



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 14 694 T2** 2004.03.25

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 060 289 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 14 694.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/16947**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 942 070.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/045169**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **10.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.12.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.03.2004**

(51) Int Cl.7: **C23C 18/12**

C03C 17/25, C03C 17/34

(30) Unionspriorität:

33128 02.03.1998 US

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,
US**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

FREY, H., Matthew, Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG LITHIUMHALTIGER VANADIUMOXYD-SCHICHTEN MIT OPTISCHER QUALITÄT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Herstellung von lithiumhaltigen Vanadiumoxidbeschichtungen mit optischer Qualität, die sich z. B. als Ionenspeicher-Gegenelektroden für elektrochrome Vorrichtungen eignen.

[0002] Elektrochrome Stoffe unterziehen sich bei Oxidation oder Reduktion einem Farbwechsel. In einer elektrochromen Vorrichtung mit Ioneninterkalation sind ein elektrochromer Stoff sowie eine Ionenspeicher-Gegenelektrode durch einen ionenleitenden Elektrolyten voneinander getrennt. Die optischen Eigenschaften des elektrochromen Stoffes ändern sich, wenn die Ionen (z. B. Wasserstoffionen, oder Metallionen, wie Lithiumionen), die in der Struktur des Ionenspeichermaterials interkaliert sind, als Reaktion auf eine angelegte elektrische Spannung entfernt und in die Struktur des elektrochromen Stoffes interkaliert werden. Die Ionen werden entfernt und in das Ionenspeichermaterial zurückgeführt, indem die Polarität der angelegten Spannung umgekehrt wird, wodurch der elektrochrome Stoff in seinen optischen Originalzustand zurückgeführt wird.

[0003] Ein bevorzugtes Ionenspeichermaterial ist lithiumhaltiges Vanadiumoxid. Diese Stoffe wurden auf einer Vielzahl unterschiedlicher Wege hergestellt. Gemäß eines Verfahrens wird eine Lösung eines Vorläufermaterials einer Phase auf ein elektronisch leitfähiges Substrat aufgetragen (z. B. ein FTO-beschichtetes Glassubstrat) und dann erhitzt, um eine Vanadiumoxidschicht zu erzeugen. Diese Schicht wird dann in einem separaten Schritt geladen, indem auf das mit Vanadiumoxid beschichtete Substrat negativ eingewirkt wird, während es in eine lithiumionenhaltige Elektrolytlösung eingetaucht ist, um Lithiumionen elektrochemisch in die Oxidschicht einzulagern.

[0004] Andere Verfahren zur Herstellung von lithiumhaltigen Vanadiumoxid schließen die physikalischen Abscheideverfahren aus der Dampfphase, wie das Sputtern, die Abtragung mittels Laser, die gepulste Laserabscheidung und das Verdampfen ein. Diese Verfahren, die typischerweise in einer Vakuumkammer durchgeführt werden, können so angepasst werden, dass sie direkt lithiumhaltiges Material ergeben, wobei es in diesen Fällen nicht erforderlich ist, Lithiumionen über einen separaten Beladungsschritt einzuführen. Anders als die Verfahren aus der Lösungsphase eignen sich allerdings viele physikalische Abscheideverfahren aus der Dampfphase nicht besonders zur Herstellung gleichmäßiger, großflächiger Oxidbeschichtungen. Außerdem sind sie verhältnismäßig teuer.

[0005] US-A-4,579,594 offenbart einen anorganischen Verbundwerkstoff in Gestalt eines dünnen Films oder ultrafeiner Teilchen, in dem mindestens zwei Metalle gleichmäßig in Gestalt eines Oxids oder Nitrids vorkommen, welcher ausgezeichnete elektromagnetische, optische und mechanische Eigen-

schaften besitzt und sich als funktionelles Keramikmaterial eignet.

[0006] In einer ersten Ausführungsform stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Substrates bereit, das mit einem lithiumhaltigen Vanadiumoxid beschichtet ist, welches (a) die Herstellung einer Lösung, die (i) ein Lösungsmittel, (ii) eine lösliche Lithiumquelle und (iii) eine lösliche Vanadiumquelle einschließt, wobei das Lithium-zu-Vanadium-Verhältnis 0,33 zu 1,00 bis 0,7 : 1,00 beträgt, (b) das Aufbringen der Lösung auf ein Substrat zur Erzeugung eines beschichteten Substrats und (c) das Erwärmen des beschichteten Substrats zur Erzeugung einer Beschichtung mit optischer Qualität, die lithiumhaltiges Vanadiumoxid einschließt, wobei die Erwärmungstemperatur mindestens 150°C und nicht mehr als 350°C beträgt, einschließt.

[0007] Eine „Beschichtung mit optischer Qualität“ ist eine Beschichtung, die im wesentlichen nicht lichtstreuend ist, so dass sie, wenn sie zwischen einem Betrachter und einem Objekt angeordnet wird, wie bei einer emittierende Anzeigentafel, die Möglichkeit zum Betrachten nicht stört.

[0008] „Lithiumhaltiges Vanadiumoxid“ betrifft ein Vanadiumoxid, das interkalierte (eingelagerte) Lithiumionen enthält und das in der Lage ist, mindestens einige der Lithiumionen als Reaktion auf eine angelegte elektrische Spannung abzugeben. Mindestens einige der Vanadiumionen in diesem Material liegen als V^{4+} vor. Nach Anlegen einer elektrischen Spannung werden die V^{4+} - zu V^{5+} -Ionen oxidiert, was mit der Abgabe von Lithiumionen einher geht.

[0009] Eine „lösliche“ Lithium- oder Vanadiumquelle bedeutet, dass sich die Quelle im Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen löst.

[0010] Das Verfahren ergibt lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtungen, die so eingesetzt werden können wie sie sind. Allerdings kann die lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtung, wenn erforderlich, in einem separaten Schritt mit zusätzlichen Lithiumionen beladen werden. Im Falle von elektrochromen Vorrichtungen, bei denen die lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtung als Lithiumionenlieferant für ein Material wie Wolframtrioxid fungiert, welches das primäre elektrochrome Verhalten zeigt, ergibt die Aufnahme von zusätzlichen Lithiumionen bei den Vorrichtungen einen größeren reversiblen optischen Dynamikbereich. Vorzugsweise ist die lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtung im wesentlichen amorph, wie durch Röntgenbeugungsmuster nachgewiesen, bei denen keine scharfen Beugungspeaks vorkommen, wie sie für kristalline Stoffe charakteristisch sind. Das Lösungsmittel ist vorzugsweise ein organisches Lösungsmittel, insbesondere dort, wo die Lösung auf ein Glassubstrat aufgetragen wird. Beispiele für die bevorzugten organischen Lösungsmittel schließen Methanol, Ethanol und Kombinationen davon ein.

[0011] Die Beschichtungslösung kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden. In einer Aus-

führungsform wird die Lösung hergestellt, indem Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-Monohydrat oder eine Kombination davon und Vanadiumpentoxid mit einem organischen Lösungsmittel zusammengegeben werden. In einer anderen Ausführungsform wird die Lösung hergestellt, indem Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-Monohydrat oder eine Kombination davon und Vanadiumpentoxid oder Vanadinsäure (hergestellt z. B. durch Ansäuern eines Metavanadatsalzes, wie Natrium- oder Ammoniummetavanadat) in Gegenwart von Wasser zusammengegeben werden, um eine wässrige Lösung zu bilden, die wässrige Lösung zur Entfernung des Wassers getrocknet wird, um ein Zwischenprodukt zu bilden, das Lithium und Vanadium enthält, und indem dieses Zwischenprodukt mit einem organischen Lösungsmittel zusammengegeben wird.

[0012] Vorzugsweise wird die Lösung durch Eintauchen auf das Substrat aufgetragen. Das beschichtete Substrat wird vorzugsweise auf eine Temperatur erhitzt, die größer oder gleich 150°C jedoch nicht über 350°C ist, um eine lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtung mit optischer Qualität zu erzeugen.

[0013] In einer zweiten Ausführungsform stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer elektrochromen Vorrichtung bereit, das die Beschichtung eines Substrates, welches einen elektronischen Leiter trägt, gemäß dem oben beschriebenen Verfahren zur Erzeugung eines Substrates, das eine lithiumhaltige Vanadiumoxidschicht mit optischer Qualität auf dem elektronischen Leiter trägt, und die Vereinigung dieses beschichteten Substrates mit (i) einem zweiten Substrat, welches einen elektronischen Leiter und einen elektrochromen Stoff einschließt, der auf dem Leiter abgelagert ist, und (ii) einem Elektrolyten zur Erzeugung einer elektrochromen Vorrichtung einschließt. Der elektrochrome Stoff schließt vorzugsweise Wolframtrioxid ein. Der Elektrolyt schließt vorzugsweise einen festen, lithiumionenleitenden polymeren Elektrolyt ein.

[0014] Die Erfindung stellt ein Lösungsphasenverfahren zur Herstellung lithiumhaltiger Vanadiumoxidbeschichtungen mit optischer Qualität zur Verfügung. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung einheitlicher, großflächiger Beschichtungen mit optischer Qualität auf relativ flachen, glatten Oberflächen. Da die Beschichtungen nach dem Heizschritt in lithiumhaltiger Form vorliegen, ist es nicht erforderlich, die Beschichtungen in einem zweiten Verfahrensschritt zu beladen, wodurch das Herstellungsverfahren vereinfacht wird. Weiterhin erfordert das Verfahren keinerlei komplexe Vakuumapparaturen von der Art, wie sie in physikalischen Dampfabscheidungsverfahren, wie beim Sputtern, verwendet werden.

[0015] Andere Merkmale und Vorteile der Erfindung werden in der folgenden Beschreibung ihrer bevorzugten Ausführungsformen und ihren Ansprüchen deutlich.

[0016] In **Fig. 1** sind die Röntgenbeugungsmuster

sowohl eines fluorierten Zinnoxid/Glassubstrats als auch eines fluorierten Zinnoxid/Glassubstrates, welches zusätzlich mit der erfindungsgemäßen amorphen, lithiumhaltigen Vanadiumoxidbeschichtung versehen ist, dargestellt.

[0017] Die Erfindung schafft ein Lösungsphasenverfahren zur Herstellung eines Substrats, das mit lithiumhaltigem Vanadiumoxid mit optischer Qualität beschichtet ist, welches wie es ist verwendet werden kann, d. h. ohne dass nach der Herstellung ein separater Schritte zur Beladung mit Lithiumionen erforderlich ist. Das Substrat kann flexibel oder starr sein. Beispiel für geeignet Substrate schließen starre Glassubstrate und flexibel Plastikfolien, wie Polyethylenterephthalat und Polycarbonat ein, wobei die Glassubstrate bevorzugt sind. Wo das Substrat für den Gebrauch ausgelegt ist, z. B. in einer Batterie oder einer elektrochromen Vorrichtung, enthält das Substrat weiterhin einen elektronischen Leiter wie Indiumzinnoxid („indium tin-oxide“, ITO), fluoriertes Zinnoxid (FTO) oder eine dünne Schicht eines metallischen Stoffes, wie Gold oder Platin.

[0018] Im allgemeinen werden die mit lithiumhaltigen Vanadiumoxid beschichteten Substrate hergestellt, indem auf das Substrat eine Beschichtungslösung aufgetragen wird, die (a) ein Lösungsmittel, (b) eine lösliche Lithiumquelle und (c) eine lösliche Vanadiumquelle enthält, um ein beschichtetes Substrat zu bilden, und wobei anschließend das beschichtete Substrat erhitzt wird, um eine lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtung zu erzeugen. Das Verhältnis von Lithium zu Vanadium in der Beschichtungslösung ist so gewählt, dass nach dem Erhitzen eine Beschichtung mit optischer Qualität erhalten wird und die Ausgangslithiumentladungsdichte maximiert wird. Das spezielle Verhältnis ist eine Funktion von Variablen, wie dem Lösungsmittel und der Temperatur der Wärmebehandlung. Im allgemeinen reicht es von etwa 0,33 : 1,00 bis etwa 0,70 : 100, wobei Verhältnisse von etwa 0,50 : 1,00 bevorzugt sind.

[0019] Geeignete Verfahren zum Auftragen der Beschichtung schließen das Eintauchen, das Drehscheibenbeschichtungsverfahren (Spincoating), den Sprühauftrag und das Meniskusbeschichtungsverfahren ein, wobei die Beschichtung durch Eintauchen bevorzugt ist. Im Falle des Beschichtens durch Eintauchen haben sich Eintauchgeschwindigkeiten von 10–20 cm/Minute als geeignet erwiesen.

[0020] Die Enddicke der Beschichtung hängt von der Anwendung ab. Zum Beispiel darf die Beschichtung im Falle der elektrochromen Vorrichtungen nicht so dick sein, dass die ganze Vorrichtung im gebleichten Zustand dunkel erscheint, sie muss jedoch dick genug sein, um eine ausreichende Menge an Lithiumionen für den angestrebten optischen Dynamikbereich aufzunehmen. Im allgemeinen reichen jedoch die Beschichtungsdicken von etwa 100 bis etwa 800 nm. Der prozentuale Feststoffgehalt der Beschichtungslösung wird entsprechend der gewünschten Enddicke der Beschichtung ausgewählt.

[0021] Das Lösungsmittel muss in der Lage sein, die Substratoberfläche zu benetzen, um eine im wesentlichen einheitliche Beschichtung auf dem Substrat zu bilden. Es muss auch ausreichend flüchtig sein, so dass es während dem Aufheißschritt entfernt werden kann. Das Lösungsmittel kann ein organisches Lösungsmittel oder Wasser sein, wobei im Falle der Glassubstrate die organischen Lösungsmittel bevorzugt sind.

[0022] Beispiele für geeignet Lösungsmittel schließen niedere Alkylalkohole, wie Methanol, Ethanol und Kombinationen davon ein.

[0023] Die Beschichtungslösung kann auf einer Vielzahl verschiedener Wege hergestellt werden. Zum Beispiel können die lithiumhaltige Verbindung und die vanadiumhaltige Verbindung mit einem Lösungsmittel zusammengegeben werden, um eine Lösung mit einer Lithiumquelle und einer Vanadiumquelle zu erzeugen, und die resultierende Lösung kann direkt auf das Substrat aufgetragen werden. Es ist auch möglich, die lithiumhaltige Verbindung und die vanadiumhaltige Verbindung mit einem ersten Lösungsmittel zusammengegeben, um eine Lösung zu erzeugen, gefolgt von der Entfernung des Lösungsmittels, um einen Feststoff zu erzeugen und dann den Feststoff in einem anderen Lösungsmittel wieder aufzulösen, um die endgültige Beschichtungslösung zu erzeugen. Zum Beispiel kann die Lösung zu Beginn eine wässrige Lösung sein und nach der Entfernung des Wassers kann der resultierende Feststoff, der Lithium und Vanadium enthält, in einem organischen Lösungsmittel, wie Methanol oder Ethanol, wieder aufgelöst und auf ein Substrat aufgetragen werden.

[0024] Beispiele für geeignete lithiumhaltige Verbindungen schließen Lithiumhydroxid und Lithiumhydroxid-Monohydrat ein. Beispiele für geeignete vanadiumhaltige Verbindungen schließen Vanadiumpentoxid und Vanadiumdioxidpulver ein. Wenn diese Verbindungen zusammengegeben werden, ergeben sie eine Lithium- und Vanadiumquelle, die von den ursprünglichen Lithium- und Vanadium-haltigen Verbindungen verschieden sein können und die durch Erhitzen in ein lithiumhaltiges Vanadiumoxid überführt werden können. Es ist auch möglich eine einzige Verbindung zu verwenden, die sowohl Lithium als auch Vanadium enthält, wie LiV_3O_8 oder lithiumhaltiges Vanadiumpentoxidpulver.

[0025] Ein anderer Weg, eine Vanadiumquelle zur die Beschichtung zur Verfügung zu stellen, besteht im Ansäuern einer wässrigen Lösung, z. B. Natrium- oder Ammoniummetavanadat, um eine Vanadinsäurelösung zu erzeugen. Das Ansäuern kann bewerkstelligt werden, indem herkömmliche Verfahren verwendet werden, wie indem die Metavanadatlösung mit Ionenaustauscherharzen, wie Amberlit IR120 saures Ionenaustauscherharz (ein Polymergel mit Sulfonsäurefunktionalität, das kommerziell von Aldrich Chemical Co. aus Milwaukee, WI erhältlich ist) in Kontakt gebracht wird. Um die Gelierung zu verhindern, kann

die Vanadinsäurelösung mit z. B. Lithiumhydroxid oder Lithiumhydroxid-Monohydrat neutralisiert werden, um den pH auf über etwa vier zu erhöhen. Die resultierende Lösung ist im allgemeinen stabil und kann unbegrenzt gelagert oder ohne auszufallen oder zu gelieren zu einem Feststoff getrocknet werden. Er kann auch wieder aufgelöst werden, z. B. in Alkohol, um die Beschichtungslösung zu erzeugen.

[0026] Nach dem Auftragen der Beschichtungslösung auf das Substrat wird das beschichtete Substrat erhitzt, um die lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtung zu erzeugen. Das Erhitzen wird an der Luft durchgeführt, wobei eine Apparatur wie ein kastenförmiger Ofen verwendet wird; alternativ kann das Erhitzen unter einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre erfolgen. Die Erwärmungstemperatur wird so ausgewählt, dass sie hoch genug ist, um das Lösungsmittel auszutreiben und um die Umsetzung der Lithium- und Vanadiumquellen zum lithiumhaltigen Vanadiumoxid zu bewirken, jedoch unterhalb dem Punkt liegt, an dem die Beschichtung dunkel wird und/oder trüb wird, um eine Beschichtung mit optischer Qualität zu erzeugen. Im allgemeinen beträgt die Temperatur beim Erhitzen mindestens etwa 150°C , aber nicht mehr als etwa 350°C . Die Heizzeiten liegen typischerweise in der Größenordnung von etwa 10 bis 30 Minuten.

[0027] Die lithiumhaltigen Vanadiumoxidbeschichtungen sind vorzugsweise im wesentlichen amorph, wie durch Röntgenbeugungsmuster nachgewiesen, bei denen keine scharfen Beugungspeaks vorkommen, wie sie für kristalline Stoffe charakteristisch sind. Beschichtungen, die im wesentlichen amorph sind, zeigen vorteilhaftere Eigenschaften beim Einlagern und Abgeben von Lithium im Vergleich zu kristallinen Stoffen.

[0028] Die lithiumhaltigen Vanadiumoxidbeschichtungen sind dauerhaft in dem Sinne, dass sie im wesentlichen in Wasser unlöslich und widerstandsfähig gegenüber Kratzern sind, sowie von optischer Qualität. Letzteres wird durch eine visuelle Kontrolle ermittelt und ist im wesentlichen durch das Fehlen einer Trübung charakterisiert.

[0029] Die Beschichtungen können eine Vielzahl von Anfangsentladungsdichten aufweisen, wobei der spezielle Wert nach der Anwendung, für die die Beschichtung vorgesehen ist, ausgewählt wird. Zum Beispiel beeinflusst die Anfangsentladungsdichte im Falle von elektrochromen Vorrichtungen den Grad der Änderung bei der optischen Transmission beim Färben oder Entfärben. Im allgemeinen erfordern geeignete optische Veränderungen Anfangsentladungsdichten in der Größenordnung von mindestens etwa 3–4 mC an Lithiumionen pro Quadratcentimeter Beschichtungsfläche, wie es unter Verwendung einer Standard-Dreielektrodenzelle gemessen wird. Wenn gewünscht, kann der Lithiumionengehalt der Beschichtung weiter gesteigert werden, indem die Beschichtung elektrochemisch wie folgt geladen wird.

[0030] Das beschichtete Substrat wird in eine Elek-

trollytlösung eingetauscht, die ein in einem organischen Lösungsmittel gelöstes Lithiumelektrolytsalz enthält. Eine geeignete Lösung ist eine 0,1 m Lösung von Lithiumtrifluormethansulfonimid (erhältlich als HG-115 von 3M, St. Paul, MN) oder Lithiumtrifluormethansulfonat (erhältlich als FC-122 von 3M, St. Paul, MN) in Acetonitril oder Lithiumperchlorat in Propylencarbonat. Eine Platinhilfselektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode werden zusammen mit dem beschichteten Substrat (welches die Prüfelektrode bildet) in die Lösung eingetaucht. Jede Elektrode (einschließlich das beschichtete Substrat) ist an ein Potentiostatgerät (z. B. Model 100B, erhältlich von Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN oder Model 362, erhältlich von EG&G PARC, Princeton NJ) angeschlossen, das eine Vorspannung von $-1,0$ V an das beschichtete Substrat anlegt. Das Potentiostatgerät liefert Elektronen für die Beschichtung, während die Lithiumionen eingelagert werden. Ein Coulometer, das mit dem Potentiostatgerät in Serie geschaltet ist, wird als Zähler für den elektrischen Strom und zur Anzeige der Gesamtmenge an eingelagerten Lithiumionen verwendet.

[0031] Die lithiumhaltigen, vanadiumoxidbeschichteten Substrate mit optischer Qualität eignen sich insbesondere als Ionenspeicherkomponenten z. B. in elektrochromen Vorrichtungen. Für derartige Anwendungen enthalten die Substrate einen elektronischen Leiter, auf dem die Beschichtung aufgebracht ist. Das beschichtete Substrat ist mit einem anderen Substrat aneinandergesetzt, das einen elektronischen Leiter trägt und das darauf aufgebracht eine Schicht eines elektrochromen Oxids eines Metalls der Gruppe N, V, VI und/oder VIII, wie Wolframtrioxid, einschließt. Substrate, die eine elektrochrome Schicht tragen, sind bekannt und können nach den bekannten Verfahren gemäß dem Stand der Technik hergestellt werden.

[0032] Die beiden Substrate sind durch einen ionenleitenden Elektrolyt getrennt. Bei dem Elektrolyt handelt es sich vorzugsweise um einen polymeren Elektrolyt. Beispiele für geeignete Polymere schließen Polysiloxane und Siloxan-Copolymere (z. B. hochmolekulare Polysiloxane mit einem Molekulargewicht von mindestens 20.000), Polyalkylenoxide (z. B. Polyethylenoxid), Polyacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetal, Polyvinylacetat, das vernetzte Produkt von Thiol- und En-Monomeren und Poly-2-acrylamid-2-methylpropansulfonsäure („Poly-AMPS“) sowie Copolymere davon ein. Der Elektrolyt kann in situ erzeugt werden, indem eine polymerisierbare Vorverbindung in Form einer viskosen Flüssigkeit mit den zwei Substraten zusammengefügt wird und dann die Vorverbindung einer Bestrahlung durch Licht, z. B. Ultraviolettstrahlen, ausgesetzt wird, um den polymeren Elektrolyt zu erzeugen. Wenn gewünscht, können die Polymeren mit Lösungsmittel gequollen oder mit klebrigmachenden Stoffen kombiniert werden, um die Klebrigkeit des Polymeren zu erhöhen oder um die ionische Leitfähigkeit zu modifizieren.

[0033] Wenn gewünscht kann eine dünne (ca. 500

Angstrom) Barrierschicht zwischen dem Elektrolyt und dem Substrat mit der lithiumhaltigen Vanadiumoxidbeschichtung angeordnet werden, um den Elektrolyt von der lithiumhaltigen Vanadiumoxidbeschichtung zu isolieren und dadurch die Lebensdauer der Vorrichtung zu verlängern. Beispiele für geeignete Barrierschichten sind bekannt und schließen Wolframoxid, Nickeloxid, und Nioboxid ein.

[0034] Die Erfindung wird jetzt mit Hilfe der folgenden Beispiele weiter beschrieben werden.

Beispiel 1

[0035] Eine Vorratslösung, die 8 Gewichts% Natriummetavanadat in Wasser enthielt, wurde hergestellt, indem Natriummetavanadatpulver (kommerziell erhältlich von Fluka) unter Rühren in entionisiertes Wasser gegeben wurde, während auf etwa 50°C erwärmt wurde. Als nächstes wurden 2250 g der wässrigen Natriummetavanadatlösung angesäuert, indem sie durch 1800 ml Amberlit IR-120 Ionenaustauscherharz (Aldrich Chemical Co.) hindurchgeleitet wurden. Der pH der angesäuerten Lösung betrug weniger als zwei. Sofort nach dem Sauerstellen wurde eine wässrige Lithiumhydroxidlösung, die hergestellt wurde, indem unter Rühren bei Raumtemperatur 85,98 g Lithiumhydroxid-Monohydrat zu 605 g Wasser gegeben wurden, zu der angesäuerten Lösung in einer Menge hinzugefügt, die ausreichend war, den pH der angesäuerten Lösung auf etwa 5 anzuheben. Die resultierende, partiell neutralisierte Beschichtungslösung wog 3888 g. Die induktiv gekoppelte Plasmaemissionsspektroskopie (ICP) ergab ein Li : V-Verhältnis von 0,56 : 1,00.

Beispiel 2

[0036] Eine Lösung wurde gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 hergestellt, außer dass die resultierende Lösung ein Li : V-Verhältnis von 0,49 : 1,00 besaß, wie mittels ICP gemessen. 49,96 g dieser Lösung wurde mittels Rotationsvakuumverdampfung bei 40°C zu einem orangen Feststoff getrocknet. Der Feststoff wog 2,04 g. Der Feststoff wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit 25 g Methanol zusammengegeben. Innerhalb von 5 Minuten löste sich der Feststoff im Methanol und ergab eine klare orange Beschichtungslösung mit einem Feststoffgehalt von 5,5 Gewichts%. Die Lösung wurde dann dazu verwendet, ein Substrat wie folgt zu beschichten. Ein Glasstückchen (Dicke = 2,3 mm), das auf einer Seite einen transparenten, pyrolytischen fluorierten Zinnoxid Filmleiter mit einem Flächenwiderstand von 15 Ohm/Quadrat (Libbey-Owens-Ford, Toledo, OH) trug, wurde als Substrat verwendet. Das Substrat wurde durch Eintauchen mit der klaren orangen Lösung beschichtet, wobei eine Auszugsgeschwindigkeit von 20 cm/min verwendet wurde, um eine beschichtete Fläche zu erzeugen, die 10,7 cm maß. Das beschichtete Substrat wurde in einen kastenfö-

migen Ofen gelegt und 20 Minuten auf 190°C erhitzt. Nach der Hitzebehandlung ließ sich die Beschichtung beim Handhaben nicht leicht zerkratzen, löste sich nicht rasch in Wasser auf und war im wesentlichen frei von Trübungen.

[0037] Die Entladungseigenschaften des beschichteten Substrates wurden ermittelt, indem eine elektrochemische Prüfapparatur verwendet wurde, bestehend aus einem BAS CV-27. Spannungsmessgerät mit integriertem Coulometer und einer Drei-Elektrodenzelle, welche das beschichtete Substrat (das die Testelektrode bildete), eine Ag/AgCl-Referenzelektrode, eine Platinhilfselektrode und eine 0,1 m Lösung von Lithiumtrifluormethansulfonimid in Acetonitril als Elektrolyt enthielt. Die von der Zelle abgegebene Lithiummenge wurde gemessen, indem eine Spannung von +1,0 V angelegt wurde. Das beschichtete Substrat zeigte eine Anfangsentladungsdichte von 3,6 mC/cm².

Beispiel 3

[0038] Eine Beschichtungslösung wurde entsprechend dem Verfahren von Beispiel 2 hergestellt, außer dass 49,98 g der Lösung mittels Rotationsvakuumverdampfung bei 40°C getrocknet wurden, um 2,15 g eines orangen Feststoffs zu erhalten mit einem Li : V-Verhältnis von 0,49 : 1,00, wie mittels ICP gemessen. Der Feststoff wurde unter Rühren mit 25 g Ethanol zusammengegeben und bis zum Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 10 Minuten löste sich der Feststoff und ergab eine klare orange Beschichtungslösung mit einem Feststoffgehalt von 5,0 Gewichts%.

[0039] Die Lösung wurde verwendet, um ein Substrat gemäß dem Verfahren von Beispiel 2 zu beschichten. Das beschichtete Substrat zeigte eine Anfangsentladungsdichte von 6,1 mC/cm².

Beispiel 4

[0040] Eine wässrige Lösung wurde hergestellt, indem 1,75 g Lithiumhydroxid-Monohydrat in 40,81 g Wasser gelöst wurden. Anschließend wurden 7,50 g Vanadiumpentoxidpulver unter Rühren zugegeben. Das Li : V-Verhältnis wurde zu 0,51 : 1,00 berechnet. Das Gemisch wurde dann auf 80°C erwärmt. Innerhalb von 40 Minuten löste sich das Vanadiumpentoxidpulver, um eine Lösung mit einem pH von etwa 5 zu ergeben. Die wässrige Lösung wurde mittels Rotationsvakuumverdampfung bei 40°C getrocknet, um 11,93 g eines orangen Feststoffs zu ergeben. Der Feststoff wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit 51,95 g Methanol zusammengegeben. Innerhalb von Minuten löste sich der Feststoff im Methanol und ergab eine klare orange Beschichtungslösung mit einem Feststoffgehalt von 12,0 Gewichts%.

[0041] Die Lösung wurde verwendet, um ein Substrat gemäß dem Beschichtungsverfahren von Beispiel 2 zu beschichten, mit der Ausnahme, dass die Auszugsgeschwindigkeit bei der Tauchbeschichtung 12

cm/min betrug, wobei sich eine beschichtete Fläche von 9,5 cm² ergab. Das beschichtete Substrat zeigte eine Anfangsentladungsdichte von 4,7 mC/cm².

Beispiel 5

[0042] Eine Lösung wurde hergestellt, indem 1,73 g Lithiumhydroxid-Monohydrat in 54,80 g Methanol gelöst wurden. Die Lösung war leicht trüb. Anschließend wurden 7,50 g Vanadiumpentoxidpulver unter Rühren zugegeben. Das Li : V-Verhältnis wurde zu 0,50 : 1,00 berechnet. Das Gemisch wurde dann bis zum Rückfluss erhitzt. Nach etwa 3 Stunden bestand die Lösung aus einer leicht trüben, orangen Lösung. Nachdem sich eine Spur eines grünlichen Feststoffes abgesetzt hatte, bildete sich eine klare, orange, überstehende Beschichtungsflüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 12,0 Gewichts%.

[0043] Die Lösung wurde verwendet, um ein Substrat gemäß dem im Beispiel 4 beschriebenen Beschichtungsverfahren zu beschichten, mit der Ausnahme, dass die beschichtete Fläche 10,2 cm² maß. Das beschichtete Substrat zeigte eine Anfangsentladungsdichte von 7,2 mC/cm².

Beispiel 6

[0044] Eine Lösung wurde hergestellt, indem 0,86 g Lithiumhydroxid-Monohydrat in 54,80 g Ethanol gelöst wurden. Nach dem Rühren und Erwärmen auf 60°C löste sich das Hydroxid teilweise in dem Alkohol. Anschließend wurden 3,75 g Vanadiumpentoxidpulver unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nachdem sich eine Spur eines grünlichen Feststoffes abgesetzt hatte, bildete sich eine klare, orange, überstehende Beschichtungsflüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 7,0 Gewichts%. Das Li : V-Verhältnis wurde zu 0,50 : 1,00 berechnet.

[0045] Die Flüssigkeit wurde verwendet, um ein Substrat gemäß dem im Beispiel 2 beschriebenen Beschichtungsverfahren 2 zu beschichten, mit der Ausnahme, dass die beschichtete Fläche 9,7 cm² maß. Das beschichtete Substrat zeigte eine Anfangsentladungsdichte von 7,4 mC/cm².

Beispiel 7

[0046] Eine Lösung wurde hergestellt, indem 0,28 g Lithiumhydroxid in 27,50 g Methanol gelöst wurden. Die Lösung war leicht trüb. Anschließend wurden 2,10 g Vanadiumpentoxidpulver unter Rühren zugegeben. Das Li : V-Verhältnis wurde zu 0,51 : 1,00 berechnet. Das Gemisch wurde dann bis zum Rückfluss erhitzt. Nach etwa 5 Stunden bestand die Lösung aus einer leicht trüben, orangen Lösung. Nachdem sich eine Spur eines Feststoffes abgesetzt hatte, bildete sich eine klare, orange, überstehende Beschichtungsflüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 7 Gewichts%.

[0047] Die Flüssigkeit wurde verwendet, um ein Substrat gemäß dem im Beispiel 2 beschriebenen Beschichtungsverfahren zu beschichten, mit der Ausnahme, dass die Wärmebehandlung bei 250°C durchgeführt wurde und dass die beschichtete Fläche 10,7 cm² maß. Das beschichtete Substrat zeigte eine Anfangsentladungsdichte von 7,1 mC/cm².

Beispiel 8

[0048] Eine Beschichtungslösung wurde gemäß dem verfahren im Beispiel 3 hergestellt, außer dass das Li : V-Verhältnis zu 0,33 : 1,00 berechnet wurde. Weiterhin besaß die Beschichtungslösung einen Feststoffgehalt von 7 Gewichts%.

[0049] Die Lösung wurde verwendet, um ein Substrat gemäß dem Verfahren im Beispiel 2 zu beschichten, außer dass das beschichtete Substrat an der Luft 20 Minuten auf 175°C erhitzt wurde. Vom resultierenden beschichteten Substrat wurden die Röntgenbeugungswerte unter Verwendung eines Philips Vertikal-diffraktometers, das mit einer Philips APD 3100 Kupfer K α -Quelle ausgerüstet war, in der Standard $\Theta/2$ Scanning-Einstellung aufgezeichnet. Zum Vergleich wurden auch die Röntgenbeugungswerte vom fluorierten Zinnoxidsubstrat allein aufgenommen. Die Ergebnisse sind in der **Fig. 1** dargestellt. Die einzigen scharfen Beugungsspeaks in der Diffraktometerkurve des mit lithiumhaltigen Vanadiumoxid beschichteten Substrats werden dem mit fluoriertem Zinnoxid beschichteten Glassubstrat zugeordnet, wodurch bewiesen ist, dass die lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtung im wesentlichen amorph ist.

Beispiel 9

[0050] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer elektrochromen Vorrichtung. Ein Glassubstrat, das einen pyrolytischen, transparenten, fluorhaltigen Zinnoxidleiter trug, wie im Beispiel 2 beschrieben sowie eine lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtung wurde gemäß Beispiel 2 hergestellt, außer dass die Beschichtungslösung einen Feststoffgehalt von 10,6 Gewichtsprozent besaß. Ein identisches leitfähiges Glassubstrat wurde auf der leitfähigen Seite mit einer Wolframtrioxidbeschichtung, welche nach dem in EP-A 895 508 beschriebenen Sol-Gel-Verfahren, hergestellt wurde, beschichtet. Die Beschichtungslösung bestand aus einer auf Ethanol basierenden Polywolframatlösung mit einem Feststoffgehalt von 18 Gewichts%. Die Beschichtung wurde auf das Substrat mittels eines Eintauchbeschichtungsverfahrens aufgetragen, wobei eine Eintauchgeschwindigkeit von 20 cm/Minute verwendet wurde. Das beschichtete Substrat wurde dann in einem kastenförmigen Ofen in Luft bei 225°C 20 Minuten gebrannt, um die Wolframtrioxidbeschichtung zu erzeugen.

[0051] Das Substrat, das die lithiumhaltige Vanadiumoxidbeschichtung trug, und das wolframtrioxidtragende Substrat wurden zur Abtrennung der beiden

Substrate unter Verwendung einer polymerisierbaren, lithiumsalthaltigen polymeren elektrolytischen Vorverbindung zusammengefügt. Die elektrolytische Vorverbindung wurde hergestellt, indem 63,6 Gewichts% eines Methoxy(polyethylenoxid)methacrylat-Monomers (erhältlich von Shin Nakamura Chemical Co. aus Japan), 36,3 Gewichts% eines Lithiumsalzes (Lithiumperfluorbutansulfonat) und 0,1 Gewichts% eines (2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon-Initiators (erhältlich von Sartomer aus Exton, PA unter der Bezeichnung Esacure KB 1) zusammengegeben wurde. Nach dem Laminieren wurde die elektrolytische Vorverbindung durch Belichten mit ultravioletter Strahlung aus einer Ultraviolettlampe, die mit zwei 15 Watt Sylvania 350 Schwarzlichtglühbirnen ausgerüstet war, gehärtet, um einen polymeren Elektrolyt zu erzeugen. Die Lampe war etwa 3,5 Zoll von dem Laminat entfernt positioniert.

[0052] Die Vorrichtung wurde unter Verwendung eines Potentiostatgeräts mit (+) und (-) Gleichspannungssignalen von 2,5 V quer zu den zwei transparenten Elektroden betrieben, um die Vorrichtung reversibel zwischen den beiden Transmissionszuständen zu schalten. Die Vorrichtung tauschte 10 mC/cm² an Lithiumionen zwischen den zwei beschichteten Substraten aus.

[0053] Die optischen Eigenschaften der Vorrichtung wurden gemessen, indem ein integriertes Gerät zur Messung der optischen Dichte, das durch eine Quarz-Halogenlampe vom Typ 2604-A als Lichtquelle gekennzeichnet war, die mit einem Blaufilter (fotografischer Typus 80-A) ausgestattet war, welche die Temperatur annähernd auf Tageslicht korrigierte. Der Detektor bestand aus einer kristallinen Silizium-Fotodiode. Die Vorrichtung konnte reversibel zwischen mittleren integrierten optischen Transmissionswerten von 24% und 62% geschaltet werden.

[0054] Andere Ausführungsformen liegen innerhalb der folgenden Ansprüche.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Substraten, die mit lithiumhaltigem Vanadiumoxid beschichtet sind, umfassend:

- (a) Herstellen einer Lösung, welche (i) ein Lösungsmittel, (ii) eine lösliche Lithiumquelle und (iii) eine lösliche Vanadiumquelle umfasst, wobei das Verhältnis von Lithium zu Vanadium 0,33 : 1,00 bis 0,70 : 1,00 beträgt;
- (b) Aufbringen der Lösung auf ein Substrat, um ein beschichtetes Substrat zu bilden; und
- (c) Erwärmen des beschichteten Substrats, um eine Beschichtung mit optischer Qualität zu bilden, welche lithiumhaltiges Vanadiumoxid umfasst, wobei die Erwärmungstemperatur mindestens 150°C und nicht mehr als 350°C beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, welches weiterhin das Beladen der lithiumhaltigen Vanadiumo-

xid-Beschichtung mit zusätzlichen Lithiumionen umfasst.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel umfasst.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus Methanol, Ethanol und Kombinationen davon.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Herstellen der Lösung das Kombinieren von Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-Monohydrat oder einer Kombination davon, und Vanadiumpentoxid mit einem organischen Lösungsmittel umfasst.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Herstellen der Lösung das Kombinieren von Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-Monohydrat oder einer Kombination davon, und Vanadiumpentoxid in der Gegenwart von Wasser, um eine wässrige Lösung zu bilden, das Trocknen der wässrigen Lösung, um Wasser zu entfernen und ein Intermediat zu bilden, welches Lithium und Vanadium umfasst, und das Kombinieren des Intermediats mit einem organischen Lösungsmittel umfasst.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Herstellen der Lösung das Kombinieren von Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-Monohydrat oder einer Kombination davon, und Vanadinsäure in der Gegenwart von Wasser, um eine wässrige Lösung zu bilden, das Trocknen der wässrigen Lösung, um Wasser zu entfernen und ein Intermediat zu bilden, welches Lithium und Vanadium umfasst, und das Kombinieren des Intermediats mit einem organischen Lösungsmittel umfasst.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei die Vanadinsäure durch Ansäuern eines Metavanadatsalzes hergestellt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, welches das Tauchbeschichten des Substrats mit der Lösung umfasst, um das beschichtete Substrat zu bilden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, welches das Erwärmen des beschichteten Substrats auf eine Temperatur von mehr als oder ungefähr gleich 150°C umfasst.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, welches das Erwärmen des beschichteten Substrats auf eine Temperatur umfasst, die nicht höher als etwa 350°C ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, welches das Erwärmen des beschichteten Substrats auf eine Temperatur zwischen etwa 150°C und etwa 350°C umfasst.

13. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Substrat Glas umfasst.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Beschichtung mit optischer Qualität im wesentlichen amorphes lithiumhaltiges Vanadiumoxid umfasst.

15. Verfahren zur Herstellung einer Elektrochromievorrichtung, umfassend:

(a) Herstellen einer Lösung, welche (i) ein Lösungsmittel, (ii) eine lösliche Lithiumquelle und (iii) eine lösliche Vanadiumquelle umfasst, wobei das Verhältnis von Lithium zu Vanadium 0,33 : 1,00 bis 0,70 : 1,00 beträgt;

(b) Ausbringen der Lösung auf ein Substrat, um ein beschichtetes Substrat zu bilden, wobei das Substrat einen elektronischen Leiter umfasst, auf den die Lösung aufgebracht wird;

(c) Erwärmen des beschichteten Substrats, um eine Beschichtung mit optischer Qualität zu bilden, welche lithiumhaltiges Vanadiumoxid umfasst, wobei die Erwärmungstemperatur mindestens 150°C und nicht mehr als 350°C beträgt; und

(d) Kombinieren des Produkts von Schritt (c) mit (i) einem zweiten Substrat, welches einen elektronischen Leiter und ein elektrochromes Material, welches auf dem Leiter aufgetragen ist, umfasst, und (ii) einem Elektrolyten, um die Elektrochromievorrichtung zu bilden.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei das elektrochrome Material Wolframtrioxid umfasst.

17. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei der Elektrolyt feste Lithiumionen-leitende polymere Elektrolyte umfasst.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

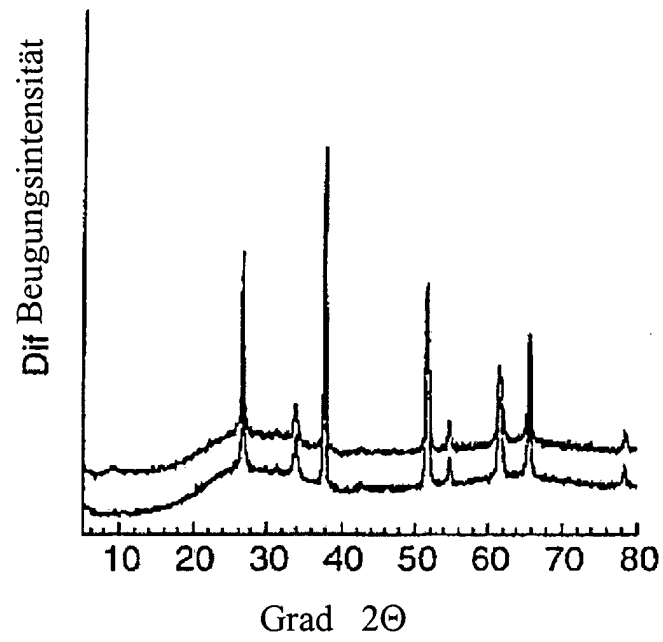


Fig. 1