



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0129688
(43) 공개일자 2024년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1524 (2019.01) C09K 9/00 (2020.01)
G02F 1/1523 (2019.01) G02F 1/155 (2006.01)
G02F 1/163 (2019.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/1524 (2022.01)
C09K 9/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0022536
(22) 출원일자 2023년02월21일
심사청구일자 2023년02월21일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한
국기술교육대학교내)
(72) 발명자
나윤채
세종특별자치시 누리로 27, 607동 401호 (한
솔동, 첫마을6단지)
박정수
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1624-3,
104동 202호
김현중
경기도 화성시 메타폴리스로 6, 310동 1104호 (반
송동, 동탄시범타운마을 삼성래미안)
(74) 대리인
특허법인오암

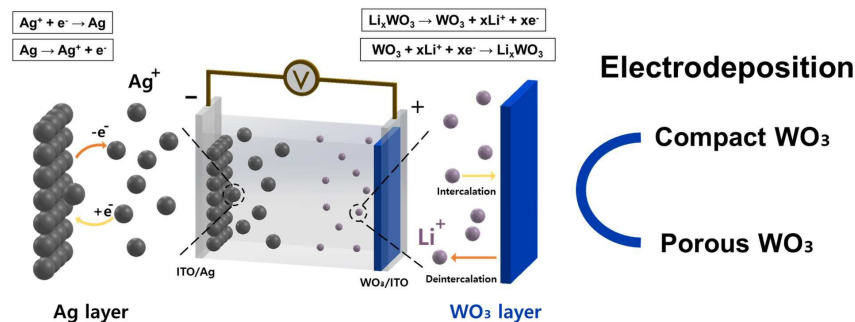
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 다공성 텅스텐 산화물 박막을 포함하는 전기변색 거울 소자

(57) 요약

본 발명은 착색 및 탈색 시간이 빠르고, 가역적인 거울로 기능할 수 있는 전기변색 거울 소자를 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 전기변색 거울 소자의 전기변색층은 다공성 텅스텐 산화물 박막을 포함하며, 이와 같은 다공성 구조로 인해 공극 내에서 Ag 나노 입자가 형성되는 속도가 증가하고, 최대로 형성될 수 있는 양이 증대됨으로써, 종래 텅스텐 산화물 박막의 과란색 변색과 다르게 검은색 변색을 나타내는 특징이 있다. 또한, 상기 변색 반응과 전압을 반대로 인가함으로써 상대 전극 구조체 상에 Ag 층이 증착되어 거울로서 기능할 수 있고, 이와 같이 형성된 Ag 층은 다시 전압을 인가하여 산화시킴으로써 투명하게 되돌릴 수 있어 가역적인 전기변색 거울 소자로서 활용이 가능하다. 또한, 본 발명에서 제공하는 펄스 전압 프로그램을 사용함으로써 이와 같은 다공성 구조를 갖는 텅스텐 산화물 박막을 전기화학적 환원반응으로 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G02F 1/1525 (2019.01)

G02F 1/155 (2013.01)

G02F 1/163 (2019.01)

G02F 2201/44 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711171753
과제번호	2022R1F1A1062961
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	다중 광학모드 구현이 가능한 전기변색 스마트 윈도우
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국기술교육대학교
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345356233
과제번호	2021RIS-004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
연구기간	2022.05.01 ~ 2023.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

작업 전극 구조체;

상기 작업 전극 구조체와 대향하는 상대 전극 구조체; 및

상기 작업 전극 구조체 및 상대 전극 구조체 사이에 위치하는 전해질;을 포함하는 전기변색 거울 소자에 있어서,

상기 작업 전극 구조체는,

기판; 및

상기 기판 상의 전기변색층;을 포함하며,

상기 전기변색층은 공극률이 50 내지 70%인 다공성 텅스텐 산화물 박막을 포함하는 것을 특징으로 하며,

상기 작업 전극 구조체 상에 거울이 형성되는 것을 특징으로 하는 전기변색 거울 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 거울은 -2.5 내지 -3.0 V의 전압을 인가하여 형성되는 것인 전기변색 거울 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전기변색 거울 소자는 +2.5 내지 +3.0 V의 전압을 인가하여 변색되는 것인 전기변색 거울 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전기변색 거울 소자는 하기 계산식 1에 따른 ΔR 이 35 내지 60%인 것을 특징으로 하는 전기변색 거울 소자.

[계산식 1]

$$\Delta R(\%) = R_i - R_d$$

(여기서, R_i 는 Ag 증착 시 가시광의 반사도, R_d 는 Ag 박리 시 가시광의 반사도, ΔR 은 Ag 증착-박리 간 가시광의 반사도 변화 폭을 의미한다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전기변색 거울 소자는 하기 계산식 2에 따른 ΔT 가 20 내지 45%인 것을 특징으로 하는 전기변색 거울 소자.

[계산식 2]

$$\Delta T(\%) = T_b - T_c$$

(여기서, T_c 는 전기변색 시 가시광의 투과도, T_b 는 탈색 시 가시광의 투과도, ΔT 는 변색 및 탈색 간 가시광 투과도의 변화 폭을 의미한다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

전기변색 거울 소자는 변색 효율이 $25\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ 이상인 것을 특징으로 하는 전기변색 거울 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전기변색층은 200 내지 500nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 전기변색 거울 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전기변색층은 변색 시간이 3 내지 10초인 것을 특징으로 하는 전기변색 거울 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전기변색층은 변색 시 350 내지 700 nm의 파장에서 흡광도(absorbance)가 극댓값이 되는 것을 특징으로 하는 전기변색 거울 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전해질은 DMSO(Dimethyl Sulfoxide), TBABr(Tetrabutylammonium Bromide), LiBr 및 AgNO_3 를 포함하는 것인 전기변색 거울 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 텅스텐 산화물 박막을 포함하는 전기변색 거울 소자에 관한 것으로, 전기변색층의 착색 기능과 상대 전극 구조체 상의 거울 기능이 각각 독립적으로 발생하는 것을 특징으로 한다.

배경 기술

[0002] 전기변색 소자(Electrochromic devices)는 소자에 전압의 변화를 가함으로써 전기변색 소재의 전기화학적 산화/환원 반응이 발생하고, 이로 인해 물질의 색이 가역적으로 변하는 특성이 있다.

[0003] 이와 같은 전기변색이 가능한 물질로는 WO_3 , V_2O_5 , TiO_2 및 NiO 등의 전이 금속 산화물이 있다. 이와 같은 전이 금속 산화물은 이온과 전자의 전도가 모두 가능한 혼성 전도 특성을 나타내는 것으로, 박막화하여 소자 내에 적용함으로써 전해질과 박막 계면에서 이온에 의해 물질을 산화/환원함으로써 전기변색 특성을 갖는다.

[0004] 이중에서도 WO_3 는 대부분의 가시광 영역의 파장을 투과하여 투명한 특성을 가져 전기변색 소자로의 적용 범위가 매우 넓은 특징이 있다. 그러나, 종래 WO_3 의 적용 분야는 단순히 가시광의 투과도를 변화시킬 수 있는 전기변색 소자에 그치며, 가시광의 투과도를 낮추면서 반사도를 부여할 수 있는 전기변색 소자는 연구된 바가 없다.

[0005] 본 발명에서는 이와 같은 WO_3 의 적용 분야를 더욱 늘리기 위하여 다공성 텅스텐 산화물 박막을 제조하고, 이를 전기변색층에 적용한 전기변색 거울 소자를 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2048279호 (2019. 11. 26.)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-2056596호 (2019. 12. 17.)

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 제10-0779245호 (2007. 11. 29.)

(특허문헌 0004) 대한민국 공개특허공보 제10-2006-0092362호 (2006. 08. 23.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 다공성 텅스텐 산화물 박막을 포함하는 전기변색 거울 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 작업 전극 구조체; 상기 작업 전극 구조체와 대항하는 상대 전극 구조체; 및 상기 작업 전극 구조체 및 상대 전극 구조체 사이에 위치하는 전해질;을 포함하는 전기변색 거울 소자를 제공한다.

[0009] 이때, 상기 상대 전극 구조체는 기관; 및 상기 기관 상의 전기변색층;을 포함하며, 상기 전기변색층은 공극률이 50 내지 70%인 다공성 텅스텐 산화물 박막을 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 전기변색 거울 소자는 -2.5 내지 -3.0 V의 전압을 인가함으로써 상기 작업 전극 구조체 상에 Ag가 증착되어 Ag 층이 형성되어 거울로서 기능하며, 이후 +0.5 내지 +1.0 V의 전압을 인가함으로써 상기 Ag 층이 산화되어 박리되는 가역성을 갖는 것일 수 있다.

[0011] 또한, 상기 전기변색 거울 소자는 +2.5 내지 +3.0V의 전압을 인가하여 상기 전기변색층의 공극 내에서 Li^+ 및 Ag^+ 가 환원되어 나노 입자를 형성함으로써 착색되며, 이후 -0.5 내지 -1.0 V의 전압을 인가하여 상기 나노 입자가 산화됨으로써 탈색되는 것일 수 있다.

[0012] 상기 전기변색 거울 소자는 하기 계산식 1에 따른 ΔR 이 35 내지 60%인 것일 수 있다.

[0013] [계산식 1]

$$\Delta R(\%) = R_l - R_d$$

[0015] (여기서, R_l 은 Ag 증착 시 가시광의 반사도, R_d 는 Ag 박리 시 가시광의 반사도, ΔR 은 Ag 증착-박리 간 가시광의 반사도 변화 폭을 의미한다.)

[0016] 상기 전기변색 거울 소자는 하기 계산식 2에 따른 ΔT 가 20 내지 45%인 것일 수 있다.

[0017] [계산식 2]

$$\Delta T(\%) = T_b - T_c$$

[0019] (여기서, T_c 는 전기변색 시 가시광의 투과도, T_b 는 탈색 시 가시광의 투과도, ΔT 는 변색 및 탈색 간 가시광 투과도의 변화 폭을 의미한다.)

[0020] 상기 전기변색 거울 소자는 변색 효율이 $25\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ 이상인 것일 수 있다.

[0021] 상기 다공성 텅스텐 산화물 박막은 200 내지 500nm의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0022] 상기 전기변색층은 착색 시간이 3 내지 10초인 것일 수 있다.

[0023] 상기 전기변색층은 변색 시 350 내지 700 nm의 파장에서 흡광도의 극댓값이 되는 것일 수 있다.

[0024] 상기 전해질은 DMSO(Dimethyl Sulfoxide), TBABr(Tetrabutylammonium Bromide), LiBr 및 AgNO_3 를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 종래 단순 변색만이 가능했던 텅스텐 산화물 소자와 달리, 본 발명에 따른 전기변색 거울 소자는 전해질에 Ag^+ 이온을 포함함으로써 전압 인가에 따라 거울로서 기능이 가능하고, 다공성 텅스텐 산화물 박막으로 인해 종래 나타나는 파란색이 아닌 검은색으로의 착색 상태 구현이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에서 제공하는 전기변색 거울 소자의 메커니즘을 간략하게 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명에서 제공하는 전기변색 거울 소자의 구조 및 제조방법을 간략하게 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명에서 제공하는 전기변색 거울 소자의 작동장면을 촬영한 사진이다.

도 4는 실시예 1 내지 3 및 비교예의 거울화 반응 시 가시광에 대한 반사도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 2의 Ag 증착에 따른 거울화 반응 및 Ag 박리에 따른 투명화가 작동하는 장면을 촬영한 사진이다.

도 6은 실시예 1 내지 3 및 비교예의 착색 및 탈색 반복 시 소자의 가시광 투과도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1 내지 3 및 비교예의 전하량 부하에 따른 **변색효율**을 나타낸 그래프이다.

도 8은 **실시예 2** 및 비교예의 착색 및 탈색 반복 시 시간 경과에 따른 가시광 투과도 변화를 나타낸 그래프와, 가시광의 파장별 흡광도를 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명에서 제공하는 전기변색 거울 소자 내 ITO와 전기변색층으로 이루어진 상대 전극 구조체의 단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 촬영한 사진이다.

도 10은 실시예 1 및 비교예의 착색 시 XPS(X-Ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 실시예 1 및 비교예의 착색 시 소자 내 구조를 간략하게 묘사한 모식도이다.

도 12는 본 발명의 전기변색층을 제조하는 방법 중 3전극 셀의 구조를 나타낸 모식도 및 전압 프로그램을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 본 발명에 따른 전기변색 거울 소자에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0030] 본 발명은 작업 전극 구조체; 상기 작업 전극 구조체와 대향하는 상대 전극 구조체; 및 상기 작업 전극 구조체 및 상대 전극 구조체 사이에 위치하는 전해질;을 포함하는 전기변색 거울 소자를 제공한다.

[0031] 이때, 상기 상대 전극 구조체는 기관; 및 상기 기관 상의 전기변색층;을 포함하며, 상기 전기변색층은 공극률이 50 내지 70%인 다공성 텅스텐 산화물 박막을 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 상기 기관은 ITO(Indium Tin Oxide)를 사용하는 것일 수 있다. ITO는 충분히 얇게 제작하는 경우 빛을 투과하는 특성이 있어, 본 발명과 같이 전기변색 소자의 색을 발현하기 위한 투명한 전극으로 사용이 가능하다.

[0033] 상기 전기변색 거울 소자는 -2.5 내지 -3.0 V의 전압을 인가함으로써 상기 작업 전극 구조체 상에 Ag 가 증착되어 Ag 층이 형성되어 거울로서 기능하며, 이후 +0.5 내지 +1.0 V의 전압을 인가함으로써 상기 Ag 층이 산화되어

박리되어 다시 투명해지는 것일 수 있다. 이때, 전해질 내의 Ag^+ 이온이 작업 전극 표면에 환원되어 증착됨으로써 Ag 층을 형성하고, 상기 Ag 층이 거울의 역할을 수행하는 것일 수 있다.

[0034] 이후, 상기 전기변색 거울 소자에 +0.5 내지 +1.0 V의 전압을 인가할 때 상기 Ag층이 산화되어 Ag^+ 이온이 상기 작업 전극 구조체로부터 전해질로 확산될 수 있다.

[0035] 또한, 상기 전기변색 거울 소자는 +2.5 내지 +3.0V의 전압을 인가하여 상기 전기변색층의 공극 내에서 Li^+ 이온이 삽입되고, Ag^+ 가 환원되어 나노 입자를 형성함으로써 착색되며, 이후 -0.5 내지 -1.0 V의 전압을 인가하여 상기 나노 입자가 산화됨으로써 탈색되는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로는, 상기 전기변색 거울 소자의 상대 전극에 +2.5 내지 +3.0V의 전압을 인가할 때 전해질 내의 Li^+ 이온이 삽입되고, Ag^+ 이온이 전기변색층의 공극 내에서 환원되어 나노 입자로 부착되는 것일 수 있고, 이와 같이 부착된 Ag 나노 입자로 인해 소자의 가시광 반사 및 흡수 패턴에 변화가 발생하여 변색 특성이 발현될 수 있다.

[0036] 이때, 종래의 밀도가 높은 텅스텐 산화물을 사용하는 경우 공극이 존재하지 않고, 이에 따라 Ag^+ 의 환원이 거의 발생하지 않아 상기 Ag 나노 입자가 형성되는 양이 적어 파란색을 띠는 반면, 본 발명의 전기 변색 거울 소자는 공극이 존재하여 이온과 전자 전도도가 높아 상기 Ag 나노 입자의 형성이 활발하게 발생하고, Ag 나노 입자의 최대 수용량이 증가하므로 전기변색층의 가시광 흡광도가 향상되어 검은색으로 변색될 수 있다.

[0037] 이와 같이 형성된 Ag 나노 입자는 전기변색 거울 소자에 -0.5 내지 -1.0 V의 전압을 인가함으로써 다시 산화되어 Ag^+ 이온이 전해질로 확산될 수 있다.

[0038] 상술한 전압 영역은 상기 거울 변색 소자 내에 존재하는 물질들(Ag, Li, DMSO 등)의 표준 환원 전위(Standard Reduction Potential)와 연관이 있는 것으로, 상기한 전압 영역(거울화 반응 시 ~ -3.0V, 변색 반응 시 ~ +3.0V) 내에서 운용하여야만 부반응을 최소화할 수 있다. 상기한 전압 영역을 벗어나는 경우, 전해질을 구성하는 DMSO 또는 TBABr(Tetrabutylammonium)의 분해와 같은 부반응이 발생할 수 있어 좋지 않다.

[0039] 상기 다공성 텅스텐 산화물 박막은 공극률이 50 내지 70%일 수 있다. 이와 같은 공극률은 후술하는 본 발명의 특징적인 펄스 전압 프로그램에 의해 형성되는 것일 수 있다. 본 발명에서 제공하는 다공성 텅스텐 산화물 박막은 공극률이 20~30% 수준인 종래 기술에 비해 공극률이 매우 높으며, 본 발명은 이와 같은 공극률을 갖는 다공성 텅스텐 산화물 박막을 전기변색층으로 구성함으로써 전자 전도성, 공극을 통한 전해질의 함침으로 인한 이온 전도성, 물질이 산화 및 환원될 수 있는 면적이 모두 증가하여, 변색 시간이 보다 빠르며, 다량의 Ag 나노 입자 형성으로 인해 특징적인 검은색으로의 착색이 가능하다. 이때, 종래 기술은 공극률이 낮아 이온 전도도가 낮고, 공극을 통해 전해질이 함침되지 못하여 전기변색 시에도 Ag 나노 입자가 거의 형성되지 않아 파란색으로 변색된다.

[0040] 또한, 상기 다공성 텅스텐 산화물 박막은 200 내지 500nm의 두께를 갖는 것일 수 있다. 상기 다공성 텅스텐 산화물 박막은 상기 기판 상에 펄스 전압을 인가함에 따라 텅스텐 산화물의 전기화학적 환원반응으로 형성되는 것으로, 무작위적으로 성장한 기둥, 침 또는 “웜(worm)” 구조(worm-like structure)로 명칭되는 형태일 수 있다.

[0041] 이때, 상기 다공성 텅스텐 산화물 박막이 이보다 두께가 얇은 경우에는 전기변색 효과가 낮아 사용이 어려우며, 이보다 두꺼운 경우에는 전기변색에 필요한 이온과 전자의 전도도가 저하되어 전기변색 효과가 낮아지며 탈색 시에도 전기변색층의 두께로 인해 가시광에 대한 투과도가 낮아질 수 있어 좋지 않다.

[0042] 또한, 상기 다공성 텅스텐 산화물 박막의 밀도가 상기한 범위 미만인 경우 공극률이 너무 높아 외력에 의해 텅스텐 산화물의 물리적 파손이 발생할 수 있고, 밀도가 상기한 범위 이상인 경우 전자 및 이온전도도가 저하되어 본 발명의 특징인 검은색으로의 전기변색과 동시에 거울화되는 현상이 나타나지 않을 수 있다.

[0043] 상기 전기변색 거울 소자는 하기 계산식 1에 따른 ΔR 이 35 내지 60%인 것일 수 있다.

[0044] [계산식 1]

$$\Delta R(\%) = R_i - R_d$$

[0046] 여기서, R_i 는 Ag 증착 시 가시광의 반사도, R_d 는 Ag 박리 시 가시광의 반사도, ΔR 은 Ag 증착-박리 간 가시광의 반사도 변화 폭을 의미한다. 상기 전기변색 거울 소자의 ΔR 이 높을수록 거울 형성과 박리 간 시인성이 보다 향

상되는 효과가 있다. 이때, 상기 ΔR 이 35% 미만인 경우에는 변색에 따른 소자의 반사도 변화가 미미하여 거울 형성 및 박리 시의 대비가 뚜렷하지 않아 전기변색 거울 소자로의 적용이 어렵거나 응용할 수 있는 분야가 축소될 수 있다.

[0047] 상기 전기변색 거울 소자는 하기 계산식 2에 따른 ΔT 가 20 내지 45%인 것일 수 있다.

[0048] [계산식 2]

[0049] $\Delta T(\%) = T_b - T_c$

[0050] 여기서, T_c 는 전기변색 시 가시광의 투과도, T_b 는 탈색 시 가시광의 투과도, ΔT 는 변색 및 탈색 간 가시광 투과도의 변화 폭을 의미한다. 전기변색 소자는 ΔT (투과도 변화)가 클수록 착색과 탈색에 의한 색 변화가 더욱 명료하게 나타나는 효과가 있어 ΔT 는 높을수록 좋다. 이때, 바람직하게는 상기 ΔT 가 25 내지 45%, 더욱 바람직하게는 35 내지 45%일 수 있다. 본 발명은 상기와 같은 다공성 텅스텐 산화물 박막을 사용함으로써, 종래의 평탄하고 밀집한 텅스텐 산화물 박막에 비해 가시광 투과도의 변화 폭이 더욱 클 수 있다. 이때, 상기 ΔT 가 20% 미만인 경우에는 변색에 따른 소자의 투과도 변화가 미미하여 착색 및 탈색의 색 대비가 뚜렷하지 않아 전기변색 소자로의 적용이 어렵거나 응용할 수 있는 분야가 축소될 수 있다.

[0051] 이와 같은 구성을 갖는 본 발명의 전기변색 거울 소자는 변색 효율이 $25\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ 이상일 수 있다. 상기 변색 효율은 단위 전하 당 변색이 가능한 면적을 나타내는 것으로, 큰 값을 가질수록 소모하는 전하량에 대해 전기변색의 효율이 높은 것을 의미한다. 이때, 바람직하게는 본 발명의 전기변색 거울 소자의 변색 효율이 $30\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $35\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ 이상일 수 있다. 상기 변색 효율의 상한은 특별히 정하지는 않으나, 예를 들어 $50\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ 이하일 수 있다.

[0052] 상기 전기변색층은 착색 시간이 3 내지 10초인 것일 수 있다. 이때, 상기 착색 시간은 상기 전기변색 거울 소자에 전압을 인가한 후 상기 가시광 투과도가 최솟값에 수렴하는 시간을 의미하는 것일 수 있다. 이때, 상기 착색 시간은 바람직하게는 3 내지 9초, 더욱 바람직하게는 3 내지 8초일 수 있다. 이와 같은 착색 시간이 짧을수록 전압을 인가한 시점로부터 색 변화가 완료되는 시점까지의 소요 시간이 줄어들어 더 다양한 전기변색 기술의 응용 분야에 적용할 수 있다.

[0053] 상기 전기변색층은 변색 시 350 내지 700 nm의 범위 내에서 흡광도의 극댓값을 갖는 것일 수 있다. 이와 같은 흡광도는 광전분광광도계(Photoelectric Photometer), 광전비색계(Photometer) 또는 UV-vis 분광광도계(Ultraviolet-Visible Spectrophotometer)와 같은 장비로 측정될 수 있다. 종래 WO_3 전기변색층을 사용하는 경우 이와 같은 범위 내에서 극댓값을 갖지 않으며, 오히려 극솟값을 갖거나 가시광 파장 영역 내 최솟값이 나타나기도 한다. 이로 인해 종래 WO_3 전기변색층은 파란색을 띄게 되나, 본 발명의 전기변색층은 Ag 나노 입자의 다량 형성으로 인해 청색광을 대부분 흡수하며, 다른 가시광 파장 영역의 흡광도가 모든 구간에서 종래보다 높기에 검은색에 가까운 착색이 발생한다.

[0054] 본 발명에 있어서, 상술한 바와 같이 상기 전기변색 거울 소자에 +2.5 내지 +3.0V의 전압을 인가하는 경우 공극 내에서 Ag^+ 이온이 고르게 환원되어 Ag 나노 입자가 분포되어, 상기 착색된 전기변색층의 물질분석 시 Ag 나노 입자가 검출될 수 있다.

[0055] 이때, 이와 같이 착색된 전기변색층에 형성되는 Ag 나노 입자는 전기변색층을 구성하는 물질 중 15 내지 30원자%를 차지하는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 전기변색층 내 Ag 나노 입자의 함량이 17.5 내지 30.0 원자%, 더욱 바람직하게는 20.0 내지 30.0 원자%일 수 있다. 더욱 구체적으로는, 거울화된 전기변색층의 XPS(X-ray Spectroscopy) 측정 및 분석 시 Ag $3d_{3/2}$ 및 Ag $3d_{5/2}$ 피크가 발생하며, 이와 같은 피크를 디콘볼루션하여 원자%를 계산하면 Ag 함량이 상기와 같은 범위 내에서 관찰될 수 있다. 본 발명에서는 상기 전기변색층 내 Ag 나노 입자의 함량을 이와 같이 조절함으로써 전기변색층이 검은색으로 착색될 수 있다.

[0056] 이때, 상기 전기변색층의 Ag 함량이 15 원자% 미만인 경우, Ag 나노 입자의 양이 적어 전기변색층이 검은색이 아닌 파란색으로 착색되어 색 중립성 면에서 좋지 않다. 또한, 30원자%를 초과하는 경우, 전기변색층 내 Ag 나노 입자의 양이 증가함에 따라 색이 더욱 명료해지고, 색 변화에 대한 시인성이 보다 향상될 수 있다. 그러나, 이를 달성하기 위해서는 전해질 내 Ag 염의 양이 많아야 하지만 이와 같은 유기 용매(DMSO) 내에서 Ag 염의 용

해도를 높이기 어려운 문제점이 있다. 또한, 과도하게 Ag 나노 입자가 형성되어 있는 경우 이를 전기화학적으로 Ag^+ 로 산화시키더라도 전해질 내 Ag 이온에 대한 용해도가 충분하지 않아 Ag 염 또는 Ag가 석출될 수 있어 반응의 가역성이 떨어지며 소자의 지속적인 활용이 어려워질 수 있다.

[0057] 종래 텅스텐 산화물(WO_3)을 전기변색층으로 사용하는 전기 변색 소자의 경우, 전기변색층의 밀도가 매우 높은 상태로 사용하기 때문에 전자의 전도도가 낮고, 전해질 내 Ag를 첨가함에도 Ag^+ 의 이온 전도도가 낮아 텅스텐 산화물 구조 내부로 확산이 잘 수행되지 않아 텅스텐 산화물로부터 Ag^+ 로의 전하 전이가 발생하기 어려워 본 발명과 같은 Ag 나노 입자의 형성이 어렵다. 이와 같은 차이점은 후술하는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 더욱 명확하게 확인할 수 있다.

[0058] 상기 전해질은 DMSO(Dimethyl Sulfoxide), TBABr(Tetrabutylammonium Bromide), LiBr 및 $AgNO_3$ 를 포함하는 것일 수 있다.

[0059] 상기 TBABr은 직접적인 화학반응에 참여하지 않는 염으로, DMSO에 대한 용해도가 높아 전해질 내 포함되는 여타 염에 비해 다량 포함되어 이온전도도를 높이는 역할을 수행한다. 상기 전해질 내 TBABr의 농도는 100 내지 500 mM일 수 있으나, 상기한 범위보다 과량 포함되는 경우 전해질의 가시광 투과도를 낮출 수 있어 소자가 탈색되었을 때 투명도를 낮출 수 있어 좋지 않고, 상기한 범위보다 미량 포함되는 경우 이온전도도가 낮아 전기변색 거울 소자의 이온전도도가 저하되어 착색 시간, 탈색 시간 및 거울화 반응 및 이의 역반응에 소요되는 시간과 같은 소자의 전체적인 성능이 저하될 수 있어 좋지 않다.

[0060] 상기 전해질은 LiBr을 포함하는 것으로, 전해질 내에서 이온화되어 Li^+ 및 Br^- 로 해리되며, 상기 Li^+ 는 소자 내 전압 인가에 따라 전기변색층의 공극으로 삽입되어 착색되고, 탈리되어 전해질로 확산되며 탈색되는 메커니즘으로 전기변색에 기여하는 것일 수 있다. 상기 전해질 내 LiBr의 농도는 100 내지 500 mM일 수 있으나, 상기한 범위보다 과량 포함되는 경우 전해질의 가시광 투과도를 낮출 수 있으며, 탈색을 위한 전압 인가 시에도 공극 내에 과도하게 밀집되어 탈리되지 못함으로써 전기변색층이 착색된 채 남아있을 수 있어 좋지 않다. 또한, 상기한 범위보다 미량 포함되는 경우 착색 시의 투과도가 높아 색이 변화하는 정도가 크지 않을 수 있어 좋지 않다.

[0061] 또한, 상기 전해질은 $AgNO_3$ 를 포함하는 것으로, 이를 전해질에 포함함으로써 전압변화에 따른 전기변색과 함께 Ag^+ 가 작업 전극 구조체에서 환원되어 증착됨으로써 소자를 거울화하거나, 상대 전극 구조체에서 환원되어 검은색의 착색을 구현할 수 있다. 이를 위해 상기 전해질은 $AgNO_3$ 를 적어도 20mM 이상, 종계는 30mM 이상, 더욱 종계는 40mM 이상 포함하는 것일 수 있다. $AgNO_3$ 가 상기한 범위보다 미량 포함되는 경우 본 발명의 특징인 거울화 반응 또는 검은색의 착색 반응이 나타나지 않을 수 있다. 상기 전해질 내 $AgNO_3$ 함량의 상한은 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들어 100mM 이하일 수 있다.

[0062] 본 발명은 상기 전기변색 거울 소자의 전기변색층을 제조하기 위하여, 작동 전극, 기준 전극, 상대 전극 및 전해질로 구성되는 3전극 셀을 이용하되, 작동 전극으로써 ITO(Indium Tin Oxide) 기판을 사용하는 것일 수 있다.

[0063] 상기 기준 전극은 수계 셀에서 사용할 수 있는 것이라면 제한받지 않고 사용이 가능하다. 예를 들어, $Ag/AgCl$ 기준 전극 또는 SCE(Standard Calomel Electrode)와 같은 기준 전극을 사용할 수 있다.

[0064] 상기 상대 전극은 종래 수계 전해질 시스템 내에서 기준 전극 대비 0.0 ~ -1.0 V 구간에서 안정한 물질이라면 제한없이 사용이 가능하나, 전기화학적으로 안정하고 전해질 내 물질과 반응성이 적은 Pt와 같은 금속을 전극으로 사용하는 것이 좋다.

[0065] 이때, 상기 3전극 셀의 전해질로써 탈이온수, $Na_2WO_4 \cdot H_2O$, $HClO_4$ 및 H_2O_2 로 구성되는 용액을 사용하며, 펄스 전압 프로그램을 인가함으로써 다공성 텅스텐 산화물 박막을 형성하는 것일 수 있다.

[0066] 상기 펄스 전압 프로그램은, (a) 제1 펄스 전압의 인가; (b) 휴지기; (c) 제2 펄스 전압의 인가; 및 (d) 휴지기;로 구성되는 (a) ~ (d) 단계의 반복 수행인 것일 수 있다.

[0067] 상기 제1 펄스 전압은, 산화 전극 구조체를 기준으로 하여 -0.6 내지 -0.8V로 조절되어 0.1 내지 0.5초 동안 인가되는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 제1 펄스 전압이 0.1 내지 0.4초, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.3초 동안 인가되는 것일 수 있다.

- [0068] 상기 (b) 휴지기 및 (d) 휴지기는 동일하게 0.5 내지 2.0초 동안 지속되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 휴지기는 어떠한 전압도 인가하지 않고 전기변색 거울 소자의 개방회로 전압(Open Circuit Voltage)으로 방치하는 것일 수 있다. 더욱 바람직하게는 이와 같은 휴지기의 지속 시간이 0.5 내지 1.5초일 수 있다.
- [0069] 상기 제2 펄스 전압은 산화 전극 구조체를 기준으로 하여 +0.1 내지 -0.1V로 조절되어 0.05 내지 0.20초 동안 인가되는 것일 수 있다. 이때, 더욱 바람직하게는 상기 제2 펄스 전압이 0.05 내지 0.15초 동안 인가되는 것일 수 있다.
- [0070] 본 발명은 이와 같은 펄스 전압 프로그램을 수행하여 전기변색층을 제조함으로써, 상기한 바와 같은 다공성 텅스텐 산화물을 얻을 수 있다. 이때, 상기와 같은 펄스 전압 프로그램은 (a) ~ (d) 단계를 1 사이클로 하여, 1000 내지 12000 사이클 반복되는 것일 수 있다. 단, 바람직하게는 이와 같은 펄스 전압 프로그램이 3000 내지 9000 사이클 반복되는 것이 좋고, 더욱 바람직하게는 4000 내지 8000 사이클 반복되는 것이 좋다. 이와 같은 범위 내에서 펄스 전압 프로그램을 수행함으로써 제조되는 전기변색층의 착색 및 탈색 시간이 보다 단축되며, 착색 특성이 보다 더 잘 나타날 수 있다. 이때, 상기한 범위보다 적은 사이클로 펄스 전압 프로그램을 수행하는 경우, 전기변색층의 형성이 충분히 이루어지지 않아 전기변색 특성이 현저하게 저하될 수 있다. 또한, 상기한 범위보다 많은 사이클로 펄스 전압 프로그램을 수행하는 경우, 전기변색층이 과도하게 두껍게 형성되어 전자 및 이온의 전달이 어려워지며 착색이 잘 되지 않고, 탈색 시에도 가시광의 투과도가 현저하게 저하되어 탈색과 착색 간 색의 대비가 줄어 전체적인 전기변색 성능이 저하될 수 있다.
- [0072] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 전기변색 거울 소자에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0073] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0074] **[실시예 1]**
- [0075] ITO(Indium Tin Oxide) 전극을 준비하여 이를 작동 전극으로, Ag/AgCl 전극을 기준 전극으로, Pt 메쉬 전극을 상대 전극으로 하는 3전극 셀을 준비하고, 20 ml DI water, 3mM $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2ml HClO_4 및 0.65ml H_2O_2 를 혼합한 전해질을 투입하였다.
- [0076] 다음으로, 상기 3전극 셀에 펄스 전압 프로그램을 인가하여 텅스텐 산화물의 전기화학적 증착을 수행하였다. 상기 펄스 전압 프로그램은, (a) 0.2초 동안 기준 전극 대비 -0.7V의 전압 인가, (b) 1.0초 동안 휴지, (c) 0.1초 동안 기준 전극 대비 0.0V의 전압 인가, (d) 1.0초 동안 휴지로 구성되는 (a)~(d) 단계로 구성되며, 이를 총 3000 사이클 반복하여 수행함으로써 ITO 전극 상에 전기변색층을 제조하여 환원 전극 구조체를 형성하였다.
- [0077] 다음으로, DMSO(Dimethyl Sulfoxide) 10 mL에 TBABr(Tetrabutylammonium Bromide)이 250 mM, LiBr이 250 mM, AgNO_3 가 50 mM이 되도록 용해하여 전해질을 제조하였다.
- [0078] 상기 환원 전극 구조체 상에 전해질의 수조 역할을 하는 SurlynTM(다우 케미칼)을 위치한 다음, 전해질을 주입하고 산화 전극 구조체를 위치하여 전기변색 거울 소자를 제조하였다.
- [0079] **[실시예 2]**
- [0080] 모든 것을 실시예 1과 동일하게 수행하되, 펄스 전압 프로그램을 6000 사이클 반복하여 수행하였다.
- [0081] **[실시예 3]**
- [0082] 모든 것을 실시예 1과 동일하게 수행하되, 펄스 전압 프로그램을 9000 사이클 반복하여 수행하였다.
- [0083] **[비교예]**
- [0084] 모든 것을 실시예 1과 동일하게 수행하되, 펄스 전압 프로그램 대신 기준 전극 대비 -0.7V로 정전압을 유지하여 텅스텐 산화물을 전기화학적으로 증착하였다.

[0085] [특성 평가 방법]

[0086] A. 거울화 특성 평가

[0087] 실시예 1 내지 3과 비교예에 -3.0 V 전압을 40초, +0.7 V 전압을 20초 동안 반복적으로 인가하여, 소자의 거울화 및 박리를 통해 반사도에 관한 특성을 확인하였다. 도 4의 (a)는 비교예, (b)는 실시예 1, (c)는 실시예 2, (d)는 실시예 3에 해당하며, 모든 소자에서 전압 인가에 따른 Ag 층의 증착이 발생하였음을 알 수 있다. 소자의 거울화 및 박리 시 측정된 반사도를 이용하여 하기 계산식 1에 따라 ΔR 을 계산하였다.

[0088] [계산식 1]

[0089]
$$\Delta R(\%) = R_i - R_d$$

[0090] (여기서, R_i 는 Ag 증착 시 가시광의 반사도, R_d 는 Ag 박리 시 가시광의 반사도, ΔR 은 Ag 증착-박리 간 가시광의 반사도 변화 폭을 의미한다.)

[0091] 이와 같이 계산된 ΔR 은 각각 비교예가 43.4%, 실시예 1이 37.3%, 실시예 2가 51.4%, 실시예 3이 51.2%로 나타났다. 이때, 실시예 1은 비록 비교예보다 ΔR 값이 낮지만, Ag 층이 증착되어 있을 때 모든 가시광 파장 영역에서 실시예 1 내지 3의 반사도가 비교예보다 높아 실시예 1 내지 3이 거울로서의 성능이 더 우수한 것으로 나타났다. 도 5를 참조하면, 실시예 2에 전압을 인가함으로써 거울화 반응 및 박리가 진행되는 것을 확인할 수 있다.

[0092] B. 변색 특성 평가

[0093] 실시예 1 내지 3과 비교예에 +2.5 V 전압을 20초, -1.0 V 전압을 20초 동안 반복적으로 인가하여, 소자의 착색 및 탈색과 관련된 변색 특성을 확인하였다. 도 6의 (a)는 비교예, (b)는 실시예 1, (c)는 실시예 2, (d)는 실시예 3에 해당하며, 시간 경과에 의해 전압 인가 프로그램에 따른 착색 및 탈색이 발생하는 것을 알 수 있다. 소자의 착색 및 탈색 시 측정된 투과도를 이용하여 하기 계산식 2에 따라 각각의 ΔT 를 계산하였다.

[0094] [계산식 2]

[0095]
$$\Delta T(\%) = T_b - T_c$$

[0096] (여기서, T_c 는 전기변색 시 가시광의 투과도, T_b 는 탈색 시 가시광의 투과도, ΔT 는 변색 및 탈색 간 가시광 투과도의 변화 폭을 의미한다.)

[0097] 이때, 비교예는 ΔT 가 18.3%, 실시예 1 내지 3은 각각 23.7%, 37.0%, 32.0%로 나타나, 실시예 1 내지 3이 착색 및 탈색 시 투과도의 변화 폭이 더 큰 것으로 나타났다.

[0098] 다음으로, 소자의 전기변색 효율을 측정하였다. 상기 전기변색 효율은 소자에 인가되는 단위 전하량 당 투과도 변화폭을 나타낸 그래프 내 원점의 미분계수 값으로 나타난다. 도 7을 참조하면, 비교예와 실시예 1 내지 3의 전기변색 효율을 확인할 수 있다. 이때, 특히 실시예 2의 전기변색 효율이 $39.0 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ 으로 가장 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0099] 비교예와 실시예 1 내지 3 내의 전기변색층의 탈색 시간 및 착색 시간을 정리하면 다음과 같다. 이때, 탈색 시간은 전압을 인가한 시점으로부터 탈색이 완료되는 시점까지 걸리는 시간, 착색 시간은 전압을 인가한 시점으로부터 탈색이 완료되는 시점까지 걸리는 시간을 의미한다.

표 1

[0100]

	탈색 시간 (s)	착색 시간 (s)
비교예	6.3	13.2
실시예 1	2.3	3.4
실시예 2	6.3	8.0
실시예 3	6.0	9.2

[0101] 표 1을 참조하면, 실시예 1은 탈색 및 착색에 소요되는 시간이 각각 2.3초, 3.4초로 가장 빠른 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 2 및 3은 탈색 시간이 비교예와 거의 유사하였으나, 착색 시간은 각각 비교예가 13.2초,

실시에 2가 8.0초, 실시예 3이 9.2초로 실시예 2 및 3이 비교예보다 더 빠른 것을 확인할 수 있다.

[0102] 실시예 중 ΔT 가 가장 높은 실시예 2와 비교예를 통해 전기변색을 통해 소자가 거울로 기능할 수 있는지 살펴본다. 도 8을 참조하면, 소자의 전압을 $-0.5V$ (탈색), $+2.5V$ (착색)으로 반복적으로 조절하였을 때 시간에 따른 ΔT 를 확인할 수 있다. 비교예의 경우 ΔT 가 약 9.5%로 나타났고, 종래 텅스텐 산화물(WO_3)의 착색 시 나타나는 것으로 알려진 파란색의 착색을 보이는 반면, 실시예 2의 경우 ΔT 가 약 46.0%로 검은색에 가까운 착색을 보이는 것을 알 수 있다. 나아가, 도 8의 (c)를 살펴보면, 실시예 2가 모든 가시광 파장 영역에서 흡광도가 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[0103] C. 전기변색층의 특성 분석

[0104] 비교예 및 실시예 1 내지 3의 전기변색층, 전기변색 거울 소자 내 ITO와 전기변색층으로 이루어진 상대 전극 구조체의 단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 촬영하여 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9를 참조하면, 실시예 1은 약 200 nm 가량, 실시예 2는 약 300 nm 가량, 실시예 3은 약 400 nm 가량의 두께를 갖는 다공성 텅스텐 산화물이 증착되었음을 알 수 있다.

[0105] 다음으로, 비교예 및 실시예 2의 전기변색층을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 분석하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10을 참조하면, 비교예의 경우 Ag 3d_{3/2} 및 Ag 3d_{5/2}의 피크 강도가 실시예 2에 비해 약 1/10 수준으로 작게 나타났다.

표 2

원자%	비교예	실시예 2
O 1s	60.76	42.30
Ag 3d	0.17	22.76
C 1d	22.41	23.14
W 4f	16.65	11.80
기타	0.01	0.00

[0107] 표 2를 참조하면, 비교예 및 실시예 2의 전기변색층의 조성을 각각 확인할 수 있다. 실시예 2의 경우 Ag 3d의 조성인 22.76 원자%로 비교예의 0.17 원자%에 비해 매우 높은 것을 알 수 있다.

[0108] 상기한 원자 조성으로부터 유추한 비교예와 실시예 2의 구조를 모식도로 나타내면 도 9와 같다. 도 9를 참조하면, 비교예는 평탄하고 밀도가 높은 텅스텐 산화물 박막을 가짐으로써 텅스텐 산화물 내 전자 및 Ag 이온의 전도성이 비교적 더 낮고, 이로 인해 표면의 Ag 나노 입자의 수가 적은 것을 확인할 수 있다.

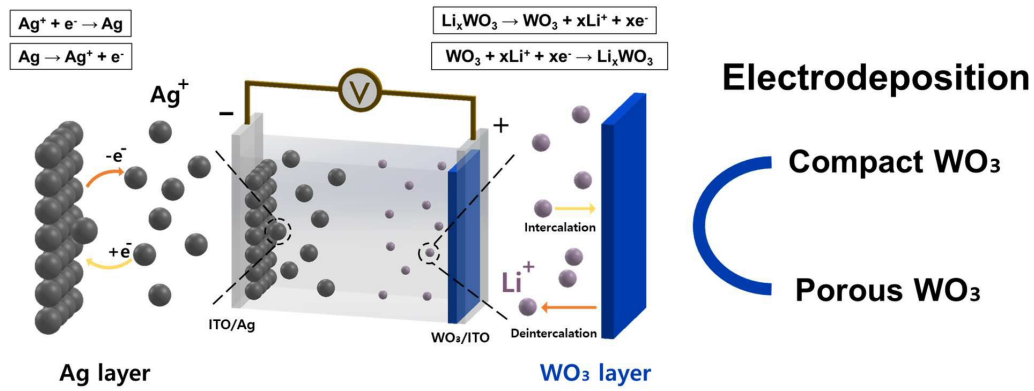
[0109] 반면, 실시예 2의 경우 상술한 바와 같이 흡광도 및 Ag의 함량이 높았는데, 이와 같은 현상은 본 발명의 특징인 전기변색층 내 다공성 텅스텐 산화물 박막에 의해 발생하는 것으로, 박막의 다공성 구조로 인해 박막 내 전자 전달이 보다 원활해지면서 Ag⁺의 환원이 더욱 용이해지고, 비표면적이 종래에 비해 늘어 Ag 나노 입자의 총량이 늘어남으로써 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance) 현상이 발생하여 검은색의 착색을 구현할 수 있다.

[0111] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0112] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



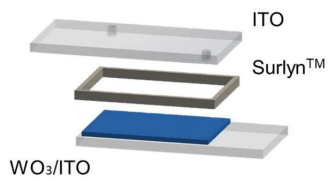
도면2

1) Preparation of electrolyte

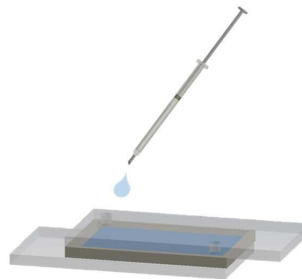
10 mL DMSO
250 mM TBABr
250 mM LiBr
50 mM AgNO₃



2) Assembly



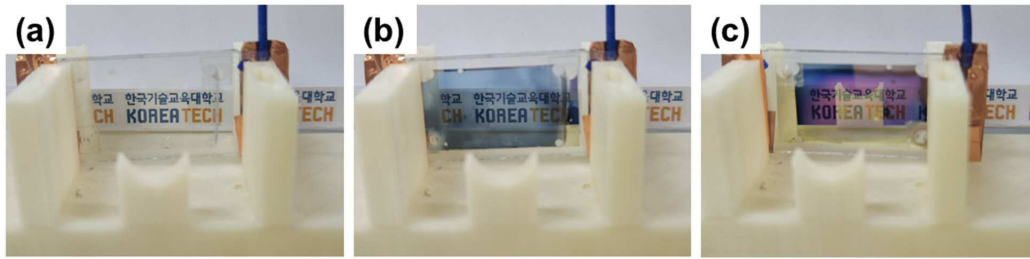
3) Electrolyte injection



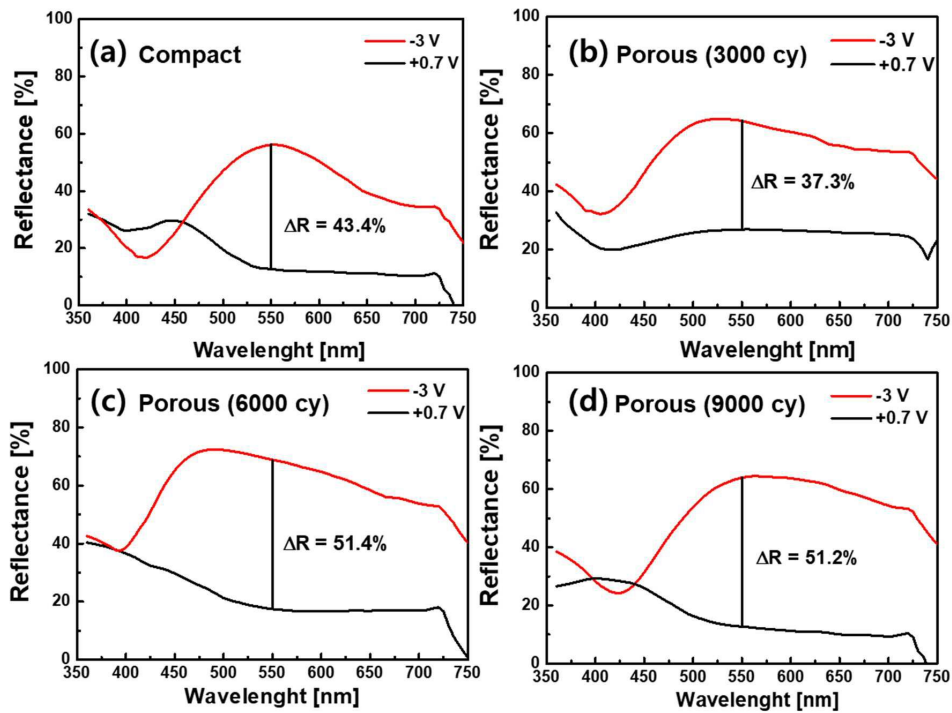
4) Sealing



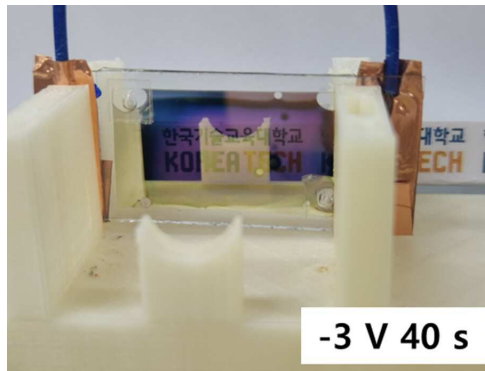
도면3



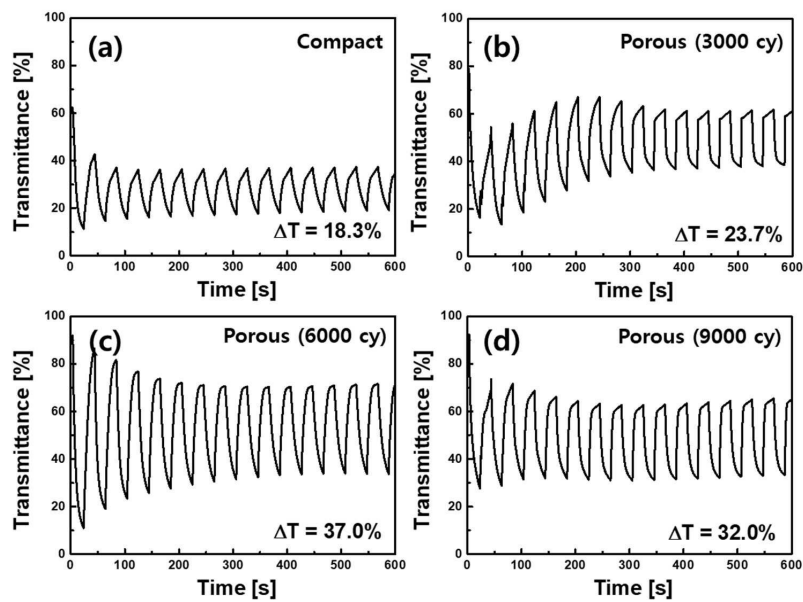
도면4



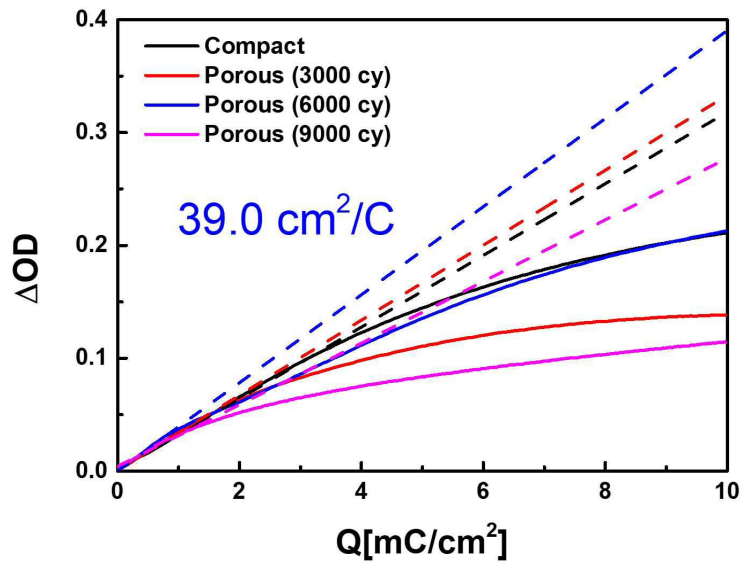
도면5



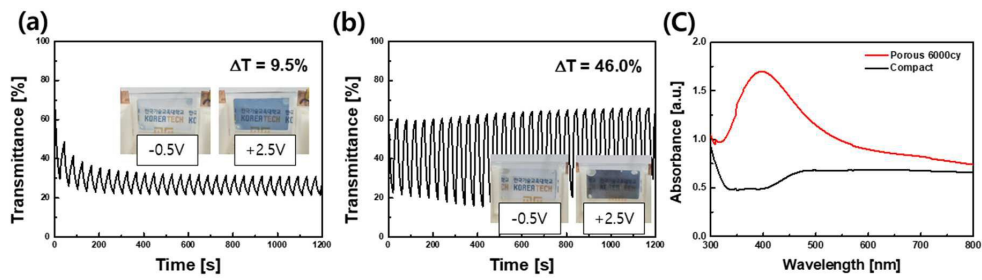
도면6



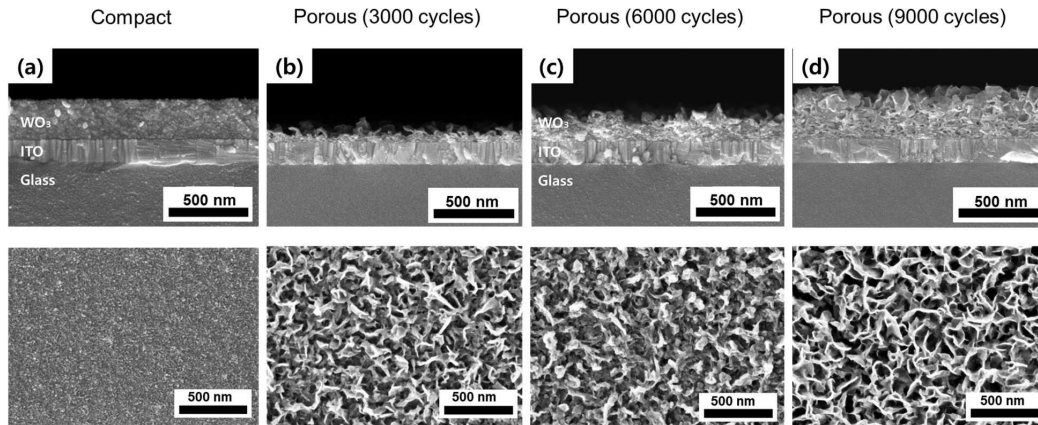
도면7



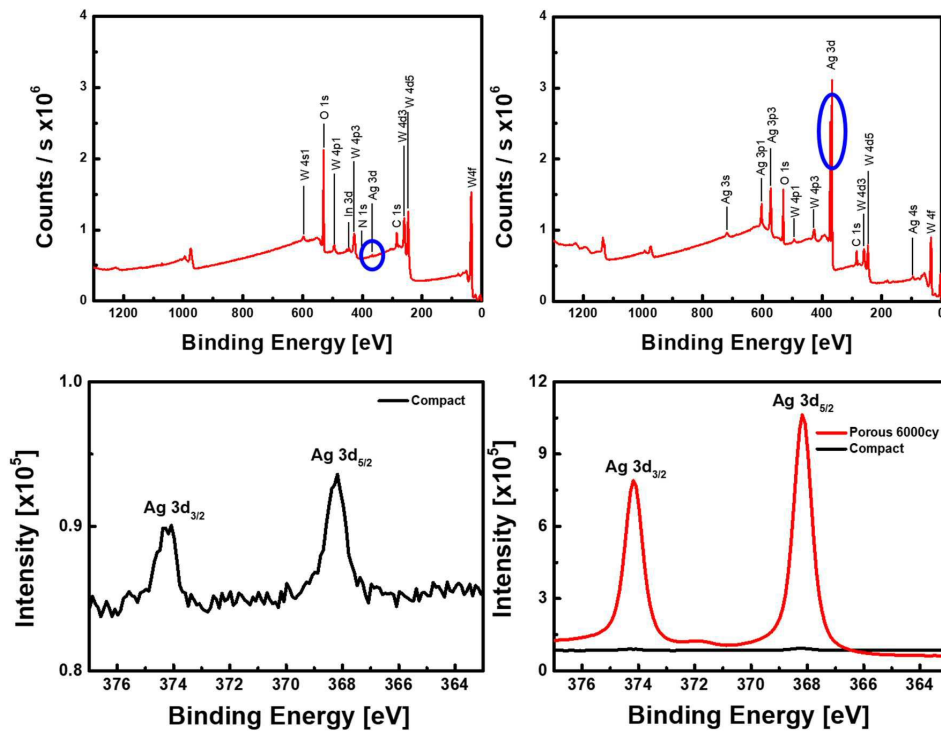
도면8



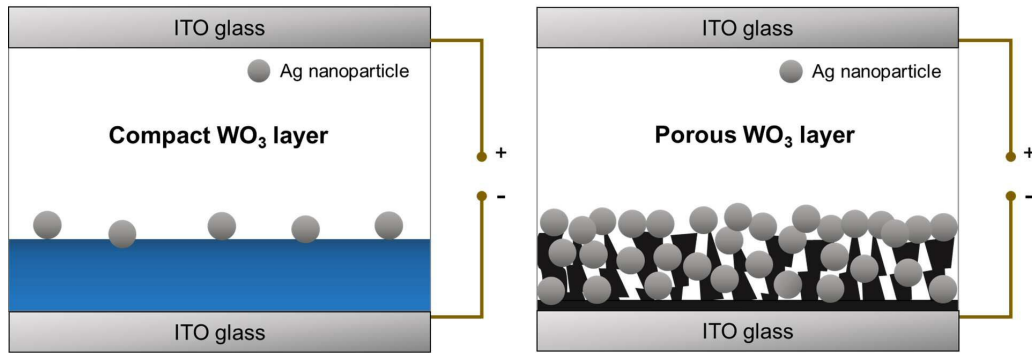
도면9



도면10



도면11



도면12

