

액정 단량체가 도입된 비올로겐 기반 유연 박막 전기변색 소자의 특성 연구

최재원 · 엄수연 · 진수은 · 박종승[†]

부산대학교 응용화학공학부

Viologen-Based Flexible Thin Electrochromic Devices Containing a Liquid Crystal Monomer

Jae Won Choi, Soo Yeon Eom, Su Eun Jin, and Jong S. Park[†]

School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

[†]Corresponding Author: Jong S. Park
E-mail: jongpark@pusan.ac.kr

Received August 19, 2025
Revised September 4, 2025
Accepted October 16, 2025

© 2025 The Korean Fiber Society

Abstract: In this work, flexible electrochromic devices (ECDs) were fabricated by integrating viologen with a liquid crystal monomer (RM82) into an electrochromic ion gel, aiming to enhance both electrochemical properties and mechanical durability. The ion gel was drop-cast onto an ITO-PET substrate, producing a uniform film with an average thickness of about 47 μm . Devices incorporating RM82 demonstrated superior performance compared to those without, showing higher ionic conductivity, good stretchability, and large optical contrast at -1.3 V. Moreover, the RM82-based ECDs sustained stable electrochromic switching for over 12,000 s with less than 2% degradation, whereas the RM82-free devices exhibited reduced optical contrast and poorer long-term stability. These findings highlight that introducing a liquid crystal monomer into the viologen-based ion gel significantly improves the electrochemical efficiency and mechanical robustness of flexible ECDs. This advancement positions them as strong candidates for next-generation thin, lightweight, and durable applications such as smart windows and wearable electronics.

Keywords: viologen, flexible electrochromic device, liquid crystal monomer, ion gel

1. 서 론

전기변색(electrochromism)은 외부 전압 인가에 따른 가역적인 산화-환원 반응으로 색상이 변화하는 현상으로, 스마트 윈도우, 디스플레이, 전자 종이 등 다양한 분야에 응용되고 있다[1]. 전기변색 소자(electrochromic devices, ECDs)는 구조가 단순하고 뚜렷한 투과도 변화를 보이며, 제조 공정이 간편하다는 장점으로 인해 활발히 연구되고 있다. 특히, 유기 전기변색 물질 중에서는 4,4'-bipyridine 골격을 기반으로 다양한 말단기 치환이 가능한 비올로겐(viologen) 유도체가 널리 활용된다[2-6].

최근 웨어러블 기기와 플렉서블 디스플레이 등 유연성이 요구되는 응용 분야가 확대되면서, 기계적 변형에 강한 유연 전기변색 소자(flexible ECDs)에 대한 관심이 높아지고 있다[7]. 그러나 기존의 유연 ECD는 100 μm 이상의 두꺼

운 변색층으로 인해 충분한 기계적 유연성을 확보하는 데 한계가 있다[8-10].

본 연구에서는 아민기(amino group)를 갖는 비올로겐 유도체와 액정 단량체를 도입하여 전기변색 이온겔(ion gel)을 제작하고, 이를 기반으로 얇고 유연하면서도 우수한 전기화학적 특성을 지닌 전기변색 소자를 제조하였다. 액정 단량체를 포함하지 않은 기존 이온겔 기반 ECD와 비교한 결과, 액정 단량체가 도입된 소자는 두께가 50 μm 로 얇음에도 불구하고 높은 투과도 차이와 우수한 안정성을 유지하였다. 특히, -1.3 V의 저전압에서도 뛰어난 전기변색 응답을 나타내어 기계적 유연성과 전기화학적 성능 모두에서 향상된 결과를 보였다.

따라서 본 연구에서 제안한 액정 단량체 기반 ECD는 더욱 얇고 경량화된 소자 설계를 가능하게 한다는 점에서 의의가 있으며, 차세대 스마트 윈도우 및 웨어러블 디스플레

이 응용에 적합한 실용형 전기변색 소자의 개발 가능성을 제시한다[11-13].

2. 실험

2.1. 시약 및 시료

이온겔 제작 액정 단량체를 포함한 이온겔 및 전기변색 소자 제작에 사용된 주요 시약은 다음과 같다. 4,4'-bipyridyl, 2-bromoethylamine hydrobromide, ammonium hexafluorophosphate (NH_4PF_6), 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([EMIM][TFSI]), lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI), sodium hydroxide (NaOH), ferrocene (Fc)는 세진씨아이에서 구입하였다. 합성 과정에 사용된 유기용매인 에탄올(ethanol)은 대정에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 전극 기판으로 사용된 ITO/PET(10.5 Ω/sq)는 화인케미칼에서, spacer로 사용된 Surlyn[®] 필름은 우양지엠에스에서 구매하였다. 액정 단량체인 1,4-bis[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene (RM82)는 어스바이오에서 구입하였다.

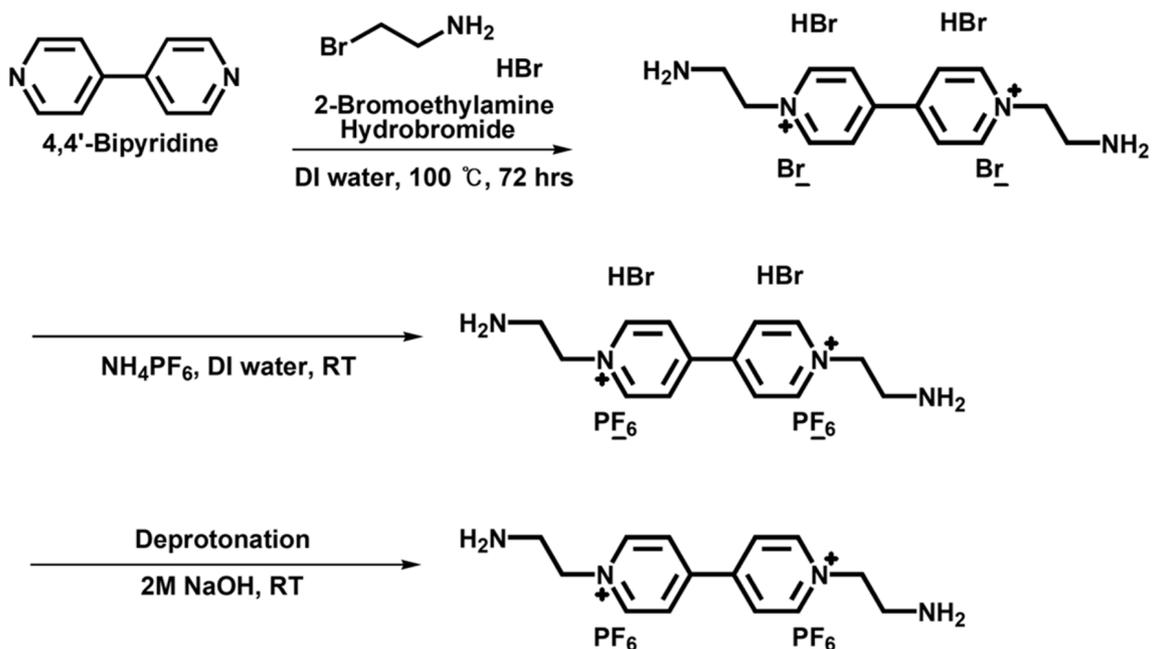
2.2. 아민기(Amino group) 그룹을 갖는 비올로겐 합성

아민기 치환 비올로겐의 합성 과정은 Scheme 1에 간략히 나타내었다. 합성 절차는 다음과 같다. 500 ml 둥근바닥 플라스크에 4,4'-Bipyridyl (1 g, 6.4 mmol)과 2-Bromoethylamine hydrobromide (4.5 g, 22.4 mmol)을 1:3.5의 몰비로 넣고, DI water에 용해시킨다. 이를 100 °C에서 72시간 동안 반응시킨 후, 반응 혼합물을 상온에서 충분히 냉각시킨다. 이후 에탄

올을 과량 첨가하여 노란색 고체를 침전시킨다. 침전된 고체의 용해도 향상을 위해 ammonium hexafluorophosphate를 과량 첨가하고 교반하여 흰색 생성물을 형성시킨다. 생성물은 여과 후 진공 건조하였다. 비올로겐 음이온 치환을 통해 용해도를 개선하고, 흰색의 분말을 얻음으로써 이온겔 투과도를 소폭 향상하였다. 남아있는 HBr 제거를 위해 2 M NaOH 수용액을 준비하고, 건조된 시료를 넣어 교반한다. 교반이 완료된 후, 탈양성자화가 진행된 최종 생성물을 여과하고, 차가운 에탄올로 여러 차례 세척하여 잔류 NaOH를 제거하였다(Scheme 1). 합성 후 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해 구조를 확인하였다 (0.7 g, 수율 20%). $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO): $\delta=9.25-9.24$ (d, 4H, Ar-H), 8.73-8.72 (d, 4H, Ar-H), 4.61-4.63 (t, 4H, $-\text{CH}_2$), 3.09-3.11 (t, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.73 (s, 4H, $-\text{NH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 125 MHz): $\delta=156.8$, 149.3, 124.9 (Ar-C), 61.0 (N- CH_2), 30.8, 25.4 (C- CH_2 - CH_2). Mass 283.14 $[\text{M-PF}_6]^+$.

2.3. RM82 액정 단량체를 포함한 전기변색 이온겔 제작 및 소자 제작

RM82 액정 단량체를 포함한 전기변색 이온겔의 조성은 Figure 1에 간략히 나타내었다. 이온겔은 별도의 유기용매를 사용하지 않고, 고분자 매트릭스인 polyurethane acrylate와 이온성 액체 [EMIM][TFSI]를 기본 조성으로 하여 제조하였다. 액정 단량체의 경화를 위해 광경화제 TPO를 첨가하고, 균일한 용액을 제조한 뒤 80 °C에서 1시간 교반하여 이온겔을 완성하였다(Figure 1(a)). 유연 전기변색 소자 제작에는 ITO-PET 전극을 사용하였다. 준비된 이온겔을 하



Scheme 1. Synthetic procedures of the amine group incorporated viologen.

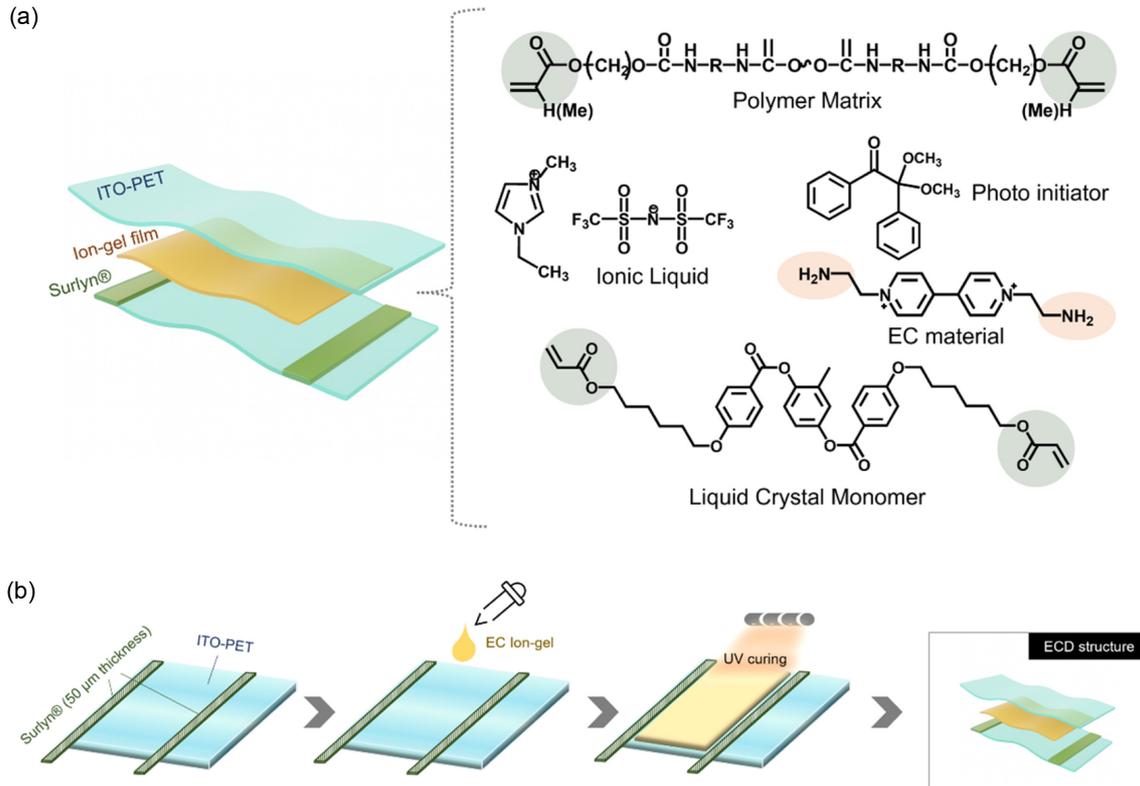


Figure 1. (a) Schematic diagram of the flexible electrochromic device and chemical structures of the ion gel composition and (b) fabrication of the flexible electrochromic devices.

부 전극(ITO-PET) 위에 드롭 캐스팅(drop-casting) 방식으로 코팅한 후, 두께 50 μm의 스페이서를 배치하고 상부 전극(ITO-PET)을 덮었다. 이후 광경화를 통해 ITO-PET/이온겔/ITO-PET 구조의 전기변색 소자를 완성하였다(Figure 1(b)).

RM82 액정 단량체를 포함한 전기변색 이온겔의 조성은 Figure 1에 제시하였다. 이온겔은 별도의 유기용매를 사용하지 않고, 고분자 매트릭스인 폴리우레탄 아크릴레이트(polyurethane acrylate, 2000 mg)와 이온성 액체 [EMIM][TFSI] (2000 mg)를 기본 조성으로 하여 제조하였다. 여기에 액정 단량체 RM82 (700 mg), 광개시제 TPO (15 mg), 그리고 비올로겐(150 mg)을 첨가하여 혼합한 후, 80 °C에서 1시간 동안 교반하여 균일한 이온겔을 얻었다. 제조된 이온겔은 ITO-PET 전극 위에 드롭 캐스팅(drop-casting) 방식으로 코팅하였으며, 두께 50 μm의 스페이서를 하부 전극 위에 배치한 뒤 상부 전극을 덮어 소자를 조립하였다. 마지막으로 365 nm 파장에서 50초간 자외선 경화를 진행하여 이온겔을 필름 형태로 경화하였다(Figure 1(b)).

2.4. 측정 및 분석

구조 분석에는 핵자기공명분광기(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR, 600 MHz, Bruker)와 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR,

IS50, Thermo Fisher)를 사용하였다. 제작된 필름의 표면 형상은 전계방사형 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, Gemini 500, Carl Zeiss)을 이용하여 관찰하였다. 전기변색 소자의 광학적 특성은 자외-가시광선 분광기(UV-Vis Spectrophotometer, UV-1800, Shimadzu)로 측정하였으며, 전기화학적 특성은 전기화학 분석 시스템(Potentiostat, SP-200, Biologic)을 사용하여 평가하였다. 또한 필름의 기계적 특성은 인장시험기(Universal Testing Machine, DR-100, DRTECHH)를 통해 정량적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

아민기를 갖는 비올로겐의 구조는 핵자기공명분광법(NMR)과 질량분석(mass) 등을 통해 분석하였다. 아래에 제시된 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터 순수한 비올로겐 화합물의 구조가 확인되었다(Figure 2).

액정 단량체를 포함한 전기변색 소자는 모든 성분을 하나의 용액에 포함시키는 all-in-one 방식의 이온겔을 사용하여 제작하였다. 주요 조성 물질이 균일하게 용해되고 네트워크를 형성하였음을 확인하기 위해 적외선 분광기(FT-IR)를 사용하였다. 80 °C에서 교반하여 제작된 균일한 이온

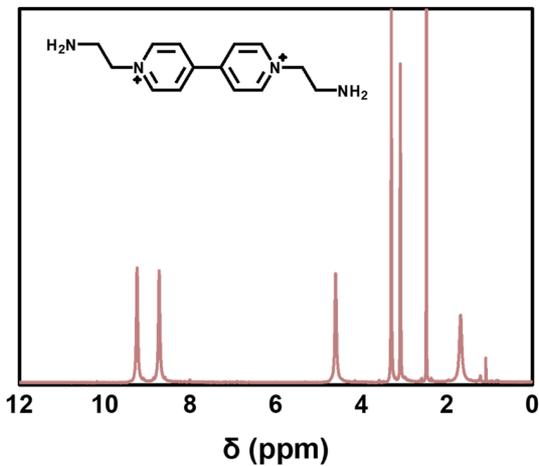


Figure 2. ¹H-NMR spectra of the amine viologen.

겔의 FT-IR 분석 결과, 3,060 cm⁻¹ 부근(N-H stretching)에서 비올로겐의 아민기 수소 결합 신호가 감소하였으며, 820 cm⁻¹ 부근(RM82의 C=C out-of-plane bending)에서도 피크가 감소하여 액정 단량체와 비올로겐이 포함된 이온겔이 성공적으로 형성되었음을 확인하였다(Figure 3(a)).

경화 과정을 거친 이온겔 필름은 스페이서 두께 조절을 통해 원하는 두께로 정밀하게 제작할 수 있으며, 필름 두께는 초기 투과도에 직접적인 영향을 미친다. 본 연구에서는 100 μm 및 50 μm 두께의 필름을 제작하였고, 육안으로도 뚜렷한 색상 차이를 확인하였다(Figure 3(b)). FE-SEM을 이용한 단면 분석 결과, 필름 두께는 약 47.12 μm로 측정되어 설계 목표와 일치하는 균일한 두께를 구현하였다(Figure 3(b)).

이온전도도는 이온의 이동성을 정량적으로 평가할 수 있는 지표로, 높은 이온전도도를 가진 필름은 빠른 전기변색

반응을 유도한다. 이온 전도도는 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 이용하여 평가하였다. 이를 위해 ITO glass 전극과 cover glass 사이에 스페이서를 삽입하여 전해질 셀을 제작하고, 임피던스 데이터를 측정하였다. 측정된 저항값을 수식 (1)에 적용하여 이온겔 필름의 이온 전도도를 계산하였다[14].

$$\frac{1}{R} = \frac{\sigma b}{\pi} \ln\left(\frac{1 + \sqrt{(W/2t)^2}}{w/2t}\right) \tag{1}$$

액정 단량체(RM82)의 첨가 유무에 따른 이온전도도 값을 측정한 결과, RM82를 포함하지 않은 필름은 1.45 mS/cm였으나 RM82를 포함한 필름은 2.19 mS/cm로 약 1.5배 향상된 값을 보였다. 이는 액정 단량체 도입으로 이온 이동이 정렬되고 균일하게 이루어졌기 때문으로 추정되며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다(Figure 4(a)).

액정 단량체를 포함한 필름의 기계적 특성을 평가하기 위해 인장시험을 수행하였다. RM82를 포함한 필름은 파단 없이 80% 이상의 연신율을 나타내어 기존과 비교하여 향상된 유연성을 확인하였다. 반면, RM82를 포함하지 않은 필름은 약 40%의 연신율을 보여, 액정 단량체 첨가 후 약 50% 향상된 기계적 내구성을 확인할 수 있었다(Figure 4(b)). 이는 액정 단량체 네트워크가 필름 내 결합력을 강화하여 반복적인 굽힘이나 변형에도 안정성을 제공함을 의미한다.

제작된 전기변색 소자는 초기 중성 상태(V²⁺)에서 옅은 노란색 또는 무색을 띠며, 전압 인가 시 환원되어 라디칼 양이온(V^{•+})을 형성한다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)으로 RM82 첨가 유무에 따른 전기화학적 거동을 비교한 결과, 두 시료 모두 -0.9 V 부근에서 환원반응을 나타냈으나, RM82를 포함한 소자는 훨씬 뚜렷한 청색 변화를 보였다(Figure 5(a, b)). CV 결과를 바탕으로 전압을 단계적

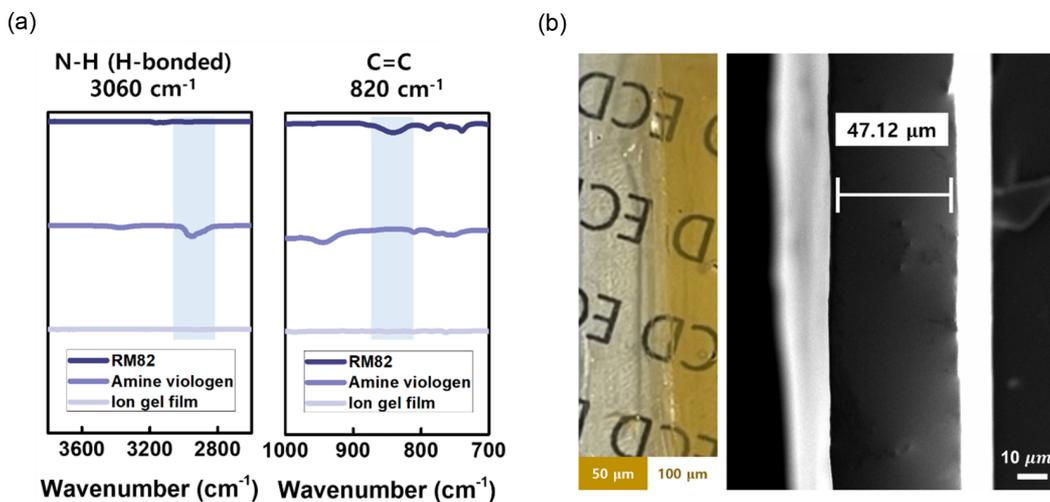


Figure 3. (a) FT-IR spectra of the electrochromic devices with RM82 and (b) optical film image comparison using 50 μm and 100 μm spacers and cross-sectional SEM images of the ion gel film.

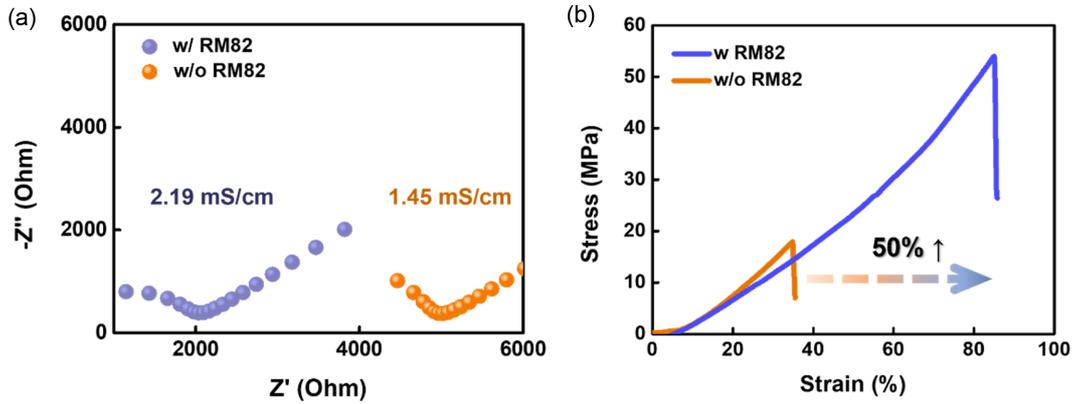


Figure 4. (a) Comparing the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curve of ion gel films and (b) stress–strain curves of ion gel films.

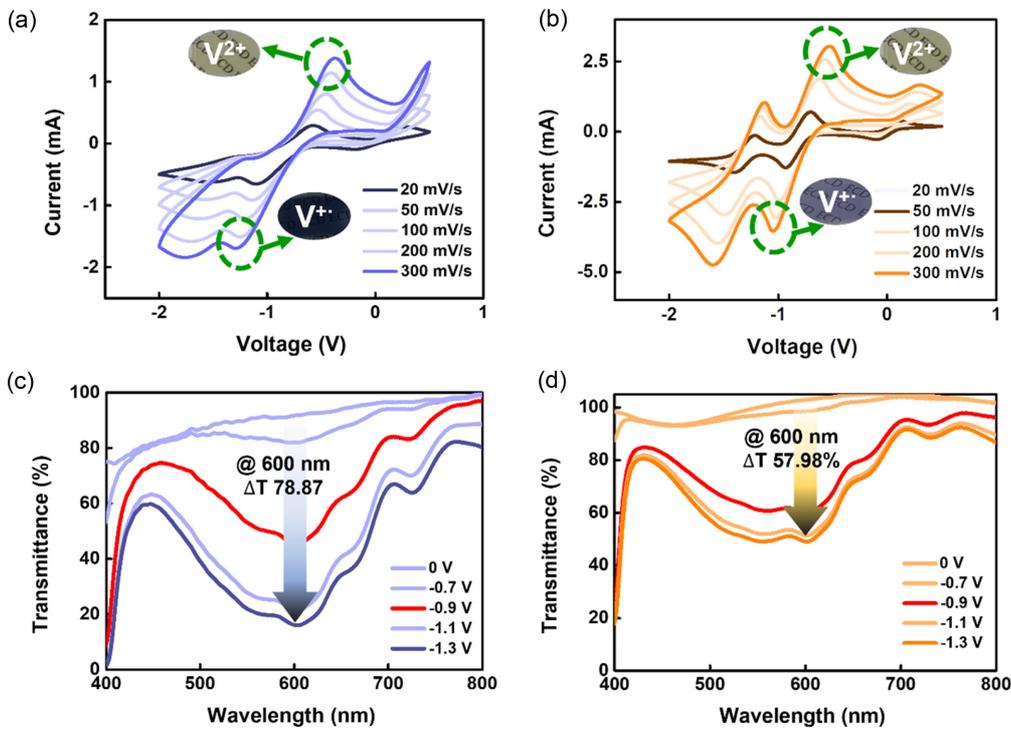


Figure 5. (a) Cyclic voltammetry of the flexible electrochromic devices with RM82 and (b) without RM82. (c) Spectroelectrochemical properties of the flexible electrochromic devices with RM82 and (d) without RM82.

으로 인가하면서 동시에 400–800 nm 파장대에서 투과도를 측정하는 분광-전기화학(spectro-electrochemical) 측정을 수행하였다. 분광-전기화학 측정 결과, RM82 포함 소자는 50 μm 두께에서 -1.3 V의 낮은 전압으로 600 nm에서 78.87%의 투과도 차이를 나타내었으며, RM82 미포함 소자와 비교해 20% 이상의 향상을 확인하였다(Figure 5(c, d)).

장기 구동 안정성을 평가하기 위해 0.5 V와 -1.3 V 전압을 20초 간격으로 반복 인가하면서 600 nm에서 투과도를 측정한 결과, RM82 포함 소자는 12,000초 동안 투과율 차이가 2% 미만으로 유지되어 우수한 안정성을 확인하였다(Figure 6(a)). 반면 RM82 미포함 소자는 동일 조건에서 장

기 안정성이 저하되었으며, 이는 액정 단량체가 이온겔 내에서 네트워크 구조를 형성하여 기계적 강도를 향상시키고 유연 전극에서의 구동을 안정화시키기 때문으로 해석된다(Figure 6(b)).

또한, RM82 포함 소자의 유연성을 평가하기 위해 ITO-PET 기판을 기반으로 한 소자에 대한 굽힘 테스트를 수행하였다. 소자는 3×3 cm² 크기로 제작되었으며, 곡률 반경 1 cm 조건에서 반복적으로 굽힘 변형을 가하였고, 굽힘 횟수 증가에 따라 착색 및 탈색 상태에서의 분광학적 투과도를 측정하여 성능 변화를 분석하였다. 50회 반복 굽힘 테스트를 수행한 결과, 안정적인 전기변색 구동이 확인되었

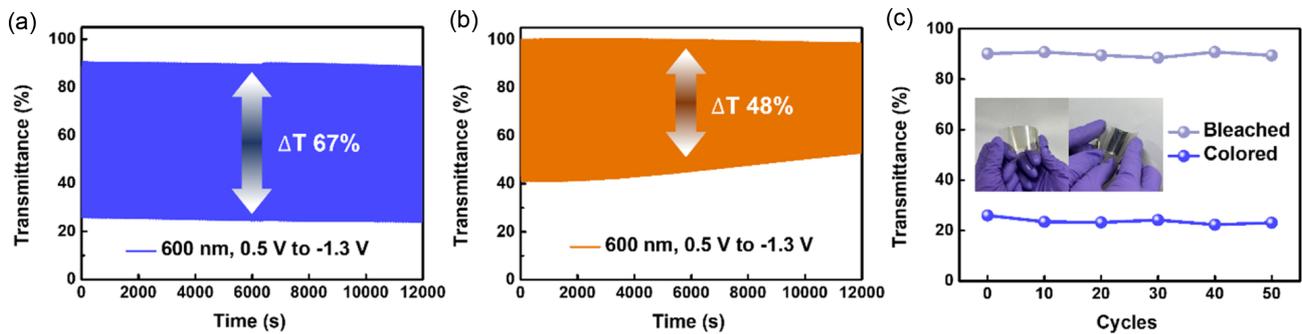


Figure 6. (a) Kinetic stability of the flexible electrochromic devices with RM82 and (b) without RM82. (c) Bending stability of the flexible electrochromic devices with RM82.

다(Figure 6(c)). 결과적으로, 액정 단량체의 도입으로 전기 화학적 성능과 기계적 내구성, 장기 안정성이 모두 향상되어 반복 굽힘 환경에서도 안정적인 구동이 가능함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 액정 단량체(RM82)를 포함하여 얇고 균일한 이온겔 필름을 제작하였다. 약 47 μm 두께의 이온겔 필름과 ITO-PET 전극을 이용하여 유연 전기변색 소자(flexible electrochromic device)를 제조하고, 산화환원 반응과 전기변색 특성을 평가하였다. 그 결과, RM82를 포함한 소자는 -1.3 V의 낮은 전압에서 600 nm에서 최대 78.87%의 투과율 변화를 나타내었으며, 12,000초 동안 안정적인 반복 구동이 가능함을 확인하였다. 반면, RM82를 포함하지 않은 소자는 상대적으로 낮은 전기화학 성능과 기계적 유연성을 보이며 장기 안정성이 저하되었다. 이는 액정 단량체 RM82가 이온겔 필름 내 네트워크를 형성하여 전기 화학적 성능과 기계적 내구성을 동시에 향상시킨 결과로 해석된다. 따라서, 액정 단량체를 활용한 이온겔 기반 유연 전기변색 소자의 특성 평가를 통해, 차세대 스마트 윈도우 및 웨어러블 전자소자 응용을 위한 기술적 기반을 마련하였다. 특히, 경량화와 장기 구동 안정성을 동시에 구현할 수 있는 실용화 전략으로 활용 가능성을 시사한다.

감사의 글: 이 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (RS-2023-00208341).

References

- J. W. Choi, S. Y. Eom, and J. S. Park, "Synthesis of Viologen-Incorporated Stretchable Polymer for Flexible Electrochromic Devices", *Text. Sci. Eng.*, 2024, **61**, 144–149.
- R. Pal, F. Sun, S. Y. Eom, M. M. Rajpure, B. Jeong, and J. S. Park, "Superior Electrocatalytic Responses of InGaZnO Composite Electrode for Viologen-based Electrochromic Supercapacitors", *Compos. Part B-Eng.*, 2025, **302**, 112557.
- B. Ma, L. Tang, Y. Zhang, Z. Li, J. Zhang, and S. Zhang, "Ionic Gel Electrolytes for Electrochromic Devices", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, **16**, 48927–48936.
- F. Sun, K. S. Kim, S. Y. Eom, J. W. Choi, E. J. Kim, A. A. Raheem, S. P. Jeon, D. G. Seong, S.-K. Ahn, S. K. Park, and J. S. Park, "Stretchable, Interconnected Modular Electrochromic Devices Enabled by Self-healing, Self-adhesive, and Ion-conducting Polymer Electrolyte", *Chem. Eng. J.*, 2024, **494**, 153107.
- R. Pal, F. Sun, S. Y. Eom, S.-K. Ahn, B. Jeong, and J. S. Park, "Photo-annealed Electrospun TiO_2 Nanofibers as Ion-storage Layer for Self-rechargeable Zn-based Electrochromic Energy Storage Device", *J. Power Sources*, 2024, **621**, 235308.
- D. Y. Kim, S. Y. Eom, and J. S. Park, "Transmissive-to-black Electrochromic Switching of Pendant Viologen Polymer with Superior Long-term Operation Stability", *Fiber. Polym.*, 2024, **25**, 4115–4123.
- X. Yu, P. Guo, J. Chen, S. Li, and H. Li, "Recent Advances in Multifunctional Electrochromic Devices", *Responsive Mater.*, 2024, **2**, e20240013.
- C. H. An, S. Y. Eom, J. H. Lee, F. Sun, J. S. Park, and S. W. Oh, "Highly Transparent to Deep Black Electrochromic Smart Windows Based on Liquid Crystals", *Dyes Pigments*, 2025, **242**, 112928.
- H. M. Cho, Y. J. Hwang, H. S. Oh, H. S. Hwang, K. Kim, S. U. Kim, and J. H. Na, "Recent Advances in Electrochromic Devices: From Multicolor to Flexible Applications", *Adv. Photonics Res.*, 2025, **6**, 2400103.
- X. Chen, Q. Liu, L. Cheng, S. Zhou, L. Chen, G. Liang, J. Wei, and F. Mo, "Advanced Electrochromic Energy Storage Devices Based on Conductive Polymers", *Adv. Mater. Technol.*, 2024, **9**, 2301969.
- C. Y. Kim, G. Sung, J. Y. Sun, and W. R. Yu, "Stretchable Electrochromic Organogels Using Photo-crosslinkable Fluoran Dye-based Platform for Wearable Electronics", *Chem. Eng. J.*,

- 2025, **521**, 166533.
12. B. Sahu, L. Bansal, D. K. Rath, S. Kandpal, T. Ghosh, N. Ahlawat, C. Rani, M. Y. Maximov, and R. Kumar, "Bendable & Twistable Oxide-polymer Based Hybrid Electrochromic Device: Flexible and Multi-wavelength Color Modulation", *Mater. Today Electron.*, 2024, **7**, 100082.
 13. C. Qian, P. Wang, X. Guo, C. Jiang, and P. Liu, "High-contrast Energy-efficient Flexible Electrochromic Devices Based on Viologen Derivatives and Their Application in Smart Windows and Electrochromic Displayers", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2024, **266**, 112669.
 14. G. K. Pande, J. S. Heo, J. H. Choi, Y. S. Eom, J. Kim, S. K. Park, and J. S. Park, "RGB-to-black Multicolor Electrochromic Devices Enabled with Viologen Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes", *Chem. Eng. J.*, 2021, **420**, 130446.