(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
G02F 1/15

(45) 공고일자 2006년01월27일
(11) 등록번호 10-0526640
(24) 등록일자 2005년10월31일

(21) 출원번호 10-1997-0010858
(22) 출원일자 1997년03월27일

(65) 공개번호 10-1997-0066698
(43) 공개일자 1997년10월13일

(30) 우선권주장 96 03799 1996년03월27일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 쌩-고벵 글래스 프랑스
프랑스, 에프-92400 꾸르브브와, 아비뉘 달자스 18

(72) 발명자 지롱 쟝-크리스토페
프랑스, 에프-75012 파리, 뤼 뜨라베시에레 36

(74) 대리인 정상구
이병호
신현문
이범래

심사관 : 퇴-이종주

(54) 전기화학장치

요약

본 발명은 적어도 하나의 기판(1, 7), 적어도 하나의 전기 전도층(2, 6), 이온들(특히, H^+, Li^+, Na^+, Ag^+, K^+와 같은 양이온들)을 가역적으로 주입할 수 있는 적어도 하나의 전기 화학 활성층(electrochemically active layer; 3, 5) 및 전해질(4)을 포함하는 전기 화학 장치에 관한 것이며, 상기 전해질(4)은 이온들을 가역적으로 주입할 수 있지만, 그 전체 산화도가 본질적으로 일정하게 유지되는 이온 전도성 물질로 만들어진 적어도 하나의 층(4b)을 포함하는 층 또는 다층 스택이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 하나의 일렉트로크로믹 글레이징(electrochromic glazing)의 제 1 실시예를 도시한 도면.

도 2는 본 발명에 따른 하나의 일렉트로크로믹 글레이징의 제 2 실시예를 도시한 도면.

도 3은 도 2에 따른 글레이징의 이중-글레이징을 도시한 도면.

도 4는 도 1에 따른 글레이징의 아이템의 반전지(a half-cell)의 볼타모그램(voltamogram).

도 5는 도 2에 따른 글레이징의 아이템에서 스위칭 동작 동안의 전류-밀도 곡선.

※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 ※

1, 7: 기판 2, 6: 전기 전도층

3, 5: 전기 화학 활성층 4: 전해질

9: 유리 기판 10: 전압 발생기

15: 가스-충전된 공동

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 이온들 및 전자들을 가역적으로 동시에 주입할 수 있는 적어도 하나의 전기 화학 활성층을 포함하는 전기 화학 장치들, 특히 일렉트로크로믹(electrochromic: 전기적 착색) 장치들의 분야에 관한 것이다. 이러한 전기 화학장치들은 그 광선 및/또는 에너지 투과 또는 그 광선 반사가 전류에 의해 변조될 수 있는 글레이징을 제조하는 데 특히 사용된다. 또한, 이들 전기 화학 장치는 배터리들과 같은 에너지 축적 소자 또는 가스 센서 또는 디스플레이 소자들을 제조하는 데 사용될 수 있다.

일렉트로크로믹 시스템의 특정 예에 따르면, 이 시스템은 양이온들 및 전자들을 가역적으로 및 동시에 주입할 수 있고, 주입된 상태 및 방출된 상태에 대응하는 그 산화 상태들이 독특한 색채를 띠고, 이들 상태들 중 하나가 일반적으로 투명한 물질층을 공지된 방식으로 포함하는 것임을 상기시킨다. 주입 또는 방출 반응은 적절한 전자 소스에 의해, 특히 적절한 전위차를 인가함으로써 제어된다. 일반적으로 텅스텐 산화물에 기초하는 일렉트로크로믹 물질은 투명한 전기 전도층과 같은 전자 소스 및 이온 전도성 전해질과 같은 양이온 소스와 접촉해야 한다.

더욱이, 적어도 100회의 스위칭 동작들을 보장하기 위해, 반대 전극(counterelectrode)은 일렉트로크로믹 물질층과 연관되어야 하고, 이러한 반대 전극은 또한 일렉트로크로믹 물질층에 관하여 대칭적으로 양이온들을 가역적으로 주입할 수도 있으므로, 거시적으로 전해질은 단순한 양이온 매질로서 출현하는 것으로 공지되어 있다.

반대 전극은 색이 분명치 않은 층, 또는 일렉트로크로믹층이 탈색된 상태일 때 적어도 투명한 층으로 구성되어야 한다. 텅스텐 산화물은 음극 일렉트로크로믹 물질이기 때문에, 즉 그 착색된 상태는 가장 환원된 상태에 대응하기 때문에, 니켈 산화물 또는 이리듐 산화물과 같은 양극 일렉트로크로믹 물질이 일반적으로 반대 전극으로 사용된다. 문제의 산화 상태들에서 광학적으로 중성인 물질, 예를 들면 세륨 산화물 또는 전기 전도성 중합체들(폴리아닐린 등) 또는 프러시안 블루와 같은 유기 물질들을 사용하는 것 역시 제안되어 있다.

이러한 시스템은 예를 들면 유럽 특허 제EP-0,338,876호, 제EP-0,408,427호, 제EP-0,575,207호 및 제EP-0,628,849호에 기재되어 있다.

현재, 이들 시스템들은 이들이 사용하는 전해질 타입: 즉,

● 중합체 또는 겔 형태로서, 예를 들면 유럽 특허들 제EP-0,253,713호 및 제EP-0,670,346호에 기재된 것들과 같은 양성자 전도를 나타내는 중합체 또는 유럽 특허들 제EP-0,382,623호, 제EP-0,518,754호 또는 제EP-0,532,408호에 기재된 것들과 같은 리튬 이온들의 전도를 나타내는 중합체인 전해질, 또는

● 이온 전도성이지만 전자 절연성의 무기층인 전해질(이하, "전부-고체(all-solid)" 일렉트로크로믹 시스템들이라 함)의 타입에 따라 2개의 범주로 그룹화될 수 있다.

이들 전기 화학 장치들 모두는 특정한 경우의 일렉트로크로믹 시스템들에서 이온 주입/방출 현상 및 그에 따른 착색/탈색 현상의 만족스러운 가역성을 허용한다. 그러나, 이러한 가역 특성은 특히 자외선 또는 열에 장기간 노출되기 때문에(예를 들면 온도가 80℃에 도달할 때) 또는 하나의 착색 상태로부터 다른 상태로의 많은 스위칭 동작 때문에 시간이 경과함에 따라 저하되는 경향이 있다.

이러한 문제점은 상기 특허 제EP-0,628,849호에서 이미 연구되었다. 이 특허는 전해질과 반대 전극 사이에 가역적으로 주입/방출하는 것이 바람직한 이온들에 대해 투과성인 소위 "장벽층(barrier layer)"이라 칭하는 층을 삽입시키는 것으로 이루어진 제 1 해결책을 제안하고 있으며, 전해질과 접촉 중에 반대 전극의 비가역적 환원 또는 사실상 그 분해를 지연시킴으로써 이 시스템의 저하가 제한될 것이다.

그러나, 이러한 해결책에는 한계가 있다. 그 이유는 주로 제조 방법에 기인하는 그 본질상 전기 화학 활성층들의 증착의 기초가 되는 전기 전도층들과, 주로 그 현저한 거칠음(roughness) 때문이며, 이러한 장벽층은 그 위에 속한 반대 전극을 보호하는 역할을 효과적으로 충족시키기 위해 비교적 두꺼워야 하는 것으로 밝혀졌다. 현재, 두꺼운 장벽층의 결점은 시스템 전체 또는 시스템의 일부의 기능성의 부분적 상실 또는 심지어 완전한 상실에 있으며, 즉 한쪽 또는 양쪽의 전기 화학 활성층들에서 가역적 이온 주입/방출 반응들을 감속시키거나 또는 심지어 억제시킨다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기 언급된 결점 없이 이온들을 가역적으로 주입할 수 있는 다층 전기 화학 시스템들, 특히 일렉트로크로믹 시스템들의 내구성을 증가시키기 위한 수단을 찾는 것이다. 둘째, 본 발명의 목적은 이러한 시스템들의 제조 공정을 단순화시키는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 주제는 적어도 하나의 기판, 적어도 하나의 전기 전도층, 이온들(특히 H^+, Li^+ Na^+, Ag^+, K^+와 같은 양이온들 또는 OH^- 타입의 음이온들)을 가역적으로 주입할 수 있는 적어도 하나의 전기 화학 활성층 및 전해질을 포함하는 전기 화학 장치이다. 본 발명에 따르면, 이러한 전해질은 이온들을 가역적으로 주입할 수 있지만 그 전체 산화도가 본질적으로 일정하게 유지되는 이온 전도성 물질로 만들어진 적어도 하나의 층을 포함하는 층 또는 다층 스택이고, 이 층은 명세서의 나머지 부분에서 간략히 하기 위해 용어 "층 A"로 나타낸다.

본 발명의 문맥에서, 이러한 층 A에 관하여 "이온들을 가역적으로 주입할 수 있는 물질"이라는 용어는 전기 화학적 주입을 나타내는 임의의 물질 또는 이들 물질들의 조합뿐만 아니라, 화학 종들(species)이 정전 효과로 인해 상기 물질 또는 상기 물질들의 표면상에 남아 있는 소위 "초용량성(supercapacitive)" 물질들이라 칭하는 임의의 물질 또는 물질들의 조합을 의미하는 것으로 이해해야 할 것이다.

역시 본 발명의 문맥에서, "전체 산화도(overall degree of oxidation)"라는 용어는 층 A를 구성하는 물질 또는 이들 물질들 전부의 산화도를 의미하고, 이러한 산화도는 표면 효과들 및 부피 효과들 모두를 포함하는 것으로 이해된다.

놀랍게도, 본 발명자들은 이온 주입 물질을 전기 화학 활성층 또는 층들(일부는 이미 공지되어 있음)을 형성하는 것뿐만 아니라, 시스템의 전해질의 전부 또는 일부를 형성하는 것으로 재분류하였다. 전해질로서 이러한 물질을 사용함으로써 그 통상적인 주요 기능에서 벗어나지 않고 동등하며: 즉, 주어진 주입 상태에서 이 물질을 냉동시킴으로써, 이온들 및 전자들을 가역적으로 및 동시에 주입하는 그 능력을 "억제하는(inhibiting)"하여, 이온 전도/투과 특성들만이 사용되며, 이것은 전해질의 이러한 역할을 매우 만족스럽게 이행하는 것으로 드러났다. 더욱이, 실시예로서 이후에 상세히 기재하는 바와 같이, 전해질로서 이러한 물질을 선택함으로써 전기 화학 장치의 내구성/수명을 현저하게 증가시킬 수 있는 많은 가능성들을 제공한다. 이들 물질은 전기 화학 활성층들, 특히 반대 전극으로서 작용하는 전기 화학 활성층들이 더 이상 비가역적 화학 반응 형태의 퇴보하거나 또는 설상가상으로, 분해에 노출되지 않는 구성을 갖게 한다.

그러나, 이러한 층 A의 물질이 가역적으로 이온 주입되는 것을 방지하기 위하여, 그 전체 산화도는 변함없이 유지할 필요가 있다. 이를 위해, 본 발명은 대안으로서 취급될 수 있거나 또는 조합될 수 있는 두 가지 비제한적인 실시예를 제안한다.

제 1 실시예에 따르면, 층 A는 전기 화학 장치의 적어도 하나의 전자 소스들로부터, 특히 적어도 하나의 전기 절연 물질층을 삽입시킴으로써 전기적으로 절연된다(여기서, "전자 소스(electron source)"은 전기 화학 활성층 또는 전기 전도층을

의미한다). 바람직하게는, 전기 절연 물질의 이들 층들은 이온 전도성/이온-투과성인 것으로 선택된다. 결과적으로, 이들 물질은 층 A와 동일한 방식으로 전해질의 일부를 형성할 수 있고, 이 경우에 전해질은 다층 스택의 형태이다. 이어서, 이들 물질은 층 A의 적어도 하나의 면들과 직접적으로 접촉하도록 배치되는 것이 유리하다.

제 2 실시예에 따르면, 층 A의 전체 산화도는 전기 화학 장치의 전기 전도층들의 단자들에 전원을 적응시킴으로써 일정하게 유지된다: 이를 구성하는 물질의 이온 주입 정도의 변동을 유발할 수 있는 전위들의 범위에서 벗어난 값들로 층 A의 전위를 유지하기 위해, 요구되는 모든 것은 전원을 조정한다. 이러한 물질의 특성 및 전기 화학 활성층 또는 층들의 물질의 특성을 적절한 방식으로 선택하여 유지함으로써 이러한 전위들의 범위는 시스템을 작동시키는 전위들의 범위와 상이하고, 즉 전기 화학 활성층들에 의해 가역적으로 주입/방출시키는 전위들의 범위와 상이하다.

상기 실시예에 따른 구성의 예는 전기 전도층, 양이온들을 가역적으로 주입할 수 있는 전기 화학 활성층, 특히 음극 일렉트로크로믹 물질로 만들어진 층, 층 A를 포함하는 전해질, 선택적으로 전자 절연성이지만 양이온들을 통과시키는 적어도 하나의 층, 양이온들을 가역적으로 주입할 수 있는 제 2 전기 화학 활성층, 특히 양극 일렉트로크로믹 물질층, 및 마지막으로 전기 전도층을 연속적으로 포함하는 전기 화학 장치로써 제공된다.

층 A를 형성하기 위해 선택된 물질의 유형은 일렉트로크로믹 특성을 나타내는 물질인 것이 유리하고, 이러한 유형의 물질은 전기 화학 장치의 전기 화학 활성층을 형성하도록 선택될 수도 있다. 층 A에 관하여, 탈색된 상태로 구성된 일렉트로크로믹 물질을 차단시키는 것이 바람직하고, 즉, 이러한 방식으로, 그 착색은 전기 화학 활성층의 일렉트로크로믹 물질의 다양한 착색을 간섭하지 않는다. 그러나, 이를 착색의 주어진 중간 상태에서 냉동시키는 것을 선택할 수도 있다.

층 A를 구성하는 물질이 양호한 이온 전도체가 되기 위해서는, 전기 화학 장치가 양성자 이온들 H^+를 가역적으로 주입함으로써 작동하는 경우에 수화되거나 또는 수화되지 않은 금속 산화물 또는 금속 산화물의 혼합물 형태로 선택되는 것이 유리할 수 있다. 이들 물질은 선택적으로 수화된 텅스텐 산화물 $WO_3 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 니오븀 산화물 $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 주석 산화물 $SnO_2 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 창연 산화물 $Bi_2O3 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 티탄 산화물 $TiO_2 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 바나듐 산화물 $V_2O_5 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 니켈산화물 $NiO_xH_y \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 몰리브덴 산화물 $MoO_3 \cdot nH_2O$를 포함하는 군(여기서, 모든 산화물에 대해 $n \geq 0$)으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이러한 산화물 또는 산화물들의 혼합물은 특히 산화물을 현저하게 수화시키는 것이 바람직한 경우에 주요 금속 산화물과 상이한 티탄, 탄탈 또는 레늄 등의 첨가 금속을 포함할 수도 있고: 즉, 이들 3가지 금속은 문제의 산화물 또는 산화물들의 혼합물의 수화를 촉진시키는 경향이 있고, 수화는 종종 만족할만한 양성자 전도를 보장하는데 유리하다. 이러한 수화를 촉진시키기 위해, Na, Li 또는 K 타입의 알칼리 금속이 첨가제로서 첨가될 수도 있다.

다른 한편, 전기 화학 장치가 리튬 이온들 Li^+을 가역적으로 주입함으로써 작동하는 경우, 층 A의 물질은 동일한 시점에 리튬 이온들을 통과시켜야 한다. 그에 따라, 이 물질은 리튬화될 수 있거나 또는 리튬화될 수 없는 금속 산화물 또는 금속 산화물들의 혼합물에 기초하여 선택되고, 이 물질은 니켈 산화물 NiO_x, 리튬화된 니켈 산화물 Li_yNiO_x, 티탄 및 세륨 산화물의 혼합물 $CeTiO_x$, 텅스텐 산화물 WO_3, 니오븀 산화물 Nb_2O_5, 바나듐 산화물 V_2O_5, 및 리튬화된 바나듐 산화물 $Li_xV_2O_5$를 포함하는 군으로부터 특히 선택되는 것이 유리할 수 있다.

전기 절연 물질의 선택에 있어서, 이 물질은 산화물 또는 산화물들의 혼합물에 기초하는 것이 유리할 수 있다. 이 물질은 예를 들면 주기율표의 VB족 금속의 산화물, 특히 탄탈 산화물뿐만 아니라, 안티몬 산화물 Sb_2O_5, 지르코늄 산화물 ZrO_2, 티탄 산화물 TiO_2, 실리콘 산화물 SiO_2, 크롬 산화물 CrO_3, 및 게르마늄 산화물 GeO_3을 포함하는 군에 속하는 산화물로부터 선택된다. 이 물질은 예를 들면 $ZnO(H_3PO_4)_2 \cdot nH_2O$의 형태 또는 상기 물질들 중 하나의 수화된 형태의 혼합된 탄탈 및 티탄 산화물, 아연 산화물일 수 있고, 후자의 수화된 산화물은 양성자들을 가역적으로 주입함으로써 작동하는 장치에 대해 특히 적합하다.

또한, 이들 물질은 이들의 수화를 촉진시키는 첨가제를 함유할 수 있으므로, 이들의 수화도를 증가시킬 수 있다. 층의 중량에 대해 단지 몇 퍼센트를 나타내는 것이 바람직한 이들 첨가제로는 특히 W, Re 등의 금속 또는 Li, Na, 또는 K 타입의 알칼리 금속을 들 수 있다.

하기 화합물 또는 이들 화합물들의 혼합물: 즉, CeF_3, 헥사우라닐포스페이트 HUP, MgF_2, CaF_2, SiO_x, LiF, Na_3AlF_6에 기초하거나 또는 Li_3N, $LiTaO_3$, $LiAlF_4$, Li_3PO_4, $LiPO_2$, LiN, $LiNbO_3$, MgF_2POLi 또는 Li_2WO_4에 기초하는 전기 절연 물질

의 층들을 선택할 수도 있으며, 일련의 후자 물질은 리튬 이온들 Li^+을 가역적으로 주입함으로써 장치를 작동시키는 것이 더욱 적절하다. 이 전기 화학 장치가 특히 리튬 이온들을 주입함으로써 또는 양성자들을 주입함으로써 작동하는지 간에, 사실상 전자 절연층이 이온들을 주입하는 주요 능력을 봉쇄함으로써 및 이들 층의 전위를 조절함으로써 전자 절연성이 되는 물질(따라서 이 물질은 텅스텐 산화물에 기초하는 물질일 수 있음)을 포함하도록 전자 절연층을 선택할 수도 있다.

시스템이 Li^+ 또는 H^+ 이온들을 주입함으로써 작동하는지 간에, 층 A를 형성하기 위한 상기 물질뿐만 아니라 전기 절연 물질을 형성하기 위한 전술한 물질은 추가로 적어도 부분적으로 질화되거나 인산염화될 수 있음을 인식해야 한다. 이들 층이 스퍼터링에 의해 증착될 때, 이 스퍼터링은 각각 특정량의 N_2 및 PH_3 또는 각각 하나의 질소 원자 및 인 원자를 함유하는 임의의 분자의 존재하의 반응성 스퍼터링을 포함할 수 있다.

적어도 층 A를 포함하는 본 발명의 다층 전해질은 적어도 하나의 다른 이온 전도성 물질층을 포함하는 것이 유리할 수도 있다. 이 전해질은 양성자들을 가역적으로 주입하는 경우에 황산 또는 인산이 첨가된 물 등의 수성 액체층 또는 리튬 이온들을 가역적으로 주입하는 경우에 리튬염을 함유하는 프로필렌 탄산염 등의 무수 액체층일 수 있다. 이 전해질은 겔 또는 중합체의 층, 특히 고체-용액 타입의 폴리옥시에틸렌/인산 POE/H_3PO_4의 양성자 전도성 중합체(이 경우, 이 중합체는 전자 절연체를 형성할 수도 있음) 또는 대안으로 두 개의 유형의 융합된(grafted) 트리알콕시실란을 포함하는 3개의 전구체들 및 적어도 하나의 요소 족(urea group)을 갖는 가소제의 공중합에 의해 얻어진 중합체에 기초하는 층일 수도 있다. 리튬 이온들을 전도시킬 수 있는 중합체로서, 폴리아크릴산의 부분 중화에 의해 얻은 이오노머(ionomer) 또는 분기된 폴리에틸렌이민 및 리튬염에 기초하는 중합체를 선택할 수 있다. 이러한 중합체성 생성물의 특성 및 그 합성에 대해 보다 상세히 설명하기 위해, 본 출원의 서두에 언급한 특허를 참조하는 것이 유리할 것이다.

본 발명에 따르면, 상기한 많은 전해질 다층을 중첩하는 것을 직시하고, 특히 스플릿 배열(split arrangement)을 직시하는 것이 유리할 것이다: 즉, 그럼으로써 이 시스템에서 나타나는 표면 단락 회로의 위험을 감소시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 시스템은 $(NiO_xH_y{\cdot}nH_2O/WO_3{\cdot}nH_2O)_p$ 또는 $(Ta_2O_5{\cdot}nH_2O/WO_3{\cdot}nH_2O)_p$ 타입(여기서, $p \geq 2$)의 "전부-고체" 스플릿 전해질 다층을 포함할 수 있다.

본 발명자들은 현재 이 장치의 전기 화학 활성층들의 특성에 이르게 되었다. 상기한 바와 같이, 이들 층들은 일렉트로크로믹 특성을 나타내고, 반대 전극으로서 작용하는 음극 일렉트로크로믹 물질층 및 양극 일렉트로크로믹 물질층으로 2개가 되도록 선택되는 것이 바람직하다.

음극 일렉트로크로믹 물질층을 형성하기 위해, 텅스텐 산화물 WO_3, 몰리브덴 산화물 MoO_3, 바나듐 산화물 V_2O_5, 니오븀 산화물 Nb_2O_5, 티탄 산화물 TiO_2, 도성 합금 물질(특히, 세라믹 매트릭스 내의 WO_3/Au 또는 WO_3/Ag 등의 금속 입자 형태의 금속과 세라믹 물질의 조합물), 텅스텐 및 레늄 산화물의 혼합물 WO_3/ReO_3, 인텅스텐산을 포함하는 군으로부터 이 물질 또는 이 물질들의 혼합물을 선택할 수 있다. 이들 물질은 특히 양성자들 및 리튬 이온들을 가역적으로 주입하는 경우에 특히 적절하다. 메탈로프탈로시아닌 또는 전이 금속 또는 희토류 금속의 메탈로디벤조프탈로시아닌에 기초하는 물질을 선택할 수도 있다.

양성자들을 가역적으로 주입함으로써 전기 화학 장치가 작동하는 경우, 선택적으로 수화된 형태의 동일한 물질들을 사용할 수 있다.

양극 일렉트로크로믹 물질층을 형성하기 위해, 화학식 $M_xA_yU_z$(여기서, M은 전이 금속이고, A는 가역적 주입에 사용된 이온, 예를 들면 알칼리 금속 또는 양성자이며, U는 산소, 황, 셀레늄 Se 등의 칼코겐화물임)를 만족시키는 물질을 선택할 수 있다.

특히, 양성자 이온들 H^+를 가역적으로 주입하는 경우에 이 물질은 $LiNiO_x$, IrO_xH_y, $IrO_xH_yN_z$, NiO_x, NiO_xH_y, $NiO_xH_yN_z$, RhO_x, CoO_x, CrO_x 및 MnO_x를 포함하는 군에 속하는 화합물 또는 화합물들의 혼합물일 수 있다. 특히, 금속이 이트륨 또는 란탄인 경우에 희토류 금속, 란탄족 및 전이 금속의 수화물 M_xH_y를 선택할 수도 있다. 리튬 이온들 Li^+를 가역적으로 주입하는 경우에 $LiNiO_x$, $LiMn_2O_4$, IrO_x, Li_xIrO_y, NiO_x, CeO_x, TiO_x, $CeO_x{\cdot}TiO_x$, RhO_x, CoO_x, CrO_x, MnO_x, VO_x, Li_x, CoO_y, $LiCrO_y$, Li_xVO_y, ReO_x, RhO_x, PtO_x, FeO_x, OsO_y, CuO_x, PrO_x를 포함하는 군에 속하는 화합물(이들 화합물은 모두 리튬화된 형태임) 또는 화합물들의 혼합물을 선택하는 것이 바람직하다. 양성자들 또는 리튬 이온들을 주입하는 경우

에, 특히 $M[M'(CN)_6]$ 형태의 헥사시아노메탈레이트(여기서, M 및 M'는 전이 금속 및/또는 희토류 금속의 족에 속함)에 기초하는 물질을 선택할 수도 있다. 하기 M/M' "쌍들(pairs)"이 특히 자주 사용된다: Fe/Fe(프러시안 블루라는 명칭으로도 공지된 화합물), Fe/Ru, Cu/Ru, Fe/Cr, Fe/Os, Cu/Os, Cr/Fe, Fe/Rn, 또는 하기 "쌍" Ce/Fe, Pr/Fe, Nd/Fe, Sm/Fe, Eu/Fe, Gd/Fe, Tb/Fe, Dy/Fe, Ho/Fe, Er/Fe, Tm/Fe, Yb/Fe 및 Lu/Fe.

이들 물질이 음극 일렉트로크로믹 물질이든지 또는 양극 일렉트로크로믹 물질이든지 간에, 이들 물질은 추가로 적어도 부분적으로 질화될 수 있다. 음극 일렉트로크로믹 물질로서, WO_xN_y가 언급될 수 있다.

전기 화학 장치의 전기 전도층의 특성에 관하여 두 개의 변수가 있을 수 있다: 즉, 불소-도핑된 주석 산화물 $F:SnO_2$ 또는 주석-도핑된 인듐 산화물 ITO 등의 도핑된 금속 산화물에 기초하는 물질을 사용할 수 있다. 예를 들면 금 Au, 은 Ag 또는 알루미늄 Al에 기초하는 금속 또는 금속 합금의 층을 사용할 수도 있다. 이 금속층은 그 핵심 생성을 촉진시키기 위해 Ni-Cr 합금 타입의 보다 얇은 금속층 상에 증착될 수 있다. 가장 빈번한 경우에, 이 장치는 2개의 전기 전도층을 갖는다. 이들 층들은 모두 금속층이거나 또는 모두 도핑된 산화물에 기초하는 것이거나, 또는 하나는 금속에 기초하고, 다른 하나는 도핑된 산화물에 기초할 수 있다. 특히 전기 화학 장치의 의도된 응용에 의해 선택이 주어질(dictated) 수 있다. 여러 개의 전기 전도층들을 중첩시킬 수도 있다. 더욱이, 소위 말하는 "전부-고체" 시스템의 경우에 특히 최종 전기 전도층(연속적으로 층들이 증착되는 기판으로부터 가장 먼 것)은 Au/Wo_3 또는 $NiCr/Au/WO_3$ 타입의 스택으로 제조될 수 있고, WO_3 타입의 중금속 산화물로 제조된 이 최종 층은 설치 전에 적어도 일시적으로 스택의 나머지를 보호하고, 보호성 왁스, 제 2 기판과의 어셈블리 등의 아래에 놓인다.

따라서, 이들 층들은 특히 전기 화학 장치가 전송 동작하는 경향이 있을 때 투명할 필요가 있고, 이 경우 얇은 산화물-기반층 또는 얇은 금속층을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 이 장치가 반사 동작하는 경향이 있을 수도 있으며, 이 경우 하나는 투명한 전기 전도층, 특히 산화물-기반층을 선택하는 것이 현명하고, 이 때 반사성인 다른 층은 장치를 부분적으로 또는 완전히 불투명하게 만들기에 충분한 두께를 갖도록 선택된 금속으로 제조되는 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 변형에 따르면, 다층 전해질은 이를 구성하는 모든 층들이 고체 물질층이 되도록 선택되는 것이 유리하다. 전기 화학 장치의 모든 층들은 사실상 고체 물질에 기초하는 것이 유리하다. 본 발명의 문맥에서, "고체 물질"은 고체의 기계적 보존성이 유지된 임의의 물질, 특히 임의의 본질적인 무기 또는 유기 물질 또는 임의의 하이브리드 물질, 즉, 유기-무기 전구체들로부터 졸-겔 증착에 의해 얻을 수 있는 물질 등의 부분적으로 무기 및 부분적으로 유기 물질인 것을 의미하는 것으로 이해된다. 이어서, 이러한 시스템 구성은 제조가 용이한 점에서 분명한 장점이 있는 "전부-고체" 구성이라 칭한다. 그 이유는 이 시스템이 중합체 형태의 전해질을 함유할 때, 고체의 기계적 보존성 유지하지 않기 때문에, 예를 들면 각각 전기 전도성 제 1 층으로 피복된 캐리어 기판 및 이어서 전기 화학 활성 제 2 층]으로 구성된 2개의 "반전지"를 사실상 병렬로 제조할 필요가 있고, 이어서, 이들 2개의 반전지는 이들 사이에 전해질을 삽입함으로써 조립된다. "전부-고체" 구성에 따르면, 시스템의 모든 층들은 하나에 이어 다른 하나가 단일 캐리어 기판 상에 증착될 수 있기 때문에 제조 공정이 단순화된다. 2개의 캐리어 기판을 더 이상 필요로 하지 않기 때문에, 이 전기 화학 장치는 보다 더 가벼워진다.

본 발명에 따르면, 전기 화학 장치의 모든 층들 또는 일부 층들은 스퍼터링, 선택적으로 자기장 및 반응성 스퍼터링에 의해, 또는 증발, 선택적으로 반응성 증발에 의해 또는 열분해 기술 또는 졸-겔 기술 등의 전구체의 분해와 연관된 기술에 의해 보조되는 스퍼터링을 포함하는 유형의 진공 기술을 사용하여 증착시킬 수 있다. 상기 "전부-고체" 구성을 참조하면, 스퍼터링에 의해 기판 상에 모든 층들을 증착시킬 수 있고, 이 기판은 적절히 조절된 분위기 및 적절한 타겟을 함유하는 진공 챔버를 통해 연속적으로 진행된다.

본 발명은 기재한 전기 화학 장치의 모든 용도, 그 중에도 특히 4가지 용도에 관한 것이다: 즉,

→ 제 1 용도는 일렉트로크로믹 글레이징에 관한 것이다. 이 경우, 글레이징이 가변 광선을 투과시키는 경향이 있을 때 전기 화학 장치의 기판 또는 기판들은 투명하고, 유리 또는 플라스틱으로 제조되는 것이 유리하다. 글레이징에 미러 기능을 부여하고, 가변 광선을 투과시키는 것이 바람직한 경우, 여러 가지 해결책이 가능하다: 즉, 기판 중 하나는 불투명하고 반사성인 것이 선택되거나(예를 들면 금속판), 또는 전기 화학 장치가 불투명한 반사성 소자와 조합되거나, 또는 전기 화학 장치의 전기 전도층 중 하나는 반사되기에 충분히 두꺼운 천연 금속이 선택된다.

특히, 하나 또는 2개의 투명 기판을 구비한 장치에 의해, 글레이징이 가변 광선을 투과시키는 경향이 있을 때, 이는 다중 글레이징으로서, 특히 다른 투명 기판과 함께 이중 글레이징으로서 및/또는 적층된 글레이징으로서 설치될 수 있다;

→ 제 2 용도는 예를 들면 전자 및/또는 데이터-처리 수단을 포함하는 임의의 장비 및 자율적인지 여부에 불문하고, 이들 수단의 본질을 이루는 에너지 축적 장치를 필요로 하는 장비에 사용될 수 있는 에너지 축적 소자, 특히 배터리에 관한 것이다;

→ 제 3 용도는 가스 센서에 관한 것이다;

→ 제 4 용도는 본 발명에 따른 여러 개의 일렉트로크로믹 시스템이 예를 들면 개별적으로 전기에 의해 제어되는 일렉트로크로믹 글레이징 "체커-보드들(chesuer-boards)"의 형태로 병치된 디스플레이 시스템에 관한 것이다. 따라서, 스크린, 정보 패널 또는 광고 패널을 형성할 수 있다.

제 1 용도를 참조하면, 일렉트로크로믹 글레이징은 건축물용 글레이징, 예를 들면 적층된 글레이징, 이중-글레이징 또는 패리에토다이내믹-글레이징 타입(parietodynamic window-glazing)의 다중 글레이징, 자동차용 또는 공업용 또는 대중 운송 차량용 창, 비행기용 창, 열차용 창, 백미러 및 기타 미러로서, 또는 카메라 대물 렌즈 등의 광학 소자로서, 또는 컴퓨터 또는 텔레비전 등의 장비의 디스플레이 스크린의 정면 또는 정면 상이나 근처에 배치되는 소자로서 사용되는 것이 유리하다.

본 발명의 바람직한 실시예는 다음 타입일 수 있다: 즉,

◇ 유리 기판을 다른 타입의 기판, 특히 플라스틱에 기초하는 것들로 대체될 수 있는, 유리/전기 전도층(들)/NiO_xH_y 또는 IrO_xH_y/[Ta_2O_5·nH_2O/WO_3·nH_2O/POE·H_3PO_4]/WO_3/유리, 다층 전해질;

◇ 앞의 것과 동일한 스택이지만, 3개-층의 전해질 다층을 순차적 전해질 다층으로 대체시키는, 기판/전기 전도층/WO_3/[Ta_2O_5·nH_2O 또는 Sb_2O_5·nH_2O/WO_3·nH_2O/Sb_2O_5·nH_2O 또는 Ta_2O_5·nH_2O]전기 전도층(들)/NiO_xH_y 또는 H_xIrO_y 또는 $NiIr_2O_xH_y$ 또는 $Ir_xSn_zO_xH_y$;

◇ $(NiO_xH_y·nH_2O/WO_3·nH_2O)_n$ (여기서, n≥1),

따라서, 반복되는 서열을 갖는 타입의 전해질 다층, 특히 스플릿 다층이 설명된다.

배터리로서 사용된 발명의 장치는 건설업 또는 자동차 공업, 또는 컴퓨터 또는 텔레비젼형 장치에 사용될 수 있다.

실제로, 본 발명에 따르면 전기 화학 시스템의 배터리로서 다양한 차이점과 양호한 적용을 가질 수 있으므로, 특히 매우 치밀한 "고체" 시스템이 사용되는 경우에, 고체, 평면, 오염되지 않고(납 또는 칼륨 또는 산 용액) 및 방전 배터리를 형성 가능하다. 부분적으로 얇은 배터리가 요구되면, 본 발명의 "고체" 시스템을 사용할 수 있고, 기능적인 층을 보호하는 기판은 폴리에틸렌 테레팔레이트 PET와 같은 박막 가요성 플라스틱으로 된 기판이다. 다음 형태의 개략적인 시스템 구조를 적용시킬 수 있다.

◇ 플라스틱 기판 (PET)/ 금속층/ 전기 화학 활성층/ 다층 전해질/ 전기 화학 활성층/ 금속층/ 보호성 물질.

상기 구조에서, 상기 배터리는 자동차에, 예를 들면 포개어진 층의 형태 또는 코일 형태로 양호하게 적용될 수 있다. 이것들은 또한 스마트 카드에도 사용될 수 있으며, 이 경우 카드의 전자 소자에는 활성 기능이 주어질 수 있다(이는 카드의 두께에 포함될 수 있다).

상기 신규 배터리는 자체-전원식 라벨들, "지능형(intelligent)" 패키지, 박막 워치, 특정의 자체-전원식 전자 장치, 생물학적 이식체, 에너지를 저장하는 광전지형 태양 전기와 결합된 배터리, 모든 가정용 전기 기구들에 적용된다.

배터리의 응용들 내에서, 그것은 배터리에 의해 전달된 전압값을 증가시키기를 원하는 경우에 주지될 수 있고, 그들 중 적어도 2개를 직렬로 놓는 구성을 가능하게 할 수 있고, 제 1 시스템의 최종 전기 전도층은 전기 전도 및 이온 장벽인 층, 특히, Ag, Au 및/또는 NiCr 합금 타입의 금속층(또는 다층)으로서 제 1 전기 전도층과 합병될 수 있다. 당연히, 동일한 원리에 기초하여, n개의 시스템(여기서, n > 2)의 직렬 배열들이 제공될 수 있다.

다음 유형: 즉,

◇ 기판/F:SnO_2/[WO_3/Ta_3O_5·nH_2O 또는 Sb_2O_5·nH_2O/WO_3·nH_2O/IrO_x/NiCr]$_n$/기판의 스택을 가질 수 있다

(이 부분 및 명세서 전반에서, F:SnO_2 타입의 전기 전도층들은 ITO 타입의 다른 도핑된 금속 산화물층에 의해 또는 Ag, Au, NiCr 타입의 금속층에 의해 대체될 수 있음을 이해해야 한다).

본 발명에 대한 보다 상세한 설명 및 장점은 첨부된 도면을 참조한 하기 설명에 주어질 것이다.

발명의 구성 및 작용

모든 도면은 매우 개략적인 것이며, 이해를 돕기 위해 도시한 여러 가지 소자들 사이의 비율은 고려하지 않는다.

비제한적인 실시예는 4 mm 두께의 투명한 소다-석회 실리카 유리 기판을 사용하고, 양성자들 H^+를 가역적으로 주입하는 것을 나타내는 임의의 일렉트로크로믹 글레이징에 관한 것이다. 이들 기판을 피복하는 모든 금속-기반층들은 대응하는 금속 타겟을 사용하는 불활성 분위기(Ar)에서 자기장-원조 스퍼터링에 의해 얻어진다. 모든 산화물-기반층들은 산소 및 선택적으로 수소 및/또는 수증기를 함유하는 반응성 분위기에서 및 수화된 형태로 얻어진 산화물의 경우를 제외하고는 금속 타겟을 사용하는 이러한 기술에 의해 얻어진다. F:SnO_2 등의 불소 첨가된 산화물에 기초하는 모든 층들은 산소 및 불소-함유 가스를 함유하는 반응성 분위기에서 스퍼터링에 의해, 고체 상의 열분해에 의해 또는 유기 금속 화합물 타입의 전구체를 사용하는 화학적 증착에 의해 공지된 방식으로 증착된다. 중합체층들은 주조에 의해 얻어진다. 본 발명이 이들 유형의 증착 기술에만 제한되지 않고, 임의의 다른 기술이 유리하게 사용될 수 있음은 말할 것도 없다. 따라서, 산화물-기반층들은 열 분해 또는 졸-겔에 의해 증착될 수도 있다.

이들 실시예에서, 글레이징을 위한 전원에 대한 상세한 설명은 주어지지 않을 것이다. 여기서, 전원은 도 1 및 도 2에 참조번호 10으로 나타낸 전압 발생기를 사용하여 공급한다. 이 전원은 전류발생기를 사용하여 공급할 수도 있다. 전원을 공급하는 여러 가지 방법, 전선의 구성 또는 여러 가지 제어 시스템을 보다 상세히 설명하기 위해, 유럽 특허 제EP-0,408,427호, 동 제EP-0,475,847호, 동 제EP-0,568,457호, 동 제EP-0584,003호 및 동 제EP-0,683,419호를 참조하는 것이 유리할 것이다.

실시예 1은 전해질이 중합체를 함유하는 하나의 일렉트로크로믹 글레이징에 관한 것이며, 다른 실시예들은 "전부-고체" 일렉트로크로믹 글레이징에 관한 것이다.

실시예 1

실시예 1은 도 1에 나타낸 글레이징에 대응한다. 이 글레이징은 제 1 유리 기판(1)과, 이어서 하기의 것들을 연속적으로 포함한다:

→ 300nm 두께의 F:SnO_2의 제 1 전기 전도층(2);

→ 185nm 두께의 수화된 니켈 산화물 NiO_xH_y로 제조된 양극 일렉트로크로믹 물질의 제 1 층(이 층은 수화된 이리듐 산화물층으로 대체될 수 있음);

→ 100nm 두께의 수화된 탄탈 산화물 $Ta_2O_5H_x$의 제 1 층(4a), 200nm 두께의 수화된 텅스텐 산화물 WO_3H_x의 제 2 층(4b) 및 100 μ 두께의 폴리옥시에틸렌/인산 POE/H_3PO_4 고체 용액의 제 3 층(4c)으로 분할되는 전해질(4);

→ 350nm 두께의 텅스텐 산화물에 기초하는 음극 일렉트로크로믹 물질의 제 2 층(5);

→ 300nm 두께의 F:SnO_2의 제 2 층 및 이어서 제 2 유리 기판(7).

2개의 전기 전도층(2, 6)의 반대쪽 단부에 위치하는 스트립 형태의 전선(11, 12)은 전압 발생기(10)에 전기적으로 접속되었다.

본 발명에 따르면, 양성자 전도성이 되도록 수화된 음극 일렉트로크로믹 물질로 만들어진 층(4b)을 함유하고, 그 주입 상태가 양성자 전도성 및 전자 절연성인 2개의 층(4a, 4b) 사이에 그것을 놓음으로써 봉쇄되는 3개 층의 전해질의 예가 제공된다. 따라서, 층(4b)의 산화도는 이 층이 시스템의 2개의 전기 전도층(2, 6)으로부터 전기적으로 단속되기 때문에 일정하게 유지된다.

POE/H_3PO_4 중합체층(4c) 만을 함유하는 전해질에 비해, 본 발명의 3개 층의 전해질은 시스템의 "활성" 일렉트로크로믹 물질의 보존성, 특히, 반대 전극이라 지칭되는 양극 일렉트로크로믹 물질(3) 층의 보존성 및 내구성을 보유할 수 있게 한다.

이와 같이 개선된 내구성을 정량화하기 위해, 하기 시험이 수행되었다: 즉, 실시예 1에 따라 "반전지"를 제조하고, 즉, 하기 스택을 제조하였다:

유리(1)/F:SnO_2(2)/NiO_xH_y(3)/$Ta_2O_5{\cdot}H_x$(4a)/$WO_3{\cdot}H_x$(4b)

병행하여, 비교를 위해 하기 스택을 제조하였다:

유리(1)/F:SnO_2(2)/NiO_xH_y(3)

이어서, 포화된 칼로멜 전극(calomel electrode)을 기준으로 이들 2개의 반전지를 0.25 M의 농도로 H_3PO_4를 함유하는 수용액 중에서 -1,4 내지 +0 볼트로 순환시켰다.

도 4의 볼타모그램은 실시예 1에 따른 반전지의 전기적 작용에 대응한다: 이는 후자가 정확하게 동작함을 나타낸다. 하기 표2는 사이클 수(No.), 반전지에 의해 mC/cm_2로 주입된 전하의 양 Q_{inj}, 및 방출된 전하의 양 Q_{ej}의 함수로서 대조한다:

사이클 수 Q_{ej} Q_{inj}

2 9.0 -8.9

10 9.7 -9.6

12 9.6 -9.5

20 95 -9.4

수행된 사이클 수에 상관없이, 사이클 당 주입 또는 방출된 양은 실질적으로 일정하고, 이는 하나의 산화 상태를 다른 상태로 전환시키는 양극 일렉트로크로믹 물질의 양호한 재생성을 제공하는 것을 분명히 나타낸다. 따라서, 이 물질은 그 보존성을 강산 매체에서 유지하고, $Ta_2O_5{\cdot}nH_2O/WO_3{\cdot}nH_2O$ 전해질 "부분"은 이를 효과적으로 보호하는 것을 나타낸다.

더욱이, 반전지가 포화된 칼로멜 전극에 관하여 -0.4V의 전위일 때, 이 반전지는 탈색된 상태로 남게 된다. 그렇다면, 이는 텅스텐 산화물 등의 일렉트로크로믹 물질이 강한 청색으로 되는 값이다. 따라서, 이것이 여전히 투명한 경우, $Ta_2O_5{\cdot}nH_2O$ 층은 만족할 만한 방식으로 이를 전자 절연시키고, 탈색된 상태로 봉쇄시킴을 의미한다.

다른 한편, 비교하기 위해 제조된 반전지가 0.25 M H_3PO_4 수용액에 침지(immerse)되는 경우, 이 반전지는 수화된 WO_3 및 Ta_2O_5 층이 결여된 것으로, 니켈 산화물-기반 양극 일렉트로크로믹 물질은 거의 즉각적으로 용해되는 것으로 보이며, 따라서 기능성은 완전히 상실된다.

실시예 2

이 실시예는 도시하지 않은 글레이징의 아이템에 대응한다. 이 글레이징은 단일 유리 기판과 그 위에 상호 적층되는 하기의 층들로 구성된다:

→ 300nm 두께의 F:SnO_2의 전기 전도층;

→ 380nm 두께의 텅스텐 산화물로 제조된 음극 일렉트로크로믹 물질층;

→ 18nm 두께의 수화된 탄탈 산화물층 $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ 및 200nm 두께의 수화된 텅스텐 산화물층 $WO_3 \cdot nH_2O$로 분할되는 2개 층의 전해질(3번째 층은 없지만, 제 1층과 마찬가지로 $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$에 기초하는 것 역시 제공될 수 있음);

→ 45nm 두께의 수화된 이리듐 산화물 H_xIrO_y에 기초하는 양극 일렉트로크로믹 물질층;

→ 200nm 두께의 ITO의 전기 전도층.

이 글레이징은 시스템의 착색을 유도하기 위해서 -1.4V 의 전위를 그리고 그 탈색을 위해 0V의 전위를 인가함으로써 작동한다. 도 5는 착색/탈색 사이클 등에 적용된 글레이징의 작용을 나타내는 바, 즉, 곡선 C_1은 초 단위로 나타낸 시간의 함수로서 mA/cm^2 단위의 전류 밀도의 변화를 나타낸다. 곡선 C_2는 역시 초 단위로 나타낸 시간의 함수로서 D_{65} 일루미넌트를 사용한 % 단위의 광선 투과 계수 T_L의 변화를 나타낸다.

이 글레이징은 완전히 만족스럽게 작동한다.

실시예 3

이 실시예는 도 2에 나타낸 글레이징에 대응한다. 이 글레이징은 유리 기판(1)과, 그 위에 상호 증착되는 하기의 층들로 구성된다:

→ 300nm 두께의 F:SnO_2 또는 ITO의 전기 전도층(2);

→ 텅스텐 산화물 WO_3으로 제조된 음극 일렉트로크로믹 물질층(3);

→ 앞의 실시예의 동일한 층들과 동일한 두께의 수화된 탄탈 산화물층(4a), 수화된 텅스텐 산화물층(4b) 및 18nm 두께의 층(4a)과 유사한 수화된 탄탈 산화물층(4d)으로 구성된 3층의 전해질(4);

→ 거의 200nm 두께의 니켈 산화물 NiO_x 또는 거의 50nm 두께의 이리듐 산화물 IrO_x로 제조된 양극 일렉트로크로믹 물질층(5)(이들 산화물은 선택적으로 수화됨);

→ 10nm 두께의 은의 전기 전도층(6);

→ 아래 놓인 은 층을 특히 산화로부터 보호하는 한 세트의 층(8). 이 층은 하나 층의 물질, 예를 들면 20 내지 50nm의 두께를 갖는 주석 산화물 등의 산화물에 기초하는 유전 물질 위에 설치된 1 내지 3nm 두께의 얇은 NiCr층인 것이 바람직하다. (이 NiCr층은 산소의 존재 하에 스퍼터링에 의해 SnO_2층을 증착하는 동안 은 층을 산화로부터 보호한다. 최종 글레이징에서, 이 층은 부분적으로 또는 완전히 산화된다). 제 2 NiCr층이 은 층(6)과 전기 화학 활성층(5) 사이에 선택적으로 삽입될 수도 있다.

실시예 4

앞의 실시예들은 본질적으로 투명한 전기 전도층을 사용하는 전송에 관한 것이지만, 이들 전도층은 산화물로 제조되었든지 또는 금속으로 제조되었든지 불문하고 매우 얇기 때문에, 도 2와 동일한 구조를 갖는 이 실시예는 미러 기능을 나타내는 하나의 일렉트로크로믹 글레이징에 관한 것이다.

이들 층의 스택은 두 개의 특성을 제외하고는 실시예3에서와 동일하다: 즉, 여기서, 수화된 탄탈 산화물의 층(4c)은 생략되고(따라서, 이 층은 사실상 임의적임), 전기 전도성의 은 층(6)의 두께는 30nm 이상의 두께, 예를 들면 거의 50nm의 두께로 증가된다(이 층은 동일한 두께의 알루미늄층으로 대체될 수 있다).

이 경우, 제 1 전기 전도층(2)이 투명하기 때문에, 관찰자는 기판(1)을 통해 글레이징을 보고, 색채 변화를 알게 되고, 미러 반사 효과는 제 2 전기 전도성 금속층(6)에 의해 생성되는 것이다.

"전부-고체" 일렉트로크로믹 글레이징은 도 3에 매우 개략적으로 나타낸 바와 같이 이중 글레이징으로서 설치되고: 즉, 층(2 내지 8)의 스택을 낳는 기판(1)은 가스-충전된 공동(15)을 통해 제 2 유리 기판(9)에 설치됨으로써 층들의 스택은 이러한 가스-충전된 공동에 직면한다. 습기의 변화에 노출됨으로써 다층 스택이 부서지는 것을 피하기 위해, 가스-충전된 공동 내의 상대 습도를 엄격히 조절하기 위한 수단이 제공된다. 여기서, 상대 습도를 조절할 목적으로 입자들로 충전된 금속 삽입물(13)이 제공되고, 그 위에 폴리설파이드 및/또는 부틸 고무로 제조된 주변 밀봉부(14)가 놓인다.

실시예들 중 하나에 따른 임의의 일렉트로크로믹 글레이징 어셈블리는 특히 절연성 다중 글레이징으로 및/또는 적층된 글레이징으로 생각될 수 있다. 예를 들면 유럽 특허 제EP-0,575,207호를 참조할 수 있다.

일련의 실시예로부터 다음과 같은 결론을 끌어낼 수 있다.

본 발명의 실시예 1의 경우로서, H_3PO_4 등의 강산이 용해된 중합체 형태로 전해질을 유지하는 것이 바람직한 경우, 이러한 전해질을 "억제된" 일렉트로크로믹 물질 및 수화된 산화물층으로 "보충(supplementing)"함으로써 양극 일렉트로크로믹 물질로 만들어진 반대 전극이 쇠퇴하는 것을 방지해야 하는 문제점이 효과적으로 해결된다.

다른 한편, 다른 실시예의 경우로서, 전부-고체 시스템으로 전환되는 것이 바람직한 경우, "억제된" 일렉트로크로믹 물질은 통상적인 중합체 전해질을 완전히 대체할 수 있다. 이를 적어도 하나의 전자 소스들로부터 전자 절연시킴으로써 앞의 장점, 즉, 반대 전극의 보존 및 동일한 기판 상에 연속적인 증착에 의해 제조된다는 장점들이 조합된다. 도 3에 나타낸 바와 같이 이중 글레이징으로서 설치된 전부-고체 글레이징은 특별한 장점: 즉, 층들이 보호되고, 2개 기판의 일렉트로크로믹 글레이징을 사용하는 이중 글레이징에 비해 중량 및 전체적인 크기가 절감되는 것이 분명하다는 장점을 갖는다.

본 발명에 특정한 층(4b)이 이들의 일렉트로크로믹 특성을 위해 이미 사용된 유형의 물질들, 예를 들면 텅스텐 산화물로 일반적으로 제조되는 한, 본 발명을 실행하는 것은 단순하고: 즉, 심지어 목적하는 임의의 수화도를 얻기 위해 특히 증착 조건을 정확히 조절할 필요가 있는 경우, 그 제조는 본 발명에 앞서 이미 조절된다는 것을 강조하는 것 역시 중요하다. 무엇보다도, 본 발명은 사실상 이미 공지된 일렉트로크로믹 물질에 제 2 기능을 부여한다.

마지막으로, 일렉트로크로믹 글레이징이 전송(실시예 1 내지 3) 동작중이거나 또는 반사(실시예 4) 동작중임에 무관하게, 주어진 광학적 특징을 부여하기 위해 이것이 사용하는 층들의 특성을 조절하는 것이 유리할 것이다. 따라서, 주어진 광투과 범위에서 스위칭되고, 보다 크거나 또는 보다 작은 정도로 굴절되는 외관을 갖고, 주어진 비색계를 나타내는 글레이징을 얻기 위해, 굴절 지수 및/또는 금속- 또는 산화물-기반층들의 두께를 변화시킬 수 있다.

이 글레이징의 광학적 특성은 예를 들면 기판과 전기 전도층 사이에 삽입되거나 또는 예를 들어 유리 기판의 다른 면에 증착됨으로써 일렉트로크로믹 시스템의 "외부(external)"에 위치될 수 있는 추가적인 층들에 의해 조절될 수도 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 하나의 기판(1, 7), 적어도 하나의 전기 전도층(2, 6), 이온들(특히 H^+, Li^+, Na^+, Ag^+, K^+와 같은 양이온들)을 가역적으로 주입할 수 있는 적어도 하나의 전기 화학 활성층(3, 5) 및 전해질(4)을 포함하는 전기 화학 장치에 있어서,

상기 전해질(4)은, 상기 이온들을 가역적으로 주입할 수 있지만 그 전체 산화도가 본질적으로 일정하게 유지되는 이온 전도성 물질로 만들어진 적어도 하나의 층(4b)을 포함하는 층 또는 다층 스택인 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 전해질(4)의 상기 층(4b)의 전체 산화도는, 상기 장치의 적어도 하나의 전자 소스들로부터 상기 층(4b)을 전기적으로 절연시킴으로써, 특히 전기 절연 물질로 만들어진 적어도 하나의 층(4a, 4d)을 삽입시킴으로써 본질적으로 일정하게 유지되는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 전기 절연 물질로 만들어진 층(들)(4a, 4d)은 또한 이온 전도성/이온-투과성(ion-permeable)인 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 전기 절연 물질로 만들어진 층(들)(4a, 4d)은 바람직하게, 전체 산화도가 본질적으로 일정하게 유지되는 상기 층(4b)의 적어도 하나의 면들과 직접적으로 접촉하는 상기 다층 전해질(4)의 일부를 형성하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질(4)의 상기 층(4b)의 상기 전체 산화도는 상기 층(4b)의 전위를, 조성된 물질의 이온 주입 정도의 변동을 유발하는 전위들의 범위를 벗어난 값들로 유지함으로써 본질적으로 일정하게 유지되는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

전기 전도층(2), 양이온들을 가역적으로 주입할 수 있는 전기 화학 활성층(3; 특히, 음극 일렉트로크로믹 물질층), 상기 양이온들을 가역적으로 주입할 수 있지만 그 전체 산화도가 본질적으로 일정하게 유지되는 이온 전도성 물질로 만들어진 층(4b)과 선택적으로 적어도 하나의 전기 절연층(4a, 4c)을 포함하는 전해질(4), 양이온들을 가역적으로 주입할 수 있는 제 2 전기 화학 활성층(5; 특히 양극 일렉트로크로믹 물질층) 및 전기 전도층(6)을 연속적으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온들을 가역적으로 주입할 수 있지만 그 산화도가 본질적으로 일정하게 유지되는 상기 층(4b)의 물질은 일렉트로크로믹 특성을 나타내는 물질인 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

상기 층(4b)의 일렉트로크로믹 특성을 나타내는 상기 물질은 탈색 상태 또는 착색의 중간 상태로 유지되는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 장치는 상기 전기 화학 활성층 또는 층들(3, 5)로부터 양성자들을 가역적으로 주입함으로써 작동하고,

양성자들을 가역적으로 주입할 수 있지만 그 산화도가 본질적으로 일정하게 유지되는 상기 전해질(4)의 상기 층(4b)의 물질은 금속 산화물 또는 금속 산화물들의 혼합물에 기초하며, 상기 금속 산화물 또는 금속 산화물들은 선택적으로 수화되고, 특히, 선택적으로 수화된 텅스텐 산화물 $WO_3 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 니오븀 산화물 $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 니켈 산화물 $NiO_xH_y \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 주석 산화물 $SnO_2 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 창연 산화물 $Bi_2O_3 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 티탄 산화물 $TiO_2 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 바나듐 산화물 $V_2O_5 \cdot nH_2O$, 선택적으로 수화된 몰리브덴 산화물 $MoO_3 \cdot nH_2O_4$를 포함하고(여기서, $n \geq 0$), 티탄, 탄탈 또는 레늄과 같은 첨가 금속 형태나, Na, Li 또는 K 타입의 알칼리 금속의 형태로 수화를 촉진(favour)하는 첨가 금속을 선택적으로 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 장치는 상기 전기 화학 활성층 또는 층들(3, 5)로부터 리튬 이온들 Li^+을 가역적으로 주입함으로써 작동하고,

리튬 이온들 Li^+을 가역적으로 주입할 수 있지만 그 산화도가 본질적으로 일정하게 유지되는 상기 전해질(4)의 상기 층(4b)의 물질은, 리튬화될 수 있거나 또는 없는 금속 산화물 또는 금속 산화물들의 혼합물에 기초하며, 이것은 특히, 니켈 산화물 NiO_x, 리튬화된 니켈 산화물 Li_yNiO_x, 티탄과 세륨 산화물들의 혼합물 $CeTiO_x$, 텅스텐 산화물 WO_3, 니오븀 산화물 Nb_2O_5, 바나듐 산화물 V_2O_5 및 리튬화된 바나듐 산화물 $LixV_2O_5$를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 11.

제 2 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

전기 절연 물질로 만들어진 상기 층 또는 층들(4a, 4d)은 주기율표의 VB로부터 적어도 하나의 금속 산화물(특히, 탄탈 산화물 Ta_2O_5)을 포함하지만, 안티몬 산화물 Sb_2O_5, 지르코늄 산화물 ZrO_2, 티탄 산화물 TiO_2, 실리콘 산화물 SiO_2, 크롬 산화물 CrO_3, 특히 혼합된 탄탈-티탄 산화물, 게르마늄 산화물 GeO_3, $ZnO(H_3PO_4)_2 \cdot nH_2O$를 포함하는 군에 속하는 적어도 하나의 금속 산화물도 또한 포함하고, 이들 산화물들 모두는 선택적으로 수화되고, W, Re 타입의 금속, 또는 Li, Na, K 타입의 알칼리 금속과 같은 수화를 촉진하는 첨가물을 선택적으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 12.

제 2 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

전기 절연 물질로 만들어진 상기 층(들)(4a, 4c)은 CeF_3, 헥사-우라닐인산염 HUP, MgF_2, CaF_2, SiO_x, LiF, Na_3AlF_6에 기초하거나, 특히 상기 장치가 상기 전기 화학 활성층 또는 층들(3, 5)로부터 리튬 이온들을 가역적으로 주입함으로써 작동하는 경우에, Li_3N, $LiTaO_3$, $LiAlF_4$, Li_3PO_4, $LiPO_2$, LiN, $LiNbO_3$, MgF_2POLi 또는 Li_2WO_4에 기초하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온들을 가역적으로 주입할 수 있지만 그 산화도가 본질적으로 일정하게 유지되는 상기 층(4b)을 형성하는 물질들, 및/또는 전기 절연 물질로 만들어진 층(들)(4a, 4d)을 형성하는 물질들은 질화 및/또는 인산염화되는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 14.

제 2 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

전기 절연 물질들로 만들어진 상기 층(들)(4a, 4d)은 전위를 제어하여 이온들을 주입하는 능력을 차단함으로써 그 전기 절연 특성들이 얻어지는 물질, 예를 들면 텅스텐 산화물에 기초하는 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

다층 전해질(4)은 또한, 수성 액체 또는 무수 액체의 형태로 선택되거나 중합체(들) 또는 겔(들)에 기초하는 이온 전도성 물질(4c)로 만들어진 층을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기 화학 활성층(들)(3, 5)은 텅스텐 산화물 WO_3, 몰리브덴 산화물 MoO_3, 바나듐 산화물 V_2O_5, 니오븀 산화물 Nb_2O_5, 티탄 산화물 TiO_2 와 같은 음극 일렉트로크로믹 물질, WO_3/Au나 WO_3/Ag 타입의 도성 합금 물질(Cermet material), 텅스텐과 레늄 산화물들의 혼합물 WO_3/ReO_3, 특히 상기 장치가 리튬 이온들 Li^+ 또는 양성자들을 가역적으로 주입함으로써 작동하는 경우에, 선택적으로 질화되는 전이 금속들 또는 희토류들의 인텅스텐산, 메탈로프탈로시아닌들 또는 메탈로디벤조프탈로시아닌들, 및 상기 장치가 특히 양성자들 H^+ 의 가역적 주입에 의해 작동하는 경우에 선택적으로 수화되는 동일 물질들로 만들어진 층(5)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기 화학 활성층(들)은 $M_xA_yU_z$ 형태의 양극 일렉트로크로믹 물질의 층(3)을 포함하고, 여기서, M은 전이 금속이고, A는 가역 주입에 사용된 이온(즉, 알칼리 금속 또는 양성자)이며, U는 선택적으로 질화된 S, O 또는 Se와 같은 칼코겐화물인 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 18.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기 화학 활성층(들)은 양성자들을 가역적으로 주입하는 경우에, $LiNiO_x$, IrO_xH_y, $IrO_xH_yN_z$, NiO_x, NiO_xH_y, $NiO_xH_yN_z$, RhO_x, CoO_x, CrO_x, MnO_x, 및 희토산화물, 란탄족 또는 전이 금속들의 수화물을 포함하는 군으로부터 선택되고, 리튬 이온들 Li^+를 가역적으로 주입하는 경우에, $LiNiO_x$, $LiMn_2O_4$, IrO_x, Li_xIrO_y, NiO_x, CeO_x-TiO_x, CeO_x·TiO_x, RhO_x, CoO_x, CrO_x, MnO_x, VO_x, Li_x, CoO_y, $LiCrO_y$, Li_xVO_y, ReO_x, RhO_x, PtO_x, FeO_x, OsO_y, CuO_x, PrO_x를 포함하고 이들 화합물들이 선택적으로 리튬화 및/또는 질화되는 군으로부터 선택되고, 양성자들 또는 Li^+를 주입하는 경우에, 특히 화학식 $M[M'(CN)_6]$들(여기서, M 및 M'는 전이 금속들 및/또는 희토류들임)의 헥사시아노메탈레이트들로 만들어진 양극 일렉트로크로믹 물질층(3)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 19.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 상기 전기 전도층(들)(2, 6)은 ITO 또는 SnO_2:F 와 같은 적어도 하나의 도핑된 금속 산화물에 기초하거나, 금, 은, 알루미늄 또는 Ni-Cr 합금과 같은 금속 또는 금속 합금들에 기초하거나, 또는 이들 물질들의 여러 층들의 중첩에 기초하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 20.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

다층 전해질(4), 및 바람직하게는 상기 장치의 모든 층들은 고체 물질층들만을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

청구항 21.

제 1 항에 따른 전기 화학 장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 일렉트로크로믹 시스템.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,

본질적으로 투명 기판, 또는 유리나 플라스틱으로 만들어진 두 기판들(1, 7)과, 가변 광투과 계수를 갖는 것을 특징으로 하는, 일렉트로크로믹 시스템.

청구항 23.

제 21 항에 있어서,

전기 화학 장치를 반사 소자와 결합하거나, 불투명한 반사 기판을 선택하거나, 또는 반사되기에 충분히 두꺼운 전기 전도성 금속층들(2, 6) 중 하나를 선택함으로써 미러 기능(mirror function)을 갖는 것을 특징으로 하는, 일렉트로크로믹 시스템.

청구항 24.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서,

다른 투명 기판(9)을 사용하는 패리에토다이나믹(parietodynamic) 창 또는 이중 글레이징으로서 장착된 하나 또는 두 개의 투명하거나 흡수성이 거의 없는 기판을 포함하는 전기 화학 장치를 포함하는 것을 특징으로 하는, 일렉트로크로믹 시스템.

청구항 25.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서,

유리(7)/전기 전도층/NiO_xH_y 또는 IrO_xH_y(3)/$Ta_2O_5{\cdot}nH_2O$(4c)/$WO_3{\cdot}nH_2O$(4b)/POE-H_3PO_4(4a)/WO_3(5)/전기 전도층/유리(1)의 스택을 포함하는 것을 특징으로 하는, 일렉트로크로믹 시스템.

청구항 26.

제 21 항 내지 제 23 항중 어느 한 항에 있어서,

기판(1)/전기 전도층(들)/WO_3(3)/[$Ta_2O_5{\cdot}nH_2O$ 또는 $Sb_2O_5{\cdot}nH_2O$(4a)/$WO_3{\cdot}nH_2O$(4b)/$Sb_2O_5{\cdot}nH_2O$ 또는 선택적으로 $Ta_2O_5{\cdot}nH_2O$(4c)]/NiO_xH_y 또는 H_xIrO_y 또는 $NiIr_zO_xH_y$ 또는 $Ir_xSn_zO_xH_y$(5)/전기 전도층(들)의 스택을 포함하는 것을 특징으로 하는, 일렉트로크로믹 시스템.

청구항 27.

제 21 항 내지 제 23 항중 어느 한 항에 있어서,

기판/전기 전도층(들)/WO_3/[$NiO_xH_y{\cdot}nH_2O$/$WO_3{\cdot}nH_2O$]n/NiO_xH_y 또는 IrO_xH_y 또는 $NiIr_2O_xH_y$ 또는 $IrSn_zO_xH_y$/전기 전도층(들)(여기서, $n \geq 1$)의 스택을 포함하는 것을 특징으로 하는, 일렉트로크로믹 시스템.

청구항 28.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 따른 복수 개의 병치된 전기 화학 장치들을 포함하는 것을 특징으로 하는 정보-스크린 또는 광고-패널형의 디스플레이 소자.

청구항 29.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 따른 전기 화학 장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 에너지 축적 소자(energy storage element), 특히 배터리.

청구항 30.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 따른 전기 화학 장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 31.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 따른 전기 화학 장치를 제조하기 위한 방법에 있어서,

상기 장치의 층들의 전부 또는 일부를 증착하는 데 스퍼터링 및/또는 증발형태의 진공 기술들 및/또는 졸-겔(sol-gel) 또는 열분해 기술들을 사용하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치 제조 방법.

청구항 32.

제 21 항 내지 제 23 항중 어느 한 항에 있어서,

건축물, 자동차용 창들, 공업용 또는 대중 운송 차량용 창들, 열차용 창들, 비행기용 창들, 백미러들 및 기타 미러들용 글레이징과, 카메라 대물 렌즈와 같은 광학 소자들과, 컴퓨터들 또는 텔레비전들과 같은 장비의 디스플레이 스크린들의 정면 또는 상기 정면 상에 배치되는 소자와, 디스플레이 소자들로서 사용되는, 일렉트로크로믹 시스템.

청구항 33.

전자 및/또는 데이터 처리 수단을 포함하는 장비, 및 이들 수단에 본래 갖추어진 에너지 축적 장치를 자율(autonomous) 여부에 상관없이 필요로 하는 장비, 특히 시계들, 스마트 카드들, 자체 전원식(self-powered) 라벨들, 가전 기구들, 자동차 배터리들을 위한 플랫 배터리로서 사용되며, 바람직하게는 기판(들)으로서 PET 타입의 하나 이상의 플렉시블 플라스틱 기판들을 사용하는 제 29 항에 따른 에너지 축적 소자.

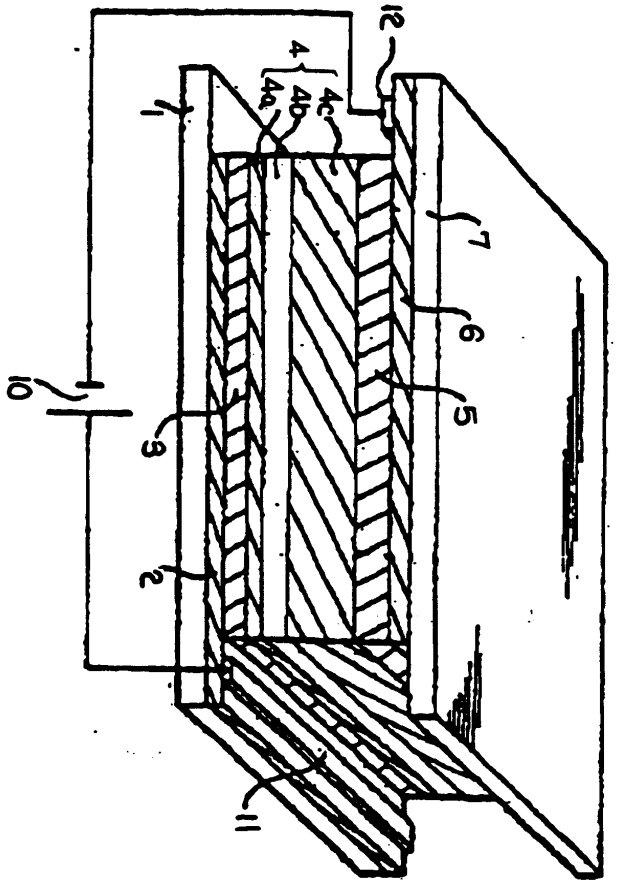
청구항 34.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

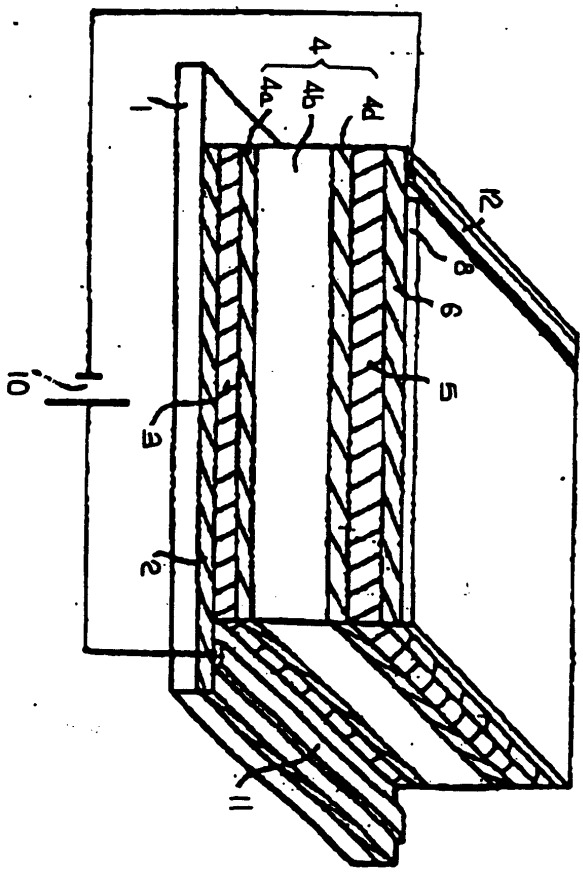
기판/전기 전도층/WO_3/$[NiO_xH_y \cdot nH_2O/WO_3 \cdot nH_2O]_n$/$NiO_xH_y$ 또는 IrO_xH_y 또는 $Niir_zO_xH_y$ 또는 $IrSn_zO_xH_y$/전기 전도층(여기서, $n \geq 1$)의 스택을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기 화학 장치.

도면

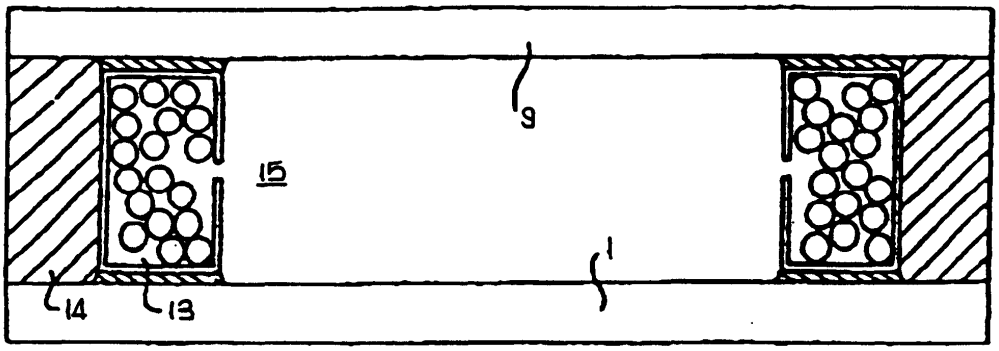
도면1



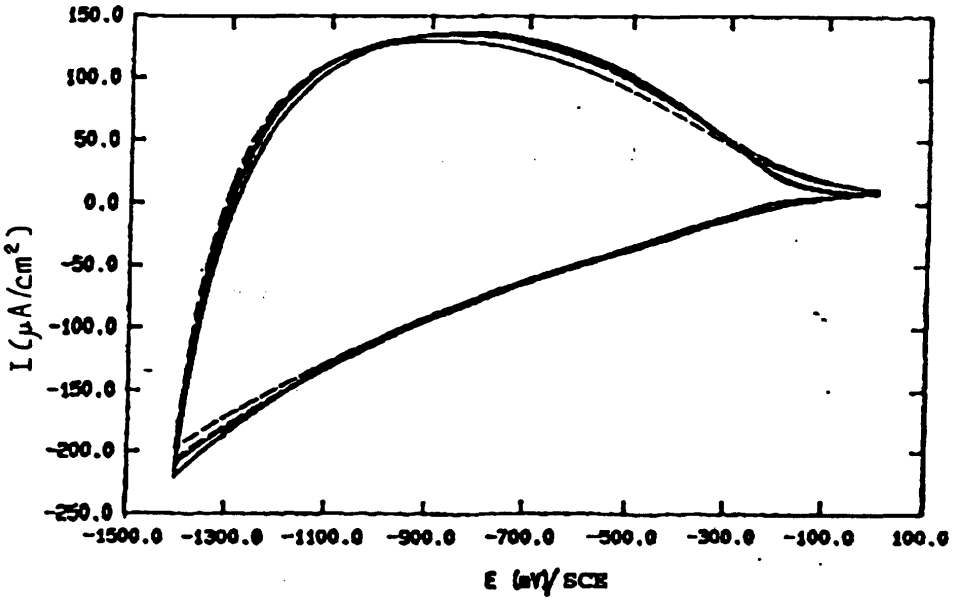
도면2



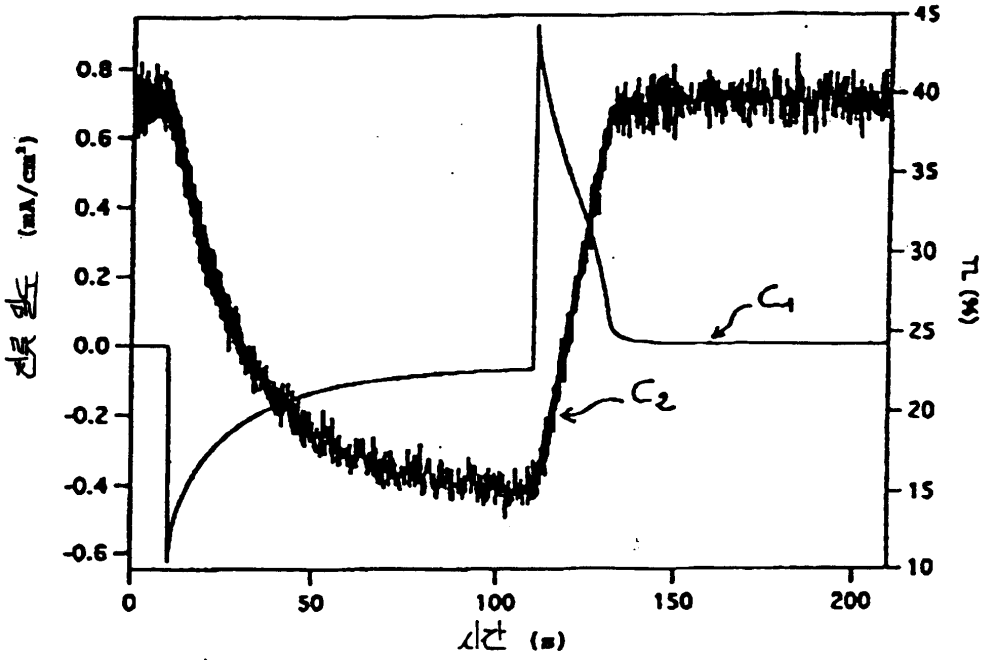
도면3



도면4


150.0
100.0
50.0
0.0
-50.0
-100.0
-150.0
-200.0
-250.0
I (μA/cm²)
-1500.0 -1300.0 -1100.0 -900.0 -700.0 -500.0 -300.0 -100.0 100.0
E (mV) / SCE

도면5


0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
전류 밀도 (mA/cm²)
0 50 100 150 200
시간 (s)
45
40
35
30
25
20
15
10
TL (K)
C1
C2