(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월13일
(11) 등록번호 10-1544489
(24) 등록일자 2015년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/15 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0013694
(22) 출원일자 2014년02월06일
심사청구일자 2014년02월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110020436 A*
KR100889454 B1*
KR1020110086783 A*
WO2013032790 A2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
이완인
서울 영등포구 도신로 31, 306동 1102호 (대림동, 현대3차아파트)
김학진
인천 서구 청라커낼로 163, 483동 1804호 (경서동, 청라호반베르디움)
(74) 대리인
이원희

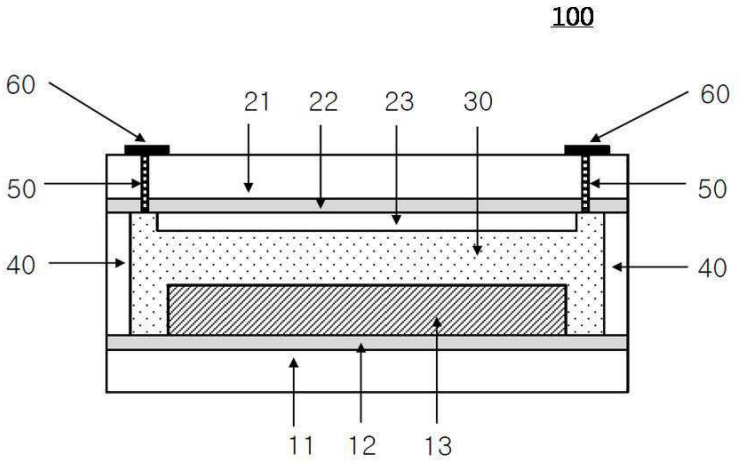
전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 차건숙

(54) 발명의 명칭 **겔 전해질에서 구동하는 전기변색 소자 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극 상부에 형성된 다공성 전기변색 층; 상기 다공성 전기변색 층 상부에 형성된 겔 전해질 층; 상기 겔 전해질 층 상부에 형성된 상대전극 층; 및 상기 상대전극 층 상부에 형성된 제2 전극;을 포함하고, 상기 다공성 전기변색 층은 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체 및 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 전기변색 소자는 겔 전해질을 사용하여 장기 안정성을 확보할 수 있으며, 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 다공성 전기변색 층으로 사용함으로써 우수한 응답 속도를 얻을 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 48101-1
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 이화여자대학교산학협력단
연구사업명 미래유망파이오니어사업
연구과제명 나노접합 태양전지 기술
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교
연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1 전극을 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 형성된 제1 전극 상부에 다공성 전기변색 층을 형성하는 단계(단계 2);

제2 전극을 형성하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 형성된 제2 전극 상부에 상대전극 층을 형성하는 단계(단계 4);

상기 단계 2에서 다공성 전기변색 층이 형성된 제1 전극과 상기 단계 4에서 상대전극 층이 형성된 제2 전극을 결합하되, 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이의 공간을 두고, 상기 제1 전극과 제2 전극이 서로 마주보도록 결합하여 소자를 제조하는 단계(단계 5); 및

상기 단계 5에서 제조된 소자에 형성된 공간에 겔 전해질을 주입하는 단계(단계 6);를 포함하고,

상기 겔 전해질은 염화나트륨(NaCl), 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 염화리튬(LiCl) 및 $LiClO_4$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속염을 포함하고,

상기 겔 전해질은,

폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸 메타크릴레이트(Polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리비닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(Polypropylene oxide, PPO), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 플루오로프로필렌)(Poly(vinylidene fluoride-hexafluoro propylene), PVdF-HFP), 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate, PVAc), 폴리옥시에틸렌(Polyoxyethylene, POE), 폴리아미드이미드(Polyamideimide, PAI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 고분자;를 물, C_1 내지 C_4 알코올, 아세토나이트릴(Acetonitrile) 및 3-메톡시프로피온나이트릴(3-Metoxypropionitrile)로 이루어지는 군으로

부터 선택되는 1 종 이상의 용매;에 용해시키고,

염화나트륨(NaCl), 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 염화리튬(LiCl) 및 $LiClO_4$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속염을 용매에 첨가한 후,

가열을 통해 상기 금속염을 용매에 용해 및 용매를 증발시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 단계 2에서 다공성 전기변색 층을 형성하는 단계는,

나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 포함하는 페이스트를 제조하는 단계(단계 a);

상기 단계 a에서 제조된 페이스트를 제1 전극에 도포하고, 열처리하여 다공성 전기변색 층을 형성하는 단계(단계 b); 및

상기 단계 b에서 형성된 다공성 전기변색 층을 포함하는 제1 전극을 전기 변색 물질을 포함하는 용액에 담지시키는 단계(단계 c);를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서

상기 단계 a의 페이스트는 직경이 80 nm 내지 1 ㎛인 구형 구조체와, 평균 입경이 5 내지 50 nm 인 나노 입자가 혼합된 것을 특징으로 하는 전기변색 소자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 구형 구조체와 나노 입자의 중량비는 30 ~ 99 : 1 ~ 70인 것을 특징으로 하는 전기변색 소자의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 단계 b의 열처리는 100 내지 200 ℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 겔 전해질에서 구동하는 전기변색 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기변색(Electrochromic)은 전압이 인가되었을 때 전류의 흐름 방향에 따라 가역적으로 색이 변하는 현상을 말하며, 이렇게 전기 화학적 산화 환원 반응에 의하여 광학적 특성이 가역적으로 변하는 물질을 전기변색 물질이라고 한다. 즉, 전기변색 물질은 전기장이 인가되지 않을 때 색을 표시하지 않다가 전기장이 인가되어 전자를 받아 환원되면 색을 표시하는 특성을 가질 수 있으며, 또는 이와 반대로 전기장이 인가되지 않을 때 색을 표시하다가 전기장이 인가되어 전자를 잃어 산화되면 색이 소멸되는 특성을 가질 수 있다. 이와 같이, 환원상태에서 색이 나타나고 산화상태에서 무색으로 되는 것을 환원 발색(Cathodic coloration), 환원상태에서 무색이고 산화상태에서 컬러가 나타나는 것을 산화 발색(Anodic coloration)이라고 한다.

[0003] 상기와 같은 전기변색 소자는 일반적으로 전기변색 물질을 다공성 금속 산화물 표면에 흡착시켜 사용한다. 투명 전극에 후막 형태로 형성된 금속 산화물의 전도대를 통하여 전하의 이동을 유도할 수 있다. 또한, 다공성 금속 산화물 구조는 표면적이 넓어 전기변색 물질 흡착량을 증가시키므로 진한 색깔을 유도할 수 있다. 일반적으로 금속 산화물 후막은 7 내지 30 nm 크기의 나노입자를 이용하여 통상 2-10㎛ 두께로 형성시킨다.

[0004] 전기변색 소자는 다공성 전기변색 층에서 발생하는 산화-환원 반응에 대한 전기적 완충 작용을 위한 상대 전극이 존재한다. 일반적으로, 아연(Zn)이나 알루미늄(Al) 같은 금속판을 직접 사용하거나, 텅스텐 산화물(WO_3)이나 아연 산화물(ZnO)같은 금속 산화물을 사용할 수 있다. 아연이나 알루미늄 금속판을 상대 전극으로 사용하는 경우에는 금속판과 전해질 사이에 다공성의 백색 반사 층을 형성하여 전기변색 소자의 색 특성을 증가시키는 것이 일반적이다(Displays, 20, 137144, 1999). 전기변색 층으로 유기 염료가 흡착된 금속 산화물을 사용하는 스위스의 Pierre Bonh는 상대 전극으로 텅스텐 산화물을 사용해서 푸른색의 전기변색 소자를 개발하기도 하였으며(Thin Solid Films, 350, 269, 1999), 스웨덴의 M.O.M. Edwards는 탄소 전극을 상대전극으로 사용한 전기변색 소자를 개발하기도 하였다(Electrochimica Acta, 46, 2187, 2001).

[0005] 전기변색 소자에 사용하는 전해질은 전기변색 물질과 상대 전극(Counter electrode) 간의 전하를 교환해주는 역할을 한다. 기본적으로는 $LiClO_4$를 아세토나이트릴(CH_3CN)과 같은 용매에 녹여 사용한다. 아세토나이트릴은 휘발성이 크므로 제작된 전기변색 소자의 안정성이 낮은 문제가 있다. 이때, 점도가 높아 휘발성이 거의 없는 겔(gel) 형태의 전해질을 사용한다면 장기 안정성을 향상시킬 수 있다. 반면, 겔 전해질을 사용하면 액체 전해질에 비해 이온의 이동도가 크게 낮아, 제작된 전기변색 소자의 응답속도가 느리고 색상이 진하지 못한 문제가 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 전기변색 소자의 장기 안정성 및 응답 속도 향상에 대하여 연구하던 중, 전해질로 겔 전해질을 사용하여 장기 안정성을 확보할 수 있으며, 다공성 전기변색 층으로 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 사용함으로써 우수한 응답 속도를 얻을 수 있는 전기변색 소자를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 겔 전해질에서 구동하는 전기변색 소자 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0009] 제1 전극;

[0010] 상기 제1 전극 상부에 형성된 다공성 전기변색 층;

[0011] 상기 다공성 전기변색 층 상부에 형성된 겔 전해질 층;

[0012] 상기 겔 전해질 층 상부에 형성된 상대전극 층; 및

[0013] 상기 상대전극 층 상부에 형성된 제2 전극;을 포함하고,

[0014] 상기 다공성 전기변색 층은 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체 및 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 소자를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은

[0016] 제1 전극을 형성하는 단계(단계 1);

[0017] 상기 단계 1에서 형성된 제1 전극 상부에 다공성 전기변색 층을 형성하는 단계(단계 2);

[0018] 제2 전극을 형성하는 단계(단계 3);

[0019] 상기 단계 3에서 형성된 제2 전극 상부에 상대전극 층을 형성하는 단계(단계 4);

[0020] 상기 단계 2에서 다공성 전기변색 층이 형성된 제1 전극과 상기 단계 4에서 상대전극 층이 형성된 제2 전극을 결합하되, 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이의 공간을 두고, 상기 제1 전극과 제2 전극이 서로 마주보도록 결합하여 소자를 제조하는 단계(단계 5); 및

[0021] 상기 단계 5에서 제조된 소자에 형성된 공간에 겔 전해질을 주입하는 단계(단계 6);를 포함하는 전기변색 소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 전기변색 소자는 겔 전해질을 사용하여 장기 안정성을 확보할 수 있으며, 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 다공성 전기변색 층으로 사용함으로써 우수한 응답 속도를 얻을 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 전기변색 소자의 구조를 나타낸 모식도이고;

도 2는 본 발명에 따른 전기변색 소자의 다공성 전기변색 층의 구조를 확대하여 나타낸 모식도이고;

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2에서 제조된 다공성 전기변색 층을 투과 전자 현미경(TEM) 및 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 사진이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전기변색 소자의 반사도를 나타낸 그래프이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전기변색 소자의 전압이 인가된 상태 및 전압이 인가되지 않은 상태에서 색 변화를 나타낸 사진이고;

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 전기변색 소자의 시간에 따른 전류밀도 변화를 나타낸

그래프이고;

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 전기변색 소자의 시간에 따른 응답속도 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은

[0025] 제1 전극;

[0026] 상기 제1 전극 상부에 형성된 다공성 전기변색 층;

[0027] 상기 다공성 전기변색 층 상부에 형성된 겔 전해질 층;

[0028] 상기 겔 전해질 층 상부에 형성된 상대전극 층; 및

[0029] 상기 상대전극 층 상부에 형성된 제2 전극;을 포함하고,

[0030] 상기 다공성 전기변색 층은 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체 및 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 소자를 제공한다.

[0031] 이때, 본 발명에 따른 전기변색 소자의 일례로서 도 1에 전기변색 소자의 구조를 모식도로 나타내었으며,

[0032] 이하, 본 발명에 따른 전기변색 소자에 대하여 상세히 설명한다.

[0033] 전기변색 소자에 사용하는 전해질은 전기변색 물질과 상대 전극(Counter electrode) 간의 전하를 교환해주는 역할을 한다. 일반적으로 $LiClO_4$를 아세토나이트릴(CH_3CN)과 같은 용매에 녹여 사용한다. 아세토나이트릴과 같은 용매는 휘발성이 크므로 제작된 전기변색 소자의 안정성이 낮은 문제가 있다. 이때, 점도가 높아 휘발성이 거의 없는 겔(gel) 형태의 전해질을 사용한다면 장기 안정성을 향상시킬 수 있다. 하지만, 겔 전해질을 사용하면 액체 전해질에 비해 이온의 이동도가 크게 낮아, 제작된 전기변색 소자의 응답속도가 느리고 색상이 진하지 못한 문제가 있다.

[0034] 또한, 일반적으로 금속 산화물 나노 입자를 이용하여 다공성 전기변색 층을 형성하는 경우를 살펴보면, 약 1 내지 50 ㎚의 직경을 가지는 나노 입자를 적용하는 경우 표면적이 넓어 전기변색 물질의 흡착량 증가로 인하여 색특성이 증가하지만 후막 내의 동공 크기가 작아 전해질 이동이 원활하지 못해 응답속도가 느린 문제가 있다. 반대로, 약 50 내지 500 ㎚의 직경을 가지는 나노 입자를 적용하는 경우 전해질 이동이 원활해지고 응답속도가 빠르지만, 표면적이 작아 전기변색 물질의 흡착량 감소로 인하여 대조비가 크게 감소하는 문제가 있다.

[0035] 이를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 전해질로 겔 전해질을 사용하여 장기 안정성을 확보하고, 다공성 전기변색 층으로 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 사용함으로써 우수한 응답 속도를 얻을 수 있는 전기변색 소자를 제공한다.

[0036] 본 발명에 따른 전기변색 소자에 있어서, 상기 전기변색 소자(100)는 제1 기판(11) 상부에 형성된 제1 전극(12); 상기 제1 전극 상부에 형성된 다공성 전기변색 층(13);을 포함하는 작업전극(미도시); 상기 작업전극과 마주하는 상대전극(미도시)으로 제2 기판(21) 상부에 형성된 제2 전극(22); 상기 제2 전극 상부에 형성된 상대전극 층(23);을 포함한다. 또한, 상기 작업전극 및 상대전극 사이에 채워진 겔 전해질 층(30);을 포함하고, 상기 다공성 전기변색 층(13)은 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체 및 전기변색 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0037] 이때, 상기 제2 기판(21)에는 제2 기판 및 제2 전극(22)를 관통하는 구멍(50)이 뚫려있다. 상기 구멍(50)은 겔

전해질의 주입을 위해 소자의 제작 전에 미리 형성될 수 있으며, 겔 전해질 주입 후 막음재(60)를 이용하여 밀봉할 수 있다.

[0038] 또한, 제1 기판(11) 및 제2 기판(21)은 투명 유리 또는 고분자 수지로 만들어질 수 있으며, 고분자 수지는 예컨대 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌에테르프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트라아세틸셀룰로우스 등을 포함할 수 있다.

[0039] 나아가, 상기 제1 전극(12) 및 제2 전극(22)은 투명성을 가지는 도전성 물질로 만들어질 수 있으며 예컨대 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxidem ITO) 또는 불소 함유 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide, FTO)와 같은 무기 도전성 물질일 수 있다.

[0040] 또한, 상대 전극(23)은 투명 또는 불투명의 도전성 물질로 만들어질 수 있으며 예컨대 인듐 틴 옥사이드(ITO), 불소 함유 틴 옥사이드(FTO), Al이나 Zn과 같은 금속, 안티몬 함유 틴 옥사이드(antimony doped tin oxide, ATO) 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0041] 제1 기판(11)과 제2 기판(21)은 간격재(40)에 의해 고정되어 있으며, 제1 기판(11)과 제2 기판(21) 사이에는 겔 전해질 층(30)이 채워져 있다.

[0042] 상기 겔 전해질 층(30)은 전기변색 물질과 반응하는 산화/환원 물질을 공급한다. 상기 겔 전해질 층은 용매에 고분자 물질을 혼합하여 사용하는데, 이러한 고분자 물질로는 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸 메타크릴레이트(Polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리비닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(Polypropylene oxide, PPO), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 플루오로프로필렌)(Poly(vinylidene fluoride-hexafluoro propylene), PVdF-HFP), 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate, PVAc), 폴리옥시에틸렌(Polyoxyethylene, POE), 폴리아미드이미드(Polyamideimide, PAI) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 또한, 상기 겔 전해질 층(30)은 물, C_1 내지 C_4 알코올, 아세토나이트릴(Acetonitrile) 및 3-메톡시프로피온나이트릴(3-Metoxypropionitrile) 등의 용매를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 나아가, 상기 겔 전해질 층(30)은 염화나트륨(NaCl), 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 염화리튬(LiCl) 및 $LiClO_4$ 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 제1 전극(12) 상부에는 다공성 전기변색 층(13)이 형성되어 있다.

[0046] 다공성 전기변색 층(13)은 복수의 나노 입자(Nano particle)들이 응집되어 형성된 구형 구조체 및 전기변색 물질을 포함한다.

[0047] 이때, 다공성 전기변색 층(13)의 일례로써 도 2에 다공성 전기변색 층의 구조를 모식도로 나타내었으며, 이를 참고하여 설명한다.

[0048] 도 2는 다공성 전기변색 층(13)을 확대하여 도시한 개략도이자, 다공성 전기변색 층에 포함되어 있는 구형 구조체를 확대하여 도시한 개략도이다.

[0049] 도 2에 나타낸 바와 같이, 제1 전극(12) 상부에 형성되어 있는 다공성 전기변색 층(13)은 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체(70)를 포함한다.

[0050] 이때, 상기 나노 입자는 금속 산화물인 것이 바람직하며, 상기 금속 산화물은 티탄(Ti), 주석(Sn), 아연(Zn),

갈륨(Ga), 알루미늄(Al), 스트론튬(Sr), 세륨(Se), 니오븀(Nb), 바륨(Ba), 탄탈륨(Ta), 지르코늄(Zr) 및 납(Pb) 등의 금속 산화물인 것이 바람직하다.

[0051] 상기 금속 산화물 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체(70)는 복수의 소형 금속 산화물 나노 입자가 뭉쳐진 다발(Bunch) 모양이며, 제1 전극(12) 상부에 불규칙하게 배열되어 있다. 금속 산화물 구형 구조체(70)의 평균 입경은 약 80 ㎚ 내지 1 ㎛일 수 있다. 다공성 전기변색 층(13)은 이웃하는 금속 산화물 구형 구조체(70) 사이에 위치하는 복수의 공극(P1)을 가진다.

[0052] 도 2를 참고하면, 금속 산화물 구형 구조체(70)는 복수의 금속 산화물 나노 입자(70a)가 서로 접촉하면서 하나의 무리를 이루고 있으며, 이웃하는 금속 산화물 나노 입자(70a) 사이에는 공극(P2)을 가진다. 상기 구형 구조체(70)를 이루는 나노 입자(70a)의 평균 입경은 약 5 내지 50 ㎚일 수 있다.

[0053] 도 2를 참고하면, 제1 전극(12)과 제2 전극(22) 사이에 위치하는 겔 전해질 층(30)은 다공성 전기변색 층(13)의 구형 구조체(70) 사이에 형성된 공극(P1)과 이웃하는 나노 입자(70a) 사이에 형성된 공극(P2)에 위치할 수 있으며, 이들 공극(P1, P2)을 통해서 전해질 및 산화/환원에 관여하는 이온들이 용이하게 확산될 수 있다.

[0054] 이는 겔 전해질 사용 시, 높은 점도로 인해 전해질의 이온이 전기변색 층(13) 사이에 효과적으로 침투하지 못해 낮은 색 변화 특성과 응답 속도를 보였던 기존의 비 액체형 전기변색 소자의 문제점을 해결할 수 있다.

[0055] 다공성 전기변색 층(13)은 구형 구조체(70) 표면에 흡착되어 있는 전기변색 물질을 포함한다.

[0056] 도 2에 나타낸 바와 같이, 전기변색 물질(80)은 구형 구조체(70)의 표면, 구체적으로는 구형 구조체를 이루는 나노 입자(70a)의 표면에 흡착되어 있다. 상기 구형 구조체는 공극(P2)을 사이에 두고 복수의 나노 입자가 뭉쳐져 있는 형태이므로, 구형 구조체의 표면 또는 내부에서 전기변색 물질을 흡착할 수 있는 표면적이 넓다.

[0057] 따라서, 나노 입자(70a) 및 구형 구조체(70)에 많은 양의 전기변색 물질(80)을 흡착할 수 있어서 전기변색 소자의 색 특성을 개선할 수 있다.

[0058] 한편, 이와 같이 서로 밀착된 구형 구조체(70)를 통하여 제1 전극(12)으로부터 전기변색 물질(80)까지 전자 전달 능력을 높일 수 있어서 전기변색 소자의 응답 속도 또한 개선할 수 있다.

[0059] 또한, 상술한 바와 같이 다공성 전기변색 층(13)은 구형 구조체(70) 사이에 위치하는 복수의 공극(P1) 및 구형 구조체(70) 내의 나노 입자(70a) 사이에 위치하는 복수의 공극(P2)을 가지므로, 이들 공극(P1, P2)을 통해서 겔 전해질이 용이하게 확산될 수 있어 전기변색 소자의 응답 속도를 개선할 수 있다.

[0060] 나아가, 상기 다공성 전기변색 층(13)은 상기 구형 구조체(70) 사이에 위치하는 나노 입자(70a)를 더 포함할 수 있다. 상기와 같이, 구형 구조체 사이에 위치하는 나노 입자를 더 포함함으로써 표면적을 극대화시켜 전기변색 소자의 응답 속도를 더욱 개선할 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명은

[0062] 제1 전극을 형성하는 단계(단계 1);

[0063] 상기 단계 1에서 형성된 제1 전극 상부에 다공성 전기변색 층을 형성하는 단계(단계 2);

[0064] 제2 전극을 형성하는 단계(단계 3);

[0065] 상기 단계 3에서 형성된 제2 전극 상부에 상대전극 층을 형성하는 단계(단계 4);

[0066] 상기 단계 2에서 다공성 전기변색 층이 형성된 제1 전극과 상기 단계 4에서 상대전극 층이 형성된 제2 전극을 결합하되, 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이의 공간을 두고, 상기 제1 전극과 제2 전극이 서로 마주보도록 결합하여 소자를 제조하는 단계(단계 5); 및

[0067] 상기 단계 5에서 제조된 소자에 형성된 공간에 겔 전해질을 주입하는 단계(단계 6);를 포함하는 전기변색 소자의 제조방법을 제공한다.

[0068] 이하, 본 발명에 따른 전기변색 소자의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0069] 먼저, 본 발명에 따른 전기변색 소자의 제조방법에 있어서, 단계 1은 제1 전극을 형성하는 단계이다.

[0070] 구체적으로, 상기 단계 1은 지지체로 사용할 수 있는 투명한 기판에 제1 전극을 형성하는 단계이다. 상기 투명한 기판은 유리 또는 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 상기 고분자 수지는 예를 들어 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리프로필렌, 폴리이미드 및 트리아세틸셀룰로오스 등을 사용할 수 있다.

[0071] 또한, 상기 단계 1의 제1 전극은 투명성을 가지는 도전성 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxidem, ITO) 또는 불소 함유 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide, FTO)와 같은 무기 도전성 물질을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0072] 다음으로, 본 발명에 따른 전기변색 소자의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 형성된 제1 전극 상부에 다공성 전기변색 층을 형성하는 단계이다.

[0073] 일반적으로 제조되는 금속 산화물 나노 입자를 전기변색 층으로 사용하는 경우, 약 1 내지 50 nm의 직경을 가지는 나노 입자를 적용하는 경우 표면적이 넓어 전기변색 물질의 흡착량 증가로 인하여 색 특성이 증가하지만 후막 내의 동공 크기가 작아 전해질 이동이 원활하지 못해 응답속도가 느린 문제가 있다. 반대로, 약 50 내지 500 nm의 직경을 가지는 나노 입자를 적용하는 경우 표면적이 작아 전해질 이동이 원활해지고 응답속도가 빠르지만, 전기변색 물질의 흡착량 감소로 인하여 대조비가 크게 감소하는 문제가 있다.

[0074] 이를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 다공성 전기변색 층으로 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 사용함으로써 우수한 응답 속도를 얻을 수 있는 전기변색 소자를 제공한다.

[0075] 구체적으로, 상기 단계 2에서 다공성 전기변색 층을 형성하는 단계는,

[0076] 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 포함하는 페이스트를 제조하는 단계(단계 a);

[0077] 상기 단계 a에서 제조된 페이스트를 제1 전극에 도포하고, 열처리하여 다공성 전기변색 층을 형성하는 단계(단계 b); 및

[0078] 상기 단계 b에서 형성된 다공성 전기변색 층을 포함하는 제1 전극을 전기 변색 물질을 포함하는 용액에 담지시키는 단계(단계 c);를 수행하여 형성할 수 있다.

[0079] 먼저, 단계 a는 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 포함하는 페이스트를 제조하는 단계이다.

[0080] 상기 단계 a에서는 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 용매와 혼합하여 페이스트를 제조할 수 있다. 상기 용매는 일례로써 알콜류 및 물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 페이스트는 소량의 산(Acid) 성분을 포함할 수 있으며, 일례로써 염산(HCl)을 사용할 수 있다.

[0081] 또한, 상기 단계 a의 페이스트는 구형 구조체와 나노 입자가 혼합된 것을 사용할 수 있다. 이때, 상기 구형 구조체와 나노 입자의 중량비는 30 ~ 99 : 1 ~ 70인 것이 바람직하다. 상기와 같이, 구형 구조체와 나노 입자가 혼합된 페이스트를 사용하면 다공성 전기변색 층은 구형 구조체 사이에 위치하는 나노 입자를 더 포함하게 되고, 이에 따라, 표면적이 넓어져 전기변색 소자의 응답 속도를 더욱 개선할 수 있다.

[0082] 다음으로, 단계 b는 상기 단계 a에서 제조된 페이스트를 제1 전극에 도포하고, 열처리하여 다공성 전기변색 층을 형성하는 단계이다.

[0083] 상기 단계 b에서는 일반적으로 페이스트를 도포하는 방법을 사용하여 제1 전극 상부에 상기 단계 a에서 제조된 페이스트를 도포한 후, 열처리하여 다공성 전기변색 층을 형성한다.

[0084] 이때, 상기 단계 b의 도포 방법은 일례로써, 닥터 블레이드 방법으로 수행할 수 있다. 또한, 상기 단계 b의 열처리는 100 내지 200 ℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 열처리에 의해 용매는 제거되고 나노 입자 사이의 밀착성이 높아져 필름 형태의 다공성 전기변색 층이 형성될 수 있다.

[0085] 다음으로, 단계 c는 상기 단계 b에서 형성된 다공성 전기변색 층을 포함하는 제1 전극을 전기 변색 물질을 포함하는 용액에 담지시키는 단계이다.

[0086] 상기 단계 c에서는 상기 단계 b에서 형성된 다공성 전기변색 층에 전기변색 물질을 흡착시키기 위하여, 다공성 전기변색 층을 포함하는 제1 전극을 전기변색 물질을 포함하는 용액에 담지시킨다.

[0087] 이때, 상기 단계 c에서 전기변색 물질은 일례로써 비올로겐(Viologen) 화합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0088] 또한, 상기 단계 c에서 용액에 담지시키는 시간은 30 분 내지 4 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 전기변색 물질을 충분히 흡착시킬 수 있는 시간 동안 담지를 수행할 수 있다.

[0089] 다음으로, 본 발명에 따른 전기변색 소자의 제조방법에 있어서, 단계 3은 제2 전극을 형성하는 단계이다.

[0090] 구체적으로 상대전극으로 사용하기 위하여, 제2 전극을 준비하며, 상기 단계 1과 마찬가지로, 상기 단계 3에서는 지지체로 사용할 수 있는 투명한 기판에 제2 전극을 형성한다. 상기 투명한 기판은 유리 또는 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 상기 고분자 수지는 예를 들어 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리프로필렌, 폴리이미드 및 트리아세틸셀룰로오스 등을 사용할 수 있다.

[0091] 또한, 상기 단계 3의 제2 전극은 투명성을 가지는 도전성 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxidem, ITO) 또는 불소 함유 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide, FTO)와 같은 무기 도전성 물질을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0092] 다음으로, 본 발명에 따른 전기변색 소자의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 형성된 제2 전극 상부에 상대전극 층을 형성하는 단계이다.

[0093] 상기 단계 4에서는 다공성 전기변색 층에서 발생하는 산화-환원 반응에 대한 전기적 완충 작용을 위한 상대전극 층을 형성하는 단계이다.

[0094] 구체적으로, 상기 단계 4의 상대전극 층은 투명 또는 불투명의 도전성 물질을 사용할 수 있으며, 일례로써 인듐 틴 옥사이드(ITO), 불소 함유 틴 옥사이드(FTO), Al이나 Zn과 같은 금속, 안티몬 함유 틴 옥사이드(antimony

doped tin oxide, ATO) 및 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0095] 다음으로, 본 발명에 따른 전기변색 소자의 제조방법에 있어서, 단계 5는 상기 단계 2에서 다공성 전기변색 층이 형성된 제1 전극과 상기 단계 4에서 상대전극 층이 형성된 제2 전극을 결합하되, 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이의 공간을 두고, 상기 제1 전극과 제2 전극이 서로 마주보도록 결합하여 소자를 제조하는 단계이다.

[0096] 구체적으로, 상기 단계 5에서는 다공성 전기변색 층이 형성된 작업전극과 상대전극 층이 형성된 상대전극을 간격재를 사용하여 결합하여 소자를 제조한다.

[0097] 다음으로, 본 발명에 따른 전기변색 소자의 제조방법에 있어서, 단계 6은 상기 단계 5에서 제조된 소자에 형성된 공간에 겔 전해질을 주입하는 단계이다.

[0098] 상기 단계 6에서는 점도가 높아 휘발성이 거의 없는 겔 형태의 전해질을 사용함으로써 장기안정성을 향상시킬 수 있다.

[0099] 이때, 상기 단계 6의 겔 전해질은 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸 메타크릴레이트(Polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리비닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(Polypropylene oxide, PPO), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 플루오로프로필렌)(Poly(vinylidene fluoride-hexafluoro propylene), PVdF-HFP), 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate, PVAc), 폴리옥시에틸렌(Polyoxyethylene, POE), 폴리아미드이미드(Polyamideimide, PAI) 등을 포함할 수 있다.

[0100] 또한, 상기 단계 6의 겔 전해질은 물, C_1 내지 C_4 알코올, 아세토나이트릴(Acetonitrile) 및 3-메톡시프로피온나이트릴(3-Metoxypropionitrile) 등의 용매를 포함할 수 있다.

[0101] 나아가, 상기 단계 6의 겔 전해질은 염화나트륨(NaCl), 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 염화리튬(LiCl) 및 $LiClO_4$ 등의 금속염을 포함할 수 있다.

[0102] 이와 같이, 본 발명에 따른 전기변색 소자는 겔 전해질을 사용하여 장기 안정성을 확보할 수 있으며, 복수의 나노 입자들이 응집되어 형성된 구형 구조체를 다공성 전기변색 층으로 사용함으로써 우수한 응답 속도를 얻을 수 있는 효과가 있다.

[0103] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

[0104] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0105] <제조예 1> 겔 전해질의 제조 1

[0106] 아세토니트릴(Acetonitrile)과 3-메톡시프로피온니트릴(3-Metoxypropionitrile)을 1:1의 질량비로 혼합한 용액에 폴리메틸메타아크릴레이트(Poly(methyl methacrylate), Mw=996,000)를 0.065mM의 농도로 섞고 강하게 교반하여 고분자 물질을 완전히 녹인다. 투명한 용액이 되면 금속염으로 $LiClO_4$를 0.5M의 농도로 첨가한 후, 110 ℃의 온도로 가열하면서 $LiClO_4$를 녹이는 동시에 아세토니트릴을 증발시켜 겔 전해질을 제조하였다.

[0107] <제조예 2> 겔 전해질의 제조 2

[0108] 프로필렌카보네이트(Propylene carbonate, PC)와 에틸렌카보네이트(Ethylene carbonate, EC)를 혼합한 용액에 $LiClO_4$를 섞고 강하게 교반하였다. 상기 용액에 폴리아크릴로나이트릴(Poly(acrylonitrile), PAN)을 혼합한 후, 110 ℃의 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 이때 PAN:PC:EC:$LiClO_4$의 몰비는 16:23:56.5:4.5로 하여 겔 전해질을 제조하였다.

[0109] <제조예 3> 겔 전해질의 제조 3

[0110] 0.4g의 에틸렌카보네이트(Ethylene carbonate)와 0.2g의 프로필렌카보네이트(Propylene carbonate)를 혼합한 용액에 0.145g의 폴리아크릴로나이트릴(Poly(acrylonitrile))과 0.80g의 폴리에틸렌글라이콜(Poly(ethylene glycol))을 첨가한 후 초음파 혼합기를 이용해 섞는다. 혼합된 용액을 120 ℃의 온도에서 중합 반응시켜 겔 전해질을 제조하였다.

[0111] <실시예 1> 전기변색 소자의 제조 1

[0112] 단계 1: 불소 함유 틴 옥사이드(Fluorine doped tin oxide, FTO) 기판을 준비하였다.

[0113] 단계 2: 직경 300㎚의 산화티탄(TiO_2) 구형 구조체를 준비한 후, 에틸셀룰로오스(Ethyl cellulose), 라우르산(Lauric acid) 및 터핀올(Terpineol)과 함께 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 이때, 산화티탄 구형 구조체:에틸셀룰로오스:라우르산:터핀올의 질량비는 1:0.1:0.025:2.5로 준비하였다.

[0114] 준비된 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 상기 단계 1에서 준비된 불소 함유 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide, FTO) 기판 상부에 도포한 후, 약 500 ℃의 온도에서 30 분 동안 열처리하여 약 9 ㎛ 두께의 다공성 막을 형성하였다.

[0115] 이어서, 상기 다공성 막이 형성된 기판을 N-에틸-N'-(2-포스포노에틸)-4,4'-바이피리디니움 디클로라이드(N-Ethyl-N'-(2-phosphonoethyl)-4,4'-bipyridinium dichloride)인 바이올로겐(Viologen) 전기변색 물질이 0.5 mM 농도로 녹아있는 에탄올 용액에 12 시간 동안 담가 놓아 전기변색 물질이 다공성 막에 균일하게 흡착되도록 하였다. 그 후, 에탄올로 수차례 세정하여 산화티탄 구형 구조체에 흡착되지 않은 전기변색 물질을 제거하고 60 ℃의 온도에서 건조하여 다공성 전기변색 층이 형성된 작업전극을 제조하였다.

[0116] 단계 3: 또 다른 불소 함유 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide, FTO) 기판을 준비하였다.

[0117] 단계 4: 상기 단계 3에서 준비된 불소 함유 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide, FTO) 기판 상부에 상대전극 층으로 안티몬 함유 틴 옥사이드(ATO)을 형성하여 상대전극을 제조하였다.

[0118] 단계 5: 상기 단계 2에서 제조된 작업전극 및 상기 단계 4에서 제조된 상대전극을 간격재인 썰린(Surlyn)을 이용하여 약 90 ℃의 온도에서 상기 작업전극 및 상대전극이 서로 마주보도록 결합하되, 전해질을 위한 공간을 확보하며 결합하여 소자를 제조하였다.

[0119] 단계 6: 상기 단계 5에서 제조된 소자의 전해질을 위한 공간에 제조예 1에서 제조된 겔 전해질을 주입하고 실리콘 테이프로 마감하여 전기변색 소자를 제조하였다.

[0120] <실시예 2> 전기변색 소자의 제조 2

[0121] 상기 실시예 1의 단계 2에서 직경 560 nm의 산화티탄(TiO_2) 구형 구조체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 전기변색 소자를 제조하였다.

[0122] <실시예 3> 전기변색 소자의 제조 3

[0123] 상기 실시예 1의 단계 2에서 직경 900 nm의 산화티탄(TiO_2) 구형 구조체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 전기변색 소자를 제조하였다.

[0124] <실시예 4> 전기변색 소자의 제조 4

[0125] 상기 실시예 1의 단계 6에서 제조예 2에서 제조된 겔 전해질을 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 전기변색 소자를 제조하였다.

[0126] <실시예 5> 전기변색 소자의 제조 5

[0127] 상기 실시예 1의 단계 6에서 제조예 3에서 제조된 겔 전해질을 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 전기변색 소자를 제조하였다.

[0128] <비교예 1>

[0129] 상기 실시예 1의 단계 2에서 산화티탄(TiO_2) 구형 구조체를 포함하는 페이스트를 사용하지 않고, 상용으로 판매하는 산화티탄 나노 입자 페이스트(입자 직경 20 nm)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 전기변색 소자를 제조하였다.

[0130] <비교예 2>

[0131] 상기 비교예 1의 단계 6에서 겔 전해질을 사용하지 않고, 일반적인 액체 전해질인 $LiClO_4$가 0.5 M의 농도로 함유된 아세토나이트릴 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 수행하여 전기변색 소자를 제조하였다.

[0132] <실험예 1> 투과 전자 현미경 및 주사 전자 현미경 관찰

[0133] 본 발명에 따른 전기변색 소자에서 다공성 전기변색 층의 형상을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 다공성 전기변색 층을 투과 전자 현미경(TEM) 및 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0134] 도 3(a) 및 도 3(b)에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 단계 2에서 제조된 다공성 전기변색 층은 복수의 나노 입자가 응집되어 형성된 구형 구조체를 포함하며, 이웃하는 나노 입자 사이에는 제2 공극이 위치함을 확인할 수 있다. 또한, 구형 구조체 사이에는 제1 공극이 위치함을 확인할 수 있다.

[0135] 또한, 도 3(c) 및 도 3(d)에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 단계 2에서 제조된 다공성 전기변색 층의 구형 구조체의 직경은 약 300 nm로 균일한 것을 확인할 수 있으며, 각각의 구형 구조체 사이에는 제1 공극이 위치함을 확인할 수 있다.

[0136] <실험예 2> 전기변색 소자의 성능 분석

[0137] 본 발명에 따른 전기변색 소자의 응답 속도를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 5, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 전기변색 소자에 -2.5 V의 전압을 인가하여 푸른색을 관찰하고 +0.5 V의 전압을 인가하여 무색으로 전환시켜 발색 상태와 탈색 상태의 반사율 차이를 통해 측정된 광량을 오실로스코프에서 펄스형의 신호로 시각화하여 상기 펄스형의 신호 그래프로부터 전체 색 변화의 90 %가 나타나는 시간을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0138] 이때, 응답속도는 디스플레이 소자에서 발색(Coloring) 및 탈색(Bleaching) 될 때의 속도이며, 전체 색 변화의 90 %가 나타나는 시간으로 정의한다.

표 1

[0139]

구분	발색 시간 (ms)	탈색 시간 (ms)
실시예 1	35	85
실시예 2	36	88
실시예 3	34	79
실시예 4	36	95
실시예 5	35	92
비교예 1	43	110
비교예 2	25	40

[0140] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 다공성 전기변색 층으로 산화티탄 구형 구조체를 사용하는 전기변색 소자인 실시예 1 내지 5의 경우 다공성 전기변색 층으로 산화티탄 나노 입자를 사용하는 전기변색 소자인 비교예 1에 비해 응답속도가 빠른 것을 확인할 수 있다.

[0141] <실험예 3> 표면적 분석

[0142] 본 발명에 따른 전기변색 소자에서 다공성 전기변색 층의 표면적을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1의 단계 2에서 제조된 다공성 전기변색 층을 질소 흡착 및 탈착법을 통해 표면적 측정기(BET)로 표면적을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0143]

구분	BET 표면적 (m^2/g)
실시예 1	119.2
비교예 1	86.9

[0144] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 단계 2에서 제조된 다공성 전기변색 층인 산화티탄 구형 구조체의 경우가 비교예 1의 단계 2에서 제조된 다공성 전기변색 층인 산화티탄 나노 입자의 경우보다 표면적이 넓은 것을 확인할 수 있다.

[0145] <실험예 4> 전기변색 소자의 색 특성 분석

[0146] 본 발명에 따른 전기변색 소자의 색 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전기변색 소자를 400 내지 800 nm 영역의 파장에서 UV-가시광선 분광기(Perkin Elmer Lanbda 40)를 사용하여 반사도를 측정하였고, CCD 카메라로 전압이 인가된 상태에서의 전기변색 소자의 색 특성과 전압이 인가되지 않은 상태에서의 전기변색 소자의 색특성을 관찰하였으며, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0147] 여기서, 반사도는 전압이 인가된 상태(On 상태)에서 반사도를 말하는 것으로, 전압이 인가된 상태에서의 반사도

는 색 변환도와 상반 관계에 있으며, 반사도가 낮을수록 색이 진한 것을 의미한다.

[0148] 도 5에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 사용한 비올로겐 전기변색 물질은 짙은 푸른색을 표시하므로 약 600 nm 파장 부근에서 반사도가 가장 낮다. 이때, 다공성 전기변색 층으로 구형 구조체를 사용한 실시예 1은 약 600 nm 파장 부근에서 12.172 %의 반사도를 나타내는 반면, 다공성 전기변색 층으로 나노 입자를 사용한 비교예 1은 26.842 %의 반사도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 실시예 1에서 제조된 전기변색 소자가 비교예 1에서 제조된 전기변색 소자보다 색 변환 효율이 높은 것을 알 수 있으며, 이는 다공성 산화티탄 구형 구조체로 인해 표면적이 커져서 전기변색 물질의 흡착량이 많아진 것에 기인한 것으로 생각된다.

[0149] 또한, 실시예 1 내지 3에서 제조된 전기변색 소자의 반사도를 살펴보면, 구형 구조체의 크기가 커질수록 반사도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 상기 실시예 1 내지 3의 반사도는 각각 12.172 %, 11.879 % 및 10.771 %로 점점 색이 진해지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 구형 구조체가 커지면서 구형 구조체를 이루는 산화티탄 나노 입자가 점점 더 조밀하게 다발을 이루게 되고 이에 따라 다공성 산화티탄 구형 구조체의 표면적이 더 커기지 때문이다.

[0150] 나아가, 도 6에 나타낸 바와 같이, 전압이 인가되지 않은 상태(Off 상태), 즉 색을 나타내지 않는 상태일 때는 상기 실시예 1 및 비교예 1의 색 차이가 거의 없음을 확인할 수 있다. 하지만 전압이 인가된 상태(On 상태), 즉 색을 나타내는 상태일 때는 상기 실시예 1이 비교에 1에 비해서 더 짙은 푸른색을 표시하는 것을 확인할 수 있다.

[0151] <실험예 5> 전기변색 소자의 안정성 분석

[0152] 본 발명에 따른 전기변색 소자의 안정성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 전기변색 소자를 사용하여 -3.0 V와 +0.5 V의 구동전압을 교대로 인가하면서 나타나는 전류밀도를 살펴보았으며, 실내 조건에서 장시간 방치하면서 전기변색 소자의 성능인 응답속도의 변화를 관찰하여, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0153] 도 7에 나타낸 바와 같이, 겔 전해질을 사용한 실시예 1의 전기변색 소자의 경우에는 전류밀도가 25,000 회의 발색 및 탈색 과정 동안 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다. 반면, 액체 전해질을 사용한 비교예 2의 전기변색 소자의 경우에는 전류밀도가 초기 5,000회 까지는 실시예 1과 큰 차이를 보이지 않다가, 시간이 지날수록 전류밀도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전기변색 소자의 성능이 저하됨을 의미한다.

[0154] 또한, 도 8(a)에 나타낸 바와 같이, 겔 전해질을 사용한 실시예 1의 전기변색 소자의 경우에는 응답속도가 시간이 지남에 따라 큰 변화가 없거나 향상되는 결과를 보였으나, 액체 전해질을 사용한 비교예 2의 전기변색 소자의 경우에는 응답속도가 시간이 지남에 따라 저하되는 결과를 보였다.

[0155] 특히, 액체 전해질을 사용한 비교예 2의 전기변색 소자의 경우에는 약 11 일 후에 전기변색 소자의 전해질이 모두 증발했기 때문에 측정 자체가 불가능한 문제가 있었다. 이는 액체 전해질을 사용하는 전기변색 소자의 가장 큰 문제점인 장기 안정성을 다시 한 번 확인할 수 있는 결과이다.

[0156] 나아가, 겔 전해질을 사용한 실시예 1의 전기변색 소자의 경우에는 탈색 속도가 시간이 지날수록 빨라지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 전기변색 소자의 제작 직후에는 겔 전해질의 높은 점도로 인해 다공성 나노 입자 사이의 제2 공극을 효과적으로 채우지 못하다가, 시간이 지나면서 제2 공극을 보다 조밀하게 채웠기 때문으로 생각된다.

[0157] 또한, 도 8(b)에 나타낸 바와 같이, 겔 전해질을 사용한 실시예 1의 전기변색 소자의 경우에는 약 18 일간의 관찰 기간 동안 반사도가 약간 감소하였다. 이는 겔 전해질의 다공성 전기변색 층으로의 침투가 보다 성공적임을

보여주는 결과이다. 반면, 액체 전해질을 사용한 비교예 2의 전기변색 소자의 경우에는 반사도가 시간이 지날수록 증가하였으며, 11 일 이후에는 전해질의 완전 소멸로 인해 측정이 불가능 하였다. 이는 겔 전해질을 사용한 전기변색 소자가 액체 전해질을 사용한 전기변색 소자에 비해 상당히 높은 안정성을 나타낸다는 것이며, 이때 산화티탄 구형 구조체는 겔 전해질을 사용하는 전기변색 소자의 구현에 있어서 상당한 효과가 있다는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

[0158] 100 : 전기변색 소자

11 : 제1 기판

12 : 제1 전극

13 : 다공성 전기변색 층

21 : 제2 기판

22 : 제2 전극

23 : 상대전극 층

30 : 겔 전해질 층

40 : 간격재

50 : 구멍

60 : 막음재

70 : 구형 구조체

70a : 나노 입자

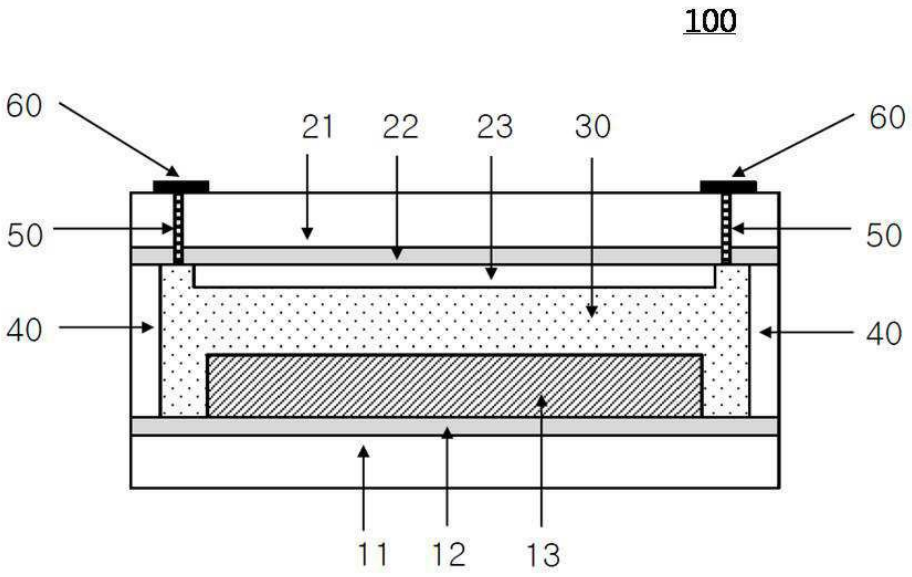
80 : 전기변색 물질

P1 : 제1 공극

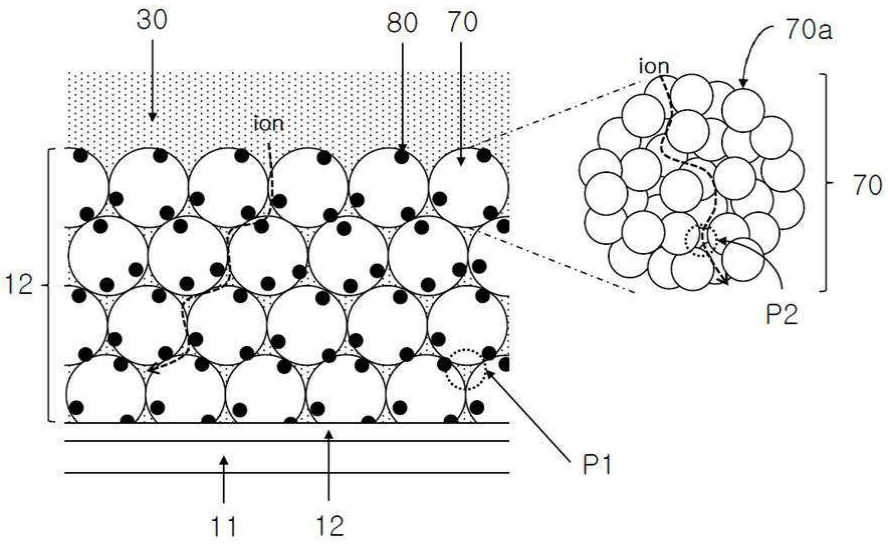
P2 : 제2 공극

도면

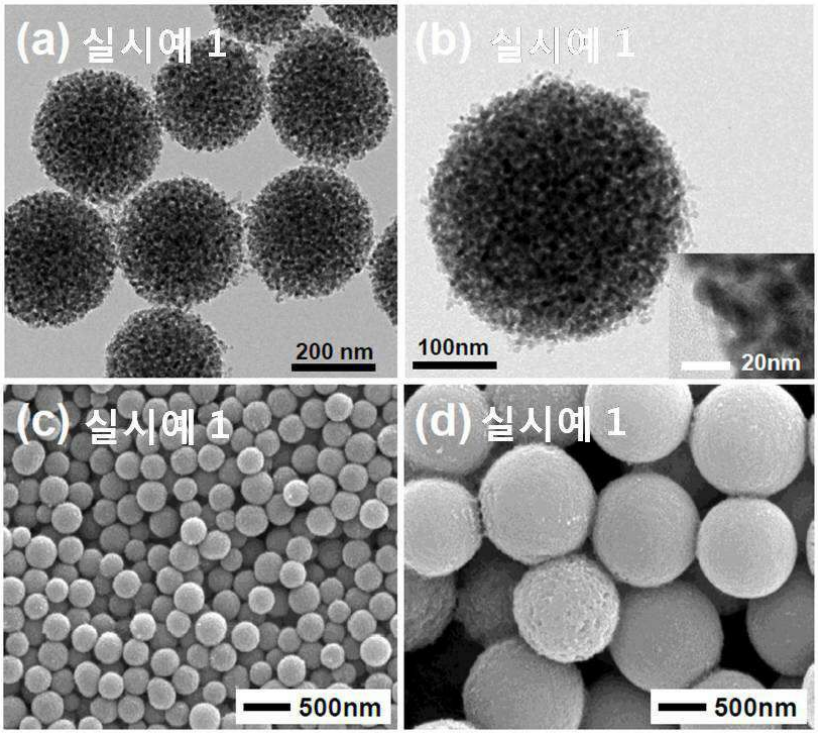
도면1


100
60
21
22
23
30
60
50
50
40
40
11
12
13

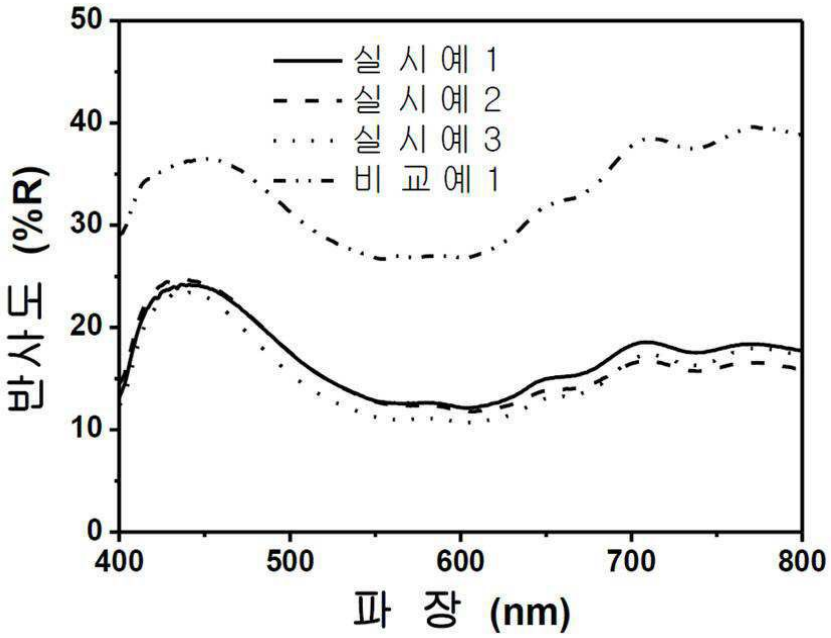
도면2


30
80
70
ion
70a
ion
70
12
P2
P1
11
12

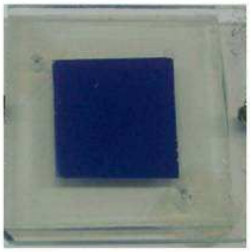
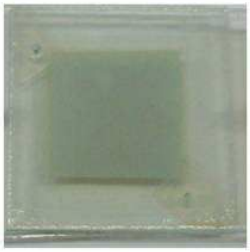
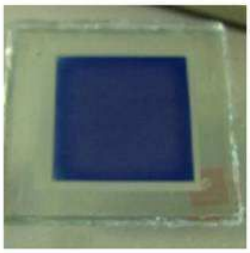
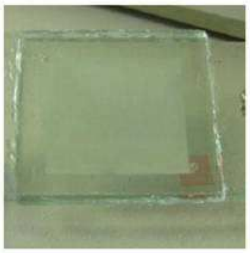
도면3


(a) 실시예 1
200 nm
(b) 실시예 1
100nm
20nm
(c) 실시예 1
500nm
(d) 실시예 1
500nm

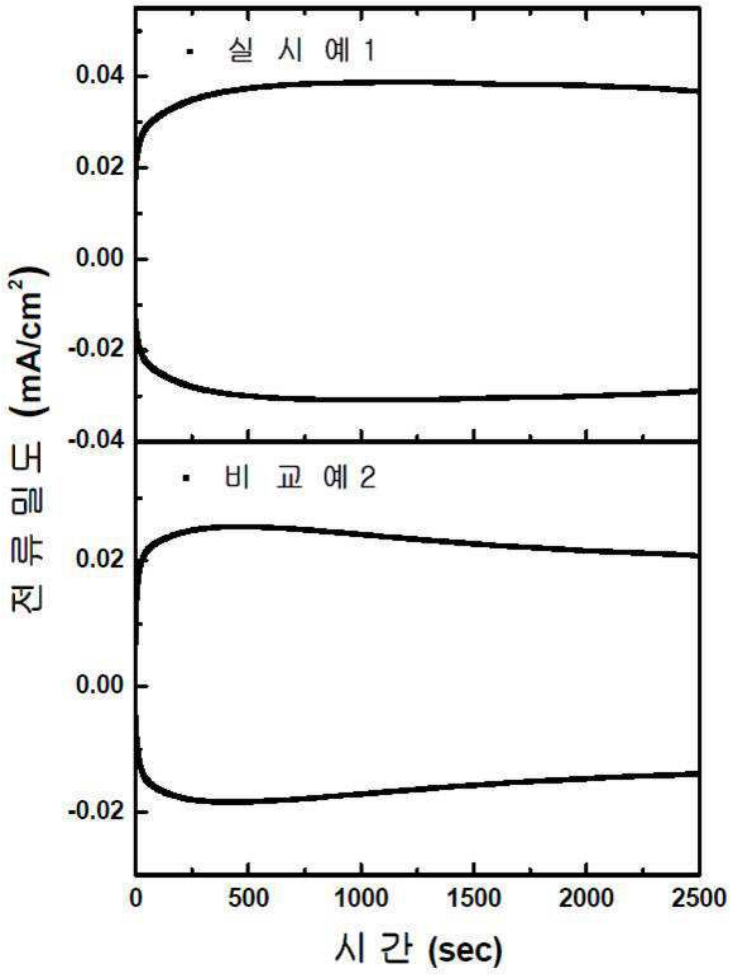
도면4


실 시 예 1
실 시 예 2
실 시 예 3
비 교 예 1
반사도 (%R)
파 장 (nm)
0
10
20
30
40
50
400
500
600
700
800

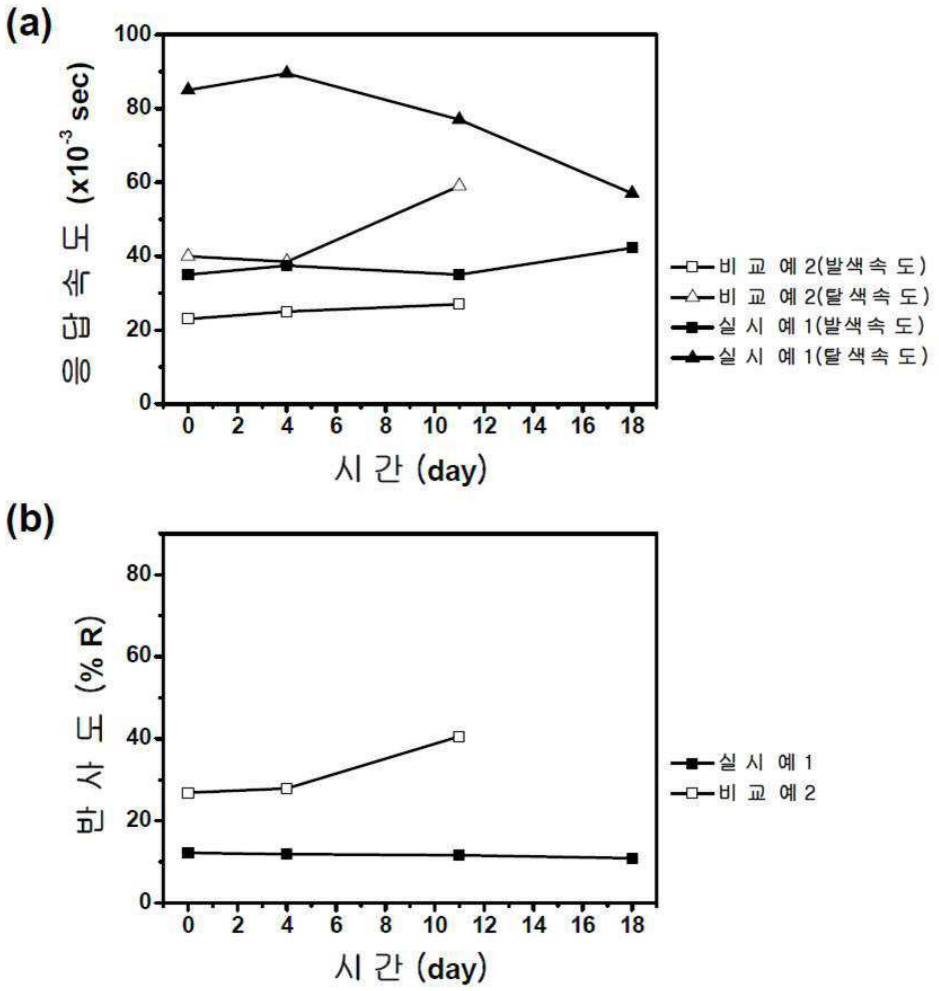
도면5

	발색상태	탈색상태
실시예 1		
비교예 1		

도면6


실 시 예 1
0.04
0.02
0.00
-0.02
-0.04
비 교 예 2
0.02
0.00
-0.02
0
500
1000
1500
2000
2500
전 류 밀 도 (mA/cm²)
시 간 (sec)

도면7


(a)
응답속도 (x10-3 sec)
100
80
60
40
20
0
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
시 간 (day)
비 교 예 2(발색속 도)
비 교 예 2(탈 색속 도)
실 시 예 1(발색속 도)
실 시 예 1(탈 색속 도)
(b)
반 사 도 (% R)
80
60
40
20
0
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
시 간 (day)
실 시 예 1
비 교 예 2