 Jian 연구팀은 PEDOT:PSS/ WO_3 하이브리드 소재 기반으로 양전위하에서 PEDOT:PSS의 높은 전도성은 WO_3 /PEDOT 하이브리드에서 전자 전달을 촉진할 수 있으며, 산화-환원 반응에 의한 전기변색 소자의 성능을 향상시킬 수 있었다.

2.4 롤투롤 코팅 공정

롤투롤 코팅이란 롤로 감긴 기제가 풀리면서, 새로운 물질을 기제 위에 도포한 후, 도포된 롤이 다시 감기는 연속 코팅 공정을 일컫는다. 롤투롤 공정이 가지는 장점은 유연하고 가벼운 제품을 연속 생산할 수 있다는 것이다. 다양한 에너지 및 전자 제품의 경우 유연성이 증가하고, 가벼워지게 되면서

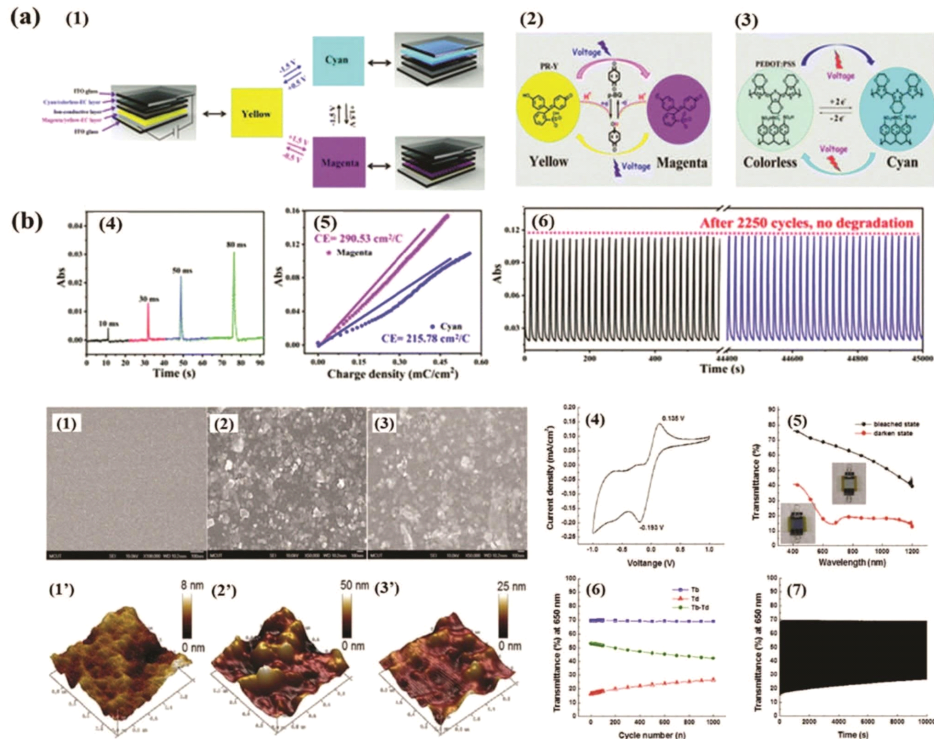


그림 5. (a) PEDOT:PSS 기반 전기변색 소자 성능 및 (b) WO_3 /PEDOT:PSS 하이브리드 전기변색 소자 성능.¹⁰

기존의 뻣뻣하고 잘 휘어지지 않는 제품들에 비해 휴대성이 증가하게 되며 기존에 적용하지 못했던 굴곡진 곳에 제품을 적용할 수 있기 때문에 새로운 산업분야를 창출할 수 있다. 또한 가볍고, 적은 부피로 운송료와, 보관료 등의 간접비를 감소시킬 수 있는 큰 장점이 있다. 뿐만 아니라, 롤투를 공정을 이용하게 되면 제품의 고속생산이 가능하기 때문에 제조단가를 상당히 낮출 수 있는 주요한 요소로 작용할 수 있다. 이러한 이유로 전기변색 소자는 롤투를 코팅 공정을 중심으로 제품화 연구가 수행되고 있다.⁴ 한국재료연구원은 최근 필름폭 1,700 mm의 롤투를 시스템을 구축하여, 이를 활용한 전도성고분자 기반의 전기변색 필름의 대면적화 연구를 수행 중에 있다. 이를 통해 1 m가 넘는 대면적이 요구되는 자동차 및 건축 등에 적용될 수 있는 스마트윈도우 필름이 제작가능할 것으로 보여진다.

3. 결론

본 특집에서는 전도성고분자 기반의 전기변색 소자에 대한 연구 동향 및 이에 대한 롤투를 공정 연구 결과에 대해 살펴보았다. 다양한 전도성고분자 소재 및 도핑 및 하이브리드 등의 여러가지 공정 연구를 통해 전기변색 소자의 성능이 향상되고 있으며, 특히 롤투를 공정 기반 전기변색 소자를 대면적화함을 통해 제품 성능 및 가격 경쟁력 확보를 동시에 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 이에 따라 국제적인 에너지 절감 흐름과 차세대 모빌리티 기술의 흐름에 부응하여 건물

및 자동차 창호에 빠른시간 내에 적용될 수 있을 것으로 전망된다.

참고문헌

1. H. Jeong, D.-W. Jeon, J.-H. Kim, Y. J. Lee, M. Lee, J. Hwang, J. Lee, Y. Yang, S. Youk, T.-H. Park, and D. Shin, *J. Korean Ceram. Soc.*, **53**, 258 (2016).
2. T. Kuroki, Y. Matsushima, and H. Unuma, *J. Asian Ceram. Soc.*, **4**, 367 (2016).
3. S. A. Bakar, S. Ahmed, M. A. Ehsan, H. Ahmed, R. Baig, S. M. Abbas, M. Siddique, and S. Qaisar, *Mater. Chem. Phys.*, **276**, 125391 (2022).
4. A. Kraft, *ChemTexts*, **5**, 1 (2018).
5. M. OyharGabal, T. Olinga, M. P. Foulc, and V. J. Vigneras, *Synth. Met.*, **162**, 555 (2012).
6. A. Baldissera, J. Souza, and C. J. S. m. Ferreira, *Synth. Met.*, **183**, 69 (2013).
7. S. Zhang, S. Chen, F. Hu, R. Xu, B. Yan, M. Jiang, Y. Gu, F. Yang, and Y. J. Cao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **200**, 109951 (2019).
8. Z. M. Png, M. H. Chua, Q. Zhu, and J. Xu, *Conjugated Polymers for Next-generation Applications*, **1**, 539 (2022).
9. J. Kim, M. Remond, D. Kim, H. Jang, and E. Kim, *Adv. Mater. Technol.*, **5**, 1900890 (2019).
10. T. V. Nguyen, Q. V. Le, S. Peng, Z. Dai, S. H. Ahn, and S. Y. Kim, *Adv. Mater. Technol.*, **8**, 2300474 (2023).