

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ C23C 18/12	(11) 공개번호 특2001-0041486	(43) 공개일자 2001년05월25일
(21) 출원번호 10-2000-7009648	(22) 출원일자 2000년09월01일	번역문제출일자 2000년09월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US1998/16947	(87) 국제공개번호 W0 1999/45169	(86) 국제출원출원일자 1998년08월 14일
(87) 국제공개일자 1999년09월 10일	(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자 흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑 스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포 르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비 쏘 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바 이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀 란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기 즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레 소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니 아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간 다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스 웨덴 싱가포르 인도네시아 가나 감비아 크로아티아 시에라리온 유고 슬라비아 짐바브웨	
(30) 우선권주장 9/033, 128 1998년03월02일 미국(US)	(71) 출원인 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니 스프레이그 로버트 월터	(72) 발명자 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3웬 센터 플레이매튜에이치
(74) 대리인 김진희, 김승호, 김태홍	미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427	

심사청구 : 없음

(54) 광학적 특성이 있는 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를제조하는 방법

요약

본 발명은

- (a) (i) 용매, (ii) 가용성 리튬원 및 (iii) 가용성 바나듐원을 포함하는 용액을 제조하는 단계;
- (b) 기재에 용액을 도포하여 코팅된 기재를 형성하는 단계; 및
- (c) 코팅된 기재를 가열하여 리튬화된 산화바나듐을 포함하는 광학적 특성의 코팅물을 형성하는 단계를 포함하여 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법을 제공한다.

대표도

도1

명세서

기술분야

본 발명은, 예컨대 전자 변색 장치용 이온 저장 반대전극으로서 유용한 광학적 특성을 갖는 리튬화된 산

화바나돔 코팅물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

전자 변색 재료는 산화 또는 환원시 변색된다. 이온 삽입 전자 변색 장치에서, 전자 변색 재료 및 이온 저장 반대전극 재료는 이온 전도성 전해질에 의해 분리되어 있다. 이온 저장 재료의 구조내로 삽입된 이온(예, 수소 이온 또는 리튬 이온과 같은 금속 이온)을 제거하여 가해진 전위에 반응하는 전자 변색 재료내로 삽입하는 경우 전자 변색 재료의 광학적 성질이 변한다. 그 이온을 제거하고, 가해진 전위의 극성을 역전시켜 본래의 광학 상태로 전자 변색 재료를 복귀시켜 이온 저장 재료로 보낸다.

바람직한 이온 저장 재료는 리튬화된 산화바나돔이다. 이들 재료는 다수의 상이한 경로로 제조하였다. 한 방법에 따르면, 용액 상 전구체를 전자 전도성 기재(예, FTO 피복형 유리 기재)상에 코팅한 다음 가열하여 산화바나돔 층을 형성하였다. 이 층은 산화바나돔 코팅형 기재를 음으로 편중시켜 별도의 단계에서 충전시키고, 리튬 이온을 함유하는 전해질 용액에 침지시켜 전기화학적으로 리튬 이온을 산화물 층에 삽입시킨다.

리튬화된 산화바나돔을 제조하는 기타 방법으로는 스퍼터링, 레이저 삭마, 펄스형 레이저 전착 및 증발과 같은 물리적 증착법이 있다. 이들 공정은 통상적으로는 진공 챔버에서 수행하는데, 직접 리튬화된 재료를 산출하도록 조절할 수 있지만, 이 경우 별도의 충전 단계에서 리튬 이온을 삽입하지 않아도 된다. 그러나, 용액 상 공정에서와 달리, 다수의 물리적 증착 공정은 균일한 거대 면적의 산화물 코팅을 생산하는데 적합하지 않다. 또한, 이들은 비교적 비용이 많이 든다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

제1 측면에서, 본 발명은 (a) (i) 용매, (ii) 가용성 리튬원 및 (iii) 가용성 바나돔원을 포함하는 용액을 제조하는 단계; (b) 기재에 용액을 도포하여 코팅된 기재를 형성하는 단계; 및 (c) 코팅된 기재를 가열하여 리튬화된 산화바나돔을 포함하는 광학적 특성의 코팅물을 형성하는 단계를 포함하여 리튬화된 산화바나돔 코팅형 기재를 제조하는 방법을 제공한다.

"광학적 특성의 코팅"이란 광 산란이 거의 없어서 관찰자와 방출 디스플레이와 같은 객체간에 개재된 경우 객체의 시야능을 혼란시키지 않는 코팅을 의미한다.

"리튬화된 산화바나돔"은 가해진 전위에 반응하여 적어도 일부 리튬 이온을 방전할 수 있는 삽입된 리튬 이온을 포함하는 산화바나돔을 의미한다. 이 재료에서 적어도 일부의 바나돔 이온은 V^{4+} 이온으로서 존재한다. 전위를 가하면, V^{4+} 이온은 V^{5+} 형태로 산화되고, 이는 리튬 이온의 방전과 동시에 일어난다.

"가용성" 리튬원 또는 바나돔원은 공급원이 실온에서 또는 가열시 용매내 용해되는 것을 의미한다.

이 방법은 "그 자체로" 사용할 수 있는 리튬화된 산화바나돔 코팅물을 산출한다. 그러나, 필요에 따라 리튬화된 산화바나돔 코팅을 추가의 리튬 이온을 사용하여 충전시킬 수 있다. 전자 변색 장치의 경우, 추가의 리튬 이온을 비롯하여, 1차 전자 변색 작용을 나타내는 3산화텅스텐과 같은 물질용 리튬 이온의 공급원으로서 작용하는 리튬화된 산화바나돔 코팅은 가역적 광학 동적 범위가 더 큰 장치를 산출한다. 리튬화된 산화바나돔 코팅은 거의 비정질인데, 이는 결정성 물질의 선명한 회절 피크 특성이 부족한 x선 회절도에 의해 입증된다. 용매는, 특히 용액을 유리 기재에 도포하는 경우 유기 용매인 것이 좋다. 바람직한 유기 용매의 예로는 메탄올, 에탄올 및 이의 조합물이 있다.

코팅 용액은 각종 방법으로 제조할 수 있다. 일양태에서, 용액은 수산화리튬, 수산화리튬 1수화물 또는 이의 조합물과 5산화바나돔을 유기 용매와 함께 혼합하는 제조한다. 또 다른 양태에서, 용액은 물의 존재하에 수산화리튬, 수산화리튬 1수화물 또는 이의 조합물과 5산화바나돔 또는 바나돔산(예컨대 메타바나돔산나트륨 또는 메타바나돔산암모늄과 같은 메타바나데이트의 염을 산성화시켜 제조)을 혼합하여 수용액을 형성하는 단계, 수용액을 건조하여 물을 제거하고 리튬 및 바나돔을 포함하는 중간체를 형성하는 단계, 및 중간체를 유기 용매와 혼합하는 단계로 제조한다.

용액은 침지 코팅으로 기재에 도포하는 것이 좋다. 코팅된 기재는 약 150°C 이상, 350°C 이하의 온도에서 가열하여 광학적 특성이 있는 리튬화된 산화바나돔 코팅을 형성하는 것이 좋다.

제2 측면에서, 본 발명은 전술한 공정에 따라 전자 전도체를 보유하는 기재를 코팅하여 광학적 특성의 리튬화된 산화바나돔 코팅을 전자 전도체상에 보유하는 기재를 형성하는 단계, 및 (i) 전자 전도체와 그 전도체에 전착된 전자 변색 물질을 포함하는 제2 기재 및 (ii) 전해질과 혼합하여 전자 변색 장치를 형성하는 단계를 포함하여 전자 변색 장치를 제조하는 방법을 제공한다. 전자 변색 재료는 3산화텅스텐을 포함하는 것이 좋다. 전해질은 고체 상태의 리튬 이온 전도성 중합체 전해질을 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명은 광학적 특성의 리튬화된 산화바나돔 코팅물을 제조하는 용액 상 공정을 제공한다. 이 공정은 비교적 평편하고 매끄러운 표면에서 균일한 광학적 특성을 갖는 대규모 코팅을 제조하는데 특히 유용하다. 코팅은 가열 단계 후에 리튬화된 형태로 존재할 수 있기 때문에, 별도의 조작으로 코팅을 충전시킬 필요가 없어 제작을 간소화할 수 있다. 또한, 이 공정은 스퍼터링과 같은 물리적 증착 공정에 사용되는 종류의 복합 바나돔 장치를 필요로 하지 않는다.

본 발명의 기타 특징 및 장점은 바람직한 양태의 설명과 청구범위로부터 명백해질 것이다.

상세한 설명

본 발명은 "그대로" 사용할 수 있는, 즉 제조후 별도의 리튬 이온 충전 단계가 필요하지 않은 광학적 특성의 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 용액 상 방법을 제공한다. 기재는 가요성 또는 강성일 수 있다. 적절한 기재의 예로는 강성 유리 기재 및 가요성 플라스틱 필름, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리카르보네이트가 있으며, 유리 기재가 바람직하다. 기재가, 예컨대 배터리 또는 전자 변색 장치용으로 고안된 경우, 기재는 인듐 산화주석(ITO), 플루오로첨가된 산화주석(FTO) 또는 금이나 백금 등의 금속 재료의 박막과 같은 전자 전도체를 더 포함한다.

일반적으로 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재는 (a) 용매, (b) 가용성 리튬원 및 (c) 가용성 바나듐원을 포함하는 코팅 용액을 기재에 도포하여 코팅된 기재를 형성하는 단계, 및 코팅된 기재를 가열하여 리튬화된 산화바나듐 코팅을 형성하는 단계로서 제조한다. 코팅 용액에서 리튬 대 바나듐의 비는 가열 후 광학적 특성의 코팅을 산출하고, 초기 리튬 방전 밀도를 최대화하도록 선택한다. 특정 비율은 용매 및 가열 처리 온도와 같은 변수의 함수이다. 그러나, 일반적으로 약 0.33:1.00 내지 약 0.70:1.00이며, 0.50:1.00이 바람직하다.

적절한 코팅 도포 방법으로는 침지 코팅, 스프인 코팅, 분무 코팅 및 메니스커스 코팅이 있으며, 침지 코팅이 바람직하다. 침지 코팅의 경우, 약 10~20 cm/분의 침지 속도가 유용한 것으로 밝혀졌다.

최종 코팅 두께는 도포 의존성이다. 예를 들어, 전자 변색 장치의 경우 코팅은 너무 두꺼워서 전체 장치가 표백된 상태에서 어둡게 보여서는 안되지만, 소정의 광학 동적 범위에 대해 충분한 수의 리튬 이온을 보유하기에 충분히 두꺼워야 한다. 그러나, 일반적으로 코팅 두께는 약 100 내지 약 800 nm이다. 코팅 용액의 고형분 함량(%)은 최종 코팅의 소정 두께에 따라 선택한다.

용매는 기재상에 거의 균일한 코팅을 형성하도록 기재 표면을 습윤시킬 수 있어야 한다. 이는 충분히 휘발성이어서 가열 단계 과정에서 제거할 수 있어야 한다. 용매는 유기 용매 또는 물일 수 있으며, 유기 기재의 경우에는 유기 용매가 바람직하다.

적절한 용매의 예로는 메탄올, 에탄올 및 이의 조합물과 같은 저급 알킬 알코올이 있다.

코팅 용액은 다수의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 리튬 함유 화합물 및 바나듐 함유 화합물은 용매와 혼합하여 리튬원 및 바나듐원을 포함하는 용액을 형성할 수 있으며, 생성된 용액을 기재상에 직접 도포할 수 있다. 리튬 함유 화합물과 바나듐 함유 화합물을 제1 용매내에서 혼합하여 용액을 형성한 다음 용매를 제거하여 고체를 형성하고, 이어서 고체를 상이한 용매에 재용해시켜 궁극적인 코팅 용액을 형성할 수 있다. 예를 들어, 초기 용액은 수성 용액일 수 있다. 물을 제거한 후, 리튬 및 바나듐을 포함하는 생성 고체를 메탄올 또는 에탄올과 같은 유기 용매에 재용해시켜 기재에 코팅할 수 있다.

적절한 리튬 함유 화합물의 예로는 수산화리튬 및 수산화리튬 1수화물이 있다. 적절한 바나듐 함유 화합물의 예로는 5산화바나듐 및 2산화바나듐 분말이 있다. 혼합시, 이들 화합물은 리튬 및 바나듐 공급원을 형성하는데, 이는 본래의 리튬 함유 화합물 및 바나듐 함유 화합물과는 상이하다. 상기 리튬 및 바나듐 공급원은 가열시 리튬화된 산화바나듐으로 전환된다. LiV_3O_8 또는 리튬화된 5산화바나듐 분말과 같이 리튬 및 바나듐을 모두 함유하는 단일 화합물을 사용할 수 있다.

코팅용 바나듐원을 제공하는 또 다른 방법은, 예컨대 메타바나듐산나트륨 또는 메타바나듐산암모늄의 수용액을 산성화시켜 바나듐산 용액을 형성하는 것이다. 산성화는 Amberlite IR120 산성 이온 교환 수지(미국 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미칼로부터 시판되는 설포산 작용기가 있는 중합체 겔)와 같은 이온 교환 수지와 메타바나데이트 용액을 접촉시키는 방법 등의 종래 방법으로 수행할 수 있다. 겔화를 방지하게 위해서, 바나듐산 용액을, 예컨대 수산화리튬 또는 수산화리튬 1수화물로 중화시켜 pH를 약 4 이상으로 증가시킬 수 있다. 생성 용액은 일반적으로 안정하여, 침전 또는 겔화 없이 무한정적으로 저장하거나, 고체로 건조할 수 있다. 예컨대 알코올에 재용해시켜 코팅 용액을 형성할 수 있다.

코팅 용액을 기재에 도포한 후에, 코팅 기재를 가열하여 리튬화된 산화바나듐 코팅을 형성한다. 머플로(box furnace)와 같은 장치를 사용하여 공기 중에서 가열하였다. 대안적으로 질소 또는 아르곤 대기에서 가열시킬 수 있다. 가열 온도는 용매를 건조시키고 리튬원 및 바나듐원을 리튬화된 산화바나듐으로 전환시키기에 충분히 높지만, 그 가열 온도 아래에서는 광학적 특성의 코팅을 형성할 수 있도록 코팅이 어두워지고/또는 흐려진다. 일반적으로, 가열 온도는 약 150°C 이상이지만 약 350°C를 넘지 않는다. 가열 시간은 통상적으로 약 10분 내지 30분이다.

리튬화된 산화바나듐은, 결정성 물질의 선명한 회절 피크 특성이 부족한 x선 회절 패턴으로 입증되는 바와 같이 실질적으로 비정질인 것이 바람직하다. 실질적으로 비정질인 코팅은 결정성 물질보다 우수한 리튬 삽입 및 방전 특성을 나타낸다.

리튬화된 산화바나듐 코팅은 물에 거의 불용성이고 내인소성이라는 점에서 내구성이 있고 광학적 특성을 갖는다. 광학적 특성은 육안 검사로 결정하며, 혼탁도의 실질적인 결핍으로 특성 결정된다.

코팅은 각종 초기 방전 밀도를 가지며, 특히 값은 코팅이 고안된 용도를 기초로 선택한다. 예를 들어, 전자 변색 장치의 경우, 초기 방전 밀도는 착색 또는 표백시 광학적 투과도의 변화 범위에 영향을 준다. 일반적으로, 유용한 광학적 변화는 표준 3전극 셀로 측정시 코팅 면적 1 cm²당 약 3~4 mC 이상의 초기 방전 밀도를 필요로 한다. 필요에 따라 코팅의 리튬 이온 함량은 다음과 같이 코팅을 전기화학적으로 충전시켜 더 증가시킬 수 있다.

코팅 기재를 유기 용매내에 용해된 리튬 전해질 염을 함유하는 전해질 용액에 침지시킨다. 유용한 용액은 아세토니트릴 중 트리플루오로메탄설포네이트(미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3엠에서 HG-115로 입수가능) 또는 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3엠에서 FC-122로 입수가능), 또는 프로필렌 카르보네이트 중 과염소산리튬의 0.1 M 용액이다. 백금 보조 전극 및 Ag/AgCl 기준 전극을 코팅된 기재(시험 전극을 형성함)와 함께 용액에 침지시킨다. 각 전극(코팅된 기재 포함)은, 코팅된 기재상에 -1.0 V 바이어스를 적용한 퍼텐시오스타트(예, 미국 인디애나주 웨스트

레페이에트에 소재하는 바이오어날러닉 시스템에서 입수가능한 모델 100B, 또는 미국 뉴저지주 프린세톤에 소재하는 EG&G PARC에서 입수가능)에 연결한다. 포텐시오스타트는 리튬 이온이 삽입되어 있기 때문에 코팅물에 전자를 공급한다. 포텐시오스타트와 직렬로 배치된 전량계를 사용하여 전류를 모으고, 삽입된 리튬 이온의 총량을 표시한다.

광학적 특성의 리튬화된 산화바나듐 피복형 기재는, 예컨대 전자 변색 장치내 이온 저장 성분으로서 특히 유용하다. 이러한 용도를 위해서, 기재는 코팅이 전착되는 전자 전도체를 포함한다. 코팅된 기재는, 예컨대 그 위에 전착된 3산화텅스텐과 같은 IV족, V족, VI족 및/또는 VII족 금속의 전자 변색 산화물 층을 포함하는 또 다른 전자 전도체 보유 기재와 혼합한다. 전자 변색 층을 보유하는 기재는 공지되어 있으며, 당업계에 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

2개의 기재는 이온 전도성 전해질에 의해 분리된다. 전해질은 중합체 전해질이 바람직하다. 적절한 중합체의 예로는 폴리실록산 및 실록산 공중합체(예, 분자량이 20,000 이상인 고분자량 폴리실록산), 폴리알킬렌 옥시드(예, 폴리에틸렌 옥시드), 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 아세테이트, 티올과 엔 단량체의 가교 생성물 및 폴리-2-아크릴아미드-2-메틸프로판 설폰산("폴리AMPS") 뿐 아니라 이들의 공중합체 등이 있다. 점성 액체 형태의 중합성 전해질 전구체를 2개의 기재와 혼합하여 전해질을 형성하고, 전구체를 화학선 조사, 예컨대 자외선 조사에 노출시켜 중합체 전해질을 형성할 수 있다. 필요에 따라 중합체는 용매로 팽윤시키거나, 증점제와 혼합시켜 중합체 점착성을 증가시키거나 또는 이온성 전도도를 변형시킬 수 있다.

필요하다면, 얇은(약 500 Å) 차단층을 전해질과 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재 사이에 제공하여 리튬화된 산화바나듐 코팅으로부터 전해질을 분리하여, 장치의 수명을 연장시킬 수 있다. 적절한 차단층의 예가 알려져 있으며, 산화텅스텐, 산화니켈 및 산화니오븀 등이 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명하고자 한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 플루오로 첨가된 산화주석/유리기재와 본 발명에 따라 비정질 리튬화된 산화바나듐 코팅이 추가로 제공된 플루오로 첨가된 산화주석/유리기재에 대한 x선 회절 데이터를 도시한다.

실시예

실시예 1

수중 8 중량% 메타바나듐산나트륨을 함유하는 원료 용액은, 약 50°C로 가열하면서 메타바나듐산나트륨 분말(플루카에서 시판)을 탈이온수에 교반하에 첨가하여 제조하였다. 그 다음 Amberlite IR-120 이온 교환 수지(알드리치 케미칼 캄파니)에 통과시켜 메타바나듐산나트륨 수용액 2550 g을 산성화시켰다. 산성화된 용액의 pH는 2 미만이었다. 산성화 직후, 실온에서 교반하면서 물 605 g에 수산화리튬 1수화물 85.98 g을 첨가하여 제조된 수산화리튬 수용액을 산성화된 용액의 pH를 약 5로 높이기 위해 충분한 양으로 산성화된 용액에 첨가하였다. 부분적으로 중화된 생성 코팅 용액의 중량은 3888 g이었다. 유도성 커플링 플라즈마 방출 분광기(ICP) 결과 Li:V는 0.56:1.00으로 밝혀졌다.

실시예 2

실시예 1의 일반적인 절차에 따라 용액을 제조하였으나, 단 ICP로 측정시 생성 용액의 Li:V 비율은 0.49:1.00이었다. 용액 49.96 g을 회전 진공 증발로 40°C에서 건조하여 오렌지색 고체를 얻었다. 고체 중량은 2.04 g이었다. 고체는 실온에서 교반하면서 메탄올 25 g과 혼합하였다. 5분내에, 고체를 메탄올에 용해시켜 고형분 함량이 5.5 중량%인 투명한 오렌지색 코팅 용액을 얻었다. 그 다음 용액을 사용하여 다음과 같이 기재를 코팅하였다. 한면에 평방당 15옴의 시이트 저항을 갖는 열분해성 플루오로첨가된 산화주석 투명 전도체 필름을 보유하는 유리(두께 2.3 mm)(미국 오하이오주 톨레도에 소재하는 리바-오웬스-포드)를 기재로서 사용하였다. 기재는 20 cm/분의 인출 속도로 투명한 오렌지색 코팅 용액으로 침지 코팅하여 10.7 cm으로 측정되는 코팅된 면적을 형성하였다. 코팅된 기재를 머플로에 두고 190°C에서 20 분 동안 가열하였다. 가열 처리 후에, 코팅물은 취급시 쉽게 굽히지 않았으며, 물에 급속히 용해되지 않았고, 거의 혼탁되지 않았다.

코팅된 기재의 방전 특성은, 집적 전량계가 부착된 BAS CV-27 전압전류기와 코팅된 기재를 함유하는 3개의 전극 셀(시험 전극을 형성함), 즉 Ag/AgCl 기준 전극, 백금 보조 전극 및 전해질로서 아세토니트릴 중 리튬 트리플루오로메탄설폰이미드 0.1 M 용액으로 구성된 전기화학 시험 장치를 사용하여 평가하였다. 셀로부터 방전된 리튬의 양은 +1.0V의 적용 전압을 사용하여 측정하였다. 코팅된 기재는 3.6 mC/cm²의 초기 방전 밀도를 나타내었다.

실시예 3

코팅 용액은 실시예 2의 절차에 따라 제조하였다. 단 용액 29.98 g을 회전 진공 증발기로 40°C에서 건조하여 ICP로 측정시 Li:V가 0.49:1.00인 오렌지색 고체 2.15 g을 얻었다. 고체를 교반하면서 25 g의 메탄올과 혼합하고, 환류 온도로 가열하였다. 10분내에, 고체를 용해시켜 고형분 함량이 5 중량%인 투명한 오렌지 코팅 용액을 산출하였다.

이 용액을 사용하여 실시예 2의 절차에 따라 기재에 코팅하였다. 코팅된 기재는 초기 방전 밀도는 6.1 mC/cm²이었다.

실시예 4

수용액은 물 40.81 g에 수산화리튬 1수화물 1.75 g을 용해시켜 제조하였다. 5산화바나듐 분말 7.50 g을

교반하면서 첨가하였다. 용액 Li:V의 비율은 0.51:1.00으로 계산되었다. 혼합물을 80℃로 가온하였다. 40분 내에, 5산화바나듐 분말을 용해시켜 pH가 약 5인 용액을 산출하였다. 수용액을 회전식 진공 증발로 40℃에서 건조시켜 11.93 g의 오렌지색 고체를 얻었다. 고체는 실온에서 교반하면서 메탄올 51.95 g과 혼합하였다. 수분 내에, 고체를 메탄올에 용해시켜 고형분 함량이 12 중량%인 투명한 오렌지색 코팅 용액을 얻었다. 이 용액을 사용하여 실시예 2의 코팅 절차에 따라 기재를 코팅하였다. 단 침지 코팅 인출 속도는 12 cm/분이었으며, 코팅 면적은 9.5 cm²이었다. 코팅된 기재는 초기 방전 밀도가 4.7 mC/cm²이었다.

실시예 5

메탄올 54.80 g 중 수산화리튬 1수화물 1.73 g을 용해시켜 용액을 제조하였다. 용액은 약간 혼탁하였다. 그 다음 5산화바나듐 분말 7.50 g을 교반하면서 첨가하였다. 용액의 Li:V의 비는 0.50:1.00으로 계산되었다. 혼합물을 환류 온도로 가열하였다. 약 3 시간 후에, 용액은 약간 혼탁한 오렌지색 용액이었다. 미량의 녹색 고체를 침전시킨 후에, 고형분 함량이 12 중량%인 투명한 오렌지색 상징액 코팅 유체를 형성하였다.

이 유체를 사용하여 실시예 4에 개시된 코팅 절차 후에 기재를 코팅하였다. 단, 코팅 면적은 10.2 cm²였다. 코팅된 기재의 초기 방전 밀도는 7.2 mC/cm²였다.

실시예 6

메탄올 54.80 g 중 수산화리튬 1수화물 0.86 g을 용해시켜 용액을 제조하였다. 용액을 교반 및 60℃로 가열한 후, 수산화물을 알코올에 부분적으로 용해시켰다. 5산화바나듐 분말 3.75 g을 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 교반하면서 4시간 동안 환류시켰다. 녹색 고체 미량을 침전시킨 후에, 고형분 함량이 7 중량%인 투명한 오렌지색 상징액 코팅 유체를 형성하였다. Li:V 비는 0.50:1.00으로 계산되었다.

이 유체를 사용하여 실시예 2에 개시된 코팅 절차 2에 따라 기재를 코팅하였다. 단, 코팅 면적은 9.7 cm²였다. 코팅된 기재의 초기 방전 밀도는 7.4 mC/cm²였다.

실시예 7

메탄올 27.50 g 중 수산화리튬 0.28 g을 용해시켜 용액을 제조하였다. 용액은 약간 혼탁하였다. 그 다음 5산화바나듐 분말 2.10 g을 교반하면서 첨가하였다. 용액의 Li:V의 비는 0.51:1.00으로 계산되었다. 혼합물을 환류 온도로 가열하였다. 약 5 시간 후에, 용액은 약간 혼탁한 오렌지색 용액이었다. 미량의 고체를 침전시킨 후에, 고형분 함량이 7 중량%인 투명한 오렌지색 상징액 코팅 유체를 형성하였다.

이 유체를 사용하여 실시예 2에 개시된 코팅 절차에 따라 기재를 코팅하였다. 단, 열처리는 250℃에서 수행하고, 코팅 면적은 10.7 cm²였다. 코팅된 기재의 초기 방전 밀도는 7.1 mC/cm²였다.

실시예 8

실시예 3의 절차에 따라 코팅 용액을 제조하였다. 단 Li:V비는 0.33:1.00으로 계산되었다. 또한, 코팅 용액은 고형분 함량이 7 중량%였다.

이 용액을 사용하여 실시예 2의 절차에 따라 기재를 코팅하였으나, 코팅된 기재는 공기중에서 175℃에서 20분 동안 가열하였다. X선 회절 데이터는 표준 $\theta/2\theta$ 주사 방식으로 필립스 APD3100 구리 K 알파원을 구비한 필립스 연직 회절계를 사용하여 생성 코팅된 기재에 대해 기록하였다. 비교를 위해서, 플루오로화된 산화주석 기재만을 사용한 x선 회절 데이터를 기록하였다. 결과는 도 1에 도시되어 있다. 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재의 회절 자취에서 선명한 회절 피크는 플루오로화된 산화주석 코팅형 유리 기재에 의한 것이며, 이는 리튬화된 산화바나듐이 거의 비정질임을 입증하는 것이다.

실시예 9

본 실시예는 전자 변색 장치의 제조에 관한 것이다. 실시예 2에 개시된 바와 같이 열분해 플루오로화된 산화주석 투명 전도체를 보유하는 유리 기재와 리튬화된 산화바나듐 코팅물을 실시예 2에 따라 제조하고, 단 코팅 용액의 고형분 함량은 10.6 중량%였다. 본 출원과 동일한 양수인에게 양도되고 본원에서 참고로 인용한 "Process for Producing Tungsten Oxide"라는 명칭의 Bailey 등의 미국 특허 일련번호 08/639,020호(1996년 4월 24일)에 개시된 졸-겔 방법에 따라 제조된 3산화텨스텐 코팅으로 전도성 측면에 동일한 전도성 유리 기재를 코팅하였다. 코팅 용액은 고형분 함량이 18 중량%인 에탄올계 폴리텨스텐 용액이었다. 20 cm/분의 침지 속도를 이용한 침지 코팅으로 코팅물을 기재에 도포하였다. 코팅된 기재를 225℃에서 20분 동안 공기중의 머플로에서 연소시켜 3산화텨스텐 코팅물을 형성하였다.

리튬화된 산화바나듐 보유 기재 및 3산화텨스텐 보유 기재는 중합성 리튬염을 함유하는 중합체 전해질 전구체 조성물을 사용하여 함께 적층하여 2개의 기재로 분리하였다. 전해질 전구체 조성물은 63.6 중량%의 메톡시(폴리에틸렌 옥사이드)메타크릴레이트 단량체(일본 신 나카무라 케미칼 캄파니에서 입수가능), 36.3 중량%의 리튬염(리튬 퍼플루오로부탄설포네이트), 및 0.1 중량% 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 개시제(Esacure KB1의 명칭으로 펜실베이니아주 엑스톤의 사토머로부터 입수가능)를 혼합하여 제조하였다. 적층화 후에, 전해질 전구체 조성물은 2개의 15와트 실바니아 350 불가시광선 전구가 구비된 자외선 램프로부터 자외선 조사에 20분 동안 노출시켜 경화시킴으로서 중합체 전해질을 형성하였다. 램프는 적층물로부터 약 3.5 인치 위치에 배치시켰다.

포텐시오스타트를 사용하여, 2개의 상이한 투과 상태 사이에서 장치를 가역적으로 전환시키는 2개의 투명 전극을 통해 2.5 V의 (+) 및 (-) DC 전압 시그널로 장치를 구동시켰다. 장치는 2개의 코팅된 기판 사이에서 리튬 이온 10 mC/cm²을 교환하였다.

장치의 광학적 특성은, 대략 알광으로 온도를 보정한 광원으로서 청색 필터(포토그래픽 타입 80-A)가 장착된 석영 할로겐 램프형 2604-A를 특징으로 하는 집적 광학 밀도계를 사용하여 측정하였다. 검출기는 결정질 규소 광전 다이오드였다. 장치는 평균 집적 광학 투과 값을 24% 내지 62% 사이에서 상호 전환시킬 수 있다.

기타 양태는 다음 청구범위내에 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- (a) (i) 용매, (ii) 가용성 리튬원 및 (iii) 가용성 바나듐원을 포함하는 용액을 제조하는 단계;
- (b) 기재에 용액을 도포하여 코팅된 기재를 형성하는 단계; 및
- (c) 코팅된 기재를 가열하여 리튬화된 산화바나듐을 포함하는 광학적 특성의 코팅물을 형성하는 단계를 포함하여 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가의 리튬 이온으로 리튬화된 산화바나듐 코팅물을 충전시키는 단계를 더 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 용매가 유기 용매를 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 유기 용매가 메탄올, 에탄올 및 이의 조합물로부터 구성된 군에서 선택되는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 용액을 제조하는 단계가 수산화리튬, 수산화리튬 1수화물 또는 이의 조합물과 5산화바나듐을 유기 용매와 함께 혼합하는 단계를 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 용액을 제조하는 단계가 물의 존재하에 수산화리튬, 수산화리튬 1수화물 또는 이의 조합물과 5산화바나듐을 혼합하여 수용액을 형성하는 단계, 수용액을 건조하여 물을 제거하고 리튬 및 바나듐을 포함하는 중간체를 형성하는 단계, 및 중간체를 유기 용매와 혼합하는 단계를 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 용액을 제조하는 단계가 물의 존재하에 수산화리튬, 수산화리튬 1수화물 또는 이의 조합물과 바나듐산을 혼합하여 수용액을 형성하는 단계, 수용액을 건조하여 물을 제거하고 리튬 및 바나듐을 포함하는 중간체를 형성하는 단계, 및 중간체를 유기 용매와 혼합하는 단계를 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 바나듐산이 메타바나데이트염을 산성화시켜 제조되는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 기재를 상기 용액으로 침지 코팅하여 코팅된 기재를 형성하는 단계를 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 약 150℃ 이상의 온도에서 코팅된 기재를 가열하는 단계를 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 약 350℃ 이하의 온도에서 코팅된 기재를 가열하는 단계를 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 약 150~약 350℃의 온도에서 코팅된 기재를 가열하는 단계를 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 기재가 유리를 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 광학적 특성의 코팅이 거의 비정질인 리튬화된 산화바나듐을 포함하는 것이 특징인 리튬화된 산화바나듐 코팅형 기재를 제조하는 방법.

청구항 15

- (a) (i) 용매, (ii) 가용성 리튬원 및 (iii) 가용성 바나듐원을 포함하는 용액을 제조하는 단계;
- (b) 기재에 용액을 도포하여 코팅된 기재를 형성하는 단계[기재는 용액을 도포하고자 하는 전자 전도체를 포함함];
- (c) 코팅된 기재를 가열하여 리튬화된 산화바나듐을 포함하는 광학적 특성의 코팅물을 형성하는 단계; 및
- (d) 단계 (c)의 생성물을 (i) 전자 전도체와 그 전도체에 전착된 전자 변색 물질을 포함하는 제2 기재 및 (ii) 전해질과 혼합하여 전자 변색 장치를 형성하는 단계를 포함하여 전자 변색 장치를 제조하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 전기변색 재료가 3산화텅스텐을 포함하는 것이 특징인 전자 변색 장치를 제조하는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 전해질이 고체 상태의 리튬 이온 전도성 중합체 전해질을 포함하는 것이 특징인 전자 변색 장치를 제조하는 방법.

도면

도면1

