(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월16일
(11) 등록번호 10-2000585
(24) 등록일자 2019년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/153 (2019.01) *G02F 1/155* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7010459
(22) 출원일자(국제) 2012년09월19일
심사청구일자 2017년08월30일
(85) 번역문제출일자 2014년04월18일
(65) 공개번호 10-2014-0110839
(43) 공개일자 2014년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/068434
(87) 국제공개번호 WO 2013/041562
국제공개일자 2013년03월28일
(30) 우선권주장
11181749.0 2011년09월19일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011507020 A*
KR1020090087942 A*
US20050237594 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
하이드로-퀘벡
캐나다 에치2제트 1에이4 퀘벡 몬트리올 불바르 르네레베스크 웨스트 75
프라운호퍼-게젤샤프트 츄어 푀르더룽 데어 안게반텐 포르슝에.파우.
독일 데-80686 뮌헨 한자스트라쎄 27체
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
포세트, 우베
독일연방공화국, 90556 카돌츠부룩, 에거스도르퍼 슈트라쎄 21
헤르비히, 베티나
독일연방공화국, 97250 에를라브룬, 오펜탈슈트라쎄 10
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 33 항 심사관 : 정원식

(54) 발명의 명칭 **가요성 투명 전기변색 장치 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 각각 가요성 필름인 구성성분을 포함하는 가요성 투명 전기변색 장치로서, 상기 구성성분은 작업 전극 활물질을 지지하는 투명 전도성 기판을 포함하는 작업 전극; 상대 전극 활물질을 지지하는 투명 전도성 기판을 포함하는 상대 전극; 중합체 용매 중의 리튬염의 용액을 포함하는 고체 중합체 전해질(SPE)인 방법에 관한 것이다. 본 발명의 상기 전기변색 장치의 제조 방법은 작업 전극 필름을 제조하는 단계, 상대 전극 필름을 제조하는 단계, 중합체 전해질 필름을 제조하는 단계 및 상기 전극 및 전해질을 어셈블링하는 단계를 포함하되, 상기 방법은 연속하여 수행된다.

(73) 특허권자

꼰소르지오 인떼르우니베르시따리오 나지오날레 뻬르 라 쉬엔짜 에 떼끄놀로지아 데이 마떼리알리 이엔네에쎄띠엠메

이탈리아, 이-50121 피렌체, 비아 쥐. 쥐스띠 9

유니베르시타 데글리 스투디 디 밀라노-비코카

이탈리아 아이-20126 밀라노 피아자 델아테네오 누오보 1

(72) 발명자

쇼트너, 게르하르트

독일연방공화국, 91560 하일스브론, 라이터자이허 벡 6

자그힙, 까림

캐나다, 퀘벡 지4엠 2엠7, 롱거일, 벨꾸르, 3672

라브렉끄, 쟝-프랑수와

캐나다, 아쉬2아쉬 1제드6, 몽뜨레알, 4361 드 보르도

게르피, 압델바

캐나다, 퀘벡 지4엑스 1두블르베2, 브로싸르, 부르바르 리바르, 8655

뻬리에, 미셸

캐나다, 퀘벡 아쉬1떼 3아쉬8, 몽뜨레알, 28번 아브뉘, 6323

루포, 리카르도

이탈리아, 이-20091 브레쏘, 비아 알레싼드로 볼타 1

살라모네, 마떼오 마르코

이탈리아, 이-20861 브루게리오, 비아 안젤로 까짜니가 161

마리, 클라우디오 마리아

이탈리아, 이-20123 밀란, 비아 마르코 도찌오노 1

베베리나, 루카

이탈리아, 이-20159 밀란, 비아 쥐. 무라트 72

파가니, 지오르지오

이탈리아, 이-20125 밀란, 비아 타르비지오

동띠늬, 마르땡

캐나라, 퀘벡 제0엑스 3지0, 노뜨르-담-뒤-몽-까르멜, 데 달리아, 3451

명 세 서

청구범위

청구항 1

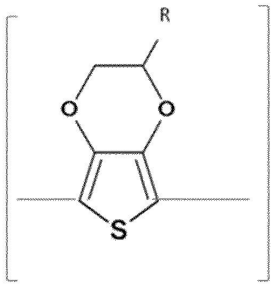
가요성 투명 전기변색 장치(flexible transparent electrochromic device)로서, 각각 가요성 필름인,

- 작업 전극 활물질을 지지하는 투명 전도성 기판을 포함하는 작업 전극 필름;

- 상대 전극 활물질을 지지하는 투명 전도성 기판을 포함하는 상대 전극 필름;

- 가교결합된 중합체 용매 중의 리튬염을 포함하는 고체 중합체 전해질 필름의 구성성분을 포함하되,

- 상기 작업 전극 활물질은 하기 일반식 (I)의 반복 단위를 갖는 중합체이고,



식 중, R은 $-CH_2OR'$이고, R'는 -R", -(C=O)NH-R" 또는 -(C=O)-R"의 기로부터 선택되며, R"는 알킬기 또는 알케닐기이고;

- 상기 상대 전극 활물질은 헥사사이아노메탈레이트 또는 전이 금속 산화물로부터 선택되는 것인, 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전해질 필름은, 가교결합된 중합체 및 리튬염을 포함하는 재료로부터 제조된, 두께가 1 내지 100㎛인 투명 가요성 필름인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 전해질 재료는 이온성 액체, 가소화제(plastifying agent) 또는 둘 다를 추가로 포함하는 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 가교결합된 중합체는 공유 결합에 의해 연결된 폴리에터 단편을 갖는 중합체인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 폴리에터 단편은 $-O-CH_2CHR^s-$의 반복 단위를 포함하고, R^s는 H 또는 CH_3 및 CH_2CH_3으로부터 선택되는 측기이며, 연결기는 n-뷰틸렌기, 다중분지 에터기 또는 뷰틸렌 다이에스터기인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 각각의 전도성 기판 필름의 두께는 75㎛ 내지 175㎛인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전도성 기판은

투명 전도성 중합체, 또는

투명 산화물 코팅 또는 금속 코팅으로 제조된 투명 전도성 코팅을 갖는 비전도성 중합체 필름, 또는

금속 그리드, 또는

이들의 조합으로 이루어진 가요성 투명 필름으로 제조된 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 투명 전도성 코팅은 주석 도핑된 인듐 산화물(ITO라 칭함), As 도핑된 아연 산화물(AZO라 칭함), Ga 도핑된 아연 산화물(GZO라 칭함), Sn 도핑된 아연 산화물(TZO라 칭함), Si 도핑된 아연 산화물(SZO), 또는 불소 도핑된 주석 산화물(FTO라 칭함)로부터 선택되는 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide: TCO)의 필름인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 전도성 기판의 투명 비전도성 중합체 부분은 폴리에스터, 폴리아크릴레이트, 방향족 또는 지방족 폴리카보네이트 또는 폴리이미드로부터 선택되는 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 전도성 기판을 형성하는 투명 전도성 중합체는 폴리(XDOT)로부터 선택되되, XDOT는 임의로 알킬렌기의 탄소에서 치환기를 갖는 3,4-알킬렌 다이옥시티오펜 단량체인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 상대 전극의 활물질은 Fe^{II}/Fe^{III} 헥사사이아노퍼레이트, In 헥사사이아노메탈레이트, V_2O_5, NiO_x $LiFePO_4$, H_xIrO_2, $Li_4Ti_5O_{12}$ 또는 TiO_2로부터 선택되는 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 상대 전극의 활물질은 나노입자 형태의 Fe^{II}/Fe^{III} 헥사사이아노퍼레이트인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 13

제1항에 있어서,

- 상기 장치는 두께가 170㎛ 내지 400㎛이고;

- 전도성 기판 필름은 두께가 75㎛ 내지 175㎛이고, 투명 전도성 산화물 코팅을 갖는 비전도성 중합체 필름으로부터 제조되며;

- 상기 작업 전극 필름 및 상대 전극 필름은 두께가 100㎚ 내지 500㎚이고;

- 상기 전해질 필름은 두께가 1㎛ 내지 100㎛인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 14

제1항에 따른 전기변색 장치를 위한 작업 전극을 제조하는 방법으로서,

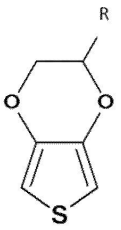
- 가요성 투명 전도성 재료 필름으로 제조된 전도성 기판을 제공하는 단계;

- 용매 중에 용해된 1종 이상의 단량체 (II)를 포함하는 액체 조성물을 제공하는 단계;

- 상기 기판 위에 상기 액체 조성물을 코팅하는 단계;

- 상기 코팅된 조성물을 처리하여 단량체를 중합시키는 단계를 포함하되,

상기 단량체 II는 하기 화학식을 갖는 것인 방법:



식 중, R은 $-CH_2OR'$이고, R'는 -R", -(C=O)NH-R" 또는 -(C=O)-R"의 기로부터 선택되며, R"는 알킬기 또는 알케닐기이다.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 단량체(들)(II)를 포함하는 액체 조성물은 조정제 기제(moderator base), 산화제 및 접착 프로모터로부터 선택되는 1종 이상의 추가의 성분을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 상대 전극은 하기의 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것인, 가요성 투명 전기변색 장치:

- 활성 상대 전극 나노입자의 안정한 현탁액을 포함하는 상대 전극 조성물을 제조하는 단계;

- 상기 전도성 기판의 표면에 상기 상대 전극 조성물을 코팅하는 단계.

청구항 17

제16항에 있어서, Fe^{II}/Fe^{III} 헥사사이아노퍼레이트 전구체를 포함하는 상대 전극 조성물을 음의 정전류 밀도 하에 전착에 의해 상기 전도성 기판에 도포하는 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 전도성 기판에 도포된 상대 전극 조성물은 액체 지지체 중의 프루시안(Prussian) Fe^{II}/Fe^{III} 헥사사이아노퍼레이트 나노입자의 안정한 현탁액이고, 상기 조성물을 무전해 공정에 의해 상기 전도성 기판에 도포하는 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 19

제1항에 있어서,

전해질 필름이 하기를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것인, 가요성 투명 전기변색 장치:

- 리튬염, 가교결합성 용매화 프리중합체를 포함하는 액체 전해질 조성물을 제조하는 단계;

- 기판 필름의 표면에 상기 전해질 조성물을 코팅하는 단계;

- 상기 코팅된 기판 필름을 가교결합 처리하는 단계.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 액체 전해질 조성물은 이온성 액체를 추가로 포함하는 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 전해질 조성물이 코팅된 기판 필름은 상기 전기변색 장치의 전극 중 1개의 활물질 코팅인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 가교결합성 용매화 프리중합체는 측기에 가교결합성 말단기를 갖는 선형 폴리에터 또는 가교결합성 말단기를 갖는 분지형 폴리에터인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 23

제22항에 있어서, 선형 폴리에터 또는 분지형 폴리에터의 분지를 형성하는 폴리에터는 $-O-CH_2CHR^5-$의 반복 단위로 제조되고, R^5는 H이거나, R^5는 CH_3, CH_2CH_3 및 비닐기, 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트 기로부터 선택되는 가교결합성 기로부터 선택되고, R^5 기의 적어도 일부는 가교결합성 기인 것인 가요성 투명 전기변색 장치.

청구항 24

제1항에 따른 전기변색 장치를 어셈블링하는 방법으로서,

- 리튬염, 가교결합성 용매화 프리중합체를 포함하는 액체 전해질 조성물을 전극 중 1개의 활성 표면에 코팅하여 반전지를 형성하고,

- 상기 반전지를 동시적층에 의해 다른 전극과 어셈블링하며;

- 상기 반전지 및 제2 전극을 어셈블링하기 전에 또는 후에 상기 전해질 필름의 중합체를 가교결합으로 처리하는 것인 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 액체 전해질 조성물은 이온성 액체를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 전해질 조성물이 코팅된 기판 필름은 상기 전기변색 장치의 전극 중 1개의 활물질 코팅인 것인 방법.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 가교결합성 용매화 프리중합체는 측기에 가교결합성 말단기를 갖는 선형 폴리에터 또는 가교결합성 말단기를 갖는 분지형 폴리에터인 것인 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

선형 폴리에터 또는 분지형 폴리에터의 분지를 형성하는 폴리에터는 $-O-CH_2CHR^5-$의 반복 단위로 제조되고, R^5는 H이거나, R^5는 CH_3, CH_2CH_3 및 비닐기, 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트 기로부터 선택되는 가교결합성 기로부터 선택되고, R^5 기의 적어도 일부는 가교결합성 기인 것인 방법.

청구항 29

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

하기의 단계를 포함하는 방법에 의해 작업 전극 필름을 제조하는 것을 더 포함하는 방법:

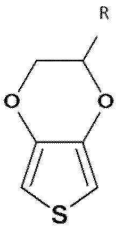
- 가요성 투명 전도성 재료 필름으로 제조된 전도성 기판을 제공하는 단계;

- 용매 중에 용해된 1종 이상의 단량체 (II)를 포함하는 액체 조성물을 제공하는 단계;

- 상기 기판 위에 상기 액체 조성물을 코팅하는 단계;

- 상기 코팅된 조성물을 처리하여 단량체를 중합시키는 단계,

상기에서, 단량체 II는 하기 화학식을 가짐:



식 중, R은 $-CH_2OR'$이고, R'는 -R", -(C=O)NH-R" 또는 -(C=O)-R"의 기로부터 선택되며, R"는 알킬기 또는 알케닐기임.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 단량체(들)(II)를 포함하는 액체 조성물은 조정제 기제, 산화제 및 접착 프로모터로부터 선택되는 1종 이상의 추가의 성분을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 31

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

하기의 단계를 포함하는 방법에 의하여 상대 전극 필름을 제조하는 것을 더 포함하는 방법:

- 활성 상대 전극 나노입자의 안정한 현탁액을 포함하는 상대 전극 조성물을 제조하는 단계;

- 상기 전도성 기판의 표면에 상기 상대 전극 조성물을 코팅하는 단계.

청구항 32

제31항에 있어서,

Fe^{II}/Fe^{III} 헥사사이아노퍼레이트 전구체를 포함하는 상대 전극 조성물을 음의 정전류 밀도 하에 전착에 의해 상기 전도성 기판에 도포하는 것인 방법.

청구항 33

제31항에 있어서,

상기 전도성 기판에 도포된 상대 전극 조성물은 액체 지지체 중의 프루시안(Prussian) Fe^{II}/Fe^{III} 헥사사이아노퍼레이트 나노입자의 안정한 현탁액이고, 상기 조성물을 무전해 공정에 의해 상기 전도성 기판에 도포하는 것인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가요성 투명 전기변색 장치 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기변색 장치(electrochromic device: ECD)는 통상적으로 작업 전극 재료로 코팅된 전도성 기판, 상대 전극 재료로 코팅된 전도성 기판 및 전극 사이에 위치하고 전극 활물질 코팅을 향하는 전해질을 포함하되, 이들 부재는 각각 필름 형태이다.

[0003] 전도성 기판은 전도성 필름으로 코팅된 비전도성 시트로부터 제조될 수 있다. 비전도성 기판은 예를 들면 유리로부터 제조될 수 있다. 이는 또한 가요성 ECD를 위해 비전도성 중합체, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트

(PET)로부터 제조될 수 있다. 전도성 필름은 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide: TCO)의 필름일 수 있다. TCO는 ITO, 또는 도핑된 아연 산화물(AZO, GZO, SZO), 또는 불소 도핑된 산화물(FTO)일 수 있다(WO2008/064878). 전도성 필름은 또한 전도성 중합체, 예를 들면 PDOT 등의 필름일 수 있다.

[0004] 전해질은 액체, 겔 또는 고체(중합체) 형태일 수 있다.

[0005] 작업 전극의 활물질은 유기 또는 무기 산화물, 또는 알킬렌 다이옥시티오펜(PDOT)으로부터 유도된 단량체로부터 얻은 중합체일 수 있다. 여러 활물질, 특히 중합체가 WO2008/064878에 개시되어 있다.

[0006] 상대 전극의 활물질은 프루시안 블루(Prussian Blue: PB) $LiFePO_4$, NiO_x, 전도성 중합체(예컨대, 폴리아닐린, 폴리티오펜 또는 폴리피롤) 또는 H_xIrO_2일 수 있다. 예를 들면, WO2009-098415를 참조한다.

[0007] A. J. 위드자자(Widjaja) 등은 문헌[Solar Energy Materials & Solar Cells, 92 (2008) 97-100]에서 ECD를 제조하는 방법을 교시하였고, 여기서 적어도 하나의 원소는 R2R 방법에 의해 제조된다. 그러나, 위드자자는 일반적인 방식으로 R2R의 사용을 교시하였고, 예시된 유일한 재료는 WO_3이고, ECD의 일부인 임의의 재료에 대해 당업자가 R2R 방법을 사용하는 것이 명확하지 않다고 결론지었다.

[0008] 선행 기술 방법은 우수한 성능을 갖는 ECD의 제조를 허용한다. 그러나, 이 방법은 일반적으로 대면적의 ECD의 연속 제조를 허용하지는 않는다.

[0009] 본 발명의 목표는 가능하게는 연속 방법에 의해 기계적으로 가요성인 대면적 투명 ECD를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 내용

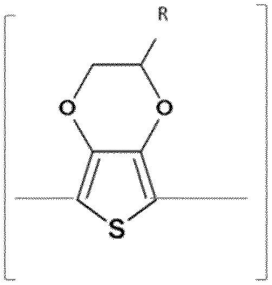
[0010] 본 발명은 가요성 투명 전기변색 장치(ECD)에 관한 것으로, 각각 가요성 필름인,

[0011] - 작업 전극 활물질을 지지하는 투명 전도성 기판을 포함하는 작업 전극;

[0012] - 상대 전극 활물질을 지지하는 투명 전도성 기판을 포함하는 상대 전극;

[0013] - 중합체 용매 중의 리튬염을 포함하는 고체 중합체 전해질(solid polymer electrolyte: SPE)의 구성성분을 포함하되,

[0014] - 상기 작업 전극 활물질은 하기 일반식 (I)의 반복 단위를 갖는 중합체이고,

[0015] 

[0016] 식 중, R은 $-CH_2OR'$이고, R'는 -H, -R", -(C=O)NH-R" 또는 -(C=O)-R"의 군으로부터 선택되며, R"는 알킬기 또는 알케닐기이고;

[0017] - 상기 상대 전극 활물질은 헥사사이아노메탈레이트 또는 전이 금속 산화물로부터 선택되며,

[0018] - 상기 전해질 필름은 가교결합된 중합체 및 리튬염을 포함하는 필름 재료이다.

[0019] 바람직한 실시양태에서, 작업 전극의 전도성 기판과 상대 전극의 전도성 기판은 동일하다.

[0020] 본 발명의 가요성 투명 전기변색 장치를 제조하는 방법은

[0021] - 작업 전극 필름을 제조하는 단계,

[0022] - 상대 전극 필름을 제조하는 단계,

[0023] - 중합체 전해질 필름을 제조하는 단계, 및

[0024] - 상기 전극 및 전해질을 어셈블링하는 단계를 포함한다.

[0025] 본 발명의 일 양태에서, 작업 전극을

[0026] - 가요성 투명 전도성 재료 필름으로 제조된 전도성 기판을 제공하는 단계;

[0027] - 3,4-알킬렌 다이옥시티오펜(XDOT) 단량체로부터 선택되는 1종 이상의 단량체(상기 단량체(들)은 용매 중에 용해됨)를 포함하는 액체 조성물을 제공하는 단계;

[0028] - 상기 기판 위에 상기 액체 조성물을 코팅하는 단계;

[0029] - 코팅된 조성물을 처리하여 XDOT 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조한다.

[0030] 다른 양태에서, 상대 전극 필름을

[0031] - 활성 상대 전극 나노입자의 안정한 현탁액을 포함하는 상대 전극 조성물을 제조하는 단계;

[0032] - 상기 전도성 기판의 표면에 상기 상대 전극 조성물을 코팅하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조한다.

[0033] 가교결합성 중합체(이하 "프리중합체"라 칭함), 리튬염, 임의로 프리중합체가 고체 형태인 경우 용매를 포함하는 액체 전해질 조성물로부터 중합체 전해질 필름을 제조한다.

[0034] 바람직한 실시양태에서, 전극 중 1개의 활물질 표면 위에 액체 전해질 조성물을 코팅하여 반전지를 형성하고, 얻은 액체 필름을 가교결합 처리되게 하여 액체 전해질 조성물로부터 전해질 필름을 제조한다. 반전지를 제2 전극 필름으로 어셈블링하여 ECD를 형성한다. 반전지 및 제2 전극 필름을 어셈블링하기 전에 또는 반전지 및 제2 전극 필름을 어셈블링한 후에 가교결합 처리를 수행할 수 있다.

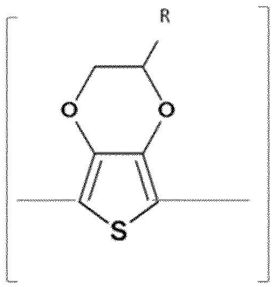
[0035] 전극 중 하나의 활물질 표면에 액체 전해질 조성물을 코팅하는 것 및/또는 반전지 및 제2 전극 필름을 어셈블링하는 것을 바람직하게는 연속 방식으로 수행한다. 본 발명은 반연속으로 또는 연속 방법으로 표면이 넓은 가요성 필름 형태의 투명 전기변색 장치의 제조를 가능하게 하는 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명의 가요성 투명 전기변색 장치(ECD)는 작업 전극 활물질을 지지하는 투명 전도성 기판을 포함하는 작업 전극 필름; 상대 전극 활물질을 지지하는 투명 전도성 기판을 포함하는 상대 전극 필름; 및 중합체 용매 중의 리튬염을 포함하는 고체 중합체 전해질(SPE) 필름을 포함하고, 각각의 필름은 투명하고 가요성이며;

[0037] 여기서:

[0038] - 상기 작업 전극 활물질은 하기 일반식 (I)의 반복 단위를 갖는 중합체이고,



[0039]

[0040] 식 중, R은 $-CH_2OR'$이고, R'는 -H, -R", -(C=O)NH-R" 또는 -(C=O)-R"의 군으로부터 선택되며, R"는 알킬기 또는 알케닐기이고;

[0041] - 상대 전극 활물질은 헥사사이아노메탈레이트 또는 전이 금속이며;

[0042] - 상기 전해질 필름은 가교결합된 중합체 및 리튬염을 포함하는 필름 재료이다.

[0043] 전해질 필름은 두께가 1 내지 100㎛, 바람직하게는 25 내지 50㎛인 투명 가요성 필름이고, 가교결합된 중합체 및 리튬염을 포함하는 재료로부터 제조된다. 전해질 재료는 또한 이온성 액체, 가소화제 또는 둘 다를 포함할

수 있다.

[0044] 가교결합된 중합체는 바람직하게는 공유 결합에 의해 결합된 폴리에터 단편을 갖는 중합체이다. 폴리에터 단편은 바람직하게는 $-O-CH_2CHR^s-$의 반복 단위를 포함하고, R^s는 H 또는 CH_3 및 CH_2CH_3으로부터 선택되는 측기이다. 연결기는 바람직하게는 n-뷰틸렌기, 다중분지 에터기 또는 뷰틸렌 다이에스터기이다.

[0045] 바람직한 실시양태에서, 전해질 재료는 이온성 액체를 포함한다. 이온성 액체는 전해질 필름의 표면의 습윤성을 개선하고 전해질 필름의 수축을 방지한다. "이온성 액체"는 이것이 사용되는 온도에서 액체인 염을 의미한다. 이온성 액체의 통상적인 예는 에틸-메틸-이미다졸륨, 뷰틸-메틸-이미다졸륨, N-메틸-N-프로필-피롤리디늄, N-메틸-N-뷰틸-피롤리디늄, 메틸-프로필-피페리디늄, 뷰틸 피리디늄, (2-메톡시-에틸)-트라이에틸-암모늄 및 헥실-트라이메틸 암모늄을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있는 유기 양이온을 갖는 염이다. 염의 음이온은 BF_4^-, $CF_3SO_3^-$, 바이스(트라이플루오로메틸설포닐) 이미드[$TFSI^-$], 플루오로메틸설포닐) 이미드[FSI^-], $C(CN)_3^-$ 및 $N(CN)_2^-$를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 바이스(트라이플루오로메탄설포닐) 이미드(EMI TFSI라 칭함), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 바이스(플루오로설포닐) 이미드(EMI FSI라 칭함), N-메틸-N-프로필피롤리디늄 바이스(트라이플루오로-메탄-설포닐) 이미드(PY13 TFSI) 및 N-메틸-N-프로필피롤리디늄 바이스(플루오로설포닐) 이미드(PY13 FSI)이다.

[0046] 리튬염으로부터 바람직하게 선택되는 리튬염은 화학식 LiX의 염이고, X는 ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, $CF_3SO_3^-$, $TFSI^-$, FSI^-, $C(CN)_3^-$ 또는 $N(CN)_2^-$이다.

[0047] 전해질 재료는 예를 들면 고비점 용매로부터 선택되는 가소화제를 또한 포함할 수 있다. 예로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 비닐 카보네이트, γ-뷰티로락톤 및 n-메틸 피롤리돈을 들 수 있다. 이온성 액체는 또한 가소화제로서 작용할 수 있다.

[0048] 본 발명의 ECD의 전해질 재료는 바람직하게는 하기 조성(중량%)을 갖는다:

[0049] 가교결합 중합체 10 내지 90

[0050] 리튬염 10 내지 50

[0051] 이온성 액체 0 내지 90

[0052] 가소화제 0 내지 90

[0053] 전극 재료에 대한 더 바람직한 조성(중량%)은 다음과 같다:

[0054] 가교결합 중합체 70 내지 85

[0055] 리튬염 15 내지 30

[0056] 이온성 액체 0 내지 2

[0057] 가소화제 0 내지 5

[0058] 각각의 작업 전극 및 상대 전극은 전극 재료의 코팅 필름을 갖는 가요성 전도성 기판 필름을 포함한다. 상기 전도성 기판 필름은 전극 둘 다에서 동일한 조성일 수 있거나 상이한 조성일 수 있다. 각각의 전도성 기판 필름의 두께는 75㎛ 내지 175㎛일 수 있다.

[0059] 전도성 기판은

[0060] 투명 전도성 중합체, 또는

[0061] 투명 산화물 코팅 또는 금속 코팅일 수 있는 투명 전도성 코팅을 갖는 비전도성 중합체 필름, 또는

[0062] 금속 그리드, 또는

[0063] 이들의 조합으로 이루어진 가요성 투명 필름으로 제조된다.

[0064] 투명 전도성 코팅은 바람직하게는 주석 도핑된 인듐 산화물(ITO라 칭함), As 도핑된 아연 산화물(AZO라 칭함),

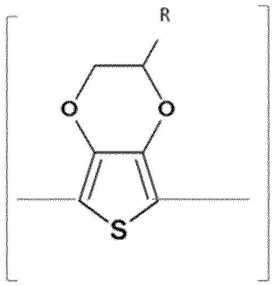
Ga 도핑된 아연 산화물(GZO라 칭함), Sn 도핑된 아연 산화물(TZO라 칭함), Si 도핑된 아연 산화물(SZO), 또는 불소 도핑된 주석 산화물(FTO라 칭함)로부터 선택되는 투명 전도성 산화물(TCO)의 필름이다.

[0065] 전도성 기판의 투명 비전도성 중합체 부분은 폴리에스터, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리아크릴레이트, 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 방향족 또는 지방족 폴리카보네이트, 또는 폴리이미드로부터 선택될 수 있다. PET가 바람직하다.

[0066] 전도성 기판을 형성하는 투명 전도성 중합체는 폴리(XDOT)로부터 선택될 수 있고, XDOT는 임의로 알킬렌기의 탄소에 치환기를 갖는 3,4-알킬렌 다이옥시티오펜 단량체이다. 바람직한 단량체는 알킬렌기가 에틸렌기 또는 프로필렌기인 것이다.

[0067] 시트 저항이 낮은 기판 필름을 사용하는 것이 유리하다. 높은 값의 시트 저항은 ECD의 느린 반응을 의미한다. 예를 들면, 0.1㎡ 미만의 기판 표면의 경우, 시트 저항은 60Ω/sq 이하일 수 있다 더 큰 표면의 경우, 시트 저항의 상한은 더 낮아야 한다. 당업자가 기판의 표면에 따른 시트 저항 상한값을 결정할 수 있다. 상업적으로 구입 가능한 기판 필름을 사용할 수 있다.

[0068] 작업 전극 활물질 필름의 두께는 100㎚ 내지 500㎚일 수 있다. 작업 전극에서의 활물질은 하기 일반식 (I)의 반복 단위를 갖는 중합체 P(XDOT)이다:

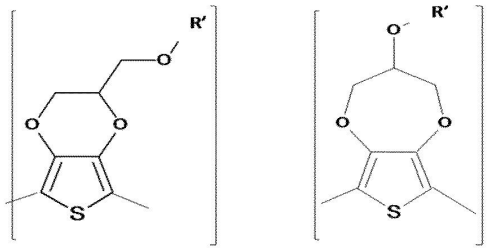


[0069]

[0070] 식 중, R은 $-CH_2OR'$이고, R'는 -H, -R", -(C=O)NH-R" 또는 -(C=O)-R"의 기로부터 선택되며, R"는 바람직하게는 1개 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 알케닐기이다. 말단 비닐기를 갖는 알케닐기가 바람직하다.

[0071] R이 $-CH_2OR'$이고 R'이 알케닐기일 때, 중합체는 이성체 EDOT/ProDOT 단위를 갖는다. EDOT 단위는 -O-에틸렌-O-기를 갖고, ProDOT 단위는 -O-프로필렌-O-기를 갖는다.

EDOT-CH_2OR' ProDOT-OR'



[0072]

[0073] 이성체 단위를 갖는 중합체의 바람직한 예는 R'이 $-(CH_2)_n-CH=CH_2$이고, $1 \leq n \leq 14$인 화학식 (I)에 상응한다. R'이 $-CH_2-CH=CH_2$ 또는 $-(CH_2)_4-CH=CH_2$인 단량체가 특히 바람직하다. EDOT/ProDOT 비가 바람직하게는 70:30 초과이다. 약 95:5의 비가 R이 $-CH_2OR'$이고, R'이 $-(CH_2)_4-CH=CH_2$ 기인 단량체 (I)에 특히 바람직하다.

[0074] R이 -H 또는 $-CH_2OR'$ 기가 아니고, R'이 알케닐기인 화학식 (I)의 단위는 이성체 단위를 갖지 않는 중합체를 제공한다. 이러한 R' 기의 예로는 $-(CH_2)_5-CH_3$, $-(C=O)NH-CH_2-CH=CH_2$, $-(C=O)NH-(CH_2)_2-CH=CH_2$ 및 $-(C=O)(CH_2)_8-CH=CH_2$를 들 수 있다.

[0075] 본 발명에 따른 작업 전극은 통상적으로 $LiClO_4$/폴리카보네이트 전해질 중에 1 내지 10mC/㎠ 범위의 가역적 전

하 용량을 갖는다.

[0076] 상대 전극은 활물질의 필름으로 코팅된 투명 전도성 기판을 포함한다. 상대 전극 활물질 필름의 두께는 100㎚ 내지 500㎚로 변할 수 있다.

[0077] 상대 전극에서 활물질은 다양한 금속의 헥사사이아노메탈레이트[바람직하게는 Fe^{II}/Fe^{III} 헥사사이아노퍼레이트(일반적으로 프루시안 블루로 공지됨) 또는 In 헥사사이아노메탈레이트], 또는 전이 금속 산화물(예를 들면, V_2O_5, NiO_x $LiFePO_4$, H_xIrO_2, $Li_4Ti_5O_{12}$ 또는 TiO_2)로부터 선택된다. 바람직한 방식에서, 활물질은 프루시안 블루, 더 바람직하게는 나노입자 형태의 재료이다. 나노입자는 평균 1차 입자 크기가 1 내지 100㎚, 바람직하게는 10 내지 50㎚이다.

[0078] 전기변색 장치는 두께가 170㎛ 내지 400㎛일 수 있다. TCO 코팅을 갖는 비전도성 중합체 필름으로 제조된 전도성 기판 필름은 두께가 75㎛ 내지 175㎛일 수 있다. 활성 전극 재료 필름은 두께가 100㎚ 내지 500㎚일 수 있다. 전해질 필름은 두께가 1㎛ 내지 100㎛, 바람직하게는 25㎛ 내지 50㎛일 수 있다. 필요한 용도 및 기계적 특성을 고려하여 장치의 두께를 조정한다. 최저 장치 두께는 여러 용도에 유리할 수 있는 매우 연질의 종이 같은 장치를 생성시킨다. 더구나, 더 얇은 전도성 기판 필름은 더 높은 투명도를 의미한다. 더 두꺼운 필름은 더 높은 기계적 안정성을 갖는다. 125μ(전도성 기판)/0.1μ(활성 전극 재료)/50μ(전해질)/0.1μ(활성 전극 재료)/125μ(기판) 조합은 우수한 기계적 안정성 및 낮은 단락 경향을 나타내므로 바람직하다.

[0079] 본 발명의 전기변색 장치의 이점은 선행 기술의 가요성 전기변색 장치와 비교하여 이의 더 큰 표면이다. 예를 들면, 전기변색 장치는 원하는 크기로 절단될 수 있고, 폭이 300㎜ 이상이고, 길이가 150m 이상인 다층 필름 형태일 수 있다.

[0080] 작업 전극의 제조 방법은

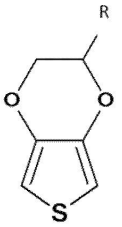
[0081] - 가요성 투명 전도성 재료 필름으로 제조된 전도성 기판을 제공하는 단계;

[0082] - 하기 화학식 (II)의 단량체로부터 선택되는 1종 이상의 단량체(상기 단량체(들)는 용매 중에 용해됨))를 포함하는 액체 조성물을 제공하는 단계;

[0083] - 전도성 기판 위에 상기 액체 조성물을 코팅하는 단계;

[0084] - 코팅된 조성물을 처리하여 단량체를 중합시키는 단계를 포함한다.

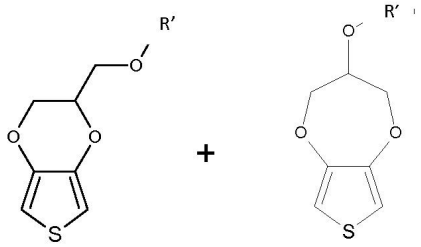
[0085] 상기 단량체 II는 하기 화학식을 갖는다:

[0086] 

[0087] 식 중, R은 $-CH_2OR'$이고, R'는 -H, -R", -(C=O)NH-R" 또는 -(C=O)-R"의 기로부터 선택되며, R"는 바람직하게는 1개 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 알케닐기이다. 말단 비닐기를 갖는 알케닐기가 바람직하다.

[0088] R이 $-CH_2OR'$이고, R'이 알케닐기인 단량체 (II)는 이성체 혼합물 EDOT/ProDOT이다. EDOT 이성체는 -O-에틸렌-O-기를 갖고, ProDOT 단위는 -O-프로필렌-O-기를 갖는다.

EDOT-CH_2OR' ProDOT-OR'



[0089]

[0090] 단량체의 이성체 혼합물인 단량체의 바람직한 예는 R'이 $-(CH_2)_n-CH=CH_2$이고, $1 \leq n \leq 14$인 화학식 (II)에 상응한다. R'이 $-CH_2-CH=CH_2$ 또는 $-(CH_2)_4-CH=CH_2$인 단량체가 특히 바람직하다. EDOT/ProDOT 비가 바람직하게는 70:30 초과이다. R이 -H이거나, R이 $-CH_2OR'$이고, R'이 $-(CH_2)_4-CH=CH_2$ 기인 단량체 (II)의 경우 약 95:5의 비가 특히 바람직하다.

[0091] 순수한 단량체로서 이용 가능한 XDOT 단량체는 R이 $-CH_2OR'$ 기와 다르고, R'이 알케닐기인 화학식 (II)를 갖는다. 순수한 XDOT 단량체를 제공하는 R' 기의 예는 $-(CH_2)_5-CH_3$, $-(C=O)NH-CH_2-CH=CH_2$, $-(C=O)NH-(CH_2)_2-CH=CH_2$ 및 $-(C=O)(CH_2)_8-CH=CH_2$이다.

[0092] 측쇄가 없는 PEDOT는 가시광선 스펙트럼의 낮은 에너지 부분, 즉 550 내지 700㎚ 이상에서 비교적 강한 흡광을 나타낸다. 이는 이 재료의 널리 공지된 스카이 블루 색상을 발생시키는 중합체의 산화(도핑) 상태의 소위 바이폴라론(bipolaron) 흡광이다. 상기 언급된 측쇄 변형 단량체로부터 얻은 중합체는 이 스펙트럼 범위에서 다소 편평한 흡광을 나타낸다. 이는 이상적으로는 완전 무색으로 산화된 중합체의 색상의 감소 또는 소거를 발생시킨다. 무색은 스마트 밝기조정 윈도우(smart dimmable window)와 같은 많은 기술적 용도에 필요한 선행조건이다.

[0093] 본 발명의 일 양태에서, 단량체(들)를 조정제 기제(moderator base), 산화제, 접착 프로모터 및 용매로서 유용한 1종 이상의 추가의 성분과 혼합하여 작업 전극을 제조하기 위해 사용되는 액체 조성물을 제조한다.

[0094] 조정제 기제의 첨가는 단량체 (II)의 중합 반응의 동역학을 조절하도록 의도된다. 조정제의 사용 없이는, 반응이 너무 빨리 진행하여 투명한 균일한 필름이 증착될 수 없다. 조정제 기제는 바람직하게는 지방족 아민 또는 지방족 아민의 혼합물이다. 조정제 기제는 예를 들면 n-프로필아민, 3-아미노프로필트라이에톡시실란 또는 아미노에틸-아미노-프로필-트라이메톡시실란일 수 있다.

[0095] 접착 프로모터는 바람직하게는 유기 기능성 실란이다. 접착 프로모터는 예를 들면 3-아미노프로필트라이에톡시실란, 아미노에틸-아미노-프로필-트라이메톡시실란, 3-머캅토프로필트라이메톡시실란 및 3-글라이시딜옥시프로필 트라이메톡시 실란일 수 있다.

[0096] 아미노 실란이 조정제 기제 및 접착 프로모터 둘 다로서 사용될 수 있다는 것에 유의한다.

[0097] 산화제는 단량체 (I)의 산화 중합을 촉진하도록 의도된다. 이는 예를 들면 철 토실레이트일 수 있다.

[0098] 용매는 예를 들면 지방족 알콜 또는 글라이콜일 수 있다.

[0099] 일 실시양태에서, 출발 생성물을 -10℃ 내지 -0℃ 범위, 더 바람직하게는 -30℃ 내지 -10℃ 범위의 온도에서 예비 냉각시키고, 가사시간이 적어도 1일인 콜로이드 용액 형태의 작업 전극 조성물을 제공하기 위해 혼합물을 이 온도에서 유지시킨다.

[0100] 단량체(II)를 열 처리에 의해 중합한다. 산화 중합을 제공하는 산화제의 존재 하의 중합이 바람직하다.

[0101] 작업 전극을 제조하는 방법은 예비 단계를 포함할 수 있고, 이 단계에서 XDOT 단량체를 포함하는 액체 조성물을 상기 기판 필름에 코팅하기 전에 코로나 처리 또는 다른 플라스마 처리에 의해 기판 필름을 활성화한다. 예를 들면, 아르코텍 코로나(Arcotec Corona) 장비, 모델 CG06을 사용하여 코로나 처리를 수행할 수 있다.

[0102] 본 발명의 일 양태에서, 롤 대 롤 장치에 의해 슬롯 다이 캐스팅 장치 하에 연속하여 이동하는 전도성 기판 필름에 상기 조성물을 슬롯 다이 캐스팅하는 것을 포함하는 연속 방법에 의해 작업 전극 필름을 제조하기 위해 사

용되는 액체 조성물을 전도성 기판 필름에 코팅한다.

[0103] 제조 시스템의 일례가 도식적으로 도 1에 표시되어 있고, 여기서 (1)은 코팅하고자 하는 전도성 기판 필름을 지지하는 제1 롤이고, (2)는 코팅된 필름(작업 전극 필름)을 지지하는 제2 롤이며, (3)은 코로나 처리 구역이고, (4)는 가이드 롤러이며, (5)는 슬롯 다이 어플리케이터이고, (6)은 정온기이며, (7)은 인시츄 중합 구역이고, (8)은 열 처리 장치이며, (9)는 이완 구역이고, (10)은 가이드 롤러이다.

[0104] 시스템을 통해 구동되는 롤(1)로부터 기판 필름을 권출하고 롤(2)에 권취할 때, 활성화되고 롤(4)에 의해 정온기(6)와 관련되는 (액체 작업 전극 조성물을 포함하는) 슬롯 다이 어플리케이터(5)까지 가이드되는 장치(3)에 의해 기판 필름은 코로나 처리된다. 이후, 슬롯 다이 어플리케이터에 의해 코팅된 필름은 습식 필름이 중합하기 시작하는 인시츄 중합 구역(7)을 통해 구동되고, 이후 산화 중합이 완료되는 (관형 오븐일 수 있는) 열 장치(8)를 통해 구동되고, 이후 이것이 실온으로 이완/냉각되는 이완 구역(9)을 통해 구동된다. 마지막으로, 처리된 기판은 롤(10)에 의해 이것이 권취되는 마지막 롤(2) 위로 구동된다.

[0105] 코팅 용액 도포 단계 및 인시츄 중합 단계 둘 다에서 25 내지 40%rH로 습도 수준을 조정하였다. 35 초과 내지 40%rH의 습도 수준에서, 인시츄 중합 동안 물이 응축할 수 있어서, 필름이 혼탁해지고 필름 균일성이 나쁘다. 25%rH 미만의 습도 수준은 접착 프로모터를 불충분하게 가수분해시킬 수 있다.

[0106] 시스템을 통한 기판 필름의 전달 용적 및 속도를 조정하여 습식 필름 두께를 원하는 값으로 조정할 수 있다. 슬롯 다이의 마스크 폭(예를 들면, 10㎛ 내지 20㎛)의 선택 및/또는 펌프에 의해 전달 용적을 조정할 수 있다. 속도는 0.67m/분 내지 2m/분일 수 있다.

[0107] 이완 단계 후 얻은 코팅된 필름은 일반적으로 중합 반응으로부터의 부산물 및 잔류 단량체를 포함한다. 코팅된 필름은 또한 과량의 산화제 및 이의 부산물(예를 들면, 산화제로서 철 토실레이트를 사용하는 경우 톨루엔 설폰산)을 포함할 수 있다. 완전 전기변색 장치를 어셈블링하기 위해 작업 전극을 사용하기 전에 이 원치않는 모든 산물을 제거해야 한다. 원하는 크기로 절단된 시편에서 배취(batch) 공정으로 또는 대안적으로 임의로 스프레이 노즐을 포함하는 연속 세정 욕쪽으로 필름을 진전시키는 롤 대 롤 기계를 사용하는 연속 공정으로 추가의 단계를 수행할 수 있다. 세정 욕에 물 및 지방족 알콜을 사용할 수 있지만, 에탄올 및 n-뷰탄올이 가장 바람직하다. 내구성있게 접착하고 기계적으로 안정한 중합체 필름의 형성(성숙 공정)을 보장하기 위해 코팅된 필름의 제조 단계 및 추가의 세척/세정/분사 단계는 적어도 1주 간격이어야 한다. 너무 빨리 세정을 수행하는 경우, 필름은 세정 용액과 접촉될 때 일부 또는 전부 탈라미네이트될 수 있다.

[0108] 가시광선 영역(적어도 360 내지 800㎚)에서 투명한 3개의 전극이 구비된 광학 전지를 사용하여 광학 흡광 분광법에 의해 중합체 PXDOT의 광학 특성(흡광도(A) 또는 투과율(T))을 측정할 수 있다. 이 전지에서의 작업 전극은 규명될 작업 전극 필름이다. 기준 전극은 5mM 페로센(Fc) 용액 중에 보정된 귀금속(Ag, Pt, Au), 또는 AgCl 코팅 Ag 와이어로 제조된다. 상대 전극은 귀금속(Pt, Au) 플래그(flag), 메쉬, 게이즈(gaze) 또는 와이어로 제조된다. 적합한 전해질(예를 들면, 탄산프로필렌 중의 1M $LiPF_6$)로 전지를 충전한다. 조절 분위기($[O_2]$<10ppm) 하의 글러브 박스에 전지를 밀봉하였다. Fc/Fc^+에 대해 +1.1V를 가하여 작업 전극 필름이 완전 산화 상태가 되게 한다. 광학 흡수 분광법에 의해 A 및 T 특성 중 하나를 결정할 때, $A = \log_{10}T^{-1}$의 관계식에 의해 다른 특성을 계산한다.

[0109] 하기 기재된 바대로 예비 컨디셔닝 처리하기 전에 바람직하게는 작업 전극 필름의 광학 규명을 수행한다.

[0110] 어셈블링된 장치에서 완전 콘트라스트 및 안정성을 성취하기 위해 예비 컨디셔닝, 즉 작업 전극 필름의 환원이 필요하다. 배취 방법 또는 인라인(in-line) 방법을 통해 수행될 수 있는 전기화학 배취 방법 또는 화학 환원을 통해 예비 컨디셔닝을 수행한다. 아민 화합물을 환원제로서 사용하여 작업 전극의 화학 예비 컨디셔닝을 수행할 수 있다. 예는 수초 내에 작업 전극 재료를 환원시키는 에틸렌 다이아민이다.

[0111] 건조 분위기, 즉 건조실에서 전기화학 예비 컨디셔닝 방법은 수행되어야 한다 코팅된 면을 위로 향하게 하여 접착 테이프에 의해 유리판에 세정 단계 후 얻은 작업 전극 시트를 부착한다. 이후, 적합한 치수의 3개의 전극 또는 2개의 전극의 전기화학 전지 내에 유리판을 조심스럽게 위치시킨다.

[0112] 예비 컨디셔닝 전기화학 전지에서의 전해질은 액체 용매 중의 염 용액일 수 있다. 염은 유기 양이온 또는 알칼리 금속 양이온 및 예를 들면 퍼클로레이트, 헥사플루오로인산염, 테트라플루오로보레이트, 또는 바이스(트라이플루오로메탄)설폰이미드 음이온으로부터 선택될 수 있는 음이온을 갖는다. 유기 양이온은 예를 들면 테트라뷰

틸암모늄 또는 테트라에틸암모늄으로부터 선택될 수 있다. 알칼리 금속 양이온은 바람직하게는 리튬 양이온이다. 액체 용매는 바람직하게는 무수 프로필렌 카보네이트, 아세토나이트릴, 또는 에틸렌 카보네이트/다이메틸 카보네이트의 혼합물로부터 선택되는 비양자성 극성 유기 액체이다.

[0113] 예비 컨디셔닝 전기화학 전지에서의 상대 전극은 귀금속(Au, Pt) 또는 탄소계(탄소 천, 흑연 또는 유리질 탄소) 플래그, 메쉬 또는 호일로부터 형성될 수 있다. 상대 전극은 또한 리튬 스트립 또는 리튬 호일로부터 형성될 수 있다.

[0114] 예비 컨디셔닝 전기화학 전지에서의 기준 전극은 귀금속(Au, Pt) 와이어 또는 스트립, 은 또는 Ag/AgCl 와이어 또는 스트립, 또는 리튬 와이어 또는 스트립으로부터 제조될 수 있다. 더구나, 기준 전극으로서 Ag/Ag^+ 기준 전극(Ag^+ 이온의 존재 하의 Ag 와이어)을 사용할 수 있다.

[0115] 포텐시오스타트(potentiostat)를 사용하여, Li^+/Li 기준 전극에 대해 2.6 내지 4.0V의 전위를 스캐닝하여 여러 동전위 사이클(스캔 속도 20mV/s)을 수행한다. 마지막 단계로서, Li^+/Li에 대해 2.5V의 전위를 가하여 작업 전극이 이의 환원 상태가 되게 한다. 상기 전위를 가한 130초의 기간 후 또는 전류 밀도가 $3x10^{-4}$ mA/㎠보다 낮은 시점에 이 마지막 상태를 성취할 수 있다. 이후, 환원된 작업 전극 필름을 조심스럽게 제거하고, 에탄올로 세정하고, 가압 공기로 건조시킨다. 매번 새로운 에탄올 욕을 사용하여 세정/건조 단계를 2회 수행한다.

[0116] 작업 전극 필름을 용매 중의 환원제의 용액과 접촉시켜 화학 예비 컨디셔닝 방법을 수행할 수 있다. 환원제는 바람직하게는 아민, 예를 들면 에틸렌다이아민, 트라이에탄올아민 또는 트라이메틸아민이다. 용매는 예를 들면 알킬 알콜, 바람직하게는 에탄올이다. 용액 내의 환원제 농도는 바람직하게는 0.1% 내지 5%이다. 전도성 중합체 필름은 몇초 내에 용액에 의해 환원되어, 공기 안정한 청색 내지 보라색 상태로 변한다. 이후, 시트를 조심스럽게 제거하고, 건조시키고, 몇회 세정한다. 가압 공기로 건조를 수행할 수 있고, 에탄올 욕 중에 세정을 수행할 수 있다. 환원 반응의 높은 동역학의 견지에서, 배취 방법으로 또는 인라인 방법으로 화학 예비 컨디셔닝 방법을 수행할 수 있다. 어셈블리까지 건조한 무진 분위기에서 예비 컨디셔닝된 작업 전극 시트를 저장한다.

[0117] 본 발명의 전기변색 장치에 대한 상대 전극을

[0118] - 가요성 투명 전도성 재료 필름으로 제조된 기판을 제공하는 단계;

[0119] - 상대 전극 활물질을 포함하는 상대 전극 조성물을 제공하는 단계; 및

[0120] - 상기 기판에 상기 조성물을 코팅하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0121] 상대 전극을 제조하는 방법은 예비 단계를 포함할 수 있고, 이 단계에서 액체 상대 전극 조성물을 상기 기판 필름에 코팅하기 전에 코로나 처리 또는 다른 플라스마 처리에 의해 기판 필름을 활성화한다. 활성화 단계는 작업 전극과 관련하여 상기 기재된 것과 유사하다.

[0122] 상대 전극에서 활물질은 다양한 금속의 헥사사이아노메탈레이트[바람직하게는 Fe^{II}/Fe^{III} 헥사사이아노퍼레이트(일반적으로 프루시안 블루로 공지됨) 또는 In 헥사사이아노메탈레이트] 또는 이의 전구체, 또는 전이 금속 산화물(예를 들면, V_2O_5, NiO_x $LiFePO_4$, H_xIrO_2, $Li_4Ti_5O_{12}$ 또는 TiO_2)로부터 선택된다. 바람직한 방식에서, 활물질은 프루시안 블루, 더 바람직하게는 나노입자 형태의 재료이다.

[0123] 제1 실시양태에서, PB 전구체를 포함하는 상대 전극 조성물을 음의 정전류 밀도 하에 전착에 의해 기판에 코팅한다. PB 상대 전극 조성물은 바람직하게는 PB 농도가 0.05 내지 0.5M이다. Fe^{III} 염의 용액 및 페리사이아나이드 전구체를 포함하는 용액을 혼합하여 이 조성물을 제조할 수 있다. Fe^{III} 염은 예를 들면 Fe^{III} 클로라이드, Fe^{III} 니트레이트 또는 Fe^{III} 설페이트로부터 제조될 수 있다. 임의로, 조성물의 특성(안정성, 전도도)을 미세하게 조정하기 위해 예를 들면 광산 또는 지지 전해질(바람직하게는 나트륨염 또는 칼륨염)과 같은 여러 첨가제를 첨가할 수 있다. 반자동 배취 방법으로서 전착을 유리하게 수행할 수 있다.

[0124] 반자동 배취 방법은 높은 샘플 처리량을 허용하여, 적은 기간 내에 대략 30x40㎠의 크기까지 많은 특별히 설계된 전극이 제조되게 한다.

[0125] 제2 실시양태에서, 무전해 방법에 의해 PB를 증착한다. 무전해 방법에서, 전도성 기판에 도포된 상대 전극 조성물은 바람직하게는 물, 메탄올, 에탄올, 이들의 혼합물 또는 톨루엔과 같은 액체 지지체 중의 프루시안 블루 나

노입자의 안정한 현탁액이다. Fe^{3+} 염 및 $Fe^{II}(CN)_6]_4^-$ 또는 Fe^{2+} 염 및 $[Fe^{III}(CN)_6]_3^-$의 수성 혼합물로부터 프루시안 블루 나노입자를 제조하는 방법이 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 예를 들면, 문헌[*M. Kurihara et al.*[Nanotechnology, 2007, 18, 345609] 및 WO2006/087950 A1을 참조할 수 있다.

[0126] PB 상대 전극을 제조하는 무전해 방법을 연속하여 수행할 수 있다. 계속해서 롤 대 롤 코팅되는 나노-PB 상대 전극을 사용하는 것은 전착된 PB 전극과 비교하여 훨신 반응 시간이 적다. 이는 나노미립자 필름의 더 높은 내면/다공도에 기여한다.

[0127] 연속 제조 시스템의 일례가 도식적으로 도 2에 표시되어 있고, 여기서 (1)은 코팅하고자 하는 전도성 기판 필름을 지지하는 제1 롤이고, (2)는 코팅된 필름(상대 전극 필름)을 지지하는 제2 롤이며, (3)은 코로나 처리 구역이고, (4)는 가이드 롤러이며, (5)는 슬롯 다이 어플리케이터이고, (6)은 정온기이며, (8)은 열 처리 장치이고, (9)는 이완 구역이며, (10)은 가이드 롤러이다. 이완 구역은 임의사항이다.

[0128] 시스템을 통해 구동되는 롤(1)로부터 기판 필름을 권출하고 롤(2)에 권취할 때, 활성화되고 롤(4)에 의해 정온기(6)와 관련되는 (액체 상대 전극 조성물을 포함하는) 슬롯 다이 어플리케이터(5)까지 가이드되는 장치(3)에 의해 기판 필름은 코로나 처리된다. 슬롯 다이 어플리케이터에 의해 코팅된 필름은 바람직하게는 100 내지 150 ℃ 범위의 온도에서 열 처리되는 (관형 오븐일 수 있는) 열 장치(8)를 통해 구동되고, 이후 이것이 실온으로 이완/냉각되는 이완 구역(9)을 통해 구동된다. 마지막으로, 처리된 기판은 롤(10)에 의해 이것이 권취되는 마지막 롤(2) 위로 구동된다.

[0129] 대안적인 실시양태에서, PB 조성물은 콤마 바(comma bar), 나이프 시스템 또는 그라비어 인쇄에 의해 도포된다.

[0130] 전해질 필름을

[0131] - 리튬염, 가교결합성 용매화 프리중합체를 포함하는 액체 전해질 조성물을 제조하는 단계;

[0132] - 기판 필름의 표면에 상기 전해질 조성물을 코팅하는 단계;

[0133] - 상기 코팅된 기판 필름을 가교결합 처리하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조한다.

[0134] 액체 전해질 조성물은 이온성 액체를 임의로 포함할 수 있다.

[0135] 기판 필름은 전해질 필름이 위에 형성되고 건조 및 가교결합 후 기판 필름이 박리되어 전극과 어셈블링되는 자립(free standing) 필름이 얻어지는 중합체 필름일 수 있다. 기판 필름에 대한 중합체의 예는 폴리프로필렌이다.

[0136] 바람직한 방식에서, 전해질 조성물이 위에 코팅된 기판 필름은 전극의 활물질 코팅이어서 반전지를 형성한다. 이러한 방식은 전해질 필름의 취급을 피하므로 유리하다.

[0137] 컴마 바 방법, 독터 블레이드 방법 또는 슬롯 다이 캐스팅과 같은 다양한 방법에 의해 전해질 조성물을 기판 필름에 연속하여 코팅할 수 있다. 슬롯 다이 캐스팅이 바람직하다. 기판 필름이 롤 대 롤 장치에 의해 구동되고 전해질 액체 조성물이 슬롯 다이 캐스팅에 의해 도포되는 인라인 방법이 특히 바람직하다.

[0138] 전해질 조성물의 제조에 사용되는 가교결합성 프리중합체는 바람직하게는 측기에 가교결합성 말단기를 갖는 선형 폴리에터 또는 가교결합성 말단기를 갖는 분지형 폴리에터이다. 선형 폴리에터 또는 분지형 폴리에터의 분지를 형성하는 폴리에터는 바람직하게는 $-O-CH_2CHR^5-$의 반복 단위로 제조되고, R^5는 H이거나, R^5는 CH_3, CH_2CH_3 및 가교결합성 기로부터 선택된다. 가교결합성 기는 바람직하게는 비닐기, 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트 기이다. R^5 기의 적어도 일부는 가교결합성 기이다.

[0139] 가교결합된 중합체의 분자량은 일반적으로 2500 초과, 바람직하게는 $2500-10^7$ 범위이다.

[0140] 프리중합체가 고체 프리중합체인 경우, 저비점 용매 중에 고체 프리중합체를 용해시켜 기판에 코팅하고자 하는 액체 전해질 조성물을 제조하고, 전해질 필름의 제조 방법은 추가의 건조 단계를 포함하며, 가교결합 처리 전에 이 건조 단계를 수행한다. 용매는 용매로서 종래 사용된 임의의 저비점 유기 액체일 수 있고, 용매 중에 가교결합성 중합체를 용해시킬 수 있다. 용매의 예는 아세토나이트릴 및 톨루엔이다.

[0141] 일 실시양태에서, 프리중합체는 4개 분지의 폴리에터이고, 각각의 분지는 산화에틸렌/산화프로필렌 공중합체이고, 적어도 2개의 분지는 가교결합을 허용하는 말단기(바람직하게는 아크릴레이트기)를 갖는다.

[0142] 다른 실시양태에서, 프리중합체는 비닐 측기를 갖는 산화에틸렌/산화뷰틸렌 공중합체이고, 상기 공중합체는 분자량이 약 100,000인 고체이다.

[0143] UV 조사, 열 처리 또는 전자 빔에 의해 프리중합체의 가교결합을 수행할 수 있다. UV 조사 또는 열 처리에 의해 가교결합을 수행하는 경우, 액체 전해질 조성물은 또한 열 개시제 또는 UV 개시제를 포함한다. 개시제는 케톤, 퍼옥사이드, 퍼설페이트 또는 아조 화합물, 또는 상이한 개시제의 조합일 수 있다. 상업적으로 구입 가능한 개시제는 에사큐어(Esacure) KT046(등록상표) 및 이르가큐어(Irgacure) 61(등록상표)이다. 에사큐어 KT046(등록상표)은 2,4,6 트라이-메틸-벤조일 다이페닐 포스핀 옥사이드, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판 및 올리고(2-하이드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로판)의 혼합물이다. 이르가큐어 651(등록상표)는 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온의 고체 분말이다.

[0144] 용매는 용매로서 종래 사용된 임의의 저비점 유기 액체일 수 있고, 용매 중에 가교결합성 중합체를 용해시킬 수 있다. 용매의 예는 아세토나이트릴 및 톨루엔이다.

[0145] 더구나, 액체 전해질은 가소화제로서 고비점 유기 용매를 포함할 수 있다. 예는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 비닐 카보네이트, γ-뷰티로락톤 및 n-메틸 피롤리돈이다. 이온성 액체는 또한 가소화제 및 이온성 전도체로서 작용할 수 있다.

[0146] 일 실시양태에서, 액체 전해질 조성물은 상기 기재된 바대로 이온성 액체를 포함한다. 상기 이온성 액체는 전해질 필름의 표면의 습윤성을 개선하고, 수축을 방지하며, 더구나 가소화제로서 작용한다.

[0147] 특정한 방식에서, 고체 가교결합성 중합체(70 내지 85중량%), 리튬염(15 내지 30중량%), 임의로 가교결합제(5중량% 이하), 임의로 이온성 액체(30중량% 이하)를 포함하는 A 혼합물인 저비점 용매(LBPS) 중에 용해시켜 기판에 코팅되는 액체 전해질 조성물을 얻고, "A 혼합물":LBPS의 중량비는 10% 내지 70%이다.

[0148] 다른 실시양태에서, 액체 중합체(70 내지 85중량%), 리튬염(15 내지 30중량%), 임의로 가교결합제(5중량% 이하), 임의로 이온성 액체(30중량% 이하) 및 임의로 가소화제로서 작용하는 고비점 용매(10중량% 이하)를 혼합하여 기판에 코팅되는 액체 전해질 조성물을 얻는다.

[0149] 인라인 방법에 따라 기판에 액체 전해질 조성물을 코팅하기 위해 사용될 수 있는 코팅 장치가 도 3a에 표시되어 있고, 여기서 (1)은 코팅하고자 하는 기판 필름을 지지하는 제1 롤이고, (2)는 코팅된 필름(기판 필름+전해질 필름)을 지지하는 제2 롤이며, (3)은 가이드 롤러이고, (4)는 펌프질 및 저장소 시스템이며, (5)는 슬롯 다이 어플리케이터이고, (6)은 건조 섹션이며, (7)은 가교결합 섹션이고, (8)은 가이드 롤러이다.

[0150] 다양한 방법에 의해 본 발명의 전기변색 장치의 부품을 어셈블링할 수 있다. 바람직한 방법은 동시라미네이트화 단계를 포함한다. 유리한 실시양태에서, 전해질 조성물을 전극 중 1개의 활성 표면에 코팅하여 반전지를 형성하고, 이후 상기 반전지를 동시라미네이트화에 의해 다른 전극과 어셈블링한다. 반전지 및 제2 전극의 어셈블링 전에 또는 후에 전해질 필름의 중합체를 가교결합 처리할 수 있다.

[0151] 동시라미네이트화 단계를 포함하는 인라인 방법을 통해 ECD를 어셈블링하기 위해 사용될 수 있는 장치가 도식적으로 도 3b에 표시되어 있다. 도 3b에서, (1)은 전해질 조성물에 의해 코팅하고자 하는 제1 전극 필름을 지지하는 제1 롤이고, (2)는 완전한 ECD(제1 전극+전해질 필름+제2 전극 필름)를 지지하는 제2 롤이며, (3)은 가이드 롤러이고, (4)는 액체 전해질 조성물을 위한 펌프질 및 저장소 시스템이며, (5)는 슬롯 다이 어플리케이터이고, (6)은 건조 섹션(임의)이며, (7)은 가교결합 섹션이고, (8)은 중간 기판 필름 위의 제2 전극을 지지하는 롤이며, (9)는 라미네이션 롤이고, (10)은 가이드 롤러이다. 라미네이션 롤(9) 후에 건조 섹션 및 가교결합 섹션을 또한 위치시킬 수 있다.

[0152] 일 실시양태에서, 반전지 및 제2 전극를 1 내지 50kg/㎠ 범위의 압력으로 2개의 롤 사이에 함께 적층한다. 특별한 실시양태에서, 이들을 전기 접촉을 허용하는 수직 방향 둘 다에서 1㎝의 오프셋으로 적층한다.

[0153] **실시예**

[0154] 본 발명은 단지 예시로서 의도되는 하기 실시예에서 더 특별히 기재되어 있다. 당해 분야의 당업자에게 다양한 변형이 명확하다.

[0155] **비교예 1a**

[0156] **(EDOT/ProDOT) 조성물**

[0157] 4.26g의 EDOT/ProDOT 이성체 혼합물(헤라우스(Heraeus)에 의해 제공된 클레비오스(CLEVIOS) M V2(등록상표))을 11.13g의 n-뷰탄올, 0.51g의 이미다졸, 0.66g의 3-아미노프로필 트라이에톡시실란, 및 29.88g의 n-뷰탄올 중의 물 비함유 철(III) 토실레이트의 용액(헤라우스에 의해 제공된 클레비오스 C-B 40(등록상표))과 혼합하였다. 혼합물을 다른 7.50g의 n-뷰탄올로 희석하고 스크루 캡 및 적합한 쇠고리를 갖는 유리병에 충전하였다.

[0158] 혼합 전에, 모든 성분을 정온기에서 -30℃로 예비 냉각시켰다. 혼합 직후, 혼합물을 1분 동안 격렬히 교반한 후 -30℃에서 유지시켰다. 이러한 조건 하에, 가사시간이 적어도 1일인 즉시 도포용(ready-to-apply) 콜로이드 용액(총량 53.94g)이 형성되었고 이를 추가의 공정에 사용하였다.

[0159] **실시예 1b**

[0160] **EDOT-CH_2OH 조성물**

[0161] 12.91g의 순수한 EDOT-CH_2OH(COC Ltd.사)를 27.80g의 n-뷰탄올, 3.32g의 n-프로필아민, 1.49g의 3-아미노프로필 트라이에톡시실란, 및 186.88g의 n-뷰탄올 중의 물 비함유 철(III) 토실레이트의 용액(헤라우스로부터의 클레비오스 C-B 40(등록상표))과 혼합하였다. 혼합물을 다른 11.25g의 n-뷰탄올로 희석하고 스크루 캡 및 적합한 쇠고리를 갖는 유리병에 충전하였다.

[0162] 혼합 전에, 모든 성분을 정온기에서 -30℃로 예비 냉각시켰다. 혼합 직후, 혼합물을 1분 동안 격렬히 교반한 후 -30℃에서 유지시켜 가사시간이 적어도 1일인 즉시 도포용 콜로이드 용액을 얻었다.

[0163] **실시예 1c**

[0164] **EDOT-CH_2O-(C=O)NH-CH_2-CH=CH_2 조성물**

[0165] 19.15g의 순수한 EDOT-CH_2O-(C=O)NH-CH_2-CH=CH_2(COC Ltd.사)를 27.80g의 n-뷰탄올, 3.32g의 n-프로필아민, 1.49g의 3-아미노프로필 트라이에톡시실란, 및 186.88g의 n-뷰탄올 중의 물 비함유 철(III) 토실레이트의 용액(헤라우스로부터의 클레비오스 C-B 40(등록상표))과 혼합하였다. 혼합물을 다른 121.50g의 n-뷰탄올로 희석하고 스크루 캡 및 적합한 쇠고리를 갖는 유리병에 충전하였다.

[0166] 혼합 전에, 모든 성분을 정온기에서 -10℃로 예비 냉각시켰다. 혼합 직후, 혼합물을 1분 동안 격렬히 교반한 후 -10℃에서 유지시켜 가사시간이 적어도 1일인 즉시 도포용 콜로이드 용액을 얻었다.

[0167] **실시예 1d**

[0168] **(EDOT-CH_2O-C_6H_{11} /ProDOT-O-C_6H_{11}) 조성물**

[0169] 12.71g의 EDOT-CH_2O-C_6H_{11}/ProDOT-O-C_6H_{11} 이성체 혼합물(COC Ltd.사)을 18.53g의 n-뷰탄올, 2.22g의 n-프로필아민, 0.99g의 3-아미노프로필 트라이에톡시실란, 및 124.58g의 n-뷰탄올 중의 물 비함유 철(III) 토실레이트의 용액(헤라우스로부터의 클레비오스 C-B 40(등록상표))과 혼합하였다. 혼합물을 다른 81.00g의 n-뷰탄올로 희석하고 스크루 캡 및 적합한 쇠고리를 갖는 유리병에 충전하였다.

[0170] 혼합 전에, 모든 성분을 정온기에서 -10℃로 예비 냉각시켰다. 혼합 직후, 혼합물을 1분 동안 격렬히 교반한 후 -10℃에서 유지시켜 가사시간이 적어도 1일인 즉시 도포용 콜로이드 용액을 얻었다.

[0171] **실시예 1e**

[0172] **EDOT-CH_2O-$(CH_2)_5$-CH_3 조성물**

[0173] 19.23g의 순수한 EDOT-CH_2O-$(CH_2)_5$-CH_3(COC Ltd.사)을 27.80g의 n-뷰탄올, 3.32g의 n-프로필아민, 1.49g의 3-아미노프로필 트라이에톡시실란, 및 186.88g의 n-뷰탄올 중의 물 비함유 철(III) 토실레이트의 용액(헤라우스로부터의 클레비오스 C-B 40(등록상표))과 혼합하였다. 혼합물을 다른 121.50g의 n-뷰탄올로 희석하고 스크루 캡 및 적합한 쇠고리를 갖는 유리병에 충전하였다.

[0174] 혼합 전에, 모든 성분을 정온기에서 -10℃로 예비 냉각시켰다. 혼합 직후, 혼합물을 1분 동안 격렬히 교반한 후 -10℃에서 유지시켜 가사시간이 적어도 1일인 즉시 도포용 콜로이드 용액을 얻었다.

[0175] **실시예 1f**

[0176] **EDOT-CH_2O-(C=O)-$(CH_2)_8$-CH=CH_2 조성물**

[0177] 16.92g의 순수한 EDOT-CH_2O-(C=O)-$(CH_2)_8$-CH=CH_2(COC Ltd.사)를 18.53g의 n-뷰탄올, 2.22g의 n-프로필아민, 0.99g의 3-아미노프로필 트라이에톡시실란, 및 124.58g의 n-뷰탄올 중의 물 비함유 철(III) 토실레이트의 용액(헤라우스로부터의 클레비오스 C-B 40(등록상표))과 혼합하였다. 혼합물을 다른 155.00g의 n-뷰탄올로 희석하고 스크루 캡 및 적합한 쇠고리를 갖는 유리병에 충전하였다.

[0178] 성분을 예비 냉각할 필요는 없었다. 혼합 후, 혼합물을 1분 동안 격렬히 교반하고 실온에서 유지시켜 가사시간이 적어도 1일인 즉시 도포용 콜로이드 용액을 얻었다.

[0179] **비교예 2a**

[0180] **작업 전극 필름의 제조**

[0181] CP 필름스/솔루티아, 인크.(CP Films/Solutia, Inc.)에 의해 제공된 전도성 플라스틱 필름 롤을 전도성 기판으로서 사용하였다. 이는 6" 페이퍼 코어(본 명세서에서 '웹'이라고도 칭함) 위의 두께가 125㎛이고, 폭이 305㎜이며, 길이가 150미터인 PET-ITO 필름이다. 시트 저항은 60Ω/sq이다.

[0182] 작업 전극을 제조하기 위해 사용되는 장치는 코오테마 코팅 머시너리 게엠베하(Coatema Coating Machinery GmbH)에 의해 제공되는 클릭앤드코트(Click&Coat)(등록상표) 모듈 라인이다. 이는 도식적으로 도 1에 표시되어 있다.

[0183] 실시예 1a로부터의 냉각된 작업 전극 용액을 액체 작업 전극 조성물로서 사용하였다.

[0184] 전도성 기판을 클릭앤드코트(등록상표) 모듈 라인에 삽입하고, 여기서 이 기판을 우선 아르코텍 코로나 장비, 모델 CG06(완전 전력의 20%)으로 인라인 코로나 처리하여 계속해서 활성화하였다.

[0185] 액체 작업 전극 조성물을 마이크로 환상 기어 펌프에 의해 슬롯 다이(5)로 옮기고, 활성화된 기판 표면에 도포하여 습식 필름을 생성시키고, 이 필름을 파트(7)로 옮겼다.

[0186] 길이 2m의 "인시츄 중합" 구획(ISP 구획)인 모듈 라인의 파트(7)에서, 단량체의 중합이 실온에서 시작하였다. 길이 2m의 오븐인 파트(8)에서, 중합을 완료하였다. 추가의 3m의 긴 이완 라인(9)에서, 중합체를 이완시키고 실온으로 냉각시켰다.

[0187] 슬롯 다이에 대한 마스크 폭 및 웹 속도의 다양한 조합으로 상기 방법에 따라 여러 샘플을 제조하여 다양한 전달 용적을 제공하였다. 전도성 플라스틱 필름을 장치를 통해 구동하고, 적어도 3m의 길이에 걸쳐 조건의 각각의 조합을 유지시켰다. 각각의 조합의 경우, 최종 단계 후 샘플을 절단하였다. 표 1은 조작 조건, 생성된 전달 용적 및 상응하는 계산된 습식 필름 두께를 보여준다.

표 1

[0188]

실험 번호	마스크 폭 [㎛]	웹 속도 [m/분]	전달 용적 [㎖/분]	계산된 습식 필름 두께[㎛]
TCM18A	10	1.0	2.0	6.67
TCM18B	10	1.2	2.0	5.56
TCM18C	10	2.0	4.0	6.67
TCM19	10	0.6	1.0	5.56

[0189] 각각의 샘플의 경우, 습식 필름을 가온시키고 레벨링하고 길이 2m의 소위 ISP 구획에서 실온에서 예비 중합(웹 속도에 따라 1.67 내지 3.33분의 예비 중합 시간에 상응, 표 1 참조)한 후 오븐에서 100℃에서 건조(웹 속도에 따라 1.67 내지 3.33분의 건조 시간에 상응(표 1 참조))시켰다. 더 긴 건조 시간이 수행될 수 있고 필름 접착력을 개선하는 데 유용할 수 있다.

[0190] 용액 도포 및 ISP 섹션 둘 다에서 20 내지 40%rH, 바람직하게는 25 내지 35%rH로 습도 수준을 조정하였다.

[0191] 오븐 건조 후, 제조 라인의 이완 구역(9)에서 실온에서 코팅된 필름을 이완시켰다.

[0192] 이후, 보호성 폴리에틸렌 필름을 사용하여 필름을 낮은 장력으로 재권취하고 주변 조건 하에 저장하였다.

[0193] 작업 전극 규명

[0194] 전해질로서 탄산프로필렌 용액 중의 1M $LiClO_4$를 사용하여 순환전위법에 의해 작업 전극(본 실시예에서 얻은 샘플 TCM 18B)의 전기화학 안정성을 규명하였다. 필름의 중앙에서 및 엣지에서 순환전위법을 수행하였다.

[0195] 하기 방법에 따라 규명하기 전에 샘플 TCM18B를 세정하였다. 크기 40x50x5㎤(폭x길이x높이)의 편평한 스테인리스 강 통에 2㎝의 충전 수준까지 n-뷰탄올을 충전하였다. 모든 표면이 커버될 때까지 샘플 TCM18B를 조심스럽게 뷰탄올 욕 중에 액침하였다. 이후, 이것을 조심스럽게 제거하고 가압 공기로 건조시켰다. 산화제 또는 다른 반응 생성물의 어떠한 얼룩도 육안으로 더 이상 보이지 않을 때까지 이 단계를 반복하였다. 마지막으로, 시트를 뷰탄올로 세정하고 가압 공기로 건조시켰다. 세정된 시트를 저장하고 건조한 암소에서 폴리에틸렌 보호성 필름의 시트 사이에 적층할 수 있었다. 편평한 스테인리스 강 통 대신에 편평한 폴리에틸렌 관을 사용할 수 있었다.

[0196] 도 4는 2개의 샘플의 순환전압전류도(cyclovoltammogramm: CV)를 나타낸다. 점선 – – –로 표시된 곡선은 엣지 용량과 관련되고, 직선 ——로 표시된 곡선은 중앙 용량과 관련된다. j는 mA/㎠ 단위의 전류 밀도이다. P는 Fc에 대한 전위(V)이다. Fc는 페로센/페로세늄 커플 Fc/Fc^+를 지징한다.

[0197] 선택된 전위 범위(Fc/Fc^+에 대해 -1 내지 0.6V)에서 여러 사이클 후 전기화학 안정성이 도달하였다. CV는 세정 후 전극에 대해 측정된 각각 7.3mC/㎠ 및 8.3mC/㎠의 가역적 용량 변화를 나타낸다.

[0198] 가시광선 영역(적어도 360 내지 800㎚)에서 투명한 3개의 전극이 구비된 광학 전지를 사용하여 광학 흡광 분광법에 의해 샘플 TCM 18B의 광학 흡광도를 측정하였다. 이 전지에서의 작업 전극은 규명되는 작업 전극 필름이다. 기준 전극 및 상대 전극 둘 다 Pt 전극이다. 전지에서의 전해질은 탄산프로필렌 용액 중의 1M $LiPF_6$이다. 조절 분위기($[O_2]$<10ppm) 하의 글러브 박스에 전지를 밀봉하였다. Fc/Fc^+에 대해 +1.1V를 가하여 작업 전극 필름이 완전 산화 상태가 되게 하였다.

[0199] 광학 흡광도 스펙트럼이 도 5에 표시되어 있다. 곡선 1 내지 4는 각각 1) 엣지 산화 상태; (2): 엣지 중화 상태; (3) 중앙 산화 상태; (4) 중앙 중성 상태를 나타낸다.

[0200] 중성 상태는 Fc에 대해 -1.04V 및 633㎚의 λ_{max}에 상응한다. 산화 상태는 Fc에 대해 0.56V에 상응한다.

[0201] **실시예 2b**

[0202] **작업 전극 필름의 제조**

[0203] CP 필름스/솔루티아, 인크.(CP Films/Solutia, Inc.)에 의해 제공된 전도성 플라스틱 필름 롤을 전도성 기판으로서 사용하였다. 이는 6" 페이퍼 코어(본 명세서에서 '웹'이라고도 칭함) 위의 두께가 125㎛이고, 폭이 305㎜이며, 길이가 150미터인 PET-ITO 필름이다. 시트 저항은 60Ω/sq이다.

[0204] 작업 전극을 제조하기 위해 사용되는 장치는 코오테마 코팅 머시너리 게엠베하(Coatema Coating Machinery GmbH)에 의해 제공되는 클릭앤드코트(Click&Coat)(등록상표) 모듈 라인이다. 이는 도식적으로 도 1에 표시되어 있다.

[0205] 실시예 1b로부터의 냉각된 작업 전극 용액을 액체 작업 전극 조성물로서 사용하였다.

[0206] 전도성 기판을 클릭앤드코트(등록상표) 모듈 라인에 삽입하고, 여기서 이 기판을 우선 아르코텍 코로나 장비, 모델 CG06(완전 전력의 20%)으로 인라인 코로나 처리하여 계속해서 활성화하였다.

[0207] 액체 작업 전극 조성물을 마이크로 환상 기어 펌프에 의해 슬롯 다이(5)로 옮기고, 활성화된 기판 표면에 도포하여 습식 필름을 생성시키고, 이 필름을 파트(7)로 옮겼다.

[0208] 길이 2m의 "인시츄 중합" 구획(ISP 구획)인 모듈 라인의 파트(7)에서, 단량체의 중합이 실온에서 시작하였다. 길이 2m의 오븐인 파트(8)에서, 중합을 완료하였다. 추가의 3m의 긴 이완 라인(9)에서, 중합체를 이완시키고 실온으로 냉각시켰다.

[0209] 슬롯 다이에 대한 마스크 폭 및 웹 속도의 다양한 조합으로 상기 방법에 따라 여러 샘플을 제조하여 다양한 전달 용적을 제공하였다. 전도성 플라스틱 필름을 장치를 통해 구동하고, 적어도 3m의 길이에 걸쳐 조건의 각각의 조합을 유지시켰다. 각각의 조합의 경우, 마지막 단계 후 샘플을 절단하였다.

[0210] 표 2는 조작 조건, 생성된 전달 용적 및 상응하는 계산된 습식 필름 두께를 나타낸다.

표 2

[0211]

실험 번호	마스크 폭 [㎛]	웹 속도 [m/분]	전달 용적 [㎖/분]	계산된 습식 필름 두께[㎛]
TCM74A	30	0.67	1	4.98
TCM74B	30	0.67	1.5	7.46
TCM74C	30	0.67	1.75	8.71
TCM74D	30	0.67	2	9.95

[0212] 각각의 샘플의 경우, 습식 필름을 가온시키고 레벨링하고 길이 3.3m의 소위 ISP 구획에서 실온에서 예비 중합(0.67m/분의 웹 속도에서 4.9분의 예비 중합 시간에 상응)한 후 오븐에서 120℃에서 건조(0.67m/분의 웹 속도에서 3.0분의 건조 시간에 상응)시켰다.

[0213] 다시 여기서, 더 긴 건조 시간이 수행될 수 있고 필름 접착력을 개선하는 데 유용할 수 있고, 용액 도포 및 ISP 구획 둘 다에서 20 내지 35%rH로 습도 수준을 조정하였다.

[0214] 오븐 건조 후, 이완 구역(9)에서 실온에서 코팅된 필름을 이완시켰다. 이후, 보호성 폴리에틸렌 필름을 사용하여 필름을 낮은 장력으로 재권취하고 주변 조건 하에 저장하였다.

[0215] 작업 전극 규명

[0216] 전해질로서 탄산프로필렌 용액 중의 1M $LiClO_4$를 사용하여 순환전위법에 의해 작업 전극(본 실시예에서 얻은 샘플 TCM74C)의 전기화학 안정성을 규명하였다.

[0217] 하기 방법에 따라 규명하기 전에 샘플 TCM74C를 세정하였다. 크기 40x50x5㎤(폭x길이x높이)의 편평한 스테인리스 강 통에 2㎝의 충전 수준까지 n-뷰탄올을 충전하였다. 모든 표면이 커버될 때까지 샘플 TCM74C를 조심스럽게 뷰탄올 욕 중에 액침하였다. 이후, 이것을 조심스럽게 제거하고 가압 공기로 건조시켰다. 산화제 또는 다른 반응 생성물의 어떠한 얼룩도 육안으로 더 이상 보이지 않을 때까지 이 단계를 반복하였다. 마지막으로, 시트를 뷰탄올로 세정하고 가압 공기로 건조시켰다. 세정된 시트를 저장하고 건조한 암소에서 폴리에틸렌 보호성 필름의 시트 사이에 적층할 수 있었다. 편평한 스테인리스 강 통 대신에 편평한 폴리에틸렌 관을 사용할 수 있었다.

[0218] 필름의 중앙 부분에서 순환전위법을 수행하였다.

[0219] 도 6은 j가 전류 밀도(mA/㎠ 단위)를 나타내고, Fc에 대한 P(V 단위)가 페로센/페로세늄 커플 Fc/Fc^+에 대한 전위를 나타내는 순환전압전류도를 보여준다.

[0220] 선택된 전위 범위(Fc에 대해 -1 내지 0.6V)에서 여러 사이클 후 전기화학 안정성이 도달하였다. 도 6에 도시된 순환전위법 도면은 박막 가역적 레독스 시스템을 나타낸다. 전하 밀도는 6.2mC/㎠이다.

[0221] 실시예 2a의 방법에 따라 광학 흡광 분광법에 의해 샘플 TCM74C의 광학 흡광도를 측정하였다. 필름의 중앙 부분에서 측정을 수행하였다. 중성 상태(직선) 및 산화 상태(점선)의 스펙트럼이 도 7에 도시되어 있다.

[0222] TCM74C 샘플은 높은 중합도를 나타낸다. 층이 두껍고, 유색 상태에서의 흡광도는 어두운 상태의 광학 투과율이 매우 낮은 ECD가 잘 제조되게 한다.

[0223]

	위치	λ_{max}[nm]	λ_{max}에서의 T(%)		콘트라스트[%]
			표백 상태	유색 상태	
TCM74C	중앙	617	52	(0.3)	52

[0224] **실시예 2c**

[0225] **작업 전극 필름의 제조**

[0226] 슬롯 다이에 대한 고정된 마스크 폭(30㎛) 및 고정된 웹 속도(0.67m/분)에서 다양한 전달 용적으로 실시예 1c의 유색 용액을 사용하여 실시예 2b에 기재된 방법에 따라 여러 샘플을 제조하였다.

[0227] 표 3는 조작 조건, 생성된 전달 용적 및 상응하는 계산된 습식 필름 두께를 나타낸다.

표 3

[0228]

실험 번호	마스크 폭 [㎛]	웹 속도 [m/분]	전달 용적 [㎖/분]	계산된 습식 필름 두께[㎛]
TCM71A	30	0.67	1	4.98
TCM71B	30	0.67	1.5	7.46
TCM71C	30	0.67	1.75	8.71
TCM71D	30	0.67	2	9.95

[0229] 각각의 샘플의 경우, 습식 필름을 가온시키고 레벨링하고 길이 3.3m의 소위 ISP 구획에서 실온에서 예비 중합(0.67m/분의 웹 속도에서 4.9분의 예비 중합 시간에 상응)한 후 오븐에서 120℃에서 건조(0.67m/분의 웹 속도에서 3.0분의 건조 시간에 상응)시켰다.

[0230] 다시 여기서, 더 긴 건조 시간이 수행될 수 있고 필름 접착력을 개선하는 데 유용할 수 있고, 용액 도포 및 ISP 구획 둘 다에서 20 내지 35%rH로 습도 수준을 조정하였다.

[0231] 오븐 건조 후, 이완 구역(9)에서 실온에서 코팅된 필름을 이완시켰다. 이후, 보호성 폴리에틸렌 필름을 사용하여 필름을 낮은 장력으로 재권취하고 주변 조건 하에 저장하였다.

[0232] 작업 전극 규명

[0233] 전해질로서 탄산프로필렌 용액 중의 1M $LiClO_4$를 사용하여 순환전위법에 의해 작업 전극(본 실시예에서 얻은 샘플 TCM71C)의 전기화학 안정성을 규명하였다. 실시예 2b의 방법에 따라 규명 전에 샘플 TCM71C를 세정하였다. 필름의 중앙 부분에서 순환전위법을 수행하였다.

[0234] 도 8은 j가 전류 밀도(mA/㎠ 단위)를 나타내고, Fc에 대한 P(V 단위)가 페로센/페로세늄 커플 Fc/Fc^+에 대한 전위를 나타내는 순환전압전류도를 보여준다.

[0235] 선택된 전위 범위(Fc에 대해 -1 내지 0.6V)에서 여러 사이클 후 전기화학 안정성이 도달하였다. 도 8에 도시된 순환전위법 도면은 박막 가역적 레독스 시스템을 나타낸다. 전하 밀도는 4.1mC/㎠이다.

[0236] 실시예 2a의 방법에 따라 광학 흡광 분광법에 의해 샘플 TCM71C의 광학 흡광도를 측정하였다. 필름의 중앙 부분에서 측정을 수행하였다. 중성 상태(직선) 및 산화 상태(점선)의 스펙트럼이 도 9에 도시되어 있다.

[0237] TCM71C 샘플은 높은 중합도를 나타낸다. 층이 두껍고, 유색 상태에서의 흡광도는 어두운 상태의 광학 투과율이 매우 낮은 ECD가 잘 제조되게 한다.

[0238]

	위치	λ_{max}[nm]	λ_{max}에서의 T(%)		콘트라스트[%]
			표백 상태	유색 상태	
TCM71C	중앙	321	69	1	68

[0239] **실시예 2d**

[0240] **작업 전극 필름의 제조**

[0241] 슬롯 다이에 대한 마스크 폭 및 웹 속도의 다양한 조합으로 실시예 1d의 냉각된 용액을 사용하여 실시예 2b에 기재된 방법에 따라 여러 샘플을 제조하여 다양한 전달 용적을 제공하였다.

[0242] 표 4는 조작 조건, 생성된 전달 용적 및 상응하는 계산된 습식 필름 두께를 나타낸다.

표 4

[0243]

실험 번호	마스크 폭 [㎛]	웹 속도 [m/분]	전달 용적 [㎖/분]	계산된 습식 필름 두께[㎛]
TCM41A	10	1	2	6.67
TCM41B	10	0.67	2	9.95
TCM41C	10	0.5	2	13.33
TCM41D	10	0.4	2	16.67
TCM41E	10	0.35	2	19.05
TCM43A	30	1	2	6.67
TCM43B	30	0.67	2	9.95
TCM43C	30	0.5	2	13.33
TCM43D	30	0.4	2	16.67
TCM43E	30	0.35	2	19.05
TCM43F	30	0.67	1.5	7.46
TCM43G	30	0.67	1.75	8.1
TCM43H	30	0.67	2	9.95
TCM43I	30	0.67	2.75	13.68
TCM43J	30	0.67	3.5	17.41
TCM44	30	0.67	2	9,95

[0244] 코팅된 필름의 일부로부터 샘플 TCM44를 절단하고, 이를 위해 조건의 조합을 40미터 넘게 유지시켰다.

[0245] 각각의 샘플의 경우, 습식 필름을 가온시키고 레벨링하고 길이 3.3m의 소위 ISP 구획에서 실온에서 예비 중합(웹 속도에 따라 3.3 내지 9.4분의 예비 중합 시간에 상응, 표 4 참조)한 후 오븐에서 120℃에서 건조(웹 속도에 따라 2 내지 5.7분의 건조 시간에 상응(표 4 참조))시켰다.

[0246] 다시 여기서, 더 긴 건조 시간이 수행될 수 있고 필름 접착력을 개선하는 데 유용할 수 있고, 용액 도포 및 ISP 구획 둘 다에서 25 내지 35%rH로 습도 수준을 조정하였다.

[0247] 오븐 건조 후, 이완 구역(9)에서 실온에서 코팅된 필름을 이완시켰다. 이후, 보호성 폴리에틸렌 필름을 사용하여 필름을 낮은 장력으로 재권취하고 주변 조건 하에 저장하였다.

[0248] 총 240㎖의 양의 실시예 1d의 코팅 용액은 계산된 습식 필름 두께가 9.95㎛인 전기변색 중합체 코팅으로 본 실시예에서 사용된 전도성 기판(폭 305㎜)의 40미터를 준비시키는 데 충분하였다.

[0249] 작업 전극 규명

[0250] 전해질로서 탄산프로필렌 중의 1몰 $LiClO_4$ 용액을 사용하여 순환전위법에 의해 본 실시예에서 얻은 몇몇 작업 전극의 전기화학 안정성을 (실시예 2b의 방법에 따른 세정 단계 후) 규명하였다. 각각의 샘플에 대해 필름의 중앙에서 순환전위법을 수행하였다. 샘플 TCM44의 경우, 왼쪽 엣지 및 오른쪽 엣지에서 또한 측정하였다.

[0251] 도 10은 50mV/s에서 다양한 샘플의 중앙 부분에서 순환전압전류도(CV)를 나타낸다. j는 mA/㎠ 단위의 전류 밀도이다. P는 Fc에 대한 전위(V)이다. 표 5는 샘플과 곡선 사이의 관련성을 나타낸다.

표 5

[0252]

TCM43F	TCM43G	TCM43H	TCM43I	TCM43J	TCM44
1	2	3	4	5	6

[0253] 도 11은 50mV/s에서 필름의 상이한 부분의 샘플 TCM44의 CV를 나타낸다. I는 mA/㎠ 단위의 전류 밀도이다. P는 Fc에 대한 전위(V)이다. 1 곡선, 2 곡선 및 3 곡선은 각각 왼쪽 엣지, 중앙 및 오른쪽 엣지에 상응한다.

[0254] 선택된 전위 범위(Fc/Fc^+에 대해 -1 내지 0.6V)에서 여러 사이클 후 전기화학 안정성이 도달하였다. CV는 세정 후 전극에 대해 측정된 각각의 가역적 용량 변화를 나타내고, 표 6에 기재되어 있다.

표 6

	샘플 면적[㎠]	전하 용량 [mC/㎠]	625nm에서의 T(%)		콘트라스트[%]
			표백 상태	유색 상태	
TCM-43F	4	1.94	77.28	11.72	65.56
TCM-43G	4	2.3	75.15	6.65	68.5
TCM-43H	4	2.7	71.1	3.62	67.48
TCM-43I	3.8	3.88	61.31	0.52	60.79
TCM-43J	3.8	5.16	51.04	0.11	50.93
TCM-44-왼쪽	4.4	2.71	69.64	5.66	63.98
TCM-44-중앙	4	2.84	63.54	3.18	60.36
TCM-44-오른쪽	3.4	2.69	69.76	5.17	64.59

[0255]

[0256] 웹 속도 및 전달 용적에 의해 습식 필름 두께를 조정하여 요건에 따라 용량 및 건조 필름 두께를 조정할 수 있다.

[0257] 실시예 2a의 방법에 따라 광학 흡광 분광법에 의해 샘플 TCM44의 광학 흡광도를 측정하였다. 필름의 중앙 부분에서 측정을 수행하였다. 광학 흡광도 스펙트럼이 도 12에 표시되어 있다. 곡선은 산화 상태(흰색 삼각형) 및 환원 상태 또는 중성 상태(검은 삼각형)를 나타낸다.

[0258] **실시예 2e**

[0259] **작업 전극 필름의 제조**

[0260] 슬롯 다이에 대한 고정된 마스크 폭(30㎛) 및 고정된 웹 속도(0.67m/분)에서 다양한 전달 용적으로 실시예 1e의 용액을 사용하여 실시예 2b에 기재된 방법에 따라 여러 샘플을 제조하였다. 표 7은 조작 조건, 생성된 전달 용적 및 상응하는 계산된 습식 필름 두께를 나타낸다.

표 7

실험 번호	마스크 폭 [㎛]	웹 속도 [m/분]	전달 용적 [㎖/분]	계산된 습식 필름 두께[㎛]
TCM70A	30	0.67	1	4.98
TCM70B	30	0.67	1.5	7.46
TCM70C	30	0.67	1.75	8.71
TCM70D	30	0.67	2	9.95

[0261]

[0262] 각각의 샘플의 경우, 습식 필름을 가온시키고 레벨링하고 길이 3.3m의 소위 ISP 구획에서 실온에서 예비 중합(0.67m/분의 웹 속도에서 4.9분의 예비 중합 시간에 상응)한 후 오븐에서 120℃에서 건조(0.67m/분의 웹 속도에서 3.0분의 건조 시간에 상응)시켰다.

[0263] 다시 여기서, 더 긴 건조 시간이 수행될 수 있고 필름 접착력을 개선하는 데 유용할 수 있고, 용액 도포 및 ISP 구획 둘 다에서 20 내지 35%rH로 습도 수준을 조정하였다.

[0264] 오븐 건조 후, 이완 구역(9)에서 실온에서 코팅된 필름을 이완시켰다. 이후, 보호성 폴리에틸렌 필름을 사용하여 필름을 낮은 장력으로 재권취하고 주변 조건 하에 저장하였다.

[0265] 작업 전극 규명

[0266] 전해질로서 탄산프로필렌 용액 중의 1M $LiClO_4$를 사용하여 순환전위법에 의해 작업 전극(본 실시예에서 얻은 샘플 TCM70C)의 전기화학 안정성을 규명하였다. 실시예 2a의 방법에 따라 규명 전에 샘플 TCM70C를 세정하였다. 필름의 중앙 부분에서 순환전위법을 수행하였다.

[0267] 도 13은 j가 전류 밀도(mA/㎠ 단위)를 나타내고, Fc에 대한 P(V 단위)가 페로센/페로세늄 커플 Fc/Fc^+에 대한

전위를 나타내는 순환전압전류도를 보여준다.

[0268] 선택된 전위 범위(Fc에 대해 -1 내지 0.6V)에서 여러 사이클 후 전기화학 안정성이 도달하였다. 도 13에 도시된 순환전위법 도면은 박막 가역적 레독스 시스템을 나타낸다. 전하 밀도는 2.0 mC/㎠이다.

[0269] 실시예 2a의 방법에 따라 광학 흡광 분광법에 의해 샘플 TCM70C의 광학 흡광도를 측정하였다. 필름의 중앙 부분에서 측정을 수행하였다. 중성 상태(직선) 및 산화 상태(점선)의 스펙트럼이 도 14에 도시되어 있다.

[0270] 유색 상태 투과율은 10%이다. 10%에서, 합당한 소광이 있었지만, 여전히 필름을 통해 볼 수 있었다. 따라서, 샘플을 밝기조정 윈도우 용도에 사용할 수 있다.

[0271]

	위치	λ_{max}[nm]	λ_{max}에서의 T(%)		콘트라스트[%]
			표백 상태	유색 상태	
TCM70C	중앙	623	74	10	64

[0272] **실시예 2f**

[0273] **작업 전극 필름의 제조**

[0274] 슬롯 다이에 대한 고정된 마스크 폭(30㎛) 및 고정된 웹 속도(0.67m/분)에서 다양한 전달 용적으로 실시예 1f의 용액을 사용하여 실시예 2b에 기재된 방법에 따라 여러 샘플을 제조하였다. 표 8은 조작 조건, 생성된 전달 용적 및 상응하는 계산된 습식 필름 두께를 나타낸다.

표 8

[0275]

실험 번호	마스크 폭 [㎛]	웹 속도 [m/분]	전달 용적 [㎖/분]	계산된 습식 필름 두께[㎛]
TCM72A	30	0.67	1	4.98
TCM72B	30	0.67	1.5	7.46
TCM72C	30	0.67	1.75	8.71
TCM72D	30	0.67	2	9.95

[0276] 각각의 샘플의 경우, 습식 필름을 가온시키고 레벨링하고 길이 3.3m의 소위 ISP 구획에서 실온에서 예비 중합(0.67m/분의 웹 속도에서 4.9분의 예비 중합 시간에 상응)한 후 오븐에서 120℃에서 건조(0.67m/분의 웹 속도에서 3.0분의 건조 시간에 상응)시켰다.

[0277] 다시 여기서, 더 긴 건조 시간이 수행될 수 있고 필름 접착력을 개선하는 데 유용할 수 있고, 용액 도포 및 ISP 구획 둘 다에서 20 내지 35%rH로 습도 수준을 조정하였다.

[0278] 오븐 건조 후, 이완 구역(9)에서 실온에서 코팅된 필름을 이완시켰다. 이후, 보호성 폴리에틸렌 필름을 사용하여 필름을 낮은 장력으로 재권취하고 주변 조건 하에 저장하였다.

[0279] 작업 전극 규명

[0280] 전해질로서 탄산프로필렌 용액 중의 1M $LiClO_4$를 사용하여 순환전위법(cyclovoltammometry)에 의해 작업 전극(본 실시예에서 얻은 샘플 TCM72C)의 전기화학 안정성을 규명하였다. 실시예 2b의 방법에 따라 규명 전에 샘플 TCM72C를 세정하였다. 필름의 중앙 부분에서 순환전위법을 수행하였다.

[0281] 도 15는 j가 전류 밀도(mA/㎠ 단위)를 나타내고, Fc에 대한 P(V 단위)가 페로센/페로세늄 커플 Fc/Fc^+에 대한 전위를 나타내는 순환전압전류도를 보여준다.

[0282] 선택된 전위 범위(Fc에 대해 -1 내지 0.6V)에서 여러 사이클 후 전기화학 안정성이 도달하였다. 도 15에 도시된 순환전위법 도면은 박막 가역적 레독스 시스템을 나타낸다. 전하 밀도는 2.5mC/㎠이다.

[0283] 실시예 2b의 방법에 따라 광학 흡광 분광법에 의해 샘플 TCM72C의 광학 흡광도를 측정하였다. 필름의 중앙 부분에서 측정을 수행하였다. 중성 상태(직선) 및 산화 상태(점선)의 스펙트럼이 도 16에 도시되어 있다.

[0284] 유색 상태 투과율은 10%이다. 10%에서, 합당한 소광이 있었지만, 여전히 필름을 통해 볼 수 있었다. 따라서, 샘플을 밝기조정 윈도우 용도에 사용할 수 있다.

	위치	λ_{max}[nm]	λ_{max}에서의 T(%)		콘트라스트[%]
			표백 상태	유색 상태	
TCM72C	중앙	620	73	10	63

[0285]

[0286] **실시예 2g**

[0287] **광학 흡광도 스펙트럼의 비교**

[0288] 실시예 2a 내지 실시예 2f에 따라 얻은 광학 흡광도 스펙트럼의 비교는 가시광선 범위에서 바이폴라론 흡광이 더 편평할수록, 더 적은 색상이 성취된다는 것을 나타낸다. 짧은 측쇄로 인해 C3 측쇄 변형 중합체(실시예 2c) 및 EDOT-CH_2OH 중합체(실시예 2b)는 개선되지만, 전자광학 특성 면에서 여전히 PEDOT와 가깝다. 그러나, 긴 측쇄를 갖는 중합체(실시예 2d, e, f)는 유리한 편평한 바이폴라론 흡광을 나타낸다.

[0289] 게다가, 상기 결과의 부분으로서, 측쇄 변형 재료는 실시예 1a의 PEDOT(통상적으로 30 내지 45%)보다 더 높은 전기변색 콘트라스트(통상적으로 55 내지 70%)를 나타내고, 이는 임의의 전기변색 윈도우 용도에 명확히 바람직하다.

[0290] **실시예 3a**

[0291] **작업 전극의 전기화학 예비 컨디셔닝**

[0292] 코팅된 면을 위로 향하게 하여 접착 테이프에 의해 유리판에 실시예 2d에서 얻은 30x40㎠ 크기의 작업 전극 필름(세정 단계 후샘플 TCM44)을 부착하였다.

[0293] 전해질로서 탄산프로필렌 중의 0.75M LiTFSI의 용액이 충전된 40x50x10㎤의 크기(높이x폭x깊이)의 유리 용기를 갖는 3개의 전극 전기화학 전지를 제공하였다. 상대 전극을 리튬 스트립으로부터 제조하고 기준 전극을 리튬 호일로부터 제조하였다. 상대 전극을 용기 이면에 위치시키고 기준 전극을 용기 측면에 위치시켰다.

[0294] 이후, 작업 전극 필름을 지지하는 유리판을 상기 3개 전극 전기화학 전지에 조심스럽게 위치시켰다. 포텐시오스타트를 사용하여, Li^+/Li 기준 전극에 대해 2.6 내지 4.0V의 전위를 스캐닝하여 5회 동전위 사이클(스캔 속도 20mV/s)을 수행한다. 마지막 단계로서, 130초 동안 또는 $3x10^{-4}$ mA/㎠ 미만의 안정한 전류 밀도까지 Li^+/Li에 대해 2.5V의 전위를 가하여 작업 전극이 이의 환원 상태가 되게 하였다. 이후, 환원된 작업 전극 필름을 조심스럽게 제거하고, 에탄올로 세정하고, 가압 공기로 건조시킨다. 매번 새로운 에탄올 욕을 사용하여 세정/건조 단계를 2회 수행한다.

[0295] **실시예 3b**

[0296] **작업 전극의 화학 예비 컨디셔닝**

[0297] 40x50x5㎤의 크기(폭x길이x높이)의 편평한 스테인리스 강 통(또한 폴리에틸렌 통임)에 대략 2㎝의 충전 수위까지 3960g의 에탄올 중의 40g의 에틸렌다이아민(1중량%)의 용액을 충전하였다. 실시예 2d에서 얻은 30x40㎠ 크기의 작업 전극 필름(세정 단계 후 샘플 TCM44)을 전체 표면이 커버될 때까지 조심스럽게 용액 중에 액침하였다. 전도성 중합체 필름을 용액에 의해 환원시키고, 5초 내에 공기 안정한 청색 내지 보라색 상태로 변했다. 이후, 시트를 조심스럽게 제거하고, 가압 공기로 건조시키고, 에탄올 욕 내에 30초 동안 세정하고, 가압 공기로 건조시키고, 새로운 에탄올 욕 내에 15초 동안 세정하고, 마지막으로 다시 건조시켰다. 어셈블리까지 건조한 무진 분위기에서 예비 컨디셔닝된 시트를 저장하였다.

[0298] **실시예 4a**

[0299] **프루시안 블루 필름(상대 전극)**

[0300] 본 실시예에서, 포텐시오스타트/갈바노스타트(Galvanostat)*(Elektroniklabor Peter Schrems, 모델 PGU 20V-5A-E)*가 구비된 반자동 중간시험 규모 전기영동 전착 장치*(Gorkotte GmbH, 모델 SVI 4020)*를 사용하여 크기가 30x40㎠(활성 면적)인 가요성 전도성 시트에 캐소드 전착을 통해 상이한 충전 용량의 프루시안 블루(PB) 필름을 제조하였다. 실시예 2b에 사용된 것과 동일한 상업적으로 구입 가능한 전도성 플라스틱 필름 롤로부터 시트를 절단하였다.

[0301] 각각 15리터의 탈이온수 또는 밀리포어(Millipore) 물 중에 99.57g의 칼륨 페리사이아나이드 $K_3Fe(CN)_6$, 및

81.09g의 염화철(III) 6수화물 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$를 별개로 용해시켜 등몰량의 Fe^{II} 및 Fe^{III}를 갖는 Fe 염 용액을 새로 제조하였다. 이후, 용량이 35리터인 (PVC로 제조된) 전착 욕 용기 내에 용액 둘 다를 합했다. 이 방법은 0.01M 용액을 제공하였다.

[0302] 전도성 플라스틱 필름의 시트를 접착 테이프에 의해 유리판에 부착시키고, 금속 테이프에 의해 빙 둘러 접촉시키고, 이 테이프를 이후 마스킹하였다. 이후, 시트를 코로나 처리(HF-코로나 생성기(HF-Corona Generator) CG 061, 핸드 롤 전극을 가짐, 전력 0.15kW)하였다. 활성화 직후, 유리판을 전기영동 전착 장치의 (동력 제공된) 샘플 홀더에 탑재하였다. 애노드로서, 알루미늄 호일 또는 탄소 천을 사용하였다. 이후, 자동 공급 기전에 의해 기판을 욕으로 구동하여 증착이 시작되었다.

[0303] 실시예 2d의 실험 TCM43B호에 기재된 작업 전극 필름에 적합한 상대 전극은 적어도 3mC/㎠의 가역적 전하 밀도를 가져야 한다.

[0304] 음(캐소드)의 정전류 밀도에서, 통상적으로 0.02 내지 1A/㎡의 범위에서 상대 전극 PB 필름을 증착시키는 여러 실험을 수행하였다. 증착된 PB의 양이 표면을 통과하는 전하의 양(Q)에 비례하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 하기 식에 따라 적합한 증착 시간을 선택하여 원하는 두께 및 전하 용량의 증착을 쉽게 수행할 수 있다:

[0305] Q[C/㎡] = I[A/㎡] x t[초].

[0306] 실험을

[0307] - 50초 동안 0.6A/㎡

[0308] - 150초 동안 0.2A/㎡

[0309] - 300초 동안 0.1A/㎡

[0310] - 400초 동안 0.075A/㎡

[0311] - 857초 동안 0.035A/㎡

[0312] 증착을 완료한 후, 필름을 깨끗한 물 욕에 자동으로 공급하여 증착물을 세정하고 염 잔류물 및 느슨하게 부착된 재료를 제거하였다. 이후, 필름을 기계로부터 제거하고, 이후 오븐 내에서 100℃ 및 150℃에서 각각의 온도에 대해 30분 동안 건조시켰다. 수천회의 사이클 동안 순환전위법에서 필름을 가역적으로 산화시키고 환원시킬 수 있었다. 초기 사이클 동안 발생할 수 있는 용량 감소는 일반적으로 10 내지 20% 이하였다.

[0313] 규명

[0314] 400초 동안 0.075A/㎡에서 증착된 프루시안 블루 필름의 4㎠ 샘플을 규명하였다.

[0315] 도 17은 표백 상태 및 유색 상태의 투과율 스펙트럼(Ag/AgCl에 대해 +0.5 내지 -0.5V의 전위 윈도우)을 나타낸다. 1 곡선 및 2 곡선은 각각 유색 형태(1) 및 표백 형태(2)의 광학 투과율 T(%)을 나타낸다. 3 곡선은 광학 콘트라스트(3) C-T(%)를 나타낸다. 3 곡선으로부터 약 50%의 최대 광학 콘트라스트를 도출할 수 있었다. PB 필름은 애노드 방식으로, 즉 작업 전극 필름에 보완적인 방식으로 색상이 나타난다. 따라서, 이는 풀 디바이스의 전체 광학 콘트라스트에 실질적으로 기여한다.

[0316] 도 18은 전위(Li+/Li에 대해 V)에 대한 이 필름의 전류 밀도(j(mA/㎠))를 보여주는 순환전압전류도를 나타낸다. 3.4mC/㎠의 실제 전하 밀도가 추론될 수 있다. 실제 전하 밀도와 이론적 전하 밀도 사이의 0.4단위의 차이가 필름에서 일어나는 레독스 부반응 및 재배열에 기여할 수 있다.

[0317] **실시예 4b**

[0318] **연속 공정을 사용하는 프루시안 블루 상대 전극**

[0319] CP 필름스/솔루티아, 인크.에 의해 제공된 전도성 플라스틱 필름 롤을 전도성 기판으로서 사용하였다. 이는 6" ID 페이퍼 코어(본 명세서에서 '웹'이라고도 칭함) 위의 두께가 125㎛이고, 폭이 305㎜이며, 길이가 150미터인 PET-ITO 필름이다.

[0320] 작업 전극을 제조하기 위해 사용되는 장치는 코오테마 코팅 머시너리 게엠베하에 의해 제공되는 클릭앤드코트(등록상표) 모듈 라인이다. 이는 도 2에 해당한다.

[0321] 234.0g의 톨루엔 또는 탈이온수 또는 물-알콜 혼합물(2.5중량%) 중의 6.00g의 프루시안 블루 나노입자의 안정한

콜로이드 용액을 제조하였다.

[0322] 전도성 기판을 클릭앤드코트(등록상표) 모듈 라인에 삽입하고, 여기서 이 기판을 우선 인라인 코로나 처리(아르코텍 CG06(완전 전력의 20%))에 의해 계속해서 활성화하였다.

[0323] PB 콜로이드 용액을 마이크로 환형 기어 펌프에 의해 슬롯 다이로 옮기고, 활성화된 기판 표면에 도포하여 습식 필름을 생성시켰다.

[0324] 슬롯 다이에 대한 마스크 폭 및 웹 속도의 다양한 조합으로 상기 방법에 따라 여러 샘플을 제조하여 다양한 전달 용적을 제공하였다. 표 9는 조작 조건, 생성된 전달 용적 및 상응하는 계산된 습식 필름 두께를 나타낸다.

표 9

[0325]

실험 번호/ 분산 매체	마스크 폭[㎛]	웹 속도[㎖/분]	전달 용적 [㎖/분]	계산된 습식 필름 두께[㎛]
TCM15/톨루엔	10	1.0	2.00	6.67
TCM45F/물- 메탄올(90/10(w/w))	30	1.0	1.75	5.83
TCM45G/물- 메탄올(90/10(w/w))	30	1.0	2.00	6.67
TCM45H/물- 메탄올(90/10(w/w))	30	1.0	2.25	7.5
TCM45I/물- 메탄올(90/10(w/w))	30	1.0	2.50	8.33
TCM45J/물- 메탄올(90/10(w/w))	30	1.0	2.75	9.17

[0326] 전극 규명

[0327] 도 19는 본 실시예에 따라 얻은 몇몇 상대 전극 필름의 Li^+/Li(V)에 대한 전류 밀도(j(mA/㎠)) 및 전위(P)를 보여주는 순환전압전류도(20mV/초)를 나타낸다. 샘플은 우수한 접착력을 나타낸다. 선택된 전위 범위에서 몇회 사이클 후 전기화학 안정성이 도달되었다. 나노-프루시안 블루 샘플은 전기화학적으로 증착된 층과 매우 유사한 전기화학 거동을 나타냈다. 곡선과 샘플 사이의 관련성이 하기 표에 기재되어 있다.

[0328] 3의 상이한 위치에서 측정된 샘플 TCM45G의 CV를 기재한 도 20은 전극 필름의 광학 균일성을 예시적으로 나타낸다. 명확히, TCM45G 층의 오른쪽 면은 더 높은 전하 용량을 가져서, 아마 필름의 왼쪽 면 또는 중앙으로부터 절단된 샘플보다 두껍다. 본 실시예는 슬롯 다이에서 코팅 용액의 불충분한 균일한 분포로 인한 증착 구배의 결과를 나타낸다.

[0329] 표 10은 ($LiClO_4$/탄산프로필렌 전해질 중에 결정된) 상응하는 가역적 전하 용량을 나타낸다. 마지막 열은 도 19 및 도 20의 상응하는 곡선을 확인시켜준다.

표 10

[0330]

	샘플 면적[㎠]	전하 용량 [mC/㎠]	680㎚에서의 T(%)		콘트라스트[%]	곡선
			표백 상태	유색 상태		
TCM45F	3.6	2.35	94.86	59.95	34.91	1
TCM45G- 왼쪽	4	2.94	99	55.26	43.74	2l
TCM45G- 중앙	4	3.27	86.28	47.19	39.09	2
TCM45G- 오른쪽	3.6	4.21	95.38	41.05	54.33	2r
TCM45H	3.4	2.95	96.21	54.05	42.16	3
TCM45I	4	3.5	99	49.33	49.67	4
TCM45J	3.5	3.88	96.82	43.05	53.77	5

[0331] **실시예 5a**

[0332] **전해질 조성물의 제조**

[0333] 산화에틸렌 단위 $-CH_2CH_2O-$, 산화뷰틸렌 단위 $-CH_2CH(-CH_2CH_3)-O-$ 및 화학식 $-CH_2CH(-O-CH_2CH=CH_2)-O-$의 비닐 치환 단위(여기서, 몰비는 약 93:5:2이고, 분자량은 약 100000임)를 갖는 고체 선형 폴리에터를 사용하여 전해질 조성물을 제조하였다.

[0334] 액체 전해질 조성은 하기와 같다:

[0335] 폴리에터 61.6g

[0336] LiTFSI 13.4g

[0337] 아세토나이트릴 120.02g

[0338] 톨루엔 33.11g

[0339] 에사큐어 KT-046(U.V. 개시제) 0.0616g

[0340] O/Li 비는 30/1이고, O는 폴리에터의 에터 단위에 의해 제공되는 산소 원자의 수이며, Li는 LiTFSI에 의해 제공되는 리튬 이온의 수이다.

[0341] 펠렛 형태의 혼합물을 롤 혼합기에서 24시간 동안 혼합하여 처음에 용매 중에 용해시킨 후, 염을 첨가하고 롤 혼합기에서 추가로 24시간 동안 완전 혼합하였다. 생성된 액체 전해질 조성물은 밀도가 0.91g/m이고, 점도가 약 1300cP이다. 액체 조성물 중의 "폴리에터+LiTFSI"의 농도는 0.30g/㎖이다.

[0342] 조성물을 사용하기 전에 UV 개시제를 첨가하고 혼합하였다. 이 용액은 광에 노출되지 않는 경우 30일 동안 저장하였다.

[0343] **실시예 5b**

[0344] **전해질 조성물의 제조**

[0345] 4개 분지의 폴리에터인 액체 프리중합체(TA-210라 칭함)를 사용하여 전해질 조성물을 제조하였고, 여기서 각각의 분지는 산화에틸렌 단위 $-CH_2CH_2O-$, 산화프로필렌 단위 $-CH_2CH(-CH_3)-O-$(여기서, 몰비는 80/20임)를 갖는 선형 폴리에터이고; 2개의 분지는 각각 아크릴레이트 말단기를 갖고, 2개의 분지는 각각 메톡시 말단기를 갖는다. 이의 분자량은 약 8000이다.

[0346] O/Li 비가 20/1인 액체 전해질 조성은 다음과 같다:

[0347] 프리중합체 TA-210 100g

[0348] LiTFSI 32.62g

[0349] 에사큐어 KT-046(U.V. 개시제) 0.200g

[0350] ARE-250 혼합기(일본에 소재하는 틴키 코포레이션(Thinky Corporation) 내에서 전해질 조성물의 성분을 유성형 원심분리 작용에 의해 5분에 걸쳐 혼합하였다.

[0351] 광에 노출되지 않는 경우 가교결합제를 포함하는 이 전해질 조성물을 30일 동안 저장하였다.

[0352] **실시예 5c**

[0353] **전해질 조성물의 제조**

[0354] 실시예 5b에 기재된 액체 프리중합체 TA-210 및 이온성 액체로서의 EMI TFSI를 사용하여 전해질 조성물을 제조하였다. O/Li 비가 20/1인 액체 전해질 조성은 하기와 같다:

[0355] 프리중합체 TA-210 100g

[0356] LiTFSI 32.62g

[0357] EMI TFSI 1.0g

[0358] 0.3g 톨루엔 중에 용해된 이르가큐어 651(UV 개시제) 0.200g

[0359] ARE-250 혼합기(일본에 소재하는 틴키 코포레이션) 내에서 전해질 조성물의 성분을 5분에 걸쳐 혼합하였다.

[0360] **실시예 5d**

[0361] **전해질 조성물의 제조**

[0362] 실시예 7b에 기재된 액체 프리중합체 TA-210 및 가소제로서의 탄산프로필렌을 사용하여 전해질 조성물을 제조하였다.

[0363] O/Li 비가 30/1인 액체 전해질 조성은 하기와 같다:

[0364] 프리중합체 TA-210 100g

[0365] LiTFSI 21.74g

[0366] 탄산프로필렌(10%(w/w)) 중의 이르가큐어 651(등록상표) 용액 5.0g

[0367] ARE-250 혼합기(일본에 소재하는 틴키 코포레이션) 내에서 전해질 조성물의 성분을 5분에 걸쳐 혼합하였다.

[0368] **실시예 7a**

[0369] **작업 전극 필름(반전지)에서 전해질 필름의 제조**

[0370] 실시예 5a의 액체 전해질 조성물을 사용하여 작업 전극 필름 위에 전해질 필름을 코팅하였다.

[0371] 작업 전극을 제조하기 위해 사용되는 장치는 코오테마 코팅 머시너리 게엠베하(Coatema Coating Machinery GmbH)에 의해 제공되는 클릭앤드코트(Click&Coat)(등록상표) 모듈 라인이다. 이는 도식적으로 도 3a에 표시되어 있다.

[0372] 전해질 조성물이 코팅된 기판은 실시예 2d에 따라 얻은 작업 전극 필름(샘플 TCM44)이고, 상기 필름은 0.3m/분의 속도로 롤 대 롤 장치를 통해 구동된다. 액체 전해질 조성물을 마이크로 환형 기어 펌프에 의해 12㎖/분의 전달 용적을 제공하는 마스크 폭이 75㎛x45cm인 슬롯 다이로 옮겼다. 슬롯 다이에 의해 TCM44 필름을 코팅한 후 얻은 습식 필름을 각각 23℃, 75℃ 및 75℃에서 3의 건조 섹션(이 건조 섹션은 각각 3미터 길이임)을 통해 옮겨 용매를 제거하였다.

[0373] 건조 필름을 가교결합 섹션을 통해 옮기고, 여기서 이것을 6000㎼/㎠ UV 조사(254.365nm)로 처리하였다.

[0374] 이후, 전해질 필름의 중합체 재료를 가교결합한 후 얻은 반전지 필름을 롤에 권취하기 전에 폴리에틸렌 필름에 의해 보호하여 자기 접착을 피했다.

[0375] **실시예 7b**

[0376] **상대 전극 필름(반전지)에서 전해질 필름의 제조**

[0377] 하기 방법에 따라 실시예 5a에 따른 전해질 조성물을 사용하여 상대 전극 필름(CE 필름)인 기판에 전해질 필름을 코팅하였다. 상대 전극 필름은 3mC/㎠에 상응하는 400초에 대해 0.075A/㎡의 전류 밀도로 실시예 4a에 따라 얻은 15cmx20cm CE 필름이다.

[0378] 두께가 100㎛인 전해질 조성물의 층을 독터 블레이드 방법을 이용하여 CE 필름에 도포하였다. 코팅된 CE 필름을 75℃에서 15분 동안 오븐으로 옮기고, 여기서 전해질 조성물의 용매를 제거하였다. CE 필름에 코팅된 건조 전해질 조성물 층은 가교결합 전에 두께가 30㎛였다. 건조 코팅된 CE 필름을 질소 분위기 하에 가교결합 섹션을 거쳐 옮기고, 여기서 3분 동안 1500㎼/㎠ UV 조사(254.365nm)로 처리하였다.

[0379] 생성된 필름은 반전지를 생성하였고, 즉 작업 전극 필름으로 적층될 준비가 되었다.

[0380] **실시예 7c**

[0381] **상대 전극 필름(반전지)에서 전해질 필름의 제조**

[0382] 독터 블레이드를 사용하여 50㎛의 두께로 도포되는 실시예 5d에 따른 전해질 조성물을 사용하여 실시예 7b의 방

법에 따른 상대 전극 필름(CE 필름)인 기판에 전해질 필름을 코팅하였다. 실시예 5d에 따른 전해질 조성물이 저비점 용매를 포함하지 않는 한, 용매 제거 단계를 생략하였다.

[0383] 400초 동안 0.075A/㎡의 전류 밀도로 실시예 4a에 따라 얻은 30cm x 20cm CE 필름으로 실험을 수행하였다.

[0384] **실시예 8a**

[0385] **전기변색 장치의 어셈블링**

[0386] 실시예 7c에서 제조된 반전지 필름(상대 전극+전해질) 및 실시예 3b에서 제조된 작업 전극 필름을 동시적층하여 ECD를 어셈블링하였다. 필름 둘 다의 치수는 20㎝x30㎝였다. 1개의 필름을 다른 필름의 상부에 위치시키고, 반전지 필름의 전해질 면은 작업 전극 필름의 활물질 면을 마주보고, 필름 둘 다의 엣지는 도 21에 도시된 것처럼 길이 방향 및 폭 방향에서 1㎝의 오프셋으로 평행하였다. 도 21에서, (1)은 전해질 필름이 필름(2)을 마주보는 반전지 필름을 지칭하고, (2)는 활물질 필름이 필름(1)을 마주보는 작업 전극 필름을 지칭한다. 이 오프셋은 동시적층 후 얻은 ECD를 전기 접속시키게 한다.

[0387] 이후, 필름을 약 15㎏/㎠의 압력으로 폭 30㎝ 및 직경 20㎝의 2개의 스테인리스 강 롤 사이에 함께 동시적층하였다.

[0388] **실시예 8b**

[0389] **전기변색 장치 어셈블리**

[0390] 가교결합 단계 전에 실시에 3b에서 얻은 WE 필름 및 실시에 7c에서 얻은 반전지 필름을 동시적층하여 ECD를 어셈블링하였다.

[0391] 도 22에 도시된 10㎏/㎠ 미만의 압력으로 폭 40㎝ 및 직경 10㎝의 이동 고무 롤과 편평한 금속 표면 사이에 반전지 필름 및 작업 전극을 동시적층하고, 이 도면에서 (1)은 이동 고무 롤이고, (2)는 액체 중합체 전해질 조성물 코팅이 위로 향하는 반전지 필름이며, (3)은 활물질 필름이 아래로 향하는 작업 전극 필름이다.

[0392] ECD의 전기 접촉을 허용하기 위해, 실시예 8a에 기재된 방법에 따라 치수 30㎝x40㎝ 치수의 전극을 함께 동시적층하였다.

[0393] 동시적층된 필름을 질소 분위기 하에 가교결합 섹션으로 옮기고, 여기서 이 필름을 양측에 1.5분 동안 1500㎼W/㎠ UV 조사(254.365㎚)로 처리하였다.

[0394] **실시예 8c**

[0395] **전기변색 장치 어셈블리**

[0396] 실시예 3b의 방법에 따라 얻은 TCM44 작업 전극(WE) 필름, 실시예 4b의 방법에 따라 얻은 상대 전극(CE) 필름 및 실시예 5에 따른전해질 조성물로부터 ECD를 어셈블링하였다.

[0397] 파트(7) 및 (8)가 라미네이션 롤과 재권취 롤(2) 사이에 위치한다는 것을 제외하고는 도 3b에 도시된 장치와 유사한 장치를 사용하였다. 롤(1)은 WE 필름을 지지한다. 롤(8)로부터 CE 필름을 공급한다. 0.5m/분의 속도 및 120N의 인장력으로 CE 필름 및 WE 필름을 이송하였다.

[0398] 도포 폭이 250 ㎜이고 심(shim) 두께가 150㎛인 슬롯 다이(5) 및 연동식 펌프(4)에 의해 WE 필름에 연속 방식으로 건조 조건(<10ppm H_2O) 하에 전해질 조성물을 도포하였다. 두께가 50㎛인 깨끗하고 평활한 중합체 전해질 습식 필름이 WE 필름의 표면에서 형성되었다. 상대 전극 필름을 라미네이션 롤(9)에 의해 온화한 압력으로 압출하여, 수지가 라미네이트의 엣지에서 압출되지 않았고, 50㎛에서 중합체 전해질 층의 두께가 보유되었다. 라미네이션 롤 슬릿 폭은 250㎛ 내지 300㎛이다.

[0399] 라미네이션 롤(9)을 통과한 후, 필름 스택을 2m 내지 5m 동안 이완되게 하고, 이후 Fe 도핑 수은 램프(도 3b에 비도시)로 제공된 인라인 UV 경화 모듈에 의해 UV 경화하였다. 전력 밀도가 700 내지 800㎼W/㎠이고 방출 최대가 약 340㎚인 램프(예를 들면, *아메리칸(American) UV* 모델 UVC020)를 사용하였다. 롤(2)에 경화된 라미네이트를 권취하였다.

[0400] 직경 15㎝의 디스크는 라미네이트로부터 직접 절단되고 접촉이 제공되었다. +/-1.5V AC 전류를 가하면 우수한 광학 메모리로 표백 상태/유색 상태로 가역적으로 전환시켰다. 도 23 및 도 24는 표백 상태(도 23) 및 유색 상

태(도 24)에서의 이러한 상기 샘플을 나타낸다.

[0401] **실시예 9**

[0402] 실시예 8a, 실시예 8b 및 실시예 8c에 따라 제조된 3개의 ECD의 반응 시간이 도 25(표백 반응 시간) 및 도 26(착색 반응 시간)에 표시되어 있다. T는 초 단위의 반응 시간이다. N은 "천회 사이클"의 수를 의미한다.

[0403] OC 1353-7은 상대 전극에서 PB 나노입자를 갖는 실시예 8c의 ECD에 상응한다.

[0404] OC2 및 OC3은 각각 실시예 8a 및 실시예 8b의 ECD에 상응한다.

[0405] 이 도면은 명확히 나노입자 PB를 사용할 때 표백 반응 시간이 3개의 ECD에서 유사하지만, 착색 반응 시간이 훨씬 짧다는 것을 나타낸다. 본 발명에 따라 어셈블링된 전기화학 장치는 주변 조건 하에 1000회 전환 사이클 후 어떠한 이해 가능한 성능 열화도 나타내지 않았다. 실험실 조건(보호 분위기) 하에 또는 적절히 밀봉될 때, 실질적인 성능 저하 없이 100.000회 전환 사이클을 성취할 수 있다.

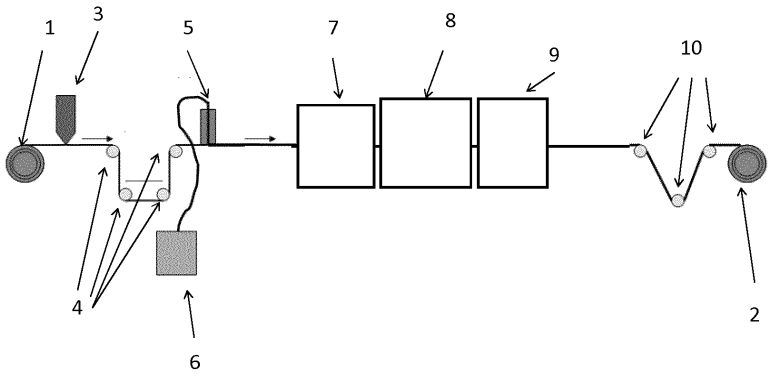
[0406] 상기 기재된 절차를 통해, 수초 내지 수십초 범위의 반응 시간을 나타내는 기계적으로 가요성인 필름 유사 전기변색 장치를 제조할 수 있다. 적어도 1000회 사이클 후 성능이 실질적으로 감소되지 않았다.

[0407] 예를 들면, 비행기 객실, 자동차 또는 임의의 다른 차량의 리트로피팅 윈도우에 대한 지능형(즉, 전기 전환형) 태양 보호 필름으로서 장치를 사용할 수 있다. 가정용 용도, 예를 들면 냉장고, 오븐, 전자레인지 오븐 또는 와인 냉각기의 임의의 윈도우에 다양한 투과율 특성을 제공하기 위해 이 장치를 또한 사용할 수 있다.

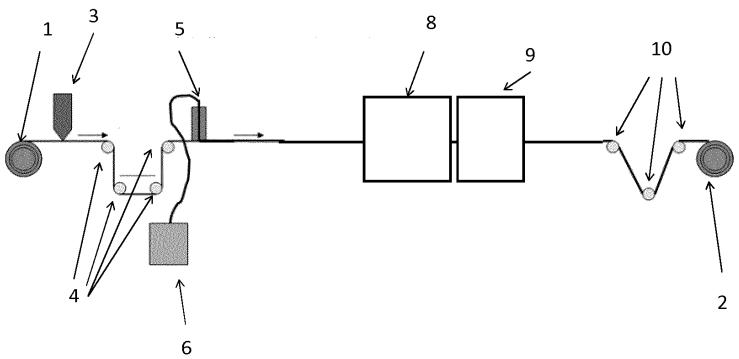
[0408] 장치는 또한 선글라스 렌즈, 차양, 용접면 또는 임의의 다른 눈 보호 장치에 부착되어 이에 다양한 투과율 특성을 부여할 수 있다.

도면

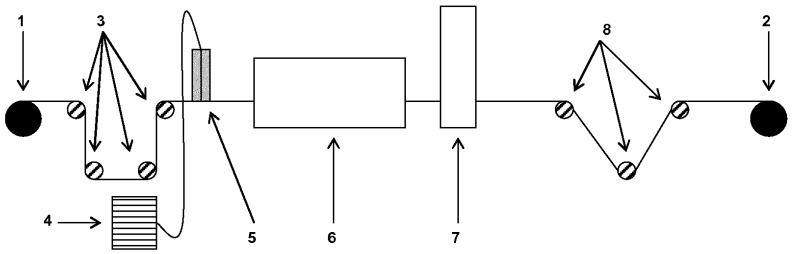
도면1



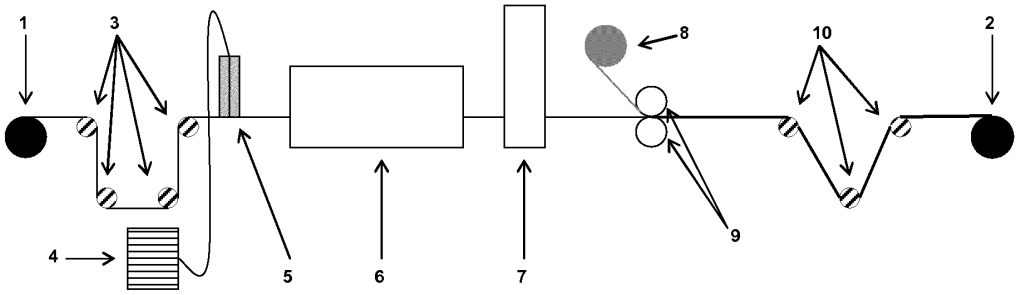
도면2



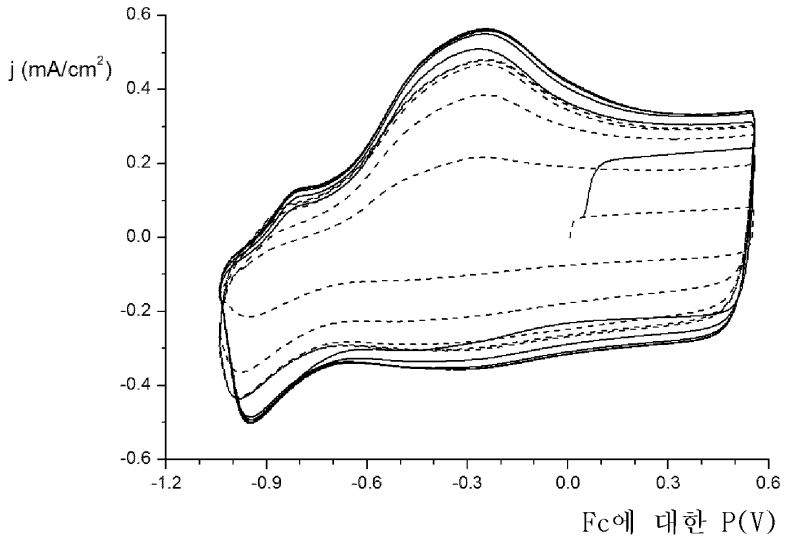
도면3a



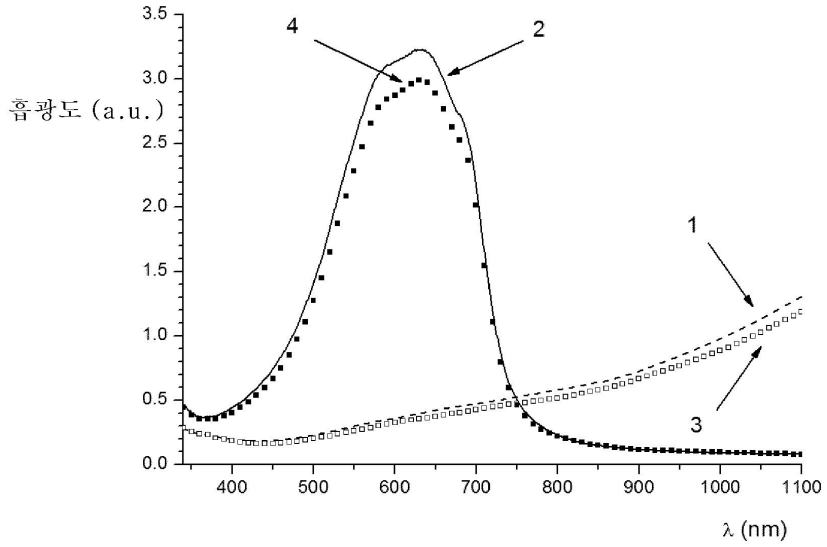
도면3b



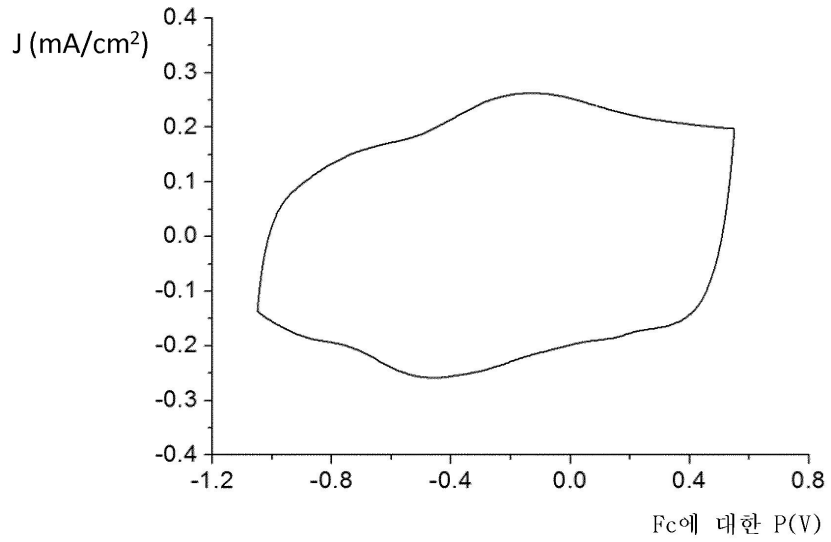
도면4



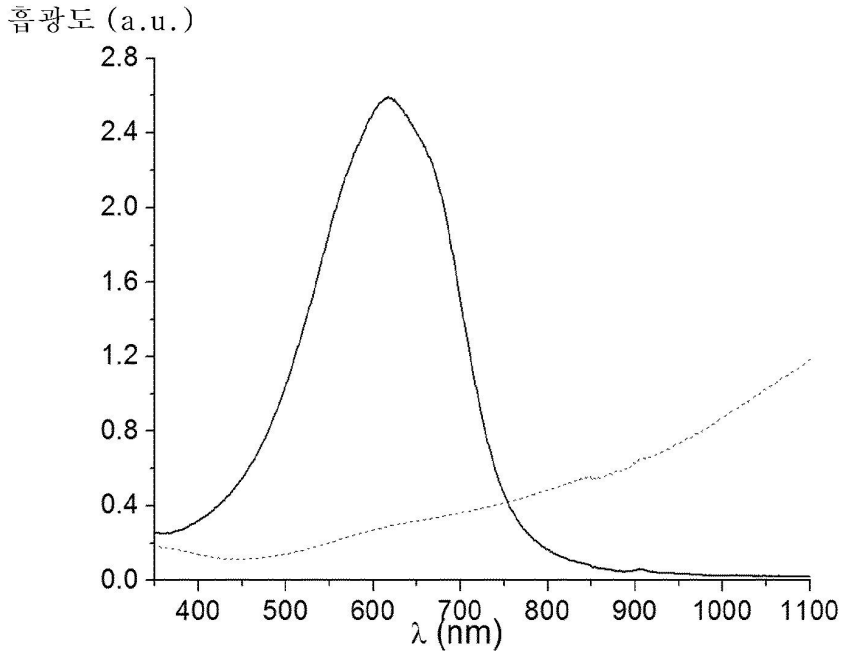
도면5



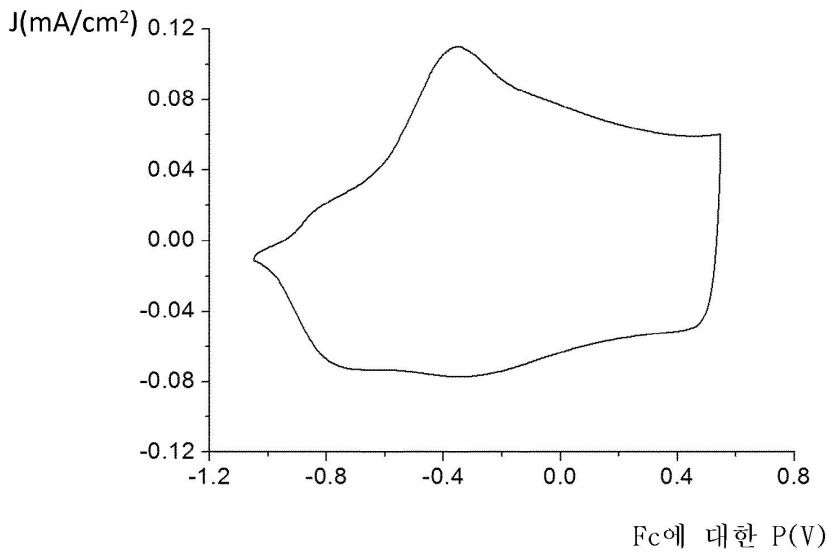
도면6



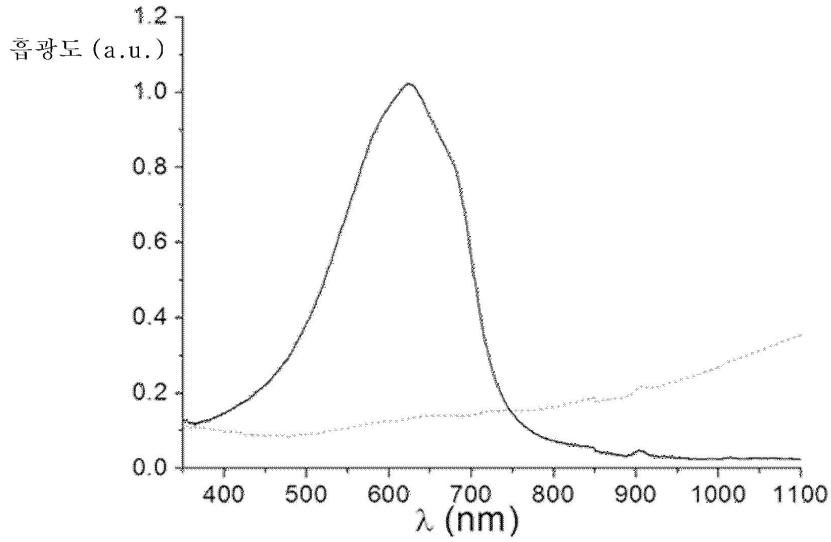
도면7


흡광도 (a.u.)
2.8
2.4
2.0
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
λ (nm)

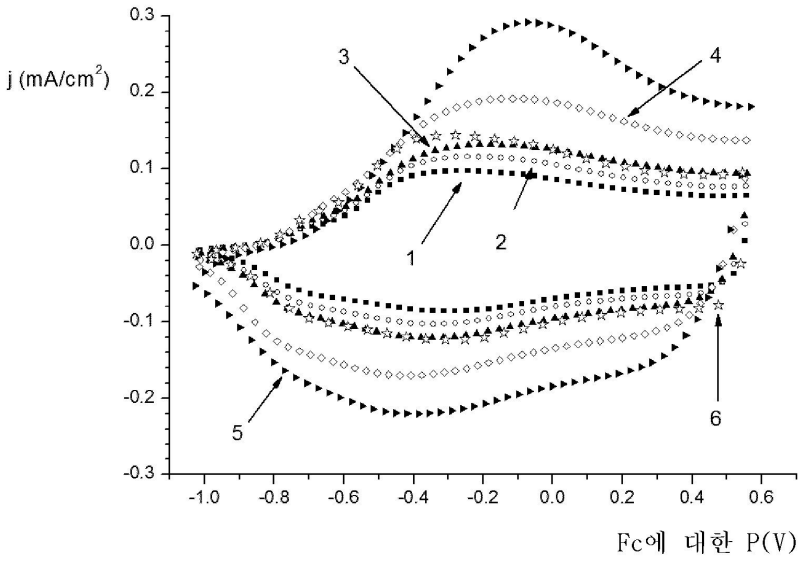
도면8


J(mA/cm²)
0.12
0.08
0.04
0.00
-0.04
-0.08
-0.12
-1.2
-0.8
-0.4
0.0
0.4
0.8
Fc에 대한 P(V)

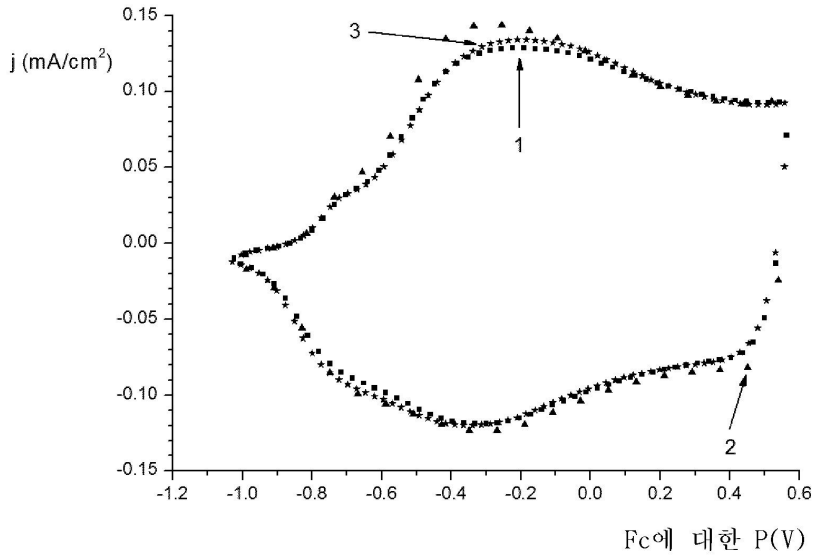
도면9


흡광도 (a.u.)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
λ (nm)

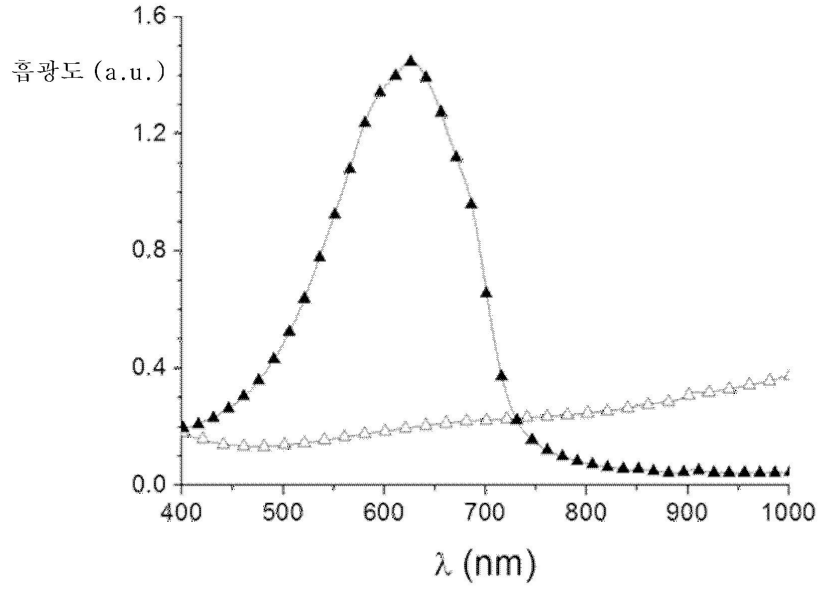
도면10


j (mA/cm²)
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
1
2
3
4
5
6
Fc에 대한 P(V)

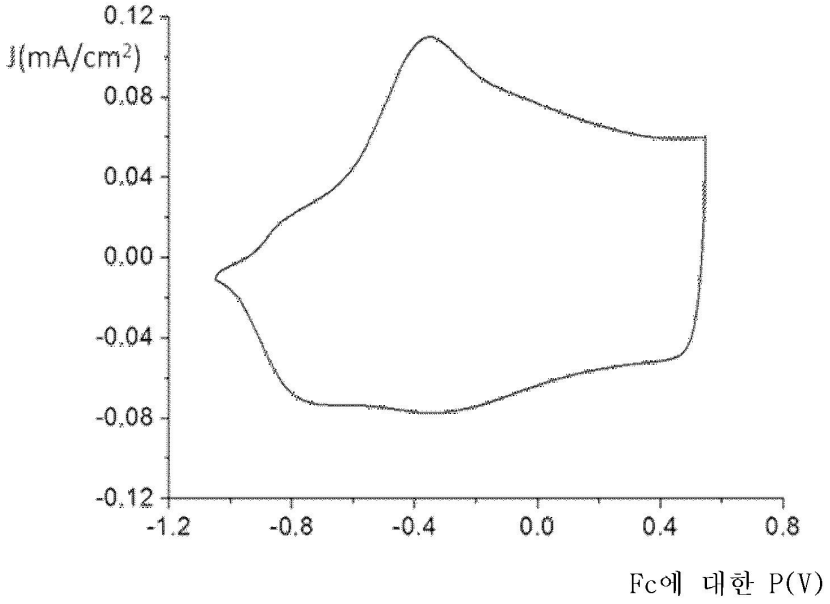
도면11


j (mA/cm²)
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
-1.2
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
1
2
3
Fc에 대한 P(V)

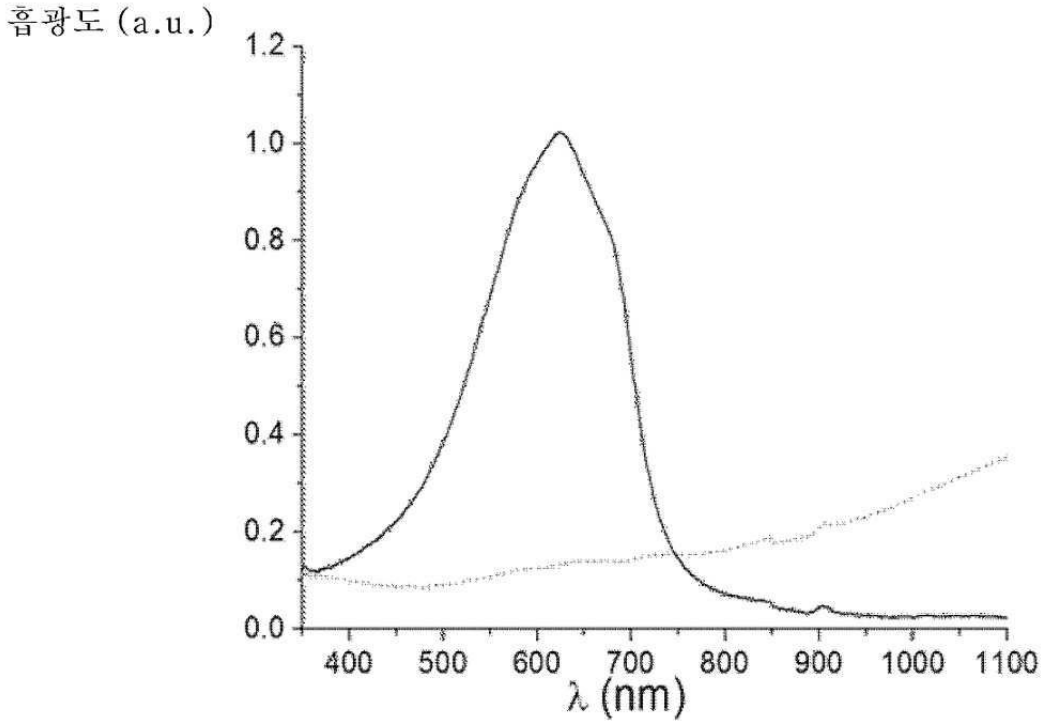
도면12


흡광도 (a.u.)
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
λ (nm)

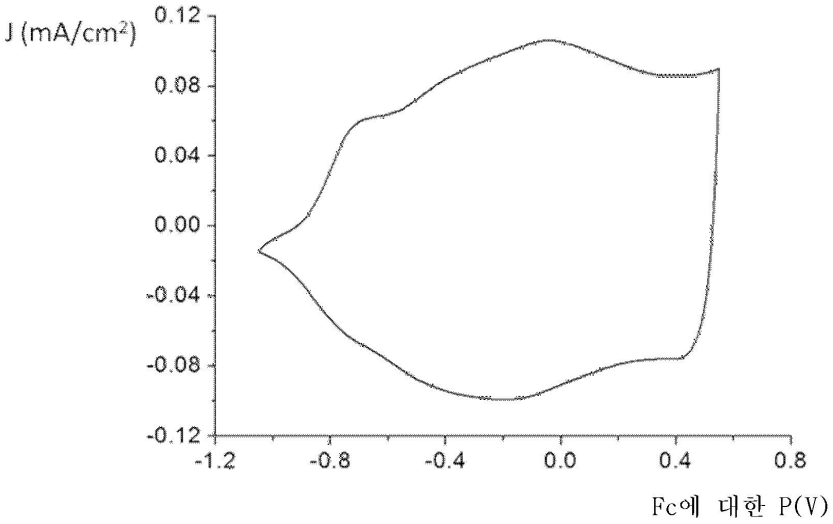
도면13


0.12
J(mA/cm²)
0.08
0.04
0.00
-0.04
-0.08
-0.12
-1.2
-0.8
-0.4
0.0
0.4
0.8
Fc에 대한 P(V)

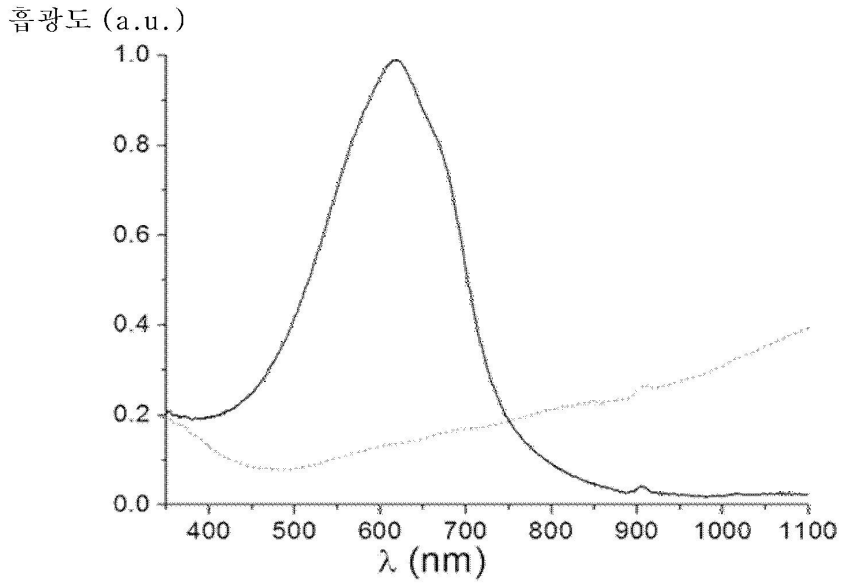
도면14


흡광도 (a.u.)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
λ (nm)

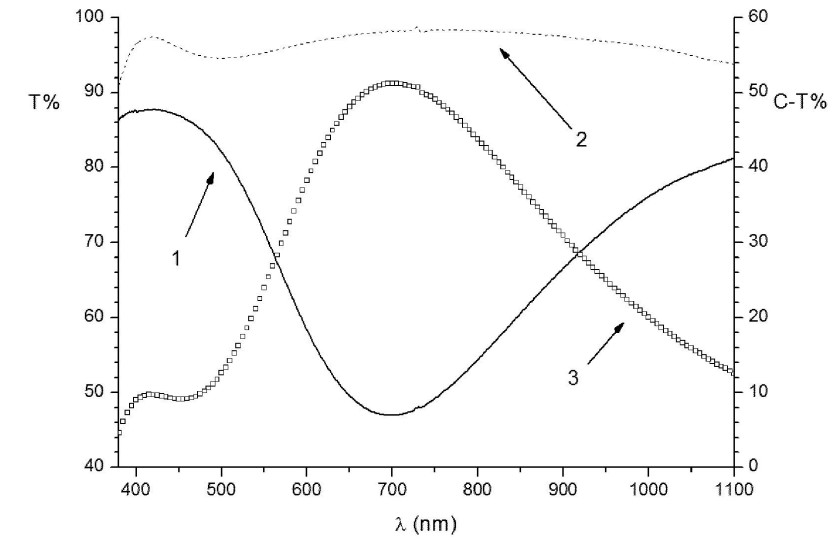
도면15


J (mA/cm²)
0.12
0.08
0.04
0.00
-0.04
-0.08
-0.12
-1.2
-0.8
-0.4
0.0
0.4
0.8
Fc에 대한 P(V)

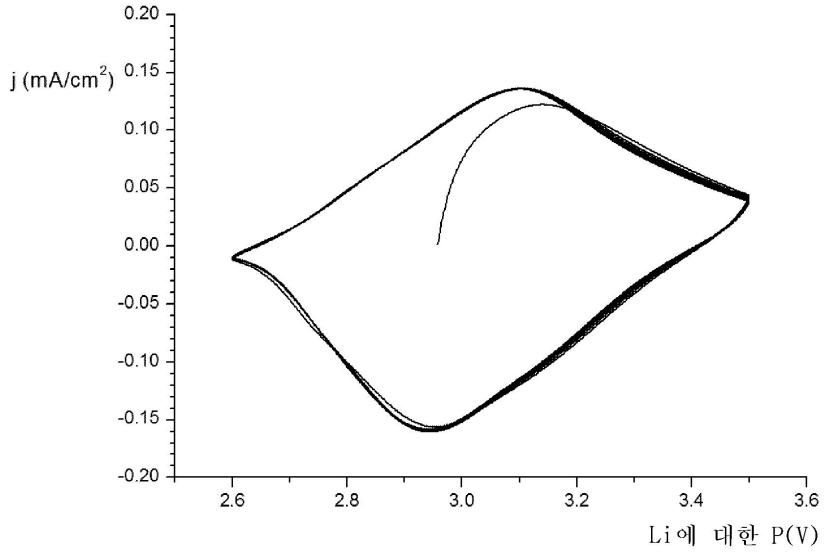
도면16


흡광도 (a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
λ (nm)

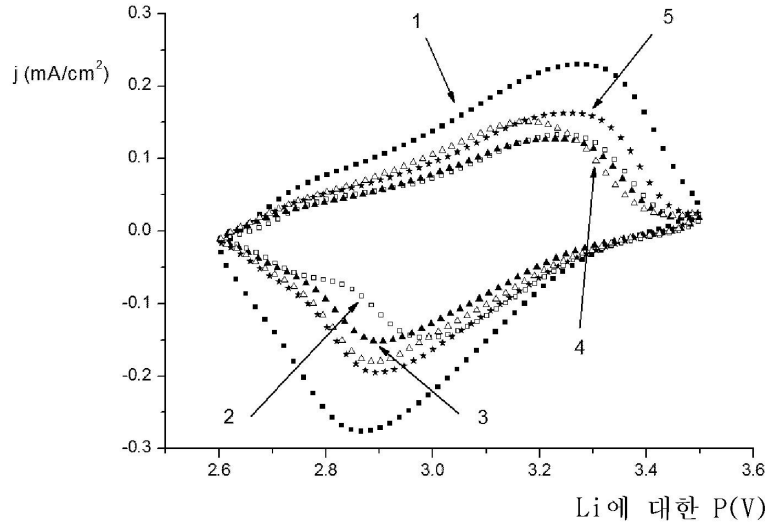
도면17


T%
C-T%
λ (nm)
1
2
3
100
90
80
70
60
50
40
60
50
40
30
20
10
0
400
500
600
700
800
900
1000
1100

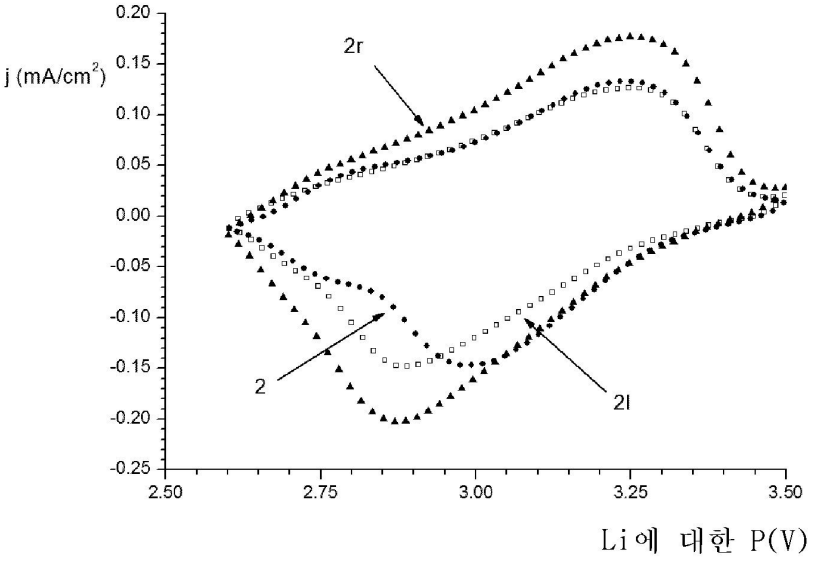
도면18


j (mA/cm²)
Li에 대한 P(V)
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
-0.20
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
3.6

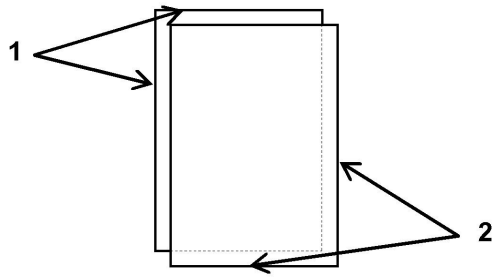
도면19



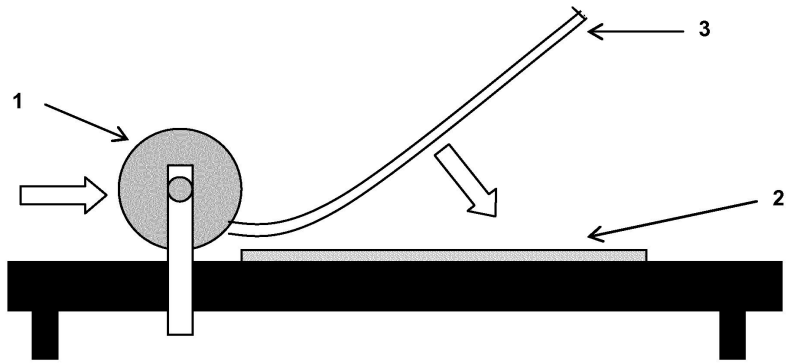
도면20



도면21

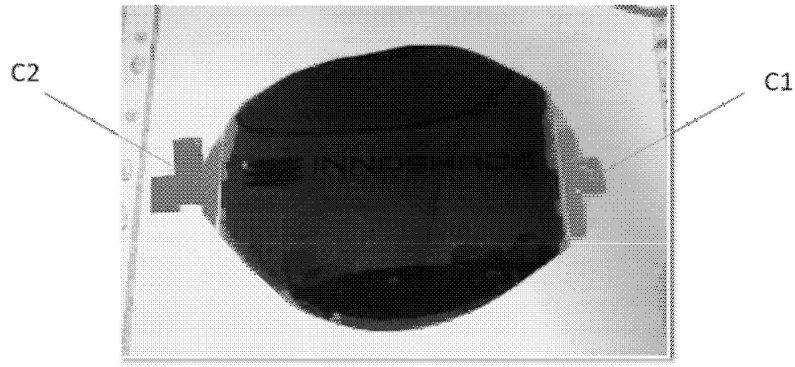


도면22

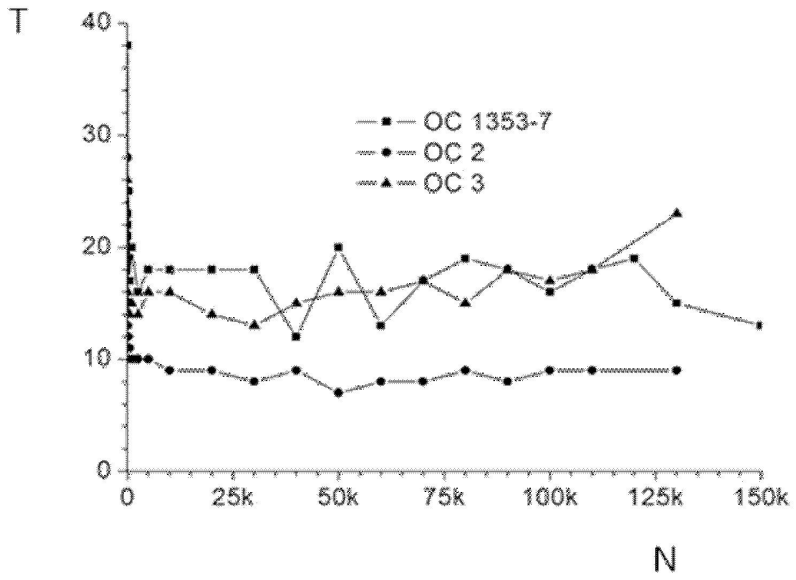


도면23

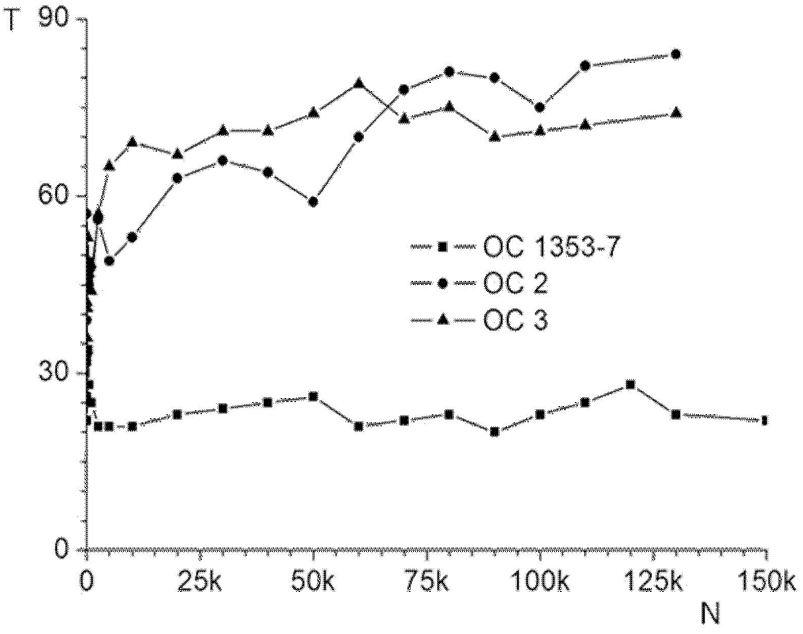
도면24



도면25


T
40
30
20
10
0
OC 1353-7
OC 2
OC 3
0
25k
50k
75k
100k
125k
150k
N

도면26


T
90
60
30
0
OC 1353-7
OC 2
OC 3
0
25k
50k
75k
100k
125k
150k
N