(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0025612
(43) 공개일자 2017년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/155 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
G02F 1/15 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/155 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0122328
(22) 출원일자 2015년08월31일
심사청구일자 2015년08월31일

(71) 출원인
한발대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
이용민
대전광역시 유성구 계룡로38번길 96
유명현
대전광역시 유성구 농대로 55 대동빌리지 G동 3호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 17 항

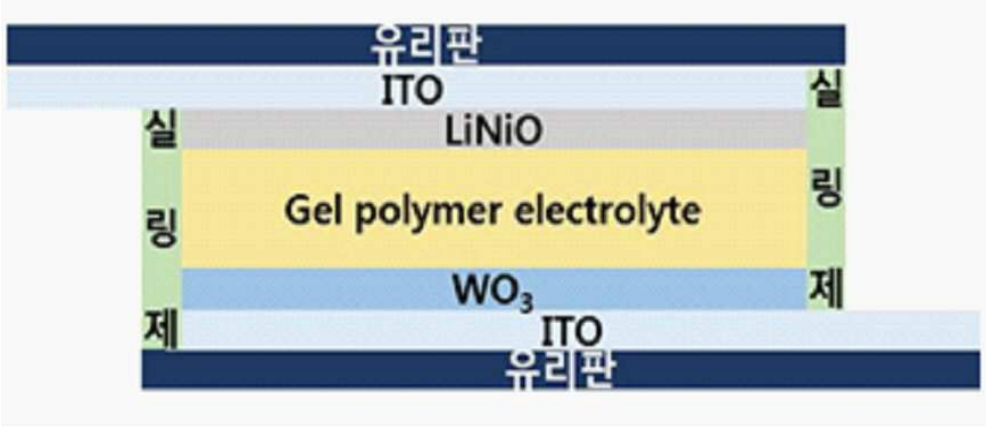
(54) 발명의 명칭 **다공성 고분자막을 이용한 전기변색소자 및 이를 포함하는 스마트 창호**

(57) 요 약

본 발명은 다공성 고분자 막을 이용한 전기변색소자 및 이를 포함하는 스마트 창호에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다공성 고분자막 위에 반응성 전해용액을 도포한 후 가교하여, 젤 고분자 전해질층으로 적용한 전기변색소자와 이를 포함하는 스마트 창호에 관한 것이다.

본 발명에 따른 전기변색소자는 균일한 변색 및 내구성을 높일 수 있고, 장기 안정성을 확보할 수 있으며, 우수한 이온전도도를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 전기변색소자는 대면적 제조가 가능하기 때문에, 건축물에 들어가는 대면적 스마트 창호 산업에 적용이 용이하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 2261/54 (2013.01)
G02F 2001/1504 (2013.01)
G02F 2001/1552 (2013.01)
(72) 발명자
한태영
경상북도 김천시 충효2길 9-3 (성내동)

김석우
충청남도 천안시 동남구 터미널9길 13 동아아파트 109동 1101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415137077
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지효율향상기술개발
연구과제명 ICT기반 스마트창호시스템 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 연구사업지원팀
연구기간 2014.12.01 ~ 2015.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

환원변색층, 전해질층, 산화변색층을 포함하는 전기변색소자에 있어서,

환원변색층 상에 다공성 고분자막을 적층하는 단계;

상기 다공성 고분자막 상에 반응성 전해용액을 도포하는 단계;

상기 반응성 전해용액이 도포된 다공성 고분자막을 포함하는 전해질층 상에 산화변색층을 적층하는 단계; 및

상기 적층된 전기변색소자에 광조사하여 전해질층을 젤고분자화 하는 단계;

를 포함하는 전기변색소자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다공성 고분자막은 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (PVdF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌(PE) 및 폴리프로필렌(PP)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 혼합물인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 반응성 전해용액은 전해질염, 유기용매, 가교제, 광개시제 및 첨가제를 포함하는 것인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 반응성 전해용액은 유기용매에 용해된 전해질염 35~70 중량%, 가교제 25~60 중량%, 광개시제 0.1~5 중량% 및 첨가제 0.01~5 중량%를 포함하는 것인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 첨가제는 이온성 액체, 루이스산, 레벨링제, 실란 커플링제 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 전해질염은 LiF, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiClO_3$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiNO_3$, $LiN(CN)_2$, $LiPF_6$, $Li(CF_3)_2PF_4$, $Li(CF_3)_3PF_3$, $Li(CF_3)_4$ PF_2,$Li(CF_3)_5PF$, $Li(CF_3)_6P$, $LiSO_3CF_3$, $LiSO_3C_4F_9$, $LiSO_3(CF_2)_7CF_3$,$LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiOC(CF_3)_2CF_2CF_3$, $LiCO_2CF_3$, $LiCO_2CH_3$, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiBF_2(C_2O_4)$ 및 $LiBF_4$로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합물인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 유기용매는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate), 에틸 플루오로에틸 카보네이트(ethyl fluoroethyl carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate) 및 부틸렌카보네이트(butylenes carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합물인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 8

제 3항에 있어서,

상기 가교제는 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리(프로필렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트 및 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합물인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 9

제 3항에 있어서.

상기 광개시제는 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 벤조인계 화합물, 트리아진계 화합물 및 옥심계 화합물에서 선택되는 하나 이상인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 10

제 5항에 있어서

상기 이온성 액체는 양이온으로 디알킬이미다졸리움(dialkyl imidazolium) 이온 또는 테트라알킬암모늄(tetraalkylammonium) 이온을 포함하고, 음이온으로 ClO_4^-, $N(SO_2CF_3)_2^-$, BF_4^-, PF_6^- 및 $SO_3CF_3^-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 이온을 포함하는 화합물인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 11

제 5항에 있어서.

상기 루이스 산은 플루오린화붕소(BF_3), 염화붕소(BCl_3), 브로민화 붕소(BBr_3), 아이오딘화붕소(BI_3) 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 12

제 5항에 있어서.

상기 레벨링제는 폴리에테르 변성 디알킬폴리실록산, 폴리에스테르 변성 디알킬폴리실록산 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 13

제 5항에 있어서.

상기 실란 커플링제는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필 트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필 트리에톡시실란 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상인 전기변색소자의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 환원변색층은 투명기판 상에 투명전극을 형성한 후, 산화텅스텐(WO_3), 산화몰리브데늄(MoO_3), 산화니오비움(Nb_2O_5), 산화타이타니움(TiO_2) 또는 산화탄탈룸(Ta_2O_5)을 증착한 전기변색소자의 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 산화변색층은 투명기판 상에 투명전극을 형성한 후, 산화니켈(NiO), 산화리튬니켈(LiNiO), 산화이리디움(IrO_3), 산화크롬(CrO_3), 산화망간(MnO_2), 산화철(FeO_2), 산화코발트(CoO_2) 또는 산화로디움(RhO_2)을 증착한 전기변색소자의 제조방법.

청구항 16

제 1항 내지 제 15항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 전기변색소자.

청구항 17

제 16항의 전기변색소자를 포함하는 스마트 창호.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 고분자 막을 이용한 전기변색소자 및 이를 포함하는 스마트 창호에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다공성 고분자막 위에 반응성 전해용액을 도포한 후 가교하여, 젤 고분자 전해질층으로 적용한 전기변색소자와 이를 포함하는 스마트 창호에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기변색소자(electrochromic device: ECD)란 전기장의 인가에 따라 전기적인 산화 환원 반응에 의해 전기 변색 물질의 색상이 변화되어 광투과 특성을 변경하는 소자를 지칭한다. 또한 휴대폰, 캠코더, 노트북 등의 표시 소자는 물론 전광판 또는 전자북 (e-book) 등의 디스플레이 등에 응용하고자 하는 개발이 지속적으로 이루어지고 있다. 상기 전기 변색 소자를 활용한 응용 제품 중 가장 성공적인 제품으로는 야간에 후면에서의 빛의 눈부심을 자동으로 조절해 주는 자동차용 후사경, 빛의 강도에 따라 자동적으로 조절될 수 있는 창문인 스마트 창호(smart window)가 있다. 스마트 창호는 일사량이 많을 경우 빛의 양을 줄이기 위해서 더 어두운 색조로 변하게 되며, 흐린 날에는 밝은 색조로 변화함으로써 에너지 절약 효율이 뛰어난 특성이 있다.

[0003] 전기변색소자는 전지의 구성요소와 비슷한데, 환원변색층/전해질(Li^+, H^+)/산화변색층이 박막화된 소자를 일컫는 것이다. 전기 변색의 원리를 간략하게 설명하면, 환원착색 물질인 대표적으로 텅스텐 산화물로 Li^+ 이 나 H^+와 같은 양이온과 전자가 주입되면 착색되고, 방출되면 투명하게 된다. 반대로 산화착색 물질인 니켈 산화물이나 코발트 산화물에 Li^+나 H^+와 같은 양이온과 전자가 방출되면 착색되고, 주입되면 투명하게 되는 것이다.

[0004] 전기변색 소자에 사용하는 전해질은 산화, 환원층간의 전하를 교환해주는 역할을 한다. 전해질로는 환원변색층 상에 적층되는 고체 전해질 또는 액체 전해질을 들 수 있다.

[0005] 고체 전해질은 전기 변색 소자의 안정성 면에서는 우수하나 이온전도도가 낮아 상업화가 어려운 단점이 있다. 이를 해결하기 위하여, 이온성 액체를 포함하여 안정성과 수명을 향상시킨 전해질이 개시되어 있으나, 전해질의 누액, 소자의 박막화 및 필름 형태의 가공 등에는 여전히 적용하기 어려웠다.

[0006] 액체 전해질은 기본적으로는 $LiClO_4$와 같은 전해질 리튬염을 유기용매에 녹여 사용한다. 유기용매가 휘발성이 커서 고갈되고 소자 제작 시 액체의 누액 문제가 있으며, 탈색의 속도가 느리고 착색-탈색을 반복하면 유기물이 쉽게 분해된다는 단점이 있다. 또한, 소자 구성물질과의 부반응 또는 중합에 의한 부피 변화로 제품의 안정성

유지가 어렵고, 박막화 및 필름 형태의 가공이 불가능하다는 단점이 있다.

[0007] 이 때, 점도가 높아 휘발성이 거의 없는 젤(gel) 형태의 전해질을 사용한다면 장기 안정성을 향상시킬 수 있다. 한국등록특허 제10-0729500호에는 유기용매 없이 이온성 액체가 함침된 젤 고분자 전해질이 개시되어 있으나, 젤 고분자를 형성할 수 있는 단량체로 사용된 비닐 단량체는 반응성이 커 전해질의 저장 안정성이 낮고 투과율 저하의 문제가 있다. 또한, 젤 전해질을 사용하면 액체 전해질에 비해 이온의 이동도가 낮아, 제작된 전기변색소자의 응답속도가 느리고 색상이 진하지 못한 문제가 있다. 또한, 젤 고분자 전해질의 기계적 물성이 충분치 않아 장기간 두 개의 전극변색층의 간격을 일정하게 유지하는 데도 어려움이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-0729500호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해서, 다공성 고분자 막과 그 내부에 젤 고분자 형태의 전해질을 전기변색소자에 적용하여 균일한 변색 및 내구성을 높일 수 있는 전기변색소자 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한 본 발명은 전해질로 다공성 고분자 막과, 젤 고분자 전해질을 사용하여 장기 안정성을 확보할 수 있으며, 우수한 이온전도 속도를 얻을 수 있고, 대면적으로 제조가 가능한 전기변색소자 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 환원변색층, 전해질층, 산화변색층을 포함하는 전기변색소자에 있어서, 환원변색층 상에 다공성 고분자막을 적층하는 단계;

[0012] 상기 다공성 고분자막 상에 반응성 전해용액을 도포하는 단계;

[0013] 상기 반응성 전해용액이 도포된 다공성 고분자막을 포함하는 전해질층 상에 산화변색층을 적층하는 단계; 및

[0014] 상기 적층된 전기변색소자에 광조사하여 전해질층을 젤고분자화 하는 단계; 를 포함하는 전기변색소자의 제조방법을 제공하는 것이다. 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 전기변색소자를 제공하는 것이며, 본 발명의 전기변색소자는 스마트 창호에 적용할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 다공성 고분자 막을 기반으로 젤 고분자 전해질층을 포함하는 전기변색소자는 균일한 변색 및 내구성을 높일 수 있고, 장기 안정성을 확보할 수 있으며, 우수한 이온전도도를 얻을 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 전기변색소자는 대면적 제조가 가능하기 때문에, 건축물에 들어가는 대면적 스마트 창호 산업에 적용이 용이하며, 스마트 창호에서 유리가 파손되었을 시 유리 파편이 튀는 것을 막아 주며 액체 전해질의 누액이 없는 안정적인 스마트 창호를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전기변색소자의 구조도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전기변색소자의 제작단계를 도시화한 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전기변색소자의 반응성 전해용액을 주입하기 전과 후의 관찰사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 전기변색소자의 사이클릭 볼타메트리(CV)를 이용하여 산화/환원 특성

및 수명특성을 측정한 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 전기변색소자의 투과도를 측정한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 이 때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0020] 본 발명은 다공성 고분자 막을 포함하는 젤 고분자 형태의 전해질층을 전기변색소자에 적용하여 균일한 변색 및 내구성을 높일 수 있는 전기변색소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0021] 본 발명의 전기변색소자는 전기장이 가해져 산화, 환원 반응에 의해 재료의 색이 변하는 소자를 일컫는 것이다.

[0022] 본 발명은 환원변색층/전해질층/산화변색층을 포함하는 전기변색소자에 있어서

[0023] 환원변색층 상에 다공성 고분자막을 적층하는 단계;

[0024] 상기 다공성 고분자막 상에 반응성 전해용액을 도포하는 단계;

[0025] 상기 반응성 전해용액이 도포된 다공성 고분자막을 포함하는 전해질층 상에 산화변색층을 적층하는 단계; 및

[0026] 상기 적층된 전기변색소자에 광조사하여 전해질층을 젤고분자화 하는 단계;

[0027] 를 포함하는 전기변색소자의 제조방법에 관한 것이다.

[0028] 본 발명의 전해질층에 적용되는 다공성 고분자막은 기공이 형성되어 이온전도도를 향상시킬 수 있는 것으로, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (PVdF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 고분자 혼합물을 포함 할 수 있으나, 이에 제한되는 아니다.

[0029] 상기 고분자에 추출을 통해 기공을 형성해 주는 추출물질과 케톤계 또는 아마이드계 용매를 섞은 용액을 제조 후, 고정 판 위에 용액을 캐스팅과 건조의 과정을 거쳐서 고분자 필름을 형성하고, 형성한 고분자 필름을 추출용매인 물, 알콜계, 에테르계 또는 탄화수소계 혼합 용매에 재함침하여 기공형성 물질을 추출해내는 과정을 통해서 다공성 고분자 막을 형성할 수 있다.

[0030] 상기 고분자와 기공형성 추출물질은 바람직하게 40~60 : 60~40 의 중량비로 혼합 될 수 있으며, 상기 고분자와 기공형성 추출물질의 혼합물을 용매 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부로 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 범위 내에서 다공성 고분자 막의 기계적 물성을 확보하면서도 기공 형성율이 높아 이온전도도를 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[0031] 상기 기공형성 추출물질은 용매에 녹아 기공을 형성할 수 있으면, 제한되지 않으며, 바람직하게는 화학적으로 균일하게 섞일 수 있으면서도 쉽게 분리되지 않는 프탈레이트계 화합물이 바람직하다. 예를 들어, 부틸프탈레이트와 고분자수지 및 용매를 혼합하고 캐스팅한 다음 물, 알콜계, 에테르계 또는 탄화수소계 혼합 용매로 상기에 언급한 프탈레이트계 화합물 및 용매를 제거하면 그 자리에 미세기공이 형성되어 다공성 고분자 멤브레인을 형성할 수 있다. 상기 다공성 고분자막의 기공 크기는 0.001 내지 1000 ㎛ 범위, 기공도는 5 내지 95% 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명에서 상기 다공성 고분자막 위에 도포 된 후 광가교로 인해 젤고분자로 형성되는 반응성 전해용액은 전해질염, 유기용매, 가교제, 광개시제 및 첨가제를 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0034] 상기 반응성 전해용액은 유기용매에 용해된 전해질염 35~70 중량%, 가교제 25~60 중량%, 광개시제 0.1~5 중량% 및 첨가제 0.01~5 중량%로 혼합할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니나 상기 범위내에서 이온전도도가 우수하며, 전기변색소자의 수명을 오래 유지할 수 있다.

[0035] 상기 전해질염은 전기변색소자에 삽입 또는 탈리되어 전이 금속의 산화수를 변화시킴으로써 투과도를 변화시키는 역할을 한다. 바람직하게는 리튬염으로 예를 들면, LiF, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiClO_3$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiNO_3$, $LiN(CN)_2$, $LiPF_6$, $Li(CF_3)_2PF_4$, $Li(CF_3)_3PF_3$, $Li(CF_3)_4$ PF_2,$Li(CF_3)_5PF$, $Li(CF_3)_6P$, $LiSO_3CF_3$, $LiSO_3C_4F_9$, $LiSO_3(CF_2)_7CF_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiOC(CF_3)_2CF_2CF_3$, $LiCO_2CF_3$, $LiCO_2CH_3$, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiBF_2(C_2O_4)$, $LiBF_4$ 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 상기 유기용매는 큰 극성에 의해 리튬 이온을 충분히 해리시킬 수 있어서 유전율이 높은 카보네이트계 용매를 사용할 수 있으며, 구체적인 예로는, 예를 들면 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate), 에틸 플루오로에틸 카보네이트(ethyl fluoroethyl carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate), 부틸렌카보네이트(butylenes carbonate) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 상기 전해질염은 유기용매에 0.5 내지 1.5 몰(M)농도 범위 내에서 사용할 수 있으며, 상기 제시한 전해질염의 농도는 특별히 제한되지 않으나, 상기 범위 내에서는 리튬이온의 이동성이 높으며, 이에 따라 이온전도도가 상승하여 전기변색소자의 성능이 더욱 향상될 수 있어 좋다.

[0038] 상기 가교제는 광개시제와 광경화 반응에 의한 중합으로 젤고분자 전해질을 형 성할 수 있는 수지로서, 반응속도와 경화도를 조절하고 내구성이 우수하여 우수한 이온전도도를 부여 할 수 있다. 가교제는 광경화기가 있는 아크릴레이트기가 포함된 공중합체로, 예를들면 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리(프로필렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 상기 가교제는 중량평균분자량이 200 내지 100,000인 것이 젤고분자를 형성하는 경화도 측면에서 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 상기 광개시제는 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 벤조인계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥심계 화합물 등에서 선택되는 하나 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며 구체적으로, 2,2'-디에톡시 아세토페논, 2,2'-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, p-t-부틸트리클로로 아세토페논, p-t-부틸디클로로 아세토페논, 4-클로로아세토페논, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 이소프로필 티오크산톤, 2,4-디에틸 티오크산톤, 2,4-디이소프로필 티오크산톤, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 2,4,6-트리클로로-s-트리아진, 2-페닐 4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3', 4'-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4'-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-(o-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온 등이 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 상기 첨가제로는 이온성 액체(ionic liquid), 루이스 산(lewis acid), 레벨링제(leveling agent), 실란 커플링제 등을 반응성 전해용액 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 사용될 수 있다.

[0042] 상기 이온성 액체는 상온을 포함한 넓은 온도 범위에서도 액체로 존재할 수 있는 양이온 및 음이온으로 이루어진 염이다. 그리고 이온성 액체는 증기압이 매우 낮아 휘발성이 거의 없다. 이러한 이온성 액체는 반응성 전해용액 조성물의 이온전도도 및 저장 안정성을 향상시키고, 전기변색소자의 열적 안정성을 향상 시킬 수 있다.

[0043] 상기 이온성 액체는 양이온으로 디알킬이미다졸리움(dialkyl imidazolium) 이온 또는 테트라알킬암모늄(tetraalkylammonium) 이온을 포함하고, 음이온으로 ClO_4^-, $N(SO_2CF_3)_2^-$, BF_4^-, PF_6^- 및 $SO_3CF_3^-$ 로 이루어진 군에

서 선택된 어느 하나의 이온을 포함하는 화합물일 수 있다. 상기 알킬은 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.

[0044] 상기 루이스 산은 전자쌍을 받을 수 있는 화합물로서, 3족 내지 13족 원자 중 어느 하나 이상의 원자를 포함하는 화합물이다. 3족 내지 13족 원자 중 어느 하나 이상의 원자는 최외각 전자 구조가 완전히 채워져 있지 않아서 추가적인 전자쌍을 받을 수 있다. 이러한 루이스산을 사용하면 반응성 전해용액 내에 존재하는 염의 해리도를 현저하게 증가시켜 이온전도도가 매우 우수한 반응성 전해용액을 제공할 수 있다.

[0045] 예를 들면, 상기 루이스 산은 붕소의 할로겐화물 또는 질산화물 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 상기 루이스 산의 구체예로는 플루오린화붕소(BF_3), 염화붕소(BCl_3), 브로민화 붕소(BBr_3), 아이오딘화붕소(BI_3) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 붕소의 할로겐화물 또는 질산화물은 반응성 전해용액의 다른 성분들과 금속 착물을 형성할 염려가 없으므로, 반응성 전해용액의 제반 성능에 영향을 미치지 않으면서 이온전도도를 향상시킬 수 있다.

[0046] 상기 레벨링제는 반응성 전해용액이 코팅 특성을 향상시켜주는 물질로 반응성 전해용액에 첨가되어 다공성 고분자 막에 일정하게 도포 되도록 할 수 있다.

[0047] 레벨링제로는 폴리에테르 변성 디알킬폴리실록산, 폴리에스테르 변성 디알킬폴리실록산 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 상기 실란 커플링제는 접착성능 개선제로써, 젤 고분자 전해질과 전기변색소자의 전기변색물질 또는 전극에 대한 접착력과 계면 안정성을 높이기 위해 추가로 포함될 수 있다.

[0049] 실란 커플링제로는 업계에서 알려진 것을 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시기 함유 실란 커플링제; 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민 등의 아미노기 함유 실란 커플링제; 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필 트리에톡시실란 등의 (메트)아크릴기 함유 실란 커플링제; 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 또는 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소이아네이트기 함유 실란 커플링제 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 반응성 전해용액 조성물은 상술한 성분 이외에 전기변색소자용 전해질에 포함될 수 있는 기타 첨가제를 추가로 더 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명은 환원변색층 상에 다공성 고분자막을 적층하는 단계;

[0053] 상기 다공성 고분자막 상에 반응성 전해용액을 도포하는 단계;

[0054] 상기 반응성 전해용액이 도포된 다공성 고분자막을 포함하는 전해질층 상에 산화변색층을 적층하는 단계;

[0055] 를 포함하는 전기변색소자의 제조방법에 관한 것이다.

[0056] 본 발명의 환원변색층 또는 산화변색층은 투명기판 상에 전류집전층(current collector)의 역할을 하는 투명전극을 형성한 후 환원변색물질 또는 산화변색물질이 증착된 것일 수 있다.

[0057] 투명기판 및 투명전극은 당 분야에서 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 투명기판으로는 유리, 석영판, 투명 고분자(polyethylene terephthalate, polyethylene naphthelate, polypropylene, polyimide, polycarbornate, polystylene, polyoxymethylene, triacetyl cellulose)등을 사용할 수 있으며, 투명전극을 형성하기 위한 도전성 물질로는 ITO(indium doped tin oxide), ATO(antimony doped tin oxide), FTO(fluorine doped tin oxide), IZO(indium doped zinc oxide), ZnO(zinc oxide) 등을 사용할 수 있다. 상기 투명기판 상에 스퍼터링, 전자빔 증착, 화학기상증착, 졸-겔 코팅법 등의 공지된 방법으로 증착하여 투명전극을 형성할 수 있다.

[0058] 환원변색 물질은 산화텅스텐(WO_3), 산화몰리브데늄(MoO_3), 산화니오비움(Nb_2O_5), 산화타이타니움(TiO_2) 또는 산화탄탈룸(Ta_2O_5)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 산화변색 물질은 산화니켈(NiO), 산화리튬니켈(LiNiO 또는 $LiNiO_2$), 산화이리디움(IrO_3), 산화크롬(CrO_3), 산화망간(MnO_2), 산화철(FeO_2), 산화코발트(CoO_2) 또는 산화로디움(RhO_2)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 변색 물질을 투명전극 상에 증착하는 방법은 기저면으로부터 일정한 높이로 박막을 형성할 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 스퍼터링 등의 진공증착 방법을 들 수 있다.

[0062] 전기변색 물질 중에서 일예로써, WO_3는 환원반응에 의해 착색되는 물질이고, 이와 같은 무기 금속 산화물을 포함하는 전기변색소자에서 전기변색이 일어나는 전기화학적 메커니즘은 반응식 1과 같이 설명된다. 구체적으로, 전기변색소자에 전기장을 인가하면 전해질 내에 포함되어 있는 양성자(H^+) 또는 리튬 이온(Li^+)이 전류의 극성에 따라 전기 변색 물질로 삽입 또는 탈리되며, 이때 화합물 내의 전하 중성 조건을 만족시키기 위하여 전기 변색 물질에 포함된 전이금속의 산화수가 변화함으로써 변색 물질 자체의 광학적 특성, 투과도(색상)가 변화하게 된다.

[0064] [반응식 1]

[0065] WO_3(투명) + xe^- + xM^+ ↔ M_xWO_3(진한 청색)

[0066] (M은 양성자 또는 알칼리금속 양이온, 예컨대 Li^+임).

[0068] 즉, 외부로부터 투명전극으로 전기적인 신호가 인가되면, 전해질층의 이온이 환원변색층으로 이동하여 환원변색층은 환원상태가 되고 색이 변하게 된다.

[0069] 또한, 환원변색층과는 다르게 산화변색층은 이온이 전해질층으로 이동하여 산화 상태가 되어 색이 변하게 된다.

[0070] 이와는 반대로, 변색된 상태에서 다시 투명한 상태로 돌아오기 위해서는 환원변색층은 산화상태가 되고, 산화변색층은 환원상태가 된다.

[0072] 이와 같이 구성된 환원변색층 위에 상기 제조된 다공성 고분자 막을 적층하고, 상기 제조된 반응성 전해용액을 도포하는 방법은 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 예를 들면, 스핀 코팅, 바 코팅, 스프레이 코팅, 그라비아 코팅, 닥터블레이드 코팅 등이 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 본 발명은 상기 환원변색층 위에 적층된 반응성 전해용액에 함침된 다공성 고분자 막을 포함하는 전해질층 위에 산화변색층을 적층하는 단계를 포함할 수 있다.

[0075] 또한 본 발명은 상기 적층된 전기변색소자에 광조사하여 전해질층을 젤고분자화 하는 단계를 포함할 수 있다.

[0076] 상기 광조사는 특별한 제한이 없으나, 자외선(UV)이 바람직하다. 또한, 광조사 시간 역시 특별히 한정하지 않으며, 1 내지 10분을 조사하게 되면 가교제가 IPN(interpenetrating polymer networks) 구조로 경화되어 바람직하다.

[0077] 또한 본 발명은 상기 적층된 전기변색소자의 각각의 일면 양측 끝단에 실리콘과 같은 접착 및 실링제로 접착하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0078]

[0079] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0081] [실시예 1]

[0082] (다공성 고분자막의 제조)

[0083] PVdF-HFP(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(Kynar 2801) 1g 과 추출하여 기공을 형성하는 DBP(dibutylphthalate) 1g을 측정하여 Acetone 8g에 12시간 교반하여 PVdF-HFP와 DBP가 고르게 분산되어 녹은 용액을 제조한다.

[0084] 상기 용액을 닥터 블레이드를 이용해 유리판 위에 캐스팅 후, 25℃에 30분 동안 건조시켜 필름을 형성하였다. 닥터블레이드의 높이가 300㎛ 일 때 형성된 고분자 막의 두께는 20㎛ 로 측정 되었다.

[0085] 상기 형성된 필름을 메탄올에 함침시켜 DBP를 녹여 추출하고 상온에서 1시간 동안 건조함으로써 기공을 형성한 불투명 다공성 고분자 막을 제조하였다.

[0087] (전기변색소자의 제조)

[0088] 100ml 부피 플라스크를 이용하여 10.68g (0.1mol에 해당)의 $LiClO_4$ 리튬염을 유기용매 PC(propylene carbonate)에 용해하여 1M 농도의 액체전해질을 제조한다. 이렇게 제조된 1M $LiClO_4$ in PC 전해액 4g과 가교제 PEGDA (polyethylene glycol diacrylate) 6g, 광개시제 DMPAP(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone) 0.6g, 루이스산인 플루오린화붕소(boron fluoride) 0.1g, 이온성액체인 부필메틸이미다졸리움 퍼클로로레이트(1-butyl-3-methylimidazolium-ClO_4^-) 0.1g, 레벨링제인 폴리에테르 변성 디알킬폴리실록산 0.02g, 접착성능 개선제로 실란 커플링제인 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 0.1g을 2시간 교반시켜 반응성 전해용액을 제조하였다.

[0089] 두 개의 ITO가 코팅된 glass에 1cm 가량 이미드 테잎을 부착하고 DC Sputter를 통해 WO_3와 NiO를 각각 증착하였다. WO_3 증착은 Ar:O_2 가스가 70:30 조건에서, 500W, 10rpm 으로 20분간 300nm 두께로 증착하였으며, NiO 증착은 Ar:O_2 가스가 90:10 조건에서, 200W, 10rpm 으로 25분간 100nm 로 증착하였다.

[0090] Ar 분위기의 글로브박스에서 WO_3가 증착된 전극기판 위에, 상기 제조된 동일 면적의 다공성 고분자 막을 위치시킨 후, 상기 제조된 반응성 전해용액을 도포하였다. 상기 도포에 의해 불투명 다공성 고분자 막이 투명하게 접착이 되어 함침이 충분히 되었음을 확인하였다. 그 위에 NiO가 증착된 전극기판을 적층하였다. 상기 적층된 전기변색소자에 UV lamp로 365nm의 UV 광선을 5분동안 조사하여 PEGDA를 가교시킴으로써 젤 형태의 고분자 전해질층을 포함하는 전기변색소자를 제조하였다. 제조된 전기변색소자의 특성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

[0092] [실시예 2]

[0093] 100ml 부피 플라스크를 이용하여 10.68g (0.1mol에 해당)의 $LiClO_4$ 리튬염을 유기용매 PC(propylene carbonate)에 용해하여 1M 농도의 액체전해질을 제조한다. 이렇게 제조된 1M $LiClO_4$ in PC 전해액 5g과 가교제 PEGDA (polyethylene glycol diacrylate) 5g, 광개시제 DMPAP(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone) 0.6g, 루이스산인 플루오린화붕소(boron fluoride) 0.1g, 이온성액체인 부필메틸이미다졸리움 퍼클로로레이트(1-butyl-3-methylimidazolium-ClO_4^-) 0.1g, 레벨링제인 폴리에테르 변성 디알킬폴리실록산 0.02g, 접착성능 개선제로 실란 커플링제인 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 0.1g을 2시간 교반시켜 반응성 전해용액을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전기변색소자를 제조하였다. 제조된 전기변색소자의 특성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

[0095] [실시예 3]

[0096] 100ml 부피 플라스크를 이용하여 10.68g (0.1mol에 해당)의 $LiClO_4$ 리튬염을 유기용매 PC(propylene carbonat

e)에 용해하여 1M 농도의 액체전해질을 제조한다. 이렇게 제조된 1M $LiClO_4$ in PC 전해액 6g과 가교제 PEGDA (polyethylene glycol diacrylate) 4g, 광개시제 DMPAP(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone) 0.6g, 루이스산인 플루오린화붕소(boron fluoride) 0.1g, 이온성액체인 부필메틸이미다졸리움 퍼클로로레이트(1-butyl-3-methylimidazolium-ClO_4^-) 0.1g, 레벨링제인 폴리에테르 변성 디알킬폴리실록산 0.02g, 접착성능 개선제로 실란 커플링제인 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 0.1g을 2시간 교반시켜 반응성 전해용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기변색소자를 제조하였다. 제조된 전기변색소자의 특성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

[0098] [평가방법]

[0099] 1. CV(cyclic voltammetry)

[0100] 상기 제조한 실시예 2의 전기변색소자의 전기화학적 특성을 관찰하기 위하여 사이클릭 볼타메트리(CV)를 이용하여 산화/환원 특성을 관찰하였다. 전압을 2 내지 2.5V 의 범위로 설정하고 Scan rate는 50mV로 100cycle 이상 측정하였다. 그 결과를 도4에 도시하였다.

[0102] 2. 투과도 관찰

[0103] 실시예 2의 전기변색소자에 DC 전압을 인가하여(-2V에서 2분, +2V에서 2분 동안 100회 이상 반복하여 스위칭) 착색 및 탈색 반응을 유도하였고, 그 때의 전기 변색 특성을 측정하였다. 전기 변색은 투과도 측정 장비(Avantes, Netherlands)를 이용하여 파장 300nm~800nm 영역의 빛이 소자에 투과되는 정도를 측정하였으며 가시영역 중 육안에 가장 민감한 것으로 알려진 550nm의 투과도를 측정하였다. 그 결과를 도 5에 도시하였다.

[0105] 3. 이온전도도 측정

[0106] 전기변색소자의 이온전도도 변화를 관찰하기 위해 벌크저항(Bulk resistance: R_b)을 측정하였다. AC 임피던스법을 통해 측정하였으며, 이온전도도는 반응식 2를 통하여 계산하였다.

[0107] [반응식 2]

[0108] $$\sigma = \frac{t}{R_b A}$$

[0109] (t는 고분자 전해질의 두께, A는 고분자전해질의 면적을 의미한다.)

[0110] 상기 A는 $2cm^2$ 값이었으며, t, R_b, 이온전도도를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0112]

	PEGDA 함량 (wt%)	Electrolyte Thickness (㎛)	Bulk Resistance (Ω)	Ionic Conductivity ($S \cdot cm^{-1}$)
실시예 1	40	214	22.62	$4.70x10^{-4}$
실시예 2	50	349	152.0	$1.14x10^{-4}$
실시예 3	60	457	878.9	$0.26x10^{-4}$

[0115] 상기 실험 결과를 통하여, 본 발명의 전기변색소자는 상온 수명특성이 우수한 결과를 보였다.

[0116] 그 중 도 4에 나타난 바와 같이 가교제를 50wt%정도를 포함한 실시예 2의 경우에도, 상온 수명특성이 현저하게 향상됨을 확인할 수 있었다. 상기 결과를 통하여 가교제의 함량이 액체 전해질의 50% 이하로 첨가된 경우 기존의 젤 고분자 전해질 시스템보다 유사하거나 우수한 전기화학적 특성을 가지며, 안정적인 전기변색 소자가 형성되어 수명특성이 효과적으로 향상될 수 있음을 알 수 있다.

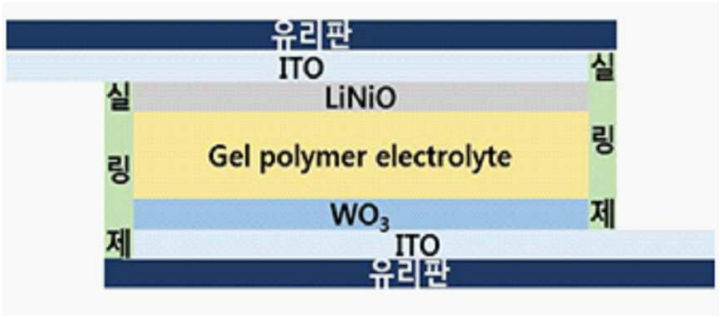
[0117] 또한 도 5에 나타난 바와 같이 제조된 전기변색소자는 최초 구동 이후 100회가 지난 후 550nm에서 80% 이상의 투과도를 관찰하였다. 이는 본 발명의 전기변색소자가 여러번 구동하여도 색이 안정적으로 유지되며 균일한 변색 및 우수한 내구성을 가짐을 알 수 있다.

[0118] 또한, 표 1의 실시예 1 내지 3에서 가교제의 함량이 증가할수록 이온전도도가 감소하는 경향을 보인다. 이는 가교제 함량이 높을수록 젤형태의 고분자 전해질의 가교도가 높아져 이온전도도가 낮아짐을 알 수 있었으며, 본 발명의 실시예 1이 최적의 함량으로 우수한 이온전도도를 나타냄을 알 수 있었다.

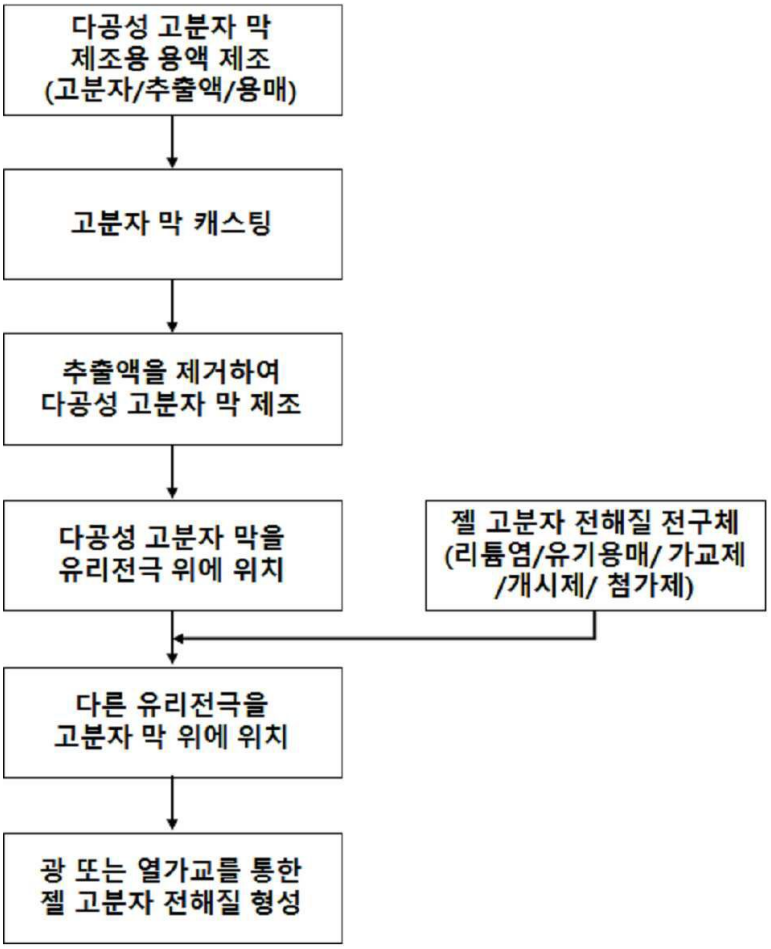
[0120] 이에 본 발명의 전기변색소자는 균일한 변색 및 내구성을 높일 수 있고, 장기 안정성을 확보할 수 있으며, 우수한 이온전도 속도를 얻을 수 있어, 대면적 스마트 창호 등 전기변색소자가 응용되는 모든 산업에 용이하게 적용이 가능하다.

도면

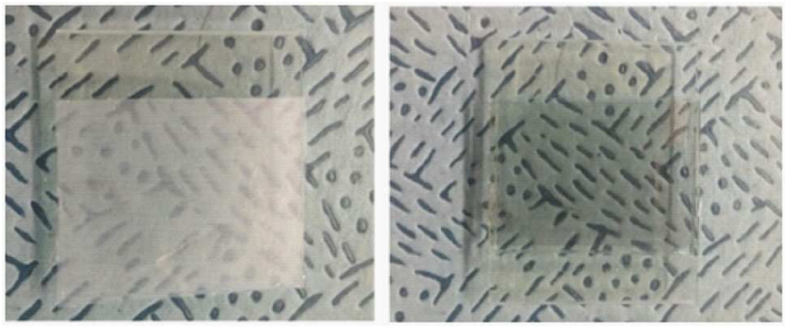
도면1



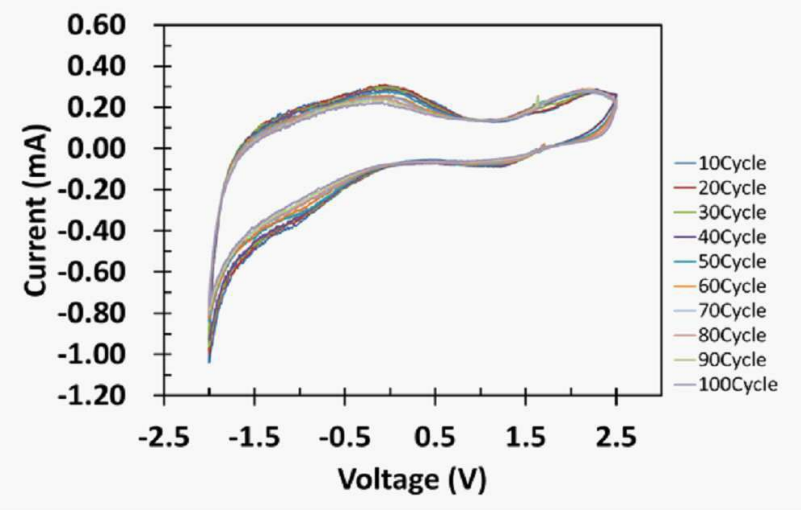
도면2


다공성 고분자 막
제조용 용액 제조
(고분자/추출액/용매)
고분자 막 캐스팅
추출액을 제거하여
다공성 고분자 막 제조
다공성 고분자 막을
유리전극 위에 위치
젤 고분자 전해질 전구체
(리튬염/유기용매/ 가교제
/개시제/ 첨가제)
다른 유리전극을
고분자 막 위에 위치
광 또는 열가교를 통한
젤 고분자 전해질 형성

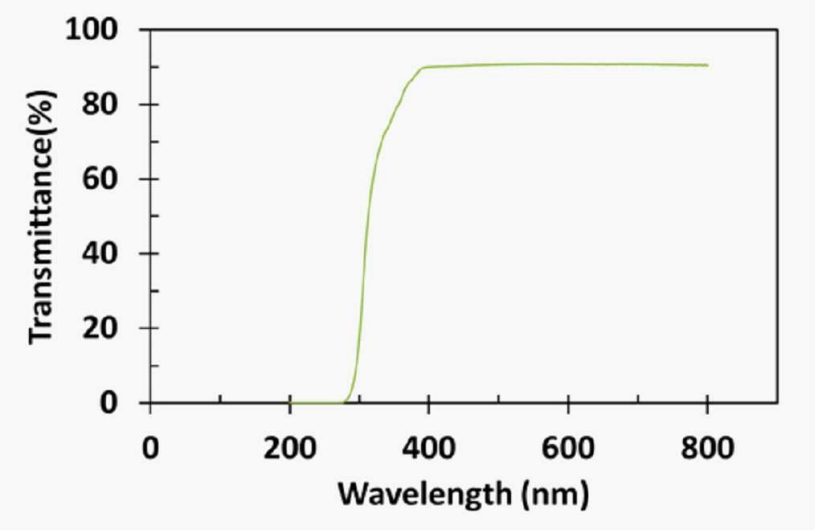
도면3



도면4


0.60
0.40
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
Current (mA)
-2.5
-1.5
-0.5
0.5
1.5
2.5
Voltage (V)
10Cycle
20Cycle
30Cycle
40Cycle
50Cycle
60Cycle
70Cycle
80Cycle
90Cycle
100Cycle

도면5


100
80
60
40
20
0
Transmittance(%)
0
200
400
600
800
Wavelength (nm)