신축성 및 접착성을 가진 다색 Polybutyl Acrylate 겔 기반 전기변색소자

최승은*, 배진우*
*한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 미래융합공학전공
e-mail: jwbae@koreatech.ac.kr

Stretchable, Self-adhesive, Multicolored, Electrochromic Devices Based on Polybutyl Acrylate Gels

Seung-Eun Choi*, Jin Woo Bae*
*Future Convergence Engineering, Dept. of Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

요 약

본 논문에서는 신축성과 접착력을 가진 다색 전기변색소자(Electrochromic Device, ECD)를 제작하였다. Polybutyl Acrylate(PBA) 기반의 전기변색 겔은 간단한 UV 경화 과정을 통해 제작되었으며, 220% 이상의 신축성과 27kPa 이상의 접착강도, 1.28 mS cm^{-1}의 우수한 이온 전도도를 나타냈다. 제작된 유연한 전기변색소자는 낮은 동작 전압(-0.9 V)에서 82.19%의 높은 투과율 변화, 적절한 변색 응답 시간 ($t_{c,90\%}$=36 s, $t_{b,90\%}$=38 s), 그리고 118.1 cm^2 C^{-1}의 높은 변색 효율을 보였다. 다양한 비올로겐 화합물을 사용하여 마젠타, 파란색, 녹색의 다색 구현이 가능한 단일 소자를 제작하였으며, 이는 굽힘에서도 안정적인 작동을 유지하였다. 또한 은나노와이어 전극과의 통합을 통해 30% 변형 하에서도 안정적인 성능을 유지하는 신축성 전기변색 소자를 구현하였다. 더불어 다색 기능을 활용한 착용형 암호화 디스플레이의 애플리케이션을 제시하였다. 본 연구는 착용형 디스플레이 응용을 위한 신축성 및 유연성 전기변색 기술의 중요한 발전을 제시한다.

1. 서론

4차 산업혁명의 발전과 함께 사물인터넷, 소프트 로봇공학, 증강현실/가상현실 등의 급속한 기술 발전으로 인해 상당한 변형에서도 작동 가능한 신축성 디스플레이에 대한 수요가 증가하고 있다. [1, 2] 전압을 가해 광학적 특성을 가역적으로 제어할 수 있는 전기변색소자(Electrochromic Device, ECD)는 간편한 광학적 특성 조작, 낮은 전압 작동, 높은 광학 대비, 그리고 다양한 색상 구현 가능성으로 인해 투명하고 신축성 있는 디스플레이의 유망한 후보로 떠오르고 있다. [3, 4]

기존의 전기변색소자는 복잡한 구조와 다층 구조로 이루어져 있으나[5], 일체형 전기변색소자는 두 개의 전극과 전기변색 물질 및 전해질의 조합으로 구성되어 간단한 구조와 제조 공정으로 주목받고 있다. [6, 7] 그러나 기존의 폴리머 겔 기반 전기변색소자는 신축성 디스플레이 응용에 있어 중요한 한계를 가지고 있다. 따라서 우수한 전기변색 성능 (빠른 전환 시간 및 높은 광학 대비), 높은 신축성, 강한 접착력을 결합한 고성능 신축성 다색 전기변색소자를 구축하기 위한 적절한 폴리머 전기변색 겔의 개발이 필수적이다. 본 연구에서는 신축성과 접착력을 가진 Polybutyl Acrylate (PBA) 기반의 전기변색 겔을 이용한 다색 전기변색소자를 제작하였다.

2. 실험

2.1 재료

전기변색 물질은 1-heptyl-4-(4-pyridyl)pyridinium bromide(MHV), 1,1′-diheptyl-4,4′-bipyridinium dibromide(DHV), 1,1′-bis(3-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl)-4,4′-bipyridinium dibromide(TFMFPhV)를 사용하여 합성하였다. 음이온 교환 반응을 위해 Ammonium hexafluorophosphate를 사용하였고, butyl acrylate(BA), polyethylene glycol dimethacrylate(PEGDMA), 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(BMIMTFSI), 1,1′-dimethylferrocene(dmFc), 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(PI)를 각각 단량체, 가교제, 전해질, 산화환원 물질, 광 개시제로 사용하여 이온겔을 제작하였다.

2.2 전기변색 겔 및 유연 전기변색소자 제작

PBA 기반 전기변색 젤을 제작하기 위해 BA, PEGDMA,

BMIMTFSI, PI, 여러 색상의 비올로겐, 그리고 dmFc를 혼합하였다. 용액을 300 μm 두께의 실리콘 스페이서가 삽입된 ITO-PET 기판 사이에 주입한 후 365 nm UV로 30분간 조사하여 경화시켰다.

2.3 신축성 전기변색소자 제작

전극 기판은 PDMS 베이스, PDMS 경화제, Zonyl FS-30을 10:1:0.2 중량비로 혼합하여 제조하였다. PBA 기반 신축성 전극 제작을 위해, 경화된 PDMS 기판을 3.5 cm × 4 cm 크기로 절단한 후, 산소 플라즈마 처리기를 이용하여 10분간 표면 처리를 진행하였다. 표면 활성화된 PDMS 기판 위에 은나노와이어 분산액을 에탄올과 2:1 부피 비로 혼합하여 1,000 rpm으로 60초 동안 두 번 연속으로 스핀 코팅하였다. 코팅된 기판은 열처리 오븐에서 140 °C로 40분간 열처리하여 잔여 용매를 제거하고 은나노와이어 간 접합을 강화하였다. 제작한 PDMS 전극 위에 PBA 겔을 올린 후 샌드위치 형태로 나머지 PDMS 전극을 올려 덮는다.

2.4 착용형 암호화 디스플레이 제작

착용형 암호화 디스플레이를 위한 패턴화된 픽셀 제작을 위해, 경화된 PBA 겔에 직경 1.5 mm의 펀칭을 이용해 각 픽셀을 얻었다. 또한 픽셀 사이 공간 확보 및 신축성 구조체 제작을 위해 Ecoflex 00-30을 사용하였다. A:B = 1:1 부피 비로 혼합하여 사용하였으며 80 °C에서 30분 경화하였다. 펀칭한 PBA를 Ecoflex 스페이서의 빈자리에 넣은 뒤 위아래로 전극을 부착하였다.

2.4 특성 분석

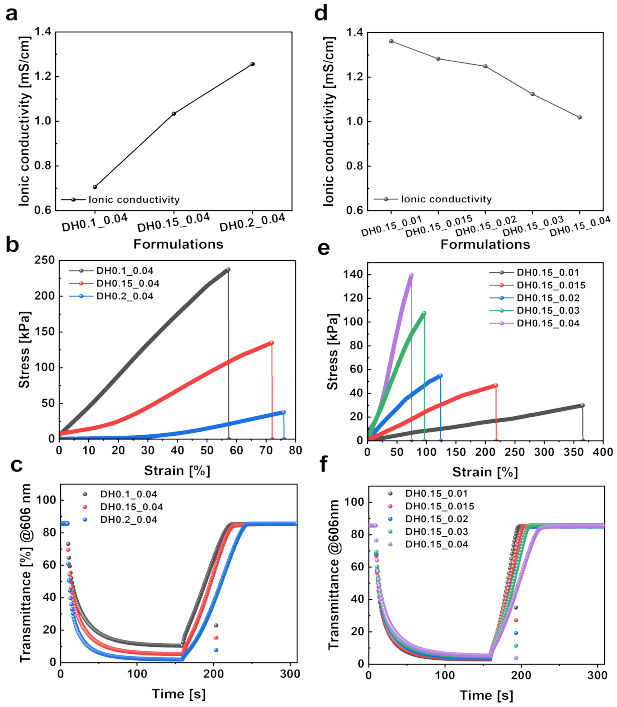
전기변색 물질의 산화환원 거동은 전위차계(BioLogic, SP-240)로 25 mV/s 스캔 속도의 순환 전압전류법(CV)을 통해 분석하였다. UV-vis 분광광도계(PerkinElmer, Lambda 365)를 사용하여 400-800 nm 범위에서 전기변색소자의 광학 특성을 측정하고 CIE Lab* 좌표를 기록하였다. 소자의 투과도 변화는 공기 중 기준선을 100%로 설정하여 측정하였다. 이온 전도도는 10^{6}-10^{-1} Hz 주파수 범위의 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 통해 계산되었으며, 측정을 위해 10 mm × 10 mm 단면적과 0.5 mm 두께의 젤 시편을 사용하였다. 젤의 기계적 특성은 만능 시험기를 이용해 ASTM D638 타입 V 표준에 따라 50 mm/min의 크로스헤드 속도로 인장 시험을 시행하였으며, 각 시편은 최소 5회 반복 측정하여 평균값을 사용하였다. 접착 강도 측정은 수정된 ASTM D1002 규격에 따른 랩 전단 접착 테스트로 수행하였으며, 기판마다 5회 측정한 평균값을 사용하였다. 유연성과 신축성 테스트 중 전압은 Keithley 2400 소스 미터를 통해 인가되었다

3. 결과 및 고찰

3.1 PBA 기반 전기변색 겔 최적화

전기변색 물질과 가교제 함량을 조절하여 PBA 기반 전기변색 겔의 최적 조성을 결정하였다. 그림 1 a-c에서 볼 수 있듯 전기변색소자인 DHV[PF_6] 함량 증가에 따라 전기변색 성능이 향상되었으며, 최대 투과율 변화는 0.1 ㎖에서 0.2 ㎖까지 증가함에 따라 75.11%에서 83.88%까지 향상되었다. 이는 전기변색 물질의 양이 증가함에 따라 더 많은 전기변색 활성 부위가 형성되고, 전극 표면에 집중되는 DHV^{2+} 농도가 증가하여 착색 효율이 향상되기 때문이다. 이온 전도도 또한 DHV[PF_6] 함량 증가에 따라 0.7059에서 1.2564 mS cm^{-1}로 향상되었는데, 이는 DHV[PF_6]가 이온성 염으로 작용하여 이온 이동도를 증가시키기 때문이다.

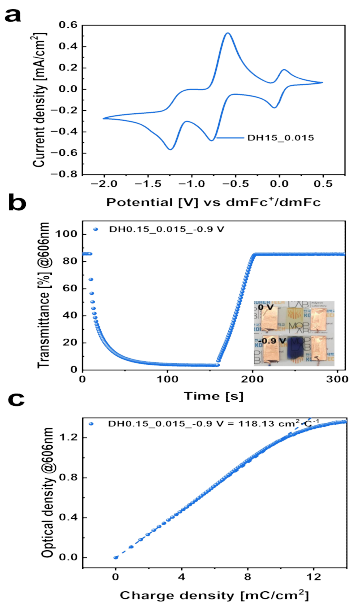
가교제 함량에 따른 영향을 분석한 결과, 그림 1의 d-f에서 가교제 함량 감소가 전기변색 성능을 향상하는 것으로 나타났다. 이는 두 가지 주요 원인에 기인한다. 첫째, 가교제 함량이 낮을수록 화학적 가교 밀도가 감소하여 이온의 이동이 원활해지고 이온 전도도가 향상된다. 둘째, 가교제 함량 감소로 단위 부피당 전기변색 물질의 상대적 농도가 증가하여 색상 대비가 향상된다. 착색 효율은 가교제 0.01 ㏖에서 130.5 cm^2 C^{-1}로 가장 높았으나, 기계적 내구성 평가에서는 반복 변형에서 취약성을 보였다. 반면 0.015 ㏖에서는 적절한 가교 밀도로 인해 우수한 투과율 대비(82.19%), 빠른 전환 속도($t_{c,90\%}$=36 s, $t_{b,90\%}$=38 s), 높은 색상 효율(118.1 cm^2 C^{-1}) 및 반복 변형에서의 구조적 안정성을 균형 있게 갖추어 최적 조성으로 선정되었다. 또한 이러한 최적화된 겔은 아크릴레이트 그룹과 같은 풍부한 기능기 덕분에 유리, 플라스틱, 종이, 금속, 고무 등의 다양한 표면에 걸쳐 좋은 접착 특성을 보였으며 접착특성 실험 진행 결과 75 kPa의 높은 접착강도를 보였다.



[그림 1] 전기변색소자와 가교제 함량 조절을 통한 최적화

3.2 전기변색 성능 평가

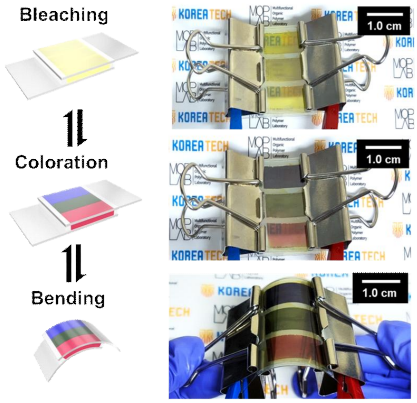
다양한 비올로겐을 포함한 유연한 PBA 기반 전기변색소자를 제작하여 파란색 전기변색소자인 DHV의 전기변색 성능을 확인하였다. 그림 2에서 순환 전압 전류법(CV)을 통해 각 전기변색 물질의 산화환원 반응 전위를 분석하였으며, 파란색 전기변색소자가 -0.9 V에서 82.19%의 ΔT_{max}와 118.1 cm^2 C^{-1}의 높은 착색 효율을 나타냈다. 이는 파란색 뿐 아니라 마젠타, 초록색 또한 낮은 전압에서 높은 변색 효율을 나타냈다.



[그림 2] DHV[PF_6]의 변색 성능

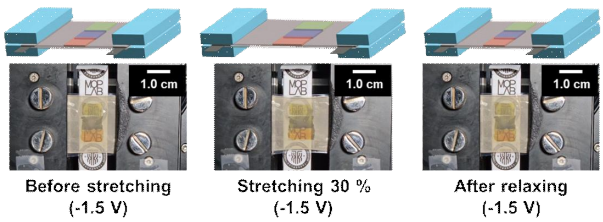
3.3 기계적 변형 하에서의 안정성

PBA 기반 전기변색 겔의 뛰어난 기계적 특성을 활용하여 유연성과 신축성을 가지는 전기변색소자를 제작하였다. 유연한 다색 전기변색소자는 그림 3에도 나타나 있듯 굽힘 환경에서 안정적인 변색 성능을 보였으며, 1,000회의 굽힘 사이클 이후에도 전기변색 성능을 95% 이상 유지하였다. 이는 PBA 겔과 ITO-PET 전극 간의 강한 접착력과 겔의 우수한 탄성 회복력 때문이다. 특히 응답 시간은 반복 굽힘 후에도 5% 이내의 미미한 변화만 보여, 구부림 환경에서의 뛰어난 안정성을 확인하였다.



[그림 3] 다색 변색소자의 굽힘 시 변색 성능

신축성 평가를 위해 제작된 신축성 전기변색소자는 30% 변형률에서도 안정적인 색상 전환 성능을 유지하였다 (그림 4). 0%에서 30% 변형 조건에서 DHV[PF_6]의 ΔT_{max}는 40.28%에서 27.91%로 감소하였고, 응답 시간은 12.5초에서 20.0초로 다소 증가하였다. 마젠타와 녹색 소자도 유사한 경향을 보였다. 연신 상태에서의 성능 변화는 은나노와이어 전극의 저항 증가와 늘어난 겔 내 전기변색물질 밀도 감소에 기인하지만, 30% 변형에서도 ECD의 기본 기능은 안정적으로 유지되었다.

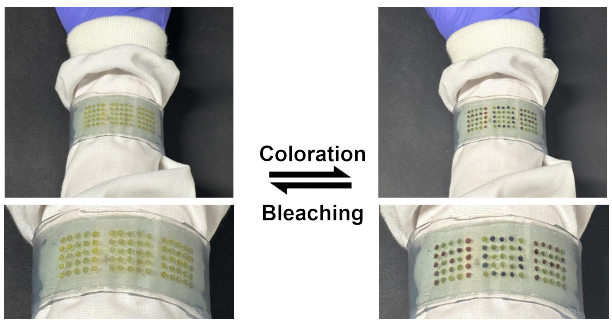


[그림 4] 다색 변색소자의 신축 시 변색 성능

3.4 착용형 암호화 디스플레이

착용형 디스플레이 응용의 가능성을 확인하기 위해 직경 1.5 mm의 원형 픽셀을 5x5 배열로 구성한 패턴화된 전기변색소자를 개발하였다. 각 픽셀에 특정 전기변색 물질을 전략적으로 배치하여 다색 패턴을 구현하였다, 배경은 녹색, 'M'과 'P' 문자는 마젠타, 'O' 문자는 파란색을 사용하였다, 그림 5에서 확인할 수

있듯이 제작된 암호화 디스플레이는 유연함을 가져 사람의 손목에 착용형 디바이스로 사용할 수 있고, 초기 상태(0 V)에서 모든 픽셀이 일관된 노란 빛을 띠어 정보가 보이지 않았으나, 전압 인가(−1.5 V) 시 'MOP' 글자가 선명하게 나타나는 것을 확인하였다. 이 착용형 암호화 디스플레이는 정보 암호화와 신축성을 동시에 갖춘 전기변색 디스플레이의 실용적 가능성을 보여주며, 착용자의 몸 움직임에 적응하는 유연한 정보 표시 장치로서의 응용 잠재력을 입증하였다.



[그림 5] 착용형 암호화 디스플레이

4. 결론

본 연구에서는 PBA 기반 전기변색 겔 시스템을 개발하여 신축성, 자기 접착, 다색 전기변색 특성을 동시에 달성하는 중대한 돌파구를 제시하였다. 이러한 특성들은 이전에는 개별적으로만 입증되었다. 전기변색 물질과 가교제 함량의 체계적인 최적화를 통해 우수한 이온 전도도, 뛰어난 신축성 및 다양한 기판에 대한 강한 접착력을 가진 이상적인 조성을 달성하였다. 또한 최적화된 조성을 가진 유연한 PBA 기반 전기변색소자는 낮은 작동 전압, 높은 ΔT_{max}, 좋은 응답 시간 및 높은 변색 효율로 특징지어지는 우수한 전기변색 성능을 보여주었다. 더불어 다양한 비올로겐 (마젠타, 파란색, 녹색)을 단일 소자 내에 통합하여 다색 기능성을 성공적으로 구현하였으며, 모든 색상 모드에서 안정적인 작동을 달성하였다. 우리의 전기변색 겔과 신축성 은나노와이어 전극과의 통합을 통해 30% 변형 하에서도 안정적인 성능을 유지하는 완전 신축성 소자를 제작할 수 있었다. 기계적 내구성과 안정적인 전기변색성능의 통합은 착용형 암호화 디스플레이와 같은 차세대 착용형 디스플레이 기술에 있어 중요한 발전을 나타낸다.

참고문헌

[1] C. Gu , A.B. Jia, Y.M. Zhang, S.X.A. Zhang, "Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays", Chem Rev, 제 122권, pp. 14679−14721, 11월, 2022년.

[2] J. Park, J. Kim, S.−Y. Kim, W.H. Cheong, J. Jang, Y.−G. Park, K. Na, Y.−T. Kim, J.H. Heo, C.Y. Lee, J.H. Lee, F. Bien, "Smart contact lenses with integrations of wireless circuits, glucose sensors, and displays", Science Advances, 제 4권, 1월, 2018년.

[3] J.H. Lee, H. Kim, J.Y. Hwang, J. Chung, T.M. Jang, D.G. Seo, Y. Gao, J. Lee, H. Park, S. Lee, H.C. Moon, H. Cheng, S.H. Lee, S.W. Hwang, "3D Printed, Customizable, and Multifunctional Smart Electronic Eyeglasses for Wearable Healthcare Systems and Human−Machine Interfaces", ACS Appl Mater Interfaces, 제 12권, pp. 21424−21432, 4월, 2020년.

[4] J. Kim, H.J. Shim, J. Yang, M.K. Choi, D.C. Kim, J. Kim, T. Hyeon, D.H. Kim, "Ultrathin Quantum Dot Display Integrated with Wearable Electronics", Advanced Materials, 제 29권, 8월, 2017년.

[5] L. Striepe, T. Baumgartner, "Viologens and Their Application as Functional Materials", Chemistry − A European Journal, 제 23권, pp. 16924−16940, 12월, 2017년.

[6] J.W. Kim, J.M. Myoung, "Flexible and Transparent Electrochromic Displays with Simultaneously Implementable Subpixelated Ion Gel−Based Viologens by Multiple Patterning", Adv Funct Mater, 제 29권, 7월, 2019년.

[7] H.C. Moon, C.H. Kim, T.P. Lodge, C.D. Frisbie, "Multicolored, Low−Power, Flexible Electrochromic Devices Based on Ion Gels", ACS Appl Mater Interfaces, 제 8권, pp. 6252−6260, 3월, 2016년.