



Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪

633 935 G

⑳ Gesuchsnummer: 3371/79

㉔ Anmeldungsdatum: 10.04.1979

③① Priorität(en): 16.05.1978 SU 2609551

④② Gesuch bekanntgemacht: 14.01.1983

④④ Auslegeschrift veröffentlicht: 14.01.1983

㉑ Patentbewerber:
Andrei Vladimirovich Samokhin, Moskau (SU)
Boris Grigorievich Bekker, Moskau (SU)
Alexandr Nikolaevich Davydov, Moskau (SU)

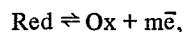
㉒ Erfinder:
Andrei Vladimirovich Samokhin, Moskau (SU)
Boris Grigorievich Bekker, Moskau (SU)
Alexandr Nikolaevich Davydov, Moskau (SU)

㉔ Vertreter:
Patentanwälte W.F. Schaad, V. Balass, E.E. Sandmeier, Zürich

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Elektrochrom-Anzeigegerät.**

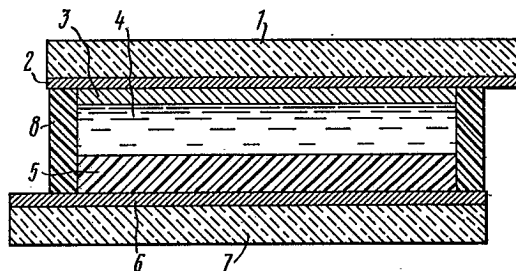
⑤⑦ Das Elektrochrom-Anzeigegerät weist eine Mehrschichtstruktur mit einem optisch transparenten ersten Substrat, einer optisch transparenten ersten Elektrode (2), einer Schicht (3) eines festen anorganischen Elektrochromstoffes und einer Elektrolytschicht (4) auf, die aufeinanderfolgend angeordnet sind. Zwischen der Elektrolytschicht (4) und einer zweiten Elektrode (6) ist eine Polymerschicht (5) in Form des Films eines Oxydations-Reduktions-Polymers oder eines füllstoffhaltigen Polymerfilms oder einer solchen Paste angeordnet. Sie enthält eine oxidierte (Ox) und eine reduzierte (Red) Form der Stoffe, welche an der zweiten Elektrode (6) den Verlauf einer umkehrbaren Oxydations-Reduktions-Reaktion sichert. Die Reaktion ist vom Typ



wo $\bar{e}$ - ein Elektron,
m - die Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen ist,

mit Elektronenaustausch durch die zweite Elektrode (6). Die Polymerschicht enthält auch Stoffe, die die Quellen der Kationen sind, welche den Kationen der Schicht (4) des Elektrolyts entsprechen. An die zweite Elektrode (6) grenzt ein zweites Substrat (7) an.

Das Elektrochrom-Anzeigegerät wird hauptsächlich in Mikrokalkulatoren und Elektronenuhren verwendet.





Bundesanmt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 3371/79

I.I.B. Nr.:

HO 13660

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	FR - A - 2 297 472 (I.C.I.) * Patentansprüche 1-4; Figuren 1 und 4 *	1
	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 2, No. 49, 6. April 1978, Seite 787 E 78 & JP - A - 53 - 12 348 (SANYO DENKI K.K.) (3 février 1978) * die Zusammenfassung *	1
	--- DE - A - 2 603 200 (EBAUCHES) * Patentanspruch 1 *	1
	--- DE - A - 2 433 044 (B.B.C.) * Seiten 5-10 * & FR - A - 2 274 940	1
	--- US - A - 3 973 829 (R.D. GIGLIA) * Patentanspruch 1 *	1
	--- US - A - 3 840 288 (S.E. SCHNATTERLIJ) * Spalte 3-4 *	1
A	--- FR - A - 2 121 800 (AMERICAN CYANAMID) * Patentansprüche 1-5 *	1, 2
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2) G 02 F 1/17		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: alle Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: . Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche		Examinateur I.I.B./I.I.B. Prüfer
30.01.1981		

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochrom-Anzeigegerät in Form einer Mehrschichtstruktur, die ein optisch transparentes erstes Substrat, eine optisch transparente erste Elektrode, eine Schicht eines festen anorganischen Elektrochromstoffes, eine Elektrolytschicht, eine Polymerschicht, eine zweite Elektrode und ein zweites Substrat enthält, die aufeinanderfolgend angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen der Schicht (4) des Elektrolyts und der zweiten Elektrode (6) angeordnete Polymerschicht (5) in Form eines Films eines Oxydations-Reduktions-Polymers oder eines füllstoffhaltigen Polymerfilms oder einer solchen Paste ausgeführt ist, die eine oxidierte (Ox) und eine reduzierte (Red) Form eines Stoffes enthält, welche Polymerschicht an der zweiten Elektrode (6) den Verlauf einer umkehrbaren Oxydations-Reduktions-Reaktion vom Typ



sichert, wo

$\bar{e}$ – ein Elektron,

m – die Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen ist, mit Elektronenaustausch durch die zweite Elektrode (6), sowie auch Stoffe enthält, die die Quellen der Kationen sind, welche den Kationen der Schicht (4) des Elektrolyts entsprechen.

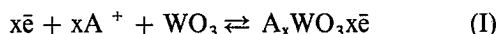
2. Elektrochrom-Anzeigegerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (5) in Form eines füllstoffhaltigen Polymerfilms auf Polyvinylalkoholbasis ausgeführt ist, wobei als Füllstoff Graphitpulver in einer Menge von 15 bis 20 Gew.-%, Pulver eines sulfierten Polyvinylhydrochinons in einer Menge von 10 bis 12 Gew.-%, Chloranil in einer Menge von 0,05 bis 0,1 Gew.-% und Boraxsukzinat-Puffergemisch in einer Menge von 5 bis 7 Gew.-% vorhanden sind.

Die Erfindung bezieht sich auf elektrooptische Einrichtungen der Videoabbildung der Information, und insbesondere auf ein Elektrochrom-Anzeigegerät, das hauptsächlich in Mikrokalkulatoren, Elektronenuhren und in anderen elektronischen Einrichtungen Anwendung findet.

In den genannten Elektrochrom-Anzeigegeräten verwendet man feste anorganische Elektrochromstoffe, die bei Überdeckung des elektrischen Feldes einer bestimmten Polarität aus einem stabilen Zustand, in dem sie elektromagnetische Strahlung in einem bestimmten Bereich des Spektrums nicht schlucken, in einen anderen stabilen Zustand übergehen, in dem sie elektromagnetische Strahlung schlucken, wobei im zweiten genannten Zustand diese Stoffe fähig sind, bei Anlegung des elektrischen Feldes umgekehrter Polung in den Ausgangszustand zurückzukehren. Zu solchen Elektrochromstoffen gehören Oxide, Sulfide sowie einige andere Verbindungen der Übergangsmetalle. Der Elektrochromeffekt in dünnen Oxidfilmen der Übergangsmetalle, zum Beispiel im Wolframdioxid, wird bei doppelter Injektion von Elektronen und Protonen (oder von Ionen der Alkalimetalle) in den Film eines Elektrochromstoffes beobachtet, im Ergebnis dieser Injektion werden gefärbte Verbindungen gebildet, zum Beispiel Wolframbronzen im Fall des Wolframdioxids. Die Protonen (oder Ionen der Metalle) gelangen aus einem Elektrolyt.

Zur Realisierung des Effekts der Färbung des Elektrochromfilms wird dieser gewöhnlich zwischen zwei Elektroden untergebracht, von denen mindestens eine transparent ist. Zur Gewährleistung der umkehrbaren Arbeit des Anzeigegeräts (der Möglichkeit der mehrmaligen Färbung und Entfärbung) ist die Elektrochromschicht von einer der Elektroden durch eine Schicht des Stoffes abgetrennt, der über Ionenleitfähigkeit verfügt und eine Schwelle für Elektronentransport darstellt.

Elektrofärbung der WO_3 -Filme verbindet man mit Bildung der Wolframbronze entsprechend der Reaktion:



wo

x – eine ganze positive Zahl,

A^+ – ein positives Ion, z.B. H^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ ,

$\bar{e}$ – ein Elektron,

WO_3 – Film ungefärbt,

$A_x\text{WO}_3x\bar{e}$ – Film gefärbt ist.

Die Elektronen gelangen in den WO_3 -Film aus einer Elektrode, die an diesen angrenzt (somit soll die an den

WO_3 -Film angrenzende Elektrode bei Färbung negativ sein), die positiven Ionen aber gelangen seitens der die Elektroden sperrenden Schicht, die über Ionenleitfähigkeit verfügt. Dort, wo Elektronen und Ionen A^+ vereinigt werden, erfolgt Bildung einer Verbindung ($A_x^+\text{WO}_3x\bar{e}$), die Zentren der Färbung besitzt, welche mit Elektronen verbunden sind, die an Wolfram-Ionen lokalisiert sind. Dabei geht der Prozess (I) von links nach rechts vor sich.

Beim Umpolen der angelegten Spannung (die an den WO_3 -Film angrenzende Elektrode wird positiv) werden die Elektronen aus dem WO_3 -Film herausgezogen (das Ankommen der Elektronen in den WO_3 -Film seitens der anderen Elektrode verhindert die die Elektronen sperrende Schicht), und der WO_3 -Film wird entfärbt. Dabei geht der Prozess (I) von rechts nach links vor sich.

Zur Zeit sind einige Typen der Elektrochrom-Anzeigegeräte entwickelt, in jedem davon wird neben der Verbesserung einzelner Kennwerte die Erhöhung der Zuverlässigkeit im Vergleich zum vorherigen Typ gesichert. Jedoch verfügt keins der bekannten Elektrochrom-Anzeigegeräte über ausreichende Lebensdauer, da in diesem eine Reihe nicht umkehrbarer chemischer und elektrochemischer Vorgänge vor sich geht.

Bekannt ist ein Elektrochrom-Anzeigegerät, das in Form einer Mehrschichtstruktur ausgeführt ist, die ein optisch transparentes Substrat, eine optisch transparente erste Elektrode, eine Schicht eines festen anorganischen Elektrochromstoffes, eine Isolierschicht und eine zweite Elektrode enthält, die aufeinanderfolgend angeordnet sind. Die Struktur kann auch ein zweites Substrat enthalten.

In dem zu beschreibenden Elektrochrom-Anzeigegerät stellt die Isolierschicht einen dünnen Kalziumfluorid-Film dar, der aus der Umgebung Wasserdämpfe, Kohlendioxid, Ammoniak und andere Gase sorbiert. Somit stellen die im Wasser löslichen Gase einen Elektrolyt dar, in dem Kationen enthalten sind, welche zur Elektrofärbung der Schicht eines Elektrochromstoffes erforderlich sind. Da es in einem solchen Anzeigegerät keine konstante Quelle der Kationen gibt, die für die Arbeit des Anzeigegeräts notwendig sind, d.h. ihr Gehalt hängt vom Zustand der Umgebung ab, halten solche Anzeigegeräte eine unbedeutende Zahl von Zyklen der Färbung und Entfärbung aus und verfügen über eine ungenügende Operationsgeschwindigkeit.

In der DE-A 2 433 044 ist eine elektrochromische Anzeigevorrichtung beschrieben, die folgende Schichten enthält: ein optisch-transparentes Substrat, eine transparente

Leitelektrode, eine elektrochromische Substanz, einen Elektrolyt (Ionenleitschicht) und eine Gegenelektrode. Die Gegenelektrode kann als eine Schicht der elektrochromischen Substanz in Form von H_xWO_3 , die auf eine Metallelektrode aufgebracht ist, ausgebildet sein. Eine in der JP-PS 5 312 348 beschriebene Mehrschichtstruktur stellt einen Sonderfall der in der obigen DE-A beschriebenen Struktur dar. In der dargestellten «symmetrischen» Zelle ist die Gegenelektrode aus einer elektrochromischen Substanz in Form von H_xWO_3 ausgebildet, d. h. die elektrochromische Substanz ist protoniert (mit Wasserstoff gesättigt). Diese beiden Vorrichtungen enthalten keine Polymerschicht.

In der DE-A 2 603 200 ist ein elektrooptisches Bauelement, d. h. ein Elektrochrom-Anzeigegerät, beschrieben, dessen Elektrolyt aus einem ionenleitenden Polymer besteht. Das Bauelement kann auch eine zusätzliche Schicht, die die Gegenelektrode schützt und auch aus einem Ionenleitpolymer besteht, enthalten. Das Bauelement kann somit zwei Ionenleitschichten aufweisen. Die fakultative Schicht weist eine kleinere Aggressivität gegenüber der Gegenelektrode auf und bildet einen mechanischen Schutz für letztere. Gemäss dieser Druckschrift wird die bisher als Elektrolyt eingesetzte Schwefelsäure bzw. ein Gemisch aus Schwefelsäure mit Polyvinylalkohol durch ein ionenleitendes Polymer ersetzt. Das Polymer ist, verglichen mit der Schwefelsäure, weniger aggressiv und ruft im Elektrochrom-Anzeigegerät keine derart grossen chemischen Änderungen, wie Schwefelsäure, hervor. Trotzdem kann bei der Verwendung einer polymeren Ionenleitschicht dieser Art eine chemische Veränderung nicht vollständig vermieden werden.

Aus der FR-A 2 121 800 ist eine weitere «symmetrische» Zelle bekannt. Die darin verwendeten Polymerzusätze, beispielsweise Polytetrafluoräthylen, dienen in diesem Fall nur als Bindemittel und nicht zur Sicherung der Oxidations-Reduktions-Reaktion, d. h. zur Vermeidung der Bildung von nachteiligen chemischen Nebenprodukten.

Dem erfindungsgemässen Anzeigegerät liegt ein Elektrochrom-Anzeigegerät besonders nah, das in Form einer Mehrschichtstruktur ausgeführt ist, die ein optisch transparentes erstes Substrat, eine optisch transparente erste Elektrode, eine Schicht eines festen anorganischen Elektrochromstoffes, eine Elektrolytschicht, eine zweite Elektrode und ein zweites Substrat enthält, die aufeinanderfolgend angeordnet sind.

Im genannten Elektrochrom-Anzeigegerät dient als Elektrolyt Schwefelsäure, die sich in Poren einer dünnen Membrane aus einem Stoff befindet, der mit Schwefelsäure chemisch in keiner Wechselwirkung steht.

Wie oben angeführt, dient der Elektrolyt im Elektrochrom-Anzeigegerät als eine Quelle von Kationen, die für die Arbeit des Anzeigegeräts erforderlich sind, und gleichzeitig verhindert der Elektrolyt als ein Leiter zweiter Art den Elektronentransport von der zweiten Elektrode zu der Schicht des Elektrochromstoffes.

Laut den zur Zeit bestehenden Vorstellungen besteht die Arbeit der genannten Elektrochrom-Anzeigegeräte darin, dass beim Durchlass des Stroms durch das Anzeigegerät in der Richtung von zweiter Elektrode zur transparenten ersten Elektrode in die Elektrochromschicht Kationen und Elektronen injiziert werden, die in diesen Zentren der Färbung bilden, durch den Durchlass des Stroms der Gegenrichtung aber diese Zentren der Färbung zerstört werden und die Elektrochromschicht entfärbt wird. Dabei ist es für die umkehrbare Arbeit (Färbung - Entfärbung) des Anzeigegeräts erforderlich, dass die transparente Elektrode als eine Quelle von Elektronen dient sowie den Elektronentransport in umgekehrter Richtung sichert, der Elektrolyt aber als eine Quel-

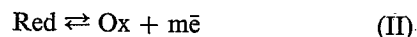
le von Kationen dient sowie die Möglichkeit gewährt, Kationen in umgekehrter Richtung zu transportieren.

Das letztere von den genannten Anzeigegeräten entspricht diesen Forderungen. Jedoch gehen beim Durchlass des Stroms durch das Anzeigegerät an der Trenngrenze zwischen dem Elektrolyt und der zweiten Elektrode die nicht umkehrbaren elektrochemischen Vorgänge vor sich, die zur Speicherung der Reaktionsprodukte, darunter der Peroxidverbindungen, im Anzeigegerät führen, die die zweite Elektrode zerstören. Die Speicherung der Reaktionsprodukte ändert ausserdem die Zusammensetzung des Elektrolyts und der Elektrochromschicht. Das Ergebnis ist der Ausfall des Anzeigegeräts.

Ausserdem wurde im genannten Anzeigegerät ein Elektrolyt verwendet, in dem der Vorrat an Kationen, und darunter an Wasserstoffionen, auf Kosten der elektrolytischen Dissoziation der Säure gebildet wird. Durch Diffusions- und Elektroübertragung werden Anionen an die zweite Elektrode befördert, treten an deren Oberfläche in elektrochemische Reaktionen ein und werden im Elektrolyt bereits in Form entsprechender reduzierter oder oxidierter Verbindungen gespeichert. Bei Verwendung von starken Säuren fördert die Diffusion der Anionen deren Verbreitung im gesamten Volumen des Anzeigegeräts und kann chemische Zerstörung sowohl der zweiten Elektrode als auch der Elektrochromschicht sowie die Verletzung des hermetischen Abschlusses des Anzeigegeräts, sogar ohne es einzuschalten, d. h. während seiner Lagerung, hervorrufen. Das alles bedingt eine geringe Zuverlässigkeit und ungenügende Lebensdauer des Anzeigegeräts.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Elektrochrom-Anzeigegerät zu entwickeln, in dem durch die Herabsetzung der Speicherung von Produkten nicht umkehrbarer Reaktionen im Elektrolyt auf ein Minimum die Erhöhung der Zuverlässigkeit und der Lebensdauer gewährleistet würde.

Das Wesen der Erfindung besteht darin, dass im Elektrochrom-Anzeigegerät in Form einer Mehrschichtstruktur, die ein optisch transparentes erstes Substrat, eine optisch transparente erste Elektrode, eine Schicht eines festen anorganischen Elektrochromstoffes, eine Elektrolytschicht, eine Polymerschicht, eine zweite Elektrode und ein zweites Substrat enthält, die aufeinanderfolgend angeordnet sind, erfindungsgemäss, die zwischen der Schicht des Elektrolyts und der zweiten Elektrode angeordnete Polymerschicht in Form eines Films eines Oxydations-Reduktions-Polymers oder eines füllstoffhaltigen Polymerfilms oder einer solchen Paste ausgeführt ist, die eine oxidierte (Ox) und eine reduzierte (Red) Form eines Stoffes enthält, welche Polymerschicht an der zweiten Elektrode den Verlauf einer umkehrbaren Oxydations-Reduktions-Reaktion vom Typ:



sichert, wo

$\bar{e}$ – ein Elektron,

m – die Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen ist, mit Elektronenaustausch durch die zweite Elektrode, die auch Stoffe enthält, die die Quellen der Kationen sind, welche den Kationen des Elektrolyts entsprechen.

Es ist zweckmässig, wenn die Schicht in Form eines füllstoffhaltigen Polymerfilms auf Polyvinylalkoholbasis ausgeführt wird, wobei als Füllstoff Graphitpulver in einer Menge von 15 bis 20 Gew.-%, Pulver eines sulfierten Polyvinylhydrochinons in einer Menge von 10 bis 12 Gew.-%, Chloranil in einer Menge von 0,05 bis 0,1 Gew.-% und Borax-sukzinat-Puffergemisch in einer Menge von 5 bis 7 Gew.-% verwendet werden.

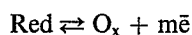
In dem erfindungsgemässen Elektrochrom-Anzeigegerät bilden die oxidierte und die reduzierte Form der Stoffe, die in der zusätzlichen Schicht enthalten sind, sowie die zweite Elektrode vom elektrochemischen Standpunkt aus eine umkehrbare Oxydations-Reduktions-Elektrode, an der keine Speicherung von Produkten der nicht umkehrbaren elektrochemischen Reaktionen erfolgt. Das Obengesagte sichert eine hohe Zuverlässigkeit des Anzeigegeräts und seine Langlebigkeit. Die in der zusätzlichen Schicht vorhandene Quelle der Kationen erhöht deren elektrische Leitfähigkeit, die in dieser Schicht vorhandenen Kationen aber, die den Kationen des Elektrolyts ähnlich sind, sichern die Kontinuität des Ionenstroms im Anzeigegerät während seiner Arbeit.

Nachstehend wird die Erfindung durch Beschreibung einer konkreten Variante ihrer Ausführung, durch Beispiele und beigelegte Zeichnungen erläutert. Es zeigt das erfindungsgemässe Elektrochrom-Anzeigegerät (Querschnitt).

Das erfindungsgemässe Elektrochrom-Anzeigegerät, das in Form einer Mehrschichtstruktur ausgeführt ist, enthält ein optisch transparentes Substrat, das eine Glasplatte 1 darstellt, an die eine transparente Elektrode 2 aufgetragen ist, die in der zu beschreibenden Variante aus Zinndioxid (SnO_2) ausgeführt ist. An die transparente Elektrode 2 ist eine Schicht 3 eines festen anorganischen Elektrochromstoffes aufgetragen, als solcher wurde in der zu schildernden Variante Wolframdioxid (WO_3) verwendet, das durch Verdampfung im Vakuum auf die Elektrode 2 aufgetragen worden war.

An die Schicht 3 des Elektrochromstoffes grenzt eine Schicht 4 des Elektrolyts an, die ein Schwefelsäure- und Polyvinylalkohol-Gel darstellt. Die Schwefelsäure und der Polyvinylalkohol werden in einem Verhältnis genommen, dass die elektrische Leitfähigkeit des gelförmigen Elektrolyts $0,4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

An die Schicht 4 des Elektrolyts grenzt eine Schicht in Form eines Oxydations-Reduktions-Polymerfilms oder eines füllstoffhaltigen Polymerfilms oder einer Paste an, die eine oxidierte (Ox) und eine reduzierte (Red) Form der Stoffe enthält, die an der zweiten an diese Schicht angrenzenden Elektrode den Verlauf einer umkehrbaren Oxydations-Reduktions-Reaktion vom Typ



sichern, wo

$\bar{e}$ – ein Elektron,

m – die Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen ist, mit Elektronenaustausch durch die zweite Elektrode, die auch Stoffe enthält, welche die Quellen der Kationen sind, die den Kationen der Schicht 4 des Elektrolyts ähnlich sind.

In der zu beschreibenden Variante ist eine Schicht 5 in Form eines Oxydations-Reduktions-Polymerfilms – des sulfierten Polyvinylhydrochinons ausgeführt. Im genannten Polymer sind Solfgruppen Quellen von Protonen, d. h. von Kationen, die den im Elektrolyt enthaltenen Kationen ähnlich sind.

An die Schicht 5 grenzt eine zweite Elektrode 6 an, die in der zu schildernden Variante aus Platin ausgeführt ist, das in Form eines Films auf das zweite Substrat aufgetragen ist, das eine Glasplatte 7 darstellt.

Die Mehrschichtstruktur wird durch eine Schicht 8 hermetisch abgeschlossen, die Expoxidleim darstellt, der aus Epoxid- und Polyamidharzen besteht, die mit Bornitrid in einem Verhältnis von 2 : 1 : 2 (in Gew.-Teilen) gefüllt sind.

Möglich sind andere Varianten der Ausführung des erfindungsgemässen Elektrochrom-Anzeigegeräts, d. h. andere Stoffe, aus denen einzelne Schichten seiner Mehrschichtstruktur ausgeführt sind.

Nachstehend sind Beispiele konkreter Stoffe für die Schicht 4 des Elektrolyts, die Schicht 5 und die Elektrode 6 angeführt, die oben geschildert und in der beigelegten Zeichnung dargestellt sind.

Beispiel 1

Ein Elektrochrom-Anzeigegerät, in dem die Schicht 4 des Elektrolyts einen Polyvinylchloridfilm darstellt, der mit Pulver einer sulfierten Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisats gefüllt ist; die Schicht 5 stellt Polyvinylchloridfilm dar, der mit Kohlenstallpulver (20 Gew.-%), Choranil (5 Gew.-%), Hydrochloranil (5 Gew.-%), Tributylphosphat (5 Gew.-%), mit einem Puffergemisch auf Basis der Valeriansäure und des valeriansauren Kaliums (6 Gew.-%) gefüllt ist; die zweite Elektrode 6 stellt einen Antimonfilm dar, der auf das Substrat durch Verdampfung im Vakuum aufgetragen ist.

Beispiel 2

Ein Elektrochrom-Anzeigegerät, in dem die Zusammensetzung des Elektrolyts ähnlich der im Beispiel 1 geschilderten Zusammensetzung ist; die Schicht 5 stellt eine Paste dar, deren Zusammensetzung umfasst:

Polychinonharz	– 30 Gew.-%
sulfiertes Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisat	– 3 Gew.-%
Graphitpulver	– 15 Gew.-%
Nonylalkohol	– 7 Gew.-%
Boraxsukzinat-Puffergemisch	– 5 Gew.-%
Zyklohexan	– 40 Gew.-%

Die zweite Elektrode 6 stellt einen Palladiumfilm dar, der auf das zweite Substrat durch Verdampfung im Vakuum aufgetragen worden ist.

Beispiel 3

Ein Elektrochrom-Anzeigegerät, in dem die Schicht 4 des Elektrolyts eine Austauschkation-Membrane darstellt, die aus sulfiertem Polystyrol, mit Fluorkunststoff verstärkt, hergestellt wurde; die Schicht 5 stellt einen füllstoffhaltigen Polymerfilm auf Polyvinylalkoholbasis dar, wobei als Füllstoff verwendet wurden:

Graphitpulver	– 15 Gew.-%
Pulver eines sulfierten Polyvinylhydrochinons	– 10 Gew.-%
Chloranil	– 0,05 Gew.-%
Boraxsukzinat-Puffergemisch	– 5 Gew.-%
Feuchtigkeitsgehalt des Films beträgt 10 Gew.-%	

Die zweite Elektrode 6 stellt einen Palladiumfilm dar, der auf das Substrat durch Verdampfung im Vakuum aufgetragen wurde.

Beispiel 4

Ein Elektrochrom-Anzeigegerät, in dem die Zusammensetzung des Elektrolyts ähnlich der im Beispiel 3 geschilderten Zusammensetzung ist; die Schicht 5 stellt einen füllstoffhaltigen Polymerfilm auf Polyvinylalkoholbasis dar, wobei als Füllstoff verwendet wurden:

Graphitpulver	– 20 Gew.-%
Pulver eines sulfierten Polyvinylhydrochinons	– 12 Gew.-%
Chloranil	– 0,1 Gew.-%
Boraxsukzinat-Puffergemisch	– 7 Gew.-%
Feuchtigkeitsgehalt des Films beträgt 10 Gew.-%	

Die zweite Elektrode 6 stellt einen Antimonfilm dar, der auf das Substrat durch Verdampfung im Vakuum aufgetragen wurde.

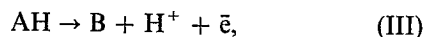
Beispiel 5

Ein Elektrochrom-Anzeigegerät, in dem die Zusammensetzung des Elektrolyts ähnlich der im Beispiel 3 beschriebenen Zusammensetzung ist; die Schicht 5 stellt einen füllstoffhaltigen Polymerfilm auf Polyvinylalkoholbasis dar, wobei als Füllstoff verwendet wurden:

Graphitpulver	- 17,5 Gew.-%
Pulver eines sulfierten	
Polyvinylhydrochinons	- 11 Gew.-%
Chloranil	- 0,075 Gew.-%
Boraxsukzinat-Puffergemisch	- 6 Gew.-%
Feuchtigkeitsgehalt des Films beträgt 10 Gew.-%.	

Die zweite Elektrode 6 stellt einen Platinfilm dar, der auf das Substrat durch Verdampfung im Vakuum aufgetragen worden ist.

Die Arbeitsweise des Elektrochrom-Anzeigegeräts ist wie folgt. Beim Anlegen an das Anzeigegerät (zwischen den Elektroden 2 und 6) eines Spannungsimpulses solcher Polarität, dass der Strom von der zweiten Elektrode 6 an die transparente Elektrode 2 gerichtet wird, gehen in der Struktur des Anzeigegeräts unterschiedliche Prozesse vor sich. An der Trennungsgrenze zwischen der zweiten Elektrode 6 und der Schicht 5 ist der Stromdurchgang durch eine elektrochemische Reaktion bedingt:



wo

A – reduzierte Form des Stoffes,

B – oxidierte Form des Stoffes,

$\bar{\text{e}}$ – ein Elektron ist.

In den Volumen der Schicht 4 des Elektrolyts und der Schicht 5 werden frei Wasserstoffionen unter Wirkung des elektrischen Feldes an die Schicht 3 des Elektrochromstoffes übertragen und in diesen injiziert. Gleichzeitig wird aus transparenter Elektrode 2 in die Schicht 3 eine Äquivalenmenge von Elektronen injiziert. Die Schicht 3, die einen

Wolframdioxid (WO_3)-Film darstellt, ist vor der Spannungszuführung transparent. Bei Stromdurchgang und bei Injektion von Protonen und Elektronen in diesen entstehen in der Schicht «Zentren der Färbung», deren Entstehung mit Bildung der Wolframbronze entsprechend der Reaktion (I) verbunden wird. Infolgedessen erhält die Schicht 3 eine blaue Färbung.

Da die Elektrochromschicht auf Wolframdioxidbasis zwei stabile Zustände hat: in Form des im sichtbaren Licht transparenten Wolframdioxids (WO_3) und in Form der in blaue Farbe gefärbten Wolframbronze ($\text{H}_x^+ \text{WO}_3 x \bar{\text{e}}$), so bleibt die an der transparenten Elektrode 2 liegende Schicht 3 nach der Spannungslosmachung gefärbt.

Zur Entfärbung der gefärbten Schicht 3 des Elektrochromstoffes wird an die Elektroden 2 und 6 des Anzeigegeräts ein Spannungsimpuls umgekehrter Polung zugeführt. Dabei gehen die Elektronen aus der Schicht 3 des Elektrochromstoffes in die Elektrode 2, die Protonen aber werden in die Schicht 4 des Elektrolyts herausgeführt; die Schicht 3 wird entfärbt. Die Protonen in der Schicht 4 des Elektrolyts und in der Schicht 5 werden durch das elektrische Feld an die zweite Elektrode 6 übertragen, an der umkehrbaren Oxydations-Reduktions-Elektrode aber, die durch Schicht 5 und die zweite Elektrode 6 gebildet worden ist, verläuft eine elektrochemische Reaktion:



die das Anzeigegerät rückführt und den Verlauf der nicht umkehrbaren Nebenreaktionen an der zweiten Elektrode 6 ausschliesst. Dadurch ist die Speicherung von Produkten der nicht umkehrbaren elektrochemischen Reaktionen an der zweiten Elektrode 6 auf ein Minimum herabgesetzt. Das Ergebnis dessen ist die Erhöhung der Zuverlässigkeit des Anzeigegeräts und seiner Lebensdauer.

