(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0047533
(43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1524 (2019.01) *C09K 9/00* (2020.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/1524 (2019.01)
C09K 9/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7004856
(22) 출원일자(국제) 2018년07월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월19일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2018/050885
(87) 국제공개번호 WO 2019/014776
국제공개일자 2019년01월24일
(30) 우선권주장
62/534,785 2017년07월20일 미국(US)

(71) 출원인
클릭 머티리얼스 코포레이션
캐나다, 브리티시컬럼비아주 브이6에스 2엘9, 밴쿠버, 웨스브룩 몰 3800 스위트 207
(72) 발명자
베링켓, 커티스
캐나다, 브리티시 컬럼비아주 브이6케이 1지6, 밴쿠버, 웨스트 세븐쓰 애비뉴 2806
챙, 웨이
캐나다, 브리티시 컬럼비아주 브이5엑스 3에이치6, 밴쿠버, 메인 스트리트 6925
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 **전기 변색 디바이스용 금속 산화물의 광퇴적**

(57) 요 약

본 발명은 전기 변색 디바이스에 사용하기 위한 금속 산화물 막을 포함하는 전기 변색 소재를 제조하기 위한 스케일러블 용액 기반 공정을 제공하는 것이다. 전기 변색 소재는 전기 변색 금속 산화물 막으로 코팅된 투명 전도성 기판을 포함하며, 금속 산화물 막은: a) 전도성 기판을 제공하는 단계; b) 하나 이상의 금속 전구체의 용액으로 기판을 코팅하는 단계; 및 c) 산소 분위기에서 근적외선 방사선, UV 방사선 및/또는 오존에 코팅된 기판을 노광하는 단계를 포함하는 공정에 의해 형성된다. 본 발명은 또한 이들 전기 변색 소재를 병합하는 전기 변색 디바이스를 제공한다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기 변색 디바이스에 사용하기 위한 전기 변색 소재로서, 상기 전기 변색 소재는 전기 변색 금속 산화물 막으로 코팅된 투명 전도성 기판을 포함하며, 상기 전기 변색 금속 산화물 막은:

a) 상기 투명 전도성 기판을 제공하는 단계;

b) 하나 이상의 금속 전구체의 용액으로 상기 투명 전도성 기판을 코팅하는 단계; 및

c) 상기 투명 전도성 기판 상에서 상기 하나 이상의 금속 전구체를 상기 전기 변색 금속 산화물 막으로 변환하여, 상기 전기 변색 소재를 형성하도록, 상기 코팅된 투명 전도성 기판을 산소 분위기에서 근적외선 방사선, UV 방사선 및/또는 오존에 노광하는 단계를 포함하는 공정에 의해 형성되는, 전기 변색 소재.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 전기 변색 금속 산화물 막을 형성하기 위한 공정은 대략 50℃ 내지 대략 500℃의 온도에서 상기 전기 변색 금속 산화물 막을 어닐링하는 단계를 더 포함하는, 전기 변색 소재.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 어닐링 공정은 1시간 동안 대략 100℃에서 실행되는, 전기 변색 소재.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 변색 금속 산화물 막은 단일 금속 산화물, 혼합 금속 산화물 또는 도핑된 금속 산화물을 포함하는, 전기 변색 소재.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 전기 변색 금속 산화물 막은 NiO_X, WO_3, MoO_3, TiO_2, Ta_2O_5, V_2O_5, Nb_2O_5, CoO_2, IrO_X, MnO_2, FeO_X 및 그 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는, 전기 변색 소재.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 전기 변색 금속 산화물 막은 WO_3을 포함하는, 전기 변색 소재.

청구항 7

청구항 4에 있어서, 상기 전기 변색 금속 산화물 막은 $LiNiO_X$, $TiWO_X$ 및 $FeNiO_X$로부터 선택되는 혼합 금속 산화물을 포함하는, 전기 변색 소재.

청구항 8

청구항 4에 있어서, 금속 산화물은 도핑된 금속 산화물인, 전기 변색 소재.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 도핑된 금속 산화물은 Nb 도핑된 WO_3 또는 Ti 도핑된 WO_3인, 전기 변색 소재.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 금속 전구체는, 근적외선 방사선, UV 방사선 및/또는 오존에 노광되면 금속 산화물로 변환되는 금속 유도체(derivative)인, 전기 변색 소재.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 전구체는 금속 염화물, 금속 2-에틸헥사노에이트

또는 금속 아세틸아세토네이트인, 전기 변색 소재.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 전도성 기판은 전도성 소재로 형성되는, 전기 변색 소재.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 전도성 기판은 전도성 막으로 코팅된 투명한 소재로 형성되는, 전기 변색 소재.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 전도성 기판은 불소 주석 산화물(FTO), 인듐 주석 산화물(ITO) 또는 알루미늄 아연 산화물(AZO)로 코팅된 기판인, 전기 변색 소재.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 전도성 기판은 인듐 주석 산화물(ITO) 코팅된 PET인, 전기 변색 소재.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 및 c)는, 상기 전기 변색 금속 산화물 막의 원하는 두께를 달성할 때까지 반복되는, 전기 변색 소재.

청구항 17

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 변색 금속 산화물 막은 무정형 금속 산화물 막인, 전기 변색 소재.

청구항 18

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 변색 금속 산화물 막은 결정형 금속 산화물 막인, 전기 변색 소재.

청구항 19

전기 변색 디바이스로서,

(a) 청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 기재된 전기 변색 소재를 포함하는 제1 전극,

(b) 상대 전극, 및

(c) 상기 제1 전극과 상기 상대 전극 사이에 이온을 전도하기 위한 이온-전도체 층을 포함하는, 전기 변색 디바이스.

청구항 20

청구항 19에 있어서, 상기 제1 전극은 무정형 WO_3 막으로 코팅된 FTO인, 전기 변색 디바이스.

청구항 21

청구항 19 또는 청구항 20에 있어서, 상기 상대 전극은 베어(bare) FTO인, 전기 변색 디바이스.

청구항 22

청구항 19 또는 청구항 20에 있어서, 상기 상대 전극은, 청구항 1에 기재된 공정을 사용하여 준비된 금속 산화물 막으로 코팅된 FTO인, 전기 변색 디바이스.

청구항 23

청구항 22에 있어서, 상기 상대 전극은 NiO_X로 코팅된 FTO인, 전기 변색 디바이스.

청구항 24

청구항 22에 있어서, 상기 상대 전극은 TiO_X로 코팅된 FTO인, 전기 변색 디바이스.

청구항 25

청구항 19 내지 청구항 24 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온-전도체 층은 전해질 용액인, 전기 변색 디바이스.

청구항 26

청구항 26에 있어서, 상기 전해질 용액은 $LiClO_4$ 프로필렌 카보네이트 전해질 용액인, 전기 변색 디바이스.

청구항 27

청구항 19 내지 청구항 24 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 변색 디바이스는 고체 상태 디바이스인, 전기 변색 디바이스.

청구항 28

청구항 27에 있어서, 상기 이온-전도체 층은 전해질 겔인, 전기 변색 디바이스.

청구항 29

청구항 27에 있어서, 상기 이온-전도체 층은 $LiClO_4$-프로필렌 카보네이트-PMMA 겔 전해질인, 전기 변색 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기 변색 막에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 전기 변색 디바이스에 사용하기 위한 전기 변색 금속 산화물 막을 제조하기 위한 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 건물의 난방, 환기 및 공조(HVAC: Heating, Ventilating, and Air Conditioning)가 세계 주요 에너지 소비의 30% 내지 40%를 차지한다. 창문의 광학 및 열 속성을 변경하면, 건물의 에너지 소비를 40%까지 줄일 수 있다. 그러므로, 창문의 투과도를 동적으로 조정하여 건물의 에너지 소비를 줄이는 기술을 개발하는 것이 긴요하며, 이는, 태양광에 대한 창문 불투명도를 동적으로 제어하는 성능이 상업용 건물의 경우 에너지 소비를 20%만큼 줄일 수 있으며, 조명 비용을 50%까지 줄일 기회를 제공할 수 있기 때문이다.

[0003] (스마트 또는 동적 창문으로도 알려진) 전기 변색 창문은, 인가된 전압에 응답하여 광 투과도의 변화를 겪어서, 건물을 통과하는 일광 및 태양 열의 동적 제어를 가능케 한다. 그러므로 이 기술은 건물 입주자에게 실내 열적 및 시각적 안락함을 제공할 수 있으며 또한 건물 에너지 효율을 개선할 수 있다. 이러한 에너지 보존 기술은 업계에서 큰 관심을 얻어왔으며, 최근, 일부 유리 회사는 상업용 전기 변색 기술에 십억 달러 넘게 조달하였다. 많은 자본 및 노력이 이 기술에 투자되었을지라도, 판매 중인 전기 변색 창문의 높은 가격이 건물 소재로서 그 광범위한 채택을 막아왔다.

[0004] 통상의 전기 변색(EC) 디바이스는 능동 전기 변색 층, 전해질 층, 이온 저장 층(상대 전극) 층, 투명 전도체 및 지지 기판으로 구성된 다층 아키텍처를 갖는다. 이들 층 중에서, 전기 변색 및 이온 저장 층은 가역적인 색 전환에 기여하는 핵심 구성요소이다. 금속 산화물 층이 능동 전기 변색 층으로서 및/또는 이온 저장 층에서 이용될 수 있다. 능동 전기 변색 층에 사용되는 가장 잘 알려져 있는 전기 변색 소재 코팅이 WO_3이며, 이것은 디바이스의 동작 동안 짙은 청색(dark blue)과 무색 상태 사이에서 가역적으로 및 지속적으로 전환할 수 있다.

[0005] 전기 변색 금속 산화물 층을 생성하는 것이 그러므로 전기 변색 전지 제조의 중요한 단계이다. 스퍼터링이 이들

전기 변색 막을 생성하는데 오늘날 사용되는 가장 일반적인 기술이지만, 이 방법은 진공 및 고온 에너지가 동작하는 것을 필요로 한다. 이들 층을 만드는데 시도되었던 대안적인 기술로는 기상, 화학 증기 퇴적, 전기 퇴적, 졸-겔(sol-gel) 기술, 레이저 절개, 스퍼터링 및 열적 퇴적이 있지만, 비용, 스케일러빌러티(scalability) 및 원하는 조성을 획득하는 것과 같은 결점이 이들 기술이 업계 표준으로서 스퍼터링을 대체하는 것을 막아왔다.

[0006] 그러므로 전기 변색 또는 광 흡수 막을 제조하는데 일반적으로 사용되는 기존의, 부담되는 고가의 스퍼터링 기술에 대한 대안적인 금속 산화물 퇴적 공정에 대한 명백한 필요가 있다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 목적은, 전기 변색 디바이스에 사용하기 위한 금속 산화물의 광 퇴적을 위한 스케일러블 용액 기반 공정을 제공하는 것이다. 본 발명에 따르면, 전기 변색 디바이스에 사용하기 위한 전기 변색 소재가 제공되며, 이 전기 변색 소재는 전기 변색 금속 산화물 막으로 코팅된 투명 전도성 기판을 포함하며, 금속 산화물 막은: a) 전도성 기판을 제공하는 단계; b) 하나 이상의 금속 전구체의 용액으로 기판을 코팅하는 단계; 및 c) 전도성 기판 상에서 하나 이상의 금속 전구체를 금속 산화물 막으로 변환하여, 전기 변색 소재를 형성하도록 코팅된 기판을 산소 분위기에서 근적외선 방사선, UV 방사선 및/또는 오존에 노광하는 단계를 포함하는 공정에 의해 형성된다.

[0008] 본 발명의 다른 양상에 따르면, 전기 변색 디바이스로서, (a) 본 방법에 따라 준비된 전기 변색 소재를 포함하는 제1 전극, (b) 상대 전극, 및 (c) 이 제1 전극과 상대 전극 사이에서 이온을 전도시키기 위한 이온-전도체 층을 포함하는 전기 변색 디바이스가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 전기 변색 전지와 그 구성요소의 개략적인 도면이다.

도 2는, 본 발명의 방법에 따른 니켈 전구체의 니켈 산화물로의 분해를 모니터링하는 적외선 스펙트럼을 도시한다.

도 3은, 본 발명에 따른 UV 광 분해 및 NIRDD 방법에 의해 준비된 니켈 산화물의 순환전 전압전류도(cyclic voltammograms)를 도시한다.

도 4의 a는, 본 발명에 따른, FTO 유리 상에 WCl_6의 에탄올 용액을 퇴적하며, 그 다음에, UV 조사된 용액에 의한 무정형 텅스텐 산화물 막의 형성의 개략적인 도면이다.

도 4의 b 내지 e는 본 발명에 따라 준비된 무정형 텅스텐 산화물 막을 특징화한 결과를 도시하며, (b) FTO 유리 상의 WCl_6에 대한 염소 함량을 판정하는 XRF 분석, (c) 및 (d) FTO 유리 상의 금속 산화물 막의 XPS 분석, 및 (e) 광분해 이전(프레시), UV 조사 이후, 및 어닐링 단계 이후 FTO 유리의 WCl_3 막의 IR 스펙트럼을 포함한다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 준비된 a-WO_3 막의 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 6은, 본 발명의 실시예에 따라 준비되며, 600℃까지 점진적으로 더 높은 온도에서 어닐링된 FTO 유리 상의 WO_3의 박막의 XRD 회절도(diffractogram)를 도시한다.

도 7은, 본 발명의 실시예에 따라 준비되는 텅스텐 산화물 막의 탈색 및 유색 상태에 대한 투과도 데이터를 도시한다.

도 8은, 본 발명의 실시예에 따라 준비되는 무정형 및 결정형 WO_3의 전기 변색성에 관한 데이터를 도시한다.

도 9는, 본 발명의 실시예에 따라 준비되는 니켈 산화물의 탈색 및 유색 상태에 대한 투과도 데이터를 도시한다.

도 10은, 본 발명의 실시예에 따라 준비되는 니켈 산화물 막의 100 주기 동안의 전압 순환(cycling) 및 안정성을 도시하는 도면이다.

도 11은 물(H_2O) 및 비수 용매(PC-프로필렌 카보네이트) 중에서에 대한 본 발명의 실시예에 따라 준비되는 니켈 산화물 막의 순환 전압전류도를 도시한다.

도 12는, 순환 이벤트 동안 본 발명의 실시예에 따라 준비된 니켈 산화물 및 리튬 니켈 산화물 막에 대한 투과

도 데이터를 도시한다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따라 준비된 무정형 바나듐 산화물 막의 특징화에 관한 데이터를 도시하며, (a) FTO 유리 상의 VCl_3에 대한 염소 함량을 판정하는 XRF 분석, (b) 및 (c) FTO 유리 상의 금속 산화물 막의 XPS 분석, 및 (d) 광분해 이전(프레시), UV 조사 이후, 및 어닐링 단계 이후 FTO 유리의 VCl_3 막의 IR 스펙트럼을 포함한다.

도 14는, 본 발명의 실시예에 따라 준비된 바나듐 산화물 막의 탈색 및 유색 상태에 대한 투과도 데이터를 도시한다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따라 준비된 무정형 니오븀 산화물 막의 특징화에 관한 데이터를 도시하며, (a) FTO 유리 상의 $NbCl_5$에 대한 염소 함량을 판정하는 XRF 분석, (b) 및 (c) FTO 유리 상의 금속 산화물 막의 XPS 분석, 및 (d) 광분해 이전(프레시), UV 조사 이후, 및 어닐링 단계 이후 FTO 유리의 $NbCl_5$ 막의 IR 스펙트럼을 포함한다.

도 16은, 본 발명의 실시예에 따라 준비된 니오븀 산화물 막의 탈색 및 유색 상태에 대한 투과도 데이터를 도시한다.

도 17은 본 발명에 따라 준비된 무정형 몰리브덴 산화물 막의 특징화에 관한 데이터를 도시하며, (a) FTO 유리 상의 $MoCl_5$에 대한 염소 함량을 판정하는 XRF 분석, (b) 및 (c) FTO 유리 상의 금속 산화물 막의 XPS 분석, 및 (d) 광분해 이전(프레시), UV 조사 이후, 및 어닐링 단계 이후 FTO 유리의 $MoCl_5$ 막의 IR 스펙트럼을 포함한다.

도 18은, 본 발명의 실시예에 따라 준비된 몰리브덴 산화물 막의 탈색 및 유색 상태에 대한 투과도 데이터를 도시한다.

도 19는, (a) 준비되자마자의 WO_3; (b) 1시간 동안 공기 중에서 200℃로 어닐링된 WO_3; 및 (c) 1시간 동안 공기 중에서 600℃로 어닐링되는 WO_3와 조립되는 디바이스의 ΔT, $t_{b,90\%}$ 및 $t_{c,90\%}$ 및 CE의 판정에 관한 데이터를 도시한다.

도 20a는, 지시된 전위에서 형성된 유색 및 탈색 상태에서, (각각 100℃에서 어닐링되며) 본 발명에 따라 준비된 V_2O_5, Nb_2O_5 또는 MoO_3 능동 층을 포함하는 전기 변색 디바이스에 대한 광학 투과도 스펙트럼에 관한 데이터를 도시한다.

도 20b는, 본 발명에 따라 준비된 V_2O_5, Nb_2O_5 또는 MoO_3 능동 층을 포함하는 전기 변색 디바이스에 대한 전하 밀도의 함수로서의 Δ(OD)의 변화에 관한 데이터를 도시한다.

도 21a는 본 발명에 따른, FTO 유리 상에 $NiCl_2$의 에탄올 용액을 퇴적하며, 그 다음에, UV 조사된 용액에 의한 무정형 니켈 산화물 막의 형성의 개략적인 도면이다.

도 21b 내지 도 21d는 본 발명에 따라 준비된 NiO_X 막을 특징화한 결과를 도시하며, (b) 시간의 함수로서 염소 함량을 판정하는 XRF 분석, (c) 및 (d) FTO 유리 상의 금속 산화물 막의 XPS 분석을 포함한다.

도 22a는, 본 발명의 실시예에 따라 준비된, 이온 저장 소재로서 FTO 유리 상대 전극 상의 NiO_X 막을 사용하는 고체 상태 EC 디바이스의 아키텍처의 개략적인 도시이다.

도 22b 내지 도 22d는 본 발명에 따라 준비된 상대 전극 상에 NiO_X 막을 이용하는 고체 상태 디바이스를 특징화한 결과를 도시하며, (b) FTO 유리 상대 전극 상에 a-NiO_X를 갖고 및 갖지 않고 준비된 EC 디바이스에 대해 획득한 투과도 스펙트럼의 비교, (c) 상대 전극으로서 FTO 상에 a-NiO_X를 갖고 준비된 EC 디바이스에 대한 시간의 함수로서의 투과도 변화, 및 (d) FTO 유리 상대 전극 상에 a-NiO_X를 사용하여 준비된 고체 상태 EC 디바이스에 대한 전하 밀도 함수로서의 633nm에서의 광학 밀도의 변화를 포함한다.

도 23은, 본 발명의 실시예에 따라 준비된, 상대 전극으로서 무정형 및 결정형 니켈 산화물을 사용하는 EC 디바이스의 성능을 특징화하며 비교한 결과를 도시한다.

도 24a는, 본 발명의 실시예에 따라 준비된, 이온 저장 소재로서 FTO 유리 상대 전극 상의 TiO_2 막을 이용하는

디바이스의 개략적인 도시이다.

도 24b는, 이온 저장 소재로서 FTO 유리 상대 전극 상의 TiO_2 막을 이용하는 EC 디바이스를 특정화하며 비교하는 결과를 도시하며, (b) 전기 변색 층으로서 WO_3를 가지며, 상대 전극으로서 FTO 상에 퇴적되는 a-TiO_2(밝은 회색) 또는 결정형 c-TiO_2(짙은 회색)을 갖거나, TiO_X 막을 갖지 않는 EC 디바이스에 대한 1000 주기 동안의 700nm의 파장에서의 최대 및 최소 투과도를 포함한다.

도 25는, 본 발명에 따라 준비된 상이한 두께의 WO_3 막을 특징화하는 결과를 도시한다.

도 26은, 본 발명에 따라 준비된 주석-도핑된 인듐 산화물(ITO)로 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 상의 WO_3 막에 대한 투과도 데이터를 도시한다.

도 27은, 본 발명에 따라 준비된 FTO 유리 상의 도핑되지 않은 WO_3와 Nb-도핑된 WO_3 막에 대한 투과도 데이터를 도시한다.

도 28은, 본 발명에 따라 준비된 FTO 유리 상의 도핑되지 않은 WO_3와 Ti-도핑된 WO_3 막에 대한 투과도 데이터를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 정의

[0011] "무정형"은, 그 원자 구조가 장거리 질서(long-range order) 없는 화학 조성을 의미한다.

[0012] "전기 변색 전지"는, 인가된 전기 바이어스의 사용을 통한, 유색 상태(즉, 창문을 통한 광의 낮은 투과도)로부터 투명 상태(즉, 창문을 통한 광의 높은 투과도)로 및/또는 투명 상태로부터 유색 상태로 투명도를 전환할 수 있는 전지를 지칭한다.

[0013] "리간드(Ligand)"는 금속에 배위결합되거나, 화학 결합되거나 이온 결합되는 임의의 화학족을 의미한다. 통상의 리간드 예는 염화물, 브롬화물, 질화물, 2-에틸헥사노에이트 및 아세틸아세토네이트이지만 이들로 제한되지 않는다.

[0014] "금속 산화물"은 여기서는 금속과 산소를 포함하는 임의의 단일 고체를 지칭할 수 도 있으며, 금속 대 산소의 비는 미리 규정되지 않으며, 따라서 MO_X로서 나타낸다. 전기 변색 소재로서 사용하기에 적절할 수 도 있는 단일 금속 산화물의 예는 NiO_X, WO_3, MoO_3, TiO_2, Ta_2O_5, V_2O_5, Nb_2O_5, CoO_2, MnO_2 및 FeO_X를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0015] "혼합된 금속 산화물"은 적어도 2개의 금속을 포함하며 산화물인 막을 지칭한다. 전기 변색 소재로서 사용하기에 적절할 수 도 있는 혼합된 금속 산화물의 예는 $LiNiO_X$, $TiWO_X$ 및 $FeNiO_X$를 포함하며, 이들로 제한되지 않는다.

[0016] "금속 전구체"는, 기판 상에 퇴적되며 그 후 금속 산화물로 변환되는 금속을 포함하는 임의의 화학물질을 기재한다. 통상의 예는, 금속 염화물, 금속 2-에틸헥사노에이트 및 금속 아세틸아세토네이트를 포함하지만 이들로 제한되지 않으며, 금속은 앞서 식별한 금속 중 임의의 금속일 수 도 있다.

[0017] "환원된 철 산화물"은 철과 산소가 거의 동일한 양으로 존재하는 화합물, FeO를 지칭한다.

[0018] "스퍼터링"은, 순수 금속이, 이 금속의 원자를 매질 내에 배출하는 고 에너지에 노출되게 하며, 이때 원자는 후속하여 기판 상에 퇴적되는, 기술을 지칭한다.

[0019] "기판"은 금속 산화물 코팅이 그 위에 조립되는 소재를 지칭한다. 기판 소재는 본래 전도성일 수 도 있거나, 전도도는, 전도성 막을 소재의 표면에 적용함으로써 야기될 수 도 있다. 적절한 막은 통상 불소 주석 산화물(FTO); 인듐 주석 산화물(ITO); 알루미늄 아연 산화물(AZO) 및 여러 기타와 같은 투명한 전도성 산화물(TCO)을 포함한다. 다른 적절한 지지 소재는 임의의 투명 유리, 플라스틱, 폴리머(예컨대, PET), 또는 관련 전도성 층과 호환적인 고무를 포함한다.

[0020] 본 발명은, 진공을 필요로 하지 않으며 주변 온도 또는 상승된 온도로 실행될 수 도 있는 스케일러블 제조 공정을 사용하여 제조된 전기 변색 금속 산화물 및/또는 혼합-금속 산화물 막을 포함하는 전기 변색 디바이스에 관

한 것이다.

[0021] 본 발명의 목적은 그러므로, 전기 변색 디바이스에서 사용하기 위해, 적절한 전도성 기판 상에 코팅되는 금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물의 광학 특성 막을 제조하기 위한 저가의, 스케일러블한 용액 기반 공정을 제공하는 것이다. 본 발명에 따라, 본 발명의 공정을 사용하여 형성되는 금속 산화물 및/또는 혼합 금속 산화물 막은 전기 변색, 즉 외부 전기 바이어스가 도입되면 유색 상태로부터 투명 상태로(또는 투명 상태로부터 유색 상태로) 그 투명도를 변환할 수 있다.

[0022] 본 발명은 또한, 본 발명의 전기 변색 디바이스에 사용하기 위해, 무정형 또는 결정형 상으로, 원하는 금속 산화물 및 혼합 금속 산화물 막을 큰-스케일로 처리하며 제조하는데 적절한 광 화학 방법을 제공한다.

[0023] 본 개시는 전기 변색 디바이스를 위해 금속 산화물 및 혼합 금속 산화물을 만드는데 적절한 2개의 방법: 근적외선 구동 분해(NIRDD: Near Infrared Driven Decomposition) 또는 UV 광분해를 기재한다. NIRDD 및 UV 광분해는, 기존의 최신 기술보다 정밀한 성분 제어를 제공하며 제조 비용을 더 낮추는 용액 처리 가능 전구체로 더 낮은 온도에서 동작하는 제조 방법이다.

[0024] 일 실시예에서, 적외선 광을 사용하여 금속 전구체를 분해하여 대응하는 금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물을, 공기 중에 형성된다면, 생성하는 근적외선 구동 분해(NIRDD) 방법이 제공된다. PCT 특허 공보 제 WO2016101067A1호는 금속 산화물 및 혼합 금속 산화물의 준비를 위한 NIRDD 방법을 기재하며, 그 전체 개시는 본 명세서에서 참조로서 인용된다.

[0025] 일 실시예에서, UV 광분해 방법이 제공되며, 여기서, 금속 전구체는, 부가적으로 오존 중에서 자외선 방사선을 받아 모든 리간드를 제거하며 유산소 분위기 하에서 원하는 금속 또는 혼합 금속 산화물을 발생시킨다. UV 광분해는 주변 온도 또는 상승 온도로 동작한다. US 특허 제 9,433,928호는 전기 화학적 촉매(electrocatalyst)를 만들기 위한 방법에 사용하기 위한 금속 산화물 및 혼합 금속 산화물을 생성하기 위한 UV 광분해 기술을 기재하며, 그 전체 개시가 본 명세서에서 참조로서 인용된다.

[0026] 공기 중의 금속 전구체에 관해 실행될 때, UV 광분해 및 NIRDD는 결국 대응하는 금속의 더 감소한 상을 야기할 수 있다.

[0027] 본 발명의 방법을 사용하여 형성되는 전기 변색 금속 산화물 및/또는 혼합 금속 산화물 막은 무정형일 수 있거나 결정형일 수 도 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에서, 금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물은 투명한 전도성 산화물 층 상에 형성되며, 후속하여 전기 변색 전지에 병합되며, 이러한 전기 변색 전지는 인가된 전기 바이어스의 사용을 통해 불투명에서부터 투명으로 또는 투명에서부터 불투명으로 변환할 수 있다.

[0029] 본 발명에 따라, 하나 이상의 금속 또는 혼합 금속 산화물 코팅이 전기 변색 전지에서 전기 변색 창문과 같은 "스마트 유리" 응용에 병합되는 층으로서 이용된다.

[0030] 전기 변색 디바이스의 일반적인 구성은, 투명한 전도성 기판 상에 지지되는 애노드와 캐소드 및 전극간 이온 전도체(전해질)를 포함한다. 애노드 및/또는 캐소드는 전기 변색 소재(들)를 포함할 수 도 있다. 전체 디바이스의 각 구성요소의 기능은 이하에서 상세하게 기재할 것이며 전체 디바이스 아키텍처의 개략적인 도면이 도 1에 제시된다.

[0031] 전압이 전극 양단에 인가될 때, 전계가 절연 전기 변색 소재 내에 생성되며, 이것은 이 전기 변색 소재의 색 변화(예컨대, 일 전기 변색 상태로부터 다른 전기 변색 상태로 전환할 때 탈색 상태로부터 유색 상태로)를 발생시키는 전기 변색 소재로 또는 그로부터의 이온의 이동을 야기할 수 있다. 인가된 바이어스를 역전시킴으로써, 전기 변색 소재는 다시 전환될 수 있다(예컨대 유색 상태로부터 탈색 상태로). 전기 변색 소재는 초기에는 또한 유색일 수 도 있으며, 인가된 전압으로 무색/탈색 상태로 전환될 수 있으며, 그 후 인가된 바이어스를 역전시킴으로써 다시 유색 상태로 전환될 수 도 있다. 예컨대, 텅스텐 산화물계 막은 이온 삽입으로 유색이 되는 반면, 니켈 산화물계 막은 이온 추출로 유색이 된다.

[0032] 전기 변색 전지에서 전해질 층의 역할은 이온이 애노드 소재와 캐소드 소재 사이에서 일주하게 하는 것이다. 전기 변색 디바이스용 공통 전해질의 예는 프로필렌 카보네이트에서의 $LiClO_4$이다.

[0033] 이처럼, 통상의 전기 변색 디바이스는 능동 전기 변색 층, 전해질 층, 이온 저장 층(상대 전극) 층, 투명 전도체 및 지지 기판으로 이루어진 다층 아키텍처를 갖는다. 이들 층 중에서, 전기 변색 및 이온 저장 층이 가역적

색 전환에 기여하는 핵심 구성요소이다.

[0034] 우수한 전기 변색 소재는 그 유색 상태와 탈색 상태 사이에 높은 색 콘트래스트를 보이고, 유색 상태와 탈색 상태 사이의 급속한 변환을 가지고, 낮은 인가 전압에서 유색 상태와 탈색 상태 사이를 전환할 수 있고, 상태 사이의 순환의 뛰어난 가역성을 보이며 우수한 안정성을 보인다.

[0035] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라, 전기 변색 디바이스에 이용되는 금속 산화물 및 혼합 금속 산화물 막은, NiO_X, WO_X, NbO_X, MoO_X, MnO_X, CoO_X, VO_X, TaO_X, TiO_X 및 $LiNiO_X$ 또는 그 조합을 포함한다.

[0036] 금속 또는 혼합 금속 산화물에 대한 다른 응용은, 단독으로 또는 전기 변색 금속 산화물 코팅과 조합하여, 장파장 태양 방사선의 입력을 방지하는 코팅을 창문 상에 제공하는 것이다. 일 실시예에서, 광 흡수 코팅이 환원된 철 산화물 막에 의해 제공된다. 환원된 철 산화물은, 질소나 아르곤과 같은 불활성 분위기에서 NIRDD 또는 UV 광분해 중 어느 하나에 의해 발생될 수 도 있다. 이들 실시예 모두에서, 환원된 철 산화물 층이 병합될 수 도 있어서 가시광에 영향을 미치지 않고도 근적외선 광을 차단할 수 도 있어서, 가시광이 통과하게 하면서도 근적외선 파장을 흡수하는 역할을 할 수 도 있다.

[0037] 작동 전극을 포함하는 가장 잘 알려진 전기 변색 소재 코팅은 디바이스의 동작 동안 짙은 청색과 무색 상태 사이에서 가역적으로 및 지속적으로 전환하는 WO_3 막이다.

[0038] 텅스텐 삼산화물("WO_3")은 전기 변색 디바이스에서 연노랑(또는 투명) 중립 상태와 딥 블루(deep blue) 상태 사이를 순환하는 잘 알려진 캐소드 전기 변색 소재이다. 투명한 막은 리튬 이온 중에서 전기 화학적으로 환원될 수 있어서 유색, 환원 상태("$LiWO_3$")를 형성하며, 투명한 상태로 가역적으로 재-산화된다. 본 발명의 방법은 전기 변색 디바이스에 사용하기 위한 WO_X 막을 형성하는데 사용될 수 있다.

[0039] 다른 전기 변색 캐소드 소재의 예는 MoO_3, TiO_2, Ta_2O_5, V_2O_5, NiO_X, 및 Nb_2O_5를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0040] 니켈 산화물("NiO_X")은 텅스텐 산화물에 상보적으로 유색이 되어 전기 변색 전지에서 더 우수한 유색 다크 상태를 만드는 알려진 애노드 전기 변색 소재이다. 본 발명의 방법은 전기 변색 디바이스에 사용하기 위해 NiO_X 막을 형성하는데 사용된다.

[0041] 우수한 애노드 전기 변색 소재의 다른 예는 IrO_2이다. CoO_2, MnO_2 및 FeO_2와 같은 소재는 전기 변색 거동을 보이는 것으로 잘 알려져 있지만, 이상적이지 않으며 이는 이들이 완벽하게 탈색되지 않기 때문이다.

[0042] 철 산화물("FeO")은 가시광에 대한 근적외선 광의 높은 흡수로 알려진 소재이다. 이것은 아키텍쳐 유리 상의 코팅에 사용될 수 있어서 건물의 내부 태양 난방을 감소시킬 수 있다. FeO의 박막은 스퍼터링 또는 애노드 조건하에서 화학 증기 퇴적에 의해 만들 수 있다.

[0043] 주석 도핑된 인듐 산화물(ITO) 및 불소 도핑된 주석 산화물(FTO)과 같은 투명한 전도성 금속 산화물(TCOs)이 격리되어 또는 추가 이온 저장 소재로 코팅되는 상대 전극으로서 종종 사용된다. 그 상대 전극을 위해 베어 TCO를 가진 디바이스가 탈색 상태에서 더 우수한 투명도를 보통 보일지라도, 그러한 디바이스에서, 전하는 2개의 전극 사이에서 보통 균형이 맞춰지지 않으며, 이점은 디바이스 안정성에 해로울 수 도 있다. 본 발명의 방법은 안정 금속 산화물 이온 저장 층을 형성하는데 사용될 수 있다.

[0044] 금속 전구체 또는 금속 전구체의 조합이, 유리, 플라스틱, 혼합물 등을 포함할 수 도 있지만, 이들로 제한되지 않는 기판 상에 코팅된다. 본 발명의 실시예에서, 바람직한 기판은 투명하며 유리이거나 플라스틱이거나 한다.

[0045] 선택한 기판을 코팅하는 것은 스핀 코팅, 페인팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 울트라-소닉 스프레이 코팅 또는 당업자에게 친숙한 다른 방법을 포함하는 다양한 방법을 사용하여 실행될 수 있다. 코팅 용액은 금속 전구체 또는 전구체들을 호환 가능한 용매에 용해시킨 후, 이 용액을 기판의 표면에 적용함으로써 준비된다. 건조되면, 원하는 전구체 또는 전구체들의 층이 기판 상에 형성된다. 호환 가능한 용매의 예는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 헥산, 아세틸아세톤 및 메틸 이소부틸 케톤을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0046] 본 발명의 공정에서 사용하기에 적절한 금속 전구체는, 근적외선 방사선, UV 방사선 및/또는 오존에 노광시키면 대응하는 금속 산화물로 변환될 수 있는 임의의 금속 유도체(derivative)를 포함한다. 적절한 전구체는 금속 염화물, 금속 2-에틸헥사노에이트 및 금속 아세틸아세토네이트를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다. 금속 전구

체의 예시적인 실시예는 WCl_6, $Ni(eh)_2$, $NiCl_2$, VCl_3, $NbCl_5$, $MoCl_5$, $Li(eh)$, $W(O-/Pr)_6$ 및 $Ti(eh)_4$를 포함한다.

[0047] NIRDD 및/또는 UV 광분해 방법 중 어느 하나가, 기판 상에 코팅되는 금속 전구체를, 주변 온도나 상승 온도에서 공기중에서 원하는 무정형 또는 결정형 금속 산화물로 변환하는데 사용될 수 있다. 스퍼터링 기술을 사용한 혼합 금속 산화물을 형성하는 것은 비교적 더 힘들다.

[0048] 금속 산화물 막의 합성의 일 실시예에서, 전구체 용액은 금속 전구체를 무수 에탄올에 용해시킴으로써 발생된다. 전구체 용액은 그 후 FTO 유리 상에서 스핀-코팅되며, 결과적인 전구체 박막은, 스펙트럼 계측 방법을 사용한 리간드 손실의 모니터링을 통해 분해를 확인할 때까지, UV 또는 NIR 조사선을 받는다.

[0049] 특정한 실시예에서, 퇴적되자마자의 막은 10℃/분의 램핑 율을 사용하여 1시간 동안 50 내지 750℃의 범위의 온도에서 공기 중에서 오븐에 어닐링 단계를 겪는다. 일 실시예에서, 막은 1시간 동안 100℃에서 어닐링 단계를 겪는다. 일 실시예에서, 막은 1시간 동안 200℃에서 어닐링 단계를 겪는다. 일 실시예에서, 막은 1시간 동안 200℃에서 어닐링 단계를 겪는다. 일 실시예에서, 막은 1시간 동안 600℃에서 어닐링 단계를 겪는다.

[0050] 유기 리간드를 포함하는 전구체의 경우, 원하는 금속 산화물의 형성이 적외선 스펙트럼 계측술에 의해 모니터링될 수 있으며, 이는 금속 전구체로부터의 리간드 손실이 적외선 스펙트럼에서 리간드 신호의 손실을 야기하기 때문이다. 도 2는 UV 광분해 및 NIRDD 방법 모두를 사용한 니켈 2-에틸헥사노에이트 금속 전구체로부터 무정형 니켈 산화물로의 변환을 도시한다.

[0051] 금속 염화물 염을 포함하지만 이들로 제한되지 않는 적외선 스펙트럼 계측술에 의해 추적될 수 없는 전구체의 경우, X-선 형광(XRF) 스펙트럼 계측술이 무정형 금속 산화물로의 변환을 모니터링하는데 사용될 수 있다.

[0052] 본 발명에 따라, NIRDD 및 UV 광분해 방법이 동일한 최종 금속 산화물 막을 발생시키는데 사용될 수 있다. 도 3은 본 발명의 NIRDD 및 UV 광분해 방법 모두를 사용하여 발생된 니켈 산화물 막의 순환 전압전류도를 도시한다. 전압전류 곡선 모두는, NIRDD 및 UV 광분해에 의해 생성되는 무정형 금속 산화물 막이 전기 화학적으로 동일함을 나타낸 동일한 형상과 특성을 도시한다.

[0053] 다음의 성능 메트릭스는 본 발명의 방법을 사용하여 준비된 금속 산화물 막을 사용하여 형성되는 디바이스에 대해 평가되었다: (i) 최대 광학 변조(ΔT), 완전 유색 상태와 탈색 상태 사이의 광 투과도의 차이; (ii) 각각의 완전 유색 상태와 투명 상태 사이의 투과도의 완전 변화의 90%에 도달하는데 필요한 유색($t_{c,90\%}$)과탈색($t_{b,90\%}$)에 전환 시간; 및 (iii) 단위 면적당 전하 변화(ΔQ)에 응답한 광학 밀도의 변화($\Delta(OD)$)에 대응하는 컬러레이션 효율(CE)(coloration efficiency). CE의 값은 $\Delta(OD)$의 그래프에서의 선형 영역을 ΔQ의 함수로서 맞추며, 수학식 1에 따라 경사도를 추출함으로써 획득되었다(여기서 T_b 및 T_c는 각각 주어진 파장에서의 탈색 상태와 유색 상태에서의 투과도이다).

[0054] $$CE = \frac{\Delta(OD)}{\Delta Q} = \frac{\log\left(\frac{T_b}{T_c}\right)}{\Delta Q} \quad \text{(수학식 1)}$$

[0055] 일 실시예에서, 본 발명의 방법에 따라 발생된 무정형 텅스텐 산화물 막은 전기 변색 디바이스에 사용하기에 적절한 전기 변색성을 보인다. 도 4a는 본 발명에 따른, FTO 유리 상에 WCl_6의 에탄올 용액을 퇴적하며, 그 다음에, UV 또는 NIR 조사된 용액에 의한 무정형 텅스텐 산화물 막의 형성의 개략적인 도면이다.

[0056] NIRDD 또는 UV 광분해를 사용하여 형성된 무정형 텅스텐 산화물은 도 7에 도시된 바와 같이 전체 가시광 스펙트럼에 걸쳐서 유색 모드에서 감소한 투과도(5 내지 20%)와 탈색 모드에서 광범위한 투과도(35 내지 75%)를 보인다. 무정형 WO_3 막은 가시광 및 적외선 범위(400 내지 1000nm)에 걸쳐서 전압-제어된 광 투과도를 입증하였다. 텅스텐 산화물 막의 투명도는 인가된 바이어스를 제어함으로써 정밀하게 조작될 수 있다. 양의 바이어스를 도입하면, 탈색 상태가 생성되며 투과도가 증가한다. 음의 바이어스가 인가되면, 유색 상태를 생성하며 광 투과도는 텅스텐 산화물을 통해 감소한다(도 7).

[0057] 일 실시예에서, 본 발명의 NIRDD 및 UV 광분해 방법을 사용하여 형성된 무정형 니켈 산화물 막은 전기 변색 디바이스에 사용하기에 적절한 전기 변색성을 또한 보인다. 양의 바이어스를 도입하면, 유색 상태가 생성되며 투과도는 감소한다. 음의 바이어스를 인가하면, 탈색 상태를 생성하며, 광 투과도는 니켈 산화물을 통해 증가한다. 니켈 산화물 막의 투명도는 인가된 바이어스를 제어함으로써 정밀하게 조작될 수 있다. 본 발명에 따

라 준비된 니켈 산화물 막의 탈색 모드와 유색 모드 모두에 대한 전체 스펙트럼 투과도 곡선이 도 9에 도시된다. 유색 조건 하에서, 투과도 범위는 15% 내지 45%인 반면, 탈색 모드에서, 투과도는 40% 내지 70%이다. 본 발명의 UV 광분해 또는 NIRDD 방법 중 어느 하나에 의해 형성되는 무정형 니켈 산화물은 도 10에 도시된 바와 같이 유색 모드와 투명 모드 사이의 장기간 안정성 순환을 보인다. 12000s(100 주기)의 시간 기간에 걸쳐 순환되는 샘플인 각 개별 주기 이후 그 투과도 레벨의 5% 내로 반복해서 복귀한다.

[0058] 애노드 소재와 캐소드 소재 사이의 전해질/이온 전도체는 원하는 투명도, 전도도 및 내구성을 주도록 변경될 수 있다. 본 발명의 방법을 사용하여 형성된 무정형 니켈 산화물 막은 수용성 및 유기 전해질 모두에서 성공적으로 동작함으로써 전기 변색 디바이스 설계에 추가 융통성을 제공한다. 도 11에 도시한 순환성 전압전류도는, 무정형 니켈 산화물 층의 안정성을 입증하는 수용성 및 비-수용성 용매에서의 반복적, 가역적 산화 및 환원 피크를 드러낸다.

[0059] 혼합 금속 산화물은 다른 응용(예컨대, 초전도체, 전기분해)에서 개별 금속 산화물에 대해 우월한 성능을 달성하는 것으로 알려져 있다. 이러한 성능 개선은 원자 및 나노 스케일에서의 상승 및 유효한 효과를 통해 달성된다. 본 발명의 경우, 리튬이 1:3의 비율로 무정형 니켈 산화물 막에 도입되었다. 혼합 금속 산화물 막($LiNi_3O_X$)는 도 12에 도시된 바와 같이 무정형 니켈 산화물보다 훨씬 빨리(수초만큼) 정상-상태 전기 변색을 달성한다. 더 빠른 정상-상태 전기 변색은 상업적 응용, 특히 불투명에서부터 투명으로의 전기 변색 전지의 급속한 전환을 필요로 하는 것들에 유리하다.

[0060] 전기 변색적으로 능동적인 산화물 층을 만들기 위한 본 방법의 일반성은 각각 VCl_3, $NbCl_5$ 및 $MoCl_5$로부터 유래한 V_2O_5, Nb_2O_5 및 MoO_3의 무정형 막으로 연장되었다. V_2O_5, Nb_2O_5 및 MoO_3를 포함하는 전기 변색 디바이스는 70nm의 파장에서 각각 ~20%, ~30% 및 ~35%의 가시광 범위에서의 광학 변조를 보였다(각각 도 14, 도 16 및 도 18). 투과도의 더 큰 변화는 상이한 파장에서 관찰되었다. 준비되자마자의 산화물 막 각각의 XPS 분석은 그 완전히 산화된 화학 상태에서의 각 금속(바나듐, 니오븀 또는 몰리브덴)의 안정화 및 염소 부재를 확인하였다(각각 도 13a, 15a 및 17a). 준비되자마자의 V_2O_5, Nb_2O_5 및 MoO_3 박막은, 100℃에서 1시간 동안의 추가 어닐링에 의해 효과적으로 제거되었던 잔류 물을 포함하였다(각각 도 13d, 15d 및 17d). V_2O_5, Nb_2O_5 및 MoO_3를 포함하는 전기 변색 디바이스는 각각 450, 500 및 550nm의 파장에서 36, 22 및 57cm^2/C의 컬러레이션 효율을 갖는 가시광 범위의 광학 변조를 보였다(도 20). 도 20a는 나타낸 전위에서 형성되는 유색 상태 및 탈색 상태에서의 3개의 V_2O_5, 5개의 Nb_2O_5 또는 5개의 MoO_3 능동 층(각각 100℃에서 어닐링됨)을 포함하는 전기 변색 디바이스에 대한 광학 투과도 스펙트럼을 도시한다. 도 20b는 450nm에서의 V_2O_5, 550nm에서의 Nb_2O_5 및 550nm에서의 MoO_3에 대한 Δ(OD)의 그래프를 전하 밀도의 함수로서 도시한다. 각 그래프의 선형 영역을 맞춤으로써 획득한 CE 값이 또한 도 20b에 나타내어 있다.

[0061] UV 분해 및 NIRRD에 의해 발생된 FeO 막은 가시광에 투명함을 유지하면서 근적외선 영역에서 강한 흡광도를 보인다. 전기 변색 디바이스에 적용된 FeO 막은 디바이스의 상태, 온이든 오프든지에 상관 없이 근적외광을 차단할 것이다.

[0062] 표 1은 상이한 방법으로 준비된 여러 전기 변색 금속 산화물의 CE를 비교한다. 모든 경우에, 본 명세서에서 기재한 방법은 다른 방법에 의해 만든 막과 유사하거나 그보다 더 우수한 금속 산화물 막을 제공한다.

표 1

[0063] 캐소드 전기 변색 막에 대한 전기 변색 성능 파라미터

능동 층	설명	준비 방법	CE(cm^2/C)	파장[a] (nm)	참고문헌
무정형 WO_3	600nm 무정형 막	광분해	133	700	본 문헌
결정형 WO_3	600nm 결정형 막	광분해	69	700	본 문헌
WO_3	무정형 막	전기 화학 퇴적	62	630	Srivastava 등(2005)
$WO_3 \cdot 2H_20$	결정형 나노시트	화학 솔루션	121	700	Liang 등(2013)
WO_3	결정형 나노와이어	열수	103	630	Zhang 등(2011)

WO_3	결정형 다공성소재	화학 응축	40	630	Brezesinski 등(2006)
V_2O_5	무정형 막	광분해	36	450	본 문헌
V_2O_5	결정형	전기 화학 퇴적	36	430	Scherer 등(2012)
V_2O_5	결정형 나노섬유	전기 화학 퇴적	32	450	Tong 등(2015)
Nb_2O_5	무정형	광분해	22	500	본 문헌
Nb_2O_5	무정형	화학 응축	29	500	Llordes 등(2016)
Nb_2O_5	무정형	열 응축	15	500	Llordes 등(2016)
MoO_3	무정형	광분해	57	550	본 문헌
MoO_3	무정형	화학 증기 퇴적	26	550	Maruyama 등(1995)
MoO_3	결정형 나노입자	졸-겔	24	550	Hsu 등(2008)

[0064] [a] CE 값에 대한 광학 데이터가 기록되었던 파장.

[0065] 본 발명의 방법은 상대 전극 상에서 이온 저장 층으로서 금속 산화물 막을 퇴적하는데 또한 사용될 수 있다. TCO 기판 상에 코팅된 이온 저장 소재는, 컬러레이션 동안 WO_3에 끼워 넣는 Li-이온을 디바이스가 탈색하며 릴리스하는 동안 Li-이온을 저장함으로써 동작 동안 작동 전극(통상 WO_3)에 의해 생성되는 전하를 효율적으로 균형을 맞을 수 있다. NiO 및 IrO_2는 EC 디바이스에서 일반적으로 사용되는 이온 저장 소재이며, EC 디바이스에 대해 상보적인 컬러레이션을 제공함으로써 컬러레이션 강도를 개선할 수 있다. 그러나 NiO 및 IrO_2의 고유 색으로 인해, 광학 변조 값이 손상될 수 도 있다. CeO_2와 같은 광학적 수동 이온 저장 소재의 사용이 탈색 상태에서 디바이스의 투명도를 보존할 수 있는 반면, 그 이온 저장 성능은 제한된다. 그러므로 뛰어난 이온 저장 성능을 또한 입증하는 대안적인 광학 수동 상대 전극 소재를 찾는 것이 매우 바람직할 수 있다. TiO_2는, 리튬 이온 배터리에서 애노드 소재로서 사용될 때 뛰어난 리튬 이온 저장 성능을 보이며, 이점은 TiO_2 박막이 EC 디바이스의 상대 전극 상의 적용을 위한 이온-저장 소재로서 사용될 수 있음을 나타낸다.

[0066] 일 실시예에서, 본 발명의 방법에 따라 준비된 무정형 TiO_2 막은 EC 디바이스에 사용하기 위한 상대 전극 소재로서 이용된다.

[0067] 일 실시예에서, 이온 저장 금속 산화물 막은 본 발명에 따라 준비된 광퇴적 전기 변색 막에 결합되어, 최신 기술의 전기 변색 성능을 보여주는 고체 상태 전기 변색 디바이스를 형성한다. 고체 상태 전기 변색 디바이스는 액체 전해질을 사용하는 디바이스에 존재하는 안전 및 밀봉 문제를 회피할 수 있다.

[0068] 본 발명은 이제 특정한 실시예를 참조하여 기재될 것이다. 다음의 예는 본 발명의 실시예를 기재하고자 하며 본 발명을 어떤 식으로든 제한하고자 하지는 않음을 이해해야 할 것이다.

[0069] **예**

[0070] 예 1: NiO_X UV 광분해

[0071] 본 예에서, 불소-도핑된 주석 산화물(FTO; TEC 7; 7Ω/sq) 기판은 2.5×2.5cm^2으로 절단되며, 15분 동안 Extran®300 세제에서, 15분 동안 탈염 H_20, 15분 동안 아세톤에서 초음파 분해되어 세척되며, 20분 동안 $O_{3(g)}$의 UV 광에 노광되며 스핀 코팅된다. 전구체 용액은 광능동 니켈 혼합물이다. 이 예에서, 니켈(II) 2-에틸헤사노에이트(2-에틸헥사노익산에서의 78%(w/w), Strem Chemicals)가 사용되었다. 에탄올에서의 0.2 M 용액이 준비되었으며 깨끗한 FTO 표면에 적용된다. 샘플은 스핀-코팅되어(3000rpm, 60s), 니켈(II) 2-에틸헥사노에이트의 박막을 산출하였다. 코팅된 기판은 그 후 UV 방사선에 노출되었다. 본 예에서, 샘플은 24시간 동안 이중 파장 UV 램프(l=185, 254nm) 하에 놓였다. 전구체 분해는 적외선(IR) 스펙트럼 계측술에 의해 모니터링되었으며, 대응하는 리간드에 대응하는 스트레치가 사라질 때 완료되는 것으로 간주되었다.

[0072] 예 2: NiO_X NIRDD

[0073] 본 예에서, 동일한 전구체가 예 1과 동일한 기판에 적용되어 동일한 방식으로 스핀-코팅된다. 이 경우에, 샘플은 적외선 램프 아래에 놓여서 전구체 분해를 야기하여 a-NiO_X 막을 형성한다. 형성된 막은 분해 후 투명하다. 전구체 분해는 예 1에서와 동일한 방식으로 추적될 수 있다.

[0074] 예 3: 디바이스 조립

[0075] (예 4 내지 15에서 형성된 것들을 포함한) 본 방법에 따라 준비된 막은, 상대 전극으로서 역할하는 베어 FTO 유리 위에 중앙이 빈 원(직경=1.6cm)을 가진 2×2cm^2(square) 실리콘 고무 시트(20A, 두께=1mm; McMaster-CARR)를 놓음으로써 제조된 전기 변색 디바이스에 병합되었다. FTO 유리는 그 후 실리콘 스페이서 상에 놓인 전기 변색 능동 금속 산화물 막(작동 전극)으로 코팅되어 폐쇄된 전지를 형성한다. 에폭시 접착제가 전지의 3개의 면을 밀봉하는데 사용되었다. 1-M $LiClO_4$ 프로필렌 카보네이트 전해질 용액이 밀봉되지 않은 면을 통해 주사기로 전지에 주입되었다. 주입 전, 바이얼(vial)에서의 전해질과 빈 전지는 각각 5분 동안 건조 N_2로 퍼징되어 주변 공기를 날려 버렸다. 에폭시 접착제로 제4 면을 밀봉하여 최종 전기 변색 디바이스를 제공하였다. 조립된 디바이스는 2.0cm^2의 능동 면적을 가졌다.

[0076] 예 4: WO_3 UV 광분해

[0077] 본 예에서, 투명한 전도성 산화물은 예 1과 동일한 방식으로 준비되었다. 무수 에탄올이 텅스텐(VI) 염화물(WCl_6, 시그마-알드리흐(Sigma-Aldrich))에 추가되어, 0.25 M 용액을 만든다. 이 용액은 16시간 동안 스터링되었으며 기판 상에 스핀-코팅되어(3000rpm, 60s) 기판 상에 짙은 청색 막을 산출하였다. 기판은 그 후 전구체를 분해하여 a-WO_3을 형성하기 위해 UV 램프(l=185 또는 l=185, 254nm) 아래에서 놓였다. 금속 산화물로의 변환은 X-선 형광에 의해 모니터링되었다. 전기 변색 디바이스는 예 3에서 기재된 바와 같이 조립되었으며, 이때 작동 전극으로서 FTO 유리 상의 WO_3 막(텅스텐 전구체의 5개의 후속한 퇴적에 대응함)의 600nm 막을 갖는다. (a-WO_3로 명명된) 디바이스에서의 무정형 WO_3 막은 디바이스에 놓이기 전 1시간 동안 100℃에서 어닐링되어 기판으로부터의 박리를 억제하였다.

[0078] 도 4b는, 염소 전구체가 텅스텐에 대한 UV 광분해 동안 분해됨에 따라 FTO 유리 상의 WCl_6에 대한 염소 함량을 XRF 모니터링한 결과를 도시하며, UV 조사의 3분 내에 전구체의 완전한 분해를 XRF 분석에 의해 확인한다. 도 4c 및 도 4d는, FTO 유리 상의 금속 산화물 막의 XPS 분석이, W^{6+}와 일치하는 W4f 스펙트럼 시그니처가 존재한다면, WO_3의 식과 일치함을 도시한다. 도 4e는 3분 동안 UV 조사선을 받기 이전 및 이후 FTO 유리 상의 에탄올 스핀-캐스트에 용해되는 WCl_6의 IR 스펙트럼뿐만 아니라 3분 동안 UV 광에 노광되며 1시간 동안 100℃에서 어닐링된 후 형성된 WO_3의 층 상에 기록되는 IR 스펙트럼을 도시한다.

[0079] 도 5는, 본 발명의 UV 조사 방법에 따라 준비되며, 100℃에서 1시간 동안 어닐링된 단일 WO_3 층의 SEM, TEM 및 HRTEM 특징화를 도시한다. 도 5의 전자 마이크로그래프는 200nm 두께의 균일한, 고다공성의 무정형 막을 도시한다. 횡단면 SEM 이미지에 도시된 이리듐 및 백금 층은, 막 전도도를 증가시킴으로써 대전 현상을 감소시키며, 횡단면을 만드는데 사용된 집속된 이온 빔으로부터 기저의 막을 보호하도록 퇴적되었다.

[0080] WO_3 박막의 무정형 속성은, FTO 기판보다 결정형 상의 증거를 보여주지 않는 XRD 회절도에 의해 또한 지원되었다. 이 막은 각각 60분 동안 100℃부터 600℃까지 100℃ 간격으로 어닐링되었다. 결정형 상의 존재, 즉 단결정 WO_3은, 막이 400℃를 초과하여 가열되었을 때 단지 검출되었다. 결정형 WO_3 막은 또한 전기 변색성을 보인다.

[0081] 예 5. 무정형 및 결정형 WO_3의 전기 변색성의 비교

[0082] 예 4에서 발생된 무정형 WO_3 막에 관한 어닐링 효과를 검사하였다. (c-WO_3로서 표시된) 벤치마크 결정형 막은 예 4에 기재한 동일한 프로토콜을 따라서, 그러나 400℃에서 추가 1시간 어닐링 단계로 준비되었다.

[0083] 유색 및 탈색 바이어스 하에서의 디바이스의 광학 투과도 스펙트럼은, 무정형 WO_3에 대해 700nm에서 측정된 ~70%의 투과도 값의 변화가 결정형 WO_3에 대해 측정된 값보다 ~15% 더 높음을 도시한다(도 8a). 디바이스가, 무정형 및 결정형 막을 포함하는 디바이스에 대해 유색에서 탈색으로 전환되며 다시 유색으로 전환될 때 700nm에

서의 투과도 변화가 각각 도 8b 및 도 8c에 도시된다. 전환 시간은 나타내어져 있다. 유색의 전환 시간(투명 상태에서부터 유색 상태로의 투과도의 완전 변화의 90%에 도달하는데 필요한 시간으로 규정되는 $t_{c,90\%}$)(12s) 및 무정형 WO_3에 대해 측정된 유색 상태로부터 투명 상태로의 탈색 전환 시간($t_{b,90\%}$)(5s) 값은 결정형 WO_3에 대한 값들보다 뚜렷하게 빨랐으며, 각각 5배 및 35배 더 긴 $t_{c,90\%}$ 및 $t_{b,90\%}$를 보여준다(도 8c). 도 8d는 700nm에서의 광학 밀도의 변화(Δ(OD))를 전하 밀도의 함수로서 도시한다. CE 값은 그래프의 선형 영역을 맞춤(fitting)으로써 판정되었다. 무정형 WO_3의 컬러레이션 효율(CE)은 700nm의 파장에서 133cm^2/C인 것으로 계산되었으며, 이것은 결정형 WO_3의 컬러레이션 효율의 거의 2배이다(도 8d). 도 8e 및 도 8f는, 30s 간격으로 100 주기 동안 유색 상태와 탈색 상태 사이를 전기 변색 전환하는 동안 700nm에서의 투과도 변화를 도시한다. 30s 동안 -3.5V로부터 30s 동안 3.0V까지 인가된 바이어스를 전환하는 1000 주기에 걸쳐 (UV 광분해 또는 NIRDD 중 어느 하나에 의해 형성되는) 무정형 WO_3의 안정성은 초기 투과도 변화의 90%가 유지되었음을 확인하였다(도 8e). 무정형 산화물의 초기 100 주기에서 열화는 거의 무시할 만하며(도 8e), 그러나 결정형 텅스텐 산화물에 대한 투과도 변화는 동일한 100 주기 동안 상당한 열화를 보였다(도 8f).

[0084] 예 6. 전기 변색 성능에 대한 어닐링 온도의 영향

[0085] 무정형 WO_3 막이 예 4에서 기재된 방법에 따라 준비되었다. 준비되자마자의 WO_3 막은 또한 200℃에서 어닐링 단계와 600℃에서 어닐링 단계를 겪게 된다(어닐링은 1시간 동안 공기 중에서 실행됨). 결과적인 막은 특징화되었으며, 조립된 디바이스의 ΔT, $t_{b,90\%}$ 및 $t_{c,90\%}$와 CE 값이 도 19에 제공된다: (a) 준비되자마자의 WO_3; (b) 200℃에서 어닐링된 WO_3; 및 (c) 600℃에서 어닐링된 WO_3.

표 2

[0086] 광-퇴적된 WO_3로 조립된 디바이스에 대한 능동 층 [a]의 어닐링 온도의 함수로서의 성능 파라미터

어닐링 온도 (℃)	ΔT (%)	$t_{c,90\%}$ (s)	$t_{b,90\%}$ (s)	CE (cm^2/C)
준비되자마자	60	15	4	92
100	70	12	5	133
200	66	14	6	131
400	56	68	166	69
600	42	101	109	69

[0087] [a] 디바이스 능동 층은 ~600nm이다(5개의 연속 퇴적 층). 유색 및 탈색 형태에 대한 동작 전위는 -3.5V 및 +3.0V이다. 광학 데이터는 700nm에서 측정되었다. ΔT, $t_{c,90\%}$ 및 $t_{b,90\%}$와 CE 값은 또한 도 19에 도시되어 있다.

[0088] 예 7: 전기 변색 성능에 대한 WO_3 막 두께의 영향

[0089] 상이한 두께에서의 a-WO_3의 전기 변색 성능이, 막의 10개까지의 층을 연속적으로 추가함으로써 막 두께에 의해 성능이 어떻게 영향을 받는지를 판정하도록 평가되었다(표 3). 700nm에서의 ΔT 값은 1 내지 5개의 층에서 각각 29%에서부터 70%까지 증가한다. 추가 층이 더 어두운 착색이 되었을지라도, 이들 층은 광학 변조에 유익을 주지 못하였으며, 이러한 광학 변조는 10개의 층으로 62%까지 감소하였으며, 이는 더 두꺼운 층의 손상된 투명도 때문이다. 게다가, 전환 시간과 CE 값은 모두 막 두께에 역비례하는 것을 알게 되었다. 1개의 층에 대해 관찰한 2s의 유색 및 탈색 시간은 10개의 층에 대해 20s보다 크게까지 증가한 반면, 193cm^2/C의 컬러레이션 효율은 10개의 층으로 117cm^2/C로 감소하였다.

표 3

[0090] 1시간 동안 100℃에서 어닐링된 광-퇴적된 WO_3와 조립된 디바이스에 대한 능동 층 두께의 함수로서의 성능 파라미터[a]

# 층[b]	ΔT (%)	$t_{b,90\%}$ (s)	$t_{c,90\%}$ (s)	CE (cm^2/C)
1	29	2	2	193
3	55	9	3	153
5	70	12	5	133
7	68	28	13	118
10	62	24	23	117

[0091] [a] 각각 -3.5V 및 +3.0V에서 발생된 유색 상태와 탈색 상태. 광학 데이터는 700nm에서 측정되었다. ΔT, $t_{c,90\%}$ 및 $t_{b,90\%}$와 CE 값은 또한 도 25에 도시되어 있다. [b] SEM 횡단면 이미징이 각각 1개의 층 및 5개의 층에 대해 200nm와 600nm의 막 두께를 검증하였다.

[0092] 예 8: WO_3 NIRDD

[0093] 본 예에서, 투명한 전도성 산화물이 예 1과 동일한 방식으로 준비되고 있다. 무수 에탄올이 텅스텐(VI) 염화물(WCl_6, 시그마-알드리히)에 추가되어 0.25M 용액을 만든다. 이 용액은 16시간 동안 스터링되며, 기판 상에 스핀-코팅되어(3000rpm, 60s), 기판 상에 짙은 청색 막을 산출한다. 기판은 그 후 전구체를 분해하여 a-WO_3를 형성하기 위해 IR 램프 아래에 놓이며, 금속 산화물로의 변환은 X-선 형광에 의해 모니터링된다. 무정형 또는 결정형 상이 산화물로의 전환 후 어닐링을 통해 획득될 수 있다. 전기 변색 디바이스는 예 3에 기재된 바와 같이 조립되었다.

[0094] 예 9: UV 광분해 또는 NIRDD에 의한 $LiNiO_X$ 및 다른 혼합 금속 조성

[0095] 본 예에서, 투명 전도성 산화물이 예 1과 동일한 방식으로 준비되었다. 니켈(II) 2-에틸헥사노에이트(2-에틸헥사노익산에서 78%(w/w), Strem Chemicals) 및 리튬 2-에틸헥사노에이트(Strem Chemicals))의 0.2M 용액이 Li:Ni의 가변 비율, 예컨대 25:75, 40:60, 50:50, 75:25로 헥산에서 준비되었다. 용액은 TCO 기판에 적용되며 기판 상에 스핀-코팅된다(3000rpm, 60s). 전구체는 UV 램프(l=185 또는 l=185, 254nm)나 IR 램프 중 어느 하나 아래에서 분해되어 a-$LiNiO_X$를 형성한다. 금속 산화물로의 변환은 예 1에서처럼 모니터링되었다. 전기 변색 디바이스는 예 3에서 기재된 바와 같이 조립되었다.

[0096] 예 10: V_2O_5 광분해

[0097] 본 예에서, 투명한 전도체 산화물이 예 1에서와 동일한 방식으로 준비되었다. 무수 에탄올이 바나듐(III) 염화물(VCl_3, 시그마-알드리흐(Sigma-Aldrich))에 추가되어, 0.25M 용액을 만들었다. 이 용액은 16시간 동안 스터링되었으며 기판 상에 스핀-코팅되어(3000rpm, 60s) 기판 상에 짙은 청색 막을 산출하였다. 기판은 그 후 전구체를 분해하여 a-V_2O_5를 형성하기 위해 UV 램프(l=185 또는 l=185, 254nm) 아래에서 놓였다. 금속 산화물로의 변환은 예 4에서처럼 모니터링되었다.

[0098] 도 13a는, XRF 분석에 의해 측정된, 조사 시간의 함수로서의 FTO 유리 상의 바나듐 염화물 전구체 막에 대한 염소 함량의 그래프를 도시하며, 10분의 조사 이후의 전구체의 완전한 분해를 확인하였다. 도 13b 및 도 13c는, FTO 유리 상의 금속 산화물 막의 XPS 분석이, FTO 유리 상의 준비되자마자의 V_2O_5의 식과 일치함을 도시한다. 도 13c는, V^{5+}로 진단되는, 각각 525.40eV 및 517.85eV에서의 $V2p_{1/2}$ 및 $V2p_{3/2}$ 신호의 특성을 갖는 확장된 XPS 스펙트럼이다. 도 13d는 10분 동안 UV 조사선을 받기 이전(프레시) 및 이후(광분해됨) FTO 유리 상의 VCl_5 스핀-캐스트의 에탄올 용액의 IR 스펙트럼이다. 1시간 동안 100℃에서 어닐링된 준비되자마자의 산화물 막이 또한 도 13d에서 나타나 있다(어닐링됨).

[0099] 예 11: V_2O_5 NIRDD

[0100] 본 예에서, 투명한 전도성 산화물이 예 1과 동일한 방식으로 준비되고 있다. 무수 에탄올이 바나듐(III) 염화물(VCl_3, 시그마-알드리히)에 추가되어 0.25M 용액을 만든다. 이 용액은 16시간 동안 스터링되며, 기판 상에 스핀

-코팅되어(3000rpm, 60s), 기판 상에 짙은 청색 막을 산출한다. 기판은 그 후 전구체를 분해하여 a-V_2O_5를 형성하기 위해 IR 램프 아래에 놓이며, 금속 산화물로의 변환은 X-선 형광에 의해 모니터링된다. 무정형 또는 결정형 상이 산화물로의 전환 후 어닐링을 통해 획득될 수 있다. 전기 변색 디바이스는 예 3에 기재된 바와 같이 조립되었다.

[0101] 예 12: Nb_2O_5 UV 광분해

[0102] 본 예에서, 투명한 전도성 산화물은 예 1과 동일한 방식으로 준비되었다. 무수 에탄올이 니오븀(V) 염화물($NbCl_5$, 시그마-알드리흐)에 추가되어, 0.25M 용액을 만들었다. 이 용액은 16시간 동안 스터링되었으며 기판 상에 스핀-코팅되어(3000rpm, 60s) 기판 상에 짙은 청색 막을 산출하였다. 기판은 그 후 전구체를 분해하여 a-Nb_2O_3을 형성하기 위해 UV 램프(l=185 또는 l=185, 254nm) 아래에서 놓였다. 금속 산화물로의 변환은 예 4에서처럼 모니터링되었다. 전기 변색 디바이스는 예 3에서 기재된 바와 같이 조립되었다.

[0103] 도 15a는, XRF 분석에 의해 측정된, 조사 시간의 함수로서의 FTO 유리 상의 니오븀 염화물 전구체 막에 대한 염소 함량의 그래프를 도시하며, 10분의 조사 이후의 전구체의 완전한 분해를 확인하였다. 도 15b 및 도 15c는, FTO 유리 상의 금속 산화물 막의 XPS 분석이, FTO 유리 상의 준비되자마자의 Nb_2O_5의 식과 일치함을 도시한다. 도 15c는, Nb^{5+}로 진단되는, 각각 210.10eV 및 207.40eV에서의 $Nb3d_{3/2}$ 및 $Nb3d_{5/2}$의 특성을 갖는 확장된 XPS 스펙트럼이다. 도 15d는 10분 동안 UV 조사선을 받기 이전(프레시) 및 이후(광분해됨) FTO 유리 상의 $NbCl_5$ 스핀-캐스트의 에탄올 용액의 IR 스펙트럼이다. 1시간 동안 100℃에서 어닐링된 준비되자마자의 산화물 막이 또한 도 15d에 나타내어져 있다(어닐링되어 있다).

[0104] 예 13: Nb_2O_5 NIRDD

[0105] 본 예에서, 투명한 전도성 산화물이 예 1과 동일한 방식으로 준비되고 있다. 무수 에탄올이 니오븀(V) 염화물($NbCl_5$, 시그마-알드리히)에 추가되어 0.25M 용액을 만든다. 이 용액은 16시간 동안 스터링되며, 기판 상에 스핀-코팅되어(3000rpm, 60s), 기판 상에 짙은 청색 막을 산출한다. 기판은 그 후 전구체를 분해하여 a-Nb_2O_3를 형성하기 위해 IR 램프 아래에 놓이며, 금속 산화물로의 변환은 X-선 형광에 의해 모니터링된다. 무정형 또는 결정형 상이 산화물로의 전환 후 어닐링을 통해 획득될 수 있다. 전기 변색 디바이스는 예 3에 기재된 바와 같이 조립되었다.

[0106] 예 14: MoO_3 UV 광분해

[0107] 본 예에서, 투명한 전도성 산화물은 예 1과 동일한 방식으로 준비되었다. 무수 에탄올이 몰리브덴(V) 염화물($MoCl_5$, 시그마-알드리흐)에 추가되어, 0.25M 용액을 만들었다. 이 용액은 16시간 동안 스터링되었으며 기판 상에 스핀-코팅되어(3000rpm, 60s) 기판 상에 짙은 청색 막을 산출하였다. 기판은 그 후 전구체를 분해하여 a-MoO_3 을 형성하기 위해 UV 램프(l=185 또는 l=185, 254nm) 또는 IR 램프 아래에서 놓였다. 금속 산화물로의 변환은 예 4에서처럼 모니터링되었다. 전기 변색 디바이스는 예 3에서 기재된 바와 같이 조립되었다.

[0108] 도 17a는, XRF 분석에 의해 측정된, 조사 시간의 함수로서의 FTO 유리 상의 몰리브덴 염화물 전구체 막에 대한 염소 함량의 그래프를 도시하며, 30분의 조사 이후의 전구체의 완전한 분해를 확인하였다. 도 17b 및 도 17c는, FTO 유리 상의 금속 산화물 막의 XPS 분석이, FTO 유리 상의 준비되자마자의 MoO_3의 식과 일치함을 도시한다. 도 17c는, Mo^{6+}로 진단되는, 각각 236.28eV 및 233.15eV에서의 $Mo3d_{3/2}$ 및$Mo3d_{5/2}$의 특성을 갖는 확장된 XPS 스펙트럼이다. 도 17d는 30분 동안 UV 조사선을 받기 이전(프레시) 및 이후(광분해됨) FTO 유리 상의 $MoCl_5$ 스핀-캐스트의 에탄올 용액의 IR 스펙트럼이다. 1시간 동안 100℃에서 어닐링된 준비되자마자의 산화물 막이 또한 도 17d에 나타내어져 있다(어닐링되어 있다).

[0109] 예 15: MoO_3 NIRDD

[0110] 본 예에서, 투명한 전도성 산화물이 예 1과 동일한 방식으로 준비되고 있다. 무수 에탄올이 몰리브덴(V) 염화물($MoCl_5$, 시그마-알드리히)에 추가되어 0.25M 용액을 만든다. 이 용액은 16시간 동안 스터링되며, 기판 상에 스핀-코팅되어(3000rpm, 60s), 기판 상에 짙은 청색 막을 산출한다. 기판은 그 후 전구체를 분해하여 a-MoO_3를 형

성하기 위해 IR 램프 아래에 놓이며, 금속 산화물로의 변환은 X-선 형광에 의해 모니터링된다. 무정형 또는 결정형 상이 산화물로의 전환 후 어닐링을 통해 획득될 수 있다. 전기 변색 디바이스는 예 3에 기재된 바와 같이 조립되었다.

[0111] 예 16: EC 디바이스에서 이온 저장 소재로서의 무정형 TiO_2의 사용

[0112] 무정형 TiO_2 막이 본 발명의 용액 기반 광퇴적 방법을 사용하여 발생하였다. TiO_2 막을 형성하기 위해, 155mg Ti(IV) 2-에틸헥사노에이트가 1mL HPLC-급 이소프로판올에 용해되어 0.25M 용액을 산출하였다. 이 용액은 FTO-코팅된 유리 기판 상에 피펫으로 투여되었으며 1분 동안 분당 3000회로 스핀 캐스트되었다(Laurell 모델 WS-650MZ-23NPP-Lite). 결과적인 전구체 막은 UV(Atlantic Ultraviolet G18T5VH/U; Imax=185) 조사선을 10분 받았다. 막은 10℃/min의 램핑 율로 1시간 동안 상이한 온도에서 공기중에서 오븐에서 어닐링되었다(Ney Vulcan 3-550). WO_3 막이, 0.22M WCl_6 이소프로판올 용액이 전구체 용액으로서 사용되었으며 UV 조사 시간이 5분이었던 점을 제외하고는 동일한 절차로 발생되었다.

[0113] 결과적인 무정형 TiO_2 막은 400℃에서 TiO_2(JCPDS 021-1272)를 아나타제화(anatase)하도록 결정화될 수 있다. 결정형 TiO_2는 무정형 막에 거의 동일한 모폴로지(morphology)를 보이며, 무정형 막보다 약간 더 얇은 대략 60nm의 두께이다.

[0114] 도 24a는, 이온 저장 소재로서 TiO_2를 이용하며 전기 변색 층으로서 WO_3를 이용하는 EC 디바이스의 개략적인 도시이다. EC 디바이스는 예 3에서 기재한 것과 동일한 방법을 사용하여 조립되었다.

[0115] 도 24b는, 전기 변색 층으로서 WO_3, 상대 전극으로서 FTO 상에 퇴적되는 a-TiO_2(밝은 회색) 및 결정형 c-TiO_2(짙은 회색)을 갖는 EC 디바이스 - 추후 베어 FTO(흑색)에 또한 비교될 것임 - 에 대한 1000 주기 동안 700nm의 파장에서의 최대 및 최소 투과도를 도시한다. 각 주기마다, 디바이스는 30s 동안 -3.5V에서 유색이 되었으며, 후속하여 다른 30s 동안 +3.0V에서 탈색이 되었다. 도 24b에 도시된 바와 같이, 상대 전극으로서 TiO_2 코팅을 가진 EC 디바이스는 베어 FTO를 사용하는 디바이스와 비교하여 개선된 순환 안정성을 보여줬다. 이점은 FTO 상의 TiO_2 막의 얇은 층에 의해 제공되는 보호 효과로 인한 것일 수 도 있으며, 이러한 얇은 막은, 순환하는 1000회 이후 상대 전극에서 a-TiO_2를 사용하는 디바이스의 낮은 내부 저항의 잔류에 의해 도시되는 바와 같이, 열화로부터 결정형 FTO 기판을 보호한다(표 4).

표 4

[0116] 상대 전극으로서 FTO 상에 a-TiO_2와 FTO를 갖는 디바이스에 대한 순환 이전 및 이후의 EC 디바이스의 전극 양단의 내부 저항[a]

상대 전극	순환 이전의 저항(Ω)	1000 주기 이후의 저항(Ω)
FTO	35	378
FTO 상의 a-TiO_2	32	33

[0117] [a] 저항은 iR 보상에 의해 측정되었다.

[0118] 예 17: 고체 상태 전기 변색 디바이스의 준비

[0119] WO_3 및 NiO_X 막은 이전에 보고한 방법의 약간의 수정에 의해 합성되었다.

[0120] 고체 상태 EC 디바이스에 사용하기 위해 WO_3 막을 준비하기 위해, 0.4g WCl_6를 4ml 2-프로판올(0.25M)에 용해하여 준비한 전구체 용액은 60s 동안 3000rpm에서 FTO 유리 상에 스핀-코팅되었다(Laurell 모델 WS-650MZ-23NPP-Lite). 결과적인 전구체 박막은, XRF 분석을 사용하여 염소 함량을 모니터링함으로써 완전한 분해가 확인되었을 때까지, UV(Atlantic Ultraviolet G18T5VH/U; λ_{max}=185) 조사선을 받게 되었다.

[0121] 고체 상태 EC 디바이스에서 이온 저장 소재로서 사용하기 위해 NiO_X 막을 준비하기 위해, $NiCl_2$ 수용액(0.25M)이

전구체 용액으로서 사용되었으며, 남은 절차는 WO_3 막의 준비에 대한 것과 동일하게 유지된다. 도 21a는, FTO 유리 상에 스핀-캐스트된 $NiCl_2$ 전구체 막의 UV 광 조사가 무정형 NiO_X(a-NiO_X)의 형성을 야기함을 도시하는 개략적 예시이다.

[0122] 결과적인 a-NiO_X 막의 분석은 도 21b 내지 21d에 도시된다. 도 21b는, UV 조사 시간의 함수로서 XRF 분석기에 의해 판정되는 전구체 막에서의 Cl 염소의 그래프를 도시하며, 염소 이온은 8시간만에 UV 광에 의해 완벽하게 제거되고 있음을 확인한다. 도 21c는, Cl 2p에 대응하는 결합 에너지 범위에서 형성되자마자의 NiO_X와 $NiCl_2$ 전구체의 XPS 스펙트럼이다. Cl 2p 신호가 형성되자마자의 NiO_X에서 보이지 않으며, 이점은 UV 조사선에 의한 염소 이온의 완전한 분해를 확인한다. 도 21d는, Ni^{2+}의 범위와 잘 매칭하는, Ni 2p에 대응하는 결합 에너지 범위에서의 NiO_X의 XPS 스펙트럼이다.

[0123] 고체 상태 디바이스에서 사용하기 위해 전해질을 준비하기 위해, $LiClO_4$ 및 PMMA가 밤새 100℃로 오븐에서 건조되었다. 프로필렌 카보네이트(PC)는 20%의 w/v의 분자 여과기 타입-3A에 추가함으로써 밤새 건조되었다. 분자 여과기는 밤새 300℃로 어닐링함으로써 사용 전 활성화되었다. 0.532g $LiClO_4$는 10ml 프로필렌 카보네이트에 용해되어 0.5M 용액을 형성하였다. 1.339g PMMA가 그 후 자기 스터링 하에서 $LiClO_4$-PC 용액에 추가되었다. 혼합물은 스터링되었으며 밤새 핫 플레이트 상에서 60℃로 가열되어 투명한 무색 겔 전해질을 형성하였다.

[0124] 디바이스의 조립 전에, NiO_X 막의 프리리씨에이션(prelithiation)이 작동 전극으로서 FTO 유리 상의 NiO_X 막, 기준 전극으로서 Ag/AgCl, 및 상대 전극으로서 Pt 와이어를 갖는 종래의 3개의 전극 시스템을 사용하여 1 M-$LiClO_4$ 프로필렌 카보네이트 전해질에서 실행되었다. 리튬 이온이 10분 동안 -1.5V(vs Ag/AgCl)의 전위를 인가함으로써 NiO_X에 주입되었다. 전기 변색 디바이스는, 상대 전극으로서 역할을 하는 FTO 유리 상의 프리리씨에이션된 NiO_X 막 위에 중앙이 빈 원(직경=1.6cm)의 2×2cm^2(square) 실리콘 고무 시트를 놓음으로써 제조되었다(50A, 두께=1mm; McMaster-CARR). LiClO4-PC-PMMA의 겔 전해질이 그 후 빈 원에 드롭-캐스트되었다. FTO 유리는 그 후 실리콘 스페이서 상에 놓인 WO_3 막(작동 전극)으로 코팅되어 폐쇄된 전지를 형성하였다. 에폭시 접착제가 전지를 밀봉하는데 사용되었다. 조립된 디바이스는 2.0cm^2의 능동 영역을 가졌다. 조립된 디바이스는, 성질 특징화하기 이전에 밤새 오븐에서 60℃에서 가열되었다.

[0125] 도 22a는, 이온 저장 소재로서 FTO 유리 상대 전극 상에 NiO_X 막을 사용한 고체 상태 EC 디바이스의 아키텍처의 개략적 도시이다.

[0126] 도 22b는, 탈색 및 유색 상태에서 FTO 유리 상대 전극 상에서 a-NiO_X를 갖고 및 갖지 않고 준비된 EC 디바이스에 대해 획득한 투과도 스펙트럼의 비교를 도시한다. 스펙트럼은 60s 동안 -2.1V에서 유색 또는 +2.1V에서 탈색한 후 기록되었다.

[0127] 도 22c는, 상대 전극으로서 FTO 상의 a-NiO_X를 갖고 준비된 EC 디바이스에 대한 633nm의 파장에서의 투과도 변화를 시간의 함수로서 도시한다. 디바이스는 30s 동안 +2.1V에서 탈색되었으며, 그 후 다른 30s 동안 -2.4V에서 유색이 된다. 전환 시간을 나타낸다.

[0128] 도 22d는, 상대 전극으로서 FTO 유리 상의 a-NiO_X를 사용하여 준비된 고체 상태 EC 디바이스에 대한 전하 밀도의 함수로서 633nm에서 광학 밀도의 변화를 도시한다.

[0129] 예 18: 상대 전극으로서 무정형 및 결정형 NiO를 사용하여 준비된 고체 상태 EC 디바이스의 비교

[0130] 도 23a는, 유색 및 탈색 상태에서 상대 전극으로서 본 방법을 사용하여 준비된 a-NiO_X 및 c-NiO 막을 사용하여 준비된 EC 디바이스의 투과도 스펙트럼의 비교를 도시한다. 스펙트럼은 60s 동안 -2.1V에서의 유색과 +2.1V에서의 탈색 후 기록되었다. 도 23b는 상대 전극으로서 FTO 상의 a-NiO_X 및 c-NiO를 갖는 EC 디바이스에 대한 633nm의 파장에서의 투과도 변화를 시간의 함수로서 도시한다. 디바이스는 30s 동안 +2.1V에서 탈색되었으며, 그 후 다른 30s 동안 -2.1V에서 유색이 되었다. 전환 시간을 나타낸다. 도 23c는, 상대 전극으로서 FTO 상의 a-NiO_X 및 c-NiO를 사용한 전하 밀도의 함수로서 633nm에서 각 디바이스의 광학 밀도의 변화를 도시한다. 컬러레이션

효율 값은 그래프의 선형 영역을 맞춤으로써 판정되었다.

[0131] 예 19: 본 발명의 고체 상태 디바이스와 종래 기술 디바이스의 비교

[0132] 표 5에 기재한 모든 디바이스는 전기 변색 층으로서 WO_3 막과, 이온 저장 층으로서 NiO 막과, 폴리머계 전해질을 사용한다. 본 작업은, 본 발명에 따라 형성된 무정형 NiO 막이, 앞서 기록되지 않았던 그 결정형 상대에 비해 우수한 성능을 보임을 명확히 입증한다. 본 발명의 방법은, 고체 상태 전기 변색 창문에 사용하기 위한 금속 산화물 막의 퇴적을 위해 용액-처리 방법을 사용하는 것을 향한 상당한 진전을 또한 나타낸다.

표 5

[0133] 참고문헌에 보고된 고체 상태 디바이스의 성능 파라미터와 비교한 본 고체 상태 전기 변색 디바이스의 성능 파라미터

상대 전극 소재	상	퇴적 방법	ΔT^a(%)	$t_{c,90\%}{}^b$ (s)	$t_{b,90\%}{}^c$ (s)	CE^d (cm^2/C)	참고문헌
NiO 다공성 막	결정형	화학욕 퇴적	55%	10	20	87.2	Zhang 등[e]
Nio 나노입자 막	결정형	잉크젯 인쇄	75%	10	13	131.9	Cai 등[f]
NiO_X 막	결정형	마그네트론 스퍼터링	52%	5	2	-	Liu 등[g]
NiO 막	**무정형**	**UV**	**60%**	**4**	**6**	**141.1**	**본 작업**[h]
Nio 막	**결정형**	**UV**	**26%**	**78**	**17**	**72.0**	**본 작업**[h]

[0134] [a]는 특정 파장에서 완전 유색 상태와 탈색 상태 사이의 광 투과도 차이에 의해 판정되는 최대 광학 변조(ΔT)

[0135] [b]는 탈색 상태로부터 유색 상태로의 완전 투과도 변화의 90%에 도달하는데 필요한 시간에 의해 규정되는 유색의 전환 시간($t_{c,90\%}$)

[0136] [c]는 유색 상태로부터 탈색 상태로의 탈색의 전환 시간($t_{b,90\%}$)

[0137] [d]는 단위 면적 당 전하의 주입에 의해 얻어지는 광학 밀도의 변화로서 규정되는 컬러레이션 효율(CE)

[0138] [e]는 633nm의 파장에서의 -2.5V로부터 +2.5V로의 전위 범위에서 측정됨

[0139] [f]는 550nm의 파장에서의 -2.5V로부터 +2.5V로의 전위 범위에서 측정됨

[0140] [h]는 550nm의 파장에서의 -1.8V로부터 +1.8V로의 전위 범위에서 측정됨

[0141] [h]는 633nm의 파장에서의 -2.1V로부터 +2.1V로의 전위 범위에서 측정됨

[0142] 예 20: 주석-도핑된 인듐 산화물(ITO)로 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 상의 전기 변색 막의 광분해

[0143] 본 발명의 방법은 가요성 기판 상의 금속 산화물 막의 퇴적에 유용한 것으로 또한 입증되었다.

[0144] 전구체 용액은 이소프로판올에 텅스텐(VI) 이소프로폭사이드 5%w/v의 4ml를 대략 2ml까지 회전 증발시켜서 준비하였다. 그 후, 0.152ml 아세틸아세톤이 텅스텐(VI) 이소프로폭사이드 용액에 추가되었다. 30분 후, 전구체 용액은 60s 동안 3000rpm에서 ITO-PET 기판 상에 스핀-코팅되었다(Laurell 모델 WS-650MZ-23NPP-Lite). 결과적인 전구체 박막은, FTIR 분석에 의해 확인된 유기 리간드의 완전한 분해까지 UV(Atlantic Ultraviolet G18T5VH/U; λ_{max}=185) 조사선을 받았다. 다층 박막을 발생시키기 위해, 스핀-코팅 및 UV 광 조사 단계는 다수 회 반복되었다. 퇴적되자마자의 막은 1시간 동안 100℃에서 공기 중에서 오븐에서 어닐링되었다(Ney Vulcan 3-550).

[0145] 전기 변색성은, 3개의 전극 구성을 갖는 스펙트럼 전기 변색 전지에서 측정되었다. ITO-PET 상의 WO_3 막은 작동 전극으로서 사용되었고, Ag/AgCl이 기준 전극으로서 사용되었으며, Pt가 상대 전극으로서 사용되었다. 1M-

$LiClO_4$ 프로필렌 카보네이트가 전해질로서 사용되었다. 광학 속성은 PerkinElmer Lambda 35 UV-Vis 스펙트로포토미터(spectrophotometer)에 의해 기록되었다. 전위는 CHI660D 전위가변기(potentiostat)에 의해 인가되었다.

[0146] 도 26a는, 60초 동안 -/+0.7V(vs Ag/AgCl)에서 전위를 유지한 후 ITO-코팅된 PET 플라스틱 기판 상의 유색 및 탈색 WO_3의 투과도 스펙트럼을 도시한다. 사진은 탈색 상태와 유색 상태에서의 ITO-PET 기판 상의 광퇴적된 WO_3 막이다.

[0147] 도 26b는 700nm에서의 투과도 변화를 시간의 함수로서 도시한다. WO_3 막은 30s 동안 +0.7V의 전위에서 유지되었으며 다른 30초 동안 -0.7V에서 유지되었다. 전환 시간을 나타내고 있다.

[0148] 예 21: WO_3 막 성능에 대한 Nb 도핑의 영향

[0149] WO_3 막의 합성의 경우, 0.25M WCl_6 이소프로판올 전구체 용액은 2-프로판올의 2ml에 0.200g WCl_6를 용해시킴으로써 준비되었다. 10% Nb-도핑된 WO_3에 대한 전구체 용액은 0.25M WCl_6 이소프로판올 용액의 1.57ml에 0.1M $NbCl_5$ 에탄올 용액 0.43ml를 추가함으로써 준비되었다. 전구체 용액은 그 후 60s 동안 3000rpm에서 FTO 유리 상에 스핀-코팅되었다(Laurell 모델 WS-650MZ-23NPP-Lite). 결과적인 전구체 박막은 15분 동안 UV(Atlantic Ultraviolet G18T5VH/U; λ_{max}=185) 조사선을 받았다. 다층 박막을 발생시키기 위해, 스핀-코팅 및 UV 광 조사 단계는 다수 회 반복되었다. 퇴적되자마자의 막은 1시간 동안 100℃에서 공기 중에서 오븐에서 어닐링되었다(Ney Vulcan 3-550).

[0150] 전기 변색성은, 3개의 전극 구성을 갖는 스펙트럼 전기 변색 전지에서 측정되었다. FTO 유리 상의 도핑되거나 도핑되지 않은 WO_3 막이 작동 전극으로서 사용되었으며, Ag/AgCl이 기준 전극으로서 사용되었으며, Pt가 상대 전극으로서 사용되었다. 1 M-$LiClO_4$ 프로필렌 카보네이트가 전해질로 사용되었다. 광학 속성은 PerkinElmer Lambda 35 UV-Vis 스펙트로포토미터에 의해 기록되었다. 전위는 CHI660D 전위가변기에 의해 인가되었다.

[0151] 도 26a는, 60초 동안 -0.8V(유색) 및 -0.8V(변색)(vs Ag/AgCl)에서 전위를 유지한 후 FTO 유리 상의 도핑되지 않은 WO_3(흑색) 및 Nb-도핑된 WO_3(회색)에 대한 투과도 스펙트럼의 비교를 도시한다. 도 26b는 도핑되지 않은 WO_3(흑색) 및 Nb-도핑된 WO_3(회색)에 대한 10개의 전기 변색 주기 동안 시간의 함수로서 투과도 변화의 비교를 도시한다. 각 주기에서, 막은 30초 동안 -0.8V(vs Ag/AgCl)에서 유지된 다음, 다른 30초 동안 +0.8V에서 유지되었다.

[0152] 예 22: WO_3 막 성능에 대한 Ti 도핑의 영향

[0153] 0.25M WCl_6 이소프로판올 전구체 용액은 2-프로판올의 2ml에 0.200g WCl_6를 용해시킴으로써 준비되었다. 0.25M Ti(IV) 2-에틸헥사노에이트 전구체 용액은 2ml 2-프로판올에 0.282g Ti(IV) 2-에틸헥사노에이트를 용해시킴으로써 준비되었다. 1%, 5%, 10% Ti-도핑된 WO_3에 대한 전구체 용액은 1.98ml, 1.9ml 및 1.8ml의 0.25M WCl_6 이소프로판올 용액 각각과 0.02ml, 0.10ml 및 0.20ml의 0.25M Ti(IV) 2-에틸헥사노에이트 이소프로판올 용액을 혼합함으로써 준비되었다. 전구체 용액은 그 후 60s 동안 3000rpm에서 FTO 유래 상에 스핀-코팅되었다(Laurell 모델 WS-650MZ-23NPP-Lite). 결과적인 전구체 박막은 10분 동안 UV(Atlantic Ultraviolet G18T5VH/U; λ_{max}=185) 조사선을 받았다. 다층 박막을 발생시키기 위해, 스핀-코팅 및 UV 광 조사 단계는 다수 회 반복되었다. 퇴적되자마자의 막은 1시간 동안 100℃에서 공기 중에서 오븐에서 어닐링되었다(Ney Vulcan 3-550).

[0154] 전기 변색성은, 3개의 전극 구성을 갖는 스펙트럼 전기 변색 전지에서 측정되었다. FTO 유리 상의 도핑된 또는 도핑되지 않은 WO_3 막이 작동 전극으로서 사용되었으며, Ag/AgCl이 기준 전극으로서 사용되었으며, Pt가 상대 전극으로서 사용되었다. 1 M-$LiClO_4$ 프로필렌 카보네이트가 전해질로 사용되었다. 광학 속성은 PerkinElmer Lambda 35 UV-Vis 스펙트로포토미터에 의해 기록되었다. 전위는 CHI660D 전위가변기에 의해 인가되었다.

[0155] 도 27은, 도핑되지 않은 및 Ti-도핑된 WO_3 막에 대한 1000 주기 동안의 최대 및 최소 투과도를 도시한다. 각 주기에서, 막은 30초 동안 -0.8V(vs Ag/AgCl)에서 유지된 다음, 다른 30초 동안 +0.8V에서 유지되었다.

[0156] **참고문헌**

[0157] **논문**

[0158] Smith, R. D., Prevot, M. S., Fagan, R. D., Zhang, Z., Sedach, P. A., Siu, M. K. J., Trudel, S., Berlinguette, C. P.. Photochemical route for accessing amorphous metal oxide materials for water oxidation catalysis. Science, 2013, 340, 60.

[0159] Salvatore, D. A., Dettelbach, K. E., Hudkins, J. R., Berlinguette, C. P.. Near-Infrared-Driven Decomposition of Metal Precursors Drives the Formation of Amorphous Metal and Metal Oxide Films. Science Advances, 2015, 1, e1400215.

[0160] Passerini, S., Scrosati, B., Gorenstein, A., Andersson, A., & Granqvist, C.. An electrochromic window based on Li(x) WO_3/(PEO) 8$LiClO_4$/NiO. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136, 3394.

[0161] Wen, R-T., Granqvist, C. G., Niklasson, G. A.. Anodic Electrochromism for Energy-Efficient Windows: Cation/Anion-Based Surface Processes and Effects of Crystal Facets in Nickel Oxide Thin Films. Advanced Functional Materials, 2015, 25, 3359.

[0162] Mahmoud, S., Aly, S., Abdel-Rahman, M., & Abdel-Hady, K.. Electrochromic characterisation of electrochemically deposited nickel oxide films. Physica B: Condensed Matter, 2000, 293, 125.

[0163] Svensson, J., & Granqvist, C.. Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows: optical properties and colouration mechanism. Applied Physics Letters, 1986, 49, 1566.

[0164] Mortimer, R. J.. Electrochromic materials. Annual Reviews of Materials Research, 2011, 41, 241.

[0165] Wen, R., Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G.. Electrochromic nickel oxide films and their compatibility with potassium hydroxide and lithium perchlorate in propylene carbonate: Optical, electrochemical and stress-related properties. Thin Solid Films, 2014, 565, 128.

[0166] Estrada, W., Andersson, A. M., & Granqvist, C. G.. Electrochromic nickel-oxide-based coatings made by reactive dc magnetron sputtering: Preparation and optical properties. Journal of Applied Physics, 1988, 64, 3678.

[0167] Wen, R., Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G.. Electrochromic performance of Ni oxide thin films intercalated with Li^+ ions. Journal of Physics: Conference Series, 2014, 559, 012006.

[0168] Dalavi, D. S., Devan, R. S., Patil, R. S., Ma, Y., & Patil, P. S.. Electrochromic performance of sol-gel deposited NiO thin film. Materials Letters, 2013, 90, 60.

[0169] Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G.. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17, 127.

[0170] Chiang, K., & Wu, J.. Fuel-Assisted Solution Route to Nanostructured Nickel Oxide Films for Electrochromic Device Application. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5, 6502.

[0171] Gillaspie, D. T., Tenent, R. C, & Dillon, A. C.. Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20, 9585.

[0172] Runnerstrom, E. L., Llordes, A., Lounis, S. D. & Milliron, D. J.. Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals. Chemical Communications, 2014, 50, 10555.

[0173] Srivastava, A. K., Deepa, M., Singh, S., Kishore, R. & Agnihotry, S. A.. Microstructural and electrochromic characteristics of electrodeposited and annealed WO_3 films. Solid State Ionics, 2005, 176, 1 161.

[0174] Azens, A., Kullman, L., & Granqvist, C.. Ozone coloration of Ni and Cr oxide films. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 76, 147.

[0175] Wu, W., Wu, J., & Chen, J.. Resistive Switching Behavior and Multiple Transmittance States in Solution-Processed Tungsten Oxide. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3, 2616.

[0176] Nakaoka, K., Ueyama, J., & Ogura, K.. Semiconductor and electrochromic properties of electrochemically deposited nickel oxide films. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 571, 93.

[0177] Livage, J., & Ganguli, D.. Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 68, 365.

[0178] Azens, A., Kullman, L, Vaivars, G., Nordborg, H., & Granqvist, C.. Sputter-deposited nickel oxide for electrochromic applications. Solid State Ionics, 1998, 113, 449.

[0179] Cheng, W., Baudrin, E., Dunn, B., & Zink, J. I.. Synthesis and electrochromic properties of mesoporous tungsten oxide. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11, 92.

[0180] Decker, F., Passerini, S., Pileggi, R., & Scrosati, B.. The electrochromic process in non-stoichiometric nickel oxide thin film electrodes. Electrochimica Acta, 1992, 37, 1033.

[0181] Passerini, S., Scrosati, B., & Gorenstein, A.. The intercalation of lithium in nickel oxide and its electrochromic properties. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137, 3297.

[0182] Korosec, R. C., & Bukovec, P.. The role of thermal analysis in optimization of the electrochromic effect of nickel oxide thin films, prepared by the sol-gel method: Part II. Thermochimica Acta, 2004, 410, 65.

[0183] Liang, L., Zhang, J., Zhou, Y., Xie, J., Zhang, X., Guan, M., Pan, B., & Xie, Y. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor- to-metal transition realized by WO_3-$2H_20$ ultrathin nanosheets. Scientific Reports, 2013, 3, 1936.

[0184] Liao, C.-C, Chen, F.-R. & Kai, J.-J.. WO_{3_x} nanowires based electrochromic devices. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90, 1 147.

[0185] Zhang, J., Tu, J.-p., Xia, X.-h., Wang, X.-l. & Gu, C.-d.. Hydrothermally synthesized WO_3 nanowire arrays with highly improved electrochromic performance. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21, 5492.

[0186] Brezesinski, T., Fattakhova Rohlfing, D., Sallard, S., Antonietti, M. & Smarsly, B. M.. Highly crystalline WO_3 thin films with ordered 3D mesoporosity and improved electrochromic performance. Small 2006, 2, 1203.

[0187] Liu, J.-W., Zheng, J., Wang, J.-L., Xu, J., Li, H.-H. & Yu, S.-H.. Ultrathin $W_{18}O_{49}$ nanowire assemblies for electrochromic devices. Nano Letters, 2013, 13, 3589.

[0188] Scherer, M. R. J., Li, L., Cunha, P. M. S., Scherman, O. A. & Steiner, U.. Enhanced electrochromism in gyroid-structured vanadium pentoxide. Advanced Materials, 2012, 24, 1217.

[0189] Tong, Z., Lv, H., Zhang, X., Yang, H., Tian, Y., Li, N., Zhao, J., & Li, Y.. Novel morphology changes from 3D ordered macroporous structure to V_2O_5 nanofiber grassland and its application in electrochromism. Scientific Reports, 2015, 5, 16864.

[0190] Llordes, A., Wang, Y., Fernandez-Martinez, A., Xiao, P., Lee, T., Poulain, A., Zandi, O., Saez Cabezas, C.A., Henkelman, G., & Milliron, D.J.. Linear topology in amorphous metal oxide electrochromic networks obtained via low-temperature solution processing. Nature Materials, 2016, 15, 1267.

[0191] Maruyama, T. & Kanagawa, T.. Electrochromic properties of molybdenum trioxide thin films prepared by chemical vapor deposition. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142, 1644.

[0192] Hsu, C.-S., Chan, C.-C., Huang, H.-T., Peng, C.-H. & Hsu, W.-C. Electrochromic properties of nanocrystalline MoO_3 thin films. Thin Solid Films, 2008, 516, 4839.

[0193] Qirong Liu, Guobo Dong, Yu Xiao, Marie-Paule Delplancke-Ogletree, Francois Reniers, Xungang Diao,

Electrolytes-relevant cyclic durability of nickel oxide thin films as an ion-storage layer in an all-solid-state complementary electrochromic device, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 157, Pages 844-852.

[0194] J. Zhang, J.P. Tu, X.H. Xia, Y. Qiao, Y. Lu, An all-solid-state electrochromic device based on NiO/WO_3 complementary structure and solid hybrid polyelectrolyte, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 93, Issue 10, 2009, 1840-1845.

[0195] G. Cai, P, Darmawan, M. Cui, J. Chen, X. Wang, A. L.-S. Eh, S. Magdassi and P. S. Lee, Inkjet-printed all solid-state electrochromic devices based on NiO/WO_3 nanoparticle complementary electrodes, Nanoscale, 2016, 8, 348-357

[0196] **특허**

[0197] Tseung, A. C. C., Shen, P. K., Syed-Bokhari, J. (1992). Electrochromic and Electrocatalytic Material. US Patent 5,470,673. Washington, DC: U.S.

[0198] Gillaspie, D. T., Weir, D. G. (2013). Electrochromic Nickel Oxide Simultaneously Doped with Lithium and a Metal Dopant. US Patent No. 8,687,261. Washington, DC: U.S.

[0199] Jiang, C., Kwak, B. S. L. (2014). Electrochromic Tungsten Oxide Film Deposition. US Patent 8,894,827. Washington, DC: U.S.

[0200] Hutchins, M. G., McMeeking, G. (1991) Making Electrochromic Films. EP0493043. Paris: France.

[0201] Brand, W. L. (1972). Method of Vapor Depositing A Tungsten-Tungsten Oxide Coating. US Patent 3,669,724. Washington, DC: U.S.

[0202] Weir, D. G., Engtrakul, C., Lin, F. (2014). Ternary Nickel Oxide Materials For Electrochromic Devices. WO2014/025876. Washington, DC: U.S.

[0203] Bailey, J. A., Budd, K. D., Tran, T. T. (1998). Process for Producing Tungsten Oxide. US Patent 5,772,978. Washington, DC: U.S.

[0204] Tambo, F. (1995). Tungsten Oxide Film, Process for Producing Same and Electrochromic Device Using Same. US Patent 5,384,157. Washington, DC: U.S.

[0205] Burdis, M. S., Weir, D. G. J. (2013). Electrochromic Devices and Methods US Patent Application 13/895,680. Washington, DC: U.S.

[0206] Milliron, D., Llordes, A., Buonsanti, R., Garcia, G. (2014). Electrochromic Nanocomposite Films. US Patent Application 14/234,610. Washington, DC: U.S.

[0207] Moser, F.H., Lynam, N.R. (1991). Method for Deposition of Electrochromic Layers. US Patent 4,996,083. Washington, DC: U.S.

[0208] Lee, S.-H., Tracy, E., Pitts, R., Jorgensen, G.J. (2005). Electrochromic Counter Electrode. US Patent 6,859,297 B2. Washington, DC: U.S.

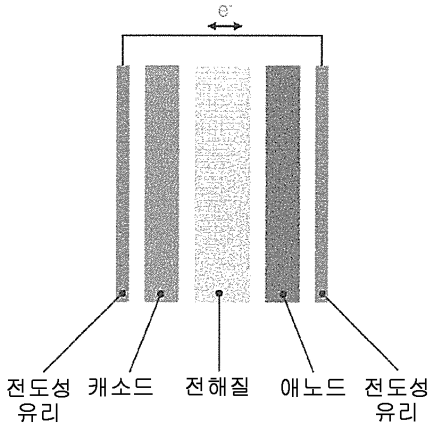
[0209] Jang, K.S., Park, J.D., Oh, J.S., Park, J.Y., Choi, S.J., Kwon, W.J., Lee, B.B. (2009). Electrode Comprising Lithium Nickel Oxide Layer, Method for Preparing the Same, and Electrochromic

[0210] Device Comprising the Same. US Patent 7,564,611 B2. Washington, DC: U.S.

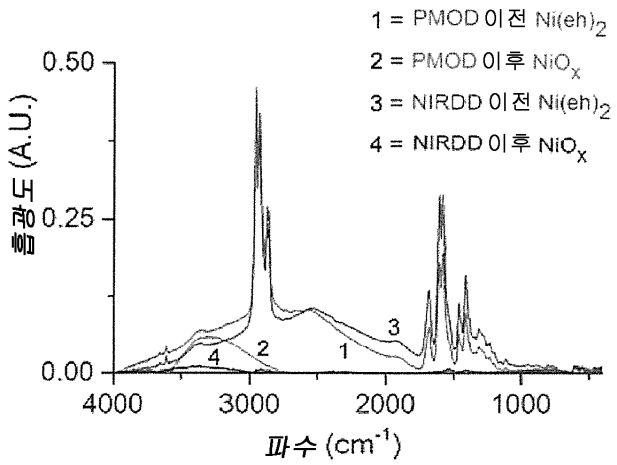
[0211] Wang, Z., Kurman, E., Kozlowski, M., Scobey, M., Dixon, J., Pradhan, A. (2013). Electrochromic Devices. US Patent 8,432,603 B2 Washington, DC: U.S.

도면

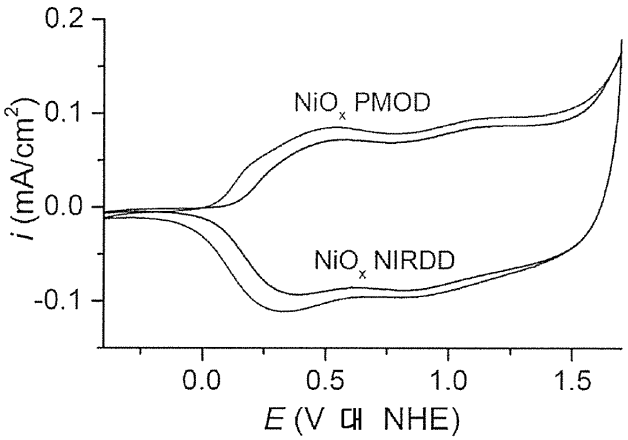
도면1



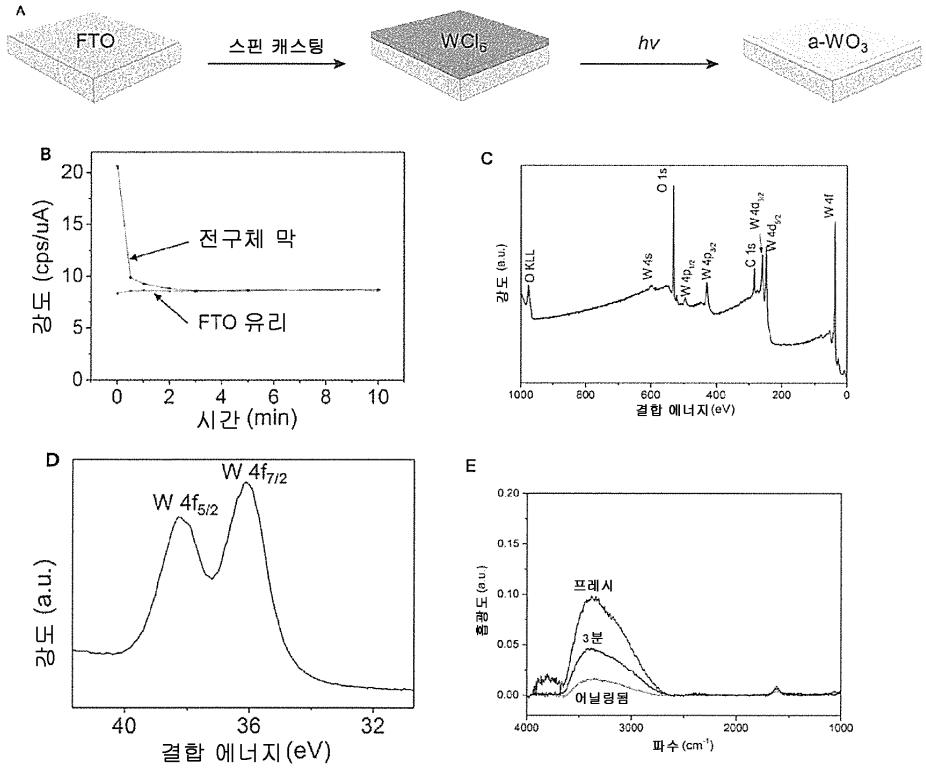
도면2



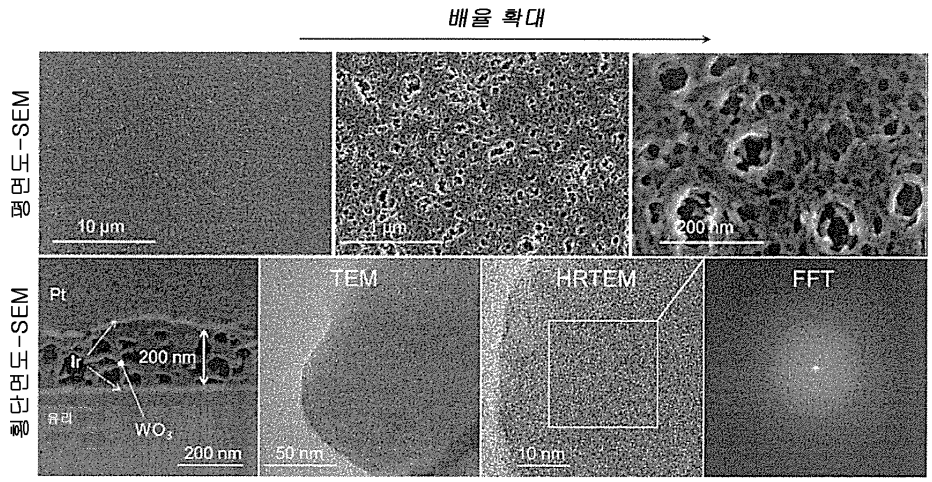
도면3



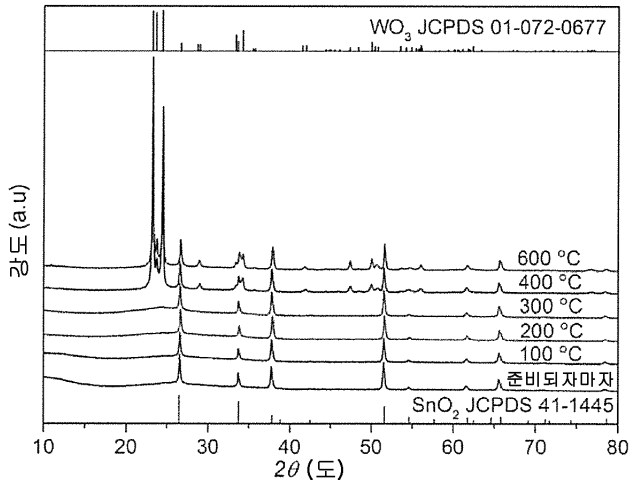
도면4


A
FTO
스핀 캐스팅
WCl_5
hv
a-WO_3
B
강도 (cps/uA)
전구체 막
FTO 유리
시간 (min)
C
강도 (a.u.)
O KLL
W 4s
W 4p1/2
W 4p3/2
C 1s
O 1s
W 4d3/2
W 4d5/2
W 4f
결합 에너지(eV)
D
강도 (a.u.)
W 4f5/2
W 4f7/2
결합 에너지(eV)
E
흡광도 (a.u.)
프레시
3분
어닐링됨
파수 (cm^{-1})

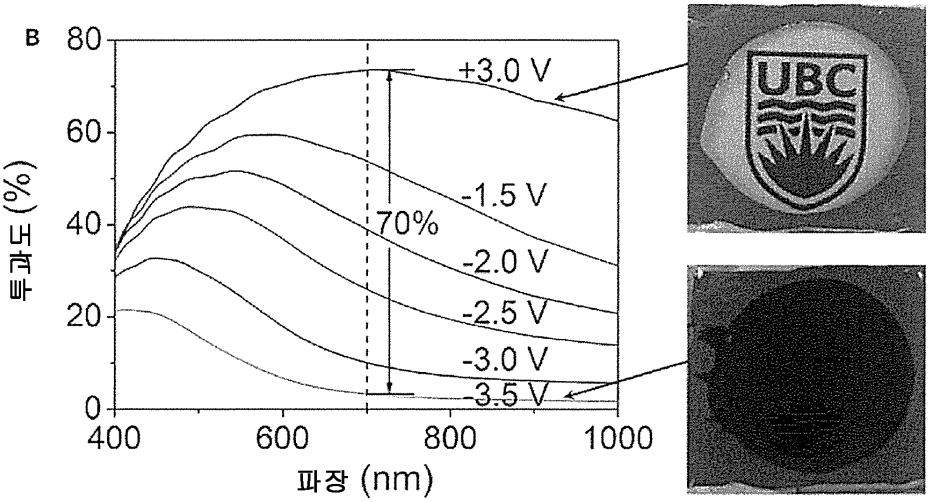
도면5


배율 확대
평면도-SEM
10 μm
1 μm
200 nm
횡단면도-SEM
Pt
Ir
200 nm
유리
WO_3
200 nm
TEM
50 nm
HRTEM
10 nm
FFT

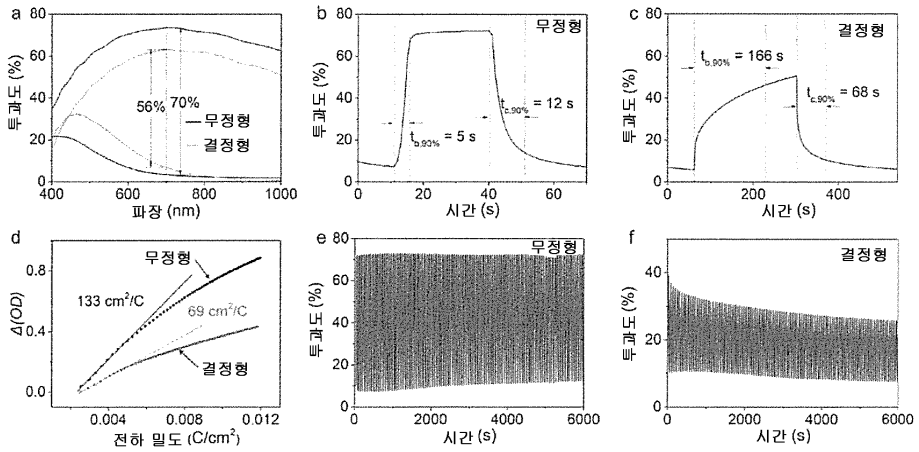
도면6


WO3 JCPDS 01-072-0677
강도 (a.u)
600 °C
400 °C
300 °C
200 °C
100 °C
준비되자마자
SnO2 JCPDS 41-1445
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (도)

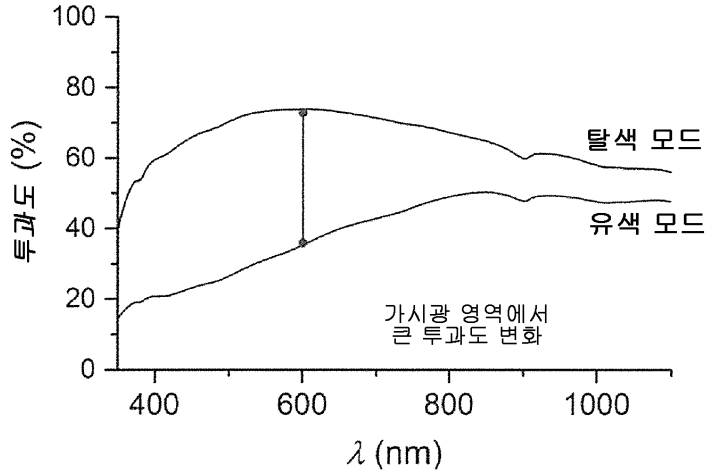
도면7


B
투과도 (%)
+3.0 V
-1.5 V
70%
-2.0 V
-2.5 V
-3.0 V
-3.5 V
0
20
40
60
80
400
600
800
1000
파장 (nm)
UBC

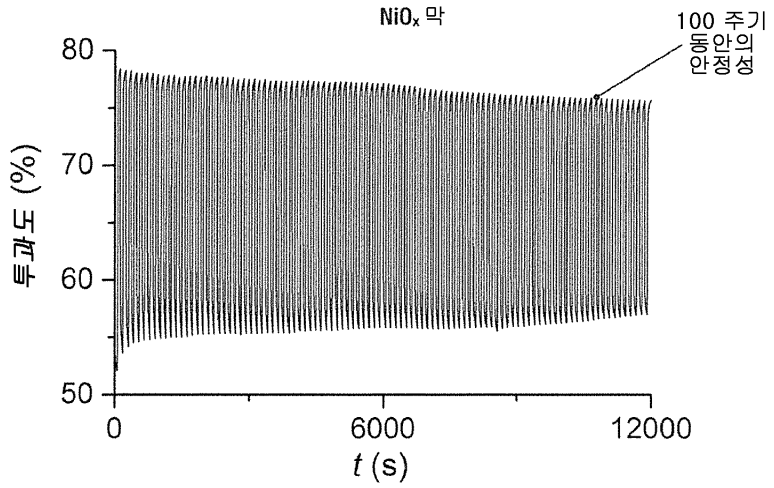
도면8


a
투과도 (%)
56%
70%
무정형
결정형
파장 (nm)
b
무정형
$t_{c,90\%}$ = 5 s
$t_{c,90\%}$ = 12 s
시간 (s)
c
결정형
$t_{c,90\%}$ = 166 s
$t_{c,90\%}$ = 68 s
시간 (s)
d
무정형
133 cm²/C
69 cm²/C
결정형
Δ(OD)
전하 밀도 (C/cm²)
e
무정형
시간 (s)
f
결정형
시간 (s)

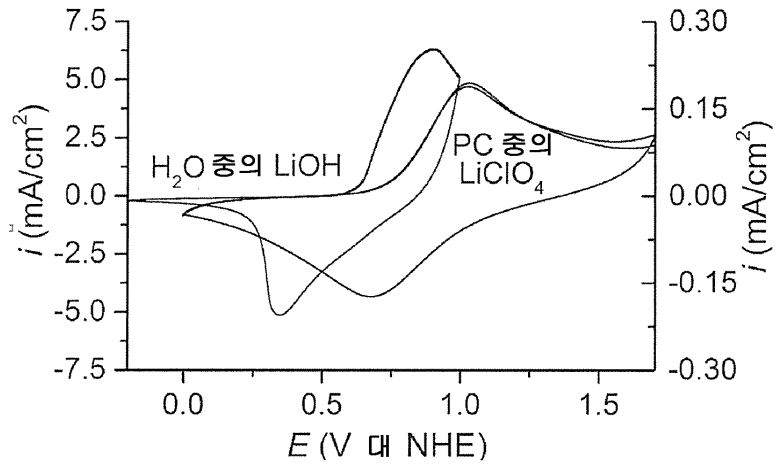
도면9



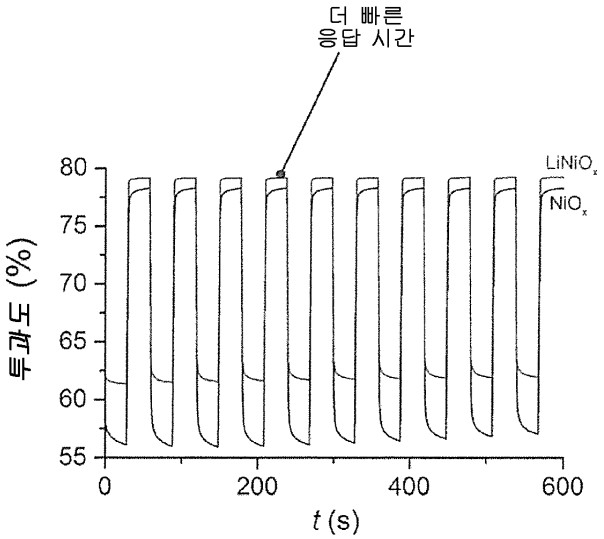
도면10



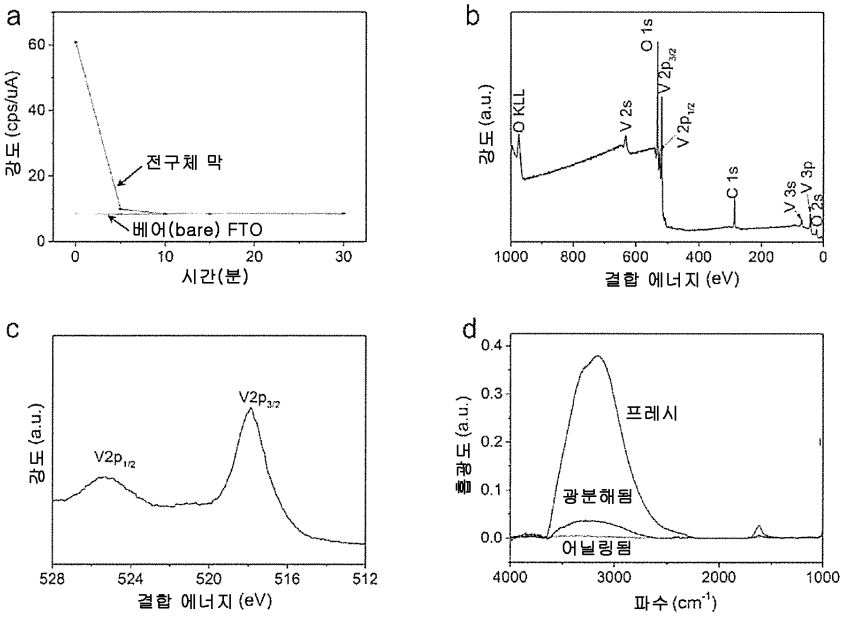
도면11



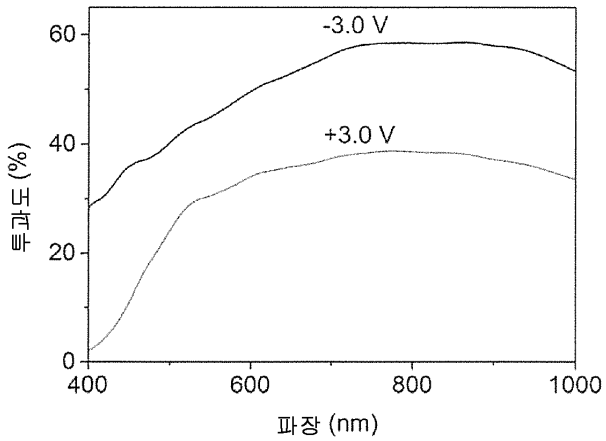
도면12



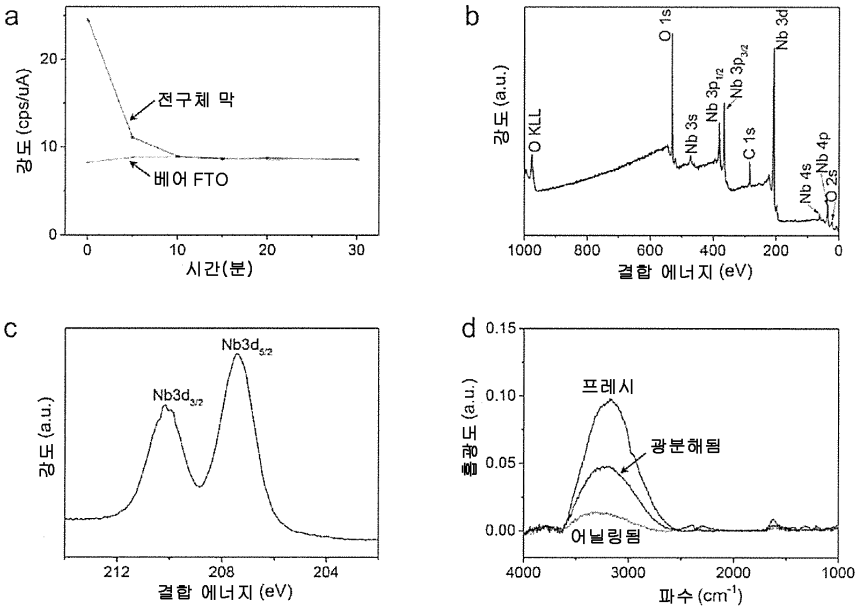
도면13



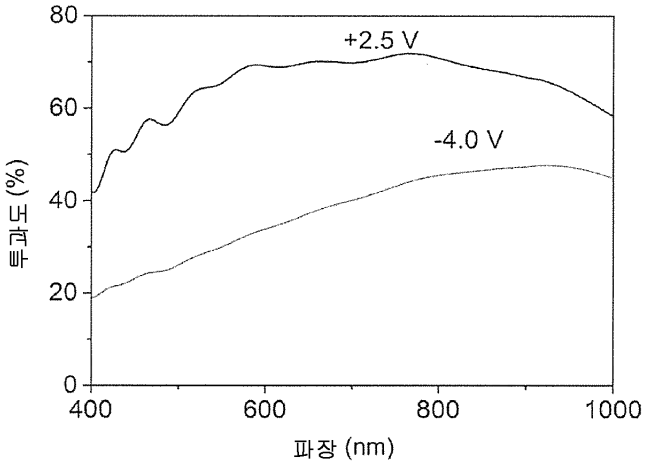
도면14



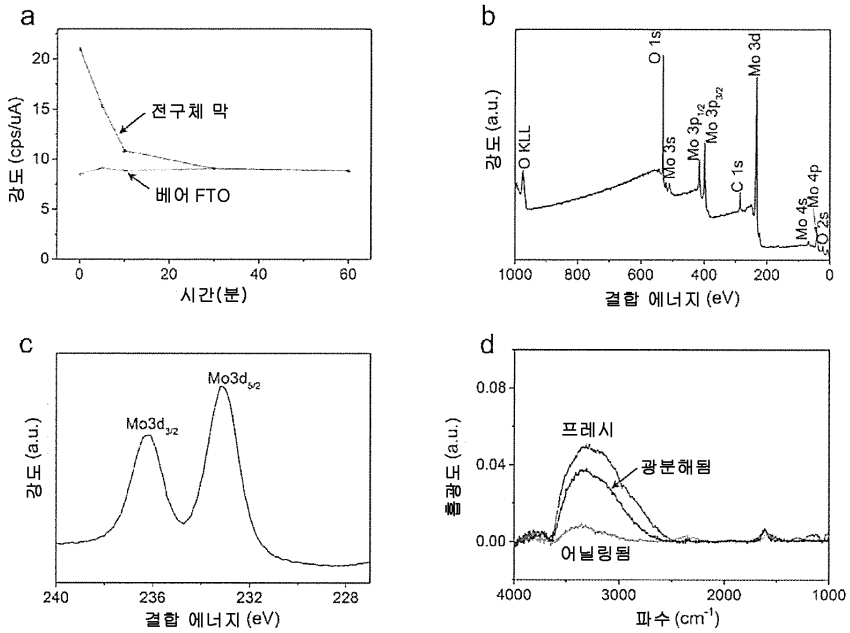
도면15


a
강도 (cps/uA)
전구체 막
베어 FTO
시간(분)
b
강도 (a.u.)
O KLL
O 1s
Nb 3s
Nb 3p1/2
Nb 3p3/2
C 1s
Nb 3d
Nb 4s
Nb 4p
O 2s
결합 에너지 (eV)
c
강도 (a.u.)
Nb3d3/2
Nb3d5/2
결합 에너지 (eV)
d
흡광도 (a.u.)
프레시
광분해됨
어닐링됨
파수 (cm-1)

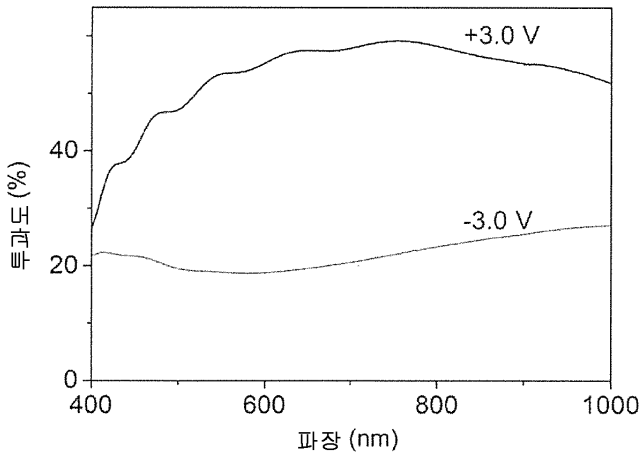
도면16


+2.5 V
-4.0 V
투과도 (%)
파장 (nm)

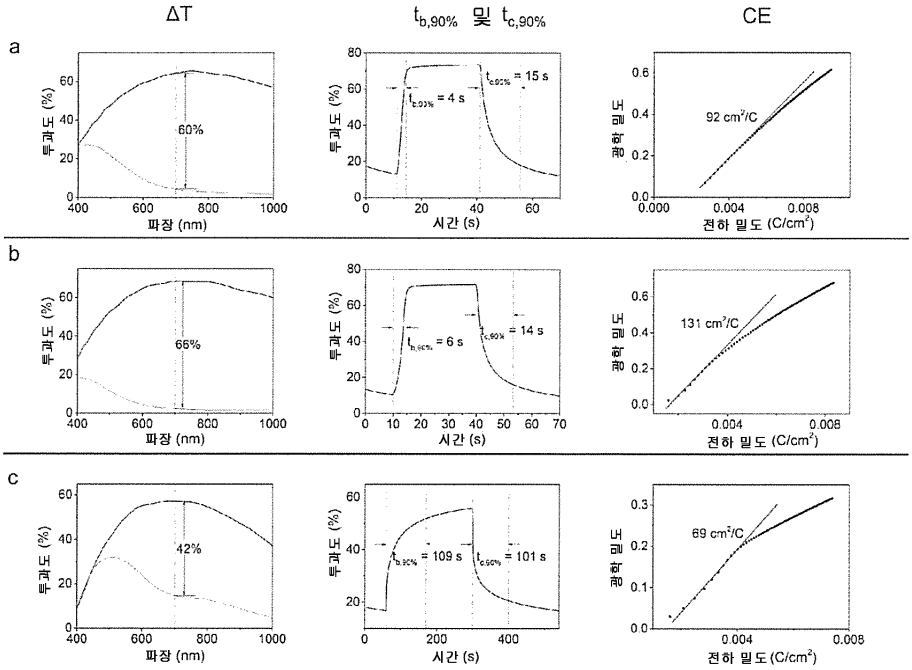
도면17


a
강도 (cps/uA)
시간(분)
전구체 막
베어 FTO
b
강도 (a.u.)
결합 에너지 (eV)
O KLL
O 1s
Mo 3s
Mo 3p1/2
Mo 3p3/2
C 1s
Mo 3d
Mo 4s
O 2s
Mo 4p
c
강도 (a.u.)
결합 에너지 (eV)
Mo3d3/2
Mo3d5/2
d
흡광도 (a.u.)
파수 (cm-1)
프레시
광분해됨
어닐링됨

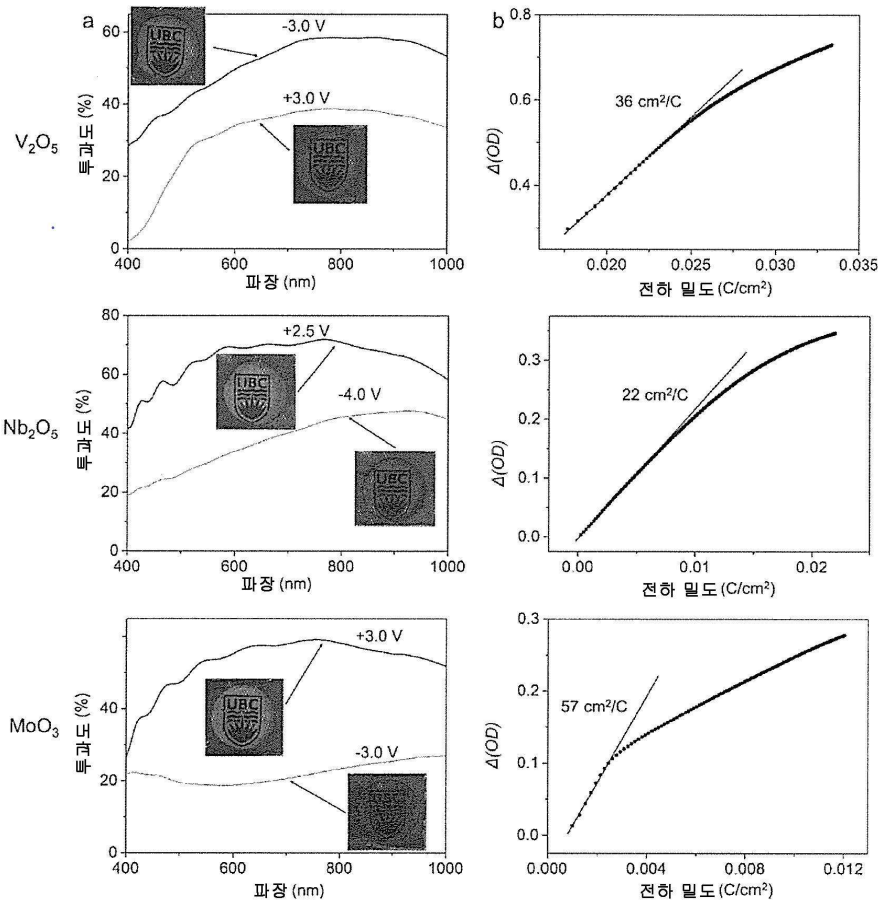
도면18


투과도 (%)
파장 (nm)
+3.0 V
-3.0 V

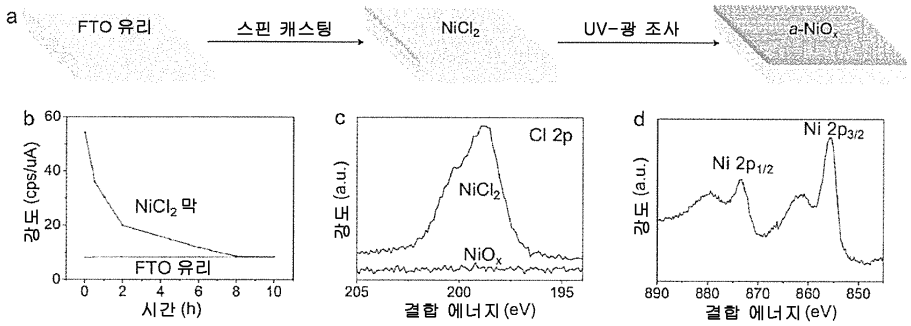
도면19


ΔT
$t_{b,90\%}$ 및 $t_{c,90\%}$
CE
a
b
c
투과도 (%)
파장 (nm)
시간 (s)
전하 밀도 (C/cm²)
60%
66%
42%
$t_{b,90\%}$ = 4 s
$t_{c,90\%}$ = 15 s
$t_{b,90\%}$ = 6 s
$t_{c,90\%}$ = 14 s
$t_{b,90\%}$ = 109 s
$t_{c,90\%}$ = 101 s
92 cm²/C
131 cm²/C
69 cm²/C

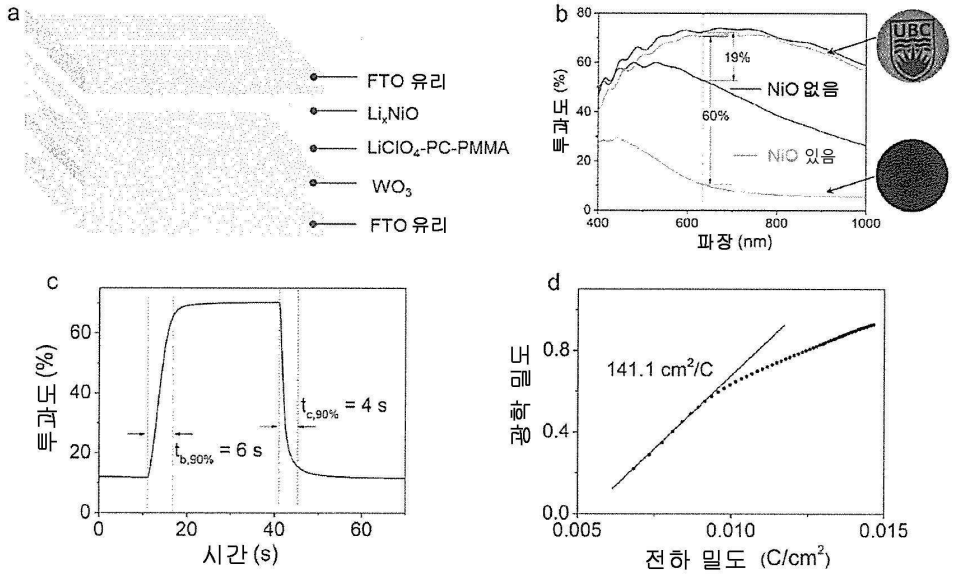
도면20


a
b
V_2O_5
Nb_2O_5
MoO_3
-3.0 V
+3.0 V
+2.5 V
-4.0 V
투과도 (%)
파장 (nm)
Δ(OD)
전하 밀도 (C/cm²)
36 cm²/C
22 cm²/C
57 cm²/C

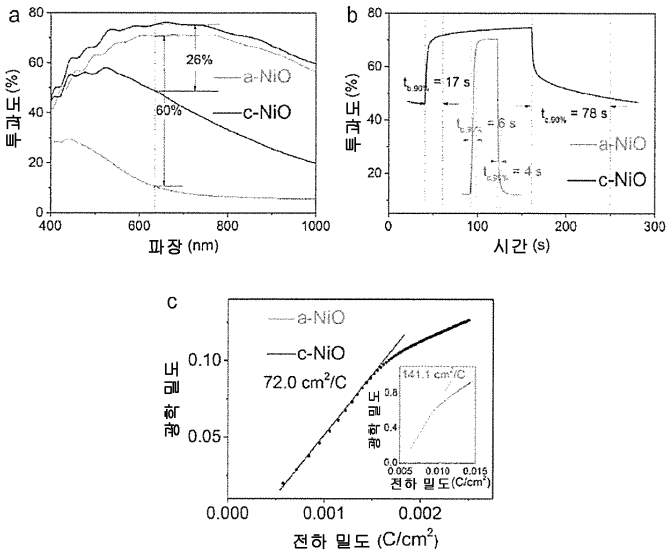
도면21



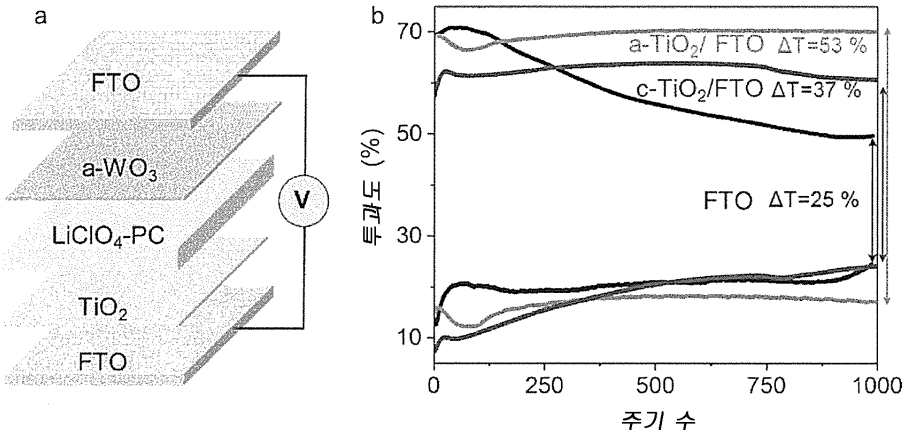
도면22



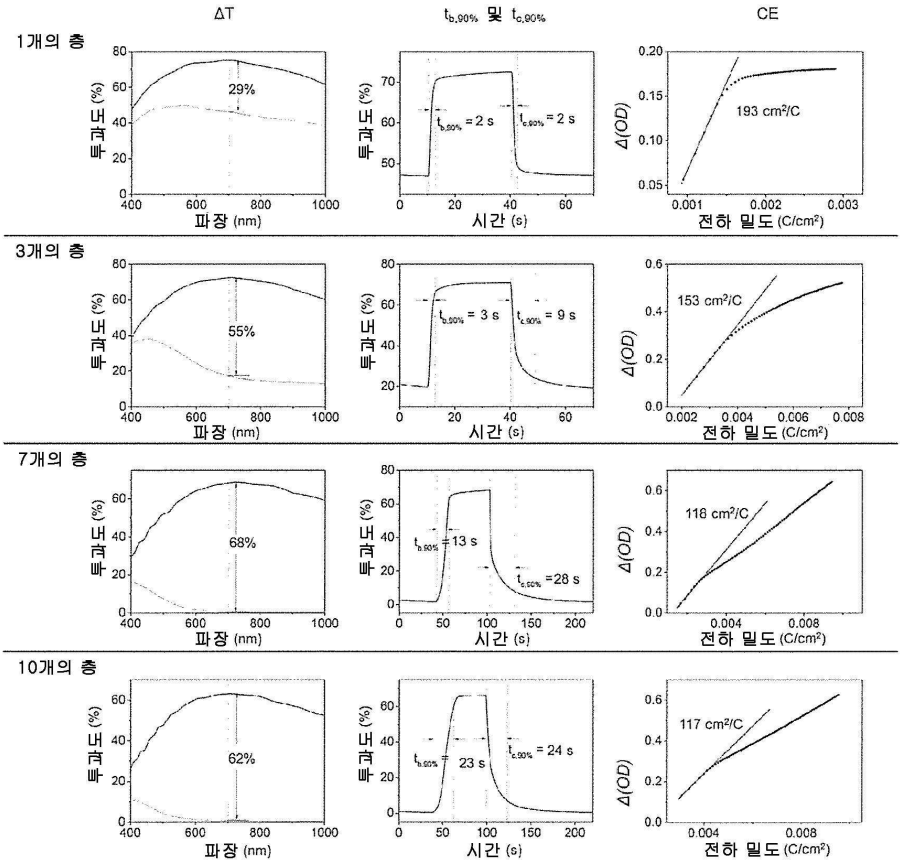
도면23



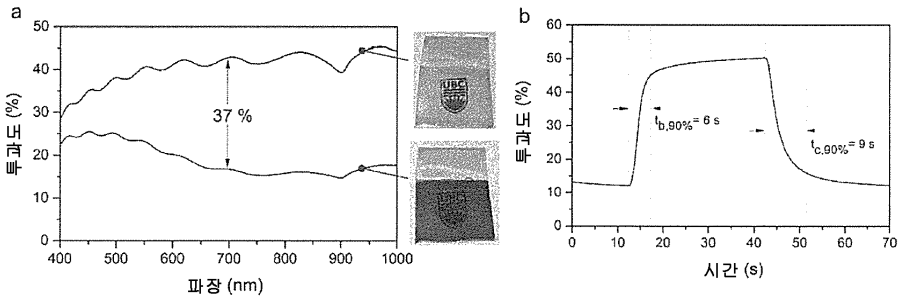
도면24



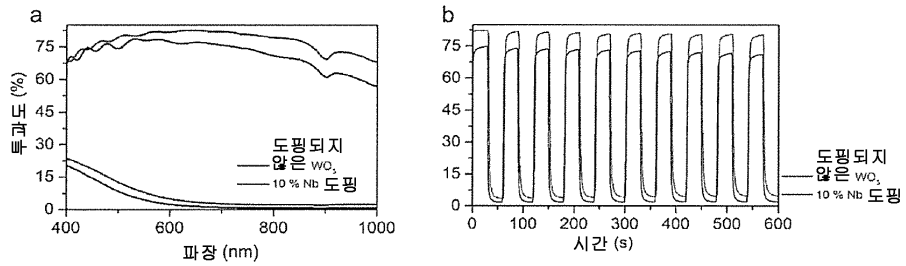
도면25



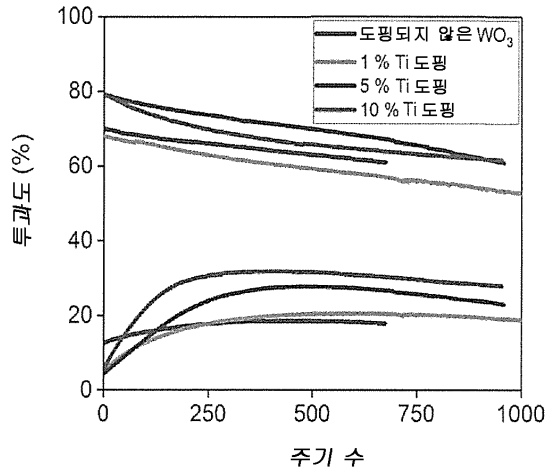
도면26



도면27


a
투과도 (%)
파장 (nm)
도핑되지 않은 WO3
10 % Nb 도핑
b
시간 (s)
도핑되지 않은 WO3
10 % Nb 도핑

도면28


투과도 (%)
주기 수
도핑되지 않은 WO3
1 % Ti 도핑
5 % Ti 도핑
10 % Ti 도핑