

## 리튬이온이 첨가된 프루시안 블루의 전기변색 특성 연구

유성중 · 임주완 · 박선하 · 원호연<sup>†</sup> · 성영은\*

서울대학교 화학생물공학부

<sup>†</sup>한화석유화학 중앙연구소

(2007년 4월 16일 접수 : 2007년 5월 7일 채택)

### Electrochromic Properties of Li<sup>+</sup>-Modified Prussian Blue

Sung Jong Yoo, Ju Wan Lim, Sun Ha Park, Ho Youn Won<sup>†</sup>, and Yung-Eun Sung\*

School of Chemical and Biological Engineering & Research Center for Energy Conversion and Storage,  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

<sup>†</sup>Hanwha Chemical R&D Center, 6 Shinsung-Dong, Yuseong-Gu, Taejeon 305-345, Korea

(Received April 16, 2007 : Accepted May 7, 2007)

#### 초 록

Li<sup>+</sup>를 기반으로 하는 비수용액 전해질에서 Prussian blue가 degradation이 없이 구동할 수 있도록 소재를 design하고 제조하여 전기화학적 변색특성을 연구하였다. Prussian blue는 ITO가 코팅되어 있는 유리판위에 일정전류-전착법으로 코팅을 했고, 이 때 사용된 코팅 용액은 FeCl<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>을 deionized water에 녹이고, HCl, KCl, LiCl을 각각 넣었다. 전기화학적 변색특성을 비교하기 위해 continuous와 pulse potential cycle 하는 동안 transmittance 변화를 *in-situ* He-Ne laser를 이용하여 측정하였고, electroactive layer thickness를 통해 degradation된 정도를 실험하였다.

**Abstract :** The durability problem of Prussian blue in non-aqueous Li<sup>+</sup>-based electrolytes has been due to the degradation of the Prussian blue electrode matrix during the insertion/extraction processes by Li<sup>+</sup>. In this work, we designed and synthesised the Prussian blue without reducing the electrochromic performance in non-aqueous Li<sup>+</sup>-based electrolytes. Prussian blue was electrodeposited on a glass which has ITO coating, and the coating solution is a mixture solution of FeCl<sub>3</sub> and K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> with deionized water added HCl, KCl, and LiCl, respectively. The durability of Prussian blue was evaluated by an *in-situ* transmittance measurement during a continuous and pulse potential cycling test, and measured by electroactive layer thickness due to evaluating the degradation.

**Keywords :** Electrochromic device, Prussian blue, Electrodeposition, Electrochromism.

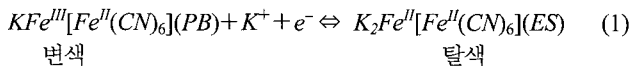
#### 1. 서 론

전기변색을 이용한 에너지 효율성 윈도우의 개발은 대체에너지 활용을 통한 화석연료 배출가스의 발생량 감소와 에너지 절약 때문에 많은 연구가 진행되어왔다. 전기변색의 응용은 안경이나 거울, 스마트 윈도우와 같은 창뿐만 아니라, 스마트 카드나 가격표기 및 핸드폰과 같은 디스플레이 등에 응용이 되고 있다.<sup>1,2)</sup> 전기변색 소자는 전지의 구성요소와 비슷한데, 전기변색층 (cathode)/전해질 (Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)/상대전극층 (anode)이 박막화된 소자를 일컫는다. 전기변색소재의 원리를 간략하게 설명하면 대표적인 환원착색 물질인 전기변색층 (W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 등)로 Li<sup>+</sup> (또는 H<sup>+</sup>)과 전자가 주입되면 청색으로 변색되고 방출 시는 투명하게 되며, 반대로 산화착색 물질인 경우 상대전극층 (V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Ir<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 등)으로

Li<sup>+</sup> (또는 H<sup>+</sup>)과 전자가 방출되면 변색되고 주입되면 투명하게 되는 것이다. 전기변색 소자 재료에는 세 가지 category가 있다.<sup>2)</sup> 유기물로 구성되어진 molecular dye,<sup>3-5)</sup> 전도성이 있는 고분자,<sup>6)</sup> 그리고 무기물로 구성되어있는 metal oxide<sup>7-10)</sup> 그것이다. 전도성 고분자 (polypyrrole (PPy), polythiophene (PT), polyaniline (PANI) 등)는 일반적으로 TCO (transparent conducting oxide) 위에 monomer 분자를 전해질 액에 넣고, 전기를 가하여 polymerization을 해서 얻어진다. 다른 방법으로는 spraying, printing, spin coating, solution coating을 이용해서 전도성 고분자를 직접적으로 코팅하는 방법이 있다. 이 전도성 고분자의 response time은 redox switching하는 동안 charging 되어진 counter ion에 지배를 받는 데, 이는 polymer morphology의 mobility에 영향을 받고, 이는 전기변색소자의 optical response time (변색과 탈색이 90%에 도달 할 때까지의 시간)에 영향을 준다. Metal oxide는 일반적으로 sol-gel 법, 전기화학 법, 진공 증착 법 (예, sputtering technique)을 사용해서 tungsten, nickel, molybdenum 등의 산화

\*E-mail: ysung@snu.ac.kr

물로 준비되어진다. 그 metal oxide의 response time은 molecular dye와 비교할 때 느리며 그 범위는 15~60 초이다. 그에 반해 molecular dye는 수초에서 0.02 초까지 범위에서 매우 빠르게 반응 할 수 있어 display의 응용에 연구되고 있다.<sup>2)</sup> 특히, Prussian blue (PB, iron hexacyanoferrate)는 전기변색 특성 (response time, coloration efficiency 등)이 뛰어나서 많은 연구가 진행되어져왔고, Neff와 Rosseinsky등이 이 분야의 선구자이다.<sup>11-13)</sup> 또한 PB는 monovalent cation들이 움직이기에 충분한 3.2 Å를 가진 zeolite 구조를 가지고 있어, 전기변색 소자의 높은 안정성을 부여해 주는 장점이 있다.<sup>14,15)</sup> 그리고 코팅 방법을 주로 sputtering에 의존하는 다른 metal oxide에 비해 전착법을 사용하여 코팅함으로써 비교적 저렴하고 간단한 방식으로 넓은 면적을 균일하게 제작할 수 있다. PB는 CN과 Fe 이온으로 이루어진 metal complex이고, 두 가지 Fe 이온의 원자가가 변함에 따라 색깔이 변한다. 산화된 형태  $Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ 는 파란색을 띄며, 환원된 상태  $Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]^{2-}$ 에서는 투명하게 된다. PB의 charge balance는 KCl 수용액 전해질에서 PB/ES (Everitt's salt)의 산화/환원으로 설명할 수 있고, 다음은 그에 대한 식이다.<sup>12,13)</sup>



식 (1)은 PB 격자 안에  $K^+$ 가 들어가는 현상은 electron-transfer과정을 동반하고, 환원 반응을 하는 동안 PB 격자 안으로  $K^+$ 가 들어가게 되어 ES (탈색)가 된다. PB의 격자 상수는 10.16 Å이기 때문에  $K^+$ 가 안으로 들어갈 때는 생성되는 EB의 격자 상수는 10.24 Å으로 되어 격자가 커진다.<sup>16)</sup> 이 격자 팽창은 그리 크지 않아 배터리처럼 부피 팽창에 의한 문제를 일으키지는 않는다. 이 처럼 PB의 전기변색연구는 알칼리 메탈 이온을 함유한 수용액 전해질을 기반으로 다루어져 왔다. 하지만, 전해질의 누수가 없고, corrosion이 없으며, 안정적인 fast switching 전기변색소자를<sup>17,18)</sup> 위해서는 비수용액 전해질에서 소자를 구현해야 하는데 그에 대한 연구는 아주 적은 편이다.

$WO_3$  (cathode)과 PB (anode)로 구성된 전기변색 소자는 빠른 반응속도와 변색효율이 뛰어나서 최근 들어 많이 연구되고 있다.<sup>19,20)</sup> 하지만, 수용액 전해질에서 전기변색 소자의 cathode 물질인  $WO_3$ 은 수용액 전해질에서 장시간 cycle하는 동안 corrosion이 발생하는 데, 이는 산화/환원 과정에서 hydrogen과 oxygen이 발생하기 때문이다.<sup>21,22)</sup> 수용액 전해질을 기반으로 하는 PB 전기변색 소자의 경우도 장시간 운전했을 때, 산화/환원 과정에서 필요한  $K^+$ 가 water의 부족으로 또는 PB의 dehydration으로 인해 거동하기가 어려워지며, 변색/탈색 효율이 떨어진다고 보고되고 있다.<sup>19)</sup> 그러나 용매인 물을 충분히 보충해 주면 이 소자는 다시 작동을 하게 된다. 이 단점을 극복하기 위해 최근에 연구자들은 비수용액 전해질인  $LiClO_4$  system에서 전기변색 소자를 구현하려 한다.  $Li^+$ 를 기반으로 하는 비수용액 전해질의 장점은 산화/환원 과정에서 전기변색 소재의 side reaction이 적게 생성되고, 이로 인해 corrosion이 적은 소자를 구현할 수 있다. 하지만,  $WO_3$ 과 PB로 구성된 full-cell 전기변색 소자는  $Li^+$ 를 기반을 하는 전해질에서 구동했을 때 400 cycle 후 변색 효율이 떨어지고,  $WO_3$  막보다 PB 막에서 degradation이 더 많이 일어난다.<sup>19)</sup> 그 이유는 식 (1)에서 보이는 것처럼, PB 막 제조 시 포함된  $K^+$ 와 전해질 속에 포함되어진  $Li^+$ 간의 부정합으로 인한 붕괴가 일어난다고 보고되고 있다.<sup>19)</sup>

따라서 본 연구 팀은  $Li^+$ 를 기반으로 하는 전해질에서 PB

막의 degradation없이 안정적으로 구동할 수 있는 소재를 구현 하데 목표를 두었다. 이를 위해서는 PB 막 제조 시  $K^+$ 대신에  $Li^+$ 를 넣어  $Li^+$ 에 대한 PB 막의 손상을 막고, 직접적으로  $Li^+$ 가 PB의 변색/탈색 이온으로 사용하게 하였다. 이를 평가하기 위해 세 가지의 PB 박막을 준비하였는데 첫 번째는  $K^+$ 가 없이  $H^+$ 만 있는 PB 막을 만들었고, 두 번째는  $K^+$ 만 들어간 박막, 세 번째는  $Li^+$ 만 들어간 PB 박막을 만들었다. 전기변색 특성은 potential을 가하면서 in-situ로 He-Ne laser (632.8 nm)를 이용하여 transmittance를 측정하였다.

## 2. 실험 방법

모든 실험은 room temperature에서 수행했고, 모든 사용되어진 chemical들은 ACS reagent grade를 사용하였다. ITO glass는 저항이  $15 \Omega/\square$  (삼성 코닝)인 제품을 사용하였고, glass의 sodium 용출을 막기 위해  $SiO_2$ 가 glass와 ITO층에 매우 얇게 코팅 되어진 것을 사용하였다. H-PB, K-PB, Li-PB 전극은 0.02 M  $K_3Fe(CN)_6$ 과 0.02 M  $FeCl_3$  (pH 2.0)을 같은 부피비로 혼합한 ferric ferricyanide 용액 안에 각각 0.1 M HCl, 0.1 M KCl, 0.1 M LiCl을 첨가하여 준비하였다. 각 시료는  $-30 \mu Acm^{-2}$ 의 일 정전류로 ITO 기판위에 400 초 동안 가하여 전착하였다. 전극 coating은 galvanostatic condition에서 수행하였다. Plating하는 동안 working electrode는 ITO glass를 사용하였고, Pt foil을 counter electrode로 사용하였다. Coating된 모든 전극은 10분 동안 0.01 M HCl에서 세척을 하였다. Coating 된 PB 전극을 100°C이상에서 건조시켰을 때 SEM 상에서 관찰한 결과 crack이 생겨나는 경향이 있어, coating 후 drying process를 거치지 않았다. 전기화학 평가는 AUTOLAB PGSTAT30 Potentiostat/Galvanostat을 사용하여 평가하였다. KCl이 포화된 Ag/AgCl (sat. KCl)을 reference electrode로 사용하였다. 환원되어진 PB 형태는 oxygen에 민감하게 반응하기 때문에 그 측정은 oxygen-free solution에서 수행하였다. Continuous potential cycling 측정은  $-0.5$  V에서 0.72 V범위에서 20 mV/s의 scan rate로 100 cycle를 수행하였다. 광 투과도 변화는 continuous potential cycling 또는 pulse potential cycling하는 동안 He-Ne laser를 시료에 조사했을 때 투과하는 laser 빛의 양을 optical power meter로 측정하였다. 3극 셀과 전해질을 포함하는 ITO glass의 광 투과도를 100%로 기준을 잡아 실험하였다. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM, JEOL 6330F)는 electrodeposition한 PB의 단면의 두께를 측정하는 데 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

0.02 M  $K_3Fe(CN)_6$ , 0.02 M  $FeCl_3$ , 0.1 M HCl, 0.1 M KCl를 deionized water에 넣어 PB 전착 용액을 제조하였다. ITO가 코팅되어 있는 유리 기판을 작업 전극, 백금 선을 상대전극, Ag/AgCl (sat. KCl)을 기준전극으로 사용하여 Potentiostat/Galvanostat 장비를 이용해 일정 전류 법으로  $-5 \sim -100 \mu Acm^{-2}$  범위 내의 단위 면적당 전류량으로 PB를 전착하였다. 단위 면적당 전류량에 따른 전압-시간 그래프는 Fig. 1(a), (b)와 같다. 박막의 증가 속도는 전류 밀도의 크기에 비례함을 SEM의 단면 두께로 알 수 있었다.  $-5 \mu Acm^{-2}$ 에서도 PB 전착이 가능하지만, 전착 속도가 매우 느려서 많은 시간이 걸리며, Fig. 1(c)에서 알 수 있듯이 광 투과도 변화가 아주 적은 것을 알 수 있다.  $-60 \mu Acm^{-2}$  초과

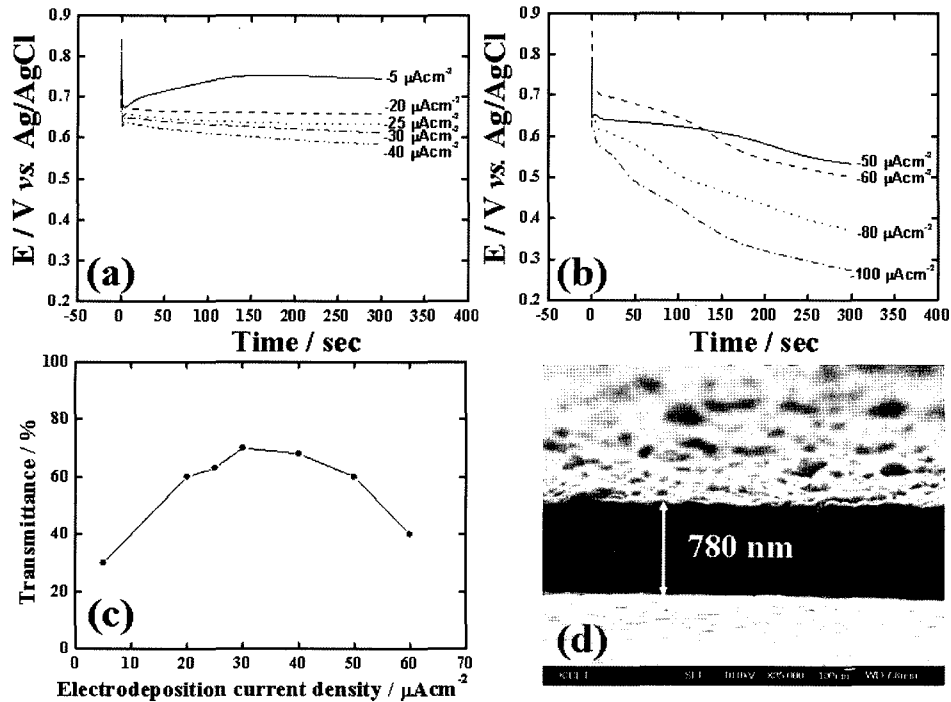


Fig. 1. Chronopotentiometry plots of PB thin-film electrode deposited on the ITO glass in the solution of 0.02 M FeCl<sub>3</sub>, 0.02 M K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, and 0.1 M KCl at (a) lower current densities and (b) higher current density. (c) a plot of *in situ* transmittance changing as a function of current density of PB thin-film electrode deposition. (d) SEM cross image of PB thin-film electrode deposited by 30 μAcm<sup>-2</sup>.

전류량에서는 PB 전착이 이루어지지 않으며, 광 투과도를 측정할 수 없었다. 이는 특정 전압이하에서는 전착이 이루어지지 않음을 알 수 있다. Fig. 1(a), (b)에서 알 수 있듯이 전류 밀도가 낮은 (-20 μAcm<sup>-2</sup> ~ -40 μAcm<sup>-2</sup>) 영역에서는 0.6 V ~ 0.7 V 근처에서 plateau가 보이고, 전류 밀도가 높은 (-50 μAcm<sup>-2</sup> ~ -60 μAcm<sup>-2</sup>) 영역에서는 0.5 V ~ 0.55 V 근처에서 plateau가 보인다. 낮은 전류 밀도의 plateau는 정확하게 보고되고 있지 않지만, ferric과 ferricyanide ion 사이의 Fe<sup>III</sup>-Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>가 complex 구조로 박막에 전착이 형성될 때 일어나는 구간이라고 보고되고 있다.<sup>23)</sup> 또한 높은 전류 밀도의 plateau는 정확하게 보고되어 지고 있는데, ferric ferricyanide 용액에서 Fe<sup>III</sup>가 환원되기 때문에 나타난 것으로 알려져 있다.<sup>23)</sup> 0.5 V 이하에서는 PB가 형성이 안 되는데, 그것은 ferric과 ferricyanide ion 사이의 complex 구조가 다시 용액으로 환원된다고 보고되어 있고, 본 연구 그룹에서 실험한 결과에서도, 0.5 V 이하에서는 전착용액에서 꺼낸 시료를 볼 때 bare한 기판만 나온 것으로 사료되어 박막이 형성이 안 됨을 알 수 있었다. 즉, ferric과 ferricyanide ion 사이의 complex 구조가 형성이 되는 것은 특정 전압에서만 일어남을 알 수 있다. 결국 가장 광 투과도 변화가 크고 박막이 안정적이면서 짧은 시간동안 전착이 가능한 전류량이 -30 μAcm<sup>-2</sup>임을 Fig. 1(a), (c)에서 알 수 있다. Fig. 1(d)은 -30 μAcm<sup>-2</sup>로 PB를 전착한 후 SEM 단면을 관찰한 사진이다. 약 780 nm의 두께를 가지는 것을 알 수 있다.

Fig. 2(a)는 PB 박막을 KCl 수용액 전해질에서 변색 전위인 -0.5 V와 0.72 V를 30초 간격으로 가하여 변색과 탈색을 100 cycle 수행하였을 때의 전류-사이클 그래프이고, Fig. 2(b)는 LiClO<sub>4</sub> 비수용액 전해질에서 수행하였을 때의 전류-사이클 그래프이다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)를 비교해보면 PB 박막이 Li<sup>+</sup>를

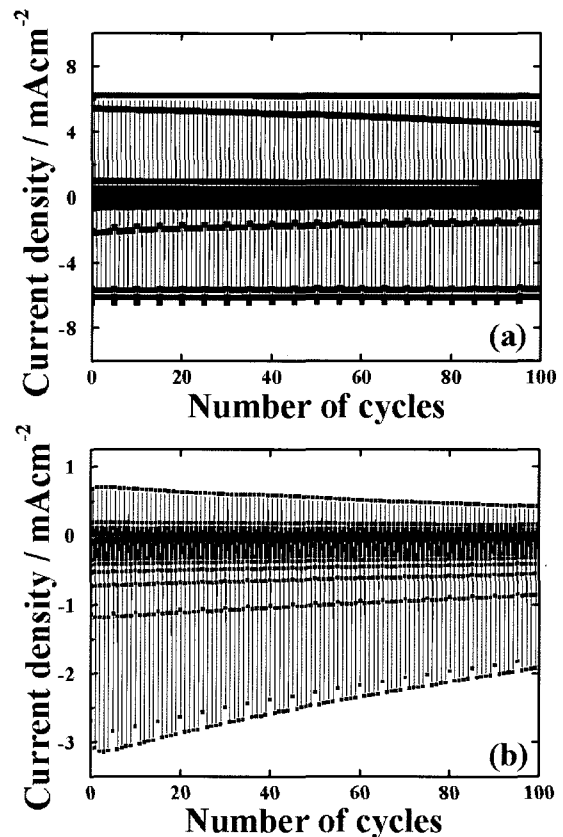


Fig. 2. Pulse potential cycling plots for PB thin-film electrodes in the (a) 0.1 M KCl-solution and (b) 1 M LiClO<sub>4</sub>+PC solution, respectively.

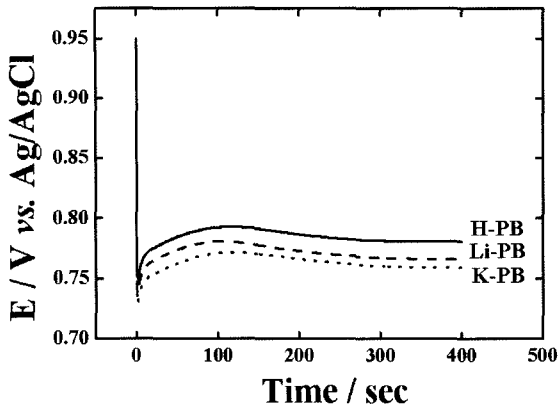


Fig. 3. Chronopotentiometry plots of PB thin-film electrode deposited on the ITO glass in the solution of an equivolume mixture of 0.02 M FeCl<sub>3</sub> and 0.02 M K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> adding (a) 0.1 M HCl, (b) 0.1 M KCl, and (c) 0.1 M LiCl, respectively.

기반으로 하는 비수용액 전해질에서보다 K<sup>+</sup>를 기반으로 하는 수용액 전해질에서 더 안정하다는 것을 알 수 있다. 이것은 PB 막 제조 시 들어간 K<sup>+</sup>는 PB가 변색/탈색 할 때 움직이는 이온으로서, K<sup>+</sup>를 기반으로 하는 수용액 전해질에서는 거동이 용이하고, Li<sup>+</sup>를 기반으로 하는 비수용액 전해질에서는 Li<sup>+</sup>가 PB막의 K<sup>+</sup> 자리로 삽입되므로 PB 막 matrix의 안정성이 떨어지기 때문이다. 이에 본 연구 그룹은 Li<sup>+</sup>를 기반으로 하는 전해질에서 degradation 없이 구동할 수 있는 PB를 제조하는 데 목표를 두었다. 이를 위해 modified PB 박막제조가 필요하였다. 그래서 PB 박막제조 시 HCl을 넣은 시편 (H-PB)과 KCl을 넣은 시편 (K-PB)과 LiCl을 넣은 시편 (Li-PB)를 각각 제조하였고, 이에 대한 전압-시간 그래프를 Fig. 3에 나타내었다. -30 μAcm<sup>-2</sup>의 일정전류로 ITO 기판위에 400초 동안 가하여 전착하였다. 세 시편의 전착 거동은 유사함을 알 수 있었고, 약간의 potential변화는 용액에서 cation의 영향이라고 생각되어진다. 이 세 시편을 가지고 전기 변색 안정성평가를 수행하였다. 안정성 비교 실험은 PC (propylene carbonate)에 1 M LiClO<sub>4</sub>를 넣은 전해질에서 PB 변색 전위인 -0.5 V와 0.72 V를 cyclic voltammogram을 통해서 이루어졌다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 100 cycle후 세 시편 모두 전체 charge값이 작아졌지만, Li-PB가 그 변화 폭이 가장 작았다. (Table 1) 좀 더 자세한 안정성 평가를 위해 -0.5 V에서 0.72 V로 pulse potential을 30초 간격으로 번갈아 가해주어 cycle을 100회 시행하면서 He-Ne laser를 이용해 광 투광도 변화량을 측정하였다. Fig. 5를 비교해보면, H-PB의 투광도 변화량은 처음 66%에서 100 cycle 이후 57.4%로 8.6% 감소하였고, K-PB의 투광도 변화량은 처음 65.1%에서 100 cycle 이후 60.1%로 5.0% 감소하였으며, Li-PB의 투광도 변화량은 처음 67.3%에서 100 cycle 이후 67.1%로 0.2% 감소하였다. 이에 대한 내용을 Table 2에 정리하였다. 이것을 통해, KCl을 넣은 전착용액으로 만든 PB가 HCl을 넣지 않은 전착용액으로 만든 PB보다 안정하고, LiCl을 넣은 전착용액으로 만든 PB가 KCl을 넣은 전착용액으로 만든 PB보다 Li<sup>+</sup> 전해질에서 더 안정하다는 것을 알 수 있었다.

Li<sup>+</sup>를 기반으로 하는 비수용액 전해질에서 각각의 PB 박막이 전기화학 cycle 하는 동안 박막의 degradation이 얼마나 일어났는지를 평가하기 위해 PB의 electroactive layer thickness (ELT)를 측정하였다. ELT이란 one molecular layer형성에 필요

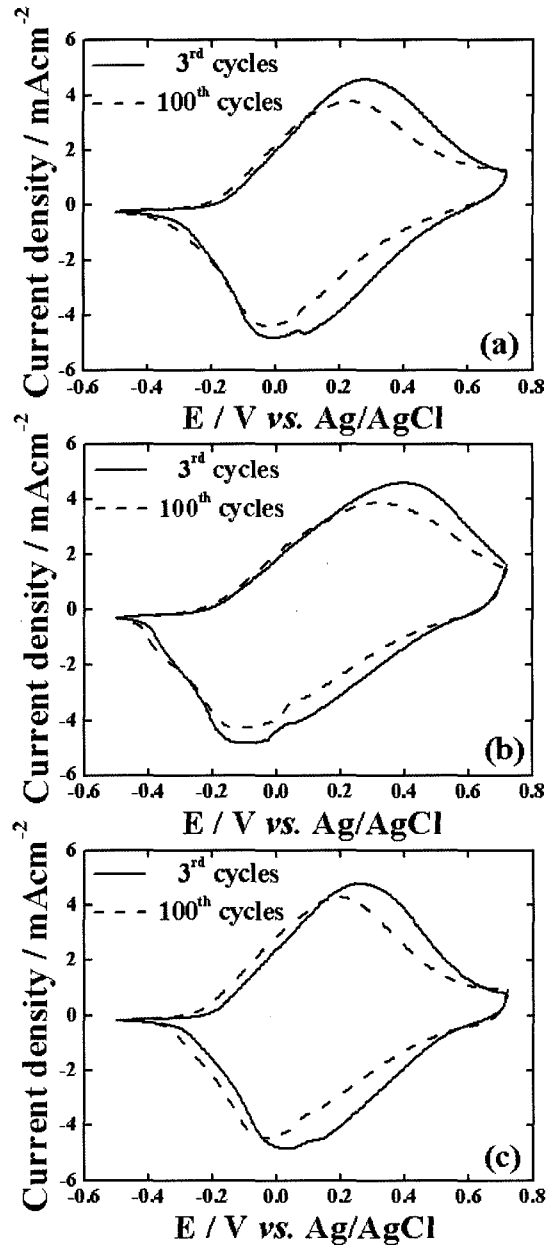


Fig. 4. Cyclic voltammograms of (a) H-PB, (b) K-PB, and (c) Li-PB thin-film electrodes in 1 M LiClO<sub>4</sub>+PC solution.

Table 1. Variation of charge density after continuous potential 100 cycling

	H-PB	K-PB	Li-PB
Q of 3 <sup>rd</sup> cycles (mCcm <sup>-2</sup> )	11.85	13.10	12.15
Q of 100 <sup>th</sup> cycles (mCcm <sup>-2</sup> )	10.15	11.65	11.20
Δ Q (mCcm <sup>-2</sup> )	1.70	1.45	0.95

한 이론적인 단위격자의 실제적인 개수와 전극에 존재하는 단위격자의 실제 개수의 비율을 평가하여 측정된 두께를 의미한다. 그것은 PB박막에서 실제로 반응이 일어나는 두께가 어디까지인지를 알 수 있다. 예를 들어 SEM으로 측정된 PB 박막의 두께가 300 nm라고 할 때, ELT는 그 보다 작은 200 nm라고 한다면, PB 박막 300 nm 두께 전체에서 반응이 일어난다고 할

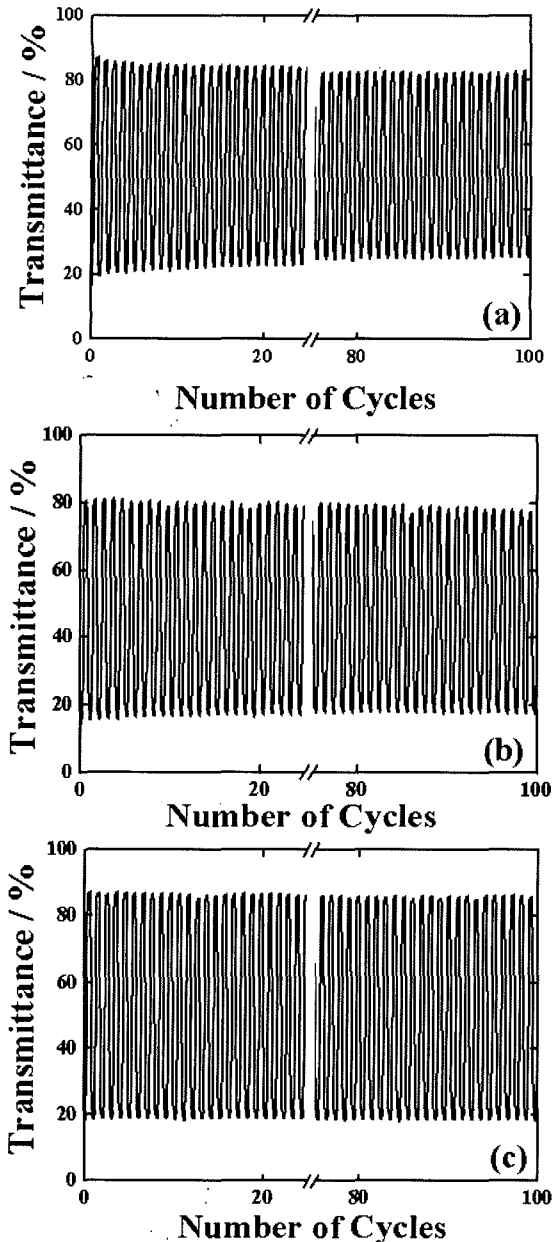


Fig. 5. *In situ* transmittance with continuous potential cycling of (a) H-PB, (b) K-PB, and (c) Li-PB thin-film electrodes in 1 M LiClO<sub>4</sub>+PC solution, respectively.

Table 2. Variation of charge density after continuous potential 100 cycling

	H-PB	K-PB	Li-PB
Δ T of 3 <sup>rd</sup> cycles (%)	66.0	65.1	67.3
Δ T of 100 <sup>th</sup> cycles (%)	57.4	60.1	67.1
Degradation of Δ T (%)	8.6	5.0	0.2

수 없다. 따라서 ELT를 측정하면 반응에 참여한 반응 두께를 알 수 있다. 또한 전기변색 cycle 후 ELT가 작아진다면, 반응을 할 수 있는 반응 두께가 작아진 것이고, 이것은 박막의 degradation된 정도를 측정할 수 있는 수단이 될 수 있다. Table 3은 ELT의 degradation 정도를 나타낸 것이다. ELT는 Fig. 4에 나타난 cyclic

Table 3. Variation of electroactive layer thickness after continuous potential 100 cycling

	H-PB	K-PB	Li-PB
ELT of 3 <sup>rd</sup> cycles (nm)	211	218	210
ELT of 100 <sup>th</sup> cycles (nm)	176	164	190
Δ ELT (nm)	35	54	20

voltammogram을 이용하여 계산하였고, 식은 다음과 같다.<sup>24)</sup>

$$L = \frac{Q d^3 N_A}{FA 4} \quad (2)$$

식 (2)에서 Q는 cyclic voltammogram의 electrical charge이고, A는 working electrode area이며, F는 Faraday constant (96484.56 Cmol<sup>-1</sup>)이고, N<sub>A</sub>는 Avogadro's number (6.022 X 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>)이고, d는 단위격자의 길이 (10.17 Å)<sup>25)</sup>이다. 지금까지의 결과와 유사하게 Li-PB가 ELT의 변화 폭이 20 nm로 적어 Li<sup>+</sup>를 기반으로 하는 전해질에서 가장 안정한 막이라는 것을 알 수 있다. 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. PB 막 제조 시 들어간 K<sup>+</sup>는 PB가 변색/탈색 할 때 움직이는 이온으로서, K<sup>+</sup>를 기반으로 하는 수용액 전해질에서는 거동이 용이하다. 하지만, Li<sup>+</sup>를 기반으로 하는 비수용액 전해질에서는 K<sup>+</sup>가 변색/탈색을 하면서 전해질로 용해되어 나오며, K<sup>+</sup>의 자리를 Li<sup>+</sup>가 PB 막으로 insertion 되어 진다. 이로 인해 PB 막 matrix의 안정성이 떨어지는 현상이 발생한다. 따라서 K<sup>+</sup>가 포함된 PB 막은 Li<sup>+</sup>를 기반으로 하는 비수용액 전해질에서는 안정성과 전기변색 특성이 떨어진다고 할 수 있다. 본 연구는 Li<sup>+</sup>를 기반으로 하는 비수용액 전해질에서 Li<sup>+</sup>로 modify된 PB는 안정성이 크며 전기변색 특성이 뛰어난 소재라는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Li<sup>+</sup>를 기반으로 하는 전해질에서 장시간 cycle 구동 시 degradation 이없는 Li<sup>+</sup> modified-PB 막을 제조하였다. 이를 평가하기 위해 K<sup>+</sup>가 없이 H<sup>+</sup>만 있는 박막, K<sup>+</sup>만 들어간 박막, Li<sup>+</sup>만 들어간 PB 박막을 각각 만들었다. 전기변색 특성은 continuous 또는 pulse potential을 가하면서 *in-situ*로 He-Ne laser를 이용하여 transmittance를 측정하였고, ELT를 측정하였다. Li<sup>+</sup> modified-PB 막은 K<sup>+</sup>나 H<sup>+</sup>가 들어간 박막보다 안정성에서 뛰어난 것을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 과학재단 (Grant No. R01-2004-000-10143) 및 교육부 BK21 프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. C. G. Granqvist, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Elsevier, Amsterdam, (1995).
2. P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, C. G. Granqvist (Eds.), "The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry", CRC press, Boca Raton, (1997).
3. P. R. Somani and S. Radhakrishnan, "Electrochromic materials and devices: present and future" *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 117 (2003).
4. U. Bach, D. Corr, D. Lupo, F. Pichot, and M. Ryan, "Nanomaterials-based electrochromics for paper-quality displays" *Adv. Mater.*, **14**,

- 845 (2002).
5. D. Corr, U. Bach, D. Fay, M. Kinsella, C. McAtamney, F. O' Reilly, S. N. Rao, and N. Stobie, "Coloured electrochromic "paper-quality" displays based on modified mesoporous electrodes" *Solid State Ionics*, **165**, 315 (2003).
  6. R. J. Mortimer, "Organic electrochromic materials" *Electrochim. Acta*, **44**, 2971 (1999).
  7. K.-S. Ahn, Y.-C. Nah, K.-Y. Cho, S.-S. Shin, J.-K. Park, and Y.-E. Sung, "All-solid-state electrochromic device composed of  $WO_3$  and  $Ni(OH)_2$  with a  $Ta_2O_5$  protective layer" *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3930 (2002).
  8. S. K. Deb, "Optical and photoelectric properties and color centers in thin-films of tungsten oxide" *Philos. Mag.*, **27**, 801 (1973).
  9. C. G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993 - 1998" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **60**, 201 (2000).
  10. C. G. Granqvist, E. Avendano, and A. Azens, "Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances" *Thin Solid Films*, **442**, 201 (2003).
  11. V. D. Neff, "Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian blue" *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 886 (1978).
  12. H. Kellawi and D. R. Rosseinsky, "Electrochemical bichromic behaviour of ferric ferrocyanide (Prussian Blue) in thin film redox processes" *J. Electroanal. Chem.*, **131**, 373 (1982).
  13. R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, "Electrochemical polychromicity in iron hexacyanoferrate films, and a new film form of ferric ferrocyanide" *J. Electroanal. Chem.*, **151**, 133 (1983).
  14. H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, and A. Ludi, "The crystal structure of Prussian Blue:  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ " *Inorg. Chem.*, **16**, 2704 (1977).
  15. F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, and W. Haelg, "Neutron diffraction study of Prussian Blue,  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ . Location of water molecules and long-range magnetic order" *Inorg. Chem.*, **19**, 956 (1980).
  16. T. Ikeshoji and T. Iwasaki, "In situ x-ray diffraction measurement of Prussian blue modified electrode" *Inorg. Chem.*, **27**, 1123 (1988).
  17. N. Leventis and Y. C. Chung, "Thin-layer type electrochemistry and stability studies of Prussian blue films in non-aqueous electrolytes" *J. Electrochem. Soc.*, **138**, L21 (1991).
  18. N. Leventis and Y. C. Chung, "Poly(3-methylthiophene) Prussian blue-a new composite electrochromic material" *J. Mater. Chem.*, **2**, 289 (1992).
  19. M. A. Habib and S. P. Maheswari, "Effect of temperature on a complementary  $WO_3$ -Prussian blue electrochromic system" *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2155 (1992).
  20. M. K. Carpenter and R. S. Conell, "A single-film electrochromic device" *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2464 (1990).
  21. I. M. Kodintsev, G. A. Kokarev, V. A. Kolesnikov, and S. M. Sokolova, "Electrochromism of films of  $WO_3$  in acetonitrile solutions of electrolytes" *Sov. Electrochem.*, **19**, 1024 (1983).
  22. S. J. Yoo, J. W. Lim, and Y.-E. Sung, "Improved electrochromic devices with an inorganic solid electrolyte protective layer" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 477 (2006).
  23. K. Itaya, T. Ataka, and S. Toshima, "Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes" *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4767 (1982).
  24. L. M. Siperko and T. Kuwana, "Electrochemical and spectroscopic studies of metal hexacyanometalate films" *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 396 (1983).
  25. J. J. Garcia-Jareo, J. J. Navarro, A. F. Roig, H. Scholl, and F. Vicente, "Impedance analysis of Prussian blue films deposited on ITO electrodes" *Electrochim. Acta*, **40**, 1113 (1995).