

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 septembre 2006 (08.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/092532 A2

- (51) Classification internationale des brevets :
G02F 1/153 (2006.01) *G02F 1/163* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/050179
- (22) Date de dépôt international : 1 mars 2006 (01.03.2006)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0550563 3 mars 2005 (03.03.2005) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18 Av-
enue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FAN-
TON, Xavier [FR/FR]; 38 Boulevard Charles Floquet,
F-93600 Aulnay Sous Bois (FR). ROCANIERE, Cécile
[FR/FR]; 96 Rue Jean-pierre Timbaud, F-75011 Paris (FR).
TARASCON, Jean-Marie [FR/FR]; 11 Rue Ronsard,
F-91540 Mennecy (FR). ROUGIER, Aline [FR/FR]; 7
Rue Philippe de Girard, F-80000 Amiens (FR). DUBRE-
NAT, Samuel [FR/FR]; 174 Boulevard Berthier, F-75017
Paris (FR). GOURBA, Emmanuel [FR/FR]; 16 Rue de la
Glacière, F-75013 Paris (FR). GIRON, Jean-Christophe
[FR/DE]; Vaalser Strasse 136, F-52074 Aachen (FR).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR FEEDING AN ELECTRICALLY-CONTROLLED DEVICE WITH VARIABLE OPTICAL AND/OR
ENERGETIC PROPERTIES

(54) Titre : PROCÉDÉ D'ALIMENTATION D'UN DISPOSITIF ÉLECTROCOMMANDABLE À PROPRIÉTÉS OPTIQUES
ET/OU ÉNERGÉTIQUES VARIABLES

(57) Abstract: The invention concerns an electrically-controlled system with variable transmission or reflection optical/energetic
properties, comprising at least one carrier substrate provided with a stack of layers enabling migration of active species, in partic-
ular electrochromic including at least two active layers, separated by at least one layer with electrolytic function, said stack being
arranged between two electronic conductors connected respectively to current supplies, lower and upper respectively. The invention
is characterized in that the electrolytic function incorporates at least one mixed layer based on a metal layer and a passivation layer
of same metal as that of the metal layer.

(57) Abrégé : Système électrocommandable à propriétés optiques /énergétiques, de transmission ou de réflexion variables, com-
portant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches permettant la migration d'espèces actives, notamment élec-
trochrome comprenant au moins deux couches actives, séparées par au moins une couche à fonction électrolyte, ledit empilement
étant disposé entre deux conducteurs électroniques connectés respectivement à des amenées de courant, respectivement inférieure et
supérieure, caractérisé en ce que la couche à fonction électrolyte intègre au moins une couche mixte à base d'une couche métallique
et d'une couche de passivation du même métal que celui de la couche métallique.

WO 2006/092532 A2

Procédé d'alimentation d'un dispositif électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables

La présente invention concerne un procédé d'alimentation d'un
5 dispositif électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables. Elle s'intéresse plus particulièrement aux dispositifs utilisant des systèmes électrochromes, fonctionnant en transmission ou en réflexion.

Les systèmes électrochromes ont été très étudiés. Ils sont
10 construits sur le modèle suivant dit 'à cinq couches' : TC1 / EC1 / EL / EC2 / TC2. TC1 et TC2 sont des matériaux conducteurs électroniques, EC1 et EC2 sont des matériaux électrochromes capables d'insérer de façon réversible et simultanée des cations et des électrons et EL est un matériau électrolyte qui est à la fois un isolant électronique et un
15 conducteur ionique. Les conducteurs électroniques sont connectés à une alimentation électrique externe et l'application d'une différence de potentiel adaptée entre les deux conducteurs électroniques commande le changement de coloration du système. Sous l'effet de la différence de potentiel les ions se désinsèrent d'un matériau électrochrome et
20 s'insèrent dans l'autre matériau électrochrome en passant par le matériau électrolyte. Les électrons sont extraits d'un matériau électrochrome pour aller dans l'autre matériau électrochrome via les conducteurs électroniques et le circuit d'alimentation externe pour contrebalancer les charges et assurer l'électroneutralité des matériaux.

25 La modification de leur degré d'oxydation suite à ces insertions/désinsertions conduit à une modification dans leurs propriétés optiques et/ou thermiques (par exemple, pour l'oxyde de tungstène, un passage d'une coloration bleue à un aspect incolore, et pour l'oxyde d'iridium, un passage d'une coloration jaunâtre à un
30 aspect incolore)

Le système électrochrome est généralement déposé sur un support transparent ou non, de nature organique ou minérale, qui prend alors le nom de substrat. Dans certains cas deux substrats

peuvent être utilisés, soit chacun possède une partie du système électrochrome et le système complet est obtenu par assemblage des deux substrats, soit un substrat comporte l'ensemble du système électrochrome et l'autre est destiné à protéger le système.

5 La commutation du système électrocommandable consiste en un processus électrochimique complexe défini par un transfert de charge (migration électrique des espèces chargées (ions et électrons) au sein d'un empilement de couches minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) et en un transfert de masse, lié au
10 déplacement dans l'empilement de couches des espèces chargées.

Sous l'effet de la différence de potentiel, le transfert de charge au sein du système électrocommandable conduit à un équilibre électrochimique correspondant à un état coloré ou décoloré du système et donc à certaines propriétés optiques caractérisées par exemple par le
15 niveau de transmission lumineuse atteint (généralement exprimé en %).

Or, les fabricants de système électrocommandable ont développé des alimentations électriques qui délivrent des différences de potentiel correspondant à des points de fonctionnement pour lesquels une optimisation d'une part, optique du système : homogénéité de la
20 coloration, vitesse de commutation, contraste et d'autre part, mécanique : conservation de ces fonctionnalités après plusieurs cycles de coloration/décoloration (la durabilité) est obtenue.

Bien que ces systèmes donnent entière satisfaction, les fabricants se sont aperçus que cette optimisation tant optique que mécanique
25 n'était pas pérenne dans le temps. Pour un point de fonctionnement donné, correspondant à une différence de potentiel appliquée aux bornes du système électrocommandable, il y avait une dérive dans le temps du point de fonctionnement (les performances optiques ne sont plus obtenues pour cette valeur de potentiel).

30 Partant d'un postulat qu'il est difficile (quasi impossible) de pourvoir les systèmes électrocommandables d'un capteur de mesure optique (au niveau notamment du pourcentage de transmission lumineuse), les inventeurs ont découvert de manière tout à fait

surprenante qu'il était possible d'adapter, de modifier le point de fonctionnement du système électrocommandable, lui permettant ainsi de garantir des performances optimales dans le temps, en s'affranchissant de toute mesure optique.

5 La présente invention vise donc à pallier les inconvénients des alimentations antérieures en proposant une nouvelle conception de système électrocommandable et de son procédé d'alimentation qui s'affranchissent de toutes les variations consécutives à une dérive du point de fonctionnement.

10 A cet effet, le système électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques, de transmission ou de réflexion variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches permettant la migration d'espèces actives, notamment électrochrome comprenant au moins deux couches actives, séparées
15 par au moins une couche à fonction électrolyte, ledit empilement étant disposé entre deux conducteurs électroniques connectés respectivement à des amenées de courant, respectivement inférieure et supérieure (« inférieure » correspondant à l'amenée de courant la plus proche du substrat porteur, par opposition à l'amenée de courant « supérieure »
20 qui est la plus éloignée dudit substrat), se caractérise en ce que la couche à fonction électrolyte intègre au moins une couche mixte à base d'une couche métallique et d'une couche de passivation du même métal que celui de la couche métallique.

Grâce à cette couche mixte intégrée au sein de la couche à
25 fonction électrolyte, il est possible de créer au sein de l'empilement de couches formant le système électrocommandable, une troisième électrode, dite de référence, adaptée pour connaître la répartition des potentiels au sein du système.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut
30 éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- la couche de passivation comporte un cation du même métal que celui de la couche métallique,

- la couche de passivation comporte un oxyde du même métal que celui de la couche métallique,
- la couche de passivation comporte un halogénure, notamment un chlorure, du même métal que celui de la couche métallique,
- 5 - la couche de passivation comporte un sulfate, un nitrate du même métal que celui de la couche métallique
- le métal est choisi parmi la famille suivante : tous les éléments de transition compris entre la colonne IVB (Ti-Zr-Hf) et la
- 10 colonne IIB (Zn-Cd-Hg) du tableau périodique ou un mélange de ces derniers, de préférence parmi les éléments suivants : Cu, Ag, Ni, Al, Ti, Mo, W, Cr, Fe, Co), ou un mélange de ces derniers.
- l'épaisseur de la couche mixte est comprise entre 5 nm et 300
- 15 nm, de préférence comprise entre 20 et 50 nm
- la couche à fonction électrolyte comporte au moins une couche en matériau essentiellement minéral,
- la couche mixte est intégrée au sein de la couche en matériau essentiellement minéral,
- 20 - la couche mixte est en retrait de l'une au moins des couches électrochromes
- la couches mixte est recouverte au moins en partie par l'une au moins des couches électrochromes,
- la couche mixte est intégrée au sein d'une portion de volume
- 25 de la couche en matériau essentiellement minéral,
- la couche à fonction électrolyte comporte au moins une couche à base d'un matériau choisi parmi l'oxyde de tungstène (WO_3), l'oxyde de tantale (Ta_2O_5), l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_5), l'oxyde de nickel (NiO_x), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zirconium (ZrO_2), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de l'oxyde de silicium (SiO_2) éventuellement allié avec de l'aluminium ou du bore, l'oxyde de niobium (Nb_2O_5), l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), l'oxyde de cobalt (Co_3O_4), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc
- 30

(ZnO)éventuellement allié avec de l'aluminium, l'oxyde de vanadium (V_2O_5) éventuellement allié avec de l'aluminium, oxyde d'étain et de zinc ($SnZnO_x$), au moins un de ces oxydes étant éventuellement hydrogéné, ou nitruré,

- 5
- outre la couche en matériau essentiellement minéral, la couche à fonction électrolyte comporte au moins une autre couche à base d'un matériau polymère, ou à base de sels fondus,
 - l'autre couche du type polymère est choisie parmi la famille

10

 - des polyoxyalkylènes, notamment du polyoxyéthylène ou parmi la famille des polyéthylènes imines
 - l'autre couche du type polymère est sous la forme d'un liquide anhydre ou aqueux ou à base de gel(s), ou de polymère(s), notamment un électrolyte du type couche à composé(s)

15

 - hydrogéné(s) et/ou azoté(s) du type POE:H₃PO₄ ou encore une couche à composé(s) hydrogéné(s) et/ou azoté(s)/PEI :H₃PO₄ ou plus encore un polymère feuilletable,
 - chaque couche électrochimiquement active comporte au moins un des composés suivants : oxyde de tungstène W, de

20

 - niobium Nb, d'étain Sn, de bismuth Bi, de vanadium V, de nickel Ni, d'iridium Ir, de l'antimoine Sb, du tantale Ta, seul ou en mélange, et comprenant éventuellement un métal additionnel tel que le titane, le rhénium, le cobalt.
 - le conducteur électronique est de type métallique ou du type

25

 - TCO (Transparent Conductive Oxide) en In₂O₃:Sn (ITO), SnO₂:F, ZnO :Al, ou être un multi-couche du type TCO/métal/TCO, ce métal étant choisi notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre, ou un multi-couche de type NiCr/métal/NiCr, le métal étant choisi également notamment

30

 - parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci vise un également un procédé de pilotage du système électrocommandable tel que précédemment décrit.

A cet effet, le procédé d'alimentation d'un système électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques, de transmission ou de réflexion variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches permettant la migration d'espèces actives, notamment électrochromes comprenant au moins deux couches actives, séparées par au moins une couche à fonction électrolyte comprenant au moins une couche mixte à base d'une couche métallique et d'une couche de passivation du même métal que celui de la couche métallique, la couche mixte formant une électrode de référence, ledit empilement étant disposé entre deux conducteurs électroniques connectés respectivement à des amenées de courant, respectivement inférieure et supérieure (« inférieure » correspondant à l'amenée de courant la plus proche du substrat porteur, par opposition à l'amenée de courant « supérieure » qui est la plus éloignée dudit substrat), se caractérise en ce que

- on applique, à un premier instant t_1 , entre les amenées de courant un mode d'alimentation électrique noté M1 correspondant à un point de fonctionnement du système électrocommandable, ce mode d'alimentation électrique donnant une première mesure du mode d'alimentation électrique,
- on relève, à ce même premier instant t_1 , une deuxième mesure notée V_{mes1} correspondant à une différence de potentiel entre l'une des amenées de courant et l'électrode de référence, et on relève au moins une grandeur caractéristique du système électrocommandable,
- à un deuxième instant t_2 , en fonction du niveau de la grandeur caractéristique désirée pour le système électrocommandable, on applique entre les amenées de courant un mode d'alimentation électrique M2, ce mode d'alimentation électrique donnant une troisième mesure du mode d'alimentation électrique et on effectue, à ce deuxième instant t_2 , une quatrième mesure notée V_{mes2} correspondant

à la différence de potentiel entre l'une des amenées de courant et l'électrode de référence,

- on compare cette quatrième mesure V_{mes2} à la deuxième mesure V_{mes1} ,
- 5 - en fonction de l'écart entre V_{mes2} et V_{mes1} , on réajuste la valeur du mode d'alimentation électrique appliqué entre les amenées de courant de façon à ce que la différence de potentiel entre l'une des amenées de courant et l'électrode de référence soit égale à une valeur sélectionnée dans un tableau de
- 10 référence.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- on reproduit les deux premières étapes du procédé
- 15 d'alimentation pour une gamme de V_1 sélectionnée entre V_{1min} et V_{1max} , correspondant aux grandeurs caractéristiques extrêmes souhaitées, pour obtenir pour chaque valeur de V_1 la valeur de V_{mes1} correspondante et on réalise ensuite un tableau de mesures de référence liant les
- 20 grandeurs caractéristiques et la valeur de V_{mes1} ,
- le mode d'alimentation électrique qui est appliqué entre les amenées de courant est choisi parmi l'alimentation en tension, l'alimentation en courant ou l'alimentation en quantité de charges,
- 25 - la quatrième mesure V_{mes2} ou la deuxième mesure V_{mes1} correspondant à une différence de potentiel est réalisée entre l'électrode de référence et l'amenée de courant supérieure,
- la quatrième mesure V_{mes2} ou la deuxième mesure V_{mes1} correspondant à une différence de potentiel est réalisée entre
- 30 l'électrode de référence et l'amenée de courant inférieure,
- la grandeur caractéristique est choisie parmi les paramètres optiques du système électrocommandable comme la transmission lumineuse,

- on élabore un tableau donnant l'évolution de la grandeur caractéristique pour diverses valeurs de différence de potentiel mesurée entre l'amenée de courant inférieure et l'électrode de référence,
- 5 - on élabore un tableau donnant l'évolution de la grandeur caractéristique pour diverses valeurs de différence de potentiel mesurée entre l'amenée de courant supérieure et l'électrode de référence,
- on élabore un tableau donnant l'évolution de la transmission lumineuse pour diverses valeurs de différence de potentiel mesurées entre les deux amenées de courant respectivement inférieure et supérieure,

10

L'invention sera décrite plus en détail au regard des dessins annexés sur lesquels :

15

- la figure 1 est vue de face de la face 2 objet de l'invention,
- la figure 2 est une vue en coupe selon AA de la figure 1,
- la figure 3 est une vue en coupe selon BB de la figure 1,
- les figures 4, 5 sont des vues en coupe illustrant en détail la structure de l'empilement actif intégrant l'électrode de référence,
- 20 - la figure 6 est un graphe présentant l'évolution de la transmission lumineuse en fonction d'une part de la tension appliquée aux bornes des amenées de courant, et d'autre part des niveaux tensions obtenues entre l'une des amenées de courant et l'électrode de référence.

25

Sur les dessins annexés, certains éléments peuvent être représentés à des dimensions plus grandes ou plus petites que dans la réalité, et ce afin de faciliter la compréhension de la figure.

L'exemple illustré par les figures 1, 2 et 3, concerne un vitrage 1 électrochrome. Il comprend successivement, de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitacle, deux verres S1, S2, qui sont des verres clairs (ils peuvent aussi être teintés) silico-sodo-calciques de respectivement 2,1 mm ; 2,1 mm d'épaisseur par exemple.

30

Les verres S1 et S2 sont de même taille et leurs dimensions sont 150 mm x 150 mm.

Le verre S1 représenté en figures 2 et 3 comporte en face 2 un empilement de couches minces de type électrochrome tout solide.

5 Le verre S1 est feuilleté au verre S2 par une feuille f1 thermoplastique en polyuréthane (PU) de 0,8 mm d'épaisseur (elle peut être remplacée par une feuille d'éthylènevinylacétate (EVA) ou de polyvinylbutyral (PVB).

10 L'empilement de couches minces électrochrome « tout solide » comporte un empilement actif 3 placé entre deux matériaux conducteurs électroniques appelés aussi collecteurs de courant 2 et 4. Le collecteur 2 est destiné à être au contact de la face 2.

15 Les collecteurs 2 et 4 et l'empilement actif 3 peuvent être soit sensiblement de dimensions et de formes identiques, ou soit sensiblement de dimensions et de formes différentes, et on conçoit alors que le cheminement des collecteurs 2 et 4 sera adapté en fonction de la configuration. Par ailleurs, les dimensions des substrats en particulier S1 peuvent être essentiellement supérieures à celles de 2, 4 et 3.

20 Les collecteurs 2 et 4 sont de type métallique ou du type TCO (Transparent Conductive Oxide) en $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, ou être un multi-couche du type TCO/métal/TCO, ce métal étant choisi notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre. Il peut s'agir également d'un multi-couche de type NiCr/métal/NiCr, le métal étant choisi également notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre.

25 Selon les configurations, ils peuvent être supprimés et dans ce cas des amenées de courant sont directement en contact avec l'empilement actif 3.

30 Le vitrage 1 incorpore des amenées de courant 8, 9 qui permettent de commander le système actif via une alimentation électrique. Ces amenées de courant sont du type de ceux utilisés pour les vitrages chauffants (à savoir clinquant, fils ou similaire).

Une forme préférée de réalisation du collecteur 2 consiste à déposer sur la face 2 une première couche SiOC de 50 nm surmontée

d'une seconde couche en $\text{SnO}_2:F$ de 400 nm (deux couches de préférence déposées successivement par CVD sur le verre float avant découpe).

Une seconde forme de réalisation du collecteur 2 consiste à déposer en face 2 un bicouche constitué d'une première couche à base de SiO_2 dopée ou non (notamment dopé avec de l'aluminium ou du bore) d'environ 20 nm surmontée d'une seconde couche d'TTO d'environ 100 à 600 nm (deux couches de préférence déposées successivement, sous vide, par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène éventuellement à chaud).

Une autre forme de réalisation du collecteur 2 consiste à déposer en face 2 une mono couche constituée d'TTO d'environ 100 à 600 nm (une couche de préférence déposée, sous vide, par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène éventuellement à chaud)

Le collecteur 4 est une couche d'TTO de 100 à 500 nm également déposée par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique sur l'empilement actif.

L'empilement actif 3 représenté en figures 2, 3, 4 et 5 se décompose de la façon suivante selon une première variante de réalisation représentée en figure 4 :

- une couche de matériau électrochrome anodique en oxyde de nickel de 100 à 300 nm, alliée ou non à d'autres métaux.,
- une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm ou un mélange de ces derniers,
- une couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène de 200 à 500 nm, préférentiellement de 300 et 400 nm, notamment voisine de 370 nm.

Selon une deuxième variante de réalisation représentée en figure 5, l'empilement actif 3 se décompose de la façon suivante :

- une couche de matériau électrochrome anodique en oxyde de nickel de 100 à 300 nm, alliée ou non à d'autres métaux.

- une couche en oxyde de tungstène hydraté de 100 nm,
 - une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm ou un mélange de ces derniers,
- 5 • une couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène hydraté de 200 à 500 nm, préférentiellement de 300 et 400 nm, notamment voisine de 370 nm.

En effet, quel que soit le mode de réalisation du système
10 électrocommandable, et en particulier l'empilement actif représenté en détail au niveau des figures 4, 5, la couche faisant office d'électrolyte intègre une électrode de référence (dénommée Eref sur les figures). Cette électrode de référence est en fait formée d'une couche mixte, d'une épaisseur comprise entre 5 nm et 300 nm, de préférence comprise entre
15 20 et 50 nm, à base d'une couche métallique et d'une couche de passivation comporte un cation du même métal que celui de la couche métallique. On peut choisir le métal parmi la famille suivante : tous les éléments de transition compris entre la colonne IVB (Ti-Zr-Hf) et la colonne IIB (Zn-Cd-Hg) du tableau périodique ou un mélange de ces
20 derniers, de préférence parmi les éléments suivants : Cu, Ag, Ni, Al, Ti, Mo, W, Cr, Fe, Co, ou un mélange de ces derniers, et dans les exemples de réalisation représentés au niveau des figures 1 à 5, il s'agit d'une électrode de référence en Ni/NiO.

L'empilement actif 3 peut être incisé sur tout ou partie de sa
25 périphéries de gorges réalisées par des moyens mécaniques ou par attaque par rayonnement laser, éventuellement pulsé, et ce afin de limiter les fuites électriques périphériques comme cela est décrit dans la demande française FR-2 781 084.

Par ailleurs, le vitrage représenté en figures 1, 2 et 3 incorpore
30 (non représenté sur les figures) un premier joint périphérique en contact avec les faces 2 et 3, ce premier joint étant adapté pour réaliser une barrière aux agressions chimiques extérieures.

Un deuxième joint périphérique est en contact avec le chant de

S1, le chant de S2 et la face 4, de manière à réaliser : une barrière, un moyen de montage avec le véhicule, une étanchéité entre l'intérieur et l'extérieur, une fonction esthétique, un moyen d'incorporation d'éléments de renfort.

5 Selon d'autres variantes, l'empilement actif 3 « tout solide » peut être remplacé par d'autres familles d'électrochromes du type polymère.

Ainsi, par exemple, une première partie formée d'une couche de matériau électrochrome ou autrement appelée couche active, en poly(3, 4-éthylène-dioxythiophène) de 10 à 10000 nm, de préférence de 50 à
10 500 nm ; en variante il peut s'agir de l'un des dérivés de ce polymère, est déposée par des techniques connues de dépôt par voie liquide (pulvérisation ou « spray coating », trempage ou « dip coating », pulvérisation rotative ou « spin coating » ou par coulée), ou encore par électrodéposition, sur un substrat revêtu de son collecteur de courant,
15 ce collecteur de courant pouvant être une couche conductrice inférieure ou supérieure formant le conducteur électronique (l'anode ou la cathode), éventuellement pourvue de fils ou similaires. Quel que soit le polymère constituant cette couche active, ce polymère est particulièrement stable, notamment au UV, et fonctionne par insertion-désinsertion d'ions lithium (Li^+) ou alternativement d'ions H^+ .
20

Une seconde partie jouant le rôle d'électrolyte, et formée d'une couche d'épaisseur comprise entre 50 nm à 2000 μm , et de préférence comprise entre 50 nm à 1000 μm , est déposée par une technique connue de dépôt par voie liquide (pulvérisation ou « spray coating »,
25 trempage ou « dip coating », pulvérisation rotative ou « spin coating » ou par coulée, entre les première et troisième parties sur la première partie ou encore par injection. Cette seconde partie est à base de polyoxyalkylène, notamment du polyoxyéthylène. Et peut être associée à une couche d'électrolyte de type minéral, à base par exemple d'oxyde hydraté de tantale, de zirconium ou de silicium.
30

Cette seconde partie d'électrolyte déposée sur la couche de matériau électrochrome active, elle-même supportée par le substrat en verre ou analogue, est alors revêtue par une troisième partie dont la

constitution est analogue à la première partie, à savoir cette troisième partie se décompose en un substrat, revêtu d'un collecteur de courant (fils conducteurs, fils conducteurs + couche conductrice, couche conductrice uniquement), ce collecteur de courant étant lui-même recouvert par une couche active.

Sur la base de cet empilement électrochrome mixte (polymère/minéral), on se propose d'incorporer au sein de la couche d'électrolyte de type minéral, l'électrode de référence précédemment décrite.

Cet exemple correspond à un vitrage fonctionnant par transfert protonique. Il est constitué d'un premier substrat en verre 1, de verre silico-sodo-calcique de 4 mm, puis successivement :

- une première couche électroconductrice en $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 300 nm,
- une première couche de matériau électrochrome anodique en oxyde de nickel hydraté NiO_xH_y de 185 nm, (elle pourrait être remplacée par une couche en oxyde d'iridium hydraté de 55 nm),
- un électrolyte se décomposant en une première couche en oxyde de tantale hydraté de 70 nm, une seconde couche en solution solide de polyoxyéthylène avec de l'acide phosphorique $\text{POE}-\text{H}_3\text{PO}_4$ de 100 micromètres ou alternativement une solution solide de polyéthylène imine avec de l'acide phosphorique $\text{PEI}-\text{H}_3\text{PO}_4$, associé à
- une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm ou un mélange de ces derniers,
- une seconde couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène de 350 nm,
- une seconde couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 300 nm puis un second substrat en verre identique au premier.

On a donc, dans cet exemple, un électrolyte bi-couche à base de polymère habituellement utilisé dans ce type de vitrage, qui est « doublé » d'une couche d'oxyde de tantale hydraté suffisamment conductrice pour ne pas pénaliser le transfert de protons via le polymère et qui

protège la contre-électrode en matériau électrochrome anodique du contact direct avec ce dernier, dont l'acidité intrinsèque lui serait préjudiciable.

5 A la place de la couche en Ta_2O_5 hydraté peut être utilisée une couche de type Sb_2O_5 ou $TaWO_x$ hydraté.

On peut aussi prévoir un électrolyte tri-couche, avec deux couches d'oxyde hydraté, soit de part et d'autre de la couche de polymère, soit superposées l'une à l'autre du côté de la couche de matériau électrochrome anodique .

10 La structure d'électrocommandable telle que décrite précédemment avec son électrode de référence autorise un mode de pilotage innovant basé sur une comparaison du fonctionnement du système à l'instant t avec son fonctionnement par rapport à un modèle de connaissance préalablement établi.

15 La première étape consiste donc à établir une base de données, un modèle de connaissance du système électrocommandable.

On applique entre les amenées de courant du système électrocommandable un mode d'alimentation. Classiquement il s'agit d'une source de tension ou de courant ou une quantité de charges.

20 A titre d'exemple, on applique donc une première valeur de tension notée V1. Pour cette valeur de tension V1, on relève par des moyens appropriés une grandeur caractéristique du système. Il peut s'agir d'une propriété optique comme par exemple une valeur de transmission lumineuse.

25 On associe donc à cette valeur de tension V1 une valeur de transmission lumineuse.

Parallèlement à cette valeur de tension V1, on relève la tension entre l'électrode de référence et chacune des amenées de courant associée respectivement à le conducteur électronique inférieur et
30 supérieur.

On a donc pour une même valeur de transmission lumineuse, trois valeurs de tension (entre les amenées de courant, et entre l'électrode de référence et chacune des amenées de courant).

Ces 4 données sont stockées dans un tableau.

On incrémente ensuite le niveau de tension entre une valeur minimale et une valeur maximale, et pour chacun de ces niveaux de tension, on construit l'ensemble de la base de données caractéristique des points de fonctionnements du système électrocommandable.

La phase de pilotage proprement dite consiste à réaliser une comparaison entre les valeurs de tension obtenues à un instant t aux bornes des amenées de courant et l'électrode de référence et les valeurs de fonctionnement du modèle de connaissance.

Un mode de fonctionnement peut être le suivant

- à un instant t , on applique un niveau de tension entre les amenées de courant correspondant à un certain niveau de transmission lumineuse. On relève à ce même t , la valeur du niveau de tension entre l'électrode de référence et l'une des amenées de courant, notée V_{mes1} .

Dans la mesure où on a besoin de faire modifier le niveau de la grandeur caractéristique, le niveau de transmission lumineuse par exemple à modifier le niveau de tension appliqué aux bornes des amenées de courant.

A cet instant t_2 , on relève le niveau V_{mes2} au niveau de l'électrode de référence et l'amenée de courant identique à celle utilisée pour V_{mes1} .

On compare alors V_{mes1} et V_{mes2} , et en fonction de l'écart, on réajuste la valeur du niveau de la tension appliquée entre les amenées de courant de façon à ce que la différence de potentiel entre l'une des amenées de courant et l'électrode de référence soit égale à une valeur sélectionnée dans un tableau de référence.

On donne ci-après un tableau de valeurs de niveaux de tension entre d'une part les 2 amenées de courant (à savoir V_1 variant entre V_{1min} et V_{1max}) et d'autre part des valeurs de niveaux de tension mesurés entre l'une des amenées de courant et l'électrode de référence V_{mes1} . Chaque mesure a été normalisée entre 0 et 100, à savoir que 100 correspond à V_{1max} et 0 correspond à

V1min. Les mesures de Vmes1 ont également été normalisées entre 0 et 100, par les valeurs extrémales de Vmes1.

TL (%)	V1	Vmes1
67	100,0	100
64	45,8	29,4
64	37,5	17,6
62	33,3	11,8
52	20,8	5,9
44	12,5	2,9
41	0	0

5 Comme on peut le voir sur le graphe de la figure 6, le pilotage du système électrocommandable est amélioré si on base le choix de la valeur V1 en prenant en compte le niveau de tension de Vmes1 qui optimise le niveau de TL souhaité.

10 Le système électrocommandable tel que précédemment décrit peut être intégré au sein d'un vitrage présentant notamment une transmission et/ou réflexion lumineuse et/ou énergétique variable, ce vitrage étant constitué d'au moins un substrat, dans lequel au moins une partie du substrat est transparent ou partiellement transparent, en verre ou en matériau plastique, de préférence monté en vitrage multiple et/ou feuilleté, ou en double vitrage. On peut également associé à ce

15 vitrage au moins une autre couche adaptée pour apporter une fonctionnalité supplémentaire (contrôle solaire, bas émissif, hydrophobe, hydrophile, anti-reflet).

20 Ces vitrages sont utilisés en tant que vitrage pour le bâtiment, vitrage pour l'automobile, vitrage de véhicules industriels ou de transport collectif, ferroviaire, maritime, aérien, rétroviseurs, miroirs.

REVENDICATIONS

5 1. Système électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques, de transmission ou de réflexion variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches permettant la migration d'espèces actives, notamment électrochrome comprenant au moins deux couches actives, séparées par au moins une couche à fonction électrolyte, 10 ledit empilement étant disposé entre deux conducteurs électroniques connectés respectivement à des amenées de courant, respectivement inférieure et supérieure (« inférieure » correspondant à l'amenée de courant la plus proche du substrat porteur, par opposition à l'amenée de courant « supérieure » qui 15 est la plus éloignée dudit substrat), caractérisé en ce que la couche à fonction électrolyte intègre au moins une couche mixte à base d'une couche métallique et d'une couche de passivation du même métal que celui de la couche métallique.

20 2. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de passivation comporte un cation du même métal que celui de la couche métallique.

25 3. Système selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche de passivation comporte un oxyde du même métal que celui de la couche métallique.

4. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de passivation comporte un halogénure, notamment un chlorure, du même métal que celui de la couche métallique.

30 5. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de passivation comporte un sulfate, un nitrate du même métal que celui de la couche métallique.

6. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi la famille suivante (tous les éléments de transition compris entre la colonne IVB (Ti-Zr-Hf) et la colonne IIB (Zn-Cd-Hg) du tableau périodique ou un mélange de ces derniers, de préférence parmi les éléments suivants : Cu, Ag, Ni, Al, Ti, Mo, W, Cr, Fe, Co, ou un mélange de ces derniers.

7. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche mixte est comprise entre 5 nm et 300 nm, de préférence comprise entre 20 et 50 nm .

8. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche à fonction électrolyte comporte au moins une couche en matériau essentiellement minéral.

9. Système selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la couche mixte est intégrée au sein de la couche en matériau essentiellement minéral

10. Système selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la couche mixte est en retrait de l'une au moins des couches électrochromes.

11. Système selon la revendication 9, caractérisé en ce que la couche mixte est recouverte au moins en partie par l'une au moins des couches électrochromes.

12. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche mixte est intégrée au sein d'une portion de volume de la couche en matériau essentiellement minéral.

13. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche à fonction électrolyte comporte au moins une couche à base d'un matériau choisi parmi l'oxyde de tungstène (WO_3), l'oxyde de tantale (Ta_2O_5), l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_5), l'oxyde de nickel (NiO_x), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zirconium (ZrO_2), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3),

de l'oxyde de silicium (SiO_2) éventuellement allié avec de l'aluminium ou du bore, l'oxyde de niobium (Nb_2O_5), l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), l'oxyde de cobalt (Co_3O_4), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) éventuellement allié avec de l'aluminium, l'oxyde de vanadium (V_2O_5) éventuellement allié avec de l'aluminium, oxyde d'étain et de zinc (SnZnO_x), au moins un de ces oxydes étant éventuellement hydrogéné, ou nitruré,

14. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche à fonction électrolyte comporte au moins une autre couche à base d'un matériau polymère, ou à base de sels fondus.

15. Système selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'autre couche du type polymère est choisie parmi la famille des polyoxyalkylènes, notamment du polyoxyéthylène ou parmi la famille des polyéthylènes imines.

16. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'autre couche du type polymère est sous la forme d'un liquide anhydre ou aqueux ou à base de gel(s), ou de polymère(s), notamment un électrolyte du type couche à composé(s) hydrogéné(s) et/ou azoté(s) du type $\text{POE}:\text{H}_3\text{PO}_4$ ou encore une couche à composé(s) hydrogéné(s) et/ou azoté(s)/ $\text{PEI}:\text{H}_3\text{PO}_4$, ou plus encore un polymère feuilletable.

17. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche électrochimiquement active comporte au moins un des composés suivants : oxyde de tungstène W, de niobium Nb, d'étain Sn, de bismuth Bi, de vanadium V, de nickel Ni, d'iridium Ir, de l'antimoine Sb, du tantale Ta, seul ou en mélange, et comprenant éventuellement un métal additionnel tel que le titane, le rhénium.

18. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le conducteur électronique est de type métallique ou du type TCO en $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{F}$,

ZnO :Al, ou être un multi-couche du type TCO/métal/TCO, ce métal étant choisi notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre., ou un multi-couche de type NiCr/métal/NiCr, le métal étant choisi également notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre.

19. Vitrage électrochrome, caractérisé en ce qu'il comporte le système électrocommandable selon l'une des revendications précédentes, présentant notamment une transmission et/ou réflexion lumineuse et/ou énergétique variable, avec le substrat ou au moins une partie des substrats transparent(s) ou partiellement transparent(s), en verre ou en matériau plastique, de préférence monté en vitrage multiple et/ou feuilleté, ou en double vitrage.

20. Vitrage électrochrome, comportant le système électrochimique selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il est associé à au moins une autre couche adaptée pour apporter une fonctionnalité supplémentaire (contrôle solaire, bas émissif, hydrophobe, hydrophile, anti-reflet) audit vitrage.

21. Procédé d'alimentation d'un système électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques, de transmission ou de réflexion variables, selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches permettant la migration d'espèces actives, notamment électrochromes comprenant au moins deux couches actives, séparées par au moins une couche à fonction électrolyte comprenant au moins une couche mixte à base d'une couche métallique et d'une couche de passivation du même métal que celui de la couche métallique, la couche mixte formant une électrode de référence, ledit empilement étant disposé entre deux conducteurs électroniques connectés respectivement à des amenées de courant, respectivement inférieure et supérieure (« inférieure » correspondant à l'amenée de courant la plus proche du substrat porteur, par opposition à

l'amenée de courant « supérieure » qui est la plus éloignée dudit substrat), caractérisé en ce que

- 5 - on applique, à un premier instant t_1 , entre les amenées de courant un mode d'alimentation électrique noté M1 correspondant à un point de fonctionnement du système électrocommandable, ce mode d'alimentation électrique donnant une première mesure du mode d'alimentation électrique,
- 10 - on relève, à ce même premier instant t_1 , une deuxième mesure notée V_{mes1} correspondant à une différence de potentiel entre l'une des amenées de courant et l'électrode de référence, et on relève au moins une grandeur caractéristique du système électrocommandable,
- 15 - à un deuxième instant t_2 , en fonction du niveau de la grandeur caractéristique désirée pour le système électrocommandable, on applique entre les amenées de courant un mode d'alimentation électrique M2, ce mode d'alimentation électrique donnant une troisième mesure du mode d'alimentation électrique et on effectue, à ce deuxième instant t_2 , une quatrième mesure notée V_{mes2} correspondant à la différence de potentiel entre l'une des amenées de courant et l'électrode de référence,
- 20 - on compare cette quatrième mesure V_{mes2} à la deuxième mesure V_{mes1} ,
- 25 - en fonction de l'écart entre V_{mes2} et V_{mes1} , on réajuste la valeur du mode d'alimentation électrique appliqué entre les amenées de courant de façon à ce que la différence de potentiel entre l'une des amenées de courant et l'électrode de référence soit égale à une valeur sélectionnée dans un tableau de
- 30 référence.

22. Procédé d'alimentation selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'on reproduit les deux premières étapes du procédé d'alimentation pour une gamme de V_1 sélectionnée entre

V_{lmin} et V_{lmax}, correspondant aux grandeurs caractéristiques extrêmes souhaitées, pour obtenir pour chaque valeur de V_l la valeur de V_{mes1} correspondante et on réalise ensuite un tableau de mesures de référence liant les grandeurs caractéristiques et la valeur de V_{mes1}.

23. Procédé selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce que le mode d'alimentation électrique qui est appliqué entre les amenées de courant est choisi parmi l'alimentation en tension, l'alimentation en courant ou l'alimentation en quantité de charges.

24. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la quatrième mesure V_{mes2} ou la deuxième mesure V_{mes1} correspondant à une différence de potentiel est réalisée entre l'électrode de référence et l'amenée de courant supérieure.

25. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la quatrième mesure V_{mes2} ou la deuxième mesure V_{mes1} correspondant à une différence de potentiel est réalisée entre l'électrode de référence et l'amenée de courant inférieure.

26. Procédé selon l'une des revendications 21 à 25, caractérisé en ce que la grandeur caractéristique est choisie parmi les paramètres optiques du système électrocommandable comme la transmission lumineuse.

27. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'on élabore un tableau donnant l'évolution de la grandeur caractéristique pour diverses valeurs de différence de potentiel mesurée entre l'amenée de courant inférieure et l'électrode de référence.

28. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'on élabore un tableau donnant l'évolution de la grandeur caractéristique pour diverses valeurs de différence de potentiel mesurée entre l'amenée de courant supérieure et l'électrode de référence.

29. Procédé selon l'une des revendications 21 à 27, caractérisé en ce qu'on élabore un tableau donnant l'évolution de la transmission lumineuse pour diverses valeurs de différence de potentiel mesurées entre les deux amenées de courant respectivement inférieure et supérieure.

30. Utilisation du vitrage selon l'une des revendications 19 ou 20 en tant que vitrage pour le bâtiment, vitrage pour l'automobile, vitrage de véhicules industriels ou de transport collectif, ferroviaire, maritime, aérien, rétroviseurs, miroirs.

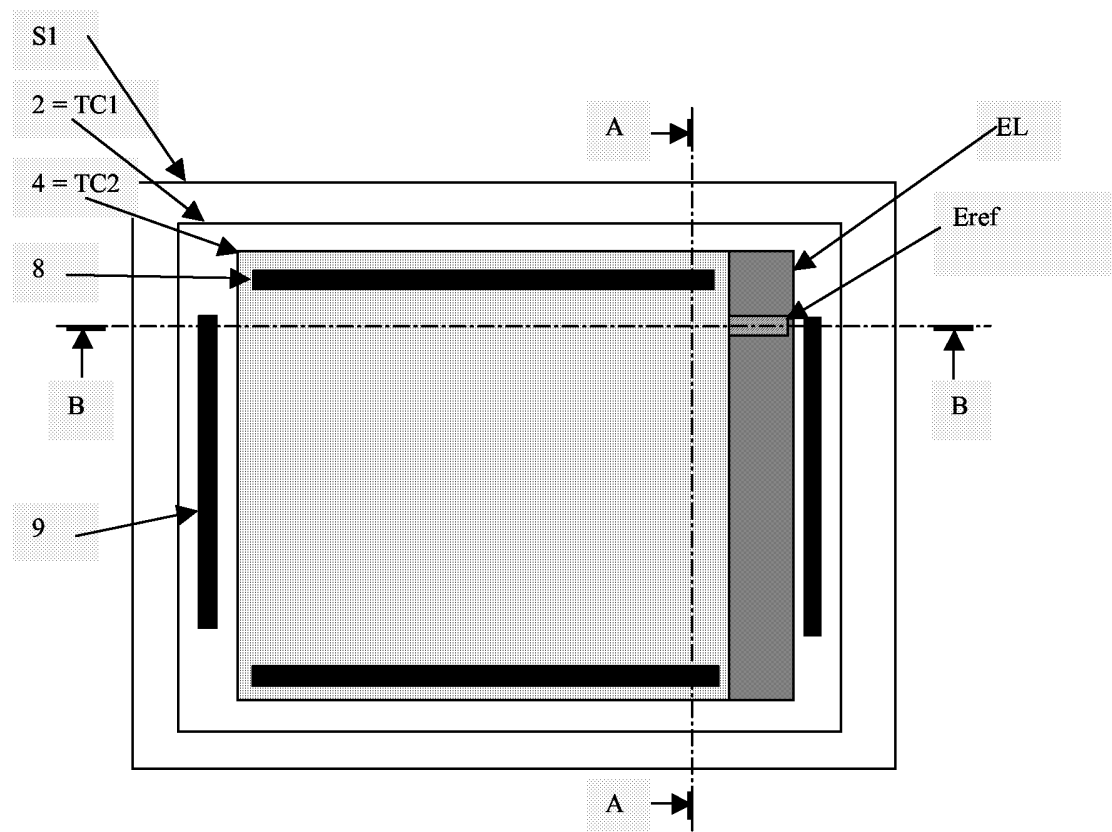


Fig. 1

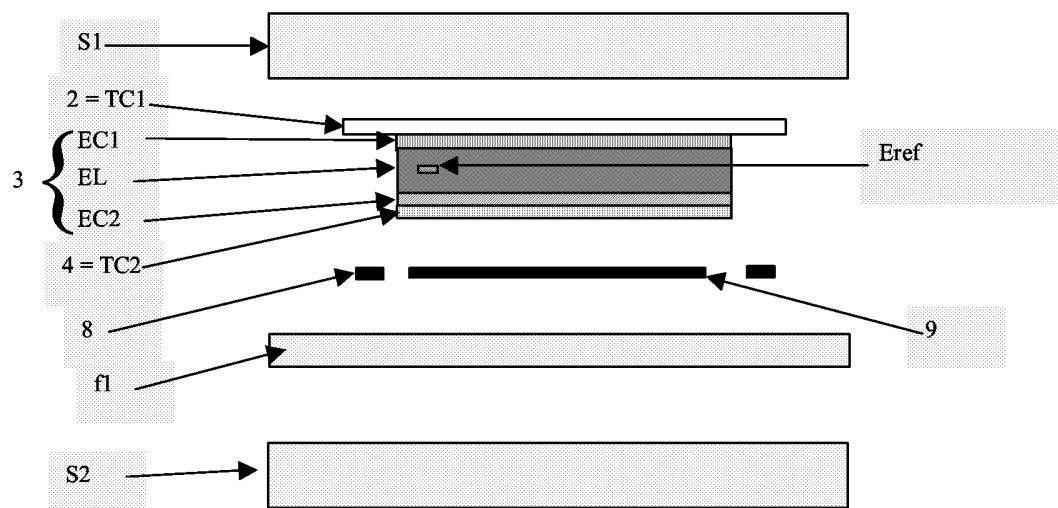


Fig. 2

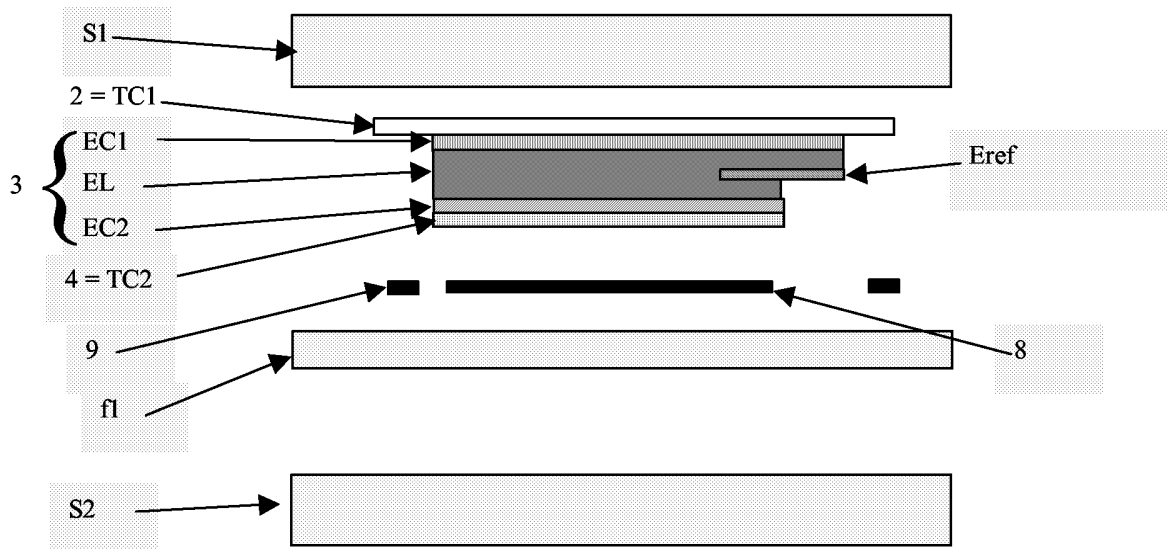


Fig. 3

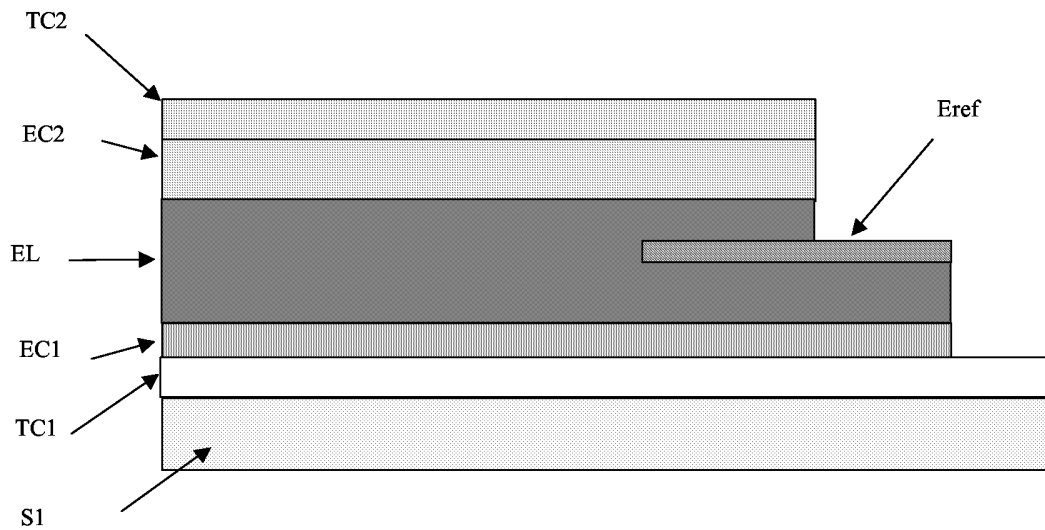


Fig. 4

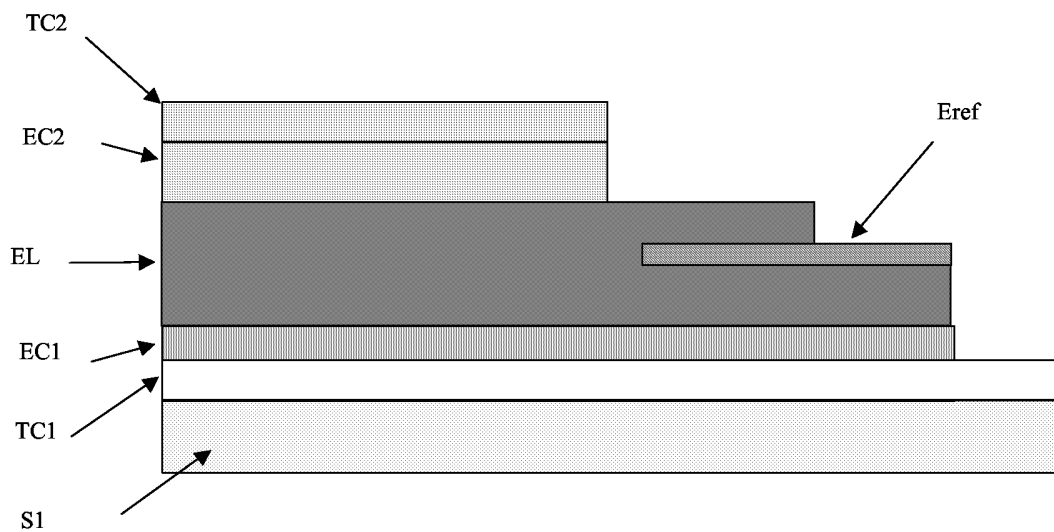


Fig. 5

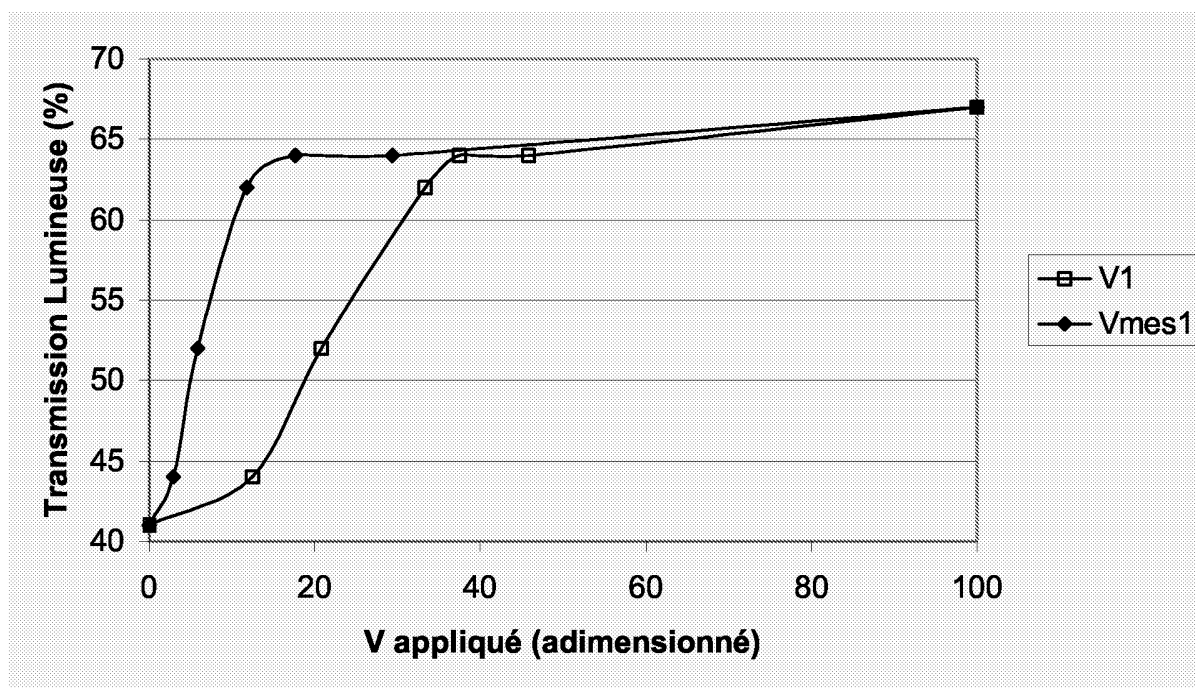


Fig. 6