



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 363 314**

⑫ Número de solicitud: 201130639

⑬ Int. Cl.:

G02F 1/15 (2006.01)

H01M 4/137 (2010.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **20.04.2011**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
29.07.2011

⑰ Solicitante/s:
Universidad Politécnica de Cartagena
Ed. "La Milagrosa"
Plaza Cronista Isidoro Valverde, s/n
30202 Cartagena, Murcia, ES

⑱ Inventor/es: **Padilla Martínez, Javier**

⑲ Agente: **Temño Cenicerros, Ignacio**

⑳ Título: **Dispositivo electrocrómico con electrodos descompensados en carga redox.**

㉑ Resumen:

Dispositivo electrocrómico con electrodos descompensados en carga redox.

El objeto de la invención es un dispositivo electrocrómico en cuya configuración los dos electrodos (2-4) tienen carga redox descompensada, y al menos uno de ellos es electrocrómico. El electrodo con más carga redox no cambia su estado de oxidación al hacer funcionar el dispositivo, y actúa de manera equivalente a una capa de almacenamiento de iones. El electrodo con menos carga redox completa su estado de oxidación con el menor potencial aplicado posible, y si el segundo electrodo es transparente en el rango de longitudes de onda en el que el primero es electrocrómico, esta configuración permite extraer el máximo contraste posible para los materiales utilizados.

La configuración presentada permite hacer funcionar el dispositivo electrocrómico con el mínimo potencial aplicado posible y permitiendo el máximo rendimiento en las propiedades ópticas, reduciendo el consumo energético del dispositivo.

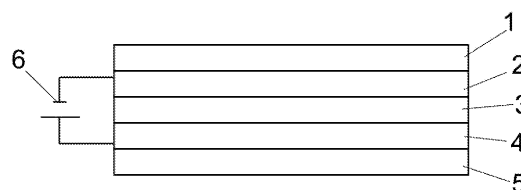


FIG. 1

ES 2 363 314 A1

DESCRIPCIÓN

Dispositivo electrocrómico con electrodos descompensados en carga redox.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un dispositivo electrocrómico en cuya configuración los dos electrodos tienen carga redox descompensada, y al menos uno de ellos es electrocrómico. El electrodo con más carga redox no cambia su estado de oxidación al hacer funcionar el dispositivo, y actúa de manera equivalente a una capa de almacenamiento de iones. El electrodo con menos carga redox completa su estado de oxidación con el menor potencial aplicado posible, y si el segundo electrodo es transparente en el rango de longitudes de onda en el que el primero es electrocrómico, esta configuración permite extraer el máximo contraste posible para los materiales utilizados.

La configuración presentada permite hacer funcionar el dispositivo electrocrómico con el mínimo potencial aplicado posible y permitiendo el máximo rendimiento en las propiedades ópticas, reduciendo el consumo energético del dispositivo.

La invención se sitúa pues en el ámbito de la tecnología de dispositivos electrocrómicos, dispositivos electroquímicos capaces de modular sus propiedades ópticas de absorción, transmisión o reflexión, por medio de la aplicación de un voltaje eléctrico, lo que permite diseñar aplicaciones como dispositivos de transmisión variable o generación de imágenes, tanto estáticas como dinámicas, cuando las propiedades ópticas varían en el rango visible, o filtros y atenuadores ópticos, entre otros usos, cuando el rango se encuentra fuera del visible.

25 **Antecedentes de la invención**

Un dispositivo electrocrómico es una celda electroquímica, compuesta de dos materiales conductores electrónicos (electrodos) que sufren procesos de oxidación o reducción (procesos redox) y un medio conductor iónico entre ellos. Para que cualquier proceso de oxidación o reducción se produzca en uno de los electrodos debe ser compensado con la reacción complementaria en el otro electrodo. De esta manera, para que un dispositivo en el cuál uno de los electrodos es electrocrómico funcione, es necesario contar con un segundo material que pueda sufrir las reacciones complementarias necesarias en cada momento. Cuando uno de los materiales se oxida, el otro debe reducirse, y viceversa.

Para conseguir este efecto, son posibles distintas configuraciones; probablemente la más generalizada consiste en la utilización simultánea de dos materiales con propiedades ópticas complementarias, habitualmente denotada configuración dual, tal y como se describe en las patentes WO03046106 y US2003174377. En este sentido, los dos materiales presentan semejantes cambios de color, pero ante reacciones redox opuestas. De esta manera cuando cada uno de ellos es utilizado como uno de los electrodos de un dispositivo, su respuesta óptica se suma. Los beneficios esperados de esta configuración son fundamentalmente dos: estabilidad en el dispositivo pues los procesos redox están compensados, y aumento de contraste óptico en el dispositivo al sumar la respuesta de ambos materiales simultáneamente. El contraste óptico se define como la diferencia de transmitancia entre dos estados de color, expresada habitualmente en tanto por ciento.

Para conseguir optimizar estos dispositivos y obtener el máximo contraste posible, hay que tener en cuenta que películas de un mismo material pueden presentar diferentes niveles de contraste dependiendo de su espesor, su carga redox (definida como la carga necesaria para completar el cambio de color), las condiciones de síntesis, etc. Se han desarrollado métodos para obtener y cuantificar el máximo contraste de un material individualmente, como por ejemplo en las siguientes publicaciones:

- 50 - J. Y. Lim, H. C. Ko, and H. Lee, "Systematic prediction of maximum electrochromic contrast of an electrochromic material" *Synth. Met.* **155**(3), 595 (2005).
- J. Padilla, V. Seshadri, G. A. Sotzing, and T. F. Otero, "Maximum contrast from an electrochromic material" *Electrochem. Commun.* **9**, 1931 (2007).

Cuando éste método se amplía a sistemas duales, de entre todas las combinaciones posibles para dos materiales dados se desprende que ninguna de ellas puede superar el valor de máximo contraste obtenido previamente para uno de los materiales individualmente, tal y como se puede observar en las siguientes publicaciones:

- 60 - J. Padilla, "A theoretical investigation on the contrast limitations of dual electrochromic systems" *Thin Solid Films* **517**(18), 5580 (2009).
- J. Padilla and T. F. Otero, "Contrast limitations of dual electrochromic systems" *Electrochem. Commun.* **10**(1), 1 (2008).

Ante esta limitación óptica de los sistemas duales, la alternativa consiste en mantener la capacidad redox del material complementario, para que el dispositivo pueda seguir funcionando correctamente, pero eliminar su contribución óptica. Con esta idea, se han fabricado distintos dispositivos que usan materiales transparentes como contraelectrodos, como los mostrados en los siguientes documentos:

- S. V. **Vasilyeva**, *et al.*, "Color Purity in Polymer Electrochromic Window Devices on Indium-Tin Oxide and Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes" *ACS App. Mater. Inter.* **1**(10), 2288 (2009).
- G. A. **Sotzing** and [Anón], Patent No. US2004010115-A1; US7071289-B2.
- I. **Schwendeman**, *et al.*, "Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices", *Chem. Mater.* **14**(7), 3118 (2002).

Estos dispositivos usan materiales transparentes como electrodos siempre bajo la premisa de que los dos materiales presenten carga redox compensada. Hay que destacar que la síntesis de estos materiales requiere de un esfuerzo de investigación considerable.

Los procesos de oxidación y reducción de los materiales electrocrómicos se producen a lo largo de una ventana de potencial. Normalmente los procesos de oxidación y reducción se completan con una diferencia de potencial del orden de 1-2 V, diferencia de potencial necesaria por tanto para ciclar un material electrocrómico. Para cada material esta ventana se sitúa en diferentes valores respecto a una escala de potencial fijada por un electrodo de referencia. Para completar los procesos de oxidación y reducción de los dos materiales que componen un dispositivo electrocrómico (o cualquier otro dispositivo electroquímico) es necesario alcanzar los distintos estados de oxidación de cada material, lo que conlleva que la diferencia de potencial aplicada para hacer funcionar el dispositivo aumente hasta el orden de 2 a 5 V. Este aumento se traduce en un mayor consumo energético que convendría reducir para hacer más competitiva esta tecnología.

Por tanto hay dos problemas técnicos a los cuáles la presente invención propone solución:

- 1- Obtención del máximo contraste posible para un dispositivo electrocrómico que contiene dos materiales dados.
- 2- Funcionamiento del dispositivo con la menor diferencia de potencial posible manteniendo el máximo contraste.

Descripción de la invención

El dispositivo que la invención propone resuelve de forma plenamente satisfactoria la problemática anteriormente expuesta.

Para ello, y de forma más concreta, el dispositivo de la invención prevé que los dos electrodos tengan una carga redox descompensada, siendo al menos uno de ellos electrocrómico.

El electrodo con más carga redox no cambia su estado de oxidación al hacer funcionar el dispositivo, y actúa de manera equivalente a una capa de almacenamiento de iones. El electrodo con menos carga redox completa su estado de oxidación con el menor potencial aplicado posible, y si el segundo electrodo es transparente en el rango de longitudes de onda en el que el primero es electrocrómico, esta configuración permite extraer el máximo contraste posible para los materiales utilizados.

La configuración presentada permite hacer funcionar el dispositivo electrocrómico con el mínimo potencial aplicado posible y permitiendo el máximo rendimiento en las propiedades ópticas, reduciendo el consumo energético del dispositivo.

De forma más concreta, el dispositivo está compuesto por un primer material electrocrómico (electrodo de trabajo ó WE), un segundo material que puede ser electrocrómico o no y que es susceptible de ser oxidado o reducido (contraelectrodo ó CE), un medio conductor iónico entre ellos y en contacto con los dos materiales, y dos sustratos sobre los que se depositan el primer y segundo material, respectivamente. Al menos uno de estos sustratos es transparente, para permitir visualizar el cambio de color, y permite el paso de corriente eléctrica. El segundo electrodo debe tener las mismas características eléctricas, pero puede ser transparente o no, es decir puede ser transparente, parcialmente transparente, translúcido, opaco, etc., según sea la aplicación buscada en el dispositivo.

En la configuración que se presenta, la carga redox (el número de procesos de oxidación y reducción que puede sufrir cada material) está fuertemente descompensada, de tal manera que el contraelectrodo posee mucha más carga que el electrodo de trabajo.

La carga redox de cada material es aquella necesaria para producir la oxidación o reducción del material, y que en el caso de que el material sea electrocrómico, está asociada a cambios de color.

ES 2 363 314 A1

Así pues, y a partir de esta estructuración, el principio de funcionamiento es como sigue:

La oxidación o reducción de un material electrocrómico comprende necesariamente dos aspectos: que el material se encuentre a un potencial necesario para que esto ocurra, y la extracción o recuperación de carga por el material. Para poder consumir o generar toda la carga redox disponible en una película de material electrocrómico, necesitamos recorrer un determinado potencial. Inversamente, la aparición de una corriente eléctrica se producirá cuando el material recorra esa ventana de potencial.

Una vez definida la carga total redox que una película es capaz de generar o almacenar, y la ventana de potencial necesaria para ello, para consumir o generar sólo una pequeña parte de esa carga no será necesario recorrer toda la ventana de potencial. Es decir, cuanto menor sea el porcentaje de carga redox consumido o generado respecto al total posible para esa película, menor será la diferencia de potencial necesaria para conseguirla. Inversamente, una pequeña corriente comparada con la que el material es capaz de generar, representará asimismo una pequeña variación en el potencial redox (estado de oxidación) del material.

Si en un dispositivo electrocrómico la carga redox del electrodo de trabajo es muy pequeña comparada con la carga redox del contraelectrodo, se puede oxidar o reducir completamente al primero haciendo pasar una carga que es apenas relevante para el contraelectrodo, de tal manera que éste último es capaz de aceptar o generar esa carga sin variar apreciablemente su estado de oxidación, es decir, a un potencial prácticamente constante.

En esta configuración, por tanto, se consigue oxidar o reducir completamente el electrodo de trabajo, y con esto obtener el 100% de su modulación óptica, manteniendo el contraelectrodo en un estado de oxidación fijo, es decir, sin presentar ningún cambio óptico.

De esta manera se consigue solucionar el problema planteado, conservando el balance electroquímico (las reacciones redox ocurren en ambos electrodos) y anulando la contribución óptica del contraelectrodo.

Desde el punto de vista electroquímico, el potencial necesario para operar el dispositivo se reduce al estrictamente necesario para ciclar al electrodo de trabajo, consiguiéndose una reducción importante (aproximadamente el 50%, dependiendo de los materiales utilizados).

Desde el punto de vista óptico, se consigue el 100% de la modulación en el electrodo de trabajo. Si la película correspondiente es aquella que presenta el máximo contraste para un material dado, se puede obtener ese contraste. Para mantenerlo, el requerimiento necesario es que el contraelectrodo sea transparente en las longitudes de onda en las que el electrodo de trabajo es electrocrómico.

En la configuración propuesta, por tanto, el contraelectrodo se puede considerar pasivo en términos ópticos; desde el punto de vista electroquímico, su estado de oxidación se mantiene constante durante el funcionamiento del dispositivo.

La transparencia y el contraste final de cualquier dispositivo se ve reducido, respecto al que presenta el material electrocrómico, como es conocido por cualquier experto en la materia, por la inclusión de capas pasivas no perfectamente transparentes, como pueden ser los substratos conductores eléctricos (actualmente transparentes en un 80-90% únicamente). En esta configuración, el uso de materiales no perfectamente transparentes como contraelectrodos contribuye de modo semejante, representando una reducción adicional de la transparencia y del contraste final del dispositivo. Los valores límites aceptables de transparencia y contraste serán determinados en función de la aplicación buscada.

Esta configuración permite la utilización de cualquier material activo electroquímicamente como contraelectrodo, con la única condición de que la carga redox esté fuertemente descompensada respecto a la del electrodo de trabajo.

La diferencia de potencial necesaria para hacer funcionar el dispositivo será la misma en cualquier caso, la estrictamente necesaria para ciclar el electrodo de trabajo, con la única diferencia de que los potenciales límite tomarán distintos valores en una escala cuya referencia sea el estado de oxidación del contraelectrodo.

Una de las posibilidades que permite esta configuración es la de usar el mismo material como electrodo de trabajo y contraelectrodo, con la única condición de que este material pueda ser transparente en alguno de sus estados de oxidación, simplificando por tanto el proceso de construcción del dispositivo.

Asimismo, el hecho de que el contraelectrodo no cambie su estado de oxidación durante la vida útil del dispositivo implica un mayor tiempo de vida de este material, y abre opciones a la reutilización del contraelectrodo en sucesivos dispositivos, redundando en un ahorro en la construcción industrial de estos dispositivos.

Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un único juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha

representado de forma esquemática, un dispositivo electrocrómico realizado de acuerdo con el objeto de la presente invención.

Referencias:

- 1: Primer sustrato conductor electrónico
- 2: Electrodo de trabajo
- 3: Medio conductor iónico
- 4: Contraelectrodo
- 5: Segundo sustrato conductor electrónico
- 6: Fuente de alimentación

Realización preferente de la invención

A la vista de la figura reseñada, puede observarse como el dispositivo electrocrómico de la invención está constituido mediante un apilamiento de varias capas: un primer sustrato conductor electrónico (1) que es transparente, un electrodo de trabajo (2) que es un material electrocrómico, un medio conductor iónico (3), un contraelectrodo (4) que podrá ser de un material electrocrómico o de otro tipo de material y un segundo sustrato conductor electrónico (5) que podrá ser transparente o no serlo, estando el electrodo de trabajo (2) y el contraelectrodo (4) conectados a una fuente de alimentación (6) con un potencial eléctrico aplicado concreto, todo ello de tal forma que la carga redox del contraelectrodo (4) y del electrodo de trabajo (2) están fuertemente descompensadas, siendo la del primero mayor que la del segundo, y funcionando el primero como una capa óptica pasiva.

Como ejemplo de un modo de realización de la invención, se utiliza el mismo monómero comercial, 3,4-propilendioxitiofeno (PRODOT), para generar las películas utilizadas para electrodo de trabajo (2) y para el contraelectrodo (4).

En el proceso de fabricación del dispositivo se obtienen diferentes películas mediante electropolimerización a potencial constante sobre electrodos de ITO (resistividad 4-8 ohmios/cuadrado) sobre el primer sustrato conductor electrónico (1), que es transparente. En el ejemplo concreto seleccionado, las condiciones de polimerización son las siguientes: se producen en una celda electroquímica cuyo electrodo de referencia (para la polimerización se utiliza un electrodo de referencia además de un electrodo de trabajo y un contraelectrodo) es Ag/AgCl (3 M KCl), en una disolución 0.1 M LiCLO₄, 5 mM PRODOT en acetonitrilo, siendo el electrodo de trabajo una lámina de ITO sobre el primer sustrato conductor electrónico (1) de vidrio y sobre el segundo sustrato conductor electrónico (5) de vidrio, de dimensiones 7 x 35 x 0.7 mm, y el contraelectrodo (4) acero AISI 304 de dimensiones mayores. El potencial de polimerización se mantiene a 1.4 V vs RE durante un determinado tiempo.

En estas condiciones de polimerización, las películas con mayor contraste se producen en torno a los 30 segundos (contrastes en torno a 50% a 566 nm).

No obstante, el proceso de fabricación es igualmente válido materializándose el primer sustrato conductor electrónico (1) y el segundo sustrato conductor electrónico (5) en polietilentereftalato (PET), sobre el cuál se ha depositado una capa de material conductor electrónico del tipo óxido de indio y estaño (ITO), óxido de zinc, óxido de flúor y estaño (FTO) ó PEDOT-PSS.

Para el ejemplo que se expone se obtuvo una película con un contraste de 51.6% a 566 nm y densidad de carga redox de 1.86 mC/cm², datos obtenidos mediante la adquisición de espectros de transmisión y por integración de voltagramas realizados entre -0.6 y 0.5 V vs. RE hilo de plata (calibrado a -0.08 V respecto el RE Ag/AgCl), respectivamente. La diferencia de potencial necesaria para ciclar el material es por tanto de 1.1 V.

Para obtener un contraelectrodo (4) transparente, se depositó una película más fina, con un tiempo de polimerización de tan sólo 3 s, resultando en una película de 0.32 mC/cm².

Así pues, la capa de material electrocrómico del electrodo de trabajo (2) se deposita por electropolimerización sobre el primer sustrato conductor electrónico (1) que es transparente, mientras que la capa del contraelectrodo (4), que puede ser de material electrocrómico o no, está depositada por electropolimerización sobre el segundo sustrato conductor electrónico (5) que puede ser transparente o no serlo.

Para conseguir que las cargas totales estén fuertemente descompensadas, manteniendo las mismas características optoelectroquímicas de ambos electrodos, se reduce la superficie del electrodo de trabajo (2) hasta 0.35 cm², y se aumenta la del contraelectrodo (4) hasta 60.3 cm². En estas condiciones el ratio de carga entre los dos electrodos es de 29.3 (valor de la carga del contraelectrodo respecto a la del electrodo de trabajo).

ES 2 363 314 A1

Con los dos electrodos en estas condiciones se forma un dispositivo electrocrómico. El medio conductor iónico (3) utilizado es el mismo en el que se realiza la polimerización pero sin monómero, si bien puede ser indistintamente de tipo líquido como de tipo gel, pudiendo incluir disoluciones que están formadas por disolventes orgánicos o inorgánicos con una sal disuelta, o bien disoluciones que están formadas por disolventes de tipo polimérico con una sal disuelta. Los disolventes orgánicos podrán materializarse en acetonitrilo o carbonato de propileno, y los inorgánicos en agua, mientras que los disolventes de tipo polimérico se materializan en óxido de polietileno, polimetilmetacrilato, polietilenglicol etiléter metacrilato, o polietilenglicol diacrilato.

Por su parte, los disolventes de tipo polimérico contienen un fotoiniciador del tipo 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona, así como cuentas de vidrio de diámetro 50-100 micras, en funciones de elementos separadores de los dos electrodos así como elemento preventivo contra cortocircuitos.

Por su parte, la sal disuelta se materializa en cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de litio, perclorato de sodio, perclorato de litio, tetrafluoroborato de sodio, tetrafluoroborato de litio, hexafluorofosfato de sodio, hexafluorofosfato de litio o trifluorometanosulfonato de litio.

Para realizar medidas adicionales del funcionamiento individual de cada electrodo (esto se hace cuando se utiliza un medio líquido), se incluye un pseudo-electrodo de referencia consistente en un electrodo de plata.

Una vez formado el dispositivo se mide el potencial de oxidación inicial del contraelectrodo (4) y del electrodo de trabajo (2) respecto al hilo de plata (en el ejemplo descrito fue de -0.24 V y de 0.03 V respectivamente).

Según estas medidas se aplica el potencial necesario para hacer llegar al electrodo de trabajo (2) hasta 0.5 y -0.6 V. En el ejemplo descrito, los potenciales aplicados fueron desde 0.85 a -0.35 V (potencial del WE respecto al CE). Mediante el seguimiento simultáneo del potencial de oxidación del WE y del CE, se comprueba que el primero sufre una variación en su potencial de oxidación de 1.12 V (entre de 0.55 y -0.57 V) del total de 1.2 V aplicado al dispositivo, completando de esta manera toda su carga redox y modulación óptica, mientras que el contraelectrodo apenas varía su estado de oxidación (0.08 V en total) ni sus propiedades ópticas.

En estas condiciones, el contraste obtenido fue 50.2% lo cuál representa un 97.2 por ciento del total del contraste que esa película ofrecía individualmente.

En esta configuración, mediante el aumento de ratio de carga entre WE y CE y la preservación de la transparencia del CE por medio del aumento de superficie de electrodo, se consigue hacer funcionar el dispositivo con el menor potencial posible y manteniendo intactas las propiedades electrocrómicas del WE.

Por último, cabe destacar el hecho de que, en el caso de utilizar un medio iónico polimérico, es posible realizar la unión de los dos electrodos se realiza mediante fotocurado del medio conductor iónico bajo luz ultravioleta de 365 nm.

El ejemplo descrito no es en modo alguno limitativo, siendo válidas todas las configuraciones en las que la carga de los electrodos esté fuertemente descompensada.

En este sentido, podemos diferenciar dos grupos en función de la aplicación electrocrómica que se desee:

Para aplicaciones de transmisión variable, sería válida cualquier configuración que permita que la carga redox del contraelectrodo (4) sea mucho mayor que la del electrodo de trabajo (2), manteniendo la transparencia del contraelectrodo para no disminuir el contraste final del dispositivo.

Como electrodo de trabajo (2), cualquier material electrocrómico puede ser utilizado, preferentemente polímeros conductores de la familia del pirrol, tiofeno o anilina.

Como contraelectrodo (4), se presentan varias opciones:

Desde el punto de vista óptico:

- Se pueden utilizar materiales transparentes en el rango visible: poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidinilo-4-yl metacrilato) (PTMA), poli(3,4-alquilendioxi-pirroles) N sustituidos, politieno[3,4-b]tiofeno, CeO_2 , entre otros.
- Materiales para los que se ha descrito algún estado de oxidación suficientemente transparente en el rango visible (poli(3,4-alquilendioxitiofenos) como PEDOT, PRODOT, etc.)
- Materiales para los que aún absorbiendo en el rango visible, puede conseguirse una película suficientemente delgada como para ser suficientemente transparente, según unos criterios previamente fijados (Polianilina, Pirrol, etc.).

Para cualquiera de estas opciones, obtener una película de alta carga redox implica utilizar bastante material y esto, el que la capa sea muy gruesa y así perder transparencia. Para evitar eso, puede recurrirse a la nanoestructuración del

electrodo, utilizando, por ejemplo, sustratos nanoestructurados sobre los que depositar películas, de tal manera que una capa delgada (transparente) se deposita sobre una gran superficie activa, incrementando la carga redox final. Como sustratos nanoestructurados transparentes pueden utilizarse ITO, ZnO o TiO₂ entre otros.

5 Asimismo, pueden utilizarse electrodos nanoestructurados para aumentar la eficiencia de coloración en el electrodo de trabajo, disminuir la carga necesaria para conseguir un valor de contraste, y por tanto reducir el ratio final de carga a conseguir con el contraelectrodo. Esto significa que películas más delgadas pueden ser utilizadas como contraelectrodos, simplificando el problema técnico de conseguir electrodos transparentes.

10 Por su parte, para aplicaciones reflectivas, el contraelectrodo no necesita ser transparente, por lo que no hay limitación en cuanto a grosor de la película utilizada. Todas las opciones descritas para aplicaciones de transmisión variable son válidas, añadiendo a estas cualquier material electroquímicamente activo, y que presente las propiedades ópticas deseadas (color blanco intenso para papel electrónico, otro color en el rango visible para filtros de color, propiedades metálicas para filtros IR, etc.)

15 El dispositivo electrocrómico de la presente solicitud puede obtenerse utilizando distintos medios ya conocidos del estado de la técnica. Esta es una de las ventajas de la presente invención. Así pues, el dispositivo electrocrómico de la presente solicitud puede obtenerse por ejemplo siguiendo el procedimiento detallado a continuación.

- 20 - Deposición de una capa de material electrocrómico sobre el primer sustrato conductor electrónico, que es transparente.
- Deposición de una capa de material sobre el segundo sustrato conductor electrónico, que puede ser transparente o no serlo, siendo el material de esta capa electrocrómico o de otro tipo.
- 25 - Unión de los dos sustratos aplicando una capa de gel polimérico que por curado con radiación ultravioleta se solidifica y actúa como unión entre las dos capas de material depositadas.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispositivo electrocrómico, que estando especialmente concebido para variar su espectro de absorción, y con él su color en longitudes de onda fuera o dentro del rango visible, en función de un potencial eléctrico aplicado a sus electrodos, se **caracteriza** por que está compuesto por un apilamiento de varias capas: un primer sustrato conductor electrónico (1) que es transparente, electrodo de trabajo (2) que es un material electrocrómico, un medio conductor iónico (3), un contraelectrodo (4) que puede ser un material electrocrómico u otro tipo de material y un segundo sustrato conductor electrónico (5) que puede ser transparente o no, con la particularidad de que la carga redox del contraelectrodo y del electrodo de trabajo están fuertemente descompensadas tal que durante el funcionamiento del dispositivo el contraelectrodo (4) mantiene su estado de oxidación y su espectro óptico, siendo la carga redox del contraelectrodo (4) mayor que la del electrodo de trabajo (2) y funcionando el contraelectrodo (4) como una capa óptica pasiva.
- 15 2. Dispositivo electrocrómico, según reivindicación 1ª, **caracterizado** por que el medio conductor iónico (3) es de tipo líquido, incluyendo disoluciones que están formadas por disolventes orgánicos o inorgánicos con una sal disuelta.
3. Dispositivo electrocrómico, según reivindicación 1ª, **caracterizado** por que el medio conductor iónico (3) es de tipo gel, incluyendo diferentes disoluciones que están formadas por disolventes de tipo polimérico con una sal disuelta.
- 20 4. Dispositivo electrocrómico, según reivindicación 2ª, **caracterizado** por que los disolventes orgánicos se materializan en acetonitrilo o carbonato de propileno, y los inorgánicos en agua.
5. Dispositivo electrocrómico, según reivindicación 3ª, **caracterizado** por que los disolventes de tipo polimérico se materializan en óxido de polietileno, polimetilmetacrilato, polietilenglicol etileter metacrilato, o polietilenglicol diacrilato.
- 25 6. Dispositivo electrocrómico, según reivindicación 3ª, **caracterizado** por que los disolventes de tipo polimérico contienen un fotoiniciador del tipo 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona.
- 30 7. Dispositivo electrocrómico, según reivindicación 3ª, **caracterizado** por que los disolventes de tipo polimérico contienen cuentas de vidrio de diámetro 50-100 micras, en funciones de elementos separadores de los dos electrodos (el electrodo de trabajo (2) y el contraelectrodo (4)) así como elemento preventivo contra cortocircuitos.
- 35 8. Dispositivo electrocrómico, según reivindicaciones 2ª y 3ª, **caracterizado** por que la sal disuelta se materializa en cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de litio, perclorato de sodio, perclorato de litio, tetrafluoroborato de sodio, tetrafluoroborato de litio, hexafluorofosfato de sodio, hexafluorofosfato de litio o trifluorometanosulfonato de litio.
- 40 9. Dispositivo electrocrómico según reivindicación 1ª, **caracterizado** por que el primer sustrato conductor electrónico (1) y el segundo sustrato conductor electrónico (5) son de vidrio o de polietilentereftalato (PET), sobre el cuál se ha depositado una capa de material conductor electrónico del tipo óxido de indio y estaño (ITO), óxido de zinc, óxido de flúor y estaño (FTO) ó PEDOT-PSS.
- 45 10. Dispositivo electrocrómico según reivindicación 1ª, **caracterizado** por que el electrodo de trabajo (2) es obtenido a partir de la polimerización de monómeros de la familia de los pirroles, tiofenos y polianilinas sobre el primer sustrato conductor electrónico (1), que es transparente.
11. Dispositivo electrocrómico según reivindicación 10ª, **caracterizado** por que el electrodo de trabajo (2), que es una capa de material electrocrómico, está depositado por spincoating sobre el sustrato conductor electrónico (1), que es transparente.
- 50 12. Dispositivo electrocrómico según reivindicación 1ª, **caracterizado** por que el contraelectrodo (4), que es una capa de material que puede ser electrocrómico o de otro tipo de material, está depositado por electropolimerización sobre el segundo sustrato conductor electrónico (5), que puede ser transparente o de otro tipo.
- 55 13. Dispositivo electrocrómico según reivindicación 1ª, **caracterizado** por que la capa de material del contraelectrodo (4), que puede ser de material electrocrómico o de otro tipo de material, está depositada por spincoating sobre el segundo sustrato conductor electrónico (5), que puede ser transparente o de otro tipo.
- 60 14. Dispositivo electrocrómico según reivindicación 1ª, **caracterizado** por que el medio conductor iónico (3) es una disolución formada por disolventes de tipo polimérico y el electrodo de trabajo (2) y el contraelectrodo (4) se unen por fotocurado del medio de conductor iónico (3).



FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130639

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.04.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G02F1/15** (2006.01)
H01M4/137 (2010.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	VASILYEVA, S.V., et al., Material strategies for black-to-transmissive window-type polymer electrochromic devices, ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, Vol.3, págs.1022-1032, disponible en línea el 11-03-2011, DOI:10.1021/am101148s. Resumen y apartado "3.2.Dual polymer black-to-transmissive ECDs".	1-14
A	VASILYEVA, S.V., et al., Color purity in polymer electrochromic window devices on indium-tin oxide and single-walled carbon nanotube electrodes, ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, Vol.1, págs.352-392. Resumen.	1-14
A	MONTAZAMI, R., et al., High contrast asymmetric solid state electrochromic devices based on layer-by-layer deposition of polyaniline and poly(aniline sulfonic acid), Electrochimica Acta, 2010, Vol.56, págs.990-994. Resumen.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
14.07.2011

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G02F, H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.07.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	VASILYEVA, S.V., et al., Material strategies for black-to-transmissive window-type polymer electrochromic devices, ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, Vol.3, págs.1022-1032, disponible en línea el 11-03-2011, DOI:10.1021/am101148s. Resumen.	
D02	VASILYEVA, S.V., et al., Color purity in polymer electrochromic window devices on indium-tin oxide and single-walled carbon nanotube electrodes, ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, Vol.1, págs.352-392. Resumen.	
D03	MONTAZAMI, R., et al., High contrast asymmetric solid state electrochromic devices based on layer-by-layer deposition of polyaniline and poly(aniline sulfonic acid), Electrochimica Acta, 2010, Vol.56, págs.990-994. Resumen.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un dispositivo electrocrómico.

Los documentos D01 y D02 divulgan un dispositivo electrocrómico formado por un polímero electrocrómico, que actúa como electrodo de trabajo, y un polímero electroactivo, que no cambia de color, que actúa como contraelectrodo para compensar la carga (resumen). Ambos electrodos tienen las cargas compensadas (véase en D01: apartado 3.2). En el segundo caso es necesario un potencial mayor de 2 V para hacer funcionar el dispositivo.

El documento D03 divulga un dispositivo electrocrómico de estado sólido asimétrico de alto contraste basado en la deposición capa a capa de dos polímeros duales en el electrodo de trabajo (resumen).

Ninguno de los documentos citados divulga un dispositivo electrocrómico compuesto por un apilamiento de capas, a saber: un primer sustrato conductor electrónico, transparente; un electrodo de trabajo, que es un material electrocrómico; un medio conductor iónico; un contraelectrodo y un segundo sustrato conductor electrónico en el que la carga redox del contraelectrodo y del electrodo de trabajo están descompensadas y siendo la carga redox del contraelectrodo mayor que la del electrodo de trabajo. Tampoco es obvio para el experto en la materia llegar a este dispositivo electrocrómico a partir de la información divulgada en el estado de la técnica. Por lo tanto, el objeto de la invención, recogido en las reivindicaciones 1 a 14 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).