

전자착색 재료(Electrochromic Materials)란 무엇인가?

金 昌 河, 邊 秀 一

韓國科學技術院, 材料工學科

What Does One Understand by Electrochromic Materials ?

Chang-Ha Kim and Su-II Pyun

Department of Materials Science and Engineering
 Korea Advanced Institute of Science and Technology

1. 서 론

현재까지 상업적으로 널리 이용되고 있는 LCD (liquid crystal display)의 낮은 contrast를 개선하기 위하여 최근들어 전자착색재료(electrochromic materials)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁾

인가전압에 의하여 재료 내에 proton이 장입되면서, 동시에 색이 변화하는 특성을 갖고 있는 전자착색재료를 이용하여 display를 만들면 다음과 같은 장점들이 나타난다.

- (1) 작동전압이 낮다.(대략 0.4V)
- (2) 인가전압이 사라진 후에도 상(image)이 보존된다.
- (3) 제작이 간편하며 제조 가격도 상당히 낮다.
- (4) 좋은 contrast를 갖고 있다.

특히 (3)과 (4)는 전자착색재료에 대한 연구동기가 되고 있다. 그러나 위에 제시된 많은 장점들에도 불구하고 전해질 내에서 재료의 파손기구(degradation mechanism)가 확실하게 밝혀지지 않고 있어서 이 display는 아직까지도 실용화가 되지 못하고 있는 실정이다.

본 고에서는 최근의 문헌들을 인용하여 전자착색재료의 일반적인 특성을 이해하기 위해 재료의 착색기구(coloration mechanism), 재료 내에서 proton

의 확산현상 및 재료의 파손기구 (degradation mechanism)등에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 전자착색재료(electrochromic materials)의 착색기구

전자착색 재료들은 인가전압에 의하여 색이 변화하는 특징을 갖고 있다. 이러한 재료들은 인가전압이 사라지거나 극성이 반대가 되면 원래의 색으로 돌아오게 된다. 지금까지 가장 널리 이용되고 있는 전자착색 재료로는 WO_3 와 MO_3 비정질 필름 등이 있다.^{2~4)} 특히, 이 필름들은 높은 이온 이동도(ion mobility)를 갖고 있으며 가시광선 영역에 해당하는 파장을 갖는 빛을 발생시킨다.

착색과정 (coloration process) 동안에는 양이온들이 재료 내로 주입되고 탈색과정(bleaching process) 동안에는 양이온들이 빠져나오게 된다. 재료의 착색과정에서 사용되는 대표적인 이온들로는 H^+ , Li^+ , Na^+ 등이 있다.^{5~7)} Li^+ 와 Na^+ 등은 H^+ 에 비하여 이온의 크기가 크기 때문에 재료 내에서 이동속도가 느려서 device 작동속도를 낮추는 단점을 갖고 있다.

Fig. 1은 간단한 EC(electrochromic) device 구조를 보여준다. 착색재료로 사용되는 산화필름을 착

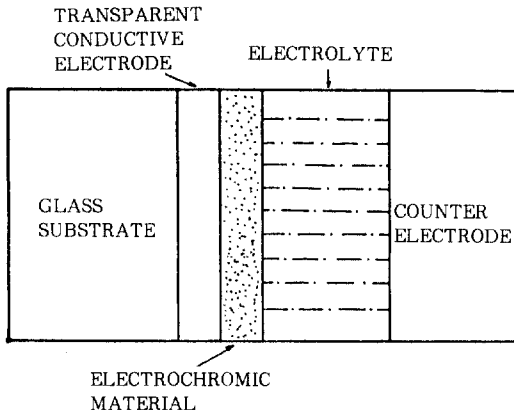
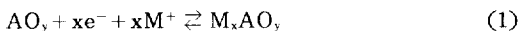


Fig. 1 Typical device structure of an EC display.¹⁾

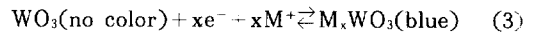
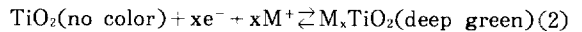
색하기 위하여 축전지 (battery)가 투명전도전극 (transparent conductive electrode)과 보조전극 (counter electrode) 간에 연결되었다.¹⁾ 투명전도전극에 음전압 (negative voltage)이 걸리면 전자들은 투명전도전극에서 필름 내로 들어자며 proton들은 전해질로부터 필름내로 주입된다. 이러한 반응은 AO_x (여기서 A는 금속이며 O는 산소이다.)가 H_xAO_x 로 완전히 변화될 때 까지 지속된다. WO_3 의 경우에는 x값이 대략 0.5정도가 될 때까지 반응이 계속된다.⁸⁾ EC device가 단락되더라도 필름의 색깔 변화와 직접적으로 관련이 있는 proton들이 필름으로부터 빠져나오는데 상당한 시간이 걸리게 되어 인가전압에 의하여 생긴 필름의 색은 계속 유지된다.⁶⁾ 이러한 성질 때문에 EC device는 long-term memory device로 사용이 가능하다.

필름을 착색하기 위하여 가해지던 전압이 사라지거나 극성이 바뀌게 되면 전자들은 필름에서 투명전극으로, proton들은 필름 안에서 전해질내로 빠져 나가게 된다. 이러한 과정은 H_xAO_x 가 AO_x 로 완전히 변화될 때 까지 계속되며, 동시에 인가전압에 의하여 생긴 색깔도 사라지게 된다.

위에서 언급한 필름의 착색과정 (coloration process)과 탈색과정(bleaching process)은 다음과 같은 화학식으로 간단하게 표현할 수 있다.



여기서 M은 proton이나 금속이온이다. 필름이 착색되는 경우에는 반응은 오른쪽으로 진행되며 탈색과정에서는 왼쪽으로 진행된다. 이러한 반응의 진행 방향은 필름에 가해지는 인가전압의 부호에 의존하게 된다. 예를 들면 TiO_2 ⁴⁾와 WO_3 ²⁾내에서 착색 및 탈색과정을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



EC device에서 필름의 착색과 탈색과정은 대칭적으로 일어나지 않는다. 착색과정은 주로 전해질/필름 계면성질에 의하여 주로 영향을 받지만 탈색과정은 WO_3 내에서 proton의 이동에 의하여 영향을 받게 된다. 필름내에서 전자의 이동속도가 proton보다 빠르기 때문에 EC device의 속도는 proton의 이동에 의하여 영향을 받게 된다.⁹⁾ 결과적으로 EC device의 최적의 작동조건을 잡기 위해서는 필름의 착색과 탈색 과정들을 정확하게 이해하여야 한다.

EC device의 착색과정에서 필름과 전해질에서 발생하는 반응을 Fig. 2에 도식화하였다.¹⁾ 전해질로는 낮은 pH를 갖고 있는 용액이 일반적으로 사용되고 있으며 보조전극으로는 탄소 (carbon), 금속, 복합재료 (composite materials)등이 사용되고 있다. 보조전극과 투명전도전극 (ITO : indium doped tin oxide)간에 전압이 걸리면, proton이 WO_3 내로 주입되어 전해질 / WO_3 계면 근처에 H_xWO_3 층이 형성되며 동시에 색깔변화가 나타난다. 이 층의 두께는

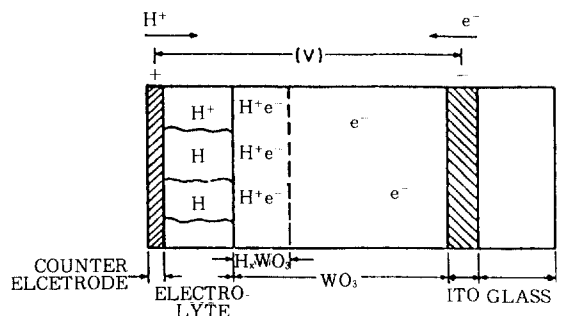


Fig. 2 Schematic diagram of the coloration process in WO_3 .¹⁾

인가전위에 의존하게 된다.

필름과 보조전극들은 서로 다른 재료들이기 때문에 그들이 서로 접촉되면 화학포텐셜(chemical potential) 차가 생긴다.¹⁰⁾ 결국 이러한 포텐셜 차가 emf(electromotive force) 를 발생시킨다. 필름과 보조전극간에 생기는 emf의 크기는 보조전극을 어떤 재료로 사용하였는지, 필름이 착색되어 있는지에 아니면 탈색되어 있는지에 의하여 달라진다.

필름의 착색과 탈색 과정이 진행되기 위해서는 다음과 같은 반응들이 동시에 일어나게 된다.

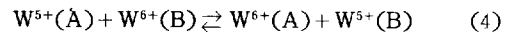
- (1) WO₃필름을 통한 전자와 proton의 이동
- (2) 필름/투명전도전극 계면에서의 반응
- (3) 전해질/필름 계면에서의 반응
- (4) 전해질/보조전극 계면에서의 반응
- (5) 전해질 내에서 이온의 이동

투명전도전극과 필름 간에는 ohmic contact이 형성되므로 (2)는 의미가 없다. 또 낮은 저항을 갖고 있는 전해질을 사용하면 (5) 역시 무시할 수 있다. 대개 보조전극은 전기화학 반응의 방해물으로써 작용하지 못하기 때문에 (4)도 무시할 수 있다. 결과적으로 (1)과 (3)만이 EC device의 작동에 중요한 역할을 하게 된다.

정류특성을 갖는 금속/n형 반도체 접촉에서 n형 반도체에 음전압(negative voltage)을 증가시키면서 인가하면, 이때 반도체에서 금속으로 흐르는 전류는 음전압의 exponential 함수에 비례하여 증가하게 된다. 이러한 개념은 전해질/필름 계면에서도 직접적으로 적용할 수 있다. 착색과정이 진행되면 EC device내에서 생기는 화학포텐셜의 차이 때문에 proton이 필름 내로 주입된다. 이러한 반응이 계속 진행되면 기존의 전류 흐름을 방해하는 emf가 전해질/필름 계면에서 발생하게 된다.¹¹⁾ 결국, 이러한 back emf가 필름의 착색에 원인이 되는 화학포텐셜의 차이와 같게 된다. 이때 EC device에서의 전류는 흐르지 않게되고 동시에 착색과정도 멈추게 된다. 그러나 인가전압이 더욱 증가하게 되면 전류는 다시 흐르게 되어 착색과정도 계속 진행된다.

전자착색재료의 착색과정에서 proton들은 color-

center 형성에 필수적인 역할은 하지 못한다. 재료 내에서 proton은 단지 전하중성(charge neutrality)을 위하여 첨가될 뿐이다. WO₃의 착색과정은 W⁵⁺에 trapped된 전자가 인접 W⁶⁺ 자리로 천이 할때, 에너지 차이에 의하여 발생하는 광자에 의하여 이루어진다고 알려져 있다.^{12,13)} 이 모델에 따르면 착색과정 동안에 필름 내로 들어온 전자들은 transition-metal 자리에 trap 되지만 전해질로 부터 들어온 proton들은 침입형 자리(interstitial site)에 들어가게 된다. 이때 필름 내에서 발생하는 전자의 천이 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 A는 전자의 trap site이며 B는 인접 이온 자리이다. 필름 내로 들어온 전자들은 A의 자리에 trap된다. 그 후에 전자들은 인접 B자리로 천이하면서 두자리 간에 해당하는 에너지를 갖는 광자(photon)를 방출한다. 결과적으로 필름의 색이 변하게 된다.

3. 전자착색재료 내에서 양이온의 이동현상

전자착색재료 내에서 proton의 이동이 EC device의 속도를 결정하기 때문에 proton의 확산계수를 정확하게 측정할 필요가 있다. 최근들어 산화피막의 수소확산계수를 구하는 방법으로 임피던스 해석이 제안되었다.^{14~16)}

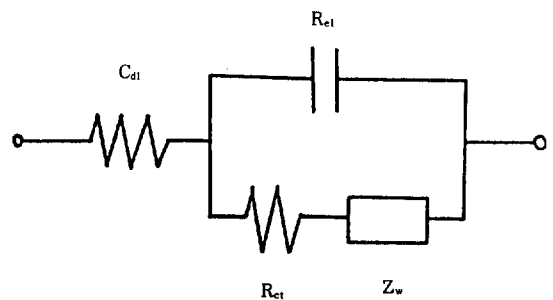


Fig 3. Equivalent circuit for the ac response of an electrochemical system.¹⁴⁾

수소가 장입된 필름의 임피던스를 해석하기 위하여 Fig. 3과 같은 간단한 등가회로가 사용된다.¹⁴⁾ 여기서 R_{el} 은 전해질 저항, C_{dl} 은 전해질/필름 계면에서의 이중층 정전용량(double layer capacitance), R_{ct} 은 전하전달저항(charge transfer resistance), 그리고 Z_w 는 이온확산에 기인한 Warburg 임피던스이다. 실제로 필름 내에서 proton의 확산은 Warburg 임피던스와 직접적으로 관련이 있다.

Ho 등¹⁴⁾은 임피던스 측정을 이용하여 WO_3 필름 내에서 Li^+ 의 확산계수를 구하였다. 일반적으로 교류전압, E, 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta E = V_0 \sin \omega t \quad (5)$$

여기서 V_0 는 전압의 최대진폭이며 ω 는 각주파수(angular frequency)이다. 전압 변화에 따라 농도가 미소하게 변한다면

$$\delta E / \delta X_A = dE / dX_A \quad (6)$$

여기서 X_A 는 양이온의 몰분율이다. 식(5)를 식(6)에 대입하면,

$$\delta X_A(t) = (dE/dX_A)^{-1} \cdot V_0 \sin \omega t \quad (7)$$

식(7)에 나타낸 몰분율을 단위부피당 원자수(C_A)로 변환시키면

$$\delta C_A(t) = (N/V_m)(dE/dy)^{-1} \cdot V_0 \sin \omega t \quad (8)$$

여기서 N은 Avogadro수, V_m 은 산화물의 몰부피(molar volume)이며 dE/dy 는 거리에 따른 전기장의 변화이다.

Warburg 임피던스는 전류와 전압 간의 위상각이 45°인 경우에 해당된다. 이러한 Warburg 임피던스를 복소수 임피던스로 표현한다면 다음과 같다.

$$Z_w = Z \cos(\pi/4) - jZ \sin(\pi/4) \quad (9)$$

여기서

$$Z = [V_m(dE/dy)/(zFD^{1/2}A)] \cdot \omega^{-1/2} \quad (10)$$

여기서 z는 원자가, F는 Faraday 상수, D는 Li^+

이온의 확산계수, A는 시편의 면적이다. 이때 Z의 허수부분(X)과 실수부분(R)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X = Z \sin \beta = [V_m(dE/dy)]/(zF\omega lA) \quad (11)$$

$$R = Z \cos \beta = (V_m/zFA)(dE/dy)(l/3D) \quad (12)$$

여기서, l은 시편의 두께를 가리킨다. 결과적으로 Warburg 임피던스가 측정되면 식(9)에 의하여 Z 값을 알 수 있고, 이 값으로부터 구해진 R 값을 이용하여 D 값을 구할 수 있다.

Table 1. Diffusion coefficient of positive ions in electrochromic oxide film.

Oxide Film	Diffusing Species	Diffusion Coefficient($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Reference
WO_3	Li^+	5.0×10^{-9}	6
WO_3	Li^+	2.4×10^{-12}	14
WO_3	H^+	2.8×10^{-13}	17
WO_3	H^+	2.0×10^{-8}	9
WO_3	H^+	7.5×10^{-8}	18

Ho 등¹⁴⁾의 실험결과에 의하면 WO_3 내에서 Li^+ 의 확산계수는 $2.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이었다. Table 1은 WO_3 내에서 구해진 H^+ 와 Li^+ 의 확산계수를 나타내었다. 이러한 양이온들의 확산속도는 EC device의 작동속도를 결정하기 때문에 정확한 측정이 요구된다.

4. 전자착색재료의 파손기구(degradation-mechanism)

EC display의 실용화에 있어서 가장 근본적인 문제는 짧은 device lifetime을 해결하는 것이다. 이 문제가 해결될때 EC display는 현재 실용화되고 있는 LCD(liquid-crystal display)와 LED(light-emitting diode)를 대체할 수 있을 것이다.

현재까지 가장 널리 연구되고 있는 WO_3 electrochromic 필름의 경우에 물(H_2O)은 device lifetime에 치명적이라고 알려져 있다.¹⁹⁾ 물에서 WO_3 필름은 심하게 녹아나며, 산 분위기 하에서도 녹아나는

정도가 물에 비하여 작을 뿐 device 작동에 심하게 영향을 미친다고 알려져 있다.

비록 Li_xWO_3 내에서 Li^+ 의 이동속도는 H_xWO_3 에서 H^+ 보다 10배 정도 느리지만 Li_xWO_3 는 수용액 내에서 열역학적으로 H_xWO_3 보다 상당히 안정하다는 사실 때문에 실용화 측면에서 크게 주목 받고 있다.

전자착색재료인 WO_3 가 녹아나는 정도는 필름의 제조과정이나 자체성질 등에 의하여 크게 영향을 받는다. 단결정 WO_3 는 물에서 거의 녹아나지 않는다. 그러나 전자착색재료로 널리 이용되고 있는 비정질 WO_3 필름은 물에서 심하게 부식된다. 수용액 내에서 WO_3 의 부식속도는 pH에 크게 의존한다. 예로써 부식속도는 pH가 0에서 10까지 변하는 동안에 40배 정도 증가하였다. 심지어 가장 안정한 영역인 pH=0에서도 부식속도는 $10\mu\text{m}/\text{yr}$, 즉 대략 $30\text{nm}/\text{day}$ 였다. 이 정도의 속도로는 유용한 device로 사용하기가 어렵다.

전자착색재료의 부식도 문제가 되지만 이 재료 밑에 있는 투명전도전극이 부식되는 경우에는 EC device의 작동과정에서 아주 치명적이 된다. 이러한 경우에는 전해질에서 공급되어야 하는 proton들이 수소가스로 방출되어 인가전압이 높아지더라도 재료의 색이 변하지 않게 된다.

수용액 내에서 필름이 녹아나는 문제를 해결하기 위하여 다방면의 노력이 진행되고 있다. 그 한가지 예로 고체전해질을 이용하는 것이다. 이때 사용되는 대표적인 전해질은 phosphotungstic산 (H_3PO_4 , $(\text{WO}_3)_n\text{H}_2\text{O}$)이다.²⁰⁾ 이러한 경우에 EC device의 작동속도가 낮아지게 된다.

또 다른 시도는 전자착색재료를 유기물질로 대체하는 것이다. 이 재료로는 viologen dye²¹⁾ 등이 사용되고 있다. 그러나 인가전위에 따라 색의 변화속도와 contrast등이 낮아지는 단점들이 나타난다. 현재까지 전자착색 재료를 실용화하는데 많은 노력들이 수행되고 있지만 위에서 언급된 문제들이 완전히 해결되지 못하고 있는 실정이다.

5. 결 론

본고는 전자착색재료(electrochromic materials)가 어떠한 성질을 갖고 있는지 이해하기 위하여 최근문헌을 이용하여 착색기구(coloration mechanism), proton의 확산, 재료의 파손기구(degradation mechanism)에 대하여 개략적으로 기술하였다. 전자착색재료를 이용한 display는 기존의 LCD와 LED의 단점들을 상당부분 보완할 수 있어서 크게 각광을 받고 있다. 그러나 이 재료들은 전해질 내에서 심하게 부식되어서 실제로 응용하는데 어려움이 뒤따르고 있다. 이러한 상황 하에서 전자착색재료를 보다 폭 넓은 분야에 이용하기 위해서는 액체전해 질에 대한 연구에만 국한하지 말고 재료의 부식을 줄일 수 있는 고체전해질에 대한 연구도 이루어져야 하며, 동시에 전해질에서 보다 안정한 전자착색재료에 대한 개발도 시도하여야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. J. I. Pankove, "Display Devices", pp. 181-211, Springer-Verlag, New York(1980).
2. R. S. Crandall and B. W. Faughnan, Appl. Phys. Lett., 28(1976) 95-97.
3. R. J. Colton, A. M. Guzman, and J. W. Rabalais, J. Appl. Phys., 49 (1978) 409-416.
4. T. O. Ohzuku and T. Hirai, Electrochim. Acta, 27(1982) 1263-1266.
5. H. N. Hersh, W. E. Kramer, and J. H. McGee, Appl. Phys. Lett., 27 (1975) 646-648.
6. S. K. Mohapatra, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 284-289.
7. W. C. Dautremont, M. Green, and K. S. Kang, Electrochim. Acta, 22 (1977) 751-757.
8. S. K. Mohapatra and S. Wagner, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1603-1604.
9. B. W. Faughnan, R. S. Crandall, and M. H. Lamert, Appl. Phys. Lett., 27 (1975) 275-277.

10. J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", pp. 623–844, Plenum Press, New York (1973).
11. R. S. Crandall, P. J. Wojtowicz, and B. W. Faughnan, *Solid State Commun*, 18 (1976) 1409–1411.
12. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 862–868.
13. P. Gerand, A. Deneuve, G. Hollinger, and T. M. Duc, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 4252–4259.
14. C. Ho, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 343–350.
15. J. Vondrak, *Electrochim, Acta*, 29 (1984) 1191–1198.
16. *Idem.*, *ibid.*, 32 (1987) 163–170.
17. P. G. Dickens, D. J. Murphy, and T. K. Halstead, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973) 370–373.
18. N. Nishimura, *Solid State Commun.*, 20 (1976) 523–524.
19. J. P. Randin, *J. Electron. Mat.*, 7 (1978) 47–54.
20. B. Tell and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 837–839.
21. C. J. Schoot, J. J. Ponjee, H. T. Von Dam, R. A. van Doorn, and P. T. Bolwijn, *ibid.*, 23 (1973) 64–65.