

대칭, 비대칭 Viologen 유도체의 전기변색특성

金聖勳 · 裴晉興 · 黃哲煥 · 權泰善[†] · 都命基[†] · 朴 喆[‡]

경북대학교 공과대학 염색공학과

[†]영남대학교 이과대학 화학과

[‡]LG 전자기술원

(1996. 7. 16 접수)

Electrochromic Properties of Symmetric and Asymmetric Viologens

Sung Hoon Kim, Jin Seok Bae, Seok Hwan Hwang,

Tae Sun Gwon[†], Myung Ki Doh[†], and Chul Park[‡]

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

[‡]LG Electronics Research Center, Seoul 137-140, Korea

(Received July 16, 1996)

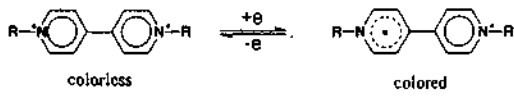
요 약. Viologen 유도체를 합성하여 이들의 electrochromic(전기변색) 특성을 조사했다. 1,1'-diethyl-4,4'-bipyridinium dibromide(EV), 1,1'-dipropyl-4,4'-bipyridinium dibromide(PV), 1,1'-dibutyl-4,4'-pyridinium dibromide(BV), 1-ethyl-1'-butyl-4,4'-bipyridinium dibromide(EBV)를 대상으로 하여 propylene carbonate/methanol 용액내에서 전기변색성을 검토하였다. 또한 전장하에서 EV와 EBV의 cation radical은 dimer를 형성하는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Several kind of viologen derivatives were synthesized and the electrochromic property of these compounds was examined by cyclic voltametric and chronoamperometric method, relating to the mechanism of coloring reaction. The electrochromic properties of 1,1'-diethyl-4,4'-bipyridinium dibromide(EV), 1,1'-dipropyl-4,4'-bipyridinium dibromide(PV), 1,1'-dibutyl-4,4'-bipyridinium dibromide(BV) and 1-ethyl-1'-butyl-4,4'-bipyridinium dibromide(EBV) are studied by using an propylenecarbonate/methanol solution with Bu₄NBF₄ as supporting electrolyte. A monomer-dimer equilibrium was proposed to explain the related observation that EV and EBV cation radical solutions are violet at an applied voltage of 1.7~3.0 V but become blue in open-circuit condition.

서 론

Electrochromism(전기변색현상)이란 전기화학적 방법에 의해 가역적으로 색상이 변하는 현상을 의미한다. 유기물질과 무기물질을 사용한 여러 형태의 electrochromic display(ECD)가 연구되고 있다. 비록 무기물질을 사용한 ECD가 상업화되어 있으나 유기물질을 이용한 ECD의 경우에도 무기물질이 창출할 수 없는 뛰어난 장점을 가지고 있다.^{1,2} 즉 분자디자인에 의한 다양한 색상의 표현, 친명한 표시, 저소비

전력 등은 전기변색성 유기물질만이 갖는 고유한 장점이다. 전기변색유기물질은 산화발색형과 환원발색형으로 구분되어진다. 산화발색형으로는 polyaniline, phenothiazine, fluorane, tri or di-phenylamine 등이 알려져 있으며 환원발색형으로서는 viologen, anthraquinone, phthal산 에스테르류가 알려져 있다. 다양한 전기변색성 유기물질 중에서도 viologen 유도체는 다양한 치환기의 도입이 용이하므로 가장 많이 연구의 대상이 되고 있다. Viologen 골격은



Scheme 1.

pyridine의 bis-quaternary 형태이며 1전자 환원에 의해 radical cation 형태로 되어 가시부에 흡수대를 갖는다. Viologen의 일반적인 산화, 환원형태를 Scheme 1에 나타냈다.

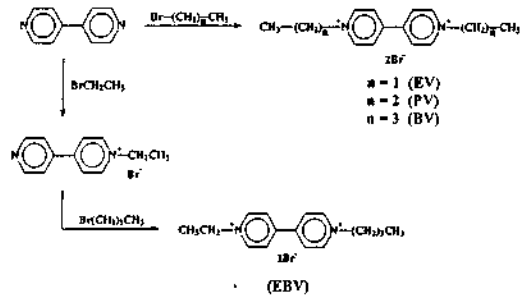
본 연구실에서는 이미 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium difluoroborate 와 1,1'-tetraethylene-bis-(1-benzyl-4,4'-bipyridinium) bromide를 사용하여 응답성이 뛰어난 ECD에 관해 보고한 바 있으며 인가전압이 0.5~2.0 V인 경우 ECD의 색상은 청색을 나타내며 2.5 V 이상의 인가전압하에서는 자주색을 나타낸다고 했다.³ 본 연구는 여러 가지 대칭 또는 비대칭 viologen을 합성하여 그들의 전기변색특성을 monomer-dimer 평형관계와 연관시켜 조사했다.

실 험

시약 및 기기. 반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용했다. 녹는점 측정은 Electrothermal IA 9100으로, UV-vis 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-2100 Spectrophotometer로, 원소분석은 Carlo Elba Model 1106 Analyzer를, EC 소자의 전류특성평가에는 Fluke 860 Graphical Multimeter Series를 사용하였다.

Viologen 유도체의 합성. 4,4'-bipyridyl과 1-bromoethane의 반응으로부터 1,1'-diethyl-4,4'-bipyridinium dibromide(EV)를 얻었다. 그 외의 viologen 유도체, 1,1'-dipropyl-4,4'-bipyridinium dibromide(PV), 1,1'-dibutyl-4,4'-bipyridinium dibromide(BV), 1-ethyl-1'-butyl-4,4'-bipyridinium dibromide(EBV)들도 해당되는 alkyl bromide와의 반응으로부터 얻었다(Scheme 2).

ECD cell의 제작. Electrochromism 측정에 사용된 ECD cell은 3×3 cm 크기의 유리판 두 장으로 구성되어 있으며 유리판 사이에 0.1 mm 두께의 PET 필름을 잘라넣어 spacer로 사용했다. 이 유리판의 한면은 indium tin oxide(ITO)로 코팅시켜 투명유리전극으로 하였다. ITO 전극사이에 전기변색물질



Scheme 2.

봉입한 후 epoxy 수지로 밀봉하여 electrochromism을 측정하였다. 내부에 충전된 물질의 구성은 다음과 같다. 0.2 mmol EV와 1.5 mmol tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate, Bu₄NBF₄를 propylene carbonate/methanol 혼합용매에 용해시켜 충전시켰다. 이때 Bu₄NBF₄는 전해질로 사용된다. 그 외의 PV, BV, EBV의 경우도 같은 scale로 용액을 제조했다.

Electrochromism 측정. ECD cell의 양쪽 전극에 전압을 인가하기 위하여 DC-power supply와 전극을 연결시킨다. 인가전압변화에 따른 흡수 spectrum의 변화를 관찰하기 위하여 UV-vis spectrophotometer에 ECD cell을 고정시킨 후 인가전압을 변화시키면서 흡수 spectrum을 측정했다. 또한 전류치를 측정하기 위하여 Fluke 860 Graphical Multimeter Series의 단자를 ECD cell의 양전극에 연결시킨 후 전압 on-off에 따른 전류치를 측정하였다.

결과 및 고찰

인가전압 변화에 따른 EV cell의 흡수 spectra 변화를 Fig. 1에 나타냈다.

색상이 나타나는 문턱전압은 약 1.7 volt임을 알 수 있다. EV cell의 흡수 spectrum에서는 530 nm에 강한 흡수대를 나타내고 색상은 자주색이며 외부인 가전압이 증가할수록 530 nm에서의 흡광도도 증가한다. 인가전압이 1.7~3.4 volt의 범위에서는, λ_{max}는 530 nm에 나타나지만 전압을 인가하지 않으면 λ_{max}는 600 nm로 bathochromic shift해서 푸른색으로 변하며 즉시 무색으로 다시 돌아가버린다. 한편 Schwarz 등은 용액내에서 methyl viologen radical의 전기변색특성을 조사하던 중 이들 흡수 spectrum의

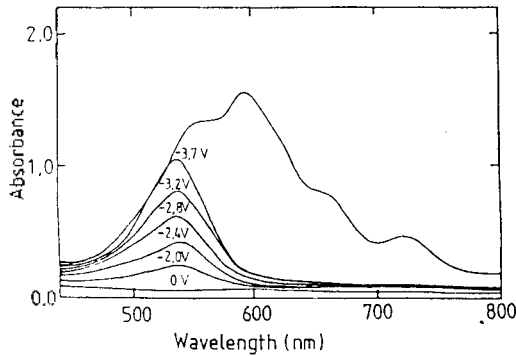


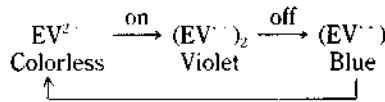
Fig. 1. Absorption spectra of the colored EV cell as a function of applied voltage.

변화는 monomer-dimer 평형과 관계가 있다고 보고한 바 있다.⁵ Methyl viologen cation radical(MV^{•+})의 monomer-dimer 평형은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Eq. 1).



이 계의 2량화에 관해서는 그 후 많은 연구가 되어 왔으며 365 nm, 560 nm의 흡수대는 dimer의 흡수대에 해당하며, 600 nm는 monomer의 흡수대에 해당한다고 보고되어져있다(Fig. 2).⁶

Fig. 1에 나타난 인가전압변화에 따른 EV의 흡수 spectrum 변화에 있어서 전압 on상태의 흡수 spectrum과 전압 off시의 흡수 spectrum은 Fig. 2에 나타난 methylviologen의 monomer와 dimer의 흡수 spectrum과 유사하므로 인가전압 on, off에 따라서 EV계에도 monomer-dimer평형이 존재한다고 생각할 수 있다.



즉 전압을 인가한 상태에서는 dimer를 형성하여 530 nm에 흡수대를 나타내지만 인가전압을 끊은 후에는 monomer로 해리(λ_{max} : 600 nm)한 후 산화되어 무색의 EV로 돌아간다고 생각된다.

인가전압 변화에 따른 PV cell의 흡수스펙트라변화를 Fig. 3에 나타냈으며 이 계에서도 역시 인가전압의 증가에 따라 흡광도가 증가되고 있음을 알 수 있다. 인가전압 1.4~2.5 V 내에서는 λ_{max} 는 600 nm

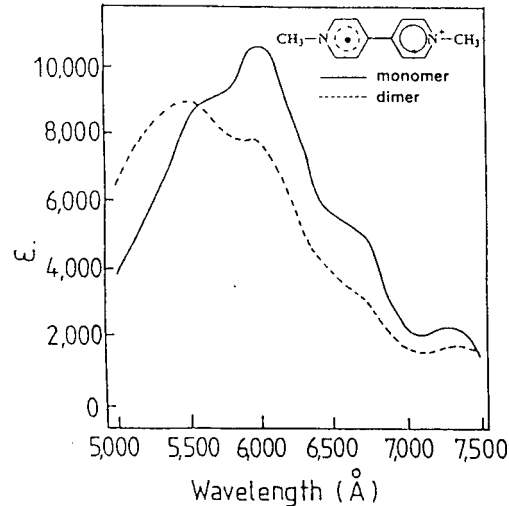


Fig. 2. A comparison of the absorption curve for methyl-viologen cation radical monomer and dimer in water adapted from Ph.D. Thesis, W. M. Schwartz, University of Wisconsin(1961).

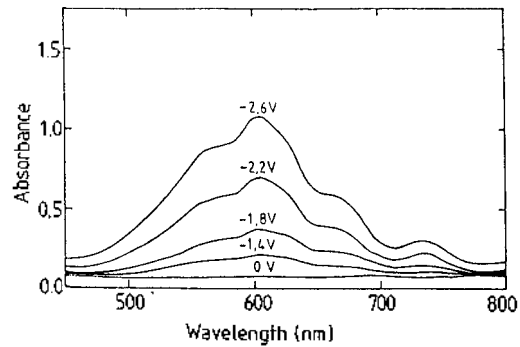
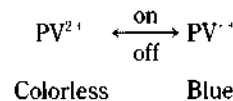


Fig. 3. Absorption spectra of the colored PV cell as a function of applied voltage.

이며 푸른색을 나타낸다. 전압 off시에는 재빨리 산화되어 무색의 PV로 돌아감을 알 수 있으므로 PV cell에서는 dimer의 형성이 관찰되지 않았다.



PV는 EV와는 다른 현상을 나타냈으며 BV의 경우도 PV와 같은 현상을 나타내어 dimer의 형성이 관찰되지 않았다. PV, BV의 경우 EV와는 다른 특성을 나타냈으므로 viologen radical cation의 2량체

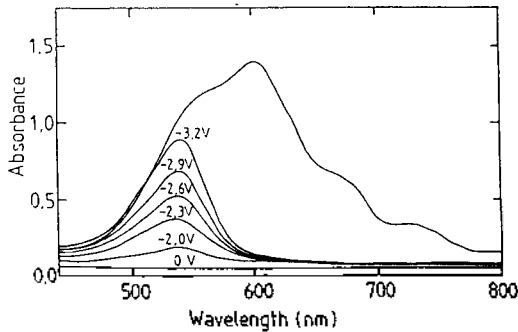


Fig. 4. Absorption spectra of the colored EBV cell as a function of applied voltage.

형성에도 alkyl chain의 길이가 관여한다고 생각되어진다. 즉 알킬 chain의 길이가 길어지고 입체장애가 클수록 viologen radical cation은 회합되기 어렵다고 생각할 수 있다. Alkyl chain이 이량체형성에 영향을 미치는지를 재확인하기 위하여 비대칭 viologen인 EBV의 electrochromism에 관해 검토했다. 인가전압 변화에 따른 EBV의 흡수 spectra변화를 Fig. 4에 나타냈다.

Fig. 4에 나타난 흡수 spectrum의 변화는 Fig. 1과 거의 흡사함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 ethyl기가 이량체형성에 많은 작용을 한다고 생각되어진다. 즉 ethyl기 이상이 치환된 대칭 viologen에서는 이량체가 형성되지 않으나 한쪽은 ethyl기가 다른 한 쪽은 ethyl기 이상의 alkyl chain이 치환된 viologen의 경우에는 이량체가 형성되어짐을 알 수 있다. 대이온 크기가 이량체 형성에 영향을 미치는 지에 관해 알아보기 위해 1,1'-diethyl-4,4'-dipyridinium diiodide의 electrochromism을 조사했다. 인가전압 2.0 V까지 λ_{max} 는 600 nm에 나타났으며 푸른 색상이지만 전압 off시 재빨리 무색으로 돌아감을 확인했으므로 이 경우에도 이량체는 형성되지 않았다고 생각된다. 즉 EV와 구조는 같지만 이온반경이 큰 iodide의 도입에 의해서 이량체 형성이 되지 않았다고 생각된다. EV, PV, BV, EBV의 cyclicvoltammogram을 Fig. 5에 나타냈다.

EV와 EBV의 경우는 -1.2 volt에서 환원피크를 나타냈으나 PV, BV의 경우에는 -0.5와 -1.0 volt에 2개의 환원피크가 나타났다. 이 결과로부터 이량체형성이 가능한 EV와 EBV의 경우에는 1전자 환

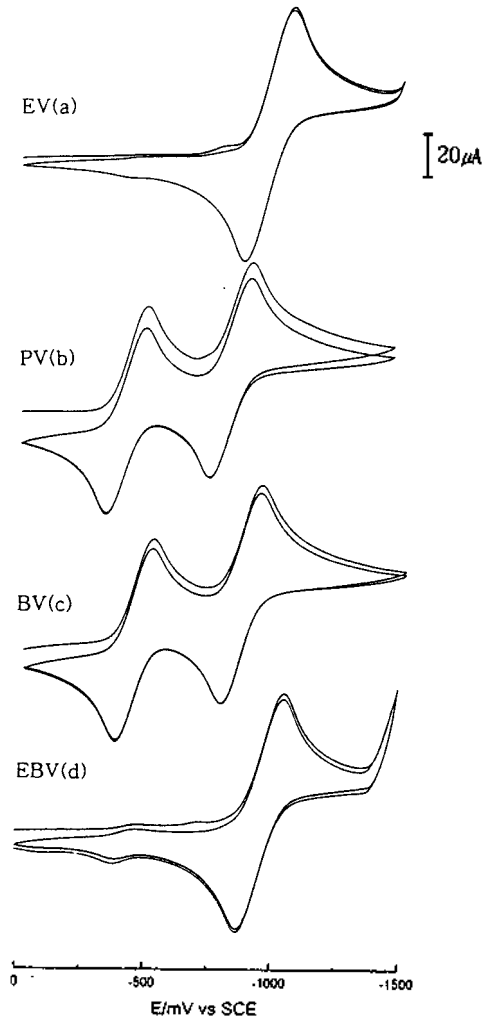


Fig. 5. Cyclicvoltammogram of EV(a), PV(b), BV(c) and EBV(d) at a scan rate of 30 mV/s.

원만이 지배적이라는 것을 알 수 있다. 즉 이량체형성에 의해 분자끼리 회합되어 있으므로 환원반응이 쉽게 일어나지 않는다고 생각된다.

Fig. 6에는 각 viologen 유도체들에 있어서 인가전압을 2.6 V 걸어주었을 때의 흡광도변화와 전류특성을 나타냈다. 이량체를 형성하는 EV, EBV cell의 경우 초기 전류는 750~860 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도이며 최대 흡광도도 0.2 정도에 불과했다. 그러나 PV, BV cell의 경우에는 전류치가 EV, EBV계의 약 2배인 1440~1500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도를 나타냈으며 최대흡광도 또한 0.8을 상회했다. 이량체형성이 가능한 EV,

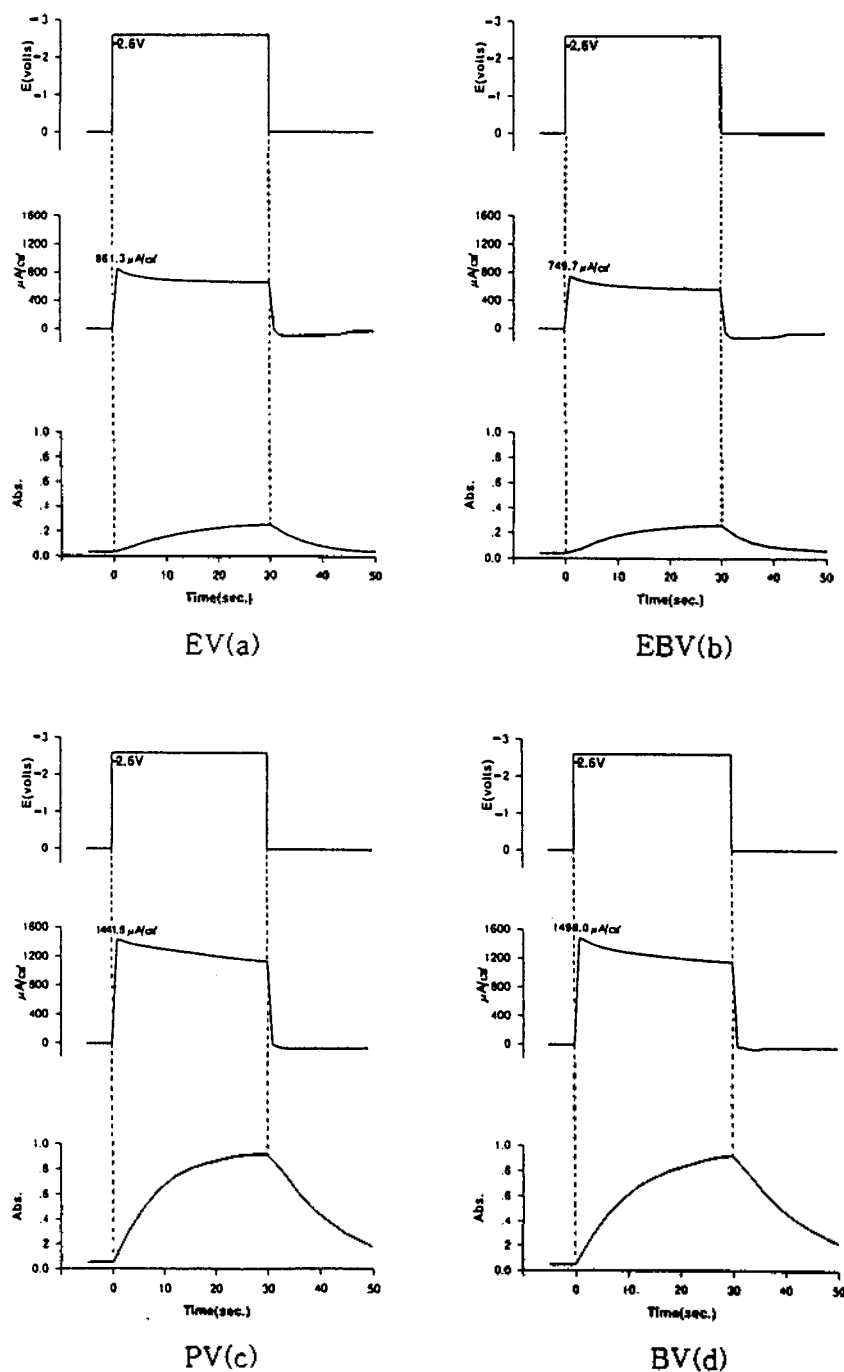


Fig. 6. Applied cell voltage and resultant optical and current response of EV(a), EBV(b), PV(c) and BV(d).

EBV의 경우 동일한 인가전압을 인가했을 경우 PV와 BV에 비해 이량체를 형성하는 EV, EBV의 발색강도는 낮으며 전류치 또한 낮음을 알 수 있었다. 이

러한 결과로부터 ECD의 설계에 있어서 인가전압에 의해 이량체를 형성하는 화합물은 electrochromism에 불리한 조건을 나타냄을 알 수 있었다.

결 론

대칭과 비대칭 viologen 유도체를 합성하여 이들의 electrochromism을 조사한 결과 ethyl기 이상의 긴 치환기를 갖는 viologen 유도체의 경우(PV, BV)에는 dimer가 형성되지 않았으나 ethyl기가 치환된 EV, EBV의 경우에는 이량체를 형성한다는 것을 알 수 있었다. 전극반응에서 전류치를 측정할 결과 이량체를 형성하는 EV, EBV의 경우 낮은 전류치와 낮은 흡광도를 나타냈으므로 ECD를 설계할 경우 같은 구조를 가진 화합물 중에서는 이량체를 형성하지 않는 구조가 유리하다는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 1996년도 LG 전자기술원의 연구지원비에 의하여 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

니다.

인 용 문 헌

1. Bruinink, J.; Kregting, C. G. A.; Ponjee, J. J. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1854.
2. Yasuda, A.; Mori, A.; Seto, J. *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 5687.
3. Kim, S. H.; Bae, J. S.; Hwang, S. H. *Dyes and Pigments* **1996**, *31*, 89.
4. Evans, G. A.; Evans, C. J.; Baker, W. M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1977**, 1787.
5. Schwarz, W. H. Jr., Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, 1961.
6. Meisel, D.; Mulac, A.; Matheson, M. S. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 179.