

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09K 9/02 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2008-0024311

(22) 출원일자

2008년03월17일

심사청구일자

2008년03월17일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

주식회사 폴리크롭

경기도 안산시 단원구 목내동 452-6 반월공단 16

블럭 18롯트

(72) 발명자

김은경

서울 용산구 한남동 72-1 한남리첸시아 C-1004

김유나

서울 마포구 서교동 394-64 301호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박희섭

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 신규 전기변색 비올로겐 유도체 및 이를 포함하는전기변색소자

(57) 요약

본 발명은 전기변색 시 다양한 색 구현이 가능하며 빠른 응답속도를 보이는 신규 비올로겐 유도체와 이를 포함하는 전기변색소자에 관한 것이다. 본 발명의 전기변색성 비올로겐 유도체는 4,4'-바이피리딜의 말단에 알킬기, 아릴기, 알킬렌기 또는 알킬 할라이드를 작용기로 보유한 화합물로 화학식1의 구조를 가지고, 합성이 쉽고 간단하며 전기변색 소자화 하였을 때 전압 인가 시 빠른 응답속도와 높은 색대비를 보이는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**양시영**

경기 시흥시 정왕동 1877-1 문영아파트 109-503

**김영아**

대전 중구 용두동 미르마을아파트 104-702

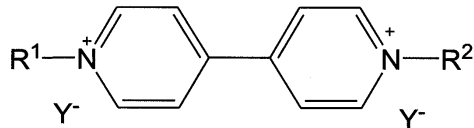
---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다음 화학식 1로 표시되는 전기변색 비올로겐 유도체

【화학식 1】



(단, 상기 화학식 1에서, R¹은 탄소수 2~20의 알킬기나 아릴기, 알킬렌기, 혹은 알킬 할라이드이고, R²는 탄소수 2~20의 알킬기, 아릴기, 알킬렌기, 혹은 알킬 할라이드이다)

### 청구항 2

제1항에 있어서, R¹과 R²는 같거나 다를 수 있으며, 방향족 고리화합물 또는 불소계를 포함할 수 있으며, 다양한 길이의 알킬사슬을 가지는 전기변색 비올로겐 유도체.

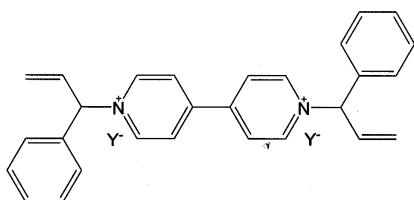
### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비올로겐 유도체는 상대이온(counterion)을 포함하며, 상기 상대이온은 Br⁻나 I⁻, Cl⁻, SO₂CF₃⁻, N(SO₂CF₃)₂⁻인 것이 특징인 전기변색 비올로겐 유도체.

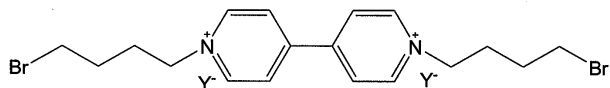
### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 비올로겐 유도체는 하기의 화학식 1-1부터 1-11까지의 구조를 가지는 유도체를 포함하는 전기변색 비올로겐 유도체.

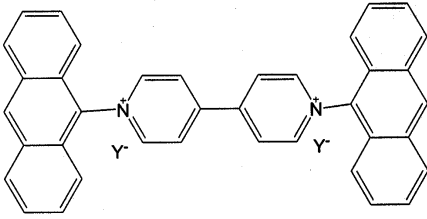
【화학식 1-1】



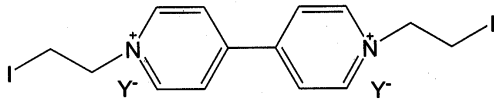
【화학식 1-2】



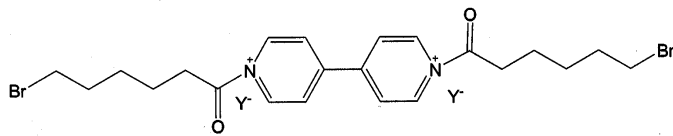
【화학식 1-3】



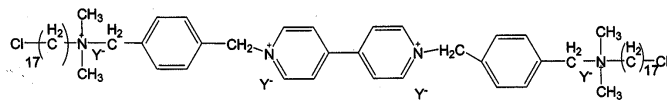
【화학식 1-4】



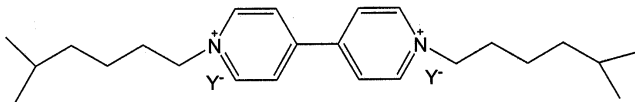
【화학식 1-5】



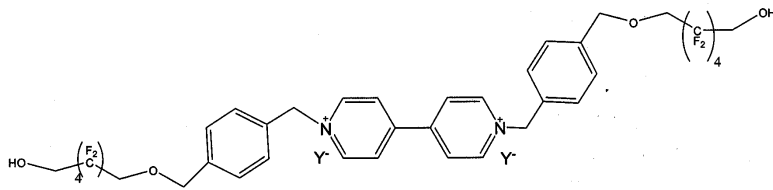
【화학식 1-6】



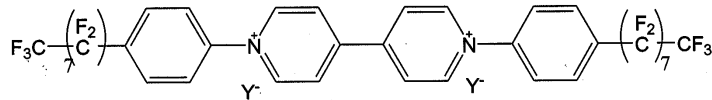
【화학식 1-7】



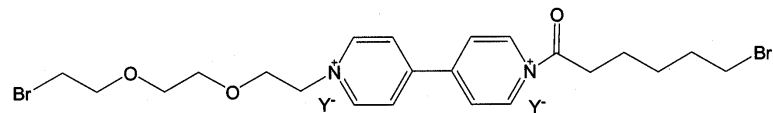
【화학식 1-8】



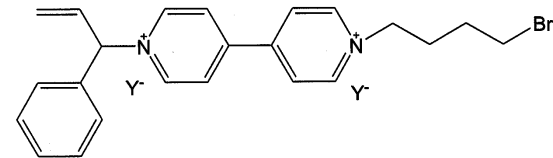
【화학식 1-9】



【화학식 1-10】



【화학식 1-11】



청구항 5

제1항 기재의 신규 비올로겐 유도체를 포함하는 것임을 특징으로 하는 전기변색소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 전기변색성을 갖는 신규의 비올로겐 유도체와 상기의 비올로겐 유도체를 적용한 전기변색 소자에 관한 것이다. 본 발명의 전기변색성 비올로겐 유도체는 합성이 쉽고 간단하며 전기변색 소자화 하였을 때 전압 인가 시 기존의 비올로겐 유도체보다 향상된 응답속도와 높은 색대비를 보이는 장점이 있다.

배경 기술

- <2> 전기변색이란 인가된 전기장의 전위에 따라 물질의 색을 가역적으로 조절하는 것으로 산화 혹은 환원 시 수반되는 전자 이동에 의한 에너지 흡수 변화로 색깔의 변화를 가져올 수 있다. 전기변색 물질에는 텅스텐, 이리듐, 니켈, 바나듐과 같은 금속의 산화물과 비올로겐, 퀴논과 같은 유기물, 폴리티오펜, 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자가 있다. 그 중 비올로겐은 쉽고 저렴하게 합성이 가능하여 1970년대부터 많이 연구되어 왔지만, 전도성 고분자에 비해 다중색 구현이 어렵고, 안정성과 메모리 효과가 떨어지는 단점으로 인해 신규 전기변색 비올로겐 유도체 개발이 답보 상태에 있다.
- <3> 메틸 비올로겐과 같이 짧은 알킬 체인을 보유한 비올로겐을 액체 전해질에 녹여 제작한 초기 전기변색소자는 비

올로겐의 2+(dication) 형태와 1+(radicalcation) 형태 모두 매우 용해가 잘 되기 때문에 착색/소색의 색대비나 착색 후 인가전압을 제거하였을 때 색을 유지하는 메모리 효과가 떨어진다. 이러한 현상을 해결하기 위해 전극 표면에 금속 산화물 나노입자 등을 이용하여 메틸 비올로젠을 고정화 시키거나[US 특허 5441827, Graetzel et al] 액체 전해질 대신 젤이나 고상형의 전해질을 도입하여 메틸 비올로젠 양이온 라디칼이 전극에서 벌크 전해질 쪽으로의 확산 현상을 최대한 늦추는 방법이 이용되었다.[Chem. Soc. Rev., 1997, 26 147]

<4> 하지만, 전기변색물질 자체의 특성만으로도 메모리효과와 높은 색대비, 빠른 응답성과 높은 안정성을 갖는 것이 전기변색소자 제작에 용이하다. 그리하여 긴 알킬체인이나 복잡한 아로마틱을 갖는 4,4' -바이피리딘 유도체를 개발하여 착색된 상태의 양이온라디칼을 유지시키는 연구도 발표되고 있지만,([일본특허 제 11142893호(Izuru Sugiura et al.), [한국 공개특허 제 10-2005-0063736호]) 해당 비올로젠 유도체들은 간단한 합성으로 쉽게 얻을 수 있는 것이 아니다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

<5> 본 발명은 합성이 아주 간단하며 액체전해질에서 착색상태에서도 오랜 시간동안 안정하며 색대비도 높은 비올로젠 유도체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 다른 목적은 상기 비올로젠 유도체를 포함하는 전기변색 소자를 제공하는 것이다.

### 과제 해결수단

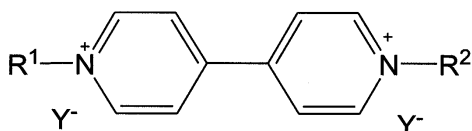
<6> 본 발명자들은 전기변색 비올로젠 유도체를 연구하던 중, 4,4' - 바이피리딜 단위에 알킬기, 아릴기, 알킬렌기 또는 알킬 할라이드를 보유한 신규 비올로젠 유도체의 경우 합성이 간단하고 인가 전압에 따라 미세하게 색 강도(intensity) 조절이 가능하며, 빠른 변색과 소색성 및 액체전해질 상에서도 메모리효과가 지속되는 점을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<7> 본 발명은 4,4' -바이피리딜의 양 말단에 알킬기, 아릴기, 알킬렌기 또는 알킬 할라이드를 작용기로 보유한 비올로젠 유도체와 이를 포함하는 전기 변색 물질을 제공한다.

<8> 나아가, 상기 전기 변색 물질을 포함한 전기 변색 장치를 제공한다.

<9> 본 발명의 비올로젠 유도체는 하기 화학식1에 의해 표시된다.

【화학식 1】

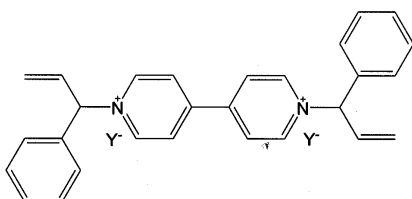


<10>

<11> 상기 식에서 R¹은 탄소수 2~20 의 알킬기나 아릴기, 알킬렌기 또는 알킬 할라이드 이며, R²는 탄소수 2~20 의 알킬기나 아릴기, 알킬렌기 또는 알킬 할라이드 이며 Y⁻는 비올로젠의 상대이온(counterion)으로 Br⁻ 나 I⁻, Cl⁻, SO₂CF₃⁻, N(SO₂CF₃)₂⁻ 가 가능하다.

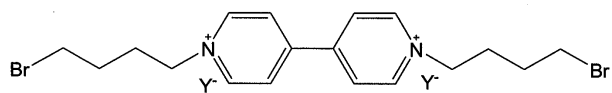
<12> 화학식 1의 예로서 하기의 화합물 1-1 내지 1-11을 들 수 있다.

【화학식 1-1】



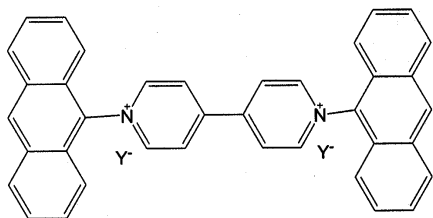
<13>

【화학식 1-2】

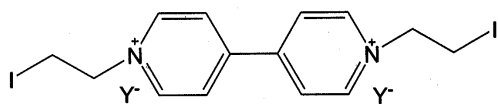


<14>

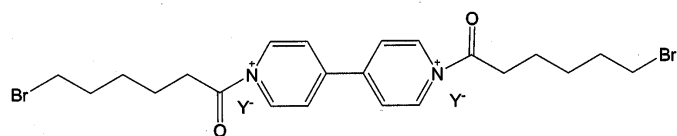
【화학식 1-3】



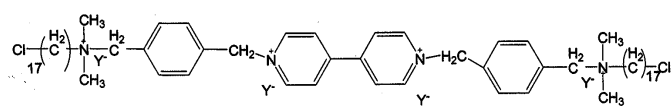
【화학식 1-4】



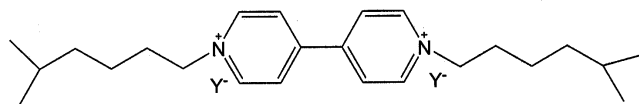
【화학식 1-5】



【화학식 1-6】

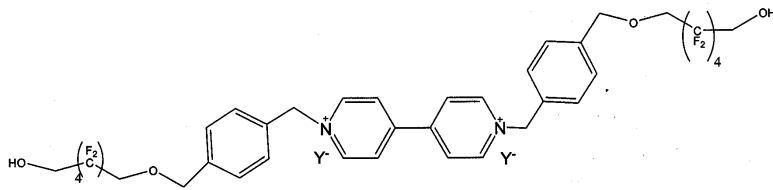


【화학식 1-7】

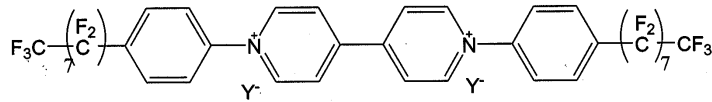


<15>

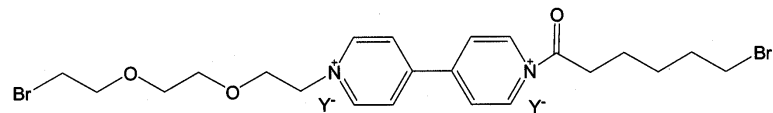
【화학식 1-8】



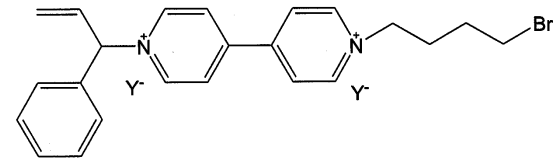
【화학식 1-9】



【화학식 1-10】



【화학식 1-11】



<16>

<17>

본 발명은 상기 전기 변색 물질을 포함하여 구성되는 용액형 전기변색소자를 포함한다. 본 발명의 전기 변색 소자는 투명이나 반사형의 기재상에 배치되며 작업전극과 상대전극, 전해질을 포함하여, 상기의 작업전극, 상대전극, 전해질 중에 하나 이상은 본 발명의 전기 변색 물질을 포함한다. 이온전도성 전해질 용액은 전해질염이 용해된 용액을 사용할 수 있으며 상기의 전기변색물질을 용해시켜 이를 주사하거나 진공진입 등의 방법으로 전기변색소자 제작에 사용한다.

<18>

이 때, 상기 전기변색 전해질 혼합용액은 1) 상기 화학식1로 표시되는 전기변색 화합물 0.0005 ~ 10 M ; 2) 전해질염 0.001 ~ 10 M, 바람직하기로는 0.1 ~ 0.5 M ; 및 3) 용매 1 M을 함유하여 사용할 수 있다.

<19>

상기 비올로겐 유도체의 사용량이 0.0005 M 미만이면 전기변색성이 보이지 않고 10 M을 초과하면 용액에서 화합물이 용출되는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<20>

이 때, 상기 전해질염은 당 분야에서 사용되는 일반적인 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6\text{LiNO}_4\text{S}_2$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  등을 사용할 수 있다. 이들 전해질염은 1종의 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이러한 전해질염은 0.001~ 10 M 범위로 사용되는 바, 상기 사용량이 0.001 M 미만이면 전기변색성이 보이지 않고 10 M을 초과하면 용액에서 화합물이 용출되는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<21>

이 때 상기 전기변색 소자로서 제작 시 추가적으로 전기변색성을 갖는 화합물, 구체적으로 Methyl viologen, Dimethyl viologen, Diisobutyl viologen, Benzyl viologen, 1-benzyl viologen, 1,1'-dibenzyl viologen 및 이들의 유도체 중에서 선택된 단일 화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 혼합 사용할 수 있는 바, 상기 신규 비올로겐 유도체 100 중량부에 대해 0.001 ~ 700 중량부 범위로 함유할 수 있다. 상기 용매는 당 분야에서 사용되는 비수성의 용매로 구체적으로 디클로메탄, 클로로포름, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네



이트(PC), 테트라하이드로퓨란(THF), 뷰틸렌 카보네이트 등에서 선택된 1종 이상의 용매를 사용할 수 있다.

<22> 이 외에 당 분야에서 일반적으로 사용되는 A0-30, A0-60, IRGANOX 1010, DH-43 등의 산화방지제나 Ferrocyanide trihydrate 등을 함유시킬 수도 있는 바, 이러한 첨가제는 이 분야에 통상적인 지식을 가진 자에 의하여 사용될 수 있다.

<23> 상기 전기변색소자는 대면적의 정보표시장치, 소면적의 휴대용 정보표시장치 및 태양광을 차단하는 자동차 창, 건물 창 등에 이용될 수 있다.

### 효과

<24> 본 발명에 따라 합성된 신규 비올로겐 유도체는 합성이 쉽고 간단하며, 전기변색소자에 적용되었을 때 매우 빠른 착색 응답성을 나타내면서도 전해질염에 따라서 착색시 다른 색 구현이 가능하며, 액체전해질에서도 뛰어난 메모리특성이 있어, 전기절약이 가능하면서도 우수한 전기변색 특성을 가진다.

<25> 이러한 전기변색물질은 전기변색 소자의 구성에 용이하게 이용되며, 이로서 제조된 전기변색소자는 디스플레이, 전자책, 전자종이, 자동차 후사경, 휴대용 컴퓨터, 태양광조절창, 장식용 제품 등의 다방면에서 응용이 가능하다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

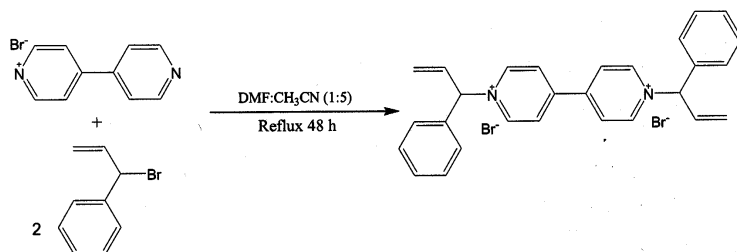
<26> 이하의 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하는바, 하기의 실시예는 오로지 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로 이들 실시예에 의해 본 발명을 한정되는 것은 아니다.

<27> 상기 화합물 1-1~11의 출발물질은 공지의 문헌(Synth. Commun., 1998, 28 3121 ; Nanotechnology, 2006, 17 403; Polym. Adv. Tech. 1999, 10 60 ; Helvetica Chim. Act. 2000, 83, 181 ; Tetrahedron Lett. 1994, 35 4835 ; Polymer 2001, 42 807)에 기재된 내용을 적용하여 합성하였다.

#### <28> [실시예 1]

#### <29> \* 화합물 1-1의 제조

##### 【화학식 2】



<30>

<31> 상기 화학식 2에 기재된 바와 같이, 공지의 기술(Synthetic Communications, 28(1998)3121)로부터 합성된 (1-bromo-2-propen-1-yl)-Benzene (0.34 g, 1.73 mmol) 과 4,4' - bipyridinium bromide (0.2g, 0.85 mmol)을 N,N-dimethylformamide (DMF, 5 ml)/CH<sub>3</sub>CN (25 ml)용액에 투입 후 혼합물을 48시간동안 120 °C에서 환류 시켰다. 반응 후 침전물을 CH<sub>3</sub>CN으로 여러 번 씻어 준 후 감압에서 건조시켜 오렌지색의 고체 상태로 화합물을 얻을 수 있었다. (수율 70%)

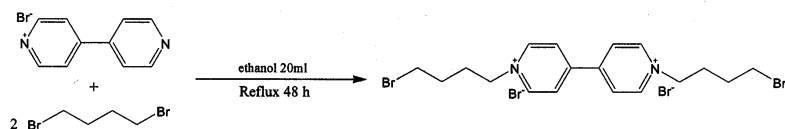
<32> <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, D<sub>2</sub>O; δ), δ = 5.35 (2H), 5.9 (6H), 6.7 (2H), 7.4 (8H), 8.7 (4H), 9.5 (4H)

<33> MS (70 eV, EI): 390.5 m/z

#### <34> [실시예 2]

<35> \* 화합물 1-2의 제조

【화학식 3】



<36>

<37> 상기 화학식 3에 기재된 바와 같이, 4,4' - bipyridinium bromide (0.1g, 0.42 mmol)을 1,4-dibromobutane (0.2 g, 0.93 mmol) 이 용해된 에탄올 20 ml에 투입 후 혼합물을 48시간동안 120 ℃에서 환류시켰다. 반응 후 침전물을 CH<sub>3</sub>CN으로 여러번 씻어 준 후 감압에서 건조시켜 오렌지색의 고체 상태로 화합물을 얻을 수 있었다. (수율 75%)

<38> <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, D<sub>2</sub>O; δ), δ = 1.3 (4H), 1.3 (4H), 1.79 (4H), 4.3 (4H), 8.72 (4H), 9.3 (4H)

<39> MS (70 eV, EI): 428.3 m/z

<40> [실시예 3~5]

<41> \* 화합물 1-3 내지 1-5의 제조

<42> 상기 실시예 1과 동일하게 시행하되 반응물과 용매 등의 조건을 표1에 기재된 바와 같이 변경하여 화합물 1-3 내지 1-5를 얻었다.

<43> [실시예 6]

<44> \* 화합물 1-6의 제조

<45> 공지의 방법(Nanotechnology, 2006, 17 403)을 응용하여 (Dichlorobenzyl)octadecyldimethylammonium chloride를 합성하고, 이를 4,4' -bipyridinium chloride 와 실시예2의 방법으로 화합물 1-6을 합성하였다. (수율 52 %)

<46> <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, D<sub>2</sub>O; δ), δ = 8.65 (4H), 7.6 (4H), 4.99 (2H), 6.94 (8H), 3.62(2H), 3.38(2H), 2.27(4H), 2.36(2H), 1.39 (2H), 1.57 (2H), 1.29 (26H)

<47> MS (70 eV, EI): 907.2 m/z

<48> [실시예 7]

<49> \* 화합물 1-7의 제조

<50> 실시예 6과 동일하게 시행하되, 표1과 같이 조건을 변경하여 화합물 1-7을 얻었다.

<51> [실시예 8]

<52> \* 화합물 1-8의 제조

<53> 상기 실시예2의 방법으로 4,4' -bipyridinium bromide(1.2 g, 5.09 mmol), 1,4-bis(chloromethyl)-Benzene (2.8 g, 16 mmol) 반응시켜 생성된 1,1'-bis[[4-(chloromethyl)phenyl]methyl]-4,4'-Bipyridinium과 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanediol(38.9 g, 10.2 mmol)을 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12 g) 이 용해된 DMF(20 ml)용액에 녹인 후 24시간 환류 시켰다. DMF 용매를 증발시킨 후 남은 반응물에 MC와 H<sub>2</sub>O를 1:1의 비율로 첨가 하여, 층분리를 통하여 MC 층에 녹아 있는 화합물을 추출하였다. (수율 62 %)

<54> <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, D<sub>2</sub>O; δ), δ = 2.0 (2H), 3.85 (2H), 3.69 (2H), 4.63 (2H) 7.07 (4H), 6.99 (4H), 2.6 (2H), 8.66 (4H), 9.3 (4H)

<55> MS (70 eV, EI): 1064.5 m/z

<56> [실시예 9]

<57> \* 화합물 1-9의 제조

<58> 실시예 8과 동일하게 시행하되, 표1과 같이 조건을 변경하여 화합물 1-9를 얻었다.

<59> [실시예 10]

<60> \* 화합물 1-10의 제조

<61> 상기의 실시예 1, 2의 방법을 도입하여 4,4'-bipyridinium bromide(1.2 g, 5.09 mmol)과 1,2-Bis(2-bromoethoxy)ethane(1.4 g, 5.35 mmol)을 반응시켜 비피리딜 한 쪽에만 브로모에톡시에텐이 붙은 중간체를 합성한 후, 6-Bromohexanoyl bromide(1.3 g, 5.04 mmol)와 같은 물비로 24시간 동안 환류 반응시켜 침전물을 얻었으며, 실시예 1과 같은 방법으로 화합물 1-10을 정제하였다. (수율 53 %)

<62>  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ;  $\delta$ ),  $\delta$  = 9.3 (4H), 8.7 (4H), 3.47 (1H), 3.87 (1H), 3.54 (1H), 3.41 (1H), 3.3 (1H), 2.4 (1H), 1.79 (1H), 1.61 (1H), 1.29 (1H)

<63> MS (70 eV, EI): 587.18 m/z

<64> [실시예 11]

<65> \* 화합물 1-11의 제조

<66> 실시예 10과 동일하게 시행하되, 표1과 같이 조건을 변경하여 화합물 1-11을 얻었다.

<67> [실시예 12~25]

<68> \* 화합물 1-1 ~ 1-11 을 이용한 전기변색소자 제조

<69> 실시예 1 내지 11에 의하여 얻어진 비올로겐 화합물을 표2에 나타난 대로 전해질염과 유기용매 또는  $\text{H}_2\text{O}$ 와 혼합하여 전극인 ITO 유리 두 장 사이에 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 스페이서를 두고, 주입한 후 밀봉하여 액체형 전기변색 소자를 제조하였다. 상기 제조된 전기변색 소자는 최소 1.25 V 전압을 걸어줄 경우 최소 40 msec 이후 파란색 또는 붉은색으로 변색되었다.

<70> 이 때 상기 전기변색 소자로서 제작 시 추가적으로 전기변색성을 갖는 화합물, 구체적으로 Methyl viologen, Benzyl viologen 및 상기 신규 비올로겐 유도체 화합물 1-1~11 중 선택된 단일 화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 혼합 사용할 수 있다.

<71> 실시예 12의 경우는, 화합물 1-1(0.5 M)을 전기변색소자에 적용하였으며, 전해질염으로는  $\text{C}_2\text{F}_6\text{LiNO}_4\text{S}_2$  (0.5 M)를, 용매로는 PC(10 mL)를 사용하였다. 변색 시 파란색을 띄었으며 단순한 화학구조에 비해 액체상에서 상당히 긴 10시간 동안 착색지속시간을 보였다. 수학적 1과 2를 통해 변색효율은  $198 \text{ cm}^2/\text{C}$ 로 나타났다.

<72> 실시예 15, 16의 경우는, 화합물 1-2만 전기변색물질로 도입한 실시예 15과 달리, 실시예 16에서는 화합물 1-2과 Methyl viologen을 1:1로 도입하고, 전해질염으로는  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (0.5 M), 용매로는  $\text{H}_2\text{O}$ (10 mL)를 액체형 전기변색소자에 적용하였다. 이 때, 메틸 비올로겐의 변색된 환원상태는 불안정하기 때문에 화합물 1-2에 비해 현저히 낮은 메모리성을 가지므로 실시예 16의 변색지속성이 실시예 15 보다 떨어짐을 확인하였다.

<73> [실시예 26]

<74> \* 화합물 1-1 ~ 1-11 중 두 종을 혼합 이용한 전기변색소자 제작

<75> 실시예 26은 화합물 1-8과 화합물 1-11을 혼합하여 표2에 나타난 대로 전해질염과 유기용매를 혼합하여 전극인 ITO 유리 두 장 사이에 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 스페이서를 두고, 주입한 후 밀봉하여 액체형 전기변색 소자를 제조하였다. 상기 제조된 전기변색 소자는 최소 1.25 V 전압을 걸어줄 경우 최소 103 msec 이후 파란색으로 변색되었다. 화합물 1-11만을 함유한 실시예 25의 낮은 착색지속 시간을 긴 지속시간을 갖는 화합물 1-8을 혼합하여 착색상태를 24시간으로 좀 더 안정하게 유지할 수 있었다.

<76> [실시예 27]

<77> \* 화합물 1-1 ~ 1-11 중 두 종을 혼합 이용한 전기변색소자 제작

<78> 실시예 27은 화합물 1-1과 화합물 1-2을 혼합하여 표2에 나타난 대로 전해질염과 유기용매를 혼합하여 전극인

ITO 유리 두 장 사이에 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 스페이서를 두고, 주입한 후 밀봉하여 액체형 전기변색 소자를 제조하였다. 상기 제조된 전기변색 소자는 최소 1.25 V 전압을 걸어줄 경우 최소 47 msec 이후 파란색으로 변색되었다. 화합물 1-2 만을 함유한 실시예 14의 60 msec의 응답시간을 화합물1-1과의 혼합을 통해 응답시간을 줄일 수 있었으며, 착색지속시간은 10시간으로 차이가 없었다.

#### [비교예]

Benzyl viologen ( $\text{Y}^+$ ;  $\text{BF}_4^-$ )을 실시예 12의 방법으로 전기변색소자를 제작하여 변색특성을 관찰한 결과, -2 V를 인가하였을 때 파란색으로 변색되었고 응답 시간은 30 msec, 착색지속시간은 1분으로 측정되었다. 또한 변색효율은  $91 \text{ cm}^2/\text{C}$ 로 측정되었다.

#### [실험예: 전기변색 소자의 전기변색 실험]

제작한 전기변색소자에 0 V 에서 -2.0 V나 2.0 V로 인가전압을 변화시키면 무색 투명에서 진한 파란색으로 색이 변한다. 인가 전압을 -2.0 V에서 0 V로 15초마다 바꾸면서 400~410 nm에서 전체 흡광도 변화의 70 %가 변하는데 걸리는 시간을 응답시간으로 측정하였다. 이 때 색 대비( $\Delta\text{OD}$ , optical density)는 수학적 식 1에 의해 산출된다.

#### 수학적 식 1

색 대비( $\Delta\text{OD}$ ) =  $\log[\text{소색 시 투과율}(\%)/\text{착색 시 투과율}(\%)]$

착색지속시간은 착색 후 인가 전압을 제거한 후 흡광도의 90%가 감소하는데 걸리는 시간으로 정의한다.

또한, 전기변색소자의 변색 효율(coloration efficiency, CE)을 구할 수 있으며, 수학적 식 2에 의해 산출한다.

#### 수학적 식 2

변색 효율( $\text{CE}$ ,  $\text{cm}^2/\text{C}$ ) = 색 대비( $\Delta\text{OD}$ )/단위면적 당 전하 소모량( $\text{C}/\text{cm}^2$ )

표 1

실시예	반응물 (g)	생성물 (수율, %)	용매(mL) 추매 (g)	온도(°C) / 시간(hour)	$^1\text{H}$ NMR(300 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ), $\delta$
1	4,4'-bipyridinium bromide (0.2), (1-bromo-2-propen-1-yl)-Benzene(0.34)	화합물1-1 (70)	DMF(5)+ $\text{CH}_3\text{CN}$ (25)	환류/48 실시예1	$\delta$ = 5.35 (2H), 5.9 (6H), 6.7 (2H), 7.4 (8H), 8.7 (4H), 9.5 (4H)
2	4,4'-bipyridine(0.1), 1,4-dibromobutane(0.2)	화합물1-2 (75)	ethanol(20)	환류/48 실시예2	$\delta$ = 1.3 (4H), 1.3 (4H), 1.79 (4H), 4.3 (4H), 8.72 (4H), 9.3 (4H)
3	4,4'-bipyridinium hexafluorophosphate(0.2), 9-bromoanthracene (0.5)	화합물1-3 (52)	DMF(10)+ $\text{CH}_3\text{CN}$ (50)	환류/48 실시예1	$\delta$ = 7.3(4H), 7.32(4H), 7.6 (2H), 7.7 (6H), 7.67 (4H), 8.68 (4H), 9.3 (4H)
4	4,4'-bipyridinium bromide(1.2), 1,2-Diiodoethane(3.0)	화합물1-4 (82)	ethanol(20)	환류/48 실시예2	$\delta$ = 1.9 (2H), 3.2 (2H), 8.69 (4H), 9.3 (4H)
5	4,4'-bipyridinium chloride(1.6), 6-Bromohexanoyl chloride(4.5)	화합물1-5 (45)	DMF(5)+ $\text{CH}_3\text{CN}$ (25)	환류/4+ 반응(상온)/24 실시예1	$\delta$ = 9.29 (4H), 8.7 (4H), 3.3 (2H), 1.79 (2H), 2.4 (2H), 1.62 (2H), 1.29 (2H)
6	4,4'-bipyridinium chloride(1.6), (Dichlorobenzyl)octadecyldimethylammonium chloride(8.4)	화합물1-6 (52)	ethanol(20)	환류/2+ 반응(상온)/24+환류/48 실시예6	$\delta$ = 8.65 (4H), 7.6 (4H), 4.99 (2H), 6.94 (8H), 3.62(2H), 3.38(2H), 2.27(4H), 2.36(2H), 1.39 (2H), 1.57 (2H), 1.29 (26H)
7	4,4'-bipyridinium bromide(1.2), 1-Bromo-5-methylhexane(3.2)	화합물1-7 (59)	ethanol(20)	환류/48 실시예1	$\delta$ = 1.01 (4H), 1.25 (2H), 1.29 (2H), 1.3 (4H), 1.83 (2H), 3.3 (4H), 8.71 (4H), 9.3 (4H)

8	4,4' -bipyridinium bromide(1.2), 1,4-bis(chloromethyl)-Benzene (2.8), 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1, 6-hexanediol(38.9)	화합물1-8 (62)	DMF(20) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (12)	환류/24+환류/48 실시예8	$\delta$ = 2.0 (2H), 3.85 (2H), 3.69 (2H), 4.63 (2H) 7.07 (4H), 6.99 (4H), 2.6 (2H), 8.66 (4H), 9.3 (4H)
9	4,4' -bipyridinium bromide(1.0), 1-bromo-4-(heptadecafluorooct yl)benzene(4.5)	화합물1-9 (80)	MeCN(40)	환류/48 실시예1	$\delta$ = 7.1 (4H), 7.2 (4H), 8.7 (4H), 9.29 (4H)
10	4,4' -bipyridinium bromide(1.2), 1,2-Bis(2-bromoethoxy)ethane (1.4), 6-Bromohexanoyl bromide(1.3)	화합물1-10 (53)	ethanol(20)	환류/48+환류/24 실시예10	$\delta$ = 9.3 (4H), 8.7 (4H), 3.47 (1H), 3.87 (1H), 3.54 (1H), 3.41 (1H), 3.3 (1H), 2.4 (1H), 1.79 (1H), 1.61 (1H), 1.29 (1H)
11	4,4' -bipyridinium bromide(1.2), (1-bromo-2-propen-1-yl)-Benze ne(1.0), 1,4-dibromobutane(1.4)	화합물1-11 (51)	DMF(5)+CH <sub>3</sub> CN (25)	환류/48+환류/2 4실시예10	$\delta$ = 9.3 (4H), 8.7 (4H), 7.07 (3H), 7.14 (2H), 4.93 (2H), 6.30 (1H), 3.5 (1H), 1.4 (2H), 1.79 (1H), 3.3 (1H)

표 2

<88>

실시예	전기변색물질 (M)	전해질(M), 용매(mL)	색 (-2 V 인 가시)	응답시간(msec)	착색지속시간
12	화합물1-1 (0.5)	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> LiNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (0.5), PC(10)	파란색	40	10시간
13	화합물1-1 (0.5)	KN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.5) , PC(10)	암록색	43	10시간
14	화합물1-2 (0.5)	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> LiNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (0.5 ) , PC(5)+ACN(5)	짙은 남색	60	10시간
15	화합물1-2 (0.5)	KN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.5), H <sub>2</sub> O(10)	파란색	85	9시간
16	화합물1-2 (0.2)+Methyl viologen(0.2)	KN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.5), H <sub>2</sub> O(10)	보라색	45	1시간
17	화합물1-3 (0.2)+Benzyl viologen(0.2)	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> LiNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (0.5), PC(10)	파란색	48	40분
18	화합물1-4 (0.5)	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> LiNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (0.5), PC(10)	붉은색	58	2시간
19	화합물1-5 (0.5)	KN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.5), H <sub>2</sub> O(10)	파란색	77	6시간
20	화합물1-6 (1)	LiClO <sub>4</sub> (0.5), PC(5 )+ACN(5)	파란색	125	24시간
21	화합물1-7 (1)	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> LiNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (0.5)PC(10)	파란색	90	3시간
22	화합물1-8 (0.5)	KCl(0.5), H <sub>2</sub> O(10)	파란색	110	30시간
23	화합물1-9 (0.5)	KN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.5), H <sub>2</sub> O(10)	보라색	100	20시간
24	화합물1-10 (0.5)	LiClO <sub>4</sub> (0.5), PC(10)	남색	140	22시간
25	화합물1-11(0.4)	LiClO <sub>4</sub> (0.5), PC(10)	보라색	104	5시간
26	화합물1-8 (0.3)+화합물1-11 (0.2)	LiClO <sub>4</sub> (0.5), PC(10)	파란색	103	24시간
27	화합물1-1(0.4)+ 화합물1-2(0.1)	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> LiNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (0.5), PC(10)	파란색	47	10시간
PC : 프로필렌 카보네이트 ACN : 아세토니트릴					

### 도면의 간단한 설명

<89>

도 1은 실시예13 전기변색 소자의 소색/착색 상태의 사진이다.

<90>

도 2는 실시예15 전기변색 소자의 소색/착색 상태의 사진이다.

도면

도면1



도면2

