

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ G02F 1/01	(11) 공개번호 특 1999-0077806	(43) 공개일자 1999년 10월 25일
(21) 출원번호	10-1999-0008173	
(22) 출원일자	1999년 03월 12일	
(30) 우선권주장	19810932.6 1998년 03월 13일 독일(DE)	
(71) 출원인	바이엘 악티엔게젤샤프트 빌프리더 하이더 독일 데-51368 레버쿠센	
(72) 발명자	호이어, 헬무트베르너 독일데-47829크레펠트카스타니엔스트라세7 베르만, 롬프 독일데-47800크레펠트샤이블레르스트라세101 요나스, 프리드리히 독일데-52066아아켄크루게노펜15 오센베르크, 프랑크 독일데-51379레버쿠센로이스라테르스트라세24	
(74) 대리인	주성민, 장수길	

심사청구 : 없음

(54) 폴리-(3,4-디옥시-티오펜) 유도체 기재의 전기 발색 장치

요약

본 발명은 하나의 층이 전기 전도성인 전기 발색 폴리디옥시티오펜이고, 또다른 층이 화학식 1 내지 6으로 이루어진 군으로부터 선택된 이온 저장 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 층 구조를 갖는 전기 발색 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



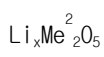
[화학식 2]



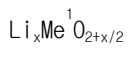
[화학식 3]



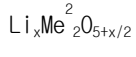
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



식 중,

Me¹ 및 Me²는 각기 멘델레예프 주기표의 전이족 III, IV 및 V의 금속이고, x는 0.001 내지 5이다.

대표도

도1

색인어

전기 발색 소자, 폴리디옥시티오펜, 이온 저장층

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명에 따른 전기 발색 장치의 개략도.
- 도 2는 ITO 이온 저장층을 사용한 본 발명에 따른 전기 발색 장치에 -1.6 V 내지 1.6 V의 전압 펄스를 인가한 후의 시간에 따른 투광도를 나타내는 그래프.
- 도 3은 V₂O₅ 이온 저장층을 사용한 본 발명에 따른 전기 발색 장치에 -1.6 V 내지 1.6 V의 전압 펄스를 인가한 후의 시간에 따른 투광도를 나타내는 그래프.
- 도 4는 K 유리 및 V₂O₅ 이온 저장층이 있는 본 발명에 따른 전기 발색 장치의 주기적인 전압 전류도.
- 도 5는 K 유리 및 V₂O₅ 이온 저장층이 있는 본 발명에 따른 전기 발색 장치의 색 포화도에서 전위에 따른 투광도를 나타내는 그래프.
- 도 6은 주기 안정성 시험을 위하여 K 유리 및 V₂O₅ 이온 저장층이 있는 본 발명에 따른 전기 발색 장치에 ±의 장방형 전압 펄스를 인가한 후의 시간에 따른 투광도를 나타내는 그래프.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- 1, 2 : 기판
- 3, 4 : 전기 전도성 코팅
- 5 : 전기 발색 중합체
- 6 : 이온 저장층
- 7 : 겔 전해질
- 8, 9 : 미세 금속 그리드

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 조절 가능한 투광도를 갖는 전기 발색 장치, 그의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.

차량의 윈도우는 지금까지 전자기 광선에 대한 투명도의 관점에서 규제되지 못해왔다. 전기 발색 유리는 지금까지 안경에만 사용되어 투광도만을 비교적 적게 변화시켜왔다. 건물에서의 윈도우는 지금까지 커튼, 셔터, 롤러 블라인드 또는 다른 이동식 기계적 요소를 사용하여 차광되어왔다. 따라서, 전기 발색 장치를 다양하게 응용할 수 있다. 요약하면, 다음과 같다:

1. 차량 유리 (윈도우 창유리 또는 자동차의 채광창)

전기 발색 장치는 태양 또는 자동차에서의 눈부심을 보호하는데 적합하다. 전방, 측방 및 후방의 윈도우 또는 유리 지붕이 포함될 수 있다. 암색화 (darkening) 정도는 구획별로 운전자의 필요성, 태양의 상태 및 현 운전 상황에 따라 임의로 맞출 수 있다. 컴퓨터화된 조절 시스템으로의 통합이 가능하다. 복합 유리 단위와 효과적인 요소를 조합하는 것이 가능하며, 예를 들면 필름 시스템을 안전 유리의 창유리에 사용한다.

창유리의 투광도는 수동으로 또는 자동으로 조절할 수 있으며, 이것은 야간 주행 동안 눈부심을 효과적으로 보호하고, 터널 및 다층식 자동차 주차장 내부 및 외부에서 주행할 때 밝기 정도를 자동으로 조절하며, 자동차 내부로의 시각을 차단함으로써 주차된 자동차의 파괴 및 절도를 방지하기 위하여 사용될 수 있다. 특히 주차된 차량의 경우, 여름에 차량 내부의 과도한 가열이 방지될 수 있다 (유럽 특허 공개 제0 272 428호 참조).

2. 건물의 유리 (전기 발색 윈도우)

건물에서, 전기 발색 소자는 태양광 (가시 광선 스펙트럼 영역) 및 열 (IR 영역)에 대한 조절 가능한 보호기로서 건물, 주거실, 작업실 또는 정원의 측면 윈도우 및 채광창을 차광시키는데 적합하고, 눈 (가시 광선 스펙트럼 영역)의 보호에 적합하다. 침입에 대한 보호를 위해, 은행 계산대의 유리 또는 디스플레이

이 윈도우는 버튼을 눌러 암색화시킬 수 있다. 유리는 상해를 방지하기 위해 사람이 접근할 때 자동적으로 투명하게 만들 수 있다. 또한, 사실상 모든 농도의 색을 제조하는 경우는 유리를 건물의 외관과 조화를 이루게 할 수 있다. 넓은 면적의 윈도우의 투명도를 조절하기 위한 에너지 소비는 특히 시스템의 기억 효과를 이용할 수 있을 경우 적으며, 에너지는 스위칭 (온/오프) 상태에서만 소비된다. 열-보호 유리 (K 유리)와 결합한 윈도우 ('스마트 윈도우')를 통해 태양 광선의 동적 조절을 달성하는데 매우 적합하다. 따라서, 전기 발색 시스템은 건물의 공기 정화에 필요한 에너지를 조절하고 제한하는데 기여할 수 있다.

또한, 태양 모듈에 의해 시스템에 전압을 공급할 수 있다. 감광성 센서는 태양 광선의 정도를 측정하여 투광도를 조절할 수 있다.

3. 디스플레이 요소

매혹적인 색상 및 글자, 숫자, 기호 및 부호와 같은 임의의 윤곽 (적합한 구조화 기술에 의해 제조될 수 있음)을 큰 면적으로 묘사할 수 있으므로, 흥미있는 매체를 사용하여 광고할 수 있다. 장식적인 효과 및 정보를 제공하는 효과가 가능하다.

유리의 창틀 사이에 시스템을 배열할 수 있는 것과는 달리, 지지체로서 두 개 또는 단 하나의 투명한 플라스틱 필름을 사용하는 방법이 있다. 이것은 가변성 정보가 있는 포스터형 광고 매체를 가능하게 한다.

전기 발색 장치는 측정 도구의 시계 또는 다이얼의 문자반과 같은 소규모 디스플레이 요소, 광범위한 응용을 위한 디스플레이, 및 교통 표시, 광고 칼럼, 철도역, 공항에서의 정보 디스플레이와 같은 대규모 디스플레이 요소, 또는 주차 방향 시스템에 사용될 수 있다. 스포츠 회관에서의 각종 설계 시스템 (운동 영역 경계 등)으로서 사용할 수 있다.

이러한 시스템은 일반적으로 정보가 시각화될 수 있다면 어디에든지 사용할 수 있다.

4. 광학

광학에서, 전기 발색 시스템은 유리, 렌즈 및 다른 광학적 도구의 필터와 함께 사용되거나 단독으로 유효한 성분으로서 사용될 수 있다. 이들은 광학 검출 시스템을 위한 랩 디졸브 (lap dissolve) 보호기로 사용될 수 있다. 상기 시스템은 사진 공정에서 조절 가능한 필터 시스템으로서 적합하다.

5. 거울

또한, 전기 발색 장치는 예를 들면 자동차에서 전압을 인가하여 암색화될 수 있는 외부 거울 또는 배면 거울과 같은 주차 표시등 거울로서 사용될 수 있고, 따라서 다른 차량의 헤드라이트에 의한 눈부심을 방지한다 [예를 들면, 미국 특허 제3 280 702호, 미국 특허 제4 902 108호 (젠텍스), 유럽 특허 공개 제0 435 689호, 미국 특허 제5 140 455호 참조]. 선행 기술에 따른 시스템 (용액 시스템)의 단점은 특히 큰 거울 (예를 들면, 거대 화물 차량용 거울)의 경우 장기간 작동 (격리) 후의 색의 불균일성이다. 중합체 성 증점제를 가하여 용액 시스템의 점도를 증가시키는 것이 개시되어 왔다 (예를 들면, 미국 특허 제4 902 108호).

6. EMI 차폐

또한, 전기 발색 장치는 특정 파장 영역에서 전자기 광선의 변조를 위한 다양한 필터 요소로서 사용될 수 있다.

통상적으로 전기 발색 장치는 거울의 경우 하나가 경면처리된 한쌍의 거울 또는 플라스틱 플레이트로 이루어진다. 이들 플레이트의 한쪽면은 투광성이 있는 전기 전도성층, 예를 들면 인듐-주석 산화물 (ITO)로 코팅된다. 쉘은 이들 플레이트를 고정시켜 제조하고, 이들의 전기 전도성 코팅면은 서로 직면하며, 플레이트 사이의 상기 쉘은 전기 발색 시스템을 포함한다. 이것을 견고하게 밀폐시킨다. 두 개의 플레이트에 별도로 전기적 접점을 제공하여 전도성 층을 통해 조절할 수 있다.

상술한 선행 기술에 공지된 전기 발색 용액 시스템은 용매 중에 환원 또는 산화 후에 착색되고 양 또는 음으로 하전되는 화학적 반응성 유리 라디칼을 형성하는 산화/환원 물질의 쌍을 함유한다. 예로는 오랜 시간 동안 공지되어 온 비올로겐 (Viologen) 시스템이 있다.

본 명세서에서 사용되는 산화/환원 물질쌍은 각각의 경우 환원 가능한 물질 및 산화 가능한 물질이다. 모두 무색이거나, 약간의 색깔만을 갖는다. 전압 작용 하에서, 한 물질은 환원되고 다른 하나는 산화되며, 적어도 하나는 색을 띤다. 전기를 스위칭하여 차단한 후, 두 가지 원래의 산화/환원 물질이 재형성되고, 색의 탈색 또는 옅어짐이 발생한다.

적합한 쌍의 산화/환원 물질은 그의 환원 가능한 물질이 주기적인 전압 전류도에서 둘 이상의 화학적으로 가역적인 환원파를 갖고, 산화 가능한 물질은 그에 상응하게 둘 이상의 화학적으로 가역적인 산화파를 갖는 물질이라는 것이 미국 특허 제4,902,108호에 공지되어 있다. 이러한 유형의 시스템은 주로 자동차의 주차 표시등 배면 거울에 적합하다. 이들은 용액 시스템이므로, 통상적인 환경 하에서는 전기 발색 윈도우에 사용할 수 없다.

또한, 실질적인 전기 발색 산화/환원쌍이 중합체 매트릭스에 분산되어 있는 시스템이 공지되어 있다 (예를 들면, 국제 특허 공개 제W096/03475호 참조). 여기서는 격리라는 바람직하지 못한 효과가 억제된다.

WO₃, NiO 또는 IrO₂와 같은 무기 전기 발색 성분의 혼합물이 공지되어 있고, 이들은 전기 발색 윈도우에서의 성분일 수 있다 [예를 들면, 미국 특허 제5 657 149호, Electronique International No. 276, 16 (1997); Saint-Gobain 참조].

이러한 무기 전기 발색 성분은 증착, 스퍼터링 또는 졸-겔 기술에 의해서만 전도성 기판에 도포될 수 있

다. 그 결과, 이러한 유형의 시스템은 제조하기가 매우 비싸다. 무기 성분을 유기 중합체 성분으로 대체하려는 노력으로서, 예를 들면 보완적인 전기 발색 물질로서 전기 전도성 중합체 폴리아닐린 (PANI) 및 WO₃를 기재로 한 전기 발색 시스템이 공지되어 왔다 [예를 들면, B.P. Jelle, G. Hagen, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 12, 3560 (1993) 참조]. 무기 성분 없는 시스템을 사용하려는 시도가 행해져 왔으며, 여기서는 ITO 또는 SnO₂ 층 (카운터 전극)이 치환된 폴리(3,4-알킬렌디옥시-티오펜)에 대한 보완적인 전기 발색 성분으로서 작용하는 것으로 추측된다 (미국 특허 제5 187 608호 참조).

그러나, 이러한 전기 발색 소자는 장치 특성을 변화시키지 않고 충분한 수의 스위칭 주기를 보장하기에는 부적합하다는 것이 밝혀졌다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 하나의 층이 전기 전도성인 전기 발색 폴리디옥시티오펜이고, 또다른 층이 화학식 1 내지 6으로 이루어진 군으로부터 선택된 이온 저장 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 층 구조를 갖는 전기 발색 장치를 제공한다.

화학식 1



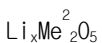
화학식 2



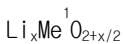
화학식 3



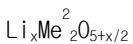
화학식 4



화학식 5



화학식 6



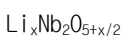
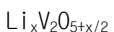
식 중,

Me¹ 및 Me²는 각기 멘델레예프 주기표의 전이족 III, IV 및 V의 금속이고, x는 0.001 내지 5이고,

Me¹은 지르코늄, 세륨 또는 티타늄인 것이 바람직하고,

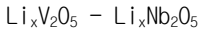
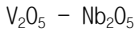
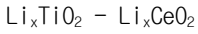
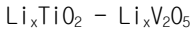
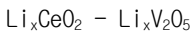
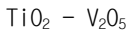
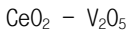
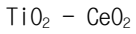
Me²는 바나듐 또는 니오븀인 것이 바람직하다.

하기의 이온 저장층을 사용하는 것이 특히 바람직하다:



또한, 이온 저장기는 화학식 1 내지 6의 화합물의 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

하기의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다:



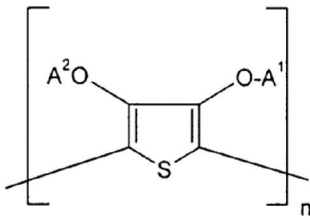
따라서, 본 발명에 따른 구조의 이온 저장기는 금속 산화물 화합물 또는 금속 산화물의 혼합물을 포함한다. 이온 저장층은 이들이 생성될 때 Li 염을 포함할 수 있거나, 생성 후 Li 이온으로 전기 화학적으로 제공될 수 있다.

일반적으로, 화학식 1 내지 6의 화합물은 시판되는 화합물로서 공지되어 있거나, 무기 화학의 일반적으로 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다 (예를 들면, Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der organischen Chemie, 제71판 내지 제80판, Walter de Gruyter & Co., 베를린 1971, 779-781 페이지, Rompp Chemie Lexikon; Chemical Abstract 1313-96-8 참조).

따라서, 본 발명의 전기 발색 장치는 하나 이상의 무기 이온 저장층을 포함한다. 이것은 졸-겔 방법에 의해 또는 증착/스퍼터링에 의해 전기 전도성을 증가시키기 위한 금속 그리드가 제공될 수 있는 전기 전도성 기판에 도포될 수 있다. 또한, 이것은 캐스팅 기술에 의해 도포될 수 있는 나노 크기의 입자를 포함할 수 있다.

폴리디옥시티오펜은 양이온으로 하전되며 화학식 7의 구조 단위로 형성되는 것이 바람직하고, 폴리음이온을 함유하는 것이 바람직하다.

화학식 7



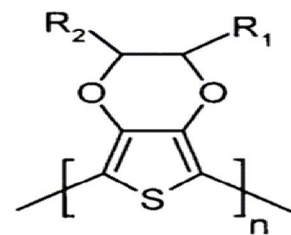
식 중,

A¹ 및 A²는 서로 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 (C₁-C₄)-알킬이거나, 함께 치환되거나 치환되지 않은 (C₁-C₄)-알킬렌을 형성하고,

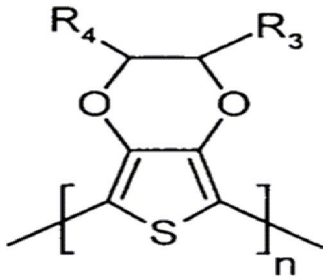
n은 2 내지 10,000, 바람직하게는 5 내지 5000의 정수이다.

바람직한 양이온성 폴리디옥시티오펜은 화학식 7a 또는 7b의 구조 단위로 형성된다.

화학식 7a



화학식 7b



식 중,

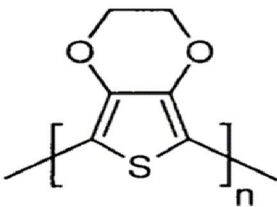
R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 (C₁-C₁₈)-알킬, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-, 특히 (C₁-C₆)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, 바람직하게는 (C₂-C₆)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실, (C₇-C₁₅)-아르알킬, 바람직하게는 페닐-(C₁-C₄)-알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, 바람직하게는 페닐, 나프틸, (C₁-C₁₈)-알킬옥시, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-알킬옥시, 예를 들면 메톡시, 에톡시, n- 또는 이소프로폭시, 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고,

R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소이지만 동시에 수소는 아니거나, (C₁-C₁₈)-알킬, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-, 특히 (C₁-C₆)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, 바람직하게는 (C₂-C₆)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실, (C₇-C₁₅)-아르알킬, 바람직하게는 페닐-(C₁-C₄)-알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, 바람직하게는 페닐, 나프틸, (C₁-C₁₈)-알킬옥시, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-알킬옥시, 예를 들면 메톡시, 에톡시, n- 또는 이소프로폭시, 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고, 이들 각각은 하나 이상의 술포네이트기로 치환되며,

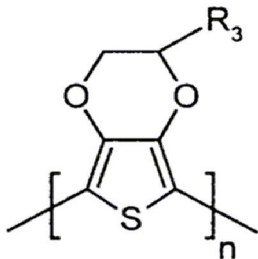
n은 2 내지 10,000, 바람직하게는 5 내지 5000이다.

특히 바람직하게는, 본 발명의 전기 발색 장치는 하나 이상의 전기 전도성, 전기 발색 양이온 또는 화학식 8a 및 (또는) 8b의 하전되지 않은 폴리디옥시티오펜을 포함한다.

화학식 8a



화학식 8b



식 중,

R₃은 상기 정의된 바와 같고,

n은 2 내지 10,000, 바람직하게는 5 내지 5000의 정수이다.

폴리음이온으로서, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산과 같은 중합체성 카르복실산, 및 폴리스티렌술포산 및 폴리비닐술포산과 같은 중합체성 술포산의 음이온을 사용한다. 또한, 이러한 폴리카르복실산 및 폴리술포산은 비닐카르복실산 및 비닐술포산과 다른 중합가능한 단량체, 예를 들면 아크릴 에스테르 및 스티렌과의 공중합체일 수 있다.

카운터이온으로서 폴리스티렌 술포산의 음이온이 특히 바람직하다.

폴리음이온을 제공하는 폴리산의 분자량은 1000 내지 2,000,000이 바람직하고, 특히 바람직하게는 2000 내지 500,000이다. 폴리산 또는 그의 알칼리 금속염은 예를 들면 폴리스티렌술포산 및 폴리아크릴산으로 시판되거나, 공지된 방법으로 제조될 수 있다 (예를 들면, Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume E 20 Makromolekulare Stoffe, Part 2 (1987), p. 1141 ff 참조).

또한, 폴리디옥시티오펜 및 폴리음이온의 분산물을 형성하는데 필요한 유리 폴리산을 대신하여, 폴리산의 알칼리 금속염 및 상응하는 양의 1산의 혼합물을 사용할 수 있다.

화학식 8b의 경우, 폴리디옥시티오펜은 구조 단위에 양성 및 음성 전하를 갖는다. 폴리디옥시티오펜의 제조는 예를 들면 유럽 특허 공개 제0 440 957호 (= 미국 특허 제5 300 575호)에 기재되어 있다.

폴리디옥시티오펜은 산화 중합에 의해 수득된다. 산화 중합은 폴리디옥시티오펜의 수 및 위치가 명확하게 결정될 수 없으므로, 화학식에서는 나타나지 않는 양성 전하를 폴리디옥시티오펜에 제공한다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 음극적으로 발색하는 전기 발색 중합체로서 전기 전도성 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 유도체 및 Li 이온에 대한 적합한 이온 저장층으로 이루어진 전기 발색 장치를 제공한다. 가교된 또는 가교되지 않은 중합체, Li 염 및 특정양의 용매를 함유하는 겔 전해질이 전기 발색 중합체층 및 이온 저장층 사이에 위치된다. 도식적 구조가 도 1, 원리 I에 나타나 있다.

도 1의 원리 I에서 참고 번호 1 및 2는 기판을 나타내며, 3 및 4는 전기 전도성 코팅을 나타내며, 이들 중 하나는 거울로서 작용할 수 있다. 참고 번호 5는 전기 발색 중합체를 나타내며, 예를 들면 PDT/PSS [폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌술포네이트]이다. 참고 번호 6은 이온 저장층을 나타내며, 7은 겔 전해질로서, 이들은 가교되거나 가교되지 않은 것이다. 참고 번호 8 및 9는 임의로는 미세 금속 그리드를 나타낸다.

전기 발색 중합체층은 도핑된 상태에서 투명하다. 이것은 캐소드에서 전자를 취하여 (환원) 착색된 형태로 전환될 수 있으며, 스펙트럼의 가시광선 영역에서 흡광도가 수득된다. 반대측 (애노드) 상에서 진행되는 산화는 이온 저장층과 Li 이온간의 교환 반응에 관한 것이다. 그러나, 이러한 반응은 색의 발현에 거의 기여하지 못하므로 이를 방해하지 않는다.

따라서, 본 발명은 용액으로부터 가공시키거나 측쇄에 가용화 술포네이트기를 함유하도록 폴리스티렌술포네이트와 혼합될 수 있는 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜) 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 산화/환원-활성 전기 전도성 중합체를 포함하는 전기 발색 고상 시스템을 제공한다. 이러한 중합체층은 기판 상에 고상의 건조한 중합체 필름을 남기면서 용매를 증발시켜 수용액으로부터 도포하는 것이 바람직하다. 그러나, 이것은 스크린 프린트에 의해 도포될 수도 있다. 사용된 기판은 인듐-주석 산화물 (ITO), 플루오르가 도핑된 주석 산화물 (FTO, K-유리), 도핑되지 않은 주석 산화물의 층, 또는 전극으로서 작용하는 미분된 은의 층이 있는 전기 전도성의 투명한 유리 또는 필름 시스템인 것이 바람직하다. 또한, 전극의 한쪽은 (거울에 사용될 때) 더이상 투명하지 않은 금속층 (예를 들면, Al, Cu, Pd)으로 이루어질 수 있다. 겔 전해질은 하나 이상의 중합체 (예를 들면, 폴리에틸렌 산화물, PMMA), 하나 이상의 Li 염 (예를 들면, 리튬 트리플레이트, 리튬 퍼클로레이트) 및 하나 이상의 용매 (예를 들면, 프로필렌 카르보네이트)를 포함한다.

본 발명은 건물 유리 또는 건축 유리에서의 전기 발색 장치로서 및 차량 유리 또는 채광창으로서의 용도 뿐만 아니라, 디스플레이 요소로서, 전기 발색 거울로서 (예를 들면, 자가 주차 표시등 자동차 배면 거울) 및 각종 광학 요소에서의 용도를 제공한다.

거울로서 사용하기 위해, 두 전극 중 하나는 증착되거나 전기 화학적으로 침착된 금속 코팅, 예를 들면 알루미늄, 은, 구리, 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어질 수 있다.

또한, 본 발명은 색을 생성하는 전기 발색 중합체 화합물이 동시에 그 자신의 전극으로서 작용하여 그 결과 ITO, 플루오르가 도핑된 주석 산화물 또는 금속의 단 하나의 전도성 코팅이 필수적인 전기 발색 시스템을 제공한다 (도 1의 원리 II 참조).

도 1의 원리 II에서 참고 번호 1 및 2는 기판을 나타내며, 4는 거울로서 작용할 수도 있는 전기 전도성 코팅을 나타낸다. 참고 번호 5는 전기 발색 중합체를 나타내며, 참고 번호 6은 이온 저장층을 나타내며, 7은 겔 전해질로서, 이들은 가교되거나 가교되지 않은 것이다. 참고 번호 8 및 9는 임의로는 미세 금속 그리드를 나타낸다.

본 발명의 전기 발색 소자의 특히 유용한 점은 태양이 강하게 반사하는 실내에서 에너지 저장 수단을 위한 실제적인 구조적 특성으로서 명백하게 열 보호 유리 (건축 유리를 위한 목적으로 시판됨)와 혼합될 수 있다는 것이다. 또한, 열 보호층이 IR 광선의 투과성을 제한하며 동시에 그의 전기 전도성으로 인하여 전기 발색 소자에서 전극의 기능을 대신하기 때문에, 다른 물질로 제조된 전극이 명백하게 필수적인 것은 아니다.

또한, 본 발명의 전기 발색 소자는 전기 발색층이 특정 영역에서 IR 광선을 흡수할 수 있고, 따라서 창 유리를 통한 열의 투과를 제한할 수 있다는 점에서 주목할 만하다.

본 발명의 전기 발색층 소자는 전기 발색 장치의 성분으로서 적합하다. 전기 발색 장치에서, 본 발명의 전기 발색층 소자는 다양한 투광도를 갖는 매질로서 작용하는데, 즉 시스템의 투광도는 전압의 작용 하에 무색 상태에서 착색 상태로 진행함으로써 변화한다. 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 전기 발색 소자가 존재하는 전기 발색 장치를 제공한다. 이러한 전기 발색 장치는 건축 유리 및 차량에서, 예를 들면 윈도우 창유리, 자동차 채광창, 자동차 배면 거울, 디스플레이로서, 또는 광학 성분으로서, 또는 임의 유형의 차량에서의 계기판과 같은 정보 디스플레이 단위의 성분으로서 이용된다.

전기 발색 장치가 전기 발색 디스플레이 장치인 경우, 두 개의 전도성 층 중 하나 또는 모두는 개별적으로 점점이 구비된 전기적으로 분리된 세그먼트로 분리된다.

그러나, 두 개의 플레이트 중 단지 하나만이 전도성 코팅을 포함하고 세그먼트로 분할될 수 있다. 세그먼트는 예를 들면, 전도성 층을 기계적으로, 예를 들면 스크어링, 스크래칭, 스크래핑 또는 밀링에 의하여 제거하거나, 화학적 수단에 의해, 예를 들면 FeCl_2 및 SnCl_2 의 염산 용액을 사용하는 식각에 의해 분리시킬 수 있다. 이러한 전도성 층의 제거는 포토레지스트 마스크와 같은 마스크에 의해 위치로서 조절될 수 있다. 그러나, 전기적으로 분리된 세그먼트들은 예를 들면 마스크를 사용하여 목적하는 용도에 따라, 예를 들면 전도성 층을 스퍼터링하거나 프린팅하여 제조할 수 있다. 점점이 있는 세그먼트는 예를 들면 전도성 물질의 미세한 스트립에 의해 제공하여 세그먼트를 전기 발색 장치의 엣지에 있는 접점과 전기적으로 연결시킨다. 이러한 미세 점접 스트립은 전도성 층 자체와 동일한 물질로 구성될 수 있으며, 예를 들면 상술한 바와 같이 전도성 층의 영역에서 그와 함께 세그먼트로 형성될 수 있다. 그러나, 이들은 예를 들면 전도성을 향상시키기 위하여 예를 들면 구리 또는 은과 같은 미세한 금속성 전도체와 같은 다른 물질로 이루어질 수 있다. 또한, 금속성 물질과 전도성 코팅 물질의 혼합물을 사용할 수 있다. 이러한 금속성 전도체는 미세한 와이어 형태로, 예를 들면 그 위에 접착 결합되거나 그 위에 인쇄된 형태로 사용될 수 있다. 상술한 이러한 기술은 모두 일반적으로 액정 디스플레이 (LCD)의 제조로부터 공지되어 있다.

디스플레이의 경우, 본 발명에 따른 디스플레이는 투과광으로 또는 반사에 의해 반사적으로 가시화될 수 있다.

전기 발색 장치가 전기 발색 윈도우인 경우, 미세 금속 그리드는 전극의 일측 또는 양측에 증착될 수 있다. 이것은 기판의 표면 전도성을 향상시키도록 작용하며, 균일한 색을 달성하기 위해서는 넓은 면적인 경우에 유리하다.

본 발명의 전기 발색 소자는 인듐-주석 산화물 ($\text{In}_2\text{O}_3: \text{SnO}_2$ (ITO)), 주석 산화물 (SnO_2), 플루오르 도핑된 주석 산화물 ($\text{SnO}_2: \text{F}$; FTO 또는 'K 유리', '열 보호 유리'), 안티몬 도핑된 주석 산화물, 안티몬 도핑된 아연 산화물, 알루미늄 도핑된 주석 산화물 또는 충분히 얇은 두께를 갖는 투명 금속 필름, 예를 들면 기판 (유리 또는 플라스틱) 상의 은 코팅 (열 보호 유리)을 포함하는, 1종 이상의 투명한, 전기 전도성 코팅을 포함하는 것이 바람직하다.

또한, 치환되거나 치환되지 않은 폴리티에닐, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌 또는 폴리티오펜과 같은 기타의 전도성 중합체를 사용할 수 있다.

본 발명의 소자에서, 실질적으로 전기 발색성 중합체를 상술한 전도성 코팅 중 하나를 대체하여 그 자체의 전도성 전극 물질로서 유리하게 사용할 수도 있다.

인듐-주석 산화물 ($\text{In}_2\text{O}_3: \text{SnO}_2$ (ITO)), 주석 산화물 (SnO_2), 플루오르 도핑된 주석 산화물 ($\text{SnO}_2: \text{F}$; FTO 또는 'K 유리', '열 보호 유리') 또는 충분히 얇은 두께를 갖는 투명한 은 코팅 (열 보호 유리)을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

플레이트 중 하나가 반사되는 경우, 이러한 전도성 층을 사용할 수도 있다. 은, 알루미늄, 구리, 백금, 팔라듐 및 로듐을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 전기 발색 소자는 중합체 (가교되거나 가교되지 않음), Li 염, 용매 또는 용매 혼합물 성분으로 이루어진 투명한 겔 전해질을 포함하는 것이 바람직하다.

바람직한 중합체로는 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리에틸렌옥사이드 (PEO), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드), 폴리(2-(2-메톡시-에톡시)-에톡시)포스파젠, 폴리(옥시메틸렌-올리고(옥시메틸렌)), 폴리에틸렌 글리콜 (PEGs), 폴리프로필렌 글리콜 (PPGs), 또는 폴리에피클로로히드린 또는 폴리에테르 기재 중합체, 및 이들의 혼합물이 있다. 또한, 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 (EO/PO) 공중합체 또는 옥시메틸렌-가교된 폴리에틸렌 옥사이드와 같은 공중합체를 사용할 수 있다.

폴리에테르 및 폴리에틸렌 옥사이드를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

또한, 아크릴레이트, 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 400 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 600 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 600 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 히드록시메틸 메타크릴레이트 (HEMA), 핵산디올 디아크릴레이트, 디아놀 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트를 기재로한 광가교성 중합체 시스템을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 광가교성 중합체 시스템은 사용된 용매 또는 Li 염의 존재 하에 투명한 전기적 코팅이 제공되는 두꺼운 유리 플레이트들 간에도 다로큐어 (Durocure; 등록 상표) 1173, 1116 또는 이르가큐어 (Irgacure; 등록 상표) 184 (E. Merck KGaA, Darmstadt)와 같은 통상의 광개시제에 의한 빛의 활성화의 보조하에 경화될 수 있어야 한다. 적합한 램프 (예를 들면, Hg 또는 Xe 램프와 같은 UV 램프)를 사용한 조사에 의해 셀을 충전시킨 후 조명을 수행한다. 전자 빔 경화에 의하여 상술한 중합체 시스템의 경화가 가능하다.

또한, 이소시아네이트기를 통하여 폴리에테르 폴리올과 같은 아-관능성 폴리에테르 화합물과 열적으로 및 촉매적으로 가교화되어 폴리우레탄을 형성할 수 있는 중합체 시스템이 특히 바람직하다. 또한, 폴리에테르테트라메틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜과 같은 상이한 연성 세그먼트를 갖는 폴리우레탄을 사용할 수 있다.

또한, 예를 들면 감마-글리시딜프로필트리에톡시실란으로부터 유도된 변성 실록산이 특히 바람직하다. 이들은 예를 들면 폴리프로필렌 옥사이드에 의해 변성된 변형체일 수 있다.

또한, 겔 전해질은 유기 및(또는) 무기 충전제 또는 첨가제를 함유할 수 있다. 본 명세서에서는, 열안정화제, 광학적 광택제, 방염제, 유동 증진제, 염료, 안료, 충전제 또는 보강재, 미분된 광물, 섬유성 물질, 백악, 석영 분말, 유리, 알루미늄 산화물, 알루미늄 염화물 및 탄소 섬유와 같은 통상적인 첨가제를 통상적인 양으로 첨가할 수 있다. 스페이서의 기능은 필요하다면 소정의 크기를 갖는 유리구, 중합체 입자, 실리카겔 또는 모래 과립에 의해 나타날 수 있다.

바람직한 Li 염은 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiCl , LiPF_6 이 있다.

LiClO_4 , LiCF_3SO_3 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 가 특히 바람직하다.

특히 바람직한 용매로는 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 아세토니트릴 및 γ -부티로락톤 및 그의 혼합물이 있다.

프로필렌 카르보네이트 및 에틸렌 카르보네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 전기 발색 소자에 사용된 기판은 유리 또는 각종 플라스틱이다.

일반적으로 임의 유형의 투명 기판이 바람직하다.

특히 바람직한 물질은 유리, 특히 전기 발색 윈도우 ('가요성 유리, 얇은 유리'의 경우 10 μm 내지 3 cm의 두께)로서 사용하기 위한 열 보호 유리, 및 폴리에스테르 [예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)], 각종 폴리카르보네이트 [예를 들면, 마크로론 (Makrolon; 등록 상표), APEC-HT (등록 상표)], 폴리술폰, 폴리이미드 및 폴리시클로올레핀이 있다. 중합체성 기판이 가요성 필름으로서 또는 두꺼운 플레이트로서 사용될 수 있다. 또한, 기판은 굽어질 수 있어서, 층의 소자가 기부의 형태와 일치한다. 가요성 플라스틱 기판은 총 전기 발색 시스템을 형성한 후에 굽은 유리나 같은 다양한 기부 상에 라미네이트화되거나, 그 위에 접착 결합될 수 있다.

플라스틱 기판이 물 및 산소에 대한 차단층으로서 추가로 포함될 수 있다.

바람직한 차단층으로는 폴리에스테르, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 [Du Pont 제조, (예를 들면 포장 필름)] 또는 플루오르화된 중합체 (ACLAR 제조) 및 그의 가능한 혼합물 상의 TiO_x , SiO_x 가 있고, 무기-유기 혼성 시스템을 기재로한 차단층이 있다.

본 발명의 전기 발색 소자는 가요성 필름 시스템으로서 형성될 경우, 자동차의 안전 창유리 상에 완전한 전기 발색 복합물 시스템으로서 라미네이트되거나 접착 결합될 수 있다. 또한, 이것은 건축 유리에서 복합 창유리 시스템의 오목한 공간에 통합될 수 있다.

전기 발색 소자의 조절 메카니즘은 예를 들면 무색에서 청색으로의 상당한 색변화를 발생시키는 전기 발색 중합체의 가역적인 전기화학적 도핑을 기초로한다. 소자는 한정된 전압에 의해 조절된다.

일반적으로, 본 발명의 전기 발색 소자에서 산화 및 환원 공정은 캐소드 및 애노드 각각에서 전자의 수용 및 방출에 의해 발생하며, 전극들 간의 전위차는 0.1 내지 5 V인 것이 바람직하며, 0.1 내지 3 V인 것이 특히 바람직하다. 전압을 스위칭하여 차단한 후에는, 이미 형성된 색이 오랜 시간 동안 유지될 수 있어서 (기억 효과) 최소량의 에너지를 소비하여 영구적인 색을 달성할 수 있다. 잠깐 동안 극성을 바꾸어서 하전 중화 및 탈색을 자연적으로 달성할 수 있다.

비교적 넓은 면적의 경우, 본 발명의 전기 발색 소자는 태양 모듈러스에 의해 공급될 수 있다는 것을 특징으로 한다.

또한, 전기 발색 중합체 필름은 현장에서 전기 전도성 기판 위에서 제조될 필요는 없으나, 캐스팅 기술, 스프인 코팅/딥 코팅, 스크린 인쇄 또는 스프레이에 의해 생태학적으로 무해한 수성 용액으로부터 도포될 수 있음이 밝혀졌다. 이러한 방법은 면적이 큰 시스템에 특히 적합하다.

또한, 특히 바람직한 이온 저장층이 매우 온화한 졸-겔 방법에 의해 제조될 수 있음이 밝혀졌다. 따라서, 바나듐 펜톡사이드를 기재로 한 매우 효과적인 이온 저장기는 양이온 교환기로 처리하고, 후속하여 매우 낮은 온도에서 노화시킨 후에 수성 암모늄 바나데이트 용액으로부터 수득할 수 있으므로, 플라스틱 기판이 이러한 방법을 사용하는 온화한 조건 하에서 코팅될 수 있다.

수성 암모늄 바나데이트 용액은 Li 염 (예를 들면, LiCF_3SO_3)과 혼합될 수 있거나, 이러한 염 없이 기판에 도포된 후 열처리될 수 있다.

기판의 습윤성을 향상시키기 위하여, 습윤제 [예를 들면, 플루오르텐시드 (Fluortensid)]를 가할 수 있다.

[실시예]

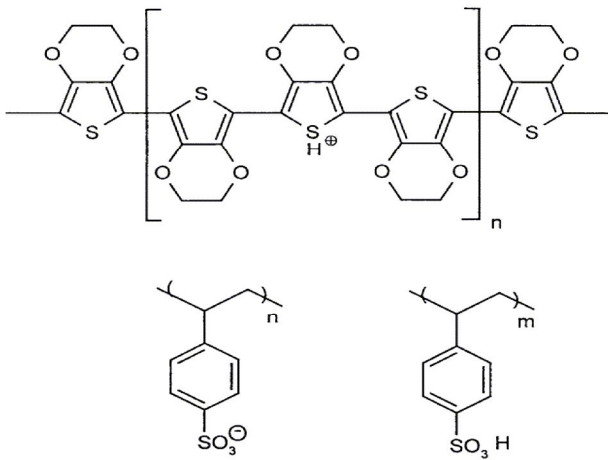
실시예 1

ITO 기판에 전기 발색 중합체의 도포

중합체 베이트론 P [Baytron (등록 상표) P (Bayer AG사로부터의 전도성 중합체 PEDT/PSS, 폴리에틸렌디

옥시티오펜-폴리스티렌 술포네이트의 수성 분산액]]를 스�핀 도포기에 의해 (1500 rpm의 회전 속도에서 각각 15 초 동안 4회 도포) ITO-유리 기판 (Merk-Balzers, Liechtenstein, 표면 저항 < 15 Ω/sq)의 전기 전도성 측면에 이소프로판올을 함유하는 수성 용액으로부터 도포하였다. 도포하는 동안, 용매를 모발 건조기에 의해 증발시켰다.

반응식 1



이것은 투명하고 매우 약간의 푸른색을 띠는 중합체 필름을 형성하였다. 형상화기를 사용하여 총 두께를 측정된 결과 0.6 μm 이었다.

실시예 2

K 유리에 베이트론 (등록 상표) P의 도포

베이트론 P (실시예 1과 동일)를 스�핀 도포기에 의해 (1500 rpm의 회전 속도에서 각각 15 초 동안 4회 도포) K 유리 플레이트 (독일 Flachglas 사로부터의 열 보호 창유리, 표면 저항 ~ 20 Ω/sq)의 전기 전도성 측면에 수성 용액으로부터 도포하였다. 도포하는 동안, 용매를 모발 건조기에 의해 증발시켰다.

이것은 투명하고 매우 약간 푸른색을 띠는 중합체 필름을 형성하였다. 총 두께를 측정된 결과 0.6 μm 이었다.

실시예 3

이온 저장층의 제조를 위한 졸의 제조

암모늄 바나데이트 NH₄(VO₃) 2.5 g을 물 25 g에 용해시키고, 이온 교환기 레바티트 (Lewatit) S100 (Bayer AG 제품) 37.5 g을 가하였다. 후속하여, 혼합물을 실온에서 10 분 동안 교반하였다. 급속도로 교반시키면서, 물 475 g을 추가로 가하고, 혼합물을 10 분 동안 더 교반하였다. 혼합물을 여과하고, 생성된 용액을 실온에서 24 시간 동안 방치하여 노화시켰다. 최종적으로, 습윤제 플루오르텐시드 FT 248 (Bayer AG 제품) 0.25 g을 여기에 가하였다. 이 용액을 사용하였다.

실시예 4

이온 저장층 1 (V₂O₅)의 제조

실시예 3으로부터의 용액을 K 유리 플레이트, ITO-PET 필름 또는 ITO 유리의 전도성 측면에 도포하고, 균일한 졸 층을 스�핀 도포기 (1000 rpm에서 10 초)에 의해 제조하였다. 후속하여, 코팅을 50 °C에서 24 시간 동안 가열하였다. 형상화기를 사용하여 총 두께를 측정된 결과 10 내지 20 nm 이었다.

실시예 5

이온 저장층 2 (Li_xV₂O₅)의 제조

실시예 3으로부터의 용액 1g을 LiCF₃SO₃ (독일 89555 Steinheim, Aldrich로부터의 리튬 트리플레이트) 0.01 g과 혼합하고, 혼합물을 잘 교반하였다. 상기 용액을 실시예 4에 기재된 바와 같은 동일한 방식을 사용하여 K 유리 또는 ITO-PET에 도포하여 실시예 4와는 달리 Li 이온을 이미 함유하는 이온 저장층을 형성하였다.

실시예 6

겔 전해질 1의 제조

아세토니트릴 7.0 g, 프로필렌 카르보네이트 (건조) 2.0 g, PMMA (분자량 약 15,000) 0.7 g, CF₃SO₃Li (Aldrich) 0.3 g의 혼합물을 제조하였다. 이들을 모두 용해시킨 후, 용액을 1회 여과하여 사용하였다.

실시예 7겔 전해질 2의 제조

아세토니트릴 7.0 g, 프로필렌 카르보네이트 2.0 g, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO; 분자량 약 200,000) 0.7 g, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (Aldrich 제품) 0.3 g을 사용하여 실시예 6의 절차를 반복하였다.

실시예 8겔 전해질 3의 제조

아세토니트릴 9.0 g, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO; 분자량 약 200,000) 0.7 g, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (Aldrich 제품) 0.3 g을 사용하여 실시예 6 및 7의 절차를 반복하였다.

실시예 9겔 전해질 4의 제조

불포화 지방족 우레탄 아크릴레이트 로스키달 (Roskydal; 등록 상표) UA VP LS 2258 (Bayer AG 제품) 7.7 g을 Aldrich사로부터의 건조 1,2-프로필렌 카르보네이트 2 g 중의 Merck (Darmstadt 소재) 사로부터의 광개시제 다로큐어 (등록 상표) 1173 0.1925 g (2.5 중량%) 및 Aldrich 사로부터의 리튬 트리플루오로메탄술포네이트 0.3 g (3 중량%)과 혼합하였다. 이 혼합물은 따라낼 수 있으며, 광화학적으로 가교화되어 더이상 유동하지 않는 겔 전해질을 제조할 수 있게 한다.

실시예 10겔 전해질 5의 제조

아민 변성 폴리에테르 아크릴레이트 로스키달 (등록 상표) UA LP V94/800 (Bayer AG 제품) 7.7 g을 Aldrich 사로부터의 건조 1,2-프로필렌 카르보네이트 2 g 중의 Merck (Darmstadt 소재) 사로부터의 광개시제 다로큐어 (등록 상표) 1173 0.1925 g (2.5 중량%) 및 Aldrich 사로부터의 리튬 트리플루오로메탄술포네이트 0.3 g (3 중량%)과 혼합하였다. 이 혼합물은 따라낼 수 있으며, 광화학적으로 가교화되어 더 이상 유동하지 않는 겔 전해질을 제조할 수 있게 한다.

실시예 11겔 전해질층 1의 제조

실시예 6의 겔 전해질 1을 스펀 도포기 (1000 rpm에서 30 초)에 의해 실시예 5로부터의 이온 저장층에 도포하였다. 코팅 공정 동안, 휘발성 아세토니트릴이 실질적으로 완전히 증발되면서, 층으로서 겔 전해질을 형성하였다.

실시예 12겔 전해질층 2의 제조

실시예 7의 겔 전해질 2를 스펀 도포기 (1000 rpm에서 30 초)에 의해 실시예 4로부터의 이온 저장층에 도포하였다. 코팅 공정 동안, 휘발성 아세토니트릴이 실질적으로 완전히 증발되면서, 층으로서 겔 전해질을 형성하였다.

실시예 13겔 전해질층 3 및 4의 제조

실시예 9 및 10의 가교되지 않은 겔 전해질 4 및 5를 습식 필름 두께가 200 μm 인 실시예 4로부터의 이온 저장층 1에 도포하고, 실시예 2의 전기 발색층과 접촉시켰다. 상기 복합물을 UV 램프 (IST 램프) 하에 20 m/분의 컨베이어 벨트 속도로 운반하였다. 그 결과 겔 전해질을 가교화시켰다. 투명하고, 더이상 유동하지 않는 겔 전해질을 함유하는 시스템을 얻었다.

실시예 14 (비교예: 이온 저장층 없음)완전한 전기 발색 셀 1 및 2의 제조

실시예 6 및 7의 겔 전해질 1 및 2를 ITO 유리의 전도성 측면에 균일하게 도포하고, 실시예 1의 유리 기판의 베이트론-P가 코팅된 측면과 접촉시켰다. 그 결과 각 경우에 있어서 실시예 16을 특징으로 하는 전기 발색층 소자를 수득하였다.

실시예 15 (본 발명에 따름)완전한 전기 발색 셀 3 및 4의 제조

실시예 6 및 7의 겔 전해질 1 및 2를 ITO 유리 상의 실시예 4로부터의 유리 저장층 1에 균일하게 도포하고, 실시예 1의 유리 기판의 베이트론-P가 코팅된 측면과 접촉시켰다. 그 결과 각 경우에 있어서 실시예 17을 특징으로 하는 전기 발색층 소자를 수득하였다.

실시예 16전기 발색 셀 1 및 2 상에서의 주기 안정성 시험

1.5 V의 DC 전압을 실시예 14로부터의 전기 발색 셀 1 및 2 각각의 ITO 층에 짧은 시간 동안 인가한 후, 전기 조절의 극성을 변화시켰다. 그 결과 셀의 주기적 변색 및 탈색을 얻었다. 동시에, 셀을 통과하는 투과 시간이 변화되었다. 이온 저장층이 없는 소자는 주기 안정성이 없음을 알 수 있다 (도 2 참조).

이것은 실시예 17에서 설명된 바와 같이 본 발명에 의해 향상될 수 있다.

실시예 17

전기 발색 셀 3 및 4 상에서의 주기 안정성 시험

실시예 15로부터의 전기 발색 셀 3 및 4의 실시예 1 및 4로부터의 코팅된 ITO 유리의 전도성층에 짧은 시간 동안 1.5 V의 DC 전압을 인가한 후, 전기 조절의 극성을 변화시켰다. 그 결과 셀의 주기적 착색 및 탈색을 얻었다. 동시에, 셀을 통과하는 투과 시간이 변화되었다. 이러한 이온 저장층을 갖는 소자는 상기 소자 (실시예 16 참조)와 비교했을 때 상당히 개선된 주기 안정성을 가짐을 알 수 있다 (도 2 및 도 3 참조).

실시예 18

완전한 전기 발색 셀 5 및 6의 제조

실시예 7의 겔 전해질 2를 각 경우에 K 유리 상의 실시예 5로부터의 이온 저장층 2에 균일하게 도포하고, 실시예 2의 K 유리 기판의 베이트론-P가 코팅된 측면과 접촉시켰다. 그 결과 각 경우에 있어서 실시예 19 내지 21을 특징으로 하는 전기 발색층 소자를 수득하였다.

실시예 19

전기 발색 셀 5 및 6의 주기적 전압 연구

실시예 18의 셀 5 및 6의 전류-전압 곡선은 기준 전압이 없는 2-전극 소자에서 주기적인 전압이 +2 V 및 -2 V (극성 변환)인 것을 특징으로 한다. 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 소자의 전기 발색 특성 프로파일은 이온 저장기 제조법의 선택에 의해 달라질 수 있다.

실시예 20

전기 발색 셀 5에 대한 광학적 연구

소자의 투광도는 다양한 조절 전압에서 측정하였다. 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 전기 발색 시스템의 최대 착색도는 1.5 V 정도로 낮은 전압에서 달성될 수 있다.

실시예 21

전기 발색 셀 5에 대한 주기 안정성 시험

1.5 V의 DC 전압을 실시예 18로부터의 전기 발색 셀 5의 실시예 2 및 4로부터의 코팅된 K 유리의 전도층에 짧은 시간 동안 인가한 후, 전기 조절의 극성을 변화시켰다. 그 결과 셀의 주기적 착색 및 탈색을 얻었다. 동시에, 셀을 통과하는 투과 시간이 변화되었다. 이온 저장층을 갖는 바나듐 펜톡사이드 이온 저장층을 갖는 소자는 상기 소자 (실시예 16 참조)와 비교했을 때 상당히 개선된 주기 안정성을 가짐을 알 수 있다 (도 2 참조). 비교적 다수의 온-오프 주기 후에도, 전기 발색 소자의 특성의 변화가 관찰되지 않았다 (도 6 참조).

실시예 22

이온 저장층 3 (CeO₃)의 제조

K 유리 상의 CeO₂의 층을 고진공에서 증착에 의해 형성하여 이것을 실시예 15와 유사한 방식으로 이온 저장층으로서 사용할 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 전기 발색 장치는 하나의 층이 전기 전도성인 전기 발색 폴리디옥시티오펜이고, 다른 층이 화학식 1 내지 6으로 이루어진 군으로부터 선택된 이온 저장 화합물로 이루어진 층구조를 갖는다. 상기 전기 발색 장치는 통상적인 환경 하에서 전기 발색 윈도우에 사용 가능한 시스템을 포함하며, 제조 비용이 저렴하고, 장치 특성을 변화시키지 않고 충분한 수의 스위칭 주기를 가능하게 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나의 층이 전기 전도성인 전기 발색 폴리디옥시티오펜이고, 또다른 층이 화학식 1 내지 6으로 이루어진 군으로부터 선택된 이온 저장 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 층 구조를 갖는 전기 발색 소자.

[화학식 1]



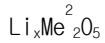
[화학식 2]



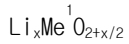
[화학식 3]



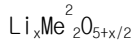
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



식 중,

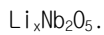
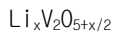
Me^1 및 Me^2 는 각기 멘델레예프 주기표의 전이족 III, IV 및 V의 금속이고, x는 0.001 내지 5이다.

청구항 2

제1항에 있어서, Me^1 이 지르코늄, 세륨 또는 티타늄이고, Me^2 가 바나듐 또는 니오븀인 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

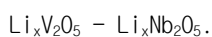
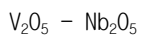
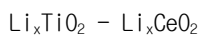
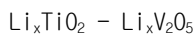
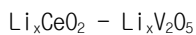
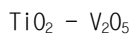
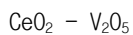
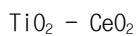
청구항 3

제1항에 있어서, 이온 저장 화합물이 하기의 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 전기 발색 소자.



청구항 4

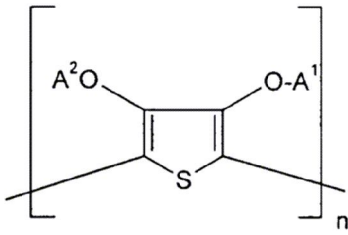
제1항에 있어서, 이온 저장 화합물이 하기 화학식의 혼합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.



청구항 5

제1항에 있어서, 폴리디옥시티오펜이 화학식 7의 구조 단위로 이루어지며, 폴리음이온이 카운터이온으로서 존재하는 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

[화학식 7]



식 중,

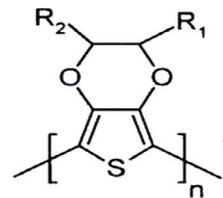
A¹ 및 A²는 서로 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 (C₁-C₄)-알킬이거나, 함께 치환되거나 치환되지 않은 (C₁-C₄)-알킬렌을 형성하고,

n은 2 내지 10,000의 정수이다.

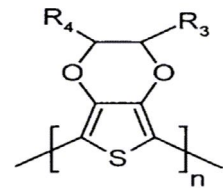
청구항 6

제1항에 있어서, 폴리디옥시티오펜이 화학식 7a 또는 화학식 7b의 구조 단위로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

[화학식 7a]



[화학식 7b]



식 중,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 (C₁-C₁₈)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, (C₇-C₁₅)-아르알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, (C₁-C₁₈)-알킬옥시, 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고,

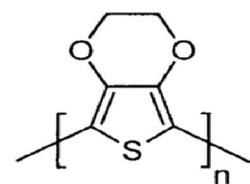
R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소이지만 동시에 수소는 아니거나, (C₁-C₁₈)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, (C₇-C₁₅)-아르알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, (C₁-C₁₈)-알킬옥시, 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고, 이들 각각은 하나 이상의 술포네이트기로 치환되며,

n은 2 내지 10,000 이다.

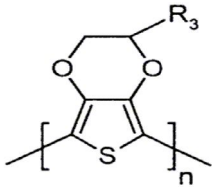
청구항 7

제1항에 있어서, 폴리디옥시티오펜이 화학식 8a 또는 화학식 8b의 구조 단위로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

[화학식 8a]



[화학식 8b]



식 중,

R₃ 및 n은 청구항 6에 정의된 바와 같다.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리음이온이 중합체성 카르복실산 및(또는) 중합체성 술폰산의 음이온인 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

청구항 9

제1항에 있어서, 기판 상에 하나 이상의 투명한 전기 전도성 코팅이 존재하는 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

청구항 10

제1항에 있어서, 전도성 전극 물질이 전기 전도성 폴리디옥시티오펜인 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

청구항 11

제1항에 있어서, 금속으로 경면화된 플레이트가 전기적 접점을 만들기 위한 전도성 층으로서 존재하는 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

청구항 12

제1항에 있어서, 중합체 (가교형 또는 비가교형), Li 염, 용매 또는 용매 혼합물 성분으로 이루어진 투명한 겔 전해질이 존재하는 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

청구항 13

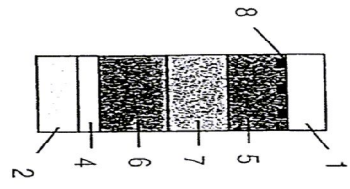
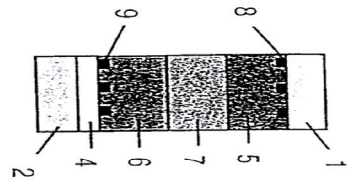
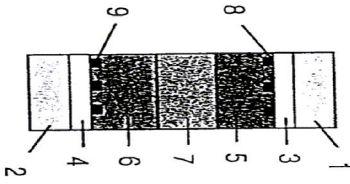
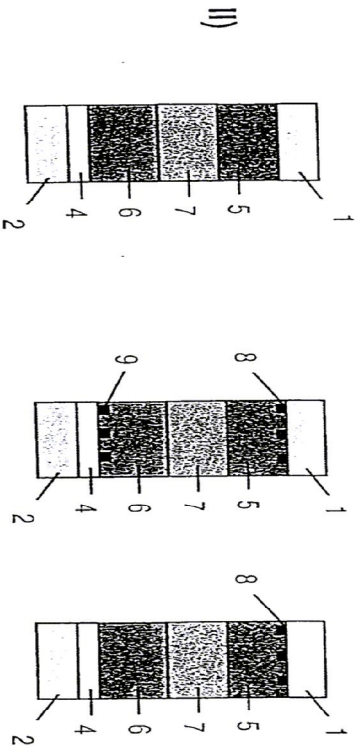
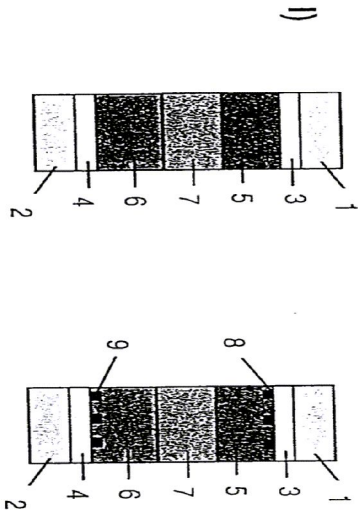
제1항에 있어서, 광가교성 중합체가 존재하는 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

청구항 14

제12항에 있어서, 유기 및(또는) 무기 충전제 및(또는) 첨가제가 겔 전해질에 존재하는 것을 특징으로 하는 전기 발색 소자.

도면

도면1



도면2

