



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월19일
(11) 등록번호 10-2637685
(24) 등록일자 2024년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 9/02 (2006.01) C07C 69/82 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) B82Y 20/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 9/02 (2013.01)
C07C 69/82 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0118283
(22) 출원일자 2016년09월13일
심사청구일자 2021년08월27일
(65) 공개번호 10-2018-0029768
(43) 공개일자 2018년03월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160093152 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엘지전자 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
박고운
서울특별시 서초구 양재대로11길 19
구상모
서울특별시 서초구 양재대로11길 19
(74) 대리인
박장원

전체 청구항 수 : 총 15 항

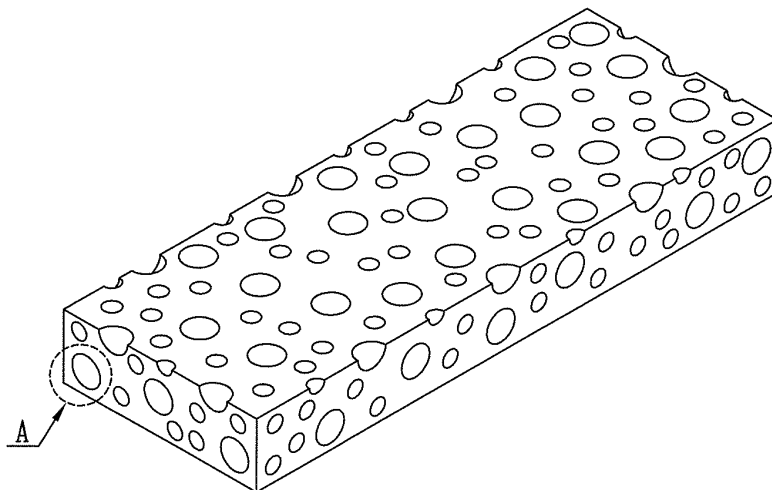
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 전기변색 구조체 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 표면에 전기변색 물질이 부착된 나노 구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 금속 산화물로 이루어지고, 나노 기공들을 포함하는 구조를 가지는 나노 구조체 및 상기 나노 구조체의 표면에 부착되는 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 구조체를 제공한다. 본 발명에 따른 나노 구조체는 기존 나노입자보다 표면적이 크기 때문에 더 많은 전기변색 물질을 부착시킬 수 있고, 이에 따라, 전기변색 소자의 변색 특성을 개선할 수 있게 된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C07D 401/04 (2013.01)

B82Y 20/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

나노 기공들을 포함하는 구조를 가지는 나노 구조체; 및
 상기 나노 구조체의 표면에 부착되는 전기변색 물질을 포함하고,
 상기 기공들은,
 소정 범위 내의 직경을 가지는 제1기공들; 및
 상기 소정 범위와 다른 범위 내의 직경 가지는 제2기공들을 포함하는 것을 특징으로 하고,
 상기 제1기공들에 대응하는 표면에는 제1전기변색물질이 부착되고,
 상기 제2기공들에 대응하는 표면에는 제2전기변색물질이 부착되는 것을 특징으로 하는 전기변색 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 나노 구조체는 금속 산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기변색 구조체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 제1전기변색 물질은 상기 제2전기변색 물질과 다른 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 전기변색 구조체.

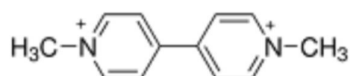
청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 제1전기변색 물질은 전기변색 시 푸른색, 붉은색 및 녹색 중 어느 하나의 색을 띠는 전기변색 물질인 것을 특징으로 하고,
 상기 제2전기변색 물질은 전기변색 시 제1전기변색 물질과 다른 색을 띠는 전기변색 물질인 것을 특징으로 하는 전기변색 구조체.

청구항 6

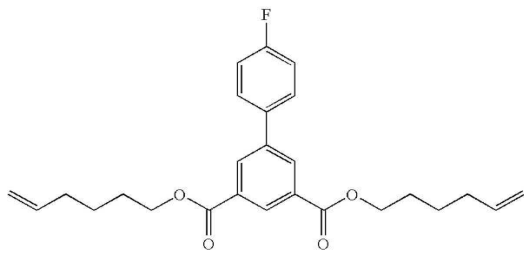
제5항에 있어서,
 상기 푸른색을 띠는 전기변색 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하고, 상기 붉은색을 띠는 전기변색 물질은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하고, 상기 녹색을 띠는 전기변색 물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 전기변색 구조체.

[화학식 1]

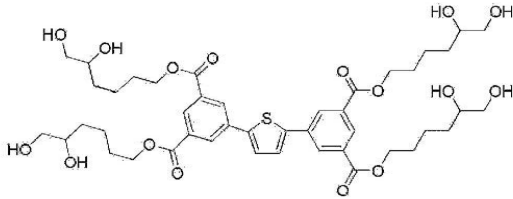


[화학식 2]

FORMULA (4)



[화학식 3]



청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1기공들은 상기 제2기공들보다 큰 직경을 가지는 것을 특징으로 하고,

상기 제1전기변색 물질은 상기 제2전기변색 물질보다 벌키(bulky)한 분자구조를 가지는 것을 특징으로 하는 전기변색 구조체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노 구조체는,

소정 비율의 상기 제1 및 제2기공들을 포함하는 단일 층으로 이루어지는 것으로 특징으로 하는 전기변색 구조체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 나노 구조체는,

복수의 층들로 이루어지는 것을 특징으로 하고,

상기 층들 중 어느 하나의 층은 상기 제1기공들을 포함되고, 상기 다른 하나의 층은 상기 제2기공들을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색 구조체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 어느 하나의 층은 상기 다른 하나의 층 위에 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기변색 구조체.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 어느 하나의 층과 상기 다른 하나의 층은 서로 나란하게 배치되는 것을 특징으로 하는 전기변색 구조체.

청구항 12

소정 크기의 금속유기골격구조(Metal Organic Frameworks)를 제조하는 단계;

상기 소정 크기의 금속유기골격구조를 열처리하여 나노 기공들을 포함하는 구조를 가지는 나노 구조체를 제조하는 단계; 및

전기변색 물질 용액에 상기 나노 구조체를 침지시켜, 상기 전기변색 물질을 상기 나노 구조체 표면에 부착시키는 단계를 포함하는 전기변색 나노 구조체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 나노 구조체를 제조하는 단계는,

서로 다른 크기의 금속유기골격구조를 소정 비율로 혼합하는 단계; 및

상기 소정 비율로 혼합된 금속유기골격구조를 열처리하여 서로 다른 크기의 기공들을 포함하는 나노 구조체를 제조하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기변색 나노 구조체의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 전기변색 물질을 상기 나노 구조체 표면에 부착시키는 단계는,

제1전기변색 물질 용액에 상기 나노 구조체를 침지시켜, 상기 제1전기변색 물질을 상기 나노 구조체 표면에 부착시키는 단계; 및

상기 제1전기변색 물질이 표면에 부착된 상기 나노 구조체를 제2전기변색 물질 용액에 침지시켜, 상기 제2전기변색 물질을 상기 나노 구조체 표면에 부착시키는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하고,

상기 제2전기변색 물질은 상기 제1전기변색 물질보다 작은 분자량을 가지는 것을 특징을 하는 전기변색 나노 구조체의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 나노 구조체를 제조하는 단계는,

제1금속유기골격구조를 소정 두께로 적층하는 단계;

제2금속유기골격구조를 상기 적층된 제1금속유기골격구조 위에 소정 두께로 적층하는 단계; 및

상기 제1 및 제2금속유기골격구조를 열처리하여 서로 다른 크기의 기공들을 포함하는 나노 구조체를 제조하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기변색 나노 구조체의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 나노 구조체를 제조하는 단계는,

제1금속유기골격구조를 소정 두께로 적층하는 단계;

제2금속유기골격구조를 상기 적층된 제1금속유기골격구조와 나란하게 상기 소정 두께로 적층하는 단계; 및

상기 제1 및 제2금속유기골격구조를 열처리하여 서로 다른 크기의 기공들을 포함하는 나노 구조체를 제조하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기변색 나노 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면에 전기변색 물질이 부착된 나노 구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기변색(Electrochromism)은 전류의 인가 방향에 따라 전기화학적 산화 또는 환원반응에 의해 착색 또는 탈색이 이루어지는 현상이다. 전기변색 물질은 소정 색을 유지하다가 전류가 인가되면 다른 색으로 변색된다. 그리고 전류의 방향을 역전시키면 전기변색물질의 본래 색으로 복원된다.

[0003] 여기서, 전기변색 물질은 산화 또는 환원반응에 따라 흡수 스펙트럼이 변화한다. 즉, 상기 전기변색 물질은 그 자체로 발광을 하는 것이 아니라, 흡광을 통해 색을 띤다. 이러한 성질을 갖는 전기변색 소자는 차량용 미러와 쉐루프, 스마트창, 옥외 디스플레이 등의 용도로 널리 사용되고 있다.

[0004] 한편, 전기변색 물질은 변색이 일단 이루어지면 상부 전극 및 하부전극 사이에 전압을 인가하지 않아도 변색된 상태가 유지되는 메모리형과, 변색이 되더라도 상부 전극 및 하부 전극 사이에 전압을 지속적으로 인가해야만 변색된 상태가 유지되는 비메모리형으로 구분된다.

[0005] 상기 메모리형은 물질 변색을 위한 소비 전력이 크지 않기 때문에 활용가치가 매우 높다. 이에, 상기 메모리형 전기변색 물질을 활용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0006] 다만, 종래 전기변색 소재의 경우, 한 가지 물질만 변색에 참여하기 때문에, 다양한 색상을 구현하기 어려우며, 고 차광 특성을 구현하기 어렵다는 단점이 있었다. 또한, 종래 전기변색 소재의 경우, 빠른 변색속도 및 고 차광 특성을 동시에 구현하기 어렵다는 단점이 있었다.

[0007] 한편, 종래에는 나노입자 표면에 전기변색 물질을 부착시켜 전기변색 소자에 활용하였다. 이때, 나노입자 간 전자전이의 효율 및 속도를 개선하여 전기변색 속도를 증가시키고자 하는 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 다공성 나노 구조체에 전기변색 물질을 부착시켜 개선된 변색 성을 가지는 전기변색 소재를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 다공성 나노 구조체에 포함된 기공의 크기 및 개수를 제어하여, 나노 구조체 전기변색 물질을 선택적으로 부착시키는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 금속 산화물로 이루어지고, 나노 기공들을 포함하는 구조를 가지는 나노 구조체 및 상기 나노 구조체의 표면에 부착되는 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 구조체를 제공한다.

[0011] 일 실시 예에 있어서, 상기 기공들은, 소정 범위의 직경을 가지는 제1기공들 및 상기 소정 범위와 다른 범위의 직경 가지는 제2기공들을 포함하는 것을 특징으로 하고, 상기 제1기공들에 대응하는 표면에는 제1전기변색물질이 부착되고, 상기 제2기공들에 대응하는 표면에는 제2전기변색물질이 부착될 수 있다. 이를 통해, 본 발명은 나노 구조체에 형성되는 서로 다른 직경의 기공 개수를 조절하여, 나노 구조체에 부착되는 서로 다른 종류의 전기변색 물질의 비율을 조절할 수 있다.

[0012] 일 실시 예에 있어서, 상기 제2기공들의 직경은 상기 제1기공들의 직경보다 큰 것을 특징으로 하고, 상기 제2전기변색 물질은 상기 제1전기변색 물질보다 큰 분자량을 가질 수 있다. 이를 통해, 본 발명은 전기변색 물질의 분자 크기를 조절하여, 특정 기공에 전기변색 물질을 선택적으로 부착시킬 수 있게 된다.

[0013] 일 실시 예에 있어서, 상기 나노 구조체는, 복수의 층들로 이루어지는 것을 특징으로 하고, 상기 층들 중 어느 하나의 층에 포함된 기공들의 직경과 상기 층들 중 다른 하나의 층에 포함된 기공들의 직경은 서로 다를 수 있다. 이를 통해, 나노 구조체에 포함된 층들 각각에는 서로 다른 전기변색 물질이 부착될 수 있다.

[0014] 일 실시 예에 있어서, 상기 어느 하나의 층은 상기 다른 하나의 층 위에 적층되어 이루어질 수 있다. 이를 통해, 본 발명은 서로 다른 전기변색 물질들이 서로 중첩되어 전기변색 되도록 할 수 있다.

[0015] 일 실시 예에 있어서, 상기 어느 하나의 층과 상기 다른 하나의 층은 서로 나란하게 배치될 수 있다. 이를 통해, 본 발명은 서로 다른 전기변색 물질들이 균일하게 전기변색 됨과 동시에 각각의 전기변색 물질들이 가진 고유의 색을 띠도록 할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 소정 크기의 금속유기골격구조(Metal Organic Frameworks)를 제조하는 단계, 상기 소정 크기의 금속유기골격구조를 열처리하여 나노 기공들을 포함하는 구조를 가지는 나노 구조체를 제조하는 단계 및 전기변색 물질 용액에 상기 나노 구조체를 침지시켜, 상기 전기변색 물질을 상기 나노 구조체 표면에 부착시키는 단계를 포함하는 전기변색 나노 구조체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 나노 구조체는 기존 나노입자보다 표면적이 크기 때문에 더 많은 전기변색 물질을 부착시킬 수 있고, 이에 따라, 전기변색 소자의 변색 특성을 개선할 수 있게 된다.

[0018] 또한, 본 발명에 따르면, 전기변색 물질에 대한 전하이동 속도를 높일 수 있기 때문에 전기변색 소자의 변색 속도가 향상될 수 있다.

[0019] 또한, 나노입자의 전자 호핑(electron hopping)에 의해 변색되는 종래 기존 나노 core-shell와는 달리, 본 발명에 따른 전기변색 구조체는 다공성 나노 구조체를 통해 나노 구조체에 부착된 전기변색 물질이 균일하게 산화 또는 환원되도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 전기변색 소자를 나타내는 개념도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 전기변색 구조체를 나타내는 개념도이다.
- 도 3은 도 2의 A를 확대한 확대도이다.
- 도 4는 서로 다른 크기의 금속유기골격구조를 나타내는 개념도이다.
- 도 5a 내지 5c는 본 발명에 따른 나노 구조체를 나타내는 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시 예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 본 명세서에 개시된 실시 예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 실시 예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시 예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 본 발명에 따른 전기변색 구조체는 전기변색 소자에 활용된다. 이하에서는, 전기변색 구조체에 설명하기에 앞서 전기변색 소자에 대하여 설명한다.

[0023] 도 1은 전기변색 소자를 나타내는 개념도이다.

[0024] 전기변색 소자(100)는 제1투명전극(110a), 제1투명전극(110a)과 마주하는 제2투명전극(110b) 사이에 전해질 층(130), 전기변색 층(140), 이온 저장 층(160)을 포함한다. 이하에서는, 도 1을 참조하여 투명전극 및 두 개의 투명전극 사이에 포함된 구성요소들에 대하여 구체적으로 설명한다. 한편, 전기변색 소자는 상술한 구성 요소들 중 일부를 포함하지 않거나, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다.

[0025] 제1 및 제2투명전극(110a 및 110b)은 광 투과성과 전도성이 있는 전극이다. 투명전극은 유리 또는 광투과성 필름으로 이루어진 기판 위에 형성될 수 있으며, 산화 주석, 산화 인듐, 백금 및 금으로 이루어진 박막 또는 전도성 폴리머로 이루어진 박막일 수 있다.

[0026] 투명전극은 전기변색 물질에 전압을 인가하기 위하여 사용되며, 투명전극의 일단에는 전원 공급 장치가 연결된다. 전원 공급 장치는 서로 마주보는 두 개의 투명전극 사이에 전위차가 발생하도록 한다.

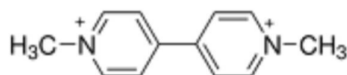
[0027] 전기변색 소자에서 제1 및 제2투명전극은 소정 면적을 가지며, 제1투명전극(110a) 상면의 적어도 일부와 제2투

명전극(110b) 하면의 적어도 일부가 서로 마주본다.

- [0028] 투명전극은 투명전극 사이에 위치하는 전기변색 물질에 전하를 전달하여, 전기변색 물질이 산화 또는 환원되도록 한다.
- [0029] 전해질 층(130)은 제1 및 제2투명전극 사이에 전압을 인가하였을 때, 두 전극 사이의 전하를 전기변색 층(140)에 전달하며, 액상, 준고상, 고상 전해질로 이루어질 수 있다.
- [0030] 한편, 전해질 층(130)은 제1버스전극(120) 및 제2투명전극 사이(110b)에 위치할 수 있다. 여기서, 전해질 층(130)은 제1버스전극(120)과 접촉하지 않으며, 전해질 층(130)과 제1버스전극(120) 사이에 형성된 공간에 전기변색 층(140)이 형성될 수 있다.
- [0031] 또한, 전해질 층(130)은 제2투명전극(110b)과 접촉하거나, 접촉하지 않을 수 있다. 전해질 층(130)이 제2투명전극(110b)과 접촉하지 않는 경우, 전해질 층(130)과 제2투명전극(110b) 사이에는 다른 층이 위치할 수 있다. 이에 대해서는 후술한다.
- [0032] 전기변색 층(140)은 전기변색 물질로 이루어질 수 있다. 전기변색 층(140)은 본 발명에 따른 전기변색 구조체로 이루어질 수 있다. 전기변색 층(140)을 이루는 전기변색 물질은 특정 물질에 한정되지 않고, 제1 및 제2투명전극 사이에서 산화 또는 환원되어 변색될 수 있는 모든 물질일 수 있다.
- [0033] 전기변색 층(140)은 제1투명전극(110a) 및 전해질 층(130) 사이에 위치하고, 전해질 층(130)과 접촉한다. 전해질 층(130)은 전기변색 층(140)에 전하를 전달하여, 전기변색 층(140)에 포함된 전기변색 물질이 산화 또는 환원되도록 한다.
- [0034] 이온저장 층(160)은 전기변색 소자의 전하 전달력을 강화하는 역할을 하며, Antimon doped Tin Oxide 등의 고이온 전도성 무기물로 이루어질 수 있다. 이온저장 층(160)은 제2투명전극(110b)과 전해질 층(130) 사이에 위치할 수 있으며, 제2투명전극(110b) 및 전해질 층(130)과 접촉할 수 있다.
- [0035] 상술한 바와 같이, 전기변색 소자는 전기변색 층으로의 전하 이동을 유발하여, 전기변색 층에 포함된 전기변색 물질을 산화 또는 환원시킨다. 이때, 전하 이동은 전자를 통해 이루어진다. 따라서, 전기변색 층에서의 전자전 이 속도 전기변색 소자의 전기변색 속도에 큰 영향을 준다.
- [0036] 본 발명에 따른 전기변색 구조체는 전자전이 속도를 향상시켜, 전기변색 소자의 전기변색 속도를 향상시킨다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따른 구조체는 높은 표면적을 가지고 있어 많은 양의 전기변색 물질을 부착시킬 수 있으며, 이를 활용하면 얇은 두께로도 원하는 색상의 전기변색 소자를 구현할 수 있게 된다.
- [0038] 이하에서는 본 발명에 따른 전기변색 구조체에 대하여 설명한다.
- [0039] 도 2는 본 발명에 따른 전기변색 구조체를 나타내는 개념도이고, 도 3은 도 2의 A를 확대한 확대도이다.
- [0040] 본 발명에 따른 전기변색 구조체는 다공성 구조를 가지는 나노 구조체 및 나노 구조체 표면에 부착되는 전기변색 물질을 포함한다.
- [0041] 도 2를 참조하면, 나노 구조체는 금속 산화물로 이루어지고, 나노 기공들을 포함하는 구조를 가진다. 나노 구조체는 나노 구조체에 포함된 복수의 기공들로 인하여 높은 표면적을 가진다. 나노 구조체에 포함된 기공들은 그 직경이 수 나노 미터에서 수백 나노미터이다.
- [0042] 본 명세서에서 나노 구조체의 표면이라 함은 나노 구조체의 외부 표면을 포함하는 개념일 뿐 아니라, 나노 구조체 내부에 포함된, 기공을 구획하는 표면을 포함하는 개념이다.
- [0043] 한편, 본 명세서에서 서로 다른 크기의 기공들 중 특정 기공을 구획하는 표면을 특정할 때, "기공에 대응하는 표면"이라는 표현을 사용한다. 예를 들어, 본 명세서에서는 제1평균 직경을 가지는 기공들을 구획하는 표면을 제1평균 직경을 가지는 기공들에 대응하는 표면이라고 표현한다.
- [0044] 한편, 나노 구조체를 이루는 금속 산화물은 산화텅스텐, 산화몰리브덴, 산화탄탈륨, 산화나이오븀, 산화바나듐, 산화철, 산화주석, 산화비스무트, 산화세륨, 산화망간, 산화크롬, 산화코발트, 산화로듐, 산화이리듐, 산화니켈 중 적어도 하나로 이루어질 수 있다.
- [0045] 한편, 본 발명에서 나노 구조체에 포함된 기공은 완전한 구형이 아니므로, 기공의 크기는 기공의 평균 직경으로 표현한다. 즉, 본 명세서에서 "기공의 직경"이란, "기공의 평균 직경"을 의미한다.

- [0046] 한편, 일반적으로 하나의 나노 구조체에 포함된 기공들의 직경은 완전히 동일하기 어렵다. 이에, 본 명세서에서는 소정 직경 범위 내의 직경을 가지는 기공들을 동일한 그룹으로 분류한다. 한편, 본 명세서에서 동일한 그룹으로 분류된 기공들은 "제1기공들", "제2기공들" 등으로 표현될 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 나노 구조체는 하나의 나노 구조체는 동일한 그룹에 속하는 기공들만 포함할 수 있고, 복수의 서로 다른 그룹으로 분류되는 기공들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 나노 구조체는 제1기공들 및 제2기공들을 포함할 수 있다. 한편, 하나의 나노 구조체에 포함된 기공 그룹은 두 종류에 한정되지 않는다.
- [0048] 한편, 나노 구조체가 복수의 서로 다른 그룹으로 분류되는 기공들을 포함하는 경우, 나노 구조체에 포함된 기공들은 나노 구조체 내에서 다양한 방식으로 정렬될 수 있다.
- [0049] 예를 들어, 나노 구조체는 단층으로 이루어질 수 있으며, 단층으로 이루어지는 나노 구조체가 제1 및 제2기공들을 포함하는 경우, 제1 및 제2기공들 각각은 나노 구조체의 일부분에 편중되지 않고, 균일한 분포를 가질 수 있다.
- [0050] 다른 예를 들어, 나노 구조체는 복수의 층들을 포함할 수 있으며, 각각의 층에는 서로 다른 그룹의 기공들이 배치될 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 상기 어느 하나의 층은 상기 다른 하나의 층 위에 적층되어 이루어질 수 있다. 이를 통해, 본 발명은 서로 다른 전기변색 물질들이 서로 중첩되어 전기변색 되도록 할 수 있다.
- [0052] 한편, 상기 어느 하나의 층과 상기 다른 하나의 층은 서로 나란하게 배치될 수 있다. 이를 통해, 본 발명은 서로 다른 전기변색 물질들이 균일하게 전기변색 됨과 동시에 각각의 전기변색 물질들이 가진 고유의 색을 띠도록 할 수 있다.
- [0053] 나노 구조체에 포함된 기공들의 배치는, 본 발명에 따른 전기변색 구조체의 전기변색 특성에 중요한 영향을 준다. 본 발명은 나노 구조체 제조과정에서 나노 구조체에 포함된 기공의 크기, 개수, 정렬 방식 등을 조절한다. 이에 대해서는 후술한다.
- [0054] 한편, 상술한 나노 구조체 표면에는 전기변색 물질들이 부착될 수 있다.
- [0055] 본 명세서에서 부착이란, 나노 구조체와 전기변색 물질 간의 화학적 또는 물리적 결합에 의하여, 전기변색 물질이 나노 구조체의 표면에 고정된 상태를 의미한다.
- [0056] 본 발명에 따른 나노 구조체는 전기변색 물질이 산화 또는 환원되도록 하는 전자 이동 매개체 역할을 한다. 즉, 전기변색 물질은 상기 나노 구조체에 부착됨으로써, 상기 나노 구조체로 전자를 전달하거나, 상기 나노 구조체로부터 전자를 전달받을 수 있다.
- [0057] 종래, 나노 core-shell 구조를 가지는 전기변색 물질의 경우, 나노입자의 전자 호핑(electron hopping)에 의해 산화 또는 환원된다. 이러한 방식으로는 전기변색 소자에 포함된 전기변색 물질들이 균일하게 전기변색될 수 없다.
- [0058] 이와 달리, 본 발명에 따른 나노 구조체는 표면에 부착된 전기변색 물질에 대한 전자 이동이 균일하게 이루어지도록 함으로써, 균일한 전기변색이 가능하도록 할 수 있다.
- [0059] 전기변색 물질은 유기물일 수 있으며, 그 종류에 따라 서로 다른 색상, 분자 크기 및 분자량을 가질 수 있다.
- [0060] 예를 들어, 하기 화학식 1 내지 3은 나노 구조체 표면에 부착될 수 있는 전기변색 물질이며, 전기변색 시 각각 blue, red, green의 색을 띤다. 또한, 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 분자들은 서로 다른 분자량 및 분자 크기를 가진다. 하기의 Blue, red, green의 색에 해당하는 물질은 일 실시 예에 불과하며, 서로 다른 분자량 및 분자 크기를 갖는 전기변색 물질은 그 종류에 상관없이 상기 나노 구조체 표면에 부착될 수 있다.

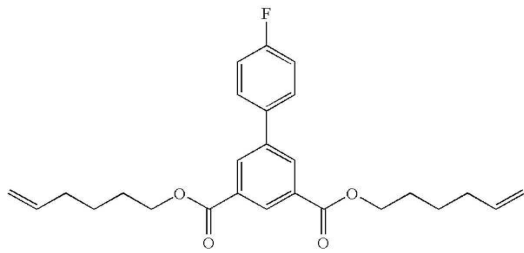
화학식 1



[0061]

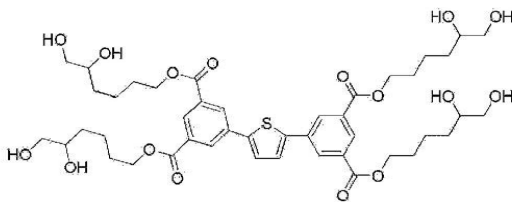
화학식 2

FORMULA (4)



[0062]

화학식 3



[0063]

[0064] 한편, 상기 전기변색 물질은 고분자화합물 일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자화합물은 폴리 싸이오펜, 폴리 (3-메틸싸이오펜), 폴리피롤, 폴리(3-메틸케토피롤), 폴리(3,4-다이메틸피롤), 폴리(N-메틸피롤), 폴리아닐린, 폴리(2-메틸아닐린) 및 폴리(3-메틸아닐린) 어느 하나일 수 있다.

[0065] 한편, 전기변색 물질의 말단을 -COOH, -OH, -PO₃H₂기 등으로 치환시켜, 전기변색 물질이 나노 구조체 표면에 용이하게 부착될 수 있도록 할 수 있다. 예를 들어, 도 3을 참조하면, 화학식 1로 표시되는 전기변색 물질은 말단이 -PO₃H₂기로 치환된 후, 나노 구조체 표면에 흡착될 수 있다.

[0066] 한편, 나노 구조체에 포함된 특정 기공의 직경보다 큰 크기의 분자는 기공으로 진입할 수 없기 때문에, 기공에 부착될 수 없다. 이를 활용하면, 단일 나노 구조체에 서로 다른 종류의 전기변색 물질을 부착시킴에 있어서, 부착되는 전기변색 물질들의 비율을 조절할 수 있게 된다.

[0067] 예를 들어, 나노 구조체에 상기 화학식 1 및 3으로 표시되는 분자를 부착시키는 경우, 상기 화학식 3으로 표시되는 분자의 말단을 알킬기(Alkyl Group)로 치환하여 분자 크기를 증가시킬 수 있다. 이러한 경우, 전기변색 물질의 기공에 대한 선택성이 높아질 수 있다.

[0068] 이하에서는, 상술한 전기변색 구조체의 제조 방법에 대하여 설명하면서, 나노 구조체의 기공 크기 분포 제어 방법 및 전기변색 물질의 부착방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0069] 도 4는 서로 다른 크기의 금속유기골격구조를 나타내는 개념도이고, 도 5a 내지 5c는 본 발명에 따른 나노 구조체를 나타내는 개념도이다.

[0070] 먼저, 본 발명에서는 금속유기골격구조(Metal Organic Frameworks, MOF)를 제조하는 단계가 진행된다.

[0071] MOF는 금속 또는 금속 클러스터와 링커로 이루어진다. 여기서, 상기 링커는 상기 금속 또는 금속 클러스터와 결합하는 리간드이다. 상기 리간드들은 가교를 통해 다양한 구조를 형성할 수 있으며, 이때, 템플릿 역할을 하는 것이 상기 금속 또는 금속 클러스터이다.

[0072] 상기 리간드의 종류를 달리하여, 다양한 기공 크기 및 모양을 가지는 MOF를 합성할 수 있다. 상기 리간드는 Oxalic acid, Malonic acid, Succinic acid, Glutaric acid, Phthalic acid, Isophthalic acid, Terephthalic acid, Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, Citric Acid, Trimesic acid, 1,2,3-Triazole, pyrrodiazole 및 Squaric acid 중 적어도 하나가 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않고, 금속과 결합 가능한 모든 리간드가 사

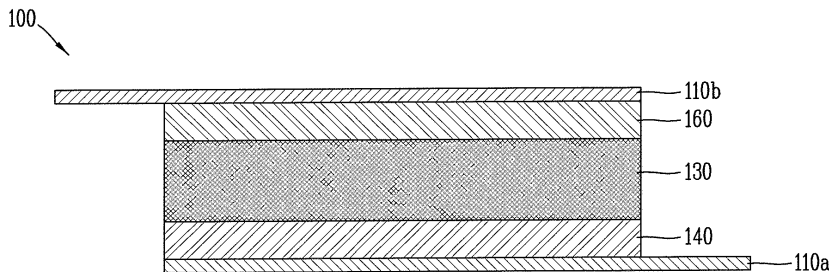
용될 수 있다.

- [0073] 상기 MOF는 금속 산화물과 리간드를 일정 비율로 혼합한 후, 리간드가 금속 산화물과 일정한 형태의 결정을 형성하도록 열처리를 함으로써 제조될 수 있다. 이때, 열처리하는 리간드 자체가 분해되지 않는 온도에서 수행되어야 한다.
- [0074] 한편, 특정 금속을 템플릿으로 하는 MOF는 무 용매 조건에서 제조될 수 있다. 구체적으로, 메탈 아세테이트와 유기 리간드를 혼합하고 볼 밀로 grinding 한다. 이를 통해, MOF를 빠르게 합성할 수 있다.
- [0075] 한편, 상기 MOF는 화학적 기상증착 방법으로 합성될 수 있다. 구체적으로, 금속 산화물 전구체 막을 형성한다. 이후, 상기 전구체 막을 리간드 분자에 노출시켜, MOF 결정으로의 상변이를 유도한다.
- [0076] 도 4와 같이, MOF 합성에 사용되는 금속의 종류 및 리간드의 종류를 달리하여, 서로 다른 크기의 MOF를 합성할 수 있게 된다.
- [0077] 이후, 합성된 MOF를 열처리하여 나노 기공들을 포함하는 구조를 가지는 나노 구조체를 제조하는 단계가 진행된다.
- [0078] 상술한 방법으로 제조된 MOF를 이용하면 membrane형태, 분말 형태의 나노 구조체를 제조할 수 있다. 이때, 분말 형태는 구형, 사면체, 육면체, 막대형 등일 수 있다.
- [0079] MOF를 이용하여 membrane 형태의 나노 구조체를 제조하는 경우를 예로 들면, 상기 제조된 MOF를 소정 기판 위에 도포한 후 열처리하는 경우, MOF들이 서로 응집되어, membrane 형태의 구조가 형성된다. 여기서, 상기 MOF는 분말 또는 용액 형태로 기판 위에 도포될 수 있다.
- [0080] 한편, MOF를 열처리하는 경우, 반응성이 낮은 질소기체를 계속 공급하여 기공이 형성되는 것을 보조할 수 있다.
- [0081] 한편, 서로 다른 크기의 MOF를 혼합하여 나노 구조체를 제조할 수 있다. 여기서, 상기 서로 다른 크기의 MOF는 소정 비율로 혼합되며, 상기 소정 비율에 따라, 나노 구조체에 포함된 기공 크기 분포가 달라진다.
- [0082] 예를 들어, 제1MOF를 열처리하는 경우, 직경이 10nm인 기공이 형성되고, 제2MOF를 열처리하는 경우, 직경이 100nm인 기공이 형성된다. 제1 및 제2MOF 각각을 1:1로 혼합하여 나노 구조체를 제조하는 경우, 상기 제조된 나노 구조체는 직경이 10nm 인 기공과 직경이 100nm인 기공이 1:1로 존재하게 된다. 상술한 방식으로 제조된 나노 구조체의 경우, 도 5a와 같이, 서로 다른 크기의 기공들이 무작위로 배치된다.
- [0083] 다른 예를 들어, 상기 제1MOF를 기판 위에 적층한 후, 상기 제1MOF 위에 상기 제2MOF를 적층하여 열처리할 수 있다. 이러한 방식으로 나노 구조체가 제조되는 경우, 나노 구조체는 복수의 층들로 이루어지게 된다. 상기 층들 중 어느 하나의 층에 포함된 기공은 직경이 10nm가 되고, 다른 하나의 층에 포함된 기공은 직경이 100nm가 된다. 상술한 방식으로 제조된 나노 구조체의 경우, 도 5b와 같이, 서로 다른 크기의 기공들이 서로 다른 층에 배치된다.
- [0084] 한편, 도 5c와 같이, 동일한 그룹의 기공들만을 포함하는 나노 구조체들(200a 내지 200c)이 제조될 수 있으며, 상기 나노 구조체들 각각에 포함된 기공들의 크기는 서로 다를 수 있다.
- [0085] 상술한 바와 같이, 서로 다른 크기의 MOF를 이용하면, 나노 구조체에 포함된 기공의 크기 분포를 조절할 수 있게 된다.
- [0086] 한편, 상기 나노 구조체는 MOF를 이용하여 제조되는 것에 한정되지 않고, 다공성 구조체를 제조하는 다른 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 계면활성제를 활용하여 template를 형성하는 방식으로 나노 구조체를 제조하는 방식이 이용될 수 있다.
- [0087] 마지막으로, 상기 나노 구조체를 전기변색 물질 용액에 침지시켜, 상기 전기변색 물질을 상기 나노 구조체 표면에 부착시키는 단계가 진행된다.
- [0088] 상기 전기변색 물질은 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 일 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [0089] 한편, 상기 나노 구조체를 서로 다른 전기변색 물질 용액에 순차적으로 침지시켜, 서로 다른 전기변색 물질을 부착시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 나노 구조체를 제1전기변색 물질 용액에 침지시킨 후, 상기 제1전기변색 물질보다 분자량이 작은 제2전기변색 물질 용액에 침지 시킴으로써, 제1 및 제2전기변색 물질을 상기 나노 구조체에 부착시킬 수 있다.

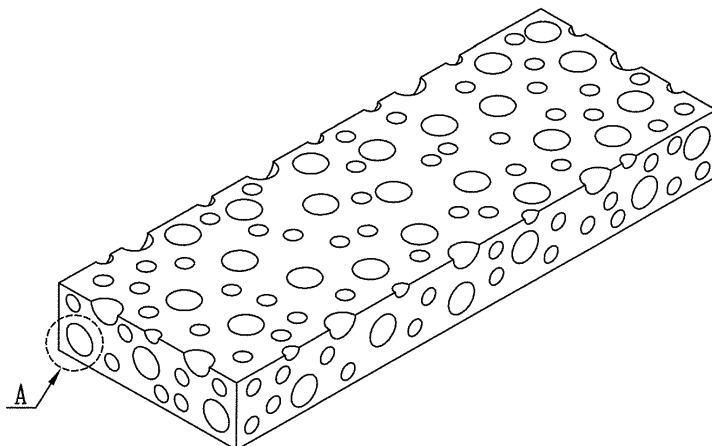
- [0090] 여기서, 서로 다른 전기변색 물질 용액에 대한 침지는 전기변색 물질의 분자량이 큰 순으로 진행되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 제1전기변색 물질이 제2전기변색 물질보다 분자량이 크므로, 제1전기변색 물질에 대한 침지를 먼저 수행하는 것이 바람직하다. 이를 통해, 분자량이 작은 전기변색 물질이 분자량이 큰 전기변색 물질이 부착되어야 할 위치에 부착되는 것을 막을 수 있게 된다.
- [0091] 예를 들어, 도 5a에서 설명한 나노 구조체를 상기 제1전기변색 물질 용액에 침지 시켜, 상대적으로 직경이 큰 기공에 상기 제1전기변색 물질을 선택적으로 부착시킬 수 있다. 이후, 상기 나노 구조체를 제2전기변색 물질 용액에 침지 시켜, 상대적으로 직경이 작은 기공에 상기 제2전기변색 물질을 부착시킬 수 있다.
- [0092] 다른 예를 들어, 도 5b에서 설명한 나노 구조체를 상기 제1전기변색 물질 용액에 침지 시켜, 상기 제1전기변색 물질이 특정 층에 형성된 기공에만 부착시킬 수 있다. 이후, 상기 나노 구조체를 제2전기변색 물질 용액에 침지 시켜, 상기 제1전기변색 물질이 부착된 층과 다른 층에 형성된 기공에 상기 제2전기변색 물질을 부착시킬 수 있다.
- [0093] 상술한 방법으로, 상대적으로 직경이 큰 기공에는 분자량이 큰 전기변색 물질이 결합되도록 하고, 상대적으로 직경이 작은 기공에는 분자량이 작은 전기변색 물질이 결합되도록 할 수 있다.
- [0094] 한편, 도 5c에서 설명한 나노 구조체들 각각에 서로 다른 전기변색 물질들을 부착시킨 후, 상기 나노 구조체들을 하나의 전기변색 소자에 배치할 수 있다.
- [0095] 본 발명은 본 발명의 정신 및 필수적 특징을 벗어나지 않는 범위에서 다른 특정한 형태로 구체화될 수 있음은 당업자에게 자명하다.
- [0096] 또한, 상기의 상세한 설명은 모든 면에서 제한적으로 해석되어서는 아니되고 예시적인 것으로 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항의 합리적 해석에 의해 결정되어야 하고, 본 발명의 등가적 범위 내에서의 모든 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

도면

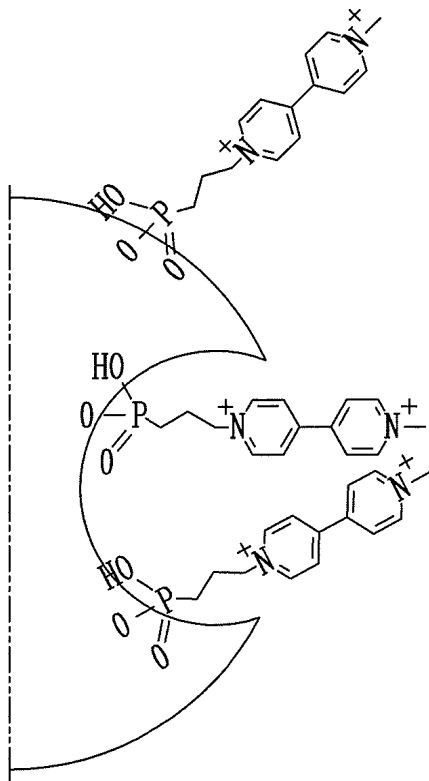
도면1



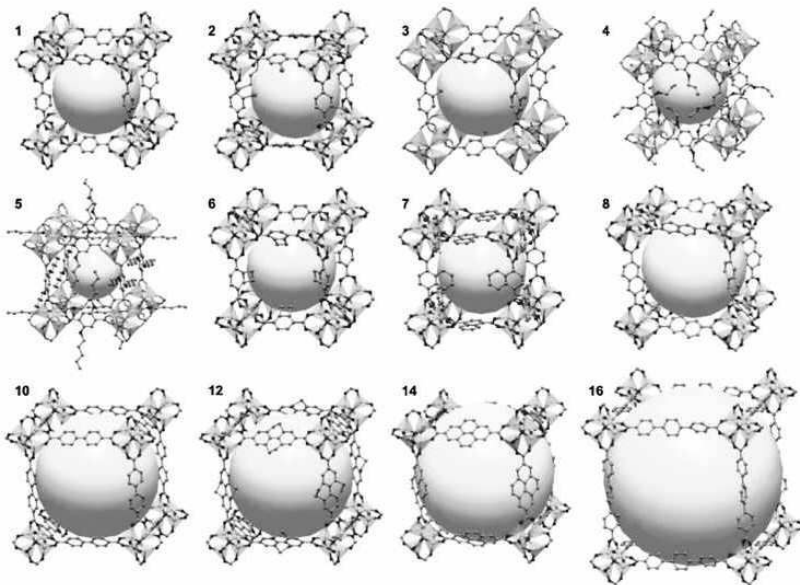
도면2



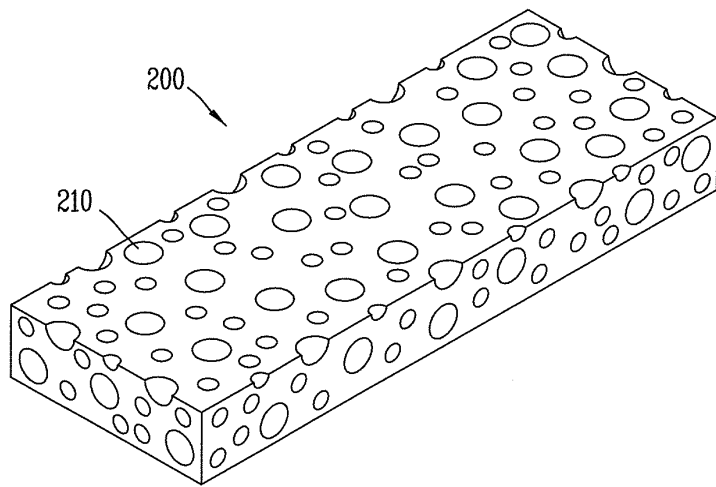
도면3



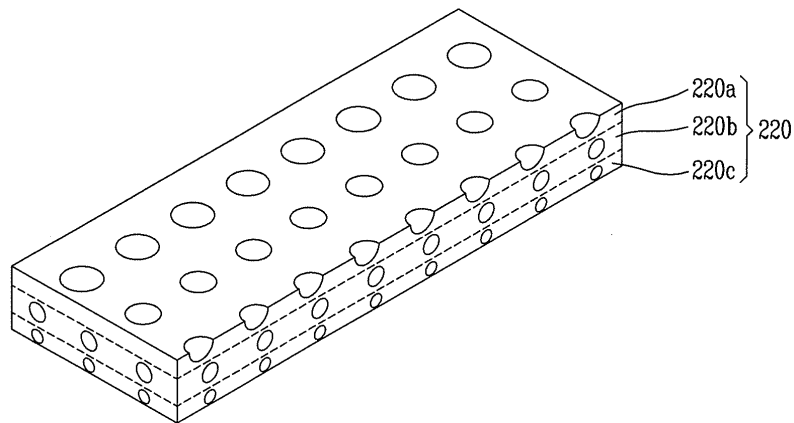
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

