

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 633 609**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **88 08809**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 03 C 17/23; G 02 B 1/10; G 02 F 1/25; E 06 B 7/00.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 30 juin 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPi « Brevets » n° 1 du 5 janvier 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *SAINTE-GOBAIN VITRAGE, Société Anonyme.* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Hervé Arribart ; Paul Baudry.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Catherine Menes. Saint-Gobain Recherche.

⑤4 Système électrochrome.

⑤7 L'invention a trait à un système électrochrome utilisant comme électrolyte un conducteur ionique au lithium.

Ce système se caractérise par la présence d'une contre-électrode formée d'un oxyde de terre rare, en particulier d'oxyde de cérium, symétrique de la couche de matériau électrochrome.

L'invention s'applique notamment à la réalisation de vitrages pour le bâtiment ou l'automobile.

FR 2 633 609 - A1

1  
SYSTEME ELECTROCHROME

5

10

La présente invention a trait à un système électrochrome de préférence un vitrage électrochrome fonctionnant en transmission ou en réflexion dont le changement de couleur est dû à l'insertion réversible d'ions lithium dans une couche de trioxyde de tungstène. Les vitrages ou autres systèmes électrochromes sont des systèmes dont la couleur est modifiée sous l'action d'une différence de potentiel électrique. Le caractère électrochrome est obtenu grâce à une couche d'un oxyde d'un métal de transition, notamment une couche d'oxyde de tungstène placée entre deux couches conductrices du courant électrique, une couche électrolytique étant interposée entre la couche électrochrome et une des deux couches conductrices.

20

La plupart des matériaux conducteurs d'ions d'éléments de la première colonne du tableau de Mendeleïev conviennent comme électrolytes. Ainsi a-t-on décrit des systèmes électrochromes utilisant de l'acide sulfurique ou tout autre acide fort placé au contact d'une couche d'oxyde de tungstène. Mais l'inconvénient majeur des électrolytes conducteurs protoniques est leur caractère acide qui conduit à la dégradation rapide des autres couches du système dont la longévité est de ce fait extrêmement faible.

25

30

Ce défaut est moindre avec les matériaux conducteurs d'ions alcalins moins corrosifs ; les électrolytes au lithium sont plus particulièrement préférés en raison de la vitesse de diffusion élevée des ions lithium qui autorise une coloration et décoloration rapides du système.

35

D'autre part, pour améliorer le contraste entre l'état coloré et l'état décoloré du système, il est connu du brevet US 4 350 414 d'utiliser une contre-électrode symétrique de l'électrode formée par la couche de matériau électrochrome capable d'insérer les ions en phase de

décoloration et de les relâcher en phase de coloration.

Le problème technique qui se pose alors est de trouver un matériau convenable pour la contre-électrode, c'est-à-dire parfaitement compatible avec l'électrolyte utilisé, ne se décomposant pas sous l'action du courant électrique et surtout ne présentant pas de coloration - ou à l'état décoloré lorsque la couche de matériau électrochrome se trouve elle-même à l'état décoloré - cette dernière condition étant indispensable pour la réalisation d'un vitrage fonctionnant en transmission susceptible par exemple d'être utilisé comme vitrage de bâtiment.

L'invention a plus précisément pour objet un vitrage électrochrome pouvant fonctionner en transmission comportant un substrat transparent, notamment en verre revêtu d'une couche électroconductrice transparente, d'une couche d'un matériau électrochrome formé d'un oxyde d'un métal de transition, notamment de trioxyde de tungstène, d'une couche d'un matériau conducteur ionique au lithium, d'une contre-électrode et d'une seconde couche conductrice de préférence également transparente.

La contre-électrode est selon l'invention constituée par une couche d'un oxyde d'une terre rare présentant au moins deux degrés d'oxydation stables. Des résultats satisfaisants ont été plus particulièrement obtenus avec une couche d'oxyde de cérium. Cette couche est par exemple déposée par évaporation thermique ou par pulvérisation réactive assistée ou non d'un champ magnétique à partir d'une cible de cérium métallique ou par toute autre technique de dépôt d'une couche mince d'oxyde métallique. De préférence la couche d'oxyde de cérium a une épaisseur comprise entre 100 et 500 nanomètres. Sa réversibilité à l'égard des ions  $\text{Li}^+$  est totale. De plus le coefficient de diffusion de ions  $\text{Li}^+$  dans l'oxyde de cérium est du même ordre de grandeur que celui mesuré dans le trioxyde de tungstène de sorte que les temps de coloration et de décoloration sont voisins.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le matériau conducteur ionique utilisé comme électrolyte est une solution liquide perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène.

Selon un second mode de réalisation de l'invention plus spécialement préféré, le matériau conducteur ionique est un polymère organique conducteur au lithium. Le brevet EP 13 199 donne des exemples de polymères convenant à la mise en oeuvre de l'invention. De bons résultats ont été plus particulièrement obtenus avec une solution solide de perchlorate de lithium dans du polyoxyde d'éthylène. Ce polymère orga-

nique sert de préférence de matériau adhésif pour l'assemblage d'un vitrage feuilleté, la première feuille de verre étant dotée d'une couche électroconductrice transparente et d'une couche de trioxyde de tungstène et la seconde feuille de verre d'une couche électroconductrice et de la contre-électrode.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention sont décrits ci-après à partir d'exemples de réalisation de l'invention.

#### Caractéristiques de l'oxyde de cérium :

10 Sur un substrat en verre silicaté on a déposé par pulvérisation réactive assistée d'un champ magnétique (magnétron) une couche de 350 nanomètres d'oxyde d'indium dopée à l'oxyde d'étain présentant une résistance carrée de 5 Ohms. Par évaporation sous vide est ensuite déposée une couche de 160 nanomètres d'oxyde de cérium.

15 L'analyse de la couche de cérium indique une stoechiométrie  $CeO_{2.3}$  qui peut être attribuée à une légère hydratation.

Par la méthode dite d'impédance complexe, on a mesuré un coefficient de diffusion du lithium dans cette couche d'oxyde de cérium égal à  $10^{-13}$   $cm^2/s$ . Dans les mêmes conditions de mesure, le coefficient de diffusion du lithium dans du trioxyde de tungstène est de  $10^{-12}$   $cm^2/s$ .

#### Insertion du lithium :

25 Par spectrométrie de masse des ions secondaires, on a déterminé le profil de concentration en profondeur des ions lithium dans la couche d'oxyde de cérium de 320 nanomètres. Le profil obtenu est représenté à la figure 1. On constate que la quantité de lithium absorbée par la couche augmente avec la quantité de courant ; il y a bien donc insertion.

30 D'autre part, par la technique de voltampérométrie cyclique à balayage, on vérifie que la quantité de courant inséré dans un cycle aller est totalement récupérée au cycle retour.

La couche d'oxyde de cérium est donc apte à une insertion parfaitement réversible de l'oxyde de cérium.

#### Cellule électrochrome :

35 Sur un substrat en verre silicaté on a déposé une couche d'oxyde d'indium dopée à l'oxyde d'étain de 350 nanomètres ayant une résistivité de 5 Ohms/ $cm^2$ . Sur cette couche est déposée une couche de trioxyde de tungstène par évaporation thermique d'une poudre de trioxyde de tungstène de 300 nanomètres.

La plaque de 2 cm<sup>2</sup> revêtue d'une couche d'oxyde de cérium et la plaque de verre revêtue d'une couche de trioxyde de tungstène sont ensuite assemblées à l'autoclave au moyen d'un film de polyoxyéthylène de 50 microns au sein de laquelle est dissout du perchlorate de lithium. La transmission lumineuse dans le visible du système obtenu est supérieure à 70%.

La cellule est placée dans une enceinte chaude dont la température est de 80°C. On a effectué 1300 cycles coloration/décoloration sans observer de dégradation, avec une tension de -2 volts pour la coloration et de + 1 volt pour la décoloration. Pour chaque cycle, le temps de réponse du système est inférieur à 30 secondes, ce qui convient bien à la réalisation d'un vitrage de bâtiment ou d'un toit ouvrant pour véhicule automobile.

Aucune modification des performances n'a pu être observée si l'épaisseur de la couche d'oxyde de cérium est doublée.

La présente invention se rapporte plus spécialement à des systèmes électrochromes fonctionnant en transmission, mais il va de soi qu'elle peut être également appliquée à la réalisation de systèmes électrochromes fonctionnant en réflexion. Il suffit pour cela d'insérer à l'arrière du système, par exemple entre la couche d'oxyde de cérium et l'électrode conductrice transparente - ou en substitution de cette dernière - une couche métallique réfléchissante telle qu'une couche d'argent. Ce système peut alors servir notamment à la réalisation d'un rétroviseur jour et nuit pour véhicules automobiles.

25

30

35

5  
REVENDICATIONS

1. Système électrochrome comportant un substrat transparent notamment en verre revêtu d'une couche électroconductrice transparente, d'une couche de matériau électrochrome formée d'un oxyde de métal de transition notamment de trioxyde de tungstène, d'une couche d'un matériau conducteur ionique au lithium, une contre-électrode et une autre couche conductrice transparente, caractérisé en ce que la contre-électrode est constituée par une couche d'un oxyde de terre rare, de préférence d'oxyde de cérium.
- 10 2. Système électrochrome selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de cérium présente une épaisseur comprise entre 100 et 500 nanomètres.
3. Système électrochrome selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de cérium est déposée sous vide.
- 15 4. Système électrochrome selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de cérium présente une stœchiométrie de 1 atome de cérium pour 2, 3 atomes d'oxygène.
5. Système électrochrome selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le matériau conducteur ionique au lithium est  
20 une solution de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène.
6. Système électrochrome selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le matériau conducteur ionique est une solution solide de perchlorate de lithium dans du polyoxyde d'éthylène.
7. Vitrage électrochrome constitué de deux feuilles de verre  
25 revêtues de couches électroconductrices transparentes assemblées par un film de polyoxyde d'éthylène dans laquelle est dissout du perchlorate de lithium, l'une des feuilles étant en outre revêtue de trioxyde de tungstène et l'autre feuille d'une couche d'oxyde de cérium.
8. Vitrage électrochrome selon la revendication 7 constitué :  
30 - d'une feuille de verre,  
- d'une couche d'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain, de 350 nanomètres d'épaisseur,  
- d'une couche de trioxyde de tungstène de 300 nanomètres d'épaisseur,  
- d'un film de 50 micromètres de polyoxyde d'éthylène dans lequel est  
35 dissout du perchlorate de lithium,  
- d'une couche d'oxyde de cérium de 160 nanomètres,  
- d'une couche d'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain, de 350 nanomètres d'épaisseur,  
- d'une feuille de verre.

