



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월04일

(11) 등록번호 10-2429311

(24) 등록일자 2022년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02F 1/1523 (2019.01) C08K 5/00 (2006.01)  
C08K 5/56 (2006.01) C08L 25/18 (2006.01)  
C08L 33/06 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)  
H01B 1/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
G02F 1/1525 (2019.01)  
C08K 5/0041 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0082249

(22) 출원일자 2020년07월03일

심사청구일자 2020년07월03일

(65) 공개번호 10-2022-0004426

(43) 공개일자 2022년01월11일

(56) 선행기술조사문헌

JP2007256386 A\*

KR1020140039377 A\*

WO2018207591 A1\*

CN109822996 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중현

서울특별시 종로구 창의문로5나길 4-1 (부암동)

박찬일

서울특별시 광진구 독성로24길 48, 101호 (자양동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 21 항

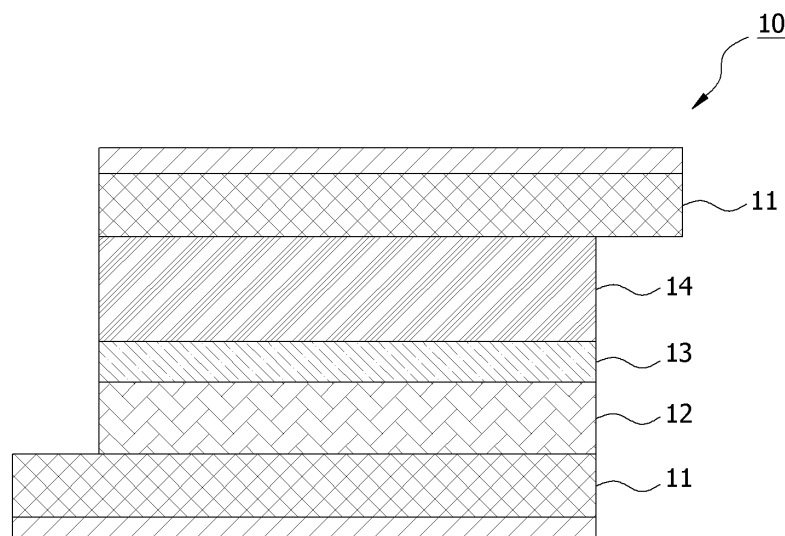
심사관 : 서미란

(54) 발명의 명칭 금속 유기화합물 및 산화방지제를 포함하는 전해질 조성물, 및 이를 포함하는 전기변색소자

### (57) 요약

본 출원은 산화방지제 도입을 통해 내구성이 향상된 스마트 윈도우용 전기변색 소자의 제조 방법으로서, 보다 상세하게는, 전기변색소자의 내구성 및 반응 속도를 향상시키기 위하여 전해질층에 투입하는 메탈로센계 물질의 비가역적 산화 및 그로 인한 내구성 하락을 방지하기 위해 산화방지제를 도입하여 전기변색소자의 광학적 특성의 하락 없이 내구성을 향상시키는 것에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08K 5/56* (2013.01)  
*C08L 25/18* (2013.01)  
*C08L 33/06* (2013.01)  
*H01B 1/12* (2013.01)  
*H01B 1/125* (2013.01)  
*H01B 1/20* (2013.01)

**김정민**

경상남도 창원시 의창구 동읍 신방로 17, 212호 (동읍대한아파트)

(72) 발명자

**배소영**

서울특별시 서대문구 연희로39길 31-21, 101호 (홍은동)

**도민석**

서울특별시 서대문구 신촌로7길 49-20, 407호 (창천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019111022
과제번호	K_G012000293102
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술혁신사업
연구과제명	[RCMS]한진화학주식회사/유기전자소재 기반 UV/IR 차단 및 투과율 35% 가변 기술을 갖는 에너지 절감형 대면적 스마트 필름 개발(2/4)
기 여 율	45/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.04.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020110222
과제번호	2019R1A6A1A1105566012
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원(후속연구)
연구과제명	(통합Ezbaro)(후속)나노과학기술연구소(2/3,1단계)
기 여 율	45/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2025.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173534
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업
연구과제명	초임계 소재 산업기술거점센터
기 여 율	10/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.09.01 ~ 2026.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전해질층을 형성하는 전해질 조성물로서,  
전해질을 포함하는 전해질 성분;  
경화성 수지를 포함하는 수지 성분; 및  
첨가제를 포함하고,  
상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화를 방지하는 산화방지제를 포함하며,  
상기 산화방지제는 아스코르브산이고,  
상기 산화방지제의 함량은 경화성 수지 성분 대비 0.013 내지 0.037 wt% 범위 내인 전해질 조성물.

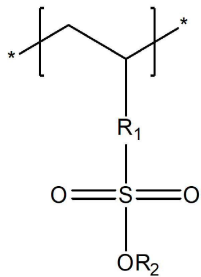
#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 전해질은 액체 전해질, 고분자 전해질, 또는 무기고체전해질 중 어느 하나인 전해질 조성물.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,  
상기 고분자 전해질은 하기 [화학식 1]의 반복 단위를 하나 이상 포함하는 전해질 조성물.

[화학식 1]



(R<sub>1</sub>은 방향족기이고, R<sub>2</sub>는 수소 또는 알칼리 금속)

#### 청구항 4

제 2 항에 있어서,  
상기 고분자 전해질의 중량 평균 분자량은 70,000 내지 2,000,000 범위 내인 전해질 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
상기 전해질 성분은 전기 변색성 물질을 추가로 포함하는 전해질 조성물.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전기 변색성 물질은 N,N,N',N'-테트라메틸페닐렌디아민, 비올로겐(viologen)화합물, 디프타로시아닌(diphtahlocyanine) 화합물 및 테트라티아폴발렌(tetrathiafulvalene) 화합물로부터 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 전해질 조성물.

#### 청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 전기 변색성 물질의 농도는 전해질 성분 1kg을 기준으로, 0.01mol 내지 1.0mol 범위 내인 전해질 조성물.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 전해질 조성물은 광경화성 수계 고분자 전해질을 포함하는 전해질 조성물.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 경화성 수지 성분은 베이스 수지; 개시제; 및 가교제를 포함하는 혼합물인 전해질 조성물.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 베이스 수지는 (메타)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 포함하는 고분자인 전해질 조성물.

#### 청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 개시제는 아세토펜계, 벤조인계, 벤조페논계, 티오크산톤계, 트리아진계 화합물로부터 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상인 전해질 조성물.

#### 청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 개시제의 함량은 베이스 수지의 0.1 내지 5mol%인 전해질 조성물.

#### 청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 가교제는 (메타)아크릴레이트 단량체의 중합단위를 포함하는 고분자인 전해질 조성물.

#### 청구항 14

제 9 항에 있어서,  
상기 가교제의 함량은 베이스 수지의 1 내지 20mol%인 전해질 조성물.

#### 청구항 15

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기화합물은 메탈로센 또는 그의 유도체인 전해질 조성물.

#### 청구항 16

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기화합물의 함량은 경화성 수지 성분 대비 0.025 내지 0.1wt% 범위 내인 전해질 조성물.

#### 청구항 17

제 1 항에 있어서,  
상기 산화방지제는 수용성 산화방지제인 전해질 조성물.

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

전해질층을 형성하는 전해질 조성물로서,  
전기 변색성 물질 및 전해질을 포함하는 전해질 성분 50 내지 90 중량부; 및  
경화성 수지 및 첨가제를 포함하는 수지 성분 20 내지 40 중량부를 포함하고,  
상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화방지제를 포함하며,  
상기 산화방지제는 아스코르브산이고,  
상기 산화방지제의 함량은 경화성 수지 성분 대비 0.013 내지 0.037 wt% 범위 내인 전해질 조성물.

#### 청구항 20

제 19 항에 있어서,  
상기 금속 유기화합물은 메탈로센인 전해질 조성물.

#### 청구항 21

제 19 항에 있어서,  
상기 전해질 성분의 pH는 1.0 내지 2.0의 범위 내인 전해질 조성물.

#### 청구항 22

대향 배치된 2개의 전극층;

상기 2개의 전극 사이에 형성된 전해질층;

상기 전극층 중 어느 하나의 전극층과 전해질층 사이에 존재하는 전기변색층; 및

상기 전극층 중 나머지 하나의 전극층과 전해질층 사이에 존재하는 이온저장층을 포함하고,

상기 전해질층은 전해질을 포함하는 전해질 성분, 경화성 수지를 포함하는 수지 성분, 및 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화를 방지하는 산화방지제를 포함하며,

상기 산화방지제는 아스코르브산이고,

상기 산화방지제의 함량은 경화성 수지 성분 대비 0.013 내지 0.037 wt% 범위 내인 전기변색소자.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 출원은 금속 유기화합물 및 산화방지제를 포함하는 전해질 조성물, 및 이를 포함하는 전기변색소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 전기변색소자의 내구성 및 반응 속도를 향상시키기 위하여 전해질층에 투입하는 금속 유기화합물의 비가역적 산화를 방지하기 위한 산화방지제를 도입하여, 전기변색소자의 광학적 특성의 하락 없이 내구성을 향상시키는 것에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 전기변색이란 전기화학적 산화 또는 환원 반응에 의하여 전기변색물질의 광학적 성질이 변하는 현상을 말하며, 상기 현상을 이용한 소자를 전기변색소자라고 한다. 일반적으로, 전기변색소자는 2개의 대향하는 전극 사이에, 전기변색층, 전해질층, 및 이온저장층을 포함하며, 전기변색층과 이온저장층 각각에는 발색 반응을 보이는 서로 상반되는 변색물질이 포함된다.

[0004] 전기변색소자는 스마트 윈도우 분야에서 주목받고 있는 기술 중 하나이다. 스마트 윈도우는 가시광선, 적외선, 또는 자외선 영역의 투과율을 사용자의 기호에 맞게 조절할 수 있는 창호이다. 이에 따라, 스마트 윈도우를 차량 또는 건물에 적용하였을 때, 심미성 뿐만 아니라 에너지 절감 효과 역시 기대할 수 있다.

[0005] 한편, 전기변색소자를 스마트 윈도우로써 상용화시키기 위해 가장 중요하게 여겨지는 요인 중 하나는 전기변색소자의 내구성이다. 전기변색소자의 내구성 및 반응 속도를 향상시키기 위하여 전해질층에 금속 유기화합물, 예를 들어, 메탈로센계 물질을 투입하는 것에 관한 연구는 국내외적으로 많이 보고되어 있다.

[0006] 메탈로센계 물질은 전기변색소자에 전압이 인가되었을 때 환원 변색 물질에 전자를 제공하는 역할을 한다. 이러한 메탈로센계 물질의 가역적인 전자 출입은 전기변색소자의 내구성과 반응 속도를 향상시킨다. 그러나, 전기변색소자가 수분 및 대기 상태에 노출될 경우, 메탈로센계 물질의 비가역적인 산화 반응이 진행된다. 이에 따라 메탈로센계 물질의 전자 출입이 자유롭지 못해 전기변색소자의 내구성, 반응 속도, 및 용액 상태의 전해질의 저장안정성 역시 현저하게 감소시키는 문제점이 있었다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 이에, 본 출원의 목적은, 종래의 문제점을 해결하기 위하여, 전기변색소자의 광학적 특성의 하락 없이 전기변색소자의 내구성 및 전해질 용액의 저장안정성을 향상시키는 전기변색소자를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

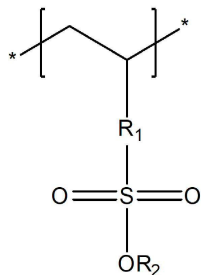
[0010] 본 출원의 일 측면은 전해질 조성물에 관한 것이다.

[0011] 일 예시에서, 전해질을 포함하는 전해질 성분; 경화성 수지를 포함하는 수지 성분; 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화를 방지하는 산화방지제를 포함하는 전해질 조성물을 제공한다.

[0012] 일 예시에서, 상기 전해질은 액체 전해질, 고분자 전해질, 또는 무기고체전해질 중 어느 하나일 수 있다.

[0013] 일 예시에서, 상기 고분자 전해질은 하기 [화학식 1]의 반복 단위를 하나 이상 포함할 수 있다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] ( $R_1$ 은 방향족기이고,  $R_2$ 는 수소 또는 알칼리 금속)

[0017] 일 예시에서, 상기 고분자 전해질의 중량 평균 분자량은 70,000 내지 2,000,000 범위 내일 수 있다.

[0018] 일 예시에서, 상기 전해질 성분은 전기 변색성 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0019] 일 예시에서, 상기 전기 변색성 물질은 N,N,N',N'-테트라메틸페닐렌디아민, 비올로겐(viologen)화합물, 디프타로시아닌(diphtahlocyanine) 화합물 및 테트라티아폴발렌(tetrathiafulvalene) 화합물로부터 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 일 예시에서, 상기 전기 변색성 물질의 농도는 전해질 성분 1kg을 기준으로, 0.01mol 내지 1.0mol 범위 내일 수 있다.

[0021] 일 예시에서, 상기 전해질 조성물은 광경화성 수계 고분자 전해질을 포함할 수 있다.

[0022] 일 예시에서, 상기 경화성 수지 성분은 베이스 수지; 개시제; 및 가교제를 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0023] 일 예시에서, 상기 베이스 수지는 (메타)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 포함하는 고분자일 수 있다.

[0024] 일 예시에서, 상기 개시제는 아세토펜계, 벤조인계, 벤조페논계, 티오크산톤계, 트리아진계 화합물로부터 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0025] 일 예시에서, 상기 개시제의 함량은 베이스 수지의 0.1 내지 5mol%일 수 있다.

[0026] 일 예시에서, 상기 가교제는 (메타)아크릴레이트 단량체의 중합단위를 포함하는 고분자일 수 있다.

[0027] 일 예시에서, 상기 가교제의 함량은 베이스 수지의 1 내지 20mol%일 수 있다.

[0028] 일 예시에서, 상기 금속 유기화합물은 메탈로센 또는 그의 유도체일 수 있다.

[0029] 일 예시에서, 상기 금속 유기화합물의 함량은 경화성 수지 성분 대비 0.025 내지 0.1wt% 범위 내일 수 있다.

[0030] 일 예시에서, 상기 산화방지제는 수용성 산화방지제일 수 있다.

[0031] 일 예시에서, 상기 산화방지제의 함량은 경화성 수지 성분 대비 0.01 내지 0.2wt% 범위 내일 수 있다.

[0032] 일 예시에서, 전기 변색성 물질 및 전해질을 포함하는 전해질 성분 50 내지 90 중량부; 및 경화성 수지 및 첨가제를 포함하는 수지 성분 20 내지 40 중량부를 포함하고, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화방지제를 포함하는 전해질 조성물을 제공한다.

[0033] 일 예시에서, 상기 금속 유기화합물은 메탈로센이고, 상기 금속 유기화합물의 산화방지제는 아스코르브산일 수 있다.

[0034] 일 예시에서, 상기 전해질 성분의 pH는 1.0 내지 2.0의 범위 내일 수 있다.

[0035] 본 출원의 다른 측면은 전기변색소자에 관한 것이다.

[0036] 일 예시에서, 대향 배치된 2개의 전극층; 상기 2개의 전극 사이에 형성된 전해질층; 상기 전극층 중 어느 하나의 전극층과 전해질층 사이에 존재하는 전기변색층; 및 상기 전극층 중 나머지 하나의 전극층과 전해질층 사이에 존재하는 이온저장층을 포함하고, 상기 전해질층은 전해질을 포함하는 전해질 성분, 경화성 수지를 포함하는 수지 성분, 및 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화를 방지하는

산화방지제를 포함하는 전기변색소자를 제공한다.

### 발명의 효과

[0038] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 전기변색소자의 내구성 및 반응 속도를 향상시키기 위하여 전해질층에 투입하는 금속 유기화합물의 비가역적 산화를 방지하기 위한 산화방지제를 도입하여, 전기변색소자의 광학적 특성의 하락 없이 내구성을 향상시킬 수 있다. 나아가, 전해질 용액의 저장안정성을 개선시킬 수 있어, 전기변색소자의 상품성 및 공정상의 이점을 가질 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 제조 방법을 도시한 것이다.

도 3은 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 시간당 투과율을 측정한 그래프로, a)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가하지 않은 비교예 1, b)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2의 그래프이다.

도 4는 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 250회 반복 구동당 650nm 에서의 투과율을 측정한 그래프로, a)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가하지 않은 비교예 1, b)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2의 그래프이다.

도 5는 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 1000회 반복 구동당 650nm 에서의 투과율을 측정한 그래프로, a)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2, b)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가한 실시예 1의 그래프이다.

도 6은 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자 full-cell의 2전극 순환전압전류곡선(Cyclic Voltammogram, CV) 그래프로, 메탈로센을 첨가한 비교예 2, 및 메탈로센 및 산화방지제를 첨가한 실시예 1의 그래프이다.

도 7은 본 출원의 일 실시예에 따른 전해질 용액의 UV-vis spectroscopy를 나타낸 그래프로, a)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2, b)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가한 실시예 1의 그래프이다.

도 8은 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 시간당 투과율을 1일차 10회 구동, 6일차 10회 구동에 따라 나타낸 그래프로, a)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2, b)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가한 실시예 1의 그래프이다.

도 9는 본 출원의 일 실시예에 따른 전해질 용액에 산화방지제를 첨가하지 않은 비교예 2, 하이드로퀴논을 산화방지제로 첨가한 비교예 3, 갈산을 산화방지제로 첨가한 비교예 4, 및 L-아스코르브산을 산화방지제로 첨가한 실시예 1의 경우에 따른 시간별(a) 전해질 첨가 전, b) 전해질 첨가 직후, c) 1일 후, d) 5일 후) 전해질 용액의 변화 양상을 도시한 것이다.

도 10은 본 출원의 일 실시예에 따른 전해질 용액에 첨가한 산화방지제의 함량비에 따른 효과를 도시한 것으로, a)는 L-아스코르브산을 경화성 수지 성분 대비 0.11wt%를 첨가하였을 때를 도시한 것이다.

도 11은 본 출원의 일 실시예에 따른 전해질 용액에 산화방지제를 첨가하지 않은 비교예 2, 산화방지제로 L-아스코르브산을 전해질 대비 0.0125wt%를 첨가한 실시예 2, 0.025wt%를 첨가한 실시예 3, 0.0375wt%를 첨가한 실시예 4, 및 0.05wt%를 첨가한 실시예 5(왼쪽부터)를 a) 첨가 직후, b) 1일 후, c) 2일 후, 및 d) 5일 후의 시간별 변화 양상을 도시한 것이다.

도 12는 도 11의 비교예 2, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 및 실시예 5의 시간 경과별 투과율 손실( $\Delta T$  loss)를 도시한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

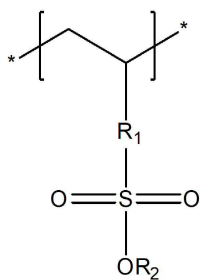
[0041] 본 출원은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0042] 그러나, 이는 본 출원을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 출원의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 출원을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 출원의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.



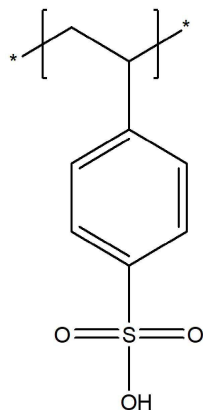
- [0043] 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용할 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0044] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 출원을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0045] 본 출원에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0046] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 출원의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 출원의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.
- [0047] 또한, 본 출원에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0049] 이하, 본 출원을 보다 상세히 설명한다.
- [0051] 본 출원은 일 실시예에서, 전해질을 포함하는 전해질 성분; 경화성 수지를 포함하는 수지 성분; 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화방지제를 포함하는 전해질 조성물을 제공한다.
- [0052] 또한, 상기 전해질은 전기변색 반응에 관여하는 전해질 이온을 제공하는 구성일 수 있다. 전해질 이온은, 전기변색소자 구동시 전기변색층에 삽입 및 탈리되는 과정을 반복하면서 상기 전기변색층의 변색과 소자의 광학적 특성 변화, 사이클 특성, 및 내구성에 대하여 관여할 수 있는 물질이다. 전해질의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 액체 전해질, 고분자 전해질, 또는 무기고체전해질 중 어느 하나인 전해질 조성물을 포함할 수 있다. 상기 전해질은 인접하는 층 구성과 함께 적층될 수 있도록 하나의 층 또는 필름 형태로 사용될 수 있다.
- [0053] 하나의 예시에서, 상기 전해질이 액체 전해질인 경우, 상기 액체 전해질로는 예컨대 LiOH 또는 LiClO<sub>4</sub>과 같은 리튬염, KOH과 같은 포타슘염 및 NaOH와 같은 소듐염 등이 용매에 용해되어 있는 용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매로는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate) 또는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 또 하나의 예시에서, 상기 고분자 전해질은 하기 [화학식 1]의 반복 단위를 하나 이상 포함하는 전해질 조성물일 수 있다.

[0055] [화학식 1]



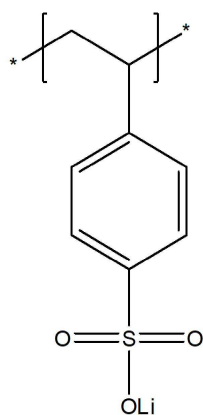
- [0056]
- [0057] R<sub>1</sub>은 방향족기이고, R<sub>2</sub>는 수소 또는 Li, Na, 또는 K의 알칼리 금속이다.
- [0058] 하나의 예시에서,

[0059] [화학식 2]



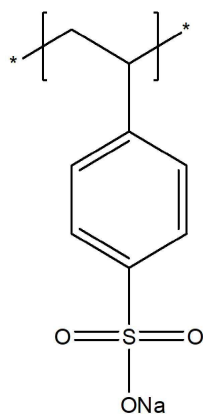
[0060]

[0061] [화학식 3]



[0062]

[0063] [화학식 4]



[0064]

[0065] [화학식 2]는 폴리(4-스티렌설포산)(PSSA)이며, [화학식 3]은 폴리(4-스티렌설포산) 리튬 염(PSSLi)이고, [화학식 4]는 폴리(4-스티렌설포산) 나트륨 염(PSSNa)이다. [화학식 2 내지 4]의 고분자 전해질은 스티렌설포산 반복 단위의 설포산기에 각각 수소 이온( $H^+$ ), 리튬 이온( $Li^+$ ), 또는 나트륨 이온( $Na^+$ )을 짝 이온(counter ion)으로 갖는 고분자 물질이다. 이 중에서도 [화학식 2]의 폴리(4-스티렌설포산)(PSSA)이 높은 이온전도도를 갖는 점에서 바람직하다.

[0066] 고분자 전해질의 중량 평균 분자량(Mw)은 70,000 내지 2,000,000, 100,000 내지 1,500,000, 300,000 내지 1,200,000, 또는 500,000 내지 1,000,000일 수 있다. 분자량은 GPC(Gel Permeation Chromatography) 등으로 측정한 표준 폴리메틸메타크릴레이트 또는 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미할 수 있다. 분자량이 70,000 내지 2,000,000 범위 이내에서 클수록 이온전도도가 높아져 바람직하다.

[0067] 고분자 전해질은 고형분을 포함하는 용액 형태로 제공될 수 있다. 고분자 전해질 용액 중 고형분 함량은 1 내지

50 중량%, 5 내지 40 중량%, 10 내지 30 중량%, 15 내지 25 중량%, 또는 18 내지 22 중량%일 수 있다. 상기 고분자의 함량이 1중량% 미만이면 고분자 전해질의 이온전도도가 매우 열악할 수 있고, 상기 고분자의 함량이 50 중량%를 초과하면 고분자 전해질의 용해도가 저하될 수 있다.

[0068] 고분자 전해질은 이온전도도 및 투과율이 우수하면서도, 헤이즈가 낮기 때문에 전기변색소자의 광투과 특성을 구현시키는데 적합한 일 구성으로 고려되고 있다. 또한, 고분자 전해질을 사용했을 때, 리튬 또는 나트륨염을 사용했을 때와는 달리 높은 점도를 지니므로, 롤투롤(Roll to Roll) 공정을 통한 대면적 코팅이 가능하고, 인캡슐레이션(Encapsulation) 공정이 불필요하다.

[0069] 또 하나의 예시에서, 상기 전해질이 무기고체전해질일 경우, 상기 전해질은 소위 LIPON(Lithium Phosphorous Oxynitride)으로 불리는 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드를 포함할 수 있고, 또는 예를 들어  $Ta_2O_5$ 와 같은 전이금속의 산화물에 리튬 이온이 도핑된 전해질을 포함할 수 있다. 상기 무기고체전해질에 사용될 수 있는 전이금속으로는 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 및 텅스텐(W)과 같은 전이금속을 예로 들 수 있다. 상기 무기고체전해질을 사용할 경우, 충방전 사이클이 증가해도 버블 발생이 없다. 따라서, 전기변색소자의 내구성 저하가 없어, 수명을 증가시킬 수 있다.

[0070] 한편, 본 출원의 전해질 조성물은 특히 전기변색소자에 적용할 때 적합하다. 따라서, 본 출원의 전해질 조성물은 전기 변색성 물질을 추가로 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 출원의 전해질 조성물의 상기 전해질 성분이 전기 변색성 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0071] 상기 전기 변색성 물질은 N,N,N',N'-테트라메틸페닐렌디아민, 비올로젠(viologen)화합물, 디프타로시아닌(diphtahlocyanine) 화합물 및 테트라티아폴발렌(tetrathiafulvalene) 화합물로부터 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0072] 상기 전기 변색성 물질은 산화 환원 반응을 원활하게 할 수 있도록 보조하고, 전기변색 특성을 향상시킨다. 하나의 예시에서, N,N,N',N'-테트라메틸페닐렌디아민(TMPD)은 전도성 고분자 PEDOT-PSS(poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate)의 환원 변색시, 산화 변색이 진행되어 전기변색 특성을 향상시킬 수 있다.

[0073] 이 때, 상기 전기 변색성 물질의 함량 또한 적절히 조절될 수 있다. 상기 전기 변색성 물질의 농도는 전해질 성분 1kg을 기준으로, 0.01mol 내지 1.0mol 범위 내일 수 있다. 보다 구체적으로, 전해질 성분 1kg을 기준으로, 0.01mol 내지 0.8mol, 0.01mol 내지 0.6mol, 0.01mol 내지 0.4mol, 0.01mol 내지 0.3mol, 0.01mol 내지 0.2mol, 0.05mol 내지 0.8mol, 0.05mol 내지 0.6mol, 0.05mol 내지 0.4mol, 0.05mol 내지 0.2mol, 0.08mol 내지 0.2mol, 또는 0.09mol 내지 0.15mol일 수 있다. 전해질 성분 1kg 당 0.01mol 내지 1.0mol의 범위에서, 상기 전기 변색성 물질의 함량이 증가하더라도, 헤이즈(Haze)가 발생하지 않으면서, 동시에 소자의 탈색 전후의 투과율 차이( $\Delta T$ , 후술되는 [일반식 1] 참조)를 향상시킬 수 있다. 특히, 1kg 당 0.1mol 이하일 때, 헤이즈(Haze) 발생량을 최소화하는 관점에서 유리하다.

[0074] 아울러, 상기 전해질 조성물은 광경화성 수계 고분자 전해질을 포함할 수 있다.

[0075] 광경화성 전해질은 UV 영역의 빛을 조사하여 액상의 전해질 용액을 고상으로 변화시킬 수 있다. 이 때의 코팅 방법은 닥터 블레이드 코팅(doctor blade), 슬롯 다이(Slot die) 코팅, 또는 롤 투 롤(roll to roll) 코팅 방법 동일 수 있다. 고분자 전해질이 수계(수용성)인 이유는 폴리스티렌 말단이 설폰화(sulfonation) 되어 있기 때문이다.

[0076] 하나의 예시에서, 광경화성 수계 고분자 전해질 조성물은 기계적 물성을 부여할 수 있는 호스트 고분자와, 수소 이온 공여체 역할을 하는 게스트 고분자를 사용하여, 유기용매가 아닌 수용액에 분산되어 있는 수계 타입의 전해질 조성물로서, UV 경화가 가능하다. 호스트 고분자는 UV와 개시제에 의해 결합을 이루어 고체 형태(matrix)를 이루게 해주는 베이스 수지 및 가교제를 의미한다. 게스트 고분자는 이온전도성을 갖게 해주는 고분자 전해질을 의미한다.

[0077] 수계 타입의 전해질은 유기용매를 사용하지 않아 친환경적이고, 고분자 전해질을 사용함으로써 수소 양이온 농도를 최적화할 수 있다. 구체적으로, 원하는 응용 분야에 따라, 베이스 수지 및 고분자 전해질의 고형분 질량 비율(예를 들어, 5:5, 4:6 또는 3:7)을 선택적으로 조절하여 총량 대비 전해질 내의 양이온 농도를 높일 수 있다. 또한, 수소 양이온 농도의 최적화를 위해, 추가로, 황산, 리튬염 등과 같은 수용성 염을 첨가할 수도 있다.

[0078] 광경화시 UV 광원으로는 UV LED 등을 이용할 수 있다. 자외선 광원의 파장은 300 내지 400 nm, 310 내지 395

nm, 320 내지 390 nm, 330 내지 385 nm, 340 내지 380 nm, 350 내지 375 nm, 또는 360 내지 370 nm일 수 있다.

- [0079] UV의 광량은 100 mW/cm<sup>2</sup> 이상(powerpuck 11 기준), 구체적으로 100 내지 1,000 mW/cm<sup>2</sup>, 120 내지 900 mW/cm<sup>2</sup>, 140 내지 800 mW/cm<sup>2</sup>, 160 내지 700 mW/cm<sup>2</sup>, 180 내지 600 mW/cm<sup>2</sup>, 또는 200 내지 500 mW/cm<sup>2</sup>일 수 있다.
- [0080] UV의 조사 시간은 1 내지 60초, 3 내지 50초, 5 내지 40초, 7 내지 30초, 또는 10 내지 20초일 수 있다.
- [0081] 한편, 상기 경화성 수지 성분은 베이스 수지; 개시제; 및 가교제를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0082] 보다 구체적으로, 상기 베이스 수지는 호스트(Host) 고분자로 작용할 수 있고, 구체적으로 (메타)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 포함하는 고분자일 수 있다. 즉, (메타)아크릴레이트기를 한 개 또는 그 이상을 갖는 단 분자 및/또는 고분자일 수 있다.
- [0083] 하나의 예시에서, 폴리(에틸렌글리콜)메타크릴레이트 또는 아크릴아미드가 사용될 수 있다. 하지만, 베이스 수지로 사용될 수 있는 공지된 물질이라면, 상기의 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [0084] 베이스 수지(A) 대 고분자 전해질(P)의 질량 비율(A:P)은 고품분을 기준으로 8:2 내지 2:8, 7:3 내지 2:8, 6:4 내지 2:8, 5:5 내지 2:8, 또는 5:5 내지 3:7일 수 있다. 고분자 전해질의 비율이 높을수록 이온전도도가 높아져 바람직하다.
- [0085] 한편, 개시제(initiator)는 UV 조사시 라디칼(radical)을 형성하는 물질로서, 아세토페논계, 벤조인계, 벤조페논계, 티오크산톤계, 트리아진계 화합물로부터 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0086] 보다 구체적으로, 아세토페논계 화합물로는 디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 2-히드록시-2-메틸-1-[2-(2-히드록시에톡시)페닐]프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-메틸-2-모르폴리노-1-(4-메틸티오페닐)프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판-1-온의 올리고머 등을 들 수 있다.
- [0087] 보다 구체적으로, 벤조인계 화합물로는 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0088] 보다 구체적으로, 벤조페논계 화합물로는 벤조페논, 메틸 o-벤조일벤조에이트, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0089] 보다 구체적으로, 티오크산톤계 화합물로는 2-이소프로필티오크산톤, 4-이소프로필티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0090] 보다 구체적으로, 트리아진계 화합물로는 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시나프틸)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-피페로닐-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시스티릴)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(5-메틸푸란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(푸란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.
- [0091] 이 때, 개시제의 함량은 베이스 수지의 0.1 내지 5 mol%, 0.2 내지 4 mol%, 0.4 내지 3 mol%, 0.6 내지 2 mol%, 또는 0.8 내지 1.2 mol%일 수 있다.
- [0092] 또한, 가교제(Cross-linker)는 호스트 고분자로 작용할 수 있고, 반응속도와 경화도를 조절하고 내구성이 우수하여 우수한 이온전도도를 부여할 수 있다. 상기 가교제는 (메타)아크릴레이트 단량체의 중합단위를 포함하는 고분자일 수 있다. 즉, 아크릴레이트기를 한 개 또는 그 이상을 갖는 단분자 및/또는 고분자일 수 있다.
- [0093] 하나의 예시에서, 상기 가교제는 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리(프로필렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이

에 제한되는 것은 아니다.

- [0094] 상기 가교제 함량은 베이스 수지의 1 내지 20 mol%, 2 내지 18 mol%, 4 내지 16 mol%, 6 내지 14 mol%, 또는 8 내지 12 mol%일 수 있다.
- [0095] 한편, 상기 첨가제의 금속 유기화합물은 메탈로센 또는 그의 유도체일 수 있다.
- [0096] 상기 금속유기화합물은 유기 분자의 탄소 원자와 금속 사이에 적어도 하나 이상의 화학적 결합을 가지는 화합물로서, 본 출원에서는 메탈로센 또는 그의 유도체일 수 있다.
- [0097] 상기 메탈로센은 두 개의 사이클로펜타디엔(Cyclopentadienyl anions) 사이에 금속(M)이 끼어 있는 구조이다. 보다 구체적으로, 상기 금속의 종류로는 철(Fe) 이외에도 다양한 금속 물질(M=Ti, V, Cr, Co, Ni, Ru, Os, Pd 등)을 사용할 수 있고, 금속이 철(Fe)인 메탈로센이 페로센(Ferrocene)이다.
- [0098] 또한, 상기 메탈로센의 유도체는, 보다 구체적으로, 페로센(ferrocene), 메틸페로센(Methylferrocene), 디메틸페로센(Dimethylferrocene), 아세틸페로센(Acetylferrocene), 에틸페로센(Ethylferrocene), 비닐페로센(Vinylferrocene), 디페닐페로센(Diphenylferrocene), 메톡시-메틸페로센(Methoxy-methylferrocene), 부틸페로센(butylferrocene), t-부틸페로센(t-butylferrocene) 또는 클로로메틸페로센(Chloro methyl ferrocene)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 메탈로센의 유도체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0099] 한편, 상기 금속 유기화합물은 전기 변색 물질과 반대 방향으로 산화 환원되어 전하량의 변화를 균형 있게 조절해 줌으로써, 상기 전기 변색 물질의 산화환원이 원활하게 이루어지게 하기 위한 것이다. 즉, 상기 전기 변색 물질이 전자를 제공하여 산화되면, 상기 금속 유기화합물은 전자를 받아서 환원될 수 있다. 반대로, 상기 전기 변색 물질이 전자를 받아서 환원되면, 상기 금속 유기화합물은 전자를 제공하여 산화될 수 있다.
- [0100] 하나의 예시에서, 상기 금속 유기화합물로 주로 사용되는 페로센은, 전압이 인가되면 산화되어 양이온( $Fc^+$ ) 상태로 변색에 기여하게 된다. 이에 따라, 상기 금속 유기화합물이 포함된 전기변색소자는, 전기 변색 특성이 향상될 수 있다. 구체적으로, 상기 전기변색소자는, 인가되는 전압이 감소하는 경우에도, 투과율의 변화량이 증가될 수 있다. 즉, 상기 페로센( $Fc$ )이 포함된 전해질을 포함하는 상기 전기변색소자는, 저전압의 조건에서도 우수한 전기 변색 특성을 나타낼 수 있다.
- [0101] 이 때, 본 출원에 첨가제에 포함된 상기 금속 유기화합물의 함량은 경화성 수지 성분 대비 0.025 내지 0.1wt% 범위 내일 수 있다. 보다 구체적으로, 0.025 내지 0.09wt%, 0.025 내지 0.08wt%, 0.025 내지 0.07wt%, 0.025 내지 0.06wt%, 0.03 내지 0.08wt%, 0.03 내지 0.06wt%, 0.04 내지 0.08wt% 또는 0.04 내지 0.06wt% 범위 내일 수 있다. 이는 전해질 성분의 구성에 따라 최적 함량비가 상기 범위 내에서 변동할 수 있으나, 0.1wt%를 초과한 금속 유기화합물이 첨가될 때는, 초기투과율(탈색 상태)이 떨어지며, 전해질 성분 및 수지 성분 내에서 용해도 하락의 문제가 발생할 수 있다.
- [0102] 그러나, 상기 금속 유기화합물이 포함된 상기 첨가제, 경화성 수지를 포함하는 수지 성분, 및 전해질을 포함하는 전해질 성분을, 인접하는 층 구성과 함께 적층될 수 있도록 하나의 층 또는 필름 형태로 코팅하기 직전에 혼합하면, 전해질 성분의 높은 산성도에 의해 상기 금속 유기화합물의 비가역적 산화가 발생한다.
- [0103] 따라서, 상기 첨가제는 상기 금속 유기화합물의 비가역적 산화를 방지하기 위한 산화방지제를 포함할 수 있다. 상기 산화방지제는 수용성 산화방지제일 수 있으며, 아스코르브산일 수 있다.
- [0104] 또한, 상기 산화방지제의 함량은 경화성 수지 성분 대비 0.01 내지 0.2wt% 범위 내일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 산화방지제의 함량은 경화성 수지 성분 대비 0.03 내지 0.15wt%, 0.05 내지 0.15wt%, 0.05 내지 0.15wt%, 0.03 내지 0.13wt%, 0.03 내지 0.11wt%, 0.05 내지 0.13wt%, 0.05 내지 0.11wt%, 또는 0.055 내지 0.11wt% 범위 내일 수 있다. 상기 산화방지제의 함량은 바람직하게, 경화성 수지 성분 대비 0.055 내지 0.11wt% 범위 내에서 높을수록 상기 금속 유기화합물의 비가역적 산화방지 효과가 높고, 낮을수록 상기 금속 유기화합물의 비가역적 산화방지 효과가 떨어진다. 또한, 상기 산화방지제의 함량이 경화성 수지 성분 대비 0.11wt% 이상일 경우, 수 시간 내에 수지의 경화 문제가 발생하여 소자의 특성이 저하된다.
- [0105] 한편, 본 출원은 일 실시예에서, 전기 변색성 물질 및 전해질을 포함하는 전해질 성분 50 내지 90 중량부; 및 경화성 수지 및 첨가제를 포함하는 수지 성분 20 내지 40 중량부를 포함하고, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화를 방지하는 산화방지제를 포함하는 전해질 조성물을 제공한다.
- [0106] 즉, 상기 전기 변색성 물질 및 전해질을 포함하는 전해질 성분, 및 경화성 수지 및 첨가제를 포함하는 수지 성



분을 포함하는 2액형의 전해질 조성물을 제공한다.

- [0107] 여기서, 2액형의 전해질 조성물 중 상기 전기 변색성 물질 및 전해질을 포함하는 전해질 성분은, 전해질 조성물 대비 50 내지 90 중량부를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 전해질 조성물 대비 50 내지 85 중량부, 50 내지 80 중량부, 50 내지 75 중량부, 50 내지 70 중량부, 55 내지 90 중량부, 55 내지 80 중량부, 55 내지 70 중량부, 60 내지 90 중량부, 60 내지 80 중량부 또는 60 내지 70 중량부를 포함할 수 있다. 전해질 성분이 많아질수록 전해질 이온의 농도가 높아져, 반응 속도, 광학적 특성( $\Delta T$ ), 및 내구성 향상 등의 이점이 있다. 반면에, 전해질 성분이 많아질수록 경화성이 떨어져 고체 전해질로 기능을 할 수 없다는 단점이 있다.
- [0108] 또한, 2액형의 전해질 조성물 중 상기 경화성 수지 및 첨가제를 포함하는 수지 성분은, 전해질 조성물 대비 20 내지 40 중량부를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 전해질 조성물 대비 20 내지 37 중량부, 20 내지 34 중량부, 23 내지 40 중량부, 23 내지 37 중량부, 23 내지 34 중량부, 26 내지 40 중량부, 26 내지 35 중량부, 29 내지 35 중량부 또는 31 내지 33 중량부를 포함할 수 있다. 수지 성분이 많아질수록 경화성이 향상되어 전해질의 누액을 방지할 수 있다.
- [0109] 다시 말해, 상기 전해질 성분의 중량(A), 상기 수지 성분의 중량(B) 및 상기 첨가제의 중량(C) 사이의 비율( $A/(B+C)$ )은 1 내지 5의 범위 내일 수 있다. 하지만, 전해질 성분과 수지 성분의 비율은, 전해질 또는 수지의 종류에 따라 적정 비율이 달라질 수 있으며, 이는 전해질 및 수지의 점도, 전해질의 이온 이동도/전도도, 또는 수지의 경화성 등의 특성에 따라 변할 수 있다.
- [0110] 상기 2액형의 전해질 조성물 중, 상기 전기 변색성 물질 및 전해질을 포함하는 전해질 성분의 pH는 1.0 내지 2.0의 범위 내일 수 있다. 보다 구체적으로, pH 1.0 내지 1.8, pH 1.0 내지 1.6, pH 1.0 내지 1.4, 또는 pH 1.0 내지 1.2의 범위 내일 수 있다. 상기 전기 변색성 물질 및 전해질을 포함하는 전해질 성분의 pH는  $H^+$  타입의 전해질의 투입량에 따라 조절할 수 있다.
- [0111] 상기 2액형의 전해질 조성물인, 전해질 성분 및 수지 성분을, 인접하는 층 구성과 함께 적층될 수 있도록 하나의 층 또는 필름 형태로 코팅하기 직전에 혼합한다. 보다 구체적으로, 전해질 성분의 낮은 pH 때문에 수지 성분의 금속 유기화합물의 산화를 방지하기 위하여, 2액형의 전해질 조성물로 제조하여 코팅하기 직전에 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0112] 한편, 본 출원은 일 실시예에서, 대향 배치된 2개의 전극; 상기 2개의 전극 사이에 형성된 전해질층; 상기 전극 중 어느 하나의 전극과 전해질층 사이에 존재하는 전기변색층; 및 상기 전극 중 나머지 하나의 전극과 전해질층 사이에 존재하는 이온저장층을 포함하고, 상기 전해질층은 전해질을 포함하는 전해질 성분, 경화성 수지를 포함하는 수지 성분, 및 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화를 방지하는 산화방지제를 포함하는 전기변색소자를 제공한다.
- [0113] 상기 전극층은 상기 전기변색층에 전하를 공급할 수 있는 구성을 의미할 수 있다. 하나의 예시에서, 투명 전극 또는 반사 전극일 수 있다.
- [0114] 상기 투명 전극은 투명 전도성 화합물(TCO); 전도성 고분자; 은 나노와이어(Ag nanowire); 및 메탈메쉬(Metal mesh)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상을 포함하여 형성될 수 있다. 보다 구체적으로, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluor doped Tin Oxide), AZO(Aluminium doped Zinc Oxide), GZO(Galium doped Zinc Oxide), ATO(Antimony doped Tin Oxide), IZO(Indium doped Zinc Oxide), NTO(Niobium doped Titanium Oxide), ZnO(Zinc Oxide), OMO(Oxide/Metal/Oxide), 및 CTO(Cadmium Tin Oxide)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 투명 전도성 화합물(TCO); 전도성 고분자; 은 나노와이어(Ag nanowire); 및 메탈메쉬(Metal mesh) 등이 전극 물질로 사용될 수 있으나, 전극으로서 기능할 수 있도록 도전성을 갖는다면 전극층을 형성하는 물질의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니다. 또 다른 예시에서, 상기 전극층은 2 이상의 전극 물질이 복수개의 층으로 적층된 구조를 가질 수도 있다.
- [0115] 여기서, 전도성 고분자는 CMC(carboxymethyl cellulose), PEDOT-PSS(poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), PEDOT-PANI(poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) polyaniline), EDOT(Ethylenedioxythiophene), CNT(Carbon Nano Tube), PVDF(polyvinylidene fluoride), PEDOT:PPy, 및 SBR 수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0116] 특히, CMC(carboxymethyl cellulose), PEDOT-PSS(poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), 또는 PEDOT-PANI는 다른 전도성 고분자에 비하여 전기전도도가 높다. 따라서, 이들을 변색물질 간

전자의 이동을 용이하게 하고, 이에 따라 이온전도도가 증가하게 되며, 결과적으로 변색속도가 높아지는 효과를 얻을 수 있다.

- [0117] 상기 전극층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 방법이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 스퍼터링(sputtering) 공정을 통해 투명 전도성 산화물 입자를 포함하는 전극 재료를 투명한 유리 기판상에 박막 형태로 형성함으로써, 전극층이 마련될 수 있다.
- [0118] 상기 전극층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 유연성이나 층간 밀착력 등을 고려할 때, 예를 들어 상기 투명 전극은 1 nm 내지 1  $\mu\text{m}$  범위의 두께일 수 있다. 상기 전극층은 1 nm 내지 1  $\mu\text{m}$  범위 내에서, 1 nm 이상, 150 nm 이상, 또는 300 nm 이상의 두께를 가질 수 있다. 전극층 두께의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 저 저항 구현을 위해 상기 전극층은 800 nm 이하, 700 nm 이하, 또는 500 nm 이하의 두께를 가질 수 있다.
- [0119] 또한, 상기 전극층은 가시광선에 대한 투과율이 70 % 내지 95 % 범위일 수 있다. 『투과율』이란, 본 출원에서 설명되는 층 구성을 하는 전기변색층이 갖는 가시광선에 대한 투과율을 의미한다. 투과율은 공지된 장치와 방법을 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 솔리드스펙 3700(Solidspec 3700), 또는 엘립소미터(ellipsometer)와 같은 공지의 장치가 전기변색층의 투과율 측정에 사용될 수 있다. 이때, 가시광선은 약 350 nm 내지 750 nm 범위의 파장 영역을 가지는 광을 의미할 수 있으며, 보다 구체적으로는 550 nm 파장의 광을 의미할 수 있다.
- [0120] 한편, 상기 2개의 전극층 사이에 전해질층이 형성되며, 상기 전해질층은 전해질을 포함하는 전해질 성분, 경화성 수지를 포함하는 수지 성분, 및 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화방지제를 포함한다.
- [0121] 상기 전해질층의 wet 상태의 두께는 300 내지 500 $\mu\text{m}$  범위이다. 보다 구체적으로 300 내지 450 $\mu\text{m}$ , 300 내지 420 $\mu\text{m}$ , 350 내지 500 $\mu\text{m}$ , 380 내지 500 $\mu\text{m}$ , 350 내지 450 $\mu\text{m}$ , 또는 380 내지 430 $\mu\text{m}$  범위 일 수 있다. 코팅 두께가 얇을 경우 반응 속도가 빠르지만 누설 전류가 커지며, 내구성이 하락하는 경향이 있다. 반대로 코팅 두께가 두꺼워지면 반응 속도가 감소하는 경향이 있다.
- [0122] 상기 전해질층은 가시광선에 대한 광 투과율이 70 % 내지 95 % 범위일 수 있다. 보다 구체적으로, 가시광선에서 광 투과율이 75 % 내지 95 %, 85 % 내지 95 %, 90 % 내지 95 %, 70 % 내지 80 %, 또는 70 % 내지 90 % 범위일 수 있다. 이 때, 가시광선은 약 350 nm 내지 750 nm 범위의 파장 영역을 가지는 광을 의미할 수 있으며, 보다 구체적으로는 550 nm 파장의 광을 의미할 수 있다.
- [0123] 그 외, 상기 전해질층에 대하여는 전술한 상세한 설명과 동일하므로 생략하도록 한다.
- [0124] 한편, 상기 전극층 중 나머지 하나의 전극층과 전해질층 사이에 존재하는 전기변색층을 포함한다. 상기 전기변색층은 전압 인가에 의해 착색 또는 탈색되어 색이 변하는 전기변색물질을 포함할 수 있다. 상기 전기변색층은 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Li, Rh, Ir, Ti, Nb, Mo, V, Ta 및 W로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0125] 하나의 예시에서, 상기 전기변색층은 산화성 전기변색물질인 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Li, Rh, Ir, Ti, Nb, Mo, V, Ta 및 W로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 금속 산화물을 포함할 수 있다. 산화성 변색물질은 전압인가에 따른 산화 반응시에 변색(착색)이 이루어지면서 낮은 광투과 특성을 보이는 물질을 의미한다. 산화성 변색물질은 환원 반응시에 변색(탈색)이 이루어지면서 높은 광투과 특성을 보이게 된다.
- [0126] 하나의 예시에서, 상기 전기변색층은 환원성 전기변색물질인 Ti, Nb, Mo, V, Ta 및 W로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 산화물을 포함할 수 있다. 환원성 변색물질은 전압인가에 따른 환원 반응시에 변색(착색)이 이루어지면서 낮은 광투과 특성을 보이는 물질을 의미한다. 환원성 변색물질은, 산화 반응시에 변색(탈색)이 이루어지면서 높은 광투과 특성을 보이게 된다.
- [0127] 또한, 상기 전기변색층은 하기 [일반식 1]의  $\Delta T \geq 30$ 을 만족시키는 전기변색소자일 수 있다. :
- [0128] [일반식 1]
- [0129] 
$$\Delta T = T_a - T_b$$
- [0130] ( $T_a$ 는 전기변색층의 탈색시 가시광선에 대한 투과율이고,  $T_b$ 는 전기변색층의 착색시 가시광선의 투과율)
- [0131] 본 출원에 따른 상기 전기변색층은 [일반식 1]에서, 소자의 광 투과율이 높아진 탈색(bleached)시 가시광선에 대한 투과율 및 소자의 광 투과율이 낮아진 착색(colored)시 가시광선에 대한 투과율 차이가 적어도 30% 이상을

만족하도록 구성된다. 보다 구체적으로, 35% 이상, 40% 이상, 45% 이상, 50% 이상, 55% 이상, 또는 60% 이상일 수 있다.

[0132] 한편, 상기 전극층 중 나머지 하나의 전극층과 전해질층 사이에 존재하는 이온저장층을 포함한다.

[0133] 상기 이온저장층은 전기변색물질의 변색을 위한 가역적 산화환원 반응시, 상기 전기변색층과의 전하 균형(charge balance)을 맞추기 위해 형성된 층을 의미할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 이온저장층은 전기변색층의 산화환원 반응에 필요한 전하 입자가 삽입 또는 탈리될 수 있어, 변색 반응에 관여할 수 있는 층을 의미할 수 있다.

[0134] 상기 이온저장층은 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Li, Rh, Ir, Ti, Nb, Mo, V, Ta 및 W로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0135] 하나의 예시에서, 상기 전기변색층과 상기 이온저장층 사이의 전하 균형을 맞추고자, 상보적인 전기변색물질을 상기 전기변색층과 상기 이온저장층 각각에 사용할 수 있다. 따라서, 전기변색층에 리튬니켈산화물(LiNiOx)과 같은 산화성 변색 물질이 포함된 경우, 이온저장층에는 산화텅스텐(WOx)과 같은 환원성 변색 물질이 포함될 수 있다.

[0136] 상기 이온저장층의 두께는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 이온 저장층의 두께는 1  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 두께는 50 nm 이상, 100 nm 이상, 150 nm 이상, 또는 200 nm 이상일 수 있고, 그리고 900 nm 이하, 700 nm 이하, 500 nm 이하, 또는 400 nm 이하일 수 있다.

[0138] 이하, 실시예를 통해 본 출원을 상세히 설명한다. 그러나, 본 출원의 보호범위가 하기 설명되는 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

## [0140] 실시예

### [0141] 실시예 1

[0142] 전해질 조성물은 전해질 성분 및 수지 성분의 2액형으로 제조한 후, 상기 2액형의 전해질 조성물을 코팅하기 직전에 혼합한다.

#### [0143] 1) 전해질 성분의 제조

[0144] 중량 평균 분자량(Mw)은 500,000이고, 고형분 20 중량%를 포함하는 용액 형태의,  $\text{H}^+$ 를 짝 이온으로 가지는 폴리(4-스티렌설포산)(PSSA, 화학식 2) 및 고분자 전해질 1kg을 기준으로 0.1mol의 N,N,N',N'-테트라메틸페닐렌디아민(N,N,N,N-Tetramethyl-p-phenylenediamine, TMPD)을 전기 변색성 물질로서 혼합하여 전해질 성분을 제조한다.

#### [0145] 2) 수지 성분의 제조

[0146] 수지 성분은 경화성 수지 및 첨가제를 포함한다.

[0147] 상기 경화성 수지는 베이스 수지, 개시제, 및 가교제를 포함하는데, 본 실험에서는 베이스 수지로, 폴리(에틸렌 글리콜)를 사용하였다. 베이스수지(A) 대 고분자 전해질(P)의 질량 비율(A:P)은 고형분을 기준으로 7:3이었다.

[0148] 개시제로는 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤을 사용하였다. 개시제의 함량은 베이스수지의 1 mol%이었다.

[0149] 가교제로는 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트를 사용하였다. 가교제의 함량은 베이스수지의 10 mol%이었다.

[0150] 또한, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 산화방지제를 포함한다.

[0151] 상기 금속 유기화합물로 사용된 메탈로센은 페로센(Ferrocene)으로, 경화성 수지 대비 0.05wt%의 함량을 갖는 페로센을 사용하였다.

[0152] 상기 산화방지제는 경화성 수지 대비 0.055wt%의 함량을 갖는 L-아스코르브산을 사용하였다.

#### [0153] 3) 1)의 전해질 조성물 및 2)의 수지 성분의 혼합

[0154] 1)의 전해질 조성물 및 2)의 수지 성분을 67.5 중량부 및 32.5 중량부의 비율로 혼합한다.

### [0156] 실시예 2

[0157] 산화방지제를 전해질 대비 0.0125wt%의 함량을 갖는 L-아스코르브산을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일



하게 전해질 조성물을 제조하였다.

### [0159] 실시예 3

[0160] 산화방지제를 전해질 대비 0.025wt%의 함량을 갖는 L-아스코르브산을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 조성물을 제조하였다.

### [0162] 실시예 4

[0163] 산화방지제를 전해질 대비 0.0375wt%의 함량을 갖는 L-아스코르브산을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 조성물을 제조하였다.

### [0165] 실시예 5

[0166] 산화방지제를 전해질 대비 0.05wt%의 함량을 갖는 L-아스코르브산을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 조성물을 제조하였다.

### [0168] 비교예 1

[0169] 메탈로센 및 산화방지제를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 조성물을 제조하였다.

### [0171] 비교예 2

[0172] 산화방지제를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 조성물을 제조하였다.

### [0174] 비교예 3

[0175] 산화방지제로 L-아스코르브산이 아닌, 하이드로퀴논(hydroquinone)을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 조성물을 제조하였다.

### [0177] 비교예 4

[0178] 산화방지제로 L-아스코르브산이 아닌, 갈산(gallic acid)을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 조성물을 제조하였다.

## [0180] 실험예

### [0181] 1. 전기변색소자의 제조

[0182] 전기변색소자의 제조는 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 제조 방법을 도시한 도 2를 참조하여 다음의 순서로 시편을 제조하였다.

[0183] 1) 크기가 5cm×5cm인 PET 기재상에, 전도성 고분자(PEDOT:PSS)를 RDS사의 wire bar coater 기준으로, 동작 전극에서 No.40 bar, 상대 전극에서 No.15 bar를 사용하여 도포한다.

[0184] 2) 이어서 오븐을 이용하여 약 150℃의 온도에서 약 4분간 건조하여, 전도성 고분자(PEDOT:PSS)가 동작 전극에서 약 500nm, 상대 전극에서 약 150nm의 두께가 되도록 제조한다[도 2의 1) PEDOT:PSS 바 코팅 참조].

[0185] 3) 상기 실시예에서 제조된 전해질 조성물을 상기 동작 전극의 전도성 고분자의 용액이 코팅된 층 상에 도포한 후 블레이드 코팅 방법을 이용하여 코팅 두께가 약 400nm가 되도록 코팅한다. 이어서 자외선 광원(UV LED)을 파장 365nm, 광량 200mW/cm<sup>2</sup> 이상(powerpuck 11 기준), 조사 시간 10초 내지 20초, 광원과 코팅층 사이의 간격은 7.5cm의 조건으로 조사하여 전해질을 형성한다[도 2의 2) 전해질 블레이드 코팅 참조].

[0186] 4) 상기 1)과 같은 방식으로 상대 전극을 제조하여 완전 경화 후, 압력을 가하여 상기 상대 전극의 전도성 고분자의 용액이 코팅된 층과 상기 전해질층이 맞닿도록 합지한다[도 2의 3) 라미네이션 참조].

[0187] 5) 상기와 같은 방식으로, 도 1에 도시된 바와 같이, 대향 배치된 2개의 전극층(11); 상기 2개의 전극 사이에 형성된 전해질층(13); 상기 전극층 중 어느 하나의 전극층과 전해질층 사이에 존재하는 전기변색층(12); 및 상기 전극층 중 나머지 하나의 전극층과 전해질층 사이에 존재하는 이온저장층(14)을 포함하고, 상기 전해질층은 전해질을 포함하는 전해질 성분, 경화성 수지를 포함하는 수지 성분, 및 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제는 금속 유기화합물 및 상기 금속 유기화합물의 산화를 방지하는 산화방지제를 포함하는 전기변색소자(10)를 제조하였다.

### [0189] 2. 투과율 측정

- [0190] 본 출원에 따른 투과율 측정용 샘플의 제작 방법은 하기와 같다.
- [0191] 1) 100  $\mu\text{m}$  두께의 PET 필름( $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ )을 준비하였다.
- [0192] 2) 닥터 블레이드를 이용하여 전해질 조성물을 PET 위에 300  $\mu\text{m}$  두께로 코팅하였다(코팅 속도: 10 mm/sec).
- [0193] 3) UV 조사 장치(럼테크 주식회사 LGA-15200F, UV LED 강도 200  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 에서 출력 20%로 사용)를 이용하여 UV를 10초간 조사하여 경화시켰다(경화 후 전해질 필름 두께: 150  $\mu\text{m}$ ).
- [0194] 4) UV-vis-NIR spectrophotometry(JASCO Corporation, V-650)를 이용하여 투과율을 측정하였다(파장 범위: 200 nm 내지 1,100 nm).
- [0196] **3. 평가**
- [0197] 도 3은 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 시간당 투과율을 측정한 그래프로, a)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가하지 않은 비교예 1, b)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2의 그래프이다.
- [0198] 도 3의 b) 비교예 2 그래프를 참조하면, 메탈로센을 첨가하였을 때, 메탈로센을 첨가하지 않은 a) 비교예 1 보다  $\Delta T$ 의 큰 하락 없이 탈색 속도가 향상된 결과를 알 수 있었다.
- [0199] 도 4는 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 250회 이상 반복 구동당 650nm 에서의 투과율을 측정한 그래프로, a)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가하지 않은 비교예 1, b)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2의 그래프이다. 보다 구체적으로, 1.2V의 구동 전압으로 30초간 변색, 0V의 구동 전압으로 120초간 탈색시켰으며, 동일한 조건에서 투과율을 측정하였다.
- [0200] 도 4의 b) 비교예 2 그래프를 참조하면, 메탈로센을 첨가하였을 때, 메탈로센을 첨가하지 않은 a) 비교예 1보다 내구성이 우수함을 알 수 있었다.
- [0201] 도 5는 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 1000회 반복 구동당 650nm 에서의 투과율을 측정한 그래프로, a)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2, b)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가한 실시예 1의 그래프이다. 보다 구체적으로, 1.2V의 구동 전압으로 30초간 변색, 0V의 구동 전압으로 120초간 탈색시켰으며, 동일한 조건에서 투과율을 측정하였다.
- [0202] 도 5의 b) 실시예 1 그래프를 참조하면, 메탈로센 및 산화방지제를 첨가하였을 때, 메탈로센만 첨가한 a) 비교예 2 보다 내구성이 우수함을 알 수 있었다.
- [0203] 도 6은 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자 full-cell의 2전극 순환전압전류곡선(Cyclic Voltammogram, CV) 그래프로, 메탈로센을 첨가한 비교예 2, 및 메탈로센 및 산화방지제를 첨가한 실시예 1의 그래프이다.
- [0204] 도 6을 참조하면, 산화방지제의 첨가 유무에 따른 전기변색소자의 전기화학적 특성 변화는 거의 없다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0205] 도 7은 본 출원의 일 실시예에 따른 전해질 용액의 UV-vis spectroscopy를 나타낸 그래프로, a)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2, b)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가한 실시예 1의 그래프이다.
- [0206] 실험에 사용된 페로센은, 비가역적 산화가 일어날 때 노란색에서 파란색으로 색상 변화가 일어나기 때문에, 시간에 따른 용액 상의 색상 변화를 통해 비가역적 산화의 정도를 판단할 수 있다.
- [0207] 따라서, 도 7의 a) 및 b)의 피크 변화 속도를 참조하면, 산화방지제가 메탈로센(페로센)의 비가역적 산화 현상을 억제시킨다고 볼 수 있다.
- [0208] 도 8은 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색소자의 시간당 투과율을 1일차 10회 구동, 6일차 10회 구동에 따라 나타낸 그래프로, a)는 메탈로센을 첨가한 비교예 2, b)는 메탈로센 및 산화방지제를 첨가한 실시예 1의 그래프이다.
- [0209] 도 8의 b) 실시예 1 그래프를 참조하면, 메탈로센 및 산화방지제를 첨가하였을 때, 메탈로센만 첨가한 a) 비교예 2 보다 내구성이 우수함을 알 수 있었다.
- [0210] 도 9는 본 출원의 일 실시예에 따른 전해질 용액에 산화방지제를 첨가하지 않은 비교예 2, 하이드로퀴논을 산화방지제로 첨가한 비교예 3, 갈산을 산화방지제로 첨가한 비교예 4, 및 L-아스코르브산을 산화방지제로 첨가한 실시예 1의 경우에 따른 시간별(a) 전해질 첨가 전, b) 전해질 첨가 직후, c) 1일 후, d) 5일 후) 전해질 용액

의 변화 양상을 도시한 것이다.

[0211] 도 9의 c) 및 d)를 참조하면, 수일 경과 후 산화방지제를 첨가하지 않은 비교예 2, 하이드로퀴논을 산화방지제로 첨가한 비교예 3, 및 갈산을 산화방지제로 첨가한 비교예 4는 노란색에서 파란색으로 색상 변화가 일어난 것으로 보아, 비가역적 산화가 일어났음을 알 수 있다. 반면에, L-아스코르브산을 산화방지제로 첨가한 실시예 1의 경우만 파란색으로 색상 변화가 일어나지 않은 것으로 보아, 비가역적 산화가 L-아스코르브산에 의하여 억제 효과가 있음을 알 수 있다.

[0212] 도 10은 본 출원의 일 실시예에 따른 전해질 용액에 첨가한 산화방지제의 함량비에 따른 효과를 도시한 것으로, a)는 L-아스코르브산을 경화성 수지 성분 대비 0.11wt%를 첨가하였을 때를 도시한 것이다.

[0213] 도 10의 a)를 참조하면, L-아스코르브산을 경화성 수지 성분 대비 0.11wt% (전해질 대비 0.05wt%) 이상 첨가할 경우, 수 시간 내에 경화 문제가 발생함을 알 수 있다.

[0214] 도 11은 본 출원의 일 실시예에 따른 전해질 용액에 산화방지제를 첨가하지 않은 비교예 2, 산화방지제로 L-아스코르브산을 전해질 대비 0.0125wt%를 첨가한 실시예 2, 0.025wt%를 첨가한 실시예 3, 0.0375wt%를 첨가한 실시예 4, 및 0.05wt%를 첨가한 실시예 5(왼쪽부터)를 a) 첨가 직후, b) 1일 후, c) 2일 후, 및 d) 5일 후의 시간별 변화 양상을 도시한 것이다.

[0215] 도 12는 도 11의 비교예 2, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 및 실시예 5의 시간 경과 별 투과율 손실( $\Delta T$  loss)을 도시한 그래프이다. 투과율 손실은 하기 [일반식 2]에 따라 도출하였다.

[0216] [일반식 1]

$$[0217] \Delta T = T_a - T_b$$

[0218] 여기서,  $T_a$ 는 전기변색층의 탈색시 가시광선에 대한 투과율이고,  $T_b$ 는 전기변색층의 착색시 가시광선의 투과율이다.

[0219] [일반식 2]

$$[0220] \Delta T \text{ loss}[\%] = \left[ 1 - \left( \frac{\Delta T_{10}}{\Delta T_2} \right) \right] \times 100$$

[0221] 여기서,  $\Delta T_2$ 는 2회 구동에서의 투과율,  $\Delta T_{10}$ 은 10회 구동에서의 투과율 값이다.

표 1

함량비	1일 후	2일 후	3일 후
비교예 2 (0 wt%)	1.5	5.4	10.4
실시예 2 (0.0125 wt%)	3.4	1.0	6.6
실시예 3 (0.025 wt%)	2.3	2.6	2.9
실시예 4 (0.0375 wt%)	-0.3	0.3	11.1
실시예 5 (0.05 wt%)	-1.4	0.3	8.4

[0223] [표 1] 및 [도 12]를 참조하면, 전해질 대비 0.025wt%의 L-아스코르브산을 산화방지제로 첨가한 실시예 3이 산화방지 효과가 가장 우수한 것을 알 수 있다. 반면에, 전해질 대비 0.0125wt% 이하의 L-아스코르브산을 산화방지제로 첨가할 경우, 산화방지 효과가 떨어진다.

[0224] 또한, 전해질 대비 0.0375wt% 이상의 L-아스코르브산을 산화방지제로 첨가할 경우, 소자 특성 저하가 발생함을 알 수 있다.

### 부호의 설명

[0226] 10: 전기변색소자

11: 전극층

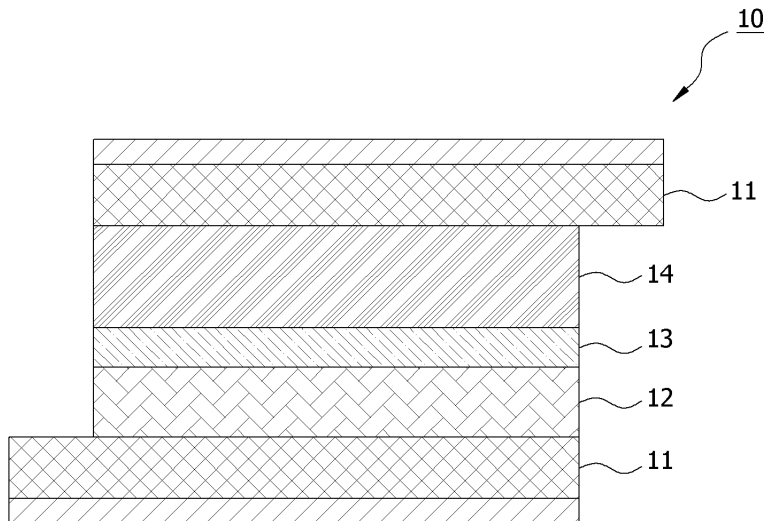
12: 전기변색층

13: 전해질층

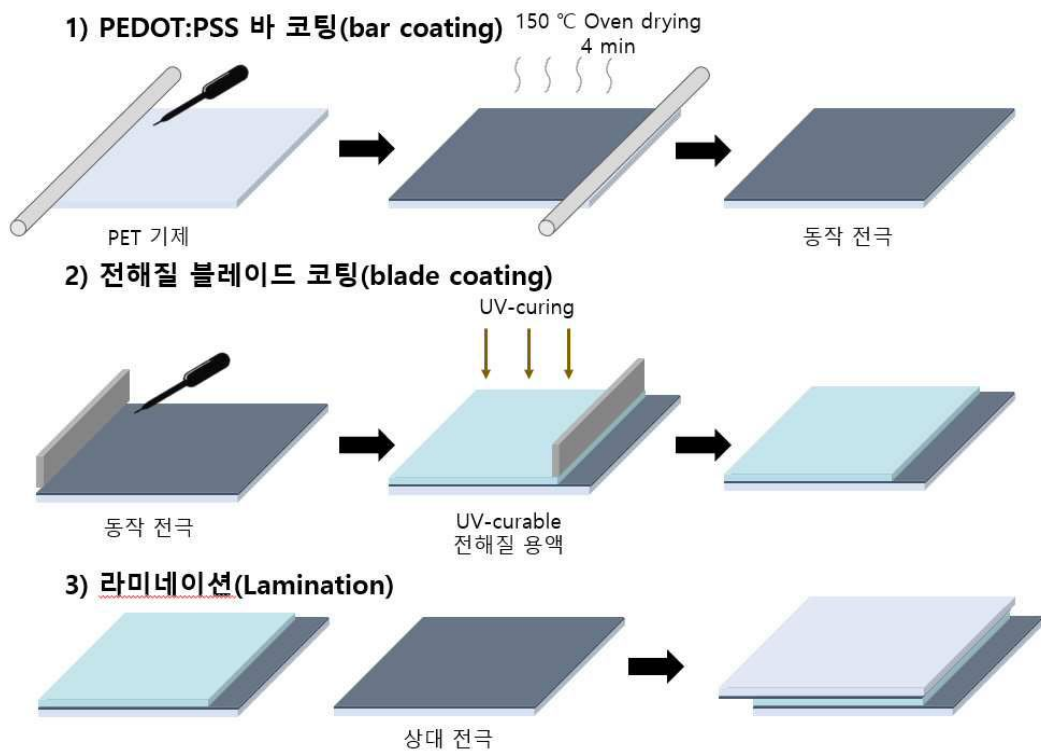
14: 이온저장층

도면

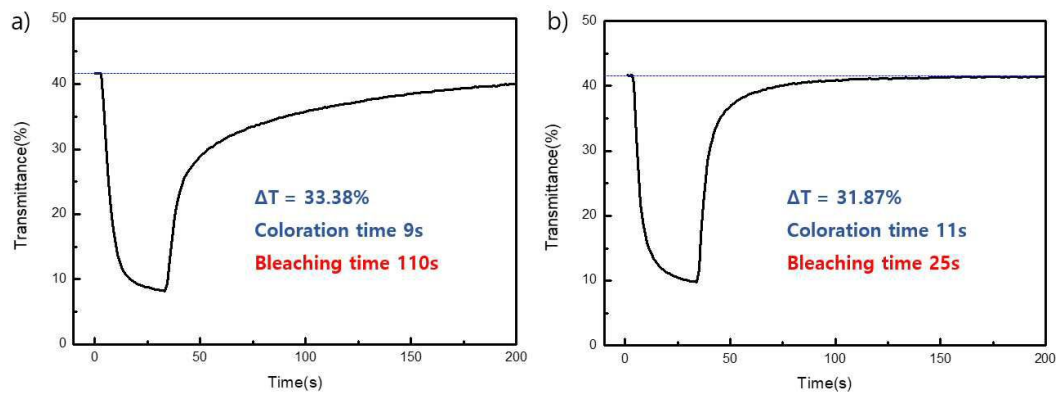
도면1



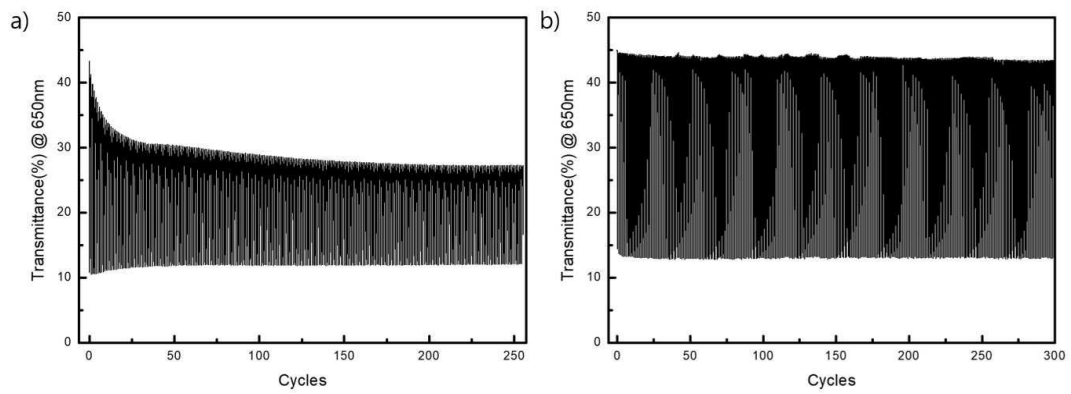
도면2



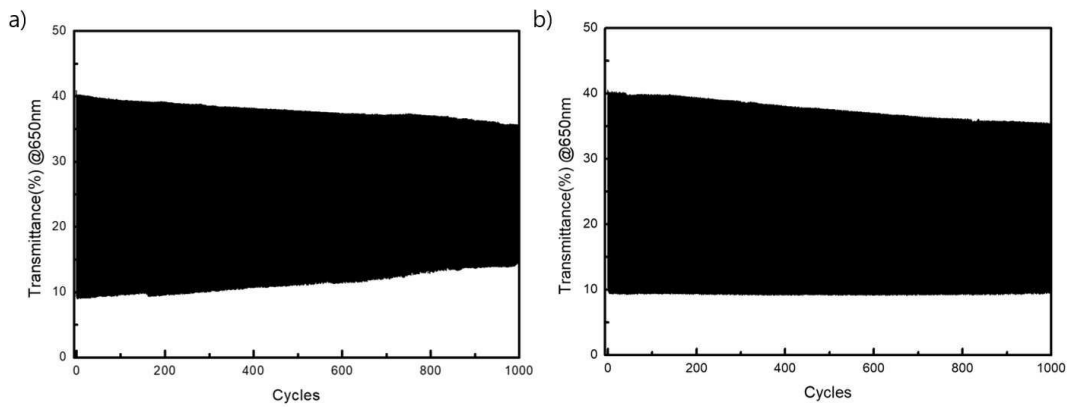
도면3



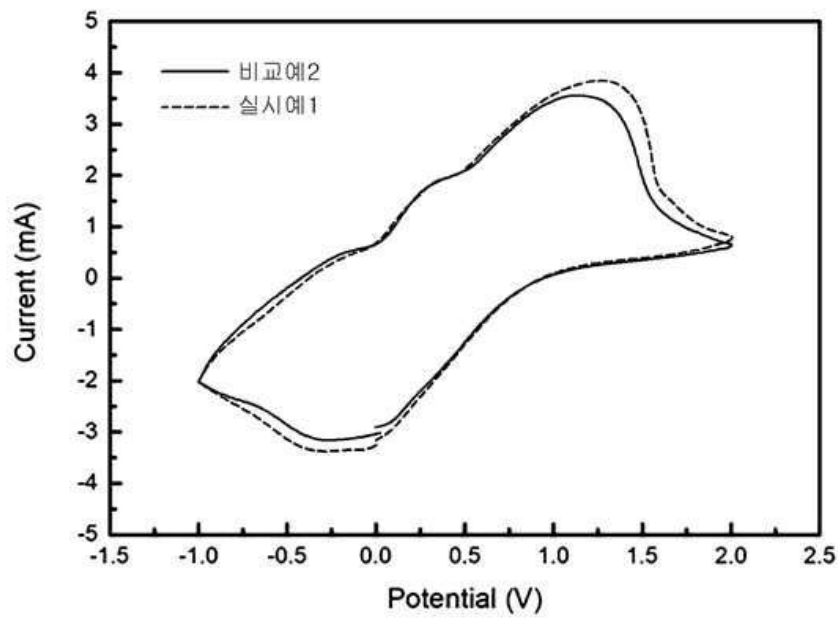
도면4



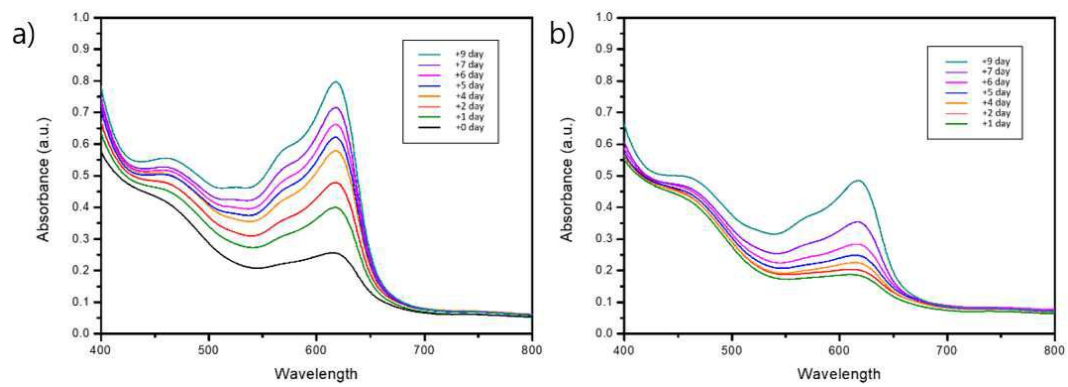
도면5



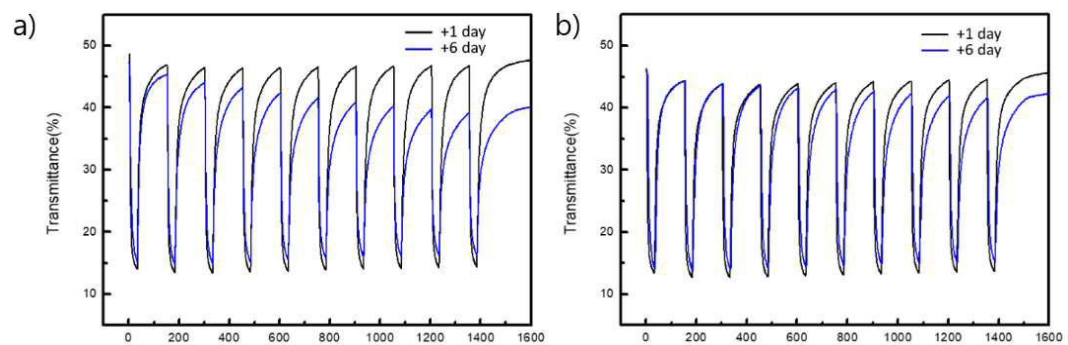
도면6



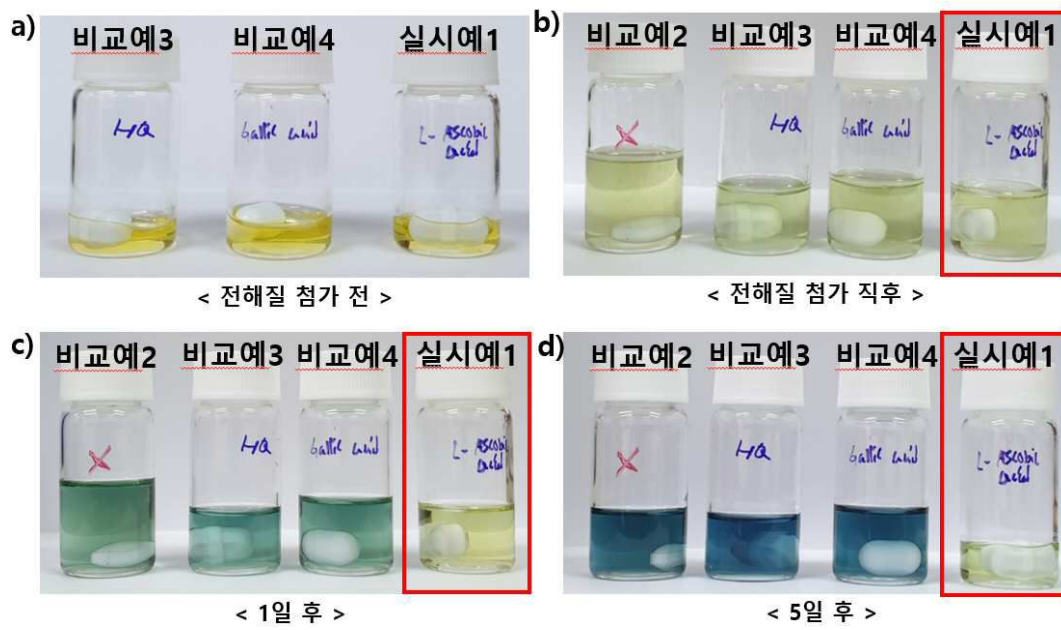
도면7



도면8



도면9

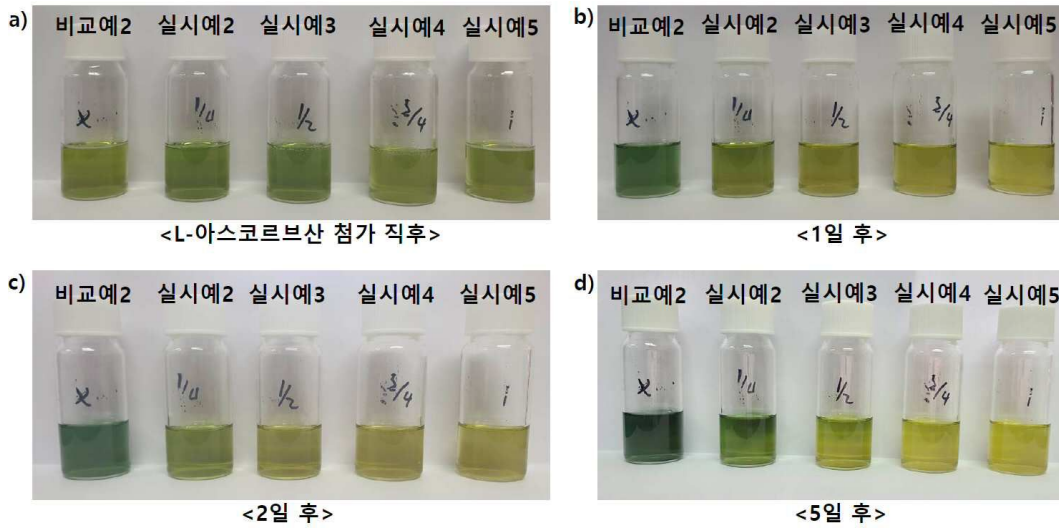


도면10





도면11



도면12

