(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0027510
(43) 공개일자 2010년03월11일

(51) Int. Cl.
C09K 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0086451
(22) 출원일자 2008년09월02일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 매탄동 416
(72) 발명자
다스 루파스리
경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공1단지 아파트 131동 1801호
노창호
경기도 수원시 팔달구 영통동 살구골7단지아파트 702동 1904호
이지민
경기도 고양시 일산서구 주엽2동 문촌마을17단지 아파트 1709동 1301호
(74) 대리인
김학제, 문혜정

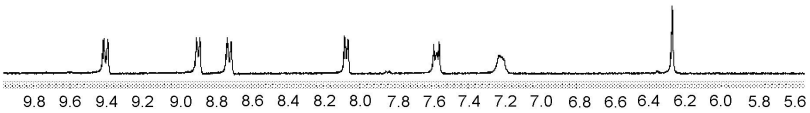
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 전기변색 물질 및 이를 이용한 전기변색 소자

(57) 요 약

본 발명의 구현예들은 신규한 전기변색 물질 및 이를 이용한 전기변색 소자에 관한 것으로, 이러한 구현예들의 전기변색 물질은 이미다졸 유도체가 비대칭적으로 도입된 비올로겐 화합물(benzimidazole derivatized asymetric viologens)로서, 이러한 전기변색 물질을 이용한 전기변색 소자는 전기변색창(electrochromic window) 이나 스마트 윈도우 등 각종 전기변색 장치에 다양하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1

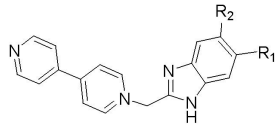


특허청구의 범위

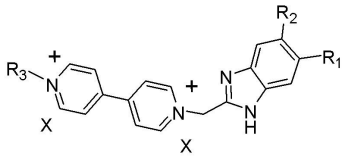
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 전기변색 물질:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, CN, OH, COOH, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cycloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 또는 탄소수 5 내지 12의 아릴(aryl)이고,

X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이며,

R_3는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 탄소수 5 내지 12의 아릴(aryl), 탄소수 5 내지 12의 헤테로아릴(heteroaryl), 카바졸(carbazole), 플루오렌(fluorene) 또는 스피로플루오렌(spirofluorene)이다.

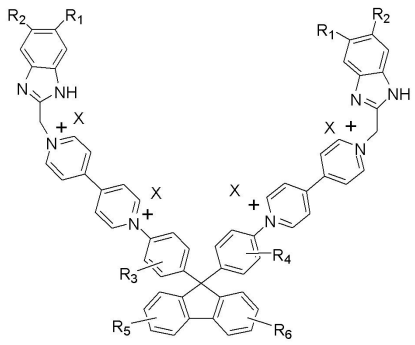
청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 R_3는 말단에 CH_3, OH, SH, COOH, PO_3H_2, 할로겐, CN 또는 COH_3를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

하기 화학식 3으로 표시되는 전기변색 물질.

[화학식 3]



상기 식에서,

R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, CN, OH, COOH, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cycloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 또는 탄소수 5 내지

12의 아릴(aryl)이고,

X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이며,

R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, CN, OH, COOH, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cycloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 또는 탄소수 5 내지 12의 아릴(aryl), 탄소수 5 내지 12의 헤테로아릴(heteroaryl), 카바졸(carbazole), 플루오렌(fluorene) 또는 스피로플루오렌(spirofluorene)이다.

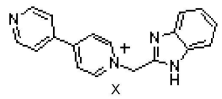
청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 R_3 내지 R_6는 말단에 CH_3, OH, SH, COOH, PO_3H_2, 할로겐, CN 또는 COH_3를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 전기변색 물질.

[화학식 4]

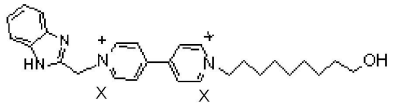


상기 식에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 하는 전기변색 물질.

[화학식 5]

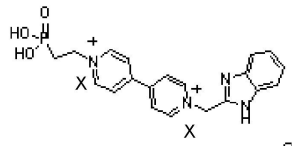


상기 식에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 6으로 표시되는 것을 특징으로 하는 전기변색 물질.

[화학식 6]

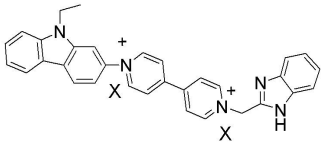


상기 식에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 7로 표시되는 것을 특징으로 하는 전기변색 물질.

[화학식 7]

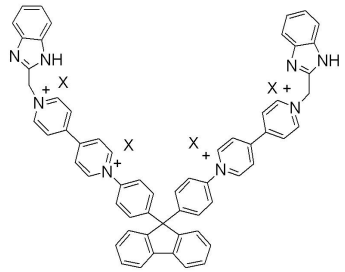


상기 식에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

청구항 9

제 3 항에 있어서, 상기 화학식 3의 화합물은 하기 화학식 8로 표시되는 것을 특징으로 하는 전기변색 물질.

[화학식 8]



상기 식에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

청구항 10

대향하는 한 쌍의 투명전극과 대향전극 사이에 전기변색층을 포함하는 전기변색 소자에 있어서, 상기 전기변색층이 제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 전기변색 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 전기변색 소자는 전기변색 물질이 나노 구조체에 흡착되어 전기변색층을 형성하는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

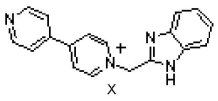
청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 나노 구조체는 이산화티탄(TiO_2), 산화아연(ZnO) 또는 텅스텐 옥사이드(WO_3)인 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

청구항 13

제 10 항에 있어서, 상기 전기변색 소자가 하기 화학식 4로 표시되는 전기변색 물질을 포함하는 경우는 전압인가 시 적색으로 변색되는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

[화학식 4]



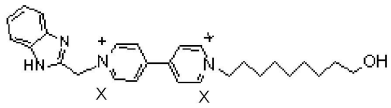
상기 식에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

청구항 14

제 10 항에 있어서, 상기 전기변색 소자가 하기 화학식 5로 표시되는 전기변색 물질을 포함하는 경우는 전압인

가 시 파랑색으로 변색되는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

[화학식 5]

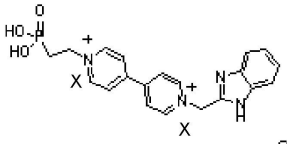


상기 식에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

청구항 15

제 10 항에 있어서, 상기 전기변색 소자가 하기 화학식 6로 표시되는 전기변색 물질을 포함하는 경우는 전압인가 시 보라색으로 변색되는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

[화학식 6]

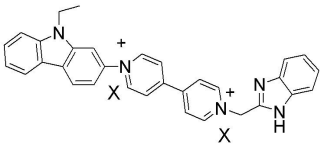


상기 식에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

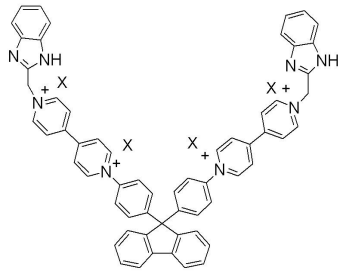
청구항 16

제 10 항에 있어서, 상기 전기변색 소자가 하기 화학식 7또는 화학식 8로 표시되는 전기변색 물질을 포함하는 경우는 전압인가 시 녹색으로 변색되는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

[화학식 7]



[화학식 8]



상기 화학식 7 또는 8에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 구현예들은 신규한 전기변색 물질, 더욱 상세하게는 이미다졸 유도체가 비대칭적으로 도입된 비올로겐 화합물(benzimidazole derivatized asymetric viologens)의 전기변색 물질 및 이를 이용한 전기변색 소자에

관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전압을 인가할 때 전계 방향에 의해 가역적으로 색상이 변하는 현상을 전기변색(electrochromism)이라 하며, 이러한 특성을 지닌 전기 화학적 산화 환원 반응에 의해서 재료의 광특성이 가역적으로 변할 수 있는 물질을 전기변색 물질이라고 한다. 즉, 전기변색 물질은 외부에서 전기장이 인가되지 않는 경우에는 색을 띠지 않고 있다가 전기장이 인가되면 색을 띠게 되거나, 반대로 외부에서 전기장이 인가되지 않는 경우에는 색을 띠고 있다가 전기장이 인가되면 색이 소멸하는 특성을 가진다.

[0003] 이러한 전기변색 원리를 이용한 전기변색 소자는 외부 광원을 필요로 하지 않으며, 반사율이 우수하고, 유연성과 휴대성이 뛰어나며, 경량화가 가능하여 각종 평판 디스플레이에 많은 활용이 예상된다. 특히, 최근 종이를 대체하는 전자 매체인 전자 페이퍼(E-paper)의 응용 가능성이 높아 활발하게 연구가 진행되고 있다.

[0004] 이러한 전기변색 물질로는 산화 텅스텐, 산화 몰리브덴 등의 무기화합물과 피리딘계 화합물, 아미노퀴논계 화합물, 아진계 화합물 등의 유기화합물이 알려져 있다.

[0005] 특히, 유기계 전기변색 물질의 경우 무기계 전기변색 물질에 비하여 장기 안정성이 떨어지나, 플렉서블(flexible) 기판에 적용이 가능하고, 습식 공정으로 박막 형성이 가능한 이점 등으로 인하여 최근 활발하게 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명의 구현예들은 새로운 유기계 전기변색 물질을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 구현예들은 상기 유기계 전기변색 물질을 이용한 전기변색 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 하나의 구현예는 이미다졸 유도체가 비대칭적으로 도입된 비올로겐 화합물(benzimidazole derivatized asymetric viologens)의 전기변색 물질에 관계한다.

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 본 발명의 다른 구현예는, 상기 전기변색 물질을 이용하여 제조된 전기변색 소자에 관계한다.

효 과

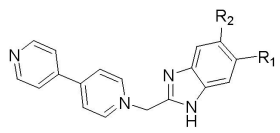
[0010] 본 발명의 구현예들의 전기변색 물질은 다양한 색을 구현하므로, RGB 풀 컬러(Full Color)의 구현이 가능하여 각종 전기변색 장치에 다양하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

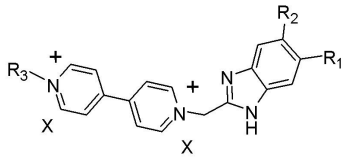
[0011] 이하에서 본 발명의 다양한 구현예들에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0012] 본 발명의 하나의 구현예의 전기변색 물질은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시될 수 있다.

화학식 1

[0013] 

화학식 2

[0014] 

[0015] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

[0016] R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, CN, OH, COOH, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cycloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 또는 탄소수 5 내지 12의 아릴(aryl)이고,

[0017] X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이며,

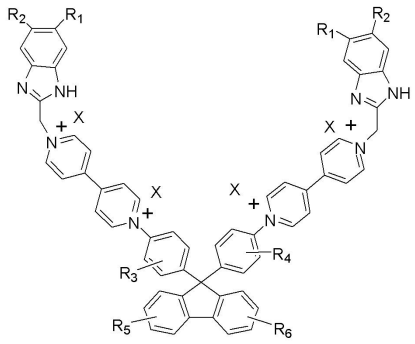
[0018] R_3는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 탄소수 5 내지 12의 아릴(aryl), 탄소수 5 내지 12의 헤테로아릴(heteroaryl), 카바졸(carbazole), 플루오렌(fluorene) 또는 스피로플루오렌(spirofluorene)이다.

[0019] 이 때, 상기 R_3는 그의 말단에 CH_3, OH, SH, COOH, PO_3H_2, 할로겐, CN 또는 COH_3를 추가로 포함하는 것이 가능하다.

[0020] 또한, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, 상기 X는 카운터 이온으로서, 그 구체적인 예로는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, $CF_3SO_3^-$등을 들 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본 발명의 다른 구현예의 전기변색 물질은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

화학식 3

[0022] 

[0023] 상기 식에서,

[0024] R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, CN, OH, COOH, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cycloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 또는 탄소수 5 내지 12의 아릴(aryl)이고,

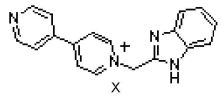
[0025] X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이며,

[0026] R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, CN, OH, COOH, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cycloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 또는 탄소수 5 내지 12의 아릴(aryl), 탄소수 5 내지 12의 헤테로아릴(heteroaryl), 카바졸(carbazole), 플루오렌(fluorene) 또는 스피로플루오렌(spirofluorene)이다.

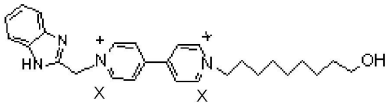
[0027] 이 때, 상기 R_3 내지 R_6는 말단에 CH_3, OH, SH, COOH, PO_3H_2, 할로겐, CN 또는 COH_3를 추가로 포함할 수 있다.

[0028] 한편, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물의 일 예로는, 하기 화학식 4 내지 7로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

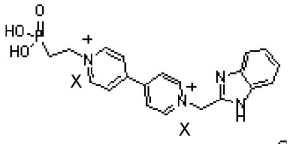
화학식 4

[0029] 

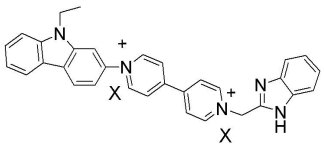
화학식 5

[0030] 

화학식 6

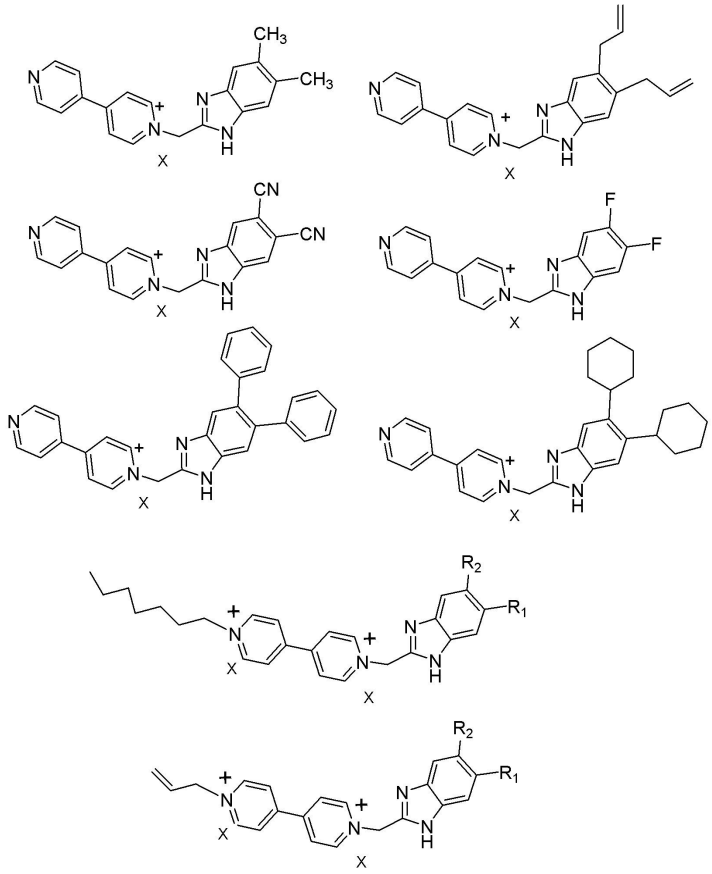
[0031] 

화학식 7

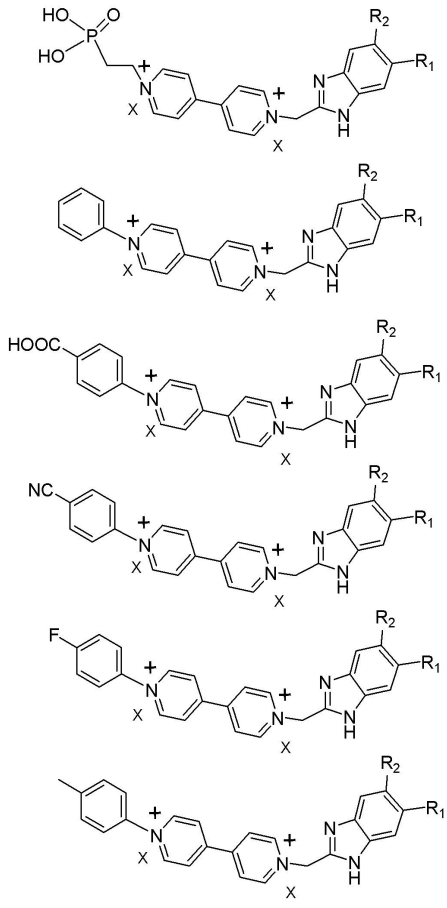
[0032] 

[0033] 상기 화학식 4 내지 7에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

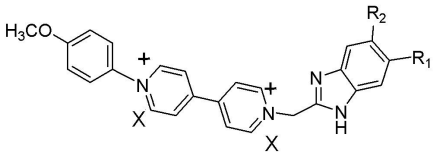
[0034] 또한, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물의 다른 일 예로는, 하기의 화합물을 들 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

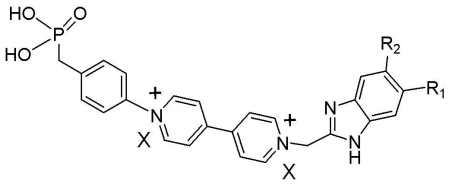


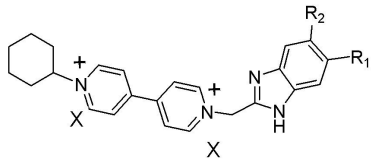
[0035]

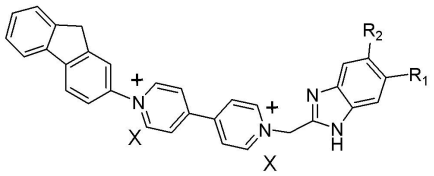


[0036]

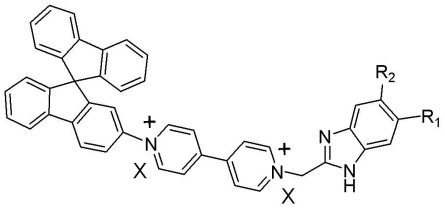


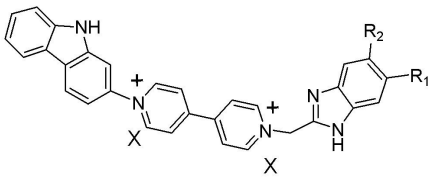


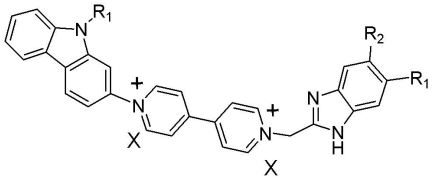




[0037]







[0038]

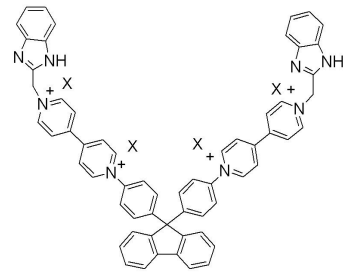
[0039] 상기 식에서,

[0040] R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, CN, OH, COOH, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cycloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 또는 탄소수 5 내지 12의 아릴(aryl)이고,

[0041] X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

[0042] 한편, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 일 예로는, 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

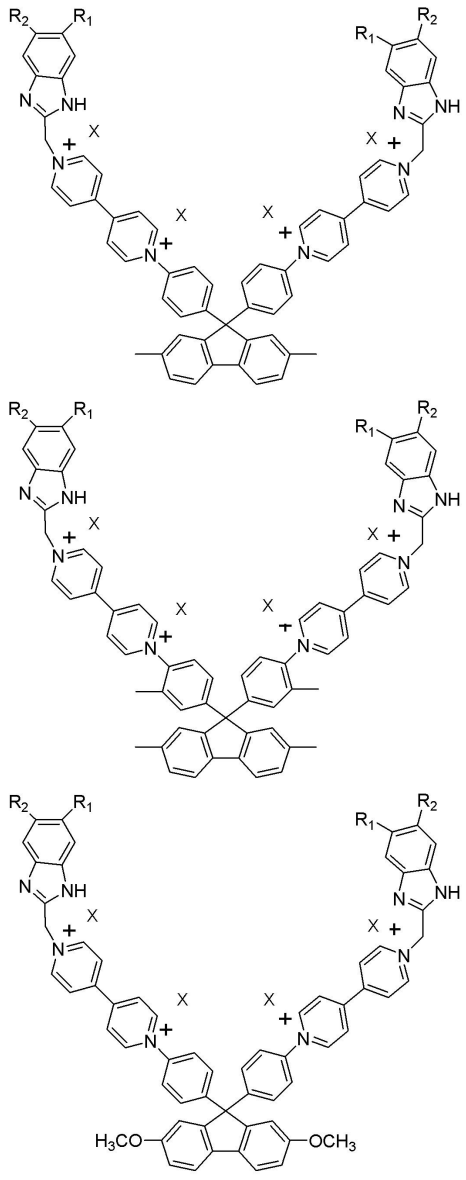
화학식 8



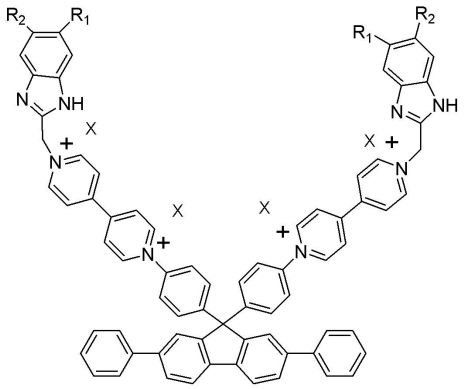
[0043]

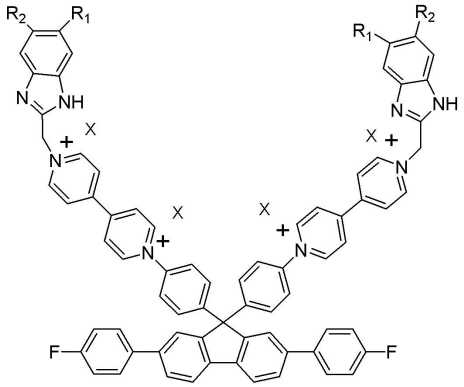
[0044] 상기 식에서, X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

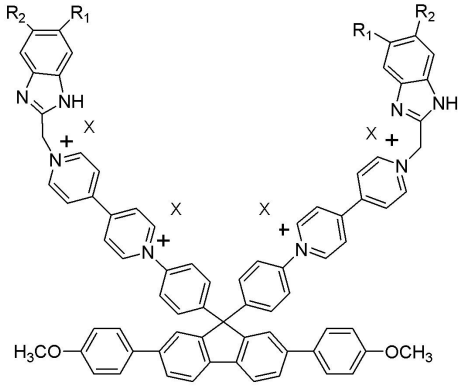
[0045] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 다른 일 예로는, 하기의 화합물을 들 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.



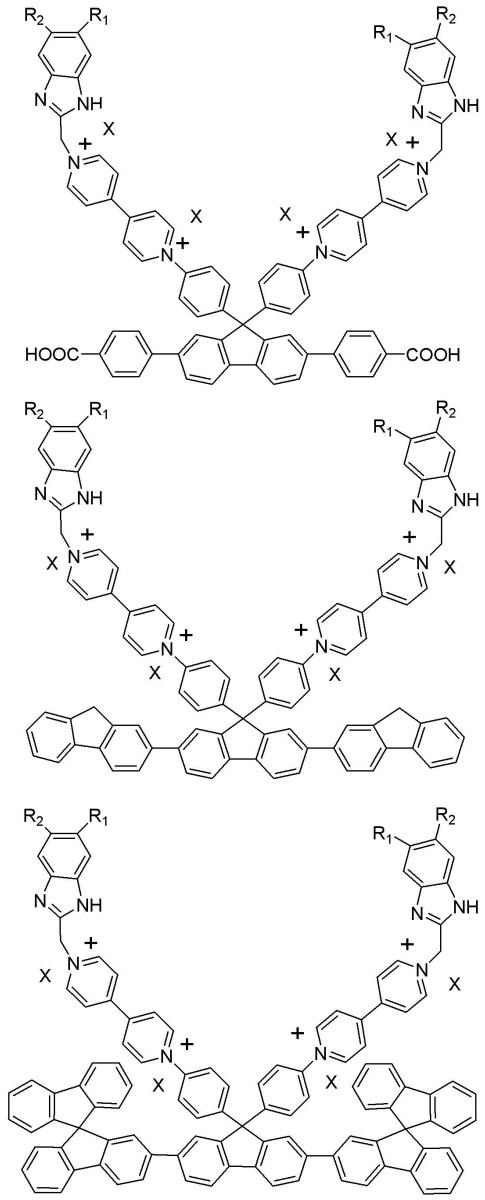
[0046]







[0047]



[0048]

[0049] 상기 식에서,

[0050] R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, CN, OH, COOH, 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl) 또는 시클로알킬(cycloalkyl), 탄소수 2 내지 20의 알케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 20의 알콕시(alkoxy), 또는 탄소수 5 내지 12의 아릴(aryl)이고,

[0051] X는 할라이드(halides), PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, 또는 $CF_3SO_3^-$이다.

[0052] 본 발명의 구현예들에 의한 전기변색 물질은 전기변색 창(electrochromic window)이나 스마트 윈도우와 같은 전기변색 장치에 다양하게 응용될 수 있으며, 전기변색 소자의 풀 칼러 구현을 가능하게 한다.

[0053] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 대향하는 한 쌍의 투명전극과 대향전극 사이에 전기변색층을 포함하는 전기변색 소자에 있어서, 상기 전기변색층이 본 발명에 따른 상기 전기변색 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자를 제공할 수 있다.

[0054] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 투명기판상에 도전층이 형성된 투명전극, 상기 투명전극상에 형성되는 전기변색 물질층, 상기 투명전극과 대향하여 배치되는 대향전극 및 상기 투명전극과 대향전극 사이에 수용되는 전해질층을 포함하는 전기변색 소자에 있어서, 상기 전기변색 물질층이 본 발명의 구현예에 따른 상기 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 소자를 제공할 수 있다.

[0055] 이 때, 상기 전기변색 소자는 전기변색 물질이 나노 구조체에 흡착되어 전기변색층을 형성할 수 있으며, 상기

나노 구조체는 이산화티탄(TiO_2), 산화 아연(ZnO) 또는 텅스텐 옥사이드(WO_3) 등이 사용될 수 있다.

[0056] 상기 나노 구조체의 형태는 구형, 정사면체, 원통형, 막대형, 삼각형, 원판형, 트리포드(tripod), 테트라포드(tetrapod), 큐브, 박스, 스타, 튜브 등 다양한 형태를 지닐 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 전기변색 소자는, 본 발명의 전기변색 물질을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 방법으로 전극 및 전기변색 소자를 제조할 수 있다.

[0058] 본 발명에 사용되는 상기 투명기판으로는, 석영 및 유리와 같은 투명 무기기판 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN), 폴리에테르설폰 (PES), 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리프로필렌 등의 투명 플라스틱 기판을 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 플렉서블 기판을 사용하는 것이 좋다.

[0059] 또한, 상기 투명기판 상에 코팅되는 도전층 물질로는 투명성을 띄는 전도성 물질을 제한 없이 사용할 수 있는데, 그 구체적인 예로는 인듐틴 옥사이드(ITO), 플로린 도핑된 틴 옥사이드(FTO) 등이나 카본 나노 튜브(CNT)로 이루어진 투명 전극 재료, 폴리아세틸렌 폴리머 및 폴리티오펜과 같은 전도성 고분자 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0060] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 전기변색 물질층은, 본 발명에 따른 전기변색 물질 외에 산화 텅스텐, 산화 몰리브덴 등의 금속 산화물과 피리딘계 화합물, 아미노퀴논계 화합물, 비올로겐(viologen)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 전기변색 물질을 혼합하여 형성할 수도 있다.

[0061] 본 발명에 사용되는 상기 전해질로는 공지의 물질을 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 리튬염(Lithium salt), 포타슘염 (potassium salt), 소듐염 (sodium salt)이 용해되어진 용매 등을 들 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0062] 상기 대향전극의 도전층 재질로는 반드시 투명한 물질일 필요는 없으며 전도성이 있는 것이면 어느 것이나 제한 없이 사용할 수 있다. 또한, 상기 대향전극의 도전층 상에는 물질의 전기 화학적 반응을 효율적으로 수행할 수 있도록 카운터 물질(counter material)층을 형성하는 것이 바람직하다.

[0063] 본 발명의 일구현예에 따른 상기 전기변색 소자는 대향전극 상에 백색 반사층을 추가로 포함할 수 있다. 상기 백색 반사층 물질로는 공지의 물질을 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 50 nm에서 500 nm 범위의 입도 분포를 갖는TiO_2, $BaSO_4$, Al_2O_3, ZnO, MgO등을 들 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0064] 한편, 이 때, 상기 투명전극 및 대향전극 상에 형성된 도전막은 각각 양극 전극부 또는 음극 전극부를 형성할 수 있는데, 상기 투명전극 및 대향전극 사이에 전압을 인가하게 되면 전기변색 물질은 전해질 속의 이온이나 전자와 반응하여 변색된다.

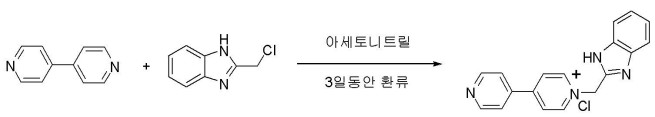
[0065] 특히, 상기 전기변색 소자가 상기 화학식 4로 표시되는 전기변색 물질을 포함하는 경우는 전압 인가 시 적색으로 변색되고, 상기 화학식 5로 표시되는 전기변색 물질을 포함하는 경우는 전압 인가 시 파랑색으로 변색되며, 상기 화학식 6으로 표시되는 전기변색 물질을 포함하는 경우는 전압 인가 시 보라색으로 변색되며, 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 전기변색 물질을 포함하는 경우는 전압 인가 시 녹색으로 변색될 수 있다.

[0066] 이하 본 발명의 내용을 실시 예를 통하여 더욱 상세히 설명할 것이나, 여기에 제시되는 실시 예는 다만 본 발명을 설명하는 예일 뿐, 본 발명이 하기 실시 예로 제한되는 것은 아니다.

[0067] **[전기변색 물질의 제조]**

[0068] **실시예 1: 화합물 1의 합성**

반응식 1



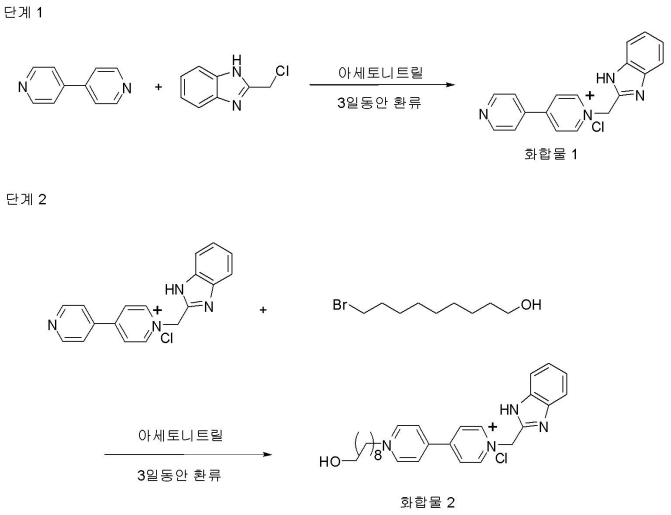
[0069] 화합물 1

[0070] 상기 반응식 1의 반응 스킴에 따라서, 4,4-디피리딘(4,4-dipyridine) 2mmol(0.312g)과 2-(클로로메틸)벤즈이미다졸(2-(chloromethyl)benzimidazole) 1mmol(0.166g)을 30mL의 아세토니트릴 내에서 약 3일 동안 환류시켰다. 이어서, 용매를 증발시키고 남은 고체를 증류수 50mL로 세척하고 나서, 여과한 후 물을 증발시킨 후, 노란 회색

의(yellowish grey) 잔존물을 메탄올과 디에틸 에테르 1:1 용액에 용해시켜 밤새 놓아두었다. 이어서, 상기 용액을 여과 및 건조하여 노란 회색의 결정 형태의 화합물 1을 수득하였다. 수득된 화합물 1의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 도 1에 도시하였다.

[0071] **실시예 2: 화합물 2의 합성**

반응식 2

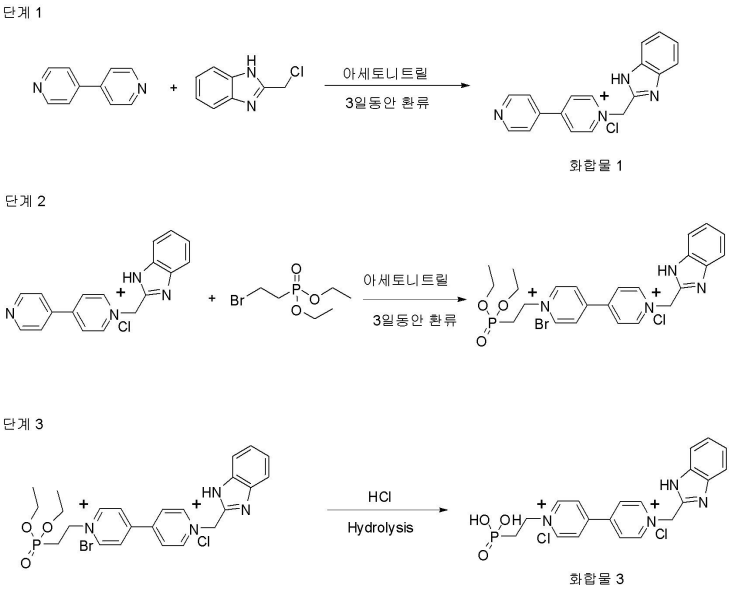


[0072]

[0073] 상기 반응식 2의 반응 스킴에 따라서, 상기 실시예 1에서 합성된 화합물 1 1mmol(0.322 g)과 9-브로모-1-노나놀(9-bromo-1-nonanol) 1 mol (0.223 g)을 30mL의 아세토니트릴 내에서 약 3일 동안 환류시켰다. 이어서, 용매를 증발시키고 남은 고체를 증류수 50mL로 세척하고 나서, 여과한 후 물을 증발시킨 후, 노란 갈색의(yellowish brown) 잔존물을 메탄올과 에테르 1:1 용액에 용해시켜 밤새 놓아두었다. 이어서, 상기 용액을 여과 및 건조하여 노란 갈색의 결정 형태의 화합물 2를 수득하였다. 수득된 화합물 2의 분자 구조를 ^{1}H NMR 스펙트럼에 의해 확인하였다.

[0074] **실시예 3: 화합물 3의 합성**

반응식 3



[0075]

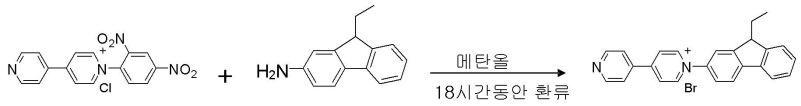
[0076] 상기 반응식 3의 반응 스킴에 따라서, 상기 실시예 1에서 합성된 화합물 1 1mmol(0.322 g)과 디에틸 2-브로모에틸포스포네이트(diethyl 2-bromoethylphosphonate) 1mol (0.245 g)을 30mL의 아세토니트릴 내에서 약 3일 동안 환류시켰다. 이어서, 용매를 증발시키고 남은 고체를 증류수 50mL로 세척하고 나서, 여과한 후 물을 증발시켰

다. 이어서, 노란 갈색의(yellowish brown) 잔존물을 메탄올, 클로로포름, 헥산 1:1:1 혼합용액에 용해시켜 재결정화한 다음, 그 고체를 75℃의 35% HCl 80ml에 하루 동안 놓아두었다. 이어서, 상기 용액을 여과하여 노란 갈색의 고체를 얻고, 그 고체를 메탄올에 용해시켜 여과하고 아세톤으로 재침전시켜 원하는 화합물 **3**을 수득하였다. 수득된 화합물 **3**의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 도 2에 도시하였다.

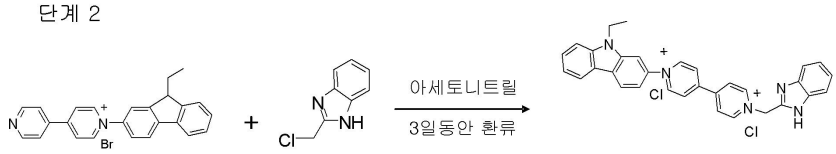
[0077] **실시예 4: 화합물 4의 합성**

반응식 4

단계 1



단계 2



화합물 4

[0078]

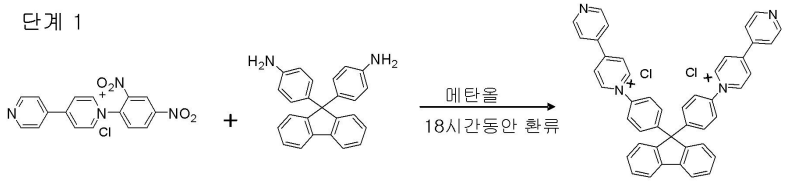
[0079] 상기 반응식 4의 반응 스킴에 따라서, 1-2,4-디니트로 페닐-4,4'-비피리디늄 클로라이드(1-2,4-dinitro phenyl-4,4'-bipyridinium chloride) 1mmol(0.358g)과 3-아미노-(9-에틸-카바졸)(3-amino-(9-ethyl-carbazole)) 1mmol(0.21g)을 30mL의 메탄올 내에서 약 18시간 환류시켰다. 이어서, 용매를 증발시키고 남은 고체를 증류수 50mL로 세척하고 나서, 여과한 후 물을 증발시켰다. 이어서, 적색 잔존물을 메탄올과 클로르포름 1:1 용액에 용해시킨 후 밤새 놓아 두었다. 상기 용액을 여과 및 건조하여, 갈색을 띤 적색 결정 형태의 화합물 1-(3-(9-에틸 카바졸일) 4,4-비피리디늄 클로라이드(1-(3-(9-ethyl carbazolyl) 4,4-bipyridinium chloride)를 수득하였다.

[0080] 수득된 1-(3-(9-에틸 카바졸일) 4,4-비피리디늄 클로라이드 1mmol과 2-(클로로메틸)벤즈이미다졸(2-(chloromethyl)benzimidazole) 1mmol(0.166 g)을 30mL의 아세토니트릴 내에서 약 3일 환류시켰다. 이어서, 용매를 증발시키고 남은 고체(짙은 적색)를 증류수 50mL로 세척하고 나서, 여과한 후 물을 증발시켰다. 이어서 짙은 적색의 잔존물을 메탄올, 디에틸 에테르 1:1 혼합용액에 용해시켜 재결정화한 후, 원하는 화합물 **4**를 수득하였다. 수득된 화합물 **4**의 분자 구조를 ^{1}H NMR 스펙트럼에 의해 확인하였다.

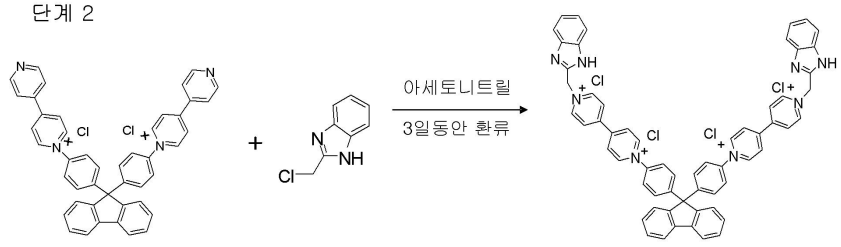
[0081] **실시예 5: 화합물 5의 합성**

반응식 5

단계 1



단계 2



화합물 5

[0082]

[0083] 상기 반응식 5의 반응 스킴에 따라서, 본 실시예에서는 3-아미노-(9-에틸-카바졸)(3-amino-(9-ethyl-carbazole)) 대신 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오린(9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorine) 0.5mmol (0.174g)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하여 화합물 5를 수득하였다. 수득된 화합물 5의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 도 3에 도시하였다.

[0084] **실험예: 전기변색 소자의 제조 및 전기변색 물질의 전기변색 특성 평가**

[0085] 유리기판 상에 형성된 ITO 투명전극 위에 나노입자 TiO_2 박막을 형성한 후, 그 위에 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 전기 변색물질의 수용액을 떨어뜨렸다. 이어서, 용매를 증발시킨 다음, 그 위에 ITO가 코팅된 다른 유리기판을 덮고서 셀 갭(cell gap)을 유지할 수 있는 스페이서를 설치하고 밀봉하여 전기변색 테스트 소자를 제조하였다.

[0086] 이어서, 상기 소자의 중간층에 하기 용액을 주입한 다음, 전압을 인가하여 색 변화를 관찰하여 표 1에 나타내었다.

[0087] 이 때, 주입 용액으로는 화합물 1 및 2의 경우에는 NMP(N-methyl pyrrolidine) 용매에 전해질 $LiClO_4$과 페로센을 용해시킨 용액을 사용하였고, 화합물 3 내지 5의 경우에는 GBL(gamma butyrolactone) 용매에 전해질 $LiClO_4$과 페로센을 용해시킨 용액을 사용하였다.

표 1

[0088]

	전위(V)에 따른 색 변화					
	전위(v)	색변화	전위(v)	색변화	전위(v)	색변화
화합물 1	-2.0	적색	0	무색	+2.0	적색
화합물 2	-1.2	파랑색	0	무색	+1.2	파랑색
화합물 3	-2.0	무색	0	무색	+1.1	보라색
화합물 4	-2.0	녹색	0	무색	+2.0	녹색
화합물 5	-1.1	녹색	0	무색	+1.1	녹색

[0089] 상기 표 1을 참고하면, 신규한 화합물을 이용하여 용액이나 젤 형태로 전기변색층을 제조한 본 발명에 따른 전기변색 소자는 파랑색, 보라색 뿐 아니라, 적색계통으로도 변색됨을 확인할 수 있다.

[0090] 또한, 화합물 2 및 3에서는 변색 후 전기를 제거해도 변색 특성을 유지하는 화상 메모리 특성을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다.

[0091] 이상에서 본 발명의 바람직한 구현예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나 본 발명은 상술한 구현예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 많은 변형이 가능함은 자명할 것이다.

도면의 간단한 설명

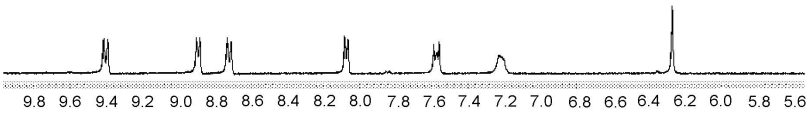
[0092] 도 1은 본 발명의 일구현예에 따른 실시예 1에서 제조된 전기변색 물질에 대한 ^{1}H NMR 스펙트럼이다.

[0093] 도 2는 본 발명의 일구현예에 따른 실시예 3에서 제조된 전기변색 물질에 대한 ^{1}H NMR 스펙트럼이다.

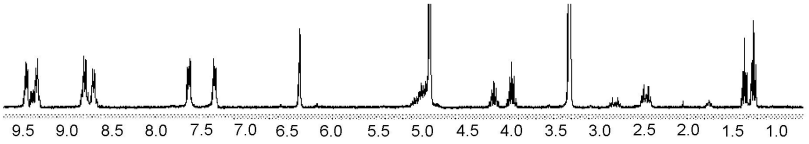
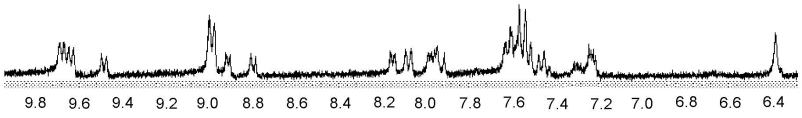
[0094] 도 3은 본 발명의 일구현예에 따른 실시예 5에서 제조된 전기변색 물질에 대한 ^{1}H NMR 스펙트럼이다.

도면

도면1



도면2



도면3