

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 631**

51 Int. Cl.:  
**C09K 9/00** (2006.01)  
**G02F 1/15** (2006.01)  
**G09F 9/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07708673 .4**  
96 Fecha de presentación: **30.01.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1991636**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.11.2008**

54 Título: **Preparación de película de recubrimiento de azul de Prusia para un dispositivo electrocrómico**

30 Prioridad:  
**06.03.2006 KR 20060020988**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.10.2012**

73 Titular/es:  
**SKC CO., LTD. (100.0%)**  
**633, JEONGJA-DONG JANGAN-GU SUWON-SI**  
**GYEONGGI-DO 440-840, KR**

72 Inventor/es:  
**JANG, JAE HYEOK;**  
**LEE, SEUNGWON y**  
**SHIN, CHANG SOO**

74 Agente/Representante:  
**MILTENYI, Peter**

ES 2 389 631 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Preparación de película de recubrimiento de azul de Prusia para un dispositivo electrocrómico

5 La presente invención se refiere a un método para preparar una película de recubrimiento de azul de Prusia para un dispositivo electrocrómico, más particularmente a un método para preparar una película de recubrimiento de azul de Prusia para un dispositivo electrocrómico que comprende una capa electrocrómica recubierta sobre un sustrato transmisor de luz que incluye un recubrimiento de un electrodo transparente, una capa de almacenamiento de iones recubierta sobre otro sustrato transmisor de luz que incluye un recubrimiento de un electrodo transparente y una capa de electrolito formada entre la capa electrocrómica y la capa de almacenamiento de iones, en el que la capa de almacenamiento de iones se forma con una composición nanodispersa específica que comprende azul de Prusia mediante recubrimiento en húmedo, proporcionando de ese modo propiedades físicas comparables o mejores, incluyendo transmitancia de luz, tiempo de respuesta, durabilidad, etc., en comparación con las técnicas electroquímicas convencionales, simplificando los procedimientos de fabricación y mejorando de manera significativa la productividad. Con ventajas económicas mejoradas, la presente invención permite la realización de dispositivos electrocrómicos de gran tamaño.

15 Los dispositivos electrocrómicos, que habitualmente comprenden un sustrato, una primera capa de electrodo transparente, una capa electrocrómica, una capa de electrolito, una capa de almacenamiento de iones, una segunda capa de electrodo y un segundo sustrato, se usan para controlar la transmitancia o reflectancia de luz de ventanas arquitectónicas o espejos retrovisores de automóviles. El dispositivo usa el principio de que un material electrocrómico cambia su color en respuesta a un campo eléctrico externo. Recientemente se ha notificado que el material electrocrómico puede bloquear la radiación infrarroja así como puede cambiar colores en la zona de luz visible, se ha destacado su aplicación para usarse para fabricar productos que ahorran energía.

Los materiales electrocrómicos se clasifican en materiales electrocrómicos inorgánicos y materiales electrocrómicos orgánicos. Los materiales electrocrómicos inorgánicos representativos son  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ , etc., y los orgánicos representativos son polianilina, polipirrol, azul de Prusia, etc.

25 Las propiedades ópticas de los materiales electrocrómicos pueden cambiarse mediante procedimiento de reducción u oxidación. Los materiales electrocrómicos también se clasifican en materiales de coloración de reducción y materiales de coloración de oxidación, dependiendo del mecanismo de coloración. Usando un material de coloración de reducción y un material de coloración de oxidación adecuados en la capa electrocrómica y la capa de almacenamiento de iones, respectivamente o viceversa, pueden mejorarse adicionalmente las características de un dispositivo electrocrómico mediante un efecto complementario.

De los materiales electrocrómicos inorgánicos,  $\text{WO}_3$ , un material de coloración de reducción típico, realiza un cambio de color mediante una reacción con iones y electrones, tal como se ilustra en el esquema 1 a continuación. El grado de coloración se determina por la cantidad de carga eléctrica.

[Esquema 1]

35  $\text{WO}_3$  (transparente) +  $x\text{e}^- + x\text{M}^+ \leftrightarrow \text{M}_x\text{WO}_3$  (azul oscuro)

donde x es un coeficiente de reacción, M es un ión protón (H), litio (Li), sodio (Na) o potasio (K), normalmente ión litio. El efecto electrocrómico resulta de la reacción de oxidación o reducción de  $\text{WO}_3$  con el ión litio. Tal material electrocrómico inorgánico puede prepararse mediante diversos métodos, incluyendo evaporación a vacío, recubrimiento iónico, deposición y método sol-gel.

40 De los materiales electrocrómicos orgánicos, azul de Prusia, un material de coloración de oxidación típico, realiza un cambio de color tal como se ilustra en el esquema 2 a continuación,

(Esquema 2)

$\text{MFe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  (azul) +  $\text{e}^- + \text{M}^+ \leftrightarrow \text{M}_2\text{Fe}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  (transparente)

$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  (azul) +  $4\text{e}^- + 4\text{M}^+ \leftrightarrow \text{M}_2\text{Fe}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  (transparente)

45 donde M es un ión protón (H), litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) o amonio ( $\text{NH}_4$ ), más frecuentemente ión litio.

Normalmente, el material electrocrómico orgánico se deposita mediante electrodeposición.

50 Para azul de Prusia, se conoce un método para aplicar un campo eléctrico entre un sustrato que va a recubrirse y un contraelectrodo durante un largo tiempo en una disolución acuosa de ferrocianuro de potasio ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) y cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) para formar una película de recubrimiento [patente estadounidense n.º 4498739; patente estadounidense n.º 4818352; patente estadounidense n.º 5215821]. Sin embargo, el método de electrodeposición tiene varios inconvenientes fatales, el tiempo requerido para el recubrimiento aumenta en proporción con el espesor de la película de recubrimiento; y el procedimiento de recubrimiento es discontinuo, y por tanto, no es adecuado para

una producción a gran escala. Especialmente, cuando se realiza el recubrimiento en un área grande, el tamaño del contraelectrodo caro debe aumentarse para obtener una película uniformemente recubierta.

Cuando se usa un contraelectrodo de tamaño pequeño, se obtiene una película recubierta de manera no uniforme.

5 D.M. DeLongchamp *et al.*, *Multiple Color Electrochromism from Layer-by-Layer Assembled Polyaniline/Prussian Blue Nanocomposite Thin Films*, Chem. Mater. 2004, 16, págs. 4799-4805, da a conocer un método para obtener una película delgada nanocompuesta que comprende las etapas de (1) aplicar una disolución de polianilina en un sustrato de vidrio recubierto con óxido de estaño, (2) aclarar con un disolvente, (3) un aclarado con agua agitado de manera ultrasónica adicional, (4) aplicar de una dispersión acuosa de azul de Prusia, y (5) aclarar con agua.

10 D.M. DeLongchamp *et al.*, *High-Contrast Electrochromism and Controllable Dissolution of Assembled Prussian Blue/Polymer Nanocomposites*, Adv. Funct. Mater. 2004, 14, n.º 3, págs. 224-232, se refiere a una capa nanocompuesta que comprende azul de Prusia obtenida mediante exposición de un vidrio recubierto con óxido de indio y estaño limpio a (1) una disolución acuosa de una polietilenimina lineal, (2) seguido por una etapa de aclarado con agua, (3) la aplicación de una dispersión acuosa de azul de Prusia, y (4) otra etapa de aclarado con agua.

15 Los presentes inventores han realizado grandes esfuerzos para resolver los problemas de procedimiento complicado, película de recubrimiento no uniforme, limitación en la producción a gran escala, etc., del método de electrodeposición convencional de formación de la película de recubrimiento de azul de Prusia. El recubrimiento en húmedo es el método de formación de película más conveniente que puede resolver estos problemas. Pero, puesto que las partículas del pigmento azul de Prusia son insolubles, no se disuelven en el disolvente de recubrimiento sino que permanecen en forma de suspensión o precipitados. Por tanto, el recubrimiento no puede realizarse fácilmente. Además, debido a que el tamaño de las partículas está en el intervalo de varios a docenas de micrómetros, no puede alcanzarse una buena visibilidad después del recubrimiento.

25 En la presente invención, dispersando una composición que comprende un pigmento azul de Prusia, un aglutinante adecuado, un agente dispersante y un disolvente de dispersión hasta un tamaño nanométrico, se ha hecho posible un recubrimiento en húmedo satisfactorio. Además, triturando las partículas hasta un tamaño más pequeño que la longitud de onda del rayo visible, se alcanza una buena visibilidad en la zona visible. La película de recubrimiento de azul de Prusia resultante preparada mediante el método de recubrimiento en húmedo tiene propiedades electrocromáticas comparables o mejores, incluyendo transmitancia de luz, tiempo de respuesta, durabilidad, etc., en comparación con la película de recubrimiento formada por el método de electrodeposición convencional y ofrece ventajas económicas significativamente mejoradas mediante un procedimiento simplificado y una productividad mejorada.

30 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar un dispositivo electrocromático que comprende una capa de almacenamiento de iones obtenida mediante recubrimiento en húmedo de una composición nanodispersa que contiene un azul de Prusia, que tiene características electrocromáticas comparables o mejores, en comparación con los dispositivos electrocromáticos convencionales, y que es útil para la producción de gran tamaño y a gran escala con un procedimiento simplificado y una productividad mejorada.

35 La presente invención se refiere a un método para preparar un dispositivo electrocromático que comprende una capa electrocromática recubierta sobre un sustrato transmisor de luz que incluye un recubrimiento de un electrodo transparente, una capa de almacenamiento de iones recubierta sobre otro sustrato transmisor de luz que incluye un recubrimiento de un electrodo transparente y una capa de electrolito formada entre la capa electrocromática y la capa de almacenamiento de iones, en el que la capa de almacenamiento de iones se forma mediante recubrimiento en húmedo de una composición nanodispersa que contiene azul de Prusia.

A continuación en el presente documento se proporciona una descripción detallada de la presente invención.

40 La presente invención se refiere a un método para preparar un dispositivo electrocromático que incluye la capa de almacenamiento de iones que se forma mediante recubrimiento en húmedo de una composición nanodispersa que contiene un azul de Prusia.

45 En general, un dispositivo electrocromático comprende un capa de electrodo transparente (12) y una capa electrocromática (13) formadas sobre un sustrato superior (11), una capa de electrodo transparente (12) y una capa de almacenamiento de iones (15) formadas sobre un sustrato inferior (11) y una capa de electrolito (14) formada entre la capa electrocromática (13) y la capa de almacenamiento de iones (15), tal como se ilustra en la figura 4. Se conoce un método para formar la capa de almacenamiento de iones mediante un procedimiento electroquímico tal como electrodeposición usando azul de Prusia que tiene una propiedad de coloración de oxidación. En el procedimiento de electrodeposición, el sustrato que va a recubrirse y un contraelectrodo están alineados en la disolución de recubrimiento y se aplica un campo eléctrico entre los mismos para formar la película de recubrimiento. Este procedimiento tiene los siguientes problemas, se requiere un tiempo largo de recubrimiento para obtener una película de recubrimiento con un espesor deseado; puesto que el sustrato que va a recubrirse tiene que sustituirse, el método no es aplicable para el procedimiento continuo como la producción a gran escala y de tipo rodillo a rodillo; y puesto que la concentración de la disolución de recubrimiento cambia a medida que avanza el recubrimiento, se requiere el ajuste de la concentración. Especialmente, cuando se realiza el recubrimiento en una zona grande, tiene

5 que aumentarse el tamaño del contraelectrodo caro para obtener una película de recubrimiento uniforme. Cuando se usa un contraelectrodo de tamaño pequeño, se obtiene una película de recubrimiento no uniforme. Además, el método de electrodeposición requiere un equipo especial para suministrar un campo eléctrico uniforme entre el sustrato que va a recubrirse y un contraelectrodo. Y, puesto que las partículas del pigmento azul de Prusia son insolubles en general, no se disuelven en el disolvente de recubrimiento sino que permanecen en forma de suspensión o precipitados. Por tanto, el recubrimiento no puede realizarse fácilmente y, puesto que el tamaño de las partículas está en el intervalo de varios a docenas de micrómetros, no puede alcanzarse una buena visibilidad después del recubrimiento.

10 En cambio, la presente invención ofrece una propiedad de recubrimiento superior para las partículas del pigmento azul de Prusia insolubles mezclándolas con un aglutinante adecuado. Además, mediante la nanodispersión de una composición que comprende un agente dispersante y un disolvente de dispersión, las partículas del pigmento se trituraron finamente para alcanzar una buena visibilidad. Para el aglutinante, se usa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un aglutinante orgánico, un aglutinante inorgánico y un aglutinante híbrido orgánico-inorgánico, que se usan comúnmente en la técnica relacionada, preferiblemente un polímero electroquímicamente estable que tiene una propiedad de adhesión superior. Para el agente dispersante, se prefiere uno compatible con azul de Prusia para una nanodispersión uniforme y estable. Y para el disolvente de dispersión, se prefiere uno que pueda disolver el aglutinante y el agente dispersante.

20 Por consiguiente, en la presente invención, se obtiene mediante recubrimiento sin equipos especiales una capa de almacenamiento de iones en la que el pigmento azul de Prusia está uniformemente nanodisperso. El método de recubrimiento en húmedo es económicamente ventajoso sobre el método de electrodeposición porque el procedimiento es sencillo y la productividad puede maximizarse.

25 La composición nanodispersa que contiene azul de Prusia usada en la presente invención para formar la capa de almacenamiento de iones comprende 100 partes en peso de un pigmento azul de Prusia; 0,01-1.000 partes en peso de un agente dispersante, 0,01-1.000 partes en peso de un aglutinante y 100-20.000 partes en peso de un disolvente orgánico.

El agente dispersante se usa para dispersar uniformemente el pigmento y el aglutinante. Aunque no se limita particularmente siempre que sea uno usado comúnmente en la técnica relacionada, los ejemplos específicos del agente dispersante que puede usarse en la presente invención incluyen agentes dispersantes basados en poliácrido, polietiliminina y poliuretano.

30 El agente dispersante se usa en 0,01-1.000 partes en peso, preferiblemente en 0,1-100 partes en peso, por 100 partes en peso del pigmento azul de Prusia. Si su contenido es ligero, una dispersión eficaz será difícil. En cambio, si es excesivo, las características electrocrómicas pueden no ser buenas.

35 Para el aglutinante, se usa al menos uno seleccionado de un aglutinante orgánico, un aglutinante inorgánico y un aglutinante híbrido orgánico-inorgánico usado comúnmente en la técnica relacionada, preferiblemente un polímero electroquímicamente estable que tiene una propiedad de adhesión superior. Y se prefiere uno que tiene una conductividad iónica superior para un mejor tiempo de respuesta y se prefiere uno que no tiene reacciones secundarias con iones durante el funcionamiento del dispositivo para una mejor durabilidad. El aglutinante orgánico puede ser una resina termoendurecible, resina termoplástica, etc. Los ejemplos de la resina termoendurecible incluyen una resina de poliéster insaturada, resina epoxídica, resina de ftalato de dialilo, resina de fenol, resina de amino, resina de poliimida, resina de uretano, etc. Y ejemplos de la resina termoplástica incluyen poliéster, polímero de estireno, poliolefina, polímero de cloruro de vinilo, poliuretano, polímero de acrílico, policarbonato, resina de butiral, poliimida, poliamida, etc.

45 Y el aglutinante inorgánico puede ser óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de tungsteno, óxido de manganeso, óxido de vanadio, óxido de cerio, etc. El aglutinante híbrido orgánico-inorgánico es un compuesto de un aglutinante orgánico y un aglutinante inorgánico. Un polímero de sílice como el organoalcoxilano obtenido de la hidrólisis de un compuesto de organosilicio es un ejemplo típico.

50 El aglutinante se usa en 0,01-1.000 partes en peso, preferiblemente en 0,1-100 partes en peso, por 100 partes en peso del pigmento azul de Prusia. Si su contenido es ligero, puede que no se alcance una propiedad de adhesión de recubrimiento sustancial. En cambio, si es excesivo, el producto final puede tener malas características electrocrómicas.

55 Para el disolvente orgánico, se usa uno comúnmente usado en la técnica relacionada, preferiblemente, uno que puede disolver la composición de la presente invención. El disolvente orgánico puede seleccionarse de un grupo que consiste en un alcohol, éter, cetona, éster, hidrocarburo aromático, etc. Más específicamente, puede usarse metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, alcohol de diacetona, alcohol furfurílico, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, dietil éter, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monometil éter de propilenglicol, acetona, metil etil cetona, acetilacetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona, acetoacetato éter, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de i-butilo, benceno, tolueno, xileno, etc.

Más preferiblemente, se usa un disolvente altamente volátil, porque es necesario que el disolvente se seque lo suficiente después del recubrimiento incluso a baja temperatura.

5 El disolvente orgánico se usa en 100-20.000 partes en peso, preferiblemente en 500-5.000 partes en peso, por 100 partes en peso del pigmento azul de Prusia. Si su contenido es ligero, la composición de dispersión se vuelve demasiado viscosa mientras que si es excesivo, se requiere un gran espacio para almacenar la composición.

10 La composición nanodispersa que contiene azul de Prusia puede obtenerse dispersando del pigmento azul de Prusia en el disolvente orgánico junto con el agente dispersante y la resina de aglutinante. Puede usarse una máquina de dispersión comúnmente usada en la técnica relacionada para dispersar cada uno de los componentes en el disolvente orgánico. Más específicamente, puede usarse una amasadora, un molino de cilindros, un molino de tipo Attritor, un supermolino, un disolvente, un homogeneizador, un molino de arena, etc.

15 La composición nanodispersa que contiene azul de Prusia resultante se recubre en húmedo sobre un sustrato que incluye un recubrimiento de un electrodo transparente para formar la capa de almacenamiento de iones. Específicamente, el recubrimiento en húmedo se realiza mediante recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con barra, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por flujo, recubrimiento por capilaridad, recubrimiento por rodillos, serigrafía, etc. El recubrimiento en húmedo se realiza a temperatura ambiente. La temperatura de secado después del recubrimiento debe ser mayor que la temperatura a la que se evapora el disolvente y menor que la temperatura a la que se descompone térmicamente el azul de Prusia.

20 La capa de almacenamiento de iones resultante tiene un tamaño de partícula promedio de 10-200 nm y un espesor de recubrimiento de 50-1.000 nm. Si el tamaño de partícula promedio es menor, las características electrocrómicas se mejorarán debido al aumento del área superficial específica, pero la estabilidad en disolución disminuirá significativamente debido al aumento de la energía de superficie. En cambio, si el tamaño de partícula promedio es demasiado grande, la película no puede usarse para un dispositivo electrocrómico debido a la mala visibilidad. El espesor de recubrimiento requerido varía dependiendo de la capacidad de carga de la capa electrocrómica. En cambio, si el espesor de recubrimiento es menor que 50 nm, las características electrocrómicas empeoran significativamente debido a la mala capacidad de almacenamiento de iones.

25 Además, si el espesor de recubrimiento supera 1.000 nm, las características electrocrómicas se deteriorarán debido a la mala conducción de electrones mediante la propiedad de aislamiento de la composición.

### Descripción de los dibujos

30 La figura 1 muestra las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de la superficie y la sección transversal de la película de azul de Prusia recubierta en húmedo en el ejemplo 1.

La figura 2 muestra la cantidad de almacenamiento de iones con el espesor de la película de recubrimiento de azul de Prusia del ejemplo 1.

35 La figura 3 muestra el cambio de la transmitancia de luz del rayo visible cuando se realizó la oxidación y la reducción de manera repetida en la película de azul de Prusia recubierta en húmedo en el ejemplo 1 usando reacciones de semiceldas.

La figura 4 muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo electrocrómico convencional.

La figura 5 muestra el cambio de la transmitancia de luz del rayo visible durante la coloración y el blanqueamiento del dispositivo electrocrómico que comprende la película de azul de Prusia recubierta en húmedo en el ejemplo 1.

40 Las realizaciones prácticas y actualmente preferidas de la presente invención son ilustrativas tal como se muestran en los siguientes ejemplos

#### Ejemplo 1

Se mezclaron 0,65 g de polvo de pigmento azul de Prusia (Aldrich, al 99,9%) con 0,13 g de Disperbyk-2001 (BYK), un agente dispersante basado en acrílico, 0,33 g de sol de sílice, un aglutinante inorgánico, y 11 g de etanol, un disolvente orgánico, y se dispersaron usando un agitador (Red Devil) para obtener una composición nanodispersa.

45 Se cortó vidrio de ITO que tenía una resistencia de superficie de 10  $\Omega$ /sq a un tamaño de 5 x 5 cm<sup>2</sup>, se lavó y se secó. Luego se sometió la disolución de recubrimiento de azul de Prusia a recubrimiento por centrifugación a 1.000 rpm durante 30 segundos. Después del tratamiento térmico a 150°C durante 30 minutos, se obtuvo una película de recubrimiento de azul de Prusia. La película de recubrimiento de azul de Prusia resultante tenía un espesor de aproximadamente 340 nm.

#### 50 Ejemplo 2

Se sometió la composición nanodispersa de azul de Prusia preparada en el ejemplo 1 a recubrimiento por inmersión para obtener una película.

5 Se cortó vidrio de ITO que tenía una resistencia de superficie de  $10 \Omega/\text{sq}$  a un tamaño de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ , se lavó y se secó. Luego se sometió la disolución de recubrimiento de azul de Prusia a recubrimiento por inmersión a una velocidad de 150 mm/min. Después del tratamiento térmico a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, se obtuvo una película de recubrimiento de azul de Prusia. La película de recubrimiento de azul de Prusia resultante tenía un espesor de aproximadamente 280 nm.

Ejemplo 3

Se sometió la composición nanodispersa de azul de Prusia preparada en el ejemplo 1 a recubrimiento con barra para obtener una película.

10 Se cortó vidrio de ITO que tenía una resistencia de superficie de  $10 \Omega/\text{sq}$  a un tamaño de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ , se lavó y se secó. Luego, se aplicó una cantidad adecuada de la disolución de recubrimiento de azul de Prusia y se realizó un recubrimiento con barra a la velocidad de 2 m/min usando la barra de Mayer n.º 3. Tras el tratamiento térmico a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, se obtuvo una película de recubrimiento de azul de Prusia. La película de recubrimiento de azul de Prusia resultante tenía un espesor de aproximadamente 380 nm.

Ejemplo comparativo

15 Se preparó una película de recubrimiento de azul de Prusia mediante el método de electrodeposición convencional.

Se preparó una disolución acuosa usando 0,005 mol de ferrocianuro de potasio ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) y 0,005 mol de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Se formó una película de azul de Prusia sobre un sustrato aplicando una corriente constante de  $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$  entre el sustrato y un contraelectrodo durante 500 segundos. La película de azul de Prusia resultante tenía un espesor de aproximadamente 220 nm.

20 Ejemplo de prueba

Se prepararon dispositivos electrocrómicos usando las películas de recubrimiento de azul de Prusia preparadas en los ejemplos 1-3 y el ejemplo comparativo. Se evaluaron sus características y el resultado se muestra en la tabla 1 a continuación.

25 En todos los casos, se usó óxido de tungsteno como material electrocrómico y se usó electrolito polimérico en estado sólido como electrolito.

30 Se disolvieron 50 g de polvo de tungsteno metálico (Aldrich, al 99,9%) en 235 ml de disolución de peróxido de hidrógeno al 30% (Aldrich, al 30%) mediante adición lenta gota a gota. Se agitó la disolución durante un día a temperatura ambiente. Posteriormente, se agitó adicionalmente la disolución durante 1 hora a  $120^\circ\text{C}$  con el fin de eliminar el peróxido de hidrógeno restante en la disolución y el agua, que se había formado como subproducto de la reacción. Después de diluir con 200 ml de etanol, se obtuvo la disolución de recubrimiento final.

35 Se cortó vidrio de ITO que tenía una resistencia de superficie de  $10 \Omega/\text{sq}$  a un tamaño de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ , se lavó y se secó. Luego, se sometió la disolución de recubrimiento de óxido de tungsteno a recubrimiento por centrifugación a 3.000 rpm durante 30 segundos. Tras el tratamiento térmico a  $200^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, se obtuvo una película de recubrimiento de óxido de tungsteno. La película de recubrimiento de óxido de tungsteno resultante tenía un espesor de aproximadamente 300 nm.

Se insertó un electrolito en estado sólido entre la película de óxido de tungsteno obtenida y la película de azul de Prusia para obtener un dispositivo electrocrómico todo en estado sólido. Para el electrolito en estado sólido, se usó un polímero de sílice conductor de ión litio preparado mediante el método sol-gel.

[Tabla 1]

Características de película de azul de Prusia				Características de dispositivo electrocrómico		
Método de recubrimiento	Tiempo de recubrimiento (s)	Espesor (nm)	Cantidad de almacenamiento de iones ( $\text{mC}/\text{cm}^2$ )	Cambio de transmitancia de luz (%)	Tiempo de respuesta (s)	Durabilidad (ciclos)
Ejemplo 1	30	340	16	2-70	~ 10	> 10.000
Ejemplo 2	20	280	14	10-60	~ 10	> 10.000
Ejemplo 3	2	380	18	1-70	~ 10	> 10.000
Ejemplo comparativo	500	220	15	10-60	~ 10	> 10.000

40 Tal como se observa en la tabla 1, los dispositivos electrocrómicos de los ejemplos 1-3 preparados mediante el método de recubrimiento en húmedo según la presente invención mostraron rendimientos comparables o mejores que el dispositivo electrocrómico del ejemplo comparativo preparado mediante el método de electrodeposición convencional. Más específicamente, mostraron rendimientos comparables o mejores en características

electrocrómicas incluyendo transmitancia de luz, tiempo de respuesta y durabilidad. Además, se espera que proporcionen ventajas económicas significativas con un procedimiento simplificado y una productividad mejorada.

5 La figura 1 muestra las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de la superficie y sección transversal de la película de azul de Prusia recubierta en húmedo en el ejemplo 1. Se confirmó la formación de la película de recubrimiento de azul de Prusia uniforme y porosa y se mostró que el tamaño de partícula promedio era de aproximadamente 50-60 nm.

10 La figura 2 muestra la cantidad de almacenamiento de iones con el espesor de la película de recubrimiento de azul de Prusia del ejemplo 1. La cantidad de almacenamiento de iones aumentó linealmente en proporción al espesor de la película de recubrimiento. Por tanto, puede observarse que, reduciendo el tamaño de partícula promedio de azul de Prusia, puede alcanzarse una mayor cantidad de almacenamiento de iones a medida que aumenta el área superficial específica.

15 La figura 3 muestra el cambio de transmitancia de luz del rayo visible cuando se realizaron de manera repetida la oxidación y reducción en la película de azul de Prusia recubierta en húmedo en el ejemplo 1 usando reacciones de semicelda. Usando un electrodo de platino como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo convencional, se repitió un procedimiento de blanqueamiento a -1,0 V durante 30 segundos y coloración a +1,0 V durante 30 segundos. Se midió el cambio de transmitancia de luz usando un láser de He-Ne con una longitud de onda de 633 nm. La transmitancia de luz fue de aproximadamente el 10% durante la coloración y de aproximadamente el 60% durante la decoloración. El tiempo de respuesta fue de menos de 30 segundos.

20 La figura 5 muestra el cambio de transmitancia de luz del rayo visible durante la coloración y el blanqueamiento del dispositivo electrocrómico que comprende la película de azul de Prusia recubierta en húmedo en el ejemplo 1.

Se usó óxido de tungsteno como material electrocrómico y se usó electrolito polimérico en estado sólido como electrolito.

25 Se repitió un procedimiento de blanqueamiento a -1,0 V durante 30 segundos y coloración a +1,0 V durante 30 segundos. Se midió el cambio de transmitancia de luz usando un láser de He-Ne con una longitud de onda de 633 nm. El cambio de transmitancia de luz fue mayor en aproximadamente el 1-70% y el tiempo de respuesta estuvo dentro del plazo de 30 segundos. Comparando el resultado con el cambio de transmitancia de luz mostrado en la figura 3, puede observarse que se alcanzó un cambio de transmitancia de luz mayor gracias a la película electrocrómica.

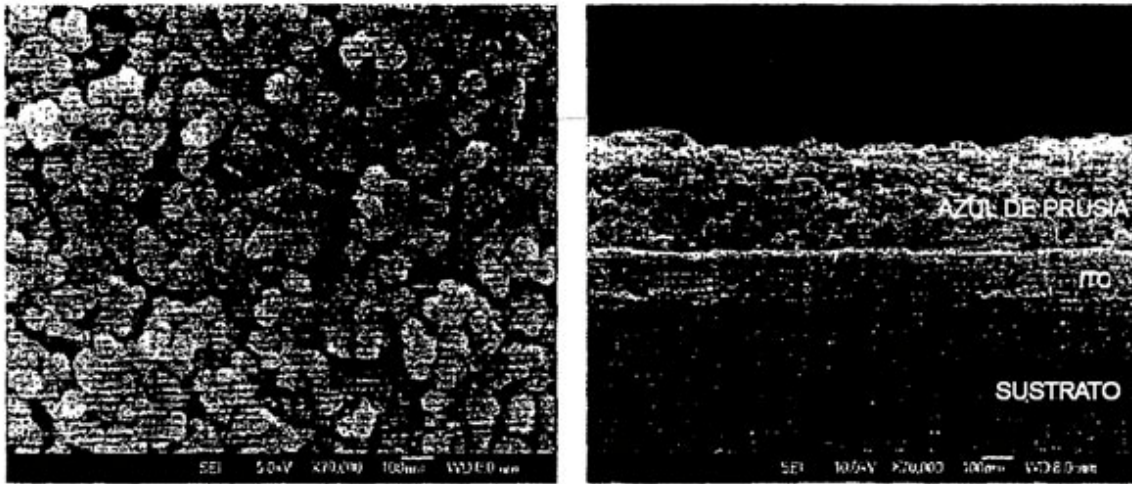
30 Tal como se describió anteriormente, la película de recubrimiento de azul de Prusia preparada por el método de recubrimiento en húmedo según la presente invención tiene características electrocrómicas y una propiedad de recubrimiento superiores. Además, puesto que es posible formar una película de recubrimiento más ancha en poco tiempo, en comparación con el método de electrodeposición convencional, se espera que la presente invención ofrezca una ventaja económica significativa.

**REIVINDICACIONES**

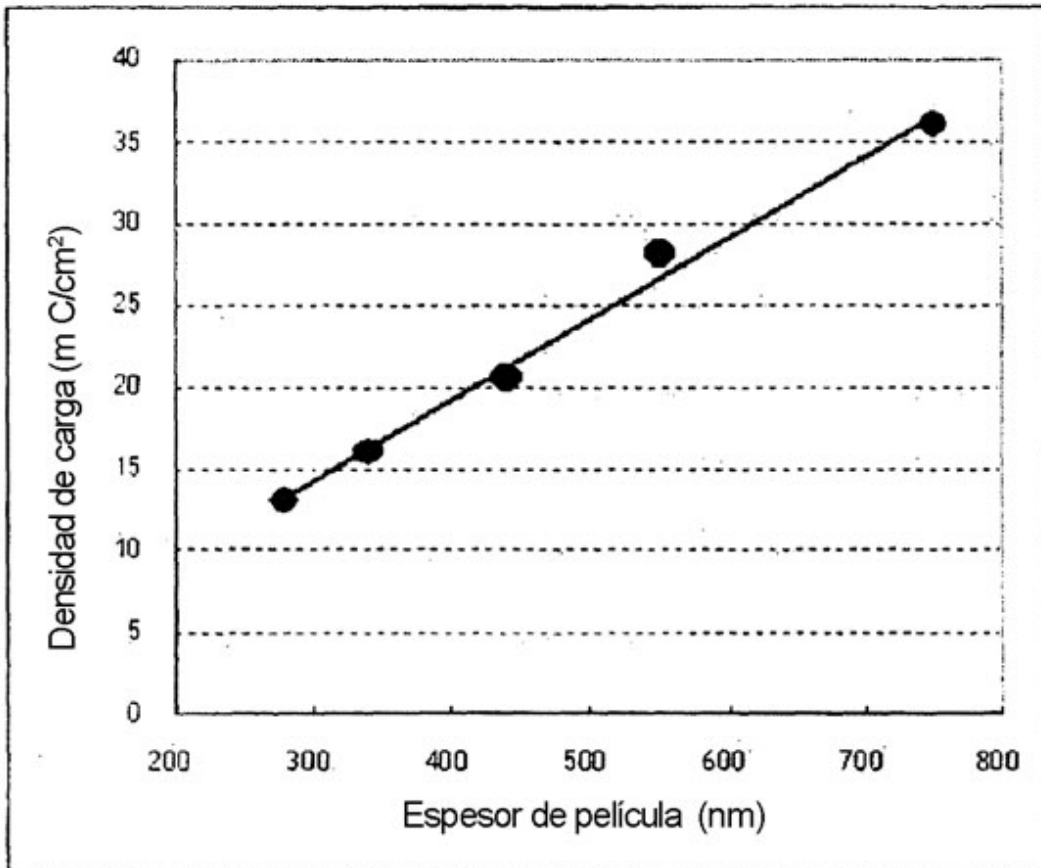
1. Método para preparar un dispositivo electrocrómico que comprende una capa electrocrómica recubierta sobre un sustrato transmisor de luz que incluye un recubrimiento de un electrodo transparente, una capa de almacenamiento de iones recubierta sobre otro sustrato transmisor de luz que incluye un recubrimiento de un electrodo transparente y una capa de electrolito formada entre la capa electrocrómica y la capa de almacenamiento de iones, en el que la capa de almacenamiento de iones se prepara mediante recubrimiento en húmedo de una composición nanodispersa que contiene azul de Prusia,  
5  
10  
en el que la composición nanodispersa comprende 100 partes en peso de un pigmento azul de Prusia, 0,01-1.000 partes en peso de un agente dispersante, 0,01-1.000 partes en peso de un aglutinante y 100-20.000 partes en peso de un disolvente orgánico.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el agente dispersante se selecciona de agentes dispersantes basados en poliacrilo, polietilimina y poliuretano.
3. Método según la reivindicación 1, en el que el aglutinante se selecciona de un aglutinante orgánico, un aglutinante inorgánico y un aglutinante híbrido orgánico-inorgánico.
- 15 4. Método según la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico se selecciona de un alcohol, un éter, una cetona, un éster y un hidrocarburo aromático.
5. Método según la reivindicación 1, en el que el recubrimiento en húmedo se realiza mediante un método seleccionado del grupo que consiste en recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con barra, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por flujo, recubrimiento por capilaridad, recubrimiento por rodillos y serigrafía.  
20
6. Método según la reivindicación 1, en el que la capa de almacenamiento de iones tiene un tamaño de partícula promedio de 10-200 nm y un espesor de recubrimiento de 50-1.000 nm.



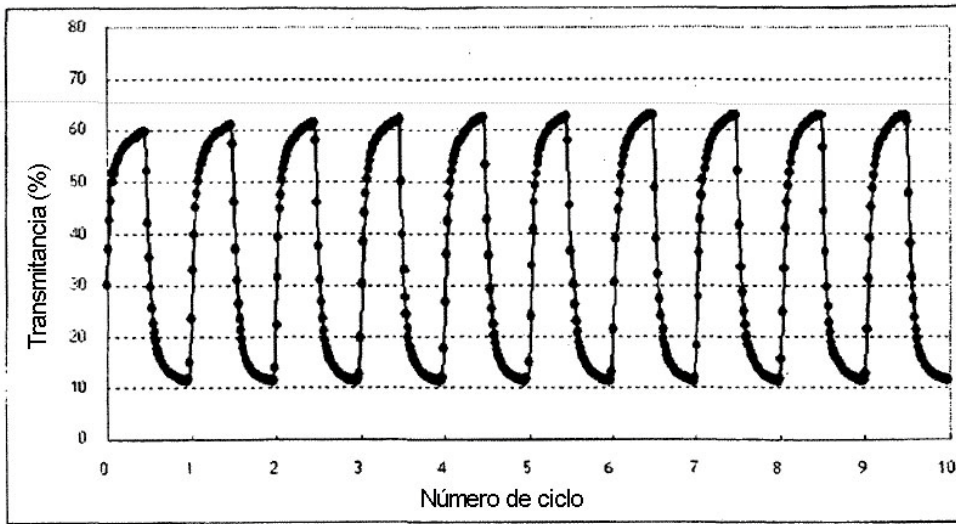
[Fig. 1]



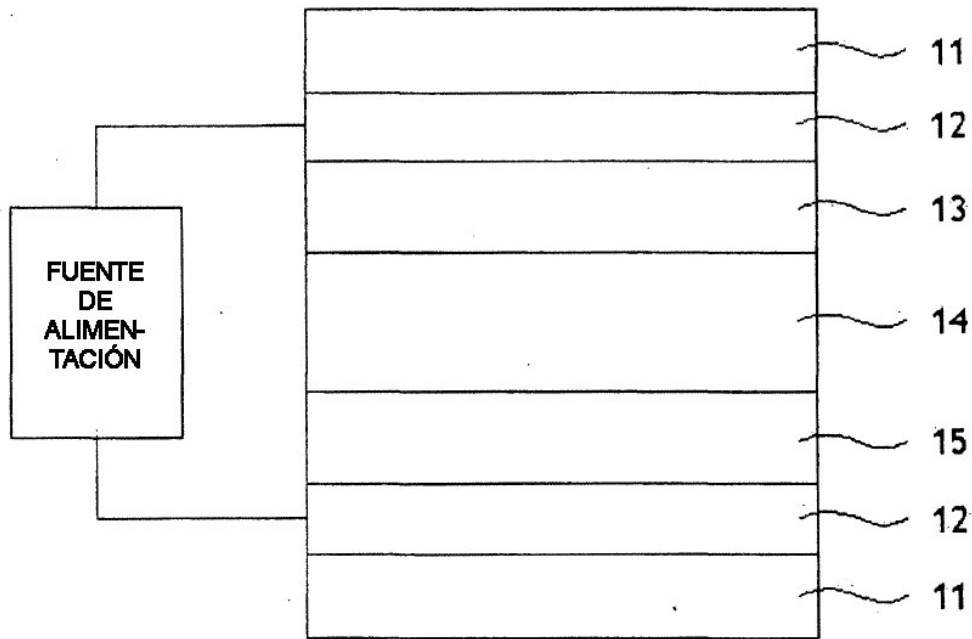
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

