

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2014 (12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/135804 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G02F 1/15 (2006.01) **G02F 1/155** (2006.01)
B60R 1/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050507

(22) Date de dépôt international :
6 mars 2014 (06.03.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1352045 7 mars 2013 (07.03.2013) FR

(71) Déposant : CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Mi-
chel-Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : DANINE, Abdelaadim; Allée des Milleper-
tuis, Château Laurenzane, Bât. : E, F-33170 Gradignan
(FR). FAURE, Cyril; La Rigardie, F-24310 Bourdeilles
(FR). CAMPET, Guy; 5 Place de l'Estandiy, F-33610 Ca-
nejan (FR). ROUGIER, Aline; 30 rue Edmond Rostand,
F-33600 Pessac (FR).

(74) Mandataires : GOULARD, Sophie et al.; Ipsilon Brema-
Loyer, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, F-
92340 Bourg-la-Reine (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ELECTROCHROMIC DEVICE COMPRISING THREE OR FOUR LAYERS

(54) Titre : DISPOSITIF ELECTROCHROME A QUATRE OU TROIS COUCHES

(57) Abstract : The invention relates to an electrochromic device comprising: a working electrode (2) comprising an electrochromic material containing at least one electrochromic polymer, said electrode being optionally in contact with a current collector (6); a so-
lid electrolyte (3) which is in contact with each of said electrodes; and a counter-electrode (4) in a conductive metal material. The in-
vention also relates to the various applications of such a device, especially for display.

(57) Abrégé : L'invention concerne un dispositif électrochrome comprenant : • - une électrode de travail (2) comprenant un matériau
électrochrome renfermant au moins un polymère électrochrome, ladite électrode étant éventuellement en contact avec un collecteur
de courant (6), • - un électrolyte solide (3) est en contact avec chacune desdites électrodes, • - une contre électrode (4) en un maté-
riau métallique conducteur. L'invention concerne également les diverses applications d'un tel dispositif, notamment pour l'affichage.



WO 2014/135804 A1

DISPOSITIF ELECTROCHROME A QUATRE OU TROIS COUCHES

La présente invention concerne un dispositif électrochrome, ainsi que ses diverses applications, notamment pour l'affichage.

Les dispositifs électrochromes, assimilables à des batteries optiques, modifient leurs propriétés optiques sous l'effet d'un champ électrique, permettant d'obtenir ainsi des revêtements à commandes électriques facilement ajustables. Depuis la première commercialisation à la fin des années 80 et jusque très récemment, leurs applications concernaient principalement le domaine du visible. Les plus courantes sont les rétroviseurs automobiles, les visières de casque moto, les fenêtres de toit pour l'automobile, et plus récemment le vitrage de bâtiments. Des applications dans le domaine de l'infrarouge se développent de plus en plus, telles que la protection thermique (application spatiale pour satellites), et le camouflage infrarouge dans le domaine militaire.

Les dispositifs électrochromes sont généralement constitués de cinq couches emprisonnées entre deux supports : une couche d'un matériau électrolyte séparant deux couches de matériaux d'électrodes, dont au moins un est un matériau électrochrome (à coloration anodique ou cathodique), lesdites électrodes étant chacune en contact, par leur face externe, avec une couche d'un matériau collecteur de courant et transparent dans le visible. Ces dispositifs sont généralement schématisés par la chaîne galvanique suivante : Substrat 1 / TCO / EC1 / I / EC2 / TCO / Substrat 2 dans laquelle au moins un des substrats 1 et 2 est un matériau transparent choisi notamment parmi le verre, le plastique, etc... l'autre substrat pouvant être opaque (papier par exemple) ou réflecteur (métal par exemple), etc..., TCO est un oxyde transparent conducteur (de la dénomination anglophone « *Transparent Conductive Oxide* ») utilisé comme collecteur de courant, EC est une couche d'un oxyde électrochrome à conduction mixte (ionique et électronique) et I est un matériau électrolyte à conduction ionique. Cette chaîne galvanique est également appelée « cellule électrochrome ».

Un dispositif électrochrome fonctionne comme une batterie, c'est-à-dire que l'on peut le charger ou le décharger, *via* l'intermédiaire des couches conductrices TCO déposées sur le support. Ces couches conductrices sont en contact avec les matériaux électrochromes qui constituent les deux électrodes EC1 et EC2. L'électrolyte I est la couche qui permet le déplacement des ions entre les deux électrodes EC1 et EC2. Elle sert de conducteur ionique mais doit avoir une très faible conduction électronique. La tension nécessaire au fonctionnement est généralement assez faible, de l'ordre de quelques volts. Suivant le sens du courant que l'on fait passer, le dispositif se colore : la transmission lumineuse diminue, ou

se décolore : la transmission lumineuse augmente, et ce grâce aux modifications des propriétés optiques des matériaux électrochromes des électrodes EC1 et EC2.

Dans le domaine du visible, la sensation de couleur associée aux dispositifs électrochromes reste subjective et peut varier fortement d'un individu à un autre. C'est pourquoi, les indicateurs spécifiques des performances électrochromes sont généralement décrits à partir de la mesure des spectres de transmission (T), d'absorption (A) ou de réflexion (R) des cellules électrochromes. De façon très simplifiée, ces trois grandeurs sont reliées par la relation suivante : $R + T + A = 1$.

Pour les dispositifs électrochromes, on distingue deux types de fonctionnement :

1) un fonctionnement en mode transmission pour lequel la cellule laisse passer le rayon incident et il n'y a pratiquement pas de lumière réfléchi dans la cellule ($R = 0$) d'où : $T + A = 1$. Dans ce cas, la contre électrode EC2 est un matériau électrochrome de couleur complémentaire ou neutre.

2) un fonctionnement en mode réflexion, pour lequel la cellule électrochrome est opaque et renvoie le rayon incident sous la forme d'un rayon réfléchi ($T = 0$) d'où : $R + A = 1$.

Les oxydes utilisables à titre de TCO dans les dispositifs électrochromes possèdent une transparence optique dans le visible, ainsi qu'une conductivité électrique élevée ($>10^3 \text{ S.cm}^{-1}$). La plupart de ces oxydes sont des conducteurs de type n, possédant une bande interdite de largeur supérieure à 3 eV. L'état de l'art dans le domaine des TCO (visible) correspond à une conductivité électrique de l'ordre de 10^4 S.cm^{-1} , associée à une transmission moyenne de l'ordre de 85 % dans le visible. Pour atteindre cette transmission, les couches de TCO sont généralement de faible épaisseur, de l'ordre de 150 nm. Les résistances typiques de ces films sont de l'ordre de 15 Ohms/carré. L'état de l'art et le plus utilisé des TCOs reste l'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) suivi de près par l'oxyde d'étain dopé fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) et plus récemment l'oxyde de Zinc dopé au gallium ou à l'aluminium.

Les électrolytes des dispositifs électrochromes peuvent être liquides, solides ou sous forme de membranes selon la technologie employée.

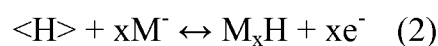
L'électrochromisme recouvre une grande variété de composés : des systèmes organiques (viologènes, polymères conducteurs), aux systèmes hybrides (métallo-phthalocyanines, hexacyanométallates), en passant par une large gamme d'oxydes de métaux de transition (tungstène, molybdène, tantale, iridium, titane, nickel, vanadium) et plus récemment d'hydrures et de métaux (J. N. Huiberts *et al.*, Nature,

1996, **380**, 321 ; T. J. Richardson *et al.*, Appl. Phys. Lett., 2002, **78**(30), 3047). Parmi ces matériaux électrochromes, WO₃ reste de loin le matériau le plus étudié et le plus commercialisé. Ces oxydes électrochromes sont regroupés en deux familles : (i) les oxydes à coloration cathodique tels que WO₃, qui présentent une coloration à l'état réduit, et (ii) les oxydes à coloration anodique, tels que IrO_x et NiO_x, qui sont colorés à l'état oxydé.

Le phénomène de coloration/décoloration dans le domaine du visible ou de modifications des propriétés optiques de façon plus générale, résulte d'un transfert de charge (ions/électrons) entre couches minces. Il peut être formulé à l'aide des équations suivantes (1) et (2) :



ou/et



où $\langle H \rangle$ désigne une structure Hôte et M une espèce ionique invitée. En théorie, tous les ions monovalents peuvent satisfaire à la réaction et être considérés comme espèce invitée M ; il en est ainsi de H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺ et OH⁻. Cependant des considérations de cinétique et de réversibilité électrochimique font que les ions de faibles rayons ioniques tels que H⁺, Li⁺ et OH⁻ sont les plus couramment utilisés.

Les cellules électrochromes fonctionnant avec les ions Li⁺ présentent une analogie flagrante avec les accumulateurs à ions lithium et sont donc ni plus ni moins des batteries en couches minces, dont les propriétés optiques varient de façon réversible avec la charge/décharge. Elles sont toutefois soumises à un nombre plus important de contraintes et critères de mérite. Les caractéristiques idéales d'un système sont bien sûr fonction de l'application recherchée et du domaine d'étude envisagée. Dans le visible, le contraste en transmission entre l'état coloré et décoloré ((T_b/T_c) : T_b = T_{décoloré} (ou T_{bleached} en anglais) et T_c = T_{coloré} (ou T_{colored} en anglais)), ainsi que l'efficacité de couleur (CE = log (T_b/T_c)/Q : CE pour la dénomination anglophone « color efficiency », Q = capacité électrochimique du système) associant la capacité électrochimique au contraste en transmission sont les critères les plus importants. Entre autres critères plus spécifiques, il est également important que la vitesse de commutation, qui est définie comme le temps nécessaire pour passer d'un état à un autre, soit rapide et généralement inférieure à la minute pour des surfaces de l'ordre de la centaine de cm². Enfin, il est important que le dispositif électrochimique présente une bonne durabilité, avec un nombre de cycles élevés (> 10 000 cycles pour l'application vitrage).

Les dispositifs électrochromes à cinq couches tels que décrits ci-dessus sont cependant coûteux à fabriquer et ne présentent pas toujours une rapidité de commutation et un contraste optique suffisants. Ils nécessitent par ailleurs une source d'énergie élevée compte tenu de la largeur de la fenêtre de potentiel
5 nécessaire à leur fonctionnement.

C'est pourquoi les inventeurs se sont donné pour but de mettre au point des dispositifs électrochromes qui soient moins coûteux et plus aisés à fabriquer tout en minimisant le temps de commutation et l'énergie nécessaire au fonctionnement en comparaison des dispositifs électrochromes connus de l'art antérieur.

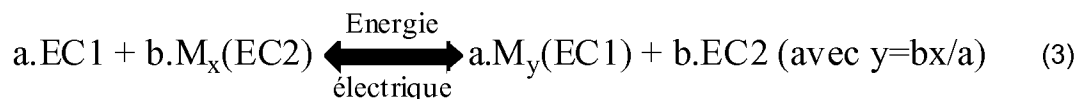
10 La présente invention a donc pour premier objet un dispositif électrochrome comprenant au moins une électrode de travail électrochrome, une contre électrode, un électrolyte solide et éventuellement au plus un collecteur de courant, ledit dispositif comprenant en outre des moyens permettant d'appliquer une tension électrique auxdites électrodes et étant caractérisé en ce que :

15 - l'électrode de travail comprend un matériau électrochrome renfermant au moins un polymère électrochrome, ladite électrode étant éventuellement en contact avec un collecteur de courant,

- l'électrolyte solide est en contact avec chacune desdites électrodes,

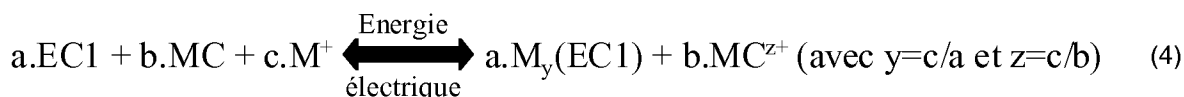
20 - la contre électrode est un matériau métallique conducteur (MC) dont le potentiel d'oxydoréduction correspond au potentiel haut de la fenêtre de potentiels de fonctionnement dudit dispositif électrochrome.

Un tel dispositif est peu coûteux à préparer et présente par ailleurs une vitesse de commutation qui est environ 5 à 10 fois plus rapide que celle de certains systèmes électrochromes usuels. L'utilisation d'un matériau métallique à titre de
25 contre électrode permet de s'affranchir de la nécessité d'utiliser un collecteur de courant qui serait en contact avec la contre électrode, du fait que le matériau métallique constituant la contre électrode est lui-même conducteur. Cela permet au moins de réduire à quatre le nombre maximal de couches présentes dans le dispositif conforme à l'invention. En outre, en utilisant un MC ayant un potentiel
30 d'oxydation adapté, le fonctionnement du dispositif électrochrome ne nécessite qu'une faible tension, celle-ci pouvant par exemple être inférieure à 1 V. De plus, dans le dispositif électrochrome conforme à la présente invention, de nouveaux processus électrochimiques ont été mis en évidence grâce à l'utilisation du MC qui est en contact avec l'électrolyte. Ces systèmes sont novateurs en ce sens qu'ils
35 utilisent des MC s'oxydant et se réduisant réversiblement lors du fonctionnement du dispositif électrochrome. Le mécanisme présent dans les systèmes électrochromes classiques est décrit par l'équation (3) suivante :



dans laquelle EC1 et EC2 représentent respectivement les matériaux électrochromes des électrodes et M est une espèce ionique invitée. Dans ce cas, M migre réversiblement d'une électrode à l'autre (de EC1 à EC2) *via* l'électrolyte conducteur de l'espèce ionique invitée M.

Dans le dispositif électrochrome conforme à la présente invention, l'espèce ionique invitée est un cation « M^+ » issu de l'électrolyte ($I = M^+ + P^-$) lequel, réagit réversiblement avec EC1. Simultanément MC s'oxyde réversiblement en libérant MC^{z+} dans l'électrolyte assurant ainsi la neutralité électrique du système. Ainsi, MC joue simultanément les rôles de contre électrode et de collecteur de courant. Ce phénomène peut être représenté par l'équation (4) suivante :



La borne haute de la fenêtre de potentiels de fonctionnement du dispositif électrochrome conforme à l'invention est généralement inférieure à 1,5 V et de préférence inférieure à 0,7 V.

Selon l'invention, les polymères électrochromes de l'électrode de travail peuvent notamment être choisis parmi le poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT), le poly(3,4-éthylène dioxysélénophène) (ou PEDOS), le poly(3,4-propylène dioxythiophène) (ou PProDOT), le 4,7-bis-(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-2-phényl-1H-benzo[d]imidazole (ou BImBE), le 1,4-bis-(2-(3,4-éthylènedioxy)thiényl)benzène (ou BEDOT-B), les copolymères à base de pyrrole et de 3,4-éthylènedioxythiophène (ou EDOT) tels que le poly(2,2'-di-pyrrol-1-yl-[4,4']bithiazolyl-*co*-EDOT) (ou PyDBTH-*co*-EDOT), les copolymères de 4-aminodiphénylamine et de 4,4'-diaminodiphénylesulfone (ou DAPsone), l'acide poly[2,5-di(2-thiényl)-1H-pyrrole-1-(*p* benzoïque)] (ou poly-DPB), les polymères de la famille des alkylcarbazoles tels que les poly(9H-N-alkylcarbazoles) (ou poly(9-NAC)), les poly(3,6-dinitro-9H-N-alkylcarbazoles) (ou poly(3,6-DN-9-NAC)), les poly(3,6-diamino-9H-N-alkylcarbazoles) (ou poly(3,6-DA-9-NAC)) dans lesquels le radical alkyle peut par exemple être un radical méthyle ; les copolymères de tris-[4-(2-thiényl)phényl]amine (TTPPA) et de 2,2'-bithiophène (BT), la poly(tris(4-sélén-2-yl)phénylamine (PTSePA), la poly(2,3,5,6-tetrafluoroaniline) (PTFA), le poly(3,4-éthylènedioxypyrrole), le poly(aniline-*co*-éthyl-4-aminobenzoate), le poly(1-(3-pyridinyl)-2,5-di(2-thiényl)-1H-pyrrole)

(poly(PTPy)) et le poly(1-(1,10-phénanthroline)-2,5-di(2-thiényl)-1H-pyrrole) (poly(PhenTPy)).

Parmi ces polymères électrochromes, le poly(3,4-éthylène dioxythiophène (PEDOT) est particulièrement préféré.

5 L'épaisseur de l'électrode de travail varie généralement de quelques nanomètres à plusieurs microns. A titre d'exemple, l'épaisseur de l'électrode de travail peut varier de 40 nm à 10 µm environ.

Selon une forme de réalisation particulière et préférée de l'invention, le dispositif électrochrome ne comprend qu'une seule électrode de travail
10 électrochrome.

Selon l'invention on entend par électrolyte « solide », un électrolyte se présentant sous la forme d'une couche ou d'une membrane solide.

L'électrolyte solide utilisable dans le dispositif électrochrome conforme à la présente invention peut notamment être choisi parmi :

15 i) les liquides ioniques gélifiés ou plastifiés par au moins un agent gélifiant ou plastifiant,

ii) les solutions électrolytiques d'au moins un sel d'électrolyte et/ou d'au moins un acide en solution dans un solvant, lesdites solutions étant gélifiées ou plastifiées par au moins un agent gélifiant ou plastifiant, et

20 iii) les couches minces d'un matériau choisi parmi certains oxydes hydratés tels que par exemple Ta₂O₅ hydraté et ZrO₂ hydraté.

La nature des liquides ioniques utilisables selon l'invention n'est pas critique. Les liquides ioniques sont définis selon Wasserscheid et Welton [Wasserscheid, P. et Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd edition. Wiley-VCH, Weinheim: 2007] comme étant des sels organiques de point de fusion
25 inférieur au point d'ébullition de l'eau. Ils sont constitués de l'association d'un anion et d'un cation dans des proportions stœchiométriques assurant la neutralité électrique du sel. Les cations les plus utilisés ont une structure du type ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, phosphonium, thiazolium, quinolinium, tétraminium. Les anions sont de préférence choisis parmi les halogénures (F, Cl, Br, I) ; les anions tétrafluoroborate (BF₄), hexafluorophosphate (PF₆), sulfate (SO₄), hydrogénosulfate (HSO₄) ; les anions carboxylate, par exemple, les formiates (HCOO), acétate (CH₃COO), trifluoroacétate (CF₃COO), propanoate (CH₃-CH₂-COO) ; les anions sulfonylimide, par exemple, les anions
30 bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide ((CF₃-SO₂)₂N), bis(méthylsulfonyl)imide ((CH₃-SO₂)₂N) ; l'anion dicyanamide (N(CN)₂) ; les anions sulfonate tels que par

exemple les méthylsulfonate (CH_3SO_3), trifluorométhylsulfonate (CF_3SO_3), benzènesulfonate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3$), p-toluènesulfonate ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3$), et perfluorobutylsulfonate ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$); les anions sulfinate tels que, par exemple, les trifluorométhanesulfinate (CF_3SO_2), perfluorobutylsulfinate ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$); les anions phosphate tels que par exemple les diméthyl phosphate ($((\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2)$), diéthyl phosphate ($((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2)$), dihydrogénophosphate (H_2PO_4), hydrogénophosphate (HPO_4) et phosphate (PO_4); les anions phosphonate tels que, par exemple, les méthylphosphonate ($\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}$), éthylphosphonate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}$); et les autres anions tels que, par exemple, l'hexafluoroarsénate (AsF_6), l'hexafluoroniobiate (NbF_6), et l'hexafluoroantimonate (SbF_6).

Parmi de tels liquides ioniques, on peut plus particulièrement citer le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI-TFSI), le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMITFSI), l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIPF₆), et leurs mélanges. Parmi ces liquides ioniques, le BMITFSI est particulièrement préféré en raison de sa large fenêtre électrochimique.

Les sels d'électrolytes utilisables selon l'invention peuvent par exemple être choisis parmi les sels de lithium tels que par exemple le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI), le perchlorate de lithium (LiClO_4), l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), les sels de sodium tels que par exemple le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de sodium (NaTFSI), et certains acides tels que l'acide de bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (HTFSI), l'acide phosphorique et l'acide sulfurique.

Le solvant des solutions électrolytiques définies au point iii) ci-dessus peut être choisi parmi les solvants aprotiques polaires tels que par exemple les carbonates cycliques et linéaires (par exemple le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de butylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de dipropyle, le carbonate d'éthyle-méthyle, le carbonate de vinylène), les éthers cycliques (par exemple le tétrahydrofurane), les éthers de polyéthylène glycols de formule $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}'$ dans lesquels R et R' sont CH_3 ou C_2H_5 , et $1 \leq n \leq 12$, les tétraalkyl sulfamides de formule $\text{RR}'\text{NSO}_2\text{NR}''\text{R}'''$ dans lesquels R, R', R'' et R''' sont CH_3 ou C_2H_5 , la 3-méthyl-1,3-oxazolidine-2-one, et les esters cycliques (par exemple la γ -butyrolactone).

Le solvant des solutions électrolytiques définies au point ii) peut également être un solvant aqueux tel que de l'eau.

Lorsque l'électrolyte solide du dispositif électrochrome conforme à l'invention est un liquide ionique gélifié ou plastifié, celui-ci peut en outre

renfermer au moins un sel de lithium. Dans un tel cas, ce sel de lithium est choisi parmi les sels de lithium utilisables à titre de sel d'électrolyte dans les solutions définies au point ii). Ces sels de lithium représentent alors de préférence une concentration inférieure à quelques moles par litre de liquide ionique.

5 L'électrolyte solide du dispositif électrochrome conforme à l'invention peut en outre renfermer le couple rédox I_3^-/I^- . La présence d'un tel couple rédox dans l'électrolyte permet avantageusement d'augmenter les performances électrochromes du dispositif.

10 Les agents gélifiants utilisables pour solidifier les liquides ioniques ou les solutions d'au moins un sel d'électrolyte et/ou d'au moins un acide peuvent par exemple être choisis parmi la cellulose, la nitrocellulose, les carboxyméthylcelluloses (CMC), etc...

15 Les agents plastifiants utilisables pour solidifier les liquides ioniques ou les solutions d'au moins un sel d'électrolyte et/ou d'au moins un acide peuvent par exemple être choisis parmi des composés pré-polymérisés ou polymérisant durant l'assemblage du dispositif électrochrome et résultant de la polymérisation d'un ou de plusieurs monomères choisis parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, et le fluorure de vinylidène, ledit polymère ayant une structure de type linéaire, de
20 type peigne, statistique, alterné ou à bloc, réticulé ou non. Parmi de tels polymères on peut notamment citer le poly(méthyl méthacrylate (PMMA)), le polyoxyde d'éthylène (POE) le poly acrylonitrile (PAN), et leurs mélanges.

25 La quantité d'agent plastifiant ou/et gélifiant présent au sein du liquide ionique ou au sein de la solution électrolytique dépend de la viscosité initiale du liquide ionique ou de la solution électrolytique, de sa nature, etc....

Lorsque l'électrolyte solide est un liquide ionique plastifié ou gélifié, la quantité d'agent plastifiant ou gélifiant peut varier de 20 à 70 % environ en masse par rapport à la masse du liquide ionique, et encore plus préférentiellement, de 40 à 50 % environ.

30 Lorsque l'électrolyte solide est une solution électrolytique plastifiée ou gélifiée telle que définie ci-dessus au point ii), la quantité d'agent plastifiant ou gélifiant peut varier de 20 à 80 % en masse par rapport à la masse totale de la solution électrolytique initiale, et encore plus préférentiellement, de 30 à 60 %.

35 A titre d'exemple, lorsque l'électrolyte solide est du BMITFSI et qu'il renferme en outre un sel de lithium tel que LiTFSI, alors l'ajout de 40 % en masse environ de PMMA est nécessaire et suffisant pour obtenir un électrolyte solide

adhérant bien aux électrodes tout en conservant une conductivité ionique suffisante. A titre d'autre exemple, lorsque l'électrolyte solide est du BMITFSI mais qu'il ne renferme pas de sel de lithium, alors la quantité de PMMA nécessaire et suffisante pour obtenir un électrolyte solide ayant les mêmes propriétés mécaniques que celles
5 de l'électrolyte solide BMITFSI-LiTFSI ci-dessus est de 50 % en masse.

L'électrolyte solide présente de préférence une épaisseur variant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres environ, et encore plus préférentiellement de 100 nm à 50 μm .

Comme indiqué précédemment, le matériau métallique de la contre électrode
10 (MC) est choisi parmi les métaux dont le potentiel d'oxydoréduction correspond à la partie haute de la fenêtre de potentiels de fonctionnement dudit dispositif électrochrome, typiquement 1,5 V au maximum. Parmi de tels métaux, on peut notamment citer le cuivre ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$), le fer ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = 0,4 \text{ V}$), l'argent ($\text{Ag}^{+}/\text{Ag} = 0,8 \text{ V}$), le platine ($\text{Pt}^{2+}/\text{Pt} = 1,2 \text{ V}$), et l'or ($\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,4 \text{ V}$), l'argent
15 étant particulièrement préféré.

Le matériau métallique conducteur de la contre électrode du dispositif conforme à l'invention peut se présenter sous la forme d'un matériau massif tel que par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une grille, ou bien il peut également être utilisé sous la forme d'une couche mince (ayant typiquement une épaisseur
20 inférieure ou égale à 20 μm) ou bien encore sous la forme d'un matériau « discontinu » constitué par exemple de nanofils (percolants entre eux) et disposés sur un substrat.

L'épaisseur de la contre électrode peut varier dans une large mesure. Elle peut varier de quelques nanomètres à plusieurs centimètres.

25 Selon une première forme de réalisation de l'invention, l'électrode de travail est en contact avec un collecteur de courant, par la face qui est opposée à celle qui est en contact avec l'électrolyte solide. Dans ce cas, le dispositif électrochrome conforme à l'invention comporte 4 couches et comprend un collecteur de courant en contact avec l'électrode de travail (EC1), une contre électrode en matériau
30 métallique (MC) et un électrolyte solide séparant lesdites électrodes.

Selon cette première forme de réalisation, le collecteur de courant est alors de préférence choisi parmi les oxydes conducteurs transparents parmi lesquels on peut par exemple citer l'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), l'oxyde d'étain dopé fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), l'oxyde de zinc dopé au gallium ou à l'aluminium (GZO
35 ou AZO) ou bien encore au silicium ($\text{ZnO}:\text{Si}$).

Selon une seconde forme de réalisation particulière de l'invention, le matériau électrochrome de l'électrode de travail présente une conductivité électronique suffisante pour que la présence d'un collecteur de courant au contact de l'électrode de travail électrochrome ne soit pas nécessaire et le dispositif électrochrome conforme à l'invention est alors uniquement constitué de seulement 3 couches : une électrode de travail électrochrome (EC1), un électrolyte solide et une contre électrode métallique (MC). Cette conductivité électronique suffisante du matériau électrochrome est observée lorsque les polymères électrochromes sont choisis parmi les polymères présentant en outre des propriétés de conductivité électronique et/ou lorsque le matériau électrochrome comprend en outre un agent générant une conductivité électronique.

Selon l'invention, on entend par « conductivité électronique suffisante », une conductivité supérieure ou égale à quelques dizaines de Siemens par cm.

En d'autres termes, lorsque le dispositif électrochrome conforme à l'invention comporte une électrode de travail comprenant un matériau électrochrome renfermant au moins un polymère électrochrome ayant une conductivité électronique suffisante et/ou au moins un agent générant une conductivité électronique, il est possible de s'affranchir totalement des couches collectrices de courant. Le dispositif électrochrome conforme à l'invention peut alors être composé de seulement 3 couches au lieu des 5 classiquement utilisées, sans tenir compte des substrats éventuellement utilisés de part et d'autre de chacune des électrodes.

Parmi les polymères électrochromes mentionnés précédemment, les polymères présentant une conductivité électronique suffisante peuvent être choisis parmi le poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT), le poly(3,4-éthylène dioxysélénophène) (ou PEDOS), le poly(3,4-propylène dioxythiophène) (ou PProDOT), le 4,7-bis-(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-2-phényl-1H-benzo[d]imidazole (ou BImBED), le 1,4-bis-(2-(3,4-éthylènedioxy)thiényl)benzène (ou BEDOT-B), les copolymères à base de pyrrole et de 3,4-éthylènedioxythiophène (ou EDOT) tels que le poly(2,2'-di-pyrrol-1-yl-[4,4']bithiazolyl-co-EDOT (ou PyDBTH-co-EDOT), les copolymères de 4-aminodiphénylamine et de 4,4'-diaminodiphénylesulfone (ou DAPsone), l'acide poly[2,5-di(2-thiényl)-1H-pyrrole-1-(p benzoïque)] (ou poly-DPB), les polymères de la famille des alkylcarbazoles tels que les poly(9H-N-alkylcarbazoles) (ou poly(9-NAC), les poly(3,6-dinitro-9H-N-alkylcarbazoles) (ou poly(3,6-DN-9-NAC)), les poly(3,6-diamino-9H-N-alkylcarbazoles) (ou poly(3,6-DA-9-NAC)) dans lesquels les radicaux alkyle sont par exemple un radical méthyle.

Parmi ces polymères, le poly(3,4-éthylène dioxythiophène (PEDOT) est particulièrement préféré.

L'agent générant une conductivité électronique utilisable dans le matériau électrochrome de l'électrode de travail conforme à l'invention peut notamment être
5 choisi parmi les polymères conducteurs différents des polymères électrochromes ayant une conductivité électronique mentionnés précédemment, les oxydes semi-conducteurs dopés tels que par exemple ZnO:Si ou ZnO:Al.

Parmi de tels polymères conducteurs on peut notamment citer le poly(styrène sulfonate), le 1,1'-binaphtyl substitué tel que par exemple le poly(6,6'-Bis(2,2'-
10 bithionophen-5-yl)-1,1'-bi-2,2'-naphtol), le poly(1-hydroxy-2-méthoxybenzène) (ou PHMOB), le poly(2,2'-di-pyrrol-1-yl-[4,4']bithiazolyl) (ou PyDBTH), les polyanilines, les polypyrroles, les polycarbazoles, les polyindoles, les polyazépines, les polyfluorènes, les polypyrènes, les polyazulènes, les polynaphtalènes et les polythiophènes. A cette occasion, l'homme du métier veillera à ce que l'utilisation
15 de ces polymères ne soit pas incompatible avec les propriétés intrinsèques du dispositif électrochrome conforme à l'invention, en particulier à ce que l'utilisation de ces polymères n'altère pas les propriétés d'électrochromisme de l'électrode de travail.

Lorsqu'ils sont utilisés, les polymères conducteurs représentent de préférence
20 de 2 à 75 % des monomères par rapport aux monomères électrochromes, et encore plus préférentiellement de 5 à 30 %.

Selon cette seconde forme de réalisation, différentes configurations du dispositif électrochrome sont possibles. Ces différentes configurations sont schématisées sur la figure 1 annexée.

25 Selon une première configuration (voir figure 1a), le dispositif électrochrome comprend un substrat (1) du côté électrode de travail (Substrat 1), une électrode de travail en un matériau électrochrome ayant également une conductivité électronique (2) (EC1), un électrolyte solide (3) (I), une contre électrode (4) en un matériau métallique (MC) et un substrat (5) pour la contre électrode (4) (Substrat 2) (voir
30 figure 1a). Selon cette première configuration, et lorsque la couche conductrice électrochrome est auto-supportée, il n'est pas nécessaire d'utiliser de substrat (1) (voir figure 1b). Par ailleurs, dans les dispositifs représentés sur les figures 1a et 1b, le substrat (5) de la contre électrode (4) peut en outre être facultatif lorsque la contre électrode (4) présente une épaisseur suffisante de façon à lui conférer une rigidité
35 suffisante, cette épaisseur étant généralement de l'ordre de 100 µm à quelques cm environ (figures 1c et 1d)).

Selon une seconde configuration (voir figures 1e et 1f), l'électrode de travail (2) et la contre électrode métallique (4) sont disposées côte à côte sans être en contact, dans un même plan, et sont en contact avec le substrat (1) et l'électrolyte solide (3), l'électrolyte solide (3) étant lui-même supporté ou non par un substrat (5).

Le substrat (5) de la contre électrode est un matériau opaque, translucide ou transparent pouvant par exemple être choisi parmi les papiers, les plastiques, les matières textiles, les verres, les métaux, les céramiques, le bois, etc. Le substrat (1) éventuellement en contact avec l'électrode de travail électrochrome peut être choisi parmi les matériaux translucides (tel que le papier calque par exemple) et de préférence transparents (tels que le verre, le PET, etc).

Les différentes parties du dispositif électrochrome conforme à l'invention peuvent être préparées et assemblées par l'ensemble des techniques de réalisation de couches minces existantes et bien connues de l'homme du métier telles que par exemple par enduction au rouleau (« *roll coating* » ou « *Roll to Roll* »), flexographie, sérigraphie, pulvérisation cathodique, trempage-retrait (« *dip coating* »), enduction à la tournette (« *spin coating* »), application au couteau à pelliculer (« *doctor blade* »), etc... ou un mélange de ces techniques. Les systèmes assemblés peuvent être monolithiques, laminés en structure ouverte ou fermée.

Enfin l'invention a également pour objet les différentes applications et utilisations du dispositif électrochrome tel que décrit précédemment.

En particulier, le dispositif électrochrome conforme à l'invention peut avantageusement être utilisé pour :

- l'affichage de données (écrans de textes et/ou images, système de pixellisation possible, la réalisation de témoins visuels (On/Off, risques (par ex : danger électrique)), authentification de produits contrefaits, etc...),

- la fabrication de rétroviseurs automobiles et de visières, en particulier de visières de casques de moto. Dans ces deux cas, le dispositif électrochrome conforme à l'invention permet d'éviter l'éblouissement lié aux phares des autres véhicules et du soleil respectivement),

- la fabrication de vitrages de bâtiments (en particulier afin de limiter l'intrusion ou l'évacuation de la chaleur des pièces *via* le vitrage durant l'été ou l'hiver respectivement), la furtivité thermique (camouflage optique dans l'infrarouge), en effet certains matériaux électrochromes tels que le PEDOT peuvent moduler leurs absorptions dans l'infrarouge.

La présente invention est illustrée par les exemples ci-après, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

EXEMPLE 1

Préparation et propriétés d'un dispositif électrochrome à quatre couches utilisant un liquide ionique plastifié comme électrolyte solide

Préparation du dispositif

Dans cet exemple, on a préparé un dispositif électrochrome à quatre couches à structure sandwich, constitué de la chaîne électrochimique suivante :

- Support transparent en polyéthylène téréphtalate (PET) ;
- 10 - Collecteur de courant : oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ;
- Electrode de travail électrochrome : poly(3,4-éthylènedioxy)thiophène (PEDOT) ;
- Electrolyte solide : l'électrolyte a été préparé en utilisant du 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl) imide (BMITFSI) et 50%
15 en masse de PMMA à titre d'agent plastifiant ;
- Contre électrode/Collecteur de courant : couche d'encre à l'argent métallique (épaisseur = 5-10 μm)
- Support de la contre électrode : papier

Ce dispositif a été réalisé à l'aide de film de PEDOT déposé industriellement
20 par la méthode « *Roll to Roll* » sur un substrat de PET recouvert d'ITO par polymérisation *in-situ*. L'encre à l'argent métallique a été déposée par flexographie sur le substrat papier. La membrane d'électrolyte solide a été obtenue en mélangeant du BMITFSI (société Solvionic) avec 50% massique de PMMA en utilisant de la butan-2-one comme solvant commun. Le liquide ionique est à ce
25 moment liquide. L'électrolyte ionique à l'état liquide a été déposé sur le substrat de papier recouvert de la couche d'encre à l'argent par application au couteau à pelliculer (« *doctor blade* »). L'ensemble a ensuite été chauffé à une température d'environ 100°C pour éliminer une partie de la butan-2-one afin que l'électrolyte forme une membrane qui ne soit pas totalement sèche. À ce moment, le substrat de
30 PEDOT/ITO/PET a été appliqué à la surface et le séchage à l'étuve à une température d'environ 110°C a été complété pour éliminer le reste du solvant.

Ce dispositif électrochrome est représenté schématiquement par la figure 2 annexée sur laquelle on peut voir le dispositif à l'état décoloré (figure 2a) et à l'état coloré (figure 2b). Il est constitué d'un collecteur de courant (6) en contact avec
35 l'électrode de travail électrochrome (2), qui est séparé de la contre-électrode (4) par

une couche d'électrolyte solide (3). Le support PET du collecteur de courant et le support papier de la contre électrode ne sont pas représentés sur cette figure.

Stabilité en chronoampérométrie cyclique

La stabilité électrochimique de ce dispositif électrochrome, étudiée par cyclage chronoampérométrique, a été évaluée dans un premier temps en milieu liquide en montage 3 électrodes usuel en électrochimie (i.e. films plongés dans l'électrolyte (BMITFSI sans ajout de PMMA). La Figure 3 annexée rapporte les résultats de cyclage du 145^{ème} au 155^{ème} cycle, la densité de courant (en mA/cm²) étant fonction du temps (en minutes)) avec une électrode de platine dans le domaine de potentiel 0,7 à -0,7 V vs une électrode de référence Hg/HgO). Les résultats reportés sur la figure 3 annexée montrent la bonne cyclabilité de ce matériau électrochrome après une période de formatage de moins d'une centaine de cycle. Ce montage prouve la stabilité électrochimique du matériau électrochrome vis-à-vis de l'électrolyte. La durée de commutation à 90% du PEDOT est de 2s en coloration et de 4,5s en décoloration dans ces conditions ($\pm 0,7V$ vs Pt, réf Hg/HgO) et la capacité surfacique obtenue est de 1,4 mC/cm².

Le dispositif électrochrome de la figure 2 a ensuite été testé en système « solide », dans le domaine de potentiel 0 à -0,7 V. La figure 4 annexée montre un extrait des courbes de chronoampérométrie du dispositif électrochrome ainsi obtenues, la densité de courant (en mA/cm²) étant fonction du temps (en secondes). Cet extrait permet de montrer la forte vitesse de commutation du système. La commutation à 90% du système s'opère en moins de 2,5 secondes, ce qui est aussi rapide qu'en montage avec un électrolyte liquide. De plus, la capacité surfacique du dispositif électrochrome conforme à l'invention n'est que de 0,5 mC/cm². Il apparaît donc qu'une couche électrochrome (EC2) et un collecteur de courant (TCO) peuvent avantageusement être substitués par une couche unique de matériau métallique conducteur (MC) jouant à la fois le rôle de contre électrode et de collecteur. Par ailleurs, cette courbe de chronoampérométrie cyclique associée à l'activation du dispositif électrochrome conforme à l'invention met en évidence le nouveau processus électrochimique présenté précédemment et lié à l'oxydation réversible du MC, car l'électrolyte (BMITFSI) est stable dans cette fenêtre de potentiel (-0.7 à 0V) et hydrophobe (i.e. la décomposition de l'eau ne peut pas intervenir dans le processus électrochrome). De plus dans ce cas, l'utilisation de la couche en argent (MC) et de cet électrolyte solide rend le dispositif électrochrome ultra rapide.

EXEMPLE 2

Préparation d'un dispositif électrochrome à 3 couches utilisant un électrolyte solide à base d'un liquide ionique plastifié

Préparation du dispositif

5 Dans cet exemple, on montre que l'utilisation d'un matériau électrochrome conducteur comprenant un polymère électrochrome ayant une conductivité électronique tel que par exemple le PEDOT et en outre un polymère conducteur tel que le poly(styrène sulfonate) (PSS) permet de réduire l'ensemble collecteur de courant/électrode de travail à une seule et même couche. On a donc préparé un
10 dispositif électrochrome à trois couches à structure sandwich verticale constitué de la chaîne électrochimique suivante :

- Support transparent en polyéthylène téréphtalate (PET) ;
- Electrode de travail/Collecteur de courant : monocouche de matériau électrochrome conducteur : PEDOT:PSS vendu sous la forme d'une encre commerciale de référence Orgacon ICP 1050 (Agfa) déposée sur un
15 substrat de PET;
- Electrolyte solide : l'électrolyte a été préparé en utilisant du 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl) imide (BMITFSI) et 50% massique de PMMA à titre d'agent plastifiant ;
- 20 - Contre électrode/Collecteur de courant : couche d'encre à l'argent métallique (épaisseur = 5-10 μm).
- Support de la contre électrode : papier

Ce dispositif a été réalisé à l'aide de film de PEDOT:PSS déposé industriellement par la méthode « *Roll to Roll* » sur un substrat de PET seul par co-polymérisation *in-situ*. L'encre à l'argent métallique a été déposée par flexographie
25 sur le substrat papier. La membrane d'électrolyte solide a été obtenue en mélangeant du BMITFSI (société Solvionic) avec 50% massique de PMMA en utilisant de la butan-2-one comme solvant commun. Le liquide ionique est à ce moment liquide. L'électrolyte ionique à l'état liquide a été déposé sur le substrat de
30 papier recouvert de la couche d'encre à l'argent par application au couteau à pelliculer (« *doctor blade* »). L'ensemble a ensuite été chauffé à une température d'environ 100°C pour éliminer une partie de la butan-2-one afin que l'électrolyte forme une membrane qui ne soit pas totalement sèche. À ce moment, le substrat de PEDOT/ITO/PET a été appliqué à la surface et le séchage à l'étuve à une
35 température d'environ 110°C a été complété pour éliminer le reste du solvant.

Ce dispositif électrochrome est représenté schématiquement par la figure 5 annexée sur laquelle on peut voir le dispositif à l'état décoloré (figure 5a) et à l'état coloré (figure 5b). Il est constitué d'une électrode de travail électrochrome (2), qui est séparée de la contre-électrode (4) par une couche d'électrolyte solide (3). Le support PET du matériau électrochrome conducteur et le support papier de la contre

5 électrode ne sont pas représentés sur cette figure.

La stabilité électrochimique de ce dispositif électrochrome, étudiée par cyclage chronoampérométrique, a été évaluée directement en configuration « solide ».

10 La figure 6 annexée montre les courbes de chronoampérométrie obtenues, la densité de courant (en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) étant fonction du temps (en minutes).

Une fois de plus, cette figure illustre la bonne cyclabilité de ce dispositif électrochrome, avec une très faible perte de capacité au cours du cyclage, ce qui traduit une bonne stabilité de ce système dans les conditions utilisées (-0,7 à 0V pour la coloration et décoloration respectivement). L'utilisation d'un matériau qui soit à la fois conducteur électronique et électrochrome à l'électrode de travail, permet de s'affranchir totalement des couches spécifiquement dédiées à la fonction de « collecteur de courant ». Ceci autorise, dans le cas d'une industrialisation de l'invention, de diminuer fortement le coût de production d'un système

15 électrochrome car l'utilisation d'un substrat revêtu par une couche d'oxyde transparent conducteur réalisée principalement par dépôt physique (PVD) ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD) n'est alors plus requise.

Un agrandissement de la courbe de chronoampérométrie cyclique de la figure 6 est présenté à la figure 7 annexée. Cet agrandissement permet d'apprécier la vitesse de commutation de ce système. 90% de la commutation du système est

25 obtenu en 3,5s ; de plus sa consommation électrique est très faible ($0,3\text{mC}/\text{cm}^2$).

Les performances de ce dispositif conforme à l'invention ont été comparées à un dispositif électrochrome classique à 5 couches basé sur l'association des matériaux électrochromes WO_3 et LiNiO et dont la préparation et les propriétés sont

30 décrites dans l'article de H. Moulki *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2012, **74**, 46-52. Ce dispositif à 5 couches selon l'art antérieur était constitué de la chaîne électrochimique suivante :

- Collecteur de courant : ITO
- Electrode de travail électrochrome : PEDOT
- 35 - Electrolyte : 0,3M de LiTFSI dissous dans du BMITFSI et plastifié à l'aide de 40% massique de PMMA

- Contre électrode : Li-Ni-O

- Collecteur de courant : ITO,

chacun des collecteurs de courant étant par ailleurs supporté par un substrat en PET.

5 Les résultats sont rapportés sur la figure 8 annexée sur laquelle le rapport densité de courant / densité de courant maximale ($J/J_{\max}$ en %) est fonction du temps (en s). Sur cette figure, les courbes du dispositif électrochrome à 5 couches selon l'art antérieur sont représentées en trait pointillé et les courbes du dispositif électrochrome à 3 couches selon la présente invention sont représentées en trait
10 continu, la croix figurant sur les courbes marquant le point à 90 % de la coloration ou de la décoloration.

Concernant le dispositif électrochrome à 5 couches selon l'art antérieur, on a noté une durée de décoloration de 20,4 s et une durée de coloration de 35,4 s.

Comparativement, pour le dispositif électrochrome à 3 couches selon la
15 présente invention, on a noté une durée de décoloration de 3 s et une durée de coloration de 3,5 s.

Il apparaît que le dispositif électrochrome à trois couches conforme à la présente invention a un temps de commutation à 90% plus court qu'un système à 5 couches classique.

20 Exemple 3

Préparation d'un dispositif électrochrome à 3 couches à structure ouverte

Préparation du dispositif

Dans cet exemple, on a préparé un dispositif électrochrome à structure ouverte et tel que représenté sur la figure 9 annexée. Ce dispositif est constitué d'un
25 support en papier (7) sur lequel repose, d'une part, un collecteur de courant (6) en argent, et d'autre part, une contre électrode (4) en argent, ledit collecteur (6) étant surmonté d'une électrode de travail (2) en matériau électrochrome (dans cet exemple un mélange PEDOT:PSS vendu sous la forme d'une encre commerciale de référence Orgacon ICP 1050 (Agfa)), lesdites électrodes (2, 4) sont séparées l'une
30 de l'autre d'une distance de quelques micromètres et englobées par un électrolyte solide (3) constitué d'un mélange de BMITFSI et de 50 % en masse de PMMA à titre d'agent plastifiant, le collecteur de courant (6) et la contre électrode (4) étant reliées aux bornes d'une alimentation électrique externe au dispositif (8).

L'encre à l'argent a été déposée par flexographie sur le substrat papier en
35 utilisant un motif afin d'éviter les court-circuits entre les deux électrodes. Le

PEDOT :PSS a été déposé par application au couteau à pelliculer (« *doctor blade* »). Un masque a été utilisé afin de ne recouvrir qu'une seule des deux électrodes en argent. La membrane d'électrolyte solide a été obtenue en mélangeant du BMITFSI (Solvionic) avec 50% massique de PMMA en utilisant de la butan-2-one comme solvant commun. Le liquide ionique est à ce moment liquide. L'électrolyte ionique à l'état liquide a été déposé sur l'ensemble par application au couteau à pelliculer (« *doctor blade* »). Le tout a été séché à l'étuve à 110°C pour solidifier l'électrolyte.

La variation du courant électrique en fonction des deux tensions appliquées (-0,7 V à l'état sous tension afin de colorer le dispositif et 0 V pour le décolorer) a ensuite été mesurée et est rapportée sous forme de chronoampérométrie cyclique sur la figure 10 annexée sur laquelle la densité de courant (en mA/cm²) est fonction du temps (en min.).

Ces résultats montrent que le dispositif fonctionne à une très faible tension (0,7V) comparativement aux systèmes électrochromes classiques qui fonctionnent à une tension plus élevée (environ 1,5 V, la différence est en fait plus importante puisqu'il faut appliquer 1,5 V en coloration et -1,5 V en décoloration, ce qui fait un delta de 3 V alors que le dispositif électrochrome conforme à l'invention fonctionne entre 0,7V et 0V) pour une consommation électrique de l'ordre de 1 mA. Ce changement de configuration du dispositif électrochrome par rapport à celui de l'exemple 1 (les couches du collecteur de courant, du matériau électrochrome formant l'électrode de travail et de la contre électrode métallique ne sont plus superposées, mais juxtaposées dans un même plan, sans être en contact puisqu'elles sont englobées par l'électrolyte solide) permet une modification de l'assemblage/impression du système sans modifier fortement ses propriétés de cyclage. La capacité surfacique reste toujours faible 1,3 mC/cm² et la vitesse de commutation est toujours rapide : le temps de commutation à 90% est de 4s.

REVENDICATIONS

1. Dispositif électrochrome comprenant au moins une électrode de travail électrochrome, une contre électrode, un électrolyte solide et éventuellement au plus un collecteur de courant, ledit dispositif comprenant en outre des moyens permettant d'appliquer une tension électrique auxdites électrodes et étant caractérisé en ce que :

- l'électrode de travail comprend un matériau électrochrome renfermant au moins un polymère électrochrome, ladite électrode étant éventuellement en contact avec un collecteur de courant,
- 10 - l'électrolyte solide est en contact avec chacune desdites électrodes,
- la contre électrode est un matériau métallique conducteur (MC) dont le potentiel d'oxydoréduction correspond au potentiel haut de la fenêtre de potentiels de fonctionnement dudit dispositif électrochrome.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les polymères électrochromes de l'électrode de travail sont choisis parmi le poly(3,4-éthylène dioxythiophène), le poly(3,4-éthylène dioxysélénophène), le poly(3,4-propylène dioxythiophène), le 4,7-bis-(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-2-phényl-1H-benzo[d]imidazole, le 1,4-bis-(2-(3,4-éthylènedioxy)thiényl)benzène, les copolymères à base de pyrrole et de 3,4-éthylènedioxythiophène, les copolymères de 4-aminodiphénylamine et de 4,4'-diaminodiphénylsulfone, l'acide poly[2,5-di(2-thiényl)-1H-pyrrole-1-(p benzoïque)], les poly(9H-N-alkylcarbazoles), poly(3,6-dinitro-9H-N-alkylcarbazoles) et poly(3,6-diamino-9H-N-alkylcarbazoles) ; les copolymères de tris-[4-(2-thiényl)phényl]amine et de 2,2'-bithiophène, la poly(tris(4-sélén-2-yl)phénylamine, la poly(2,3,5,6-tetrafluoroaniline), le poly(3,4-éthylènedioxypyrrole), le poly(aniline-co-éthyl-4-aminobenzoate), le poly(1-(3-pyridinyl)-2,5-di(2-thiényl)-1H-pyrrole) et le poly(1-(1,10-phénanthrolinyl)-2,5-di(2-thiényl)-1H-pyrrole).

3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'électrolyte solide est choisi parmi :

- 30 i) les liquides ioniques gélifiés ou plastifiés par au moins un agent gélifiant ou plastifiant,
- ii) les solutions électrolytiques d'au moins un sel d'électrolyte et/ou d'au moins un acide en solution dans un solvant, lesdites solutions étant gélifiées ou plastifiées par au moins un agent gélifiant ou plastifiant, et
- 35 iii) les couches minces d'un matériau choisi parmi certains oxydes hydratés tels que par exemple Ta₂O₅ hydraté et ZrO₂ hydraté.

4. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que les liquides ioniques sont choisis parmi le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, le bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, et
5 leurs mélanges.

5. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que les sels d'électrolytes sont choisis parmi les sels de lithium, les sels de sodium, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique.

6. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que le solvant des
10 solutions électrolytiques est un solvant aprotique polaire choisi parmi les carbonates cycliques et linéaires, les éthers cycliques, les éthers de polyéthylène glycols de formule $RO(CH_2CH_2O)_nR'$ dans lesquels R et R' sont CH_3 ou C_2H_5 , et $1 \leq n \leq 12$, les tétraalkyl sulfamides de formule $RR'NSO_2NR''R'''$ dans lesquels R, R', R'' et R''' sont CH_3 ou C_2H_5 , la 3-méthyl-1,3-oxazolidine-2-one et les esters cycliques ou un
15 solvant aqueux.

7. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'électrolyte solide est un liquide ionique gélifié ou plastifié, et qu'il renferme en outre au moins un sel de lithium.

8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé
20 en ce que l'électrolyte solide renferme en outre le couple redox I_3^-/I^- .

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyte solide présente une épaisseur de 100 nm à 50 μm .

10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau métallique de la contre électrode est choisi parmi
25 le cuivre, le fer, l'argent, le platine et l'or.

11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau métallique de la contre électrode se présente sous la forme d'un matériau massif, d'une couche mince ou bien encore sous la forme d'un matériau discontinu constitué de nanofils disposés sur un substrat.

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un collecteur de courant en contact avec l'électrode de travail, une contre électrode en matériau métallique et un électrolyte solide séparant lesdites électrodes, et en ce que ledit collecteur de courant est choisi
30 parmi les oxydes conducteurs transparents.

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que les oxydes conducteurs transparents sont choisis parmi l'oxyde d'indium dopé à l'étain
35

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, l'oxyde d'étain dopé fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$, et l'oxyde de zinc dopé au gallium, à l'aluminium ou au silicium.

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le matériau électrochrome de l'électrode de travail comprend
5 au moins un polymère électrochrome présentant en outre des propriétés de conductivité électronique et/ou au moins un agent générant une conductivité électronique et en ce que la présence d'un collecteur de courant au contact de l'électrode de travail électrochrome n'est pas nécessaire.

15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que les
10 polymères électrochromes présentant en outre des propriétés de conductivité électronique sont choisis parmi le poly(3,4-éthylène dioxythiophène), le poly(3,4-éthylène dioxysélénophène), le poly(3,4-propylène dioxythiophène), le 4,7-bis-(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-2-phényl-1H-benzo[d]imidazole, le 1,4-bis-(2-(3,4-éthylènedioxy)thiényl)benzène, les copolymères à base de pyrrole et de
15 3,4-éthylènedioxythiophène, les copolymères de 4-aminodiphénylamine et de 4,4'-diaminodiphénylesulfone, l'acide poly[2,5-di(2-thiényl)-1H-pyrrole-1-(p benzoïque)], les poly(9H-N-alkylcarbazoles), poly(3,6-dinitro-9H-N-alkylcarbazoles) et poly(3,6-diamino-9H-N-alkylcarbazoles).

16. Dispositif selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que
20 l'agent générant une conductivité électronique est choisi parmi les polymères conducteurs différents des polymères électrochromes ayant une conductivité électroniques tels que définis à la revendication 17, et les oxydes semi-conducteurs dopés.

17. Dispositif selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que
25 l'électrode de travail et la contre électrode sont disposées côte à côte sans être en contact, dans un même plan et sont en contact avec le substrat et l'électrolyte solide, l'électrolyte solide étant lui-même supporté ou non par un substrat.

18. Dispositif selon la revendication 17, caractérisé en ce que le substrat
30 de la contre électrode est un matériau opaque, translucide ou transparent choisi parmi les papiers, les plastiques, les matières textiles, les verres, les métaux, les céramiques, et le bois.

19. Utilisation d'un dispositif électrochrome tel que défini à l'une
quelconque des revendications précédentes, pour l'affichage de données, la fabrication de rétroviseurs automobiles et de visières, la fabrication de vitrages de
35 bâtiments ou le camouflage optique dans l'infrarouge.

Figure 1

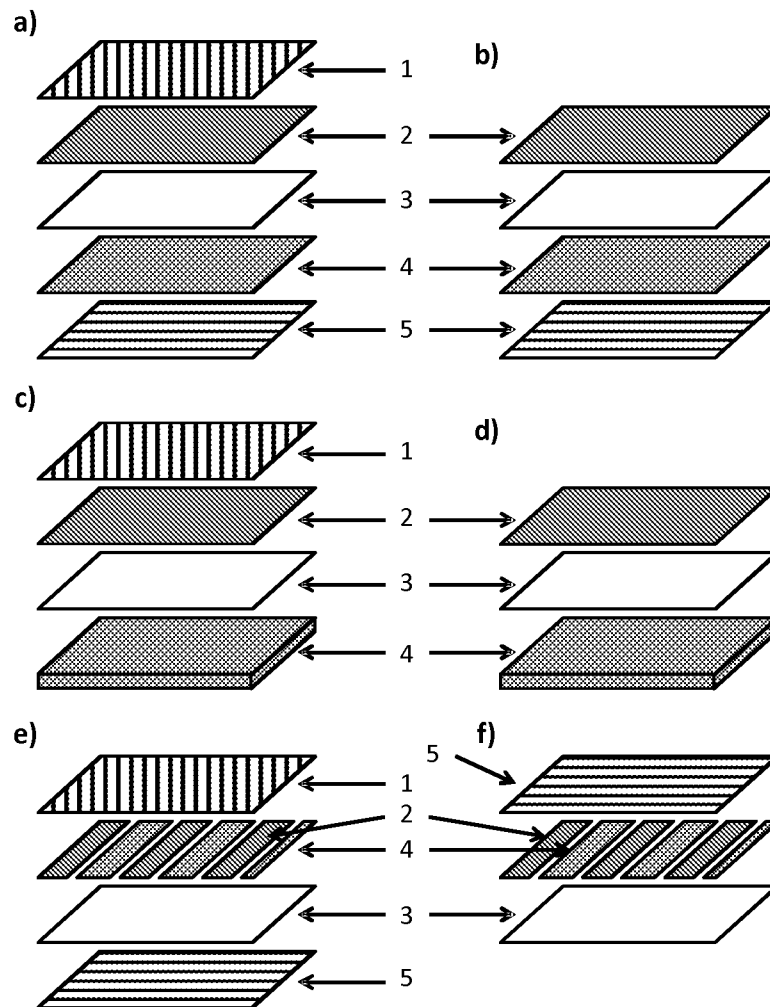


Figure 2

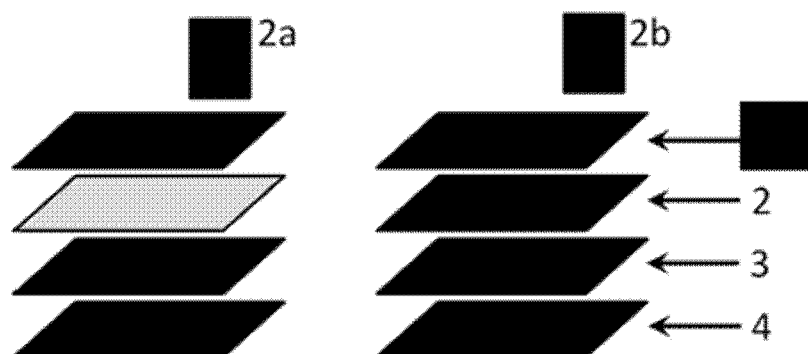


Figure 3

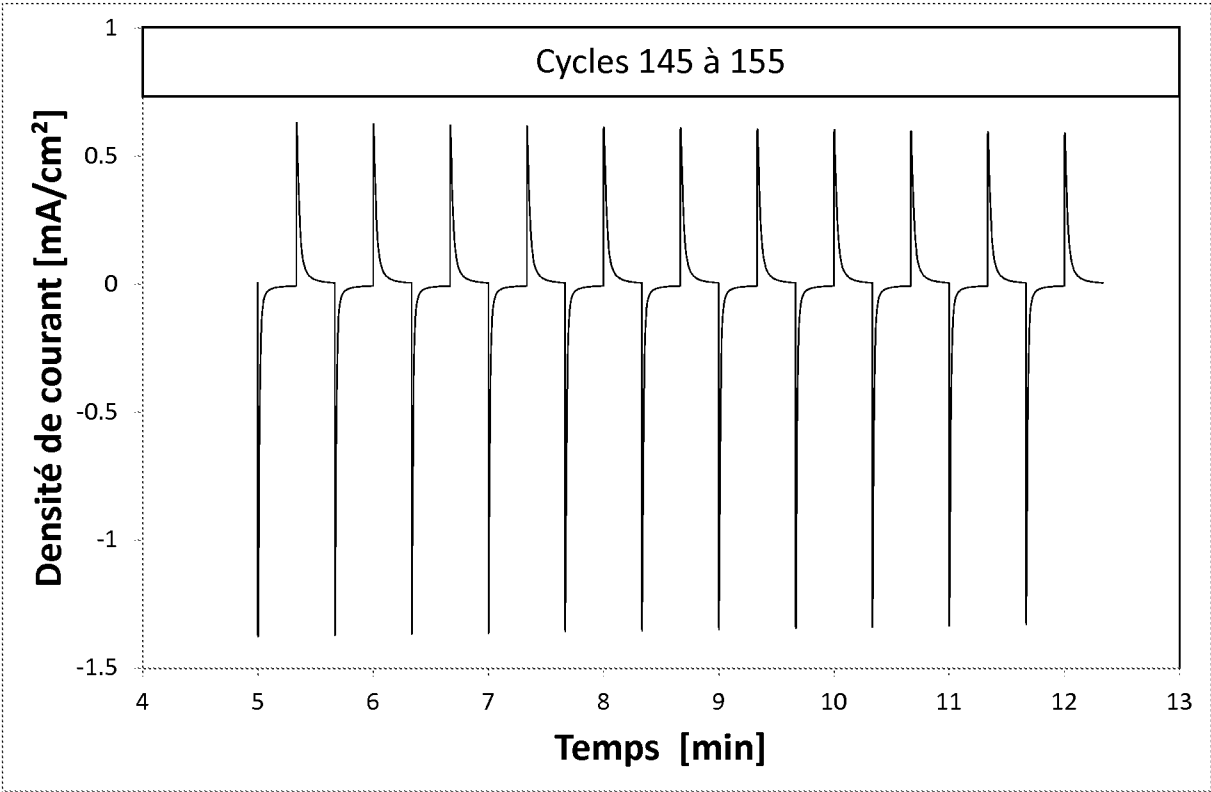


Figure 4

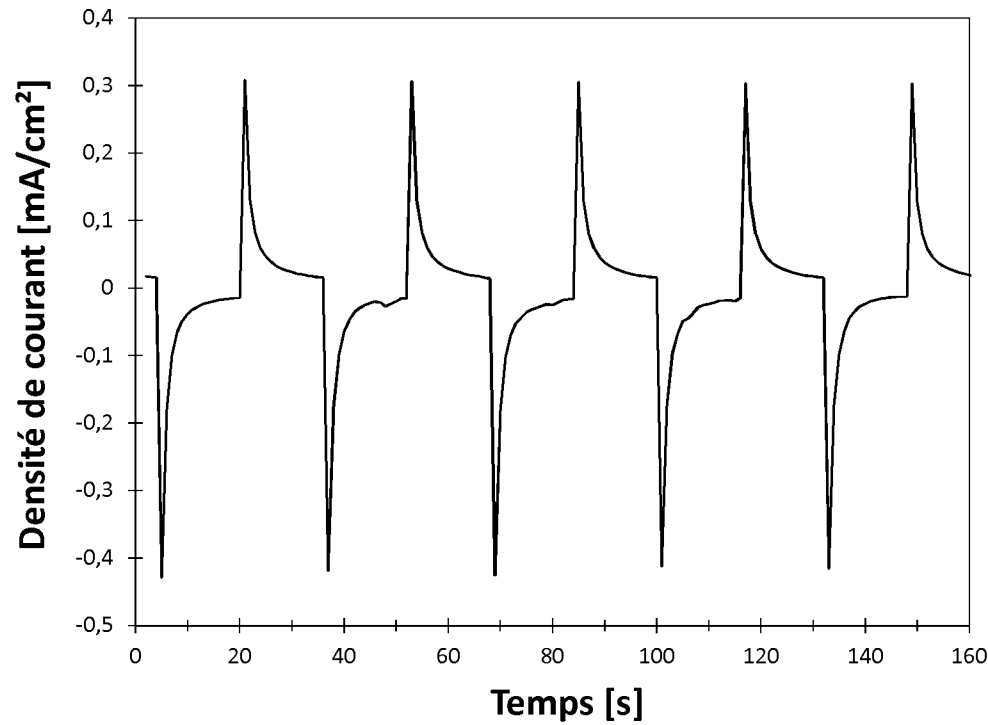


Figure 5

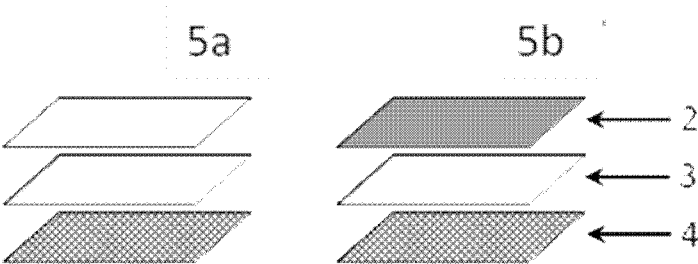


Figure 6

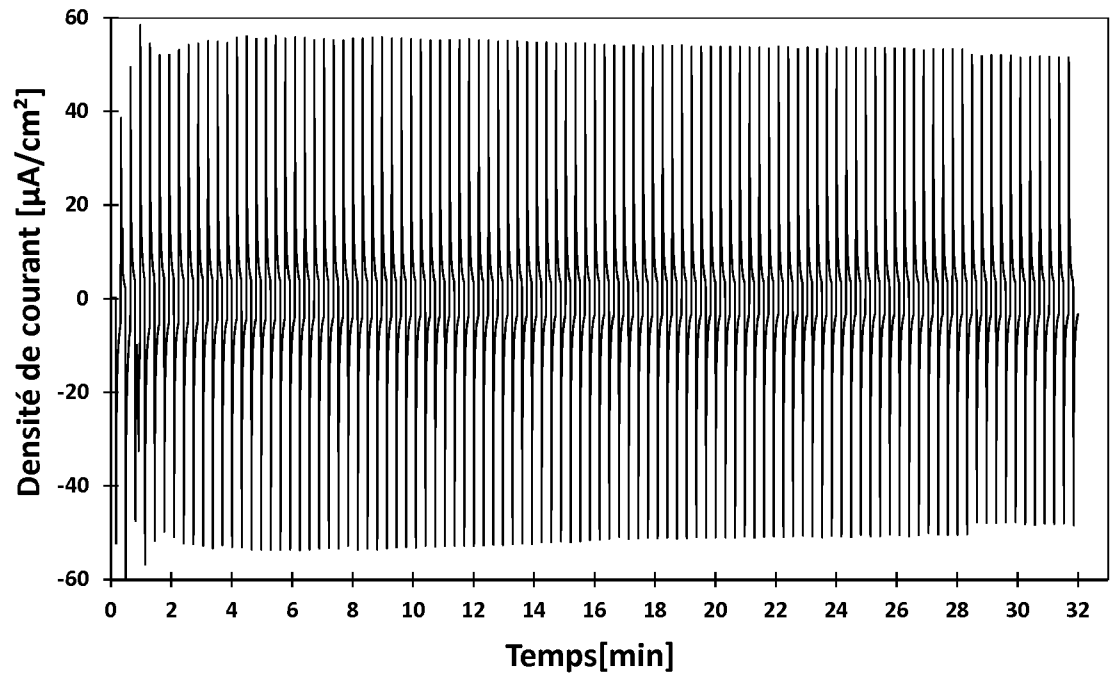


Figure 7

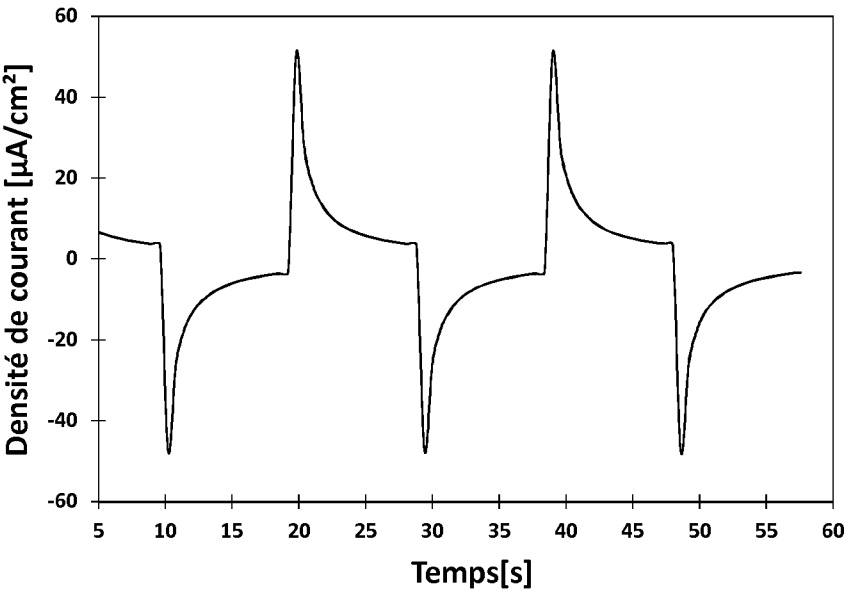


Figure 8

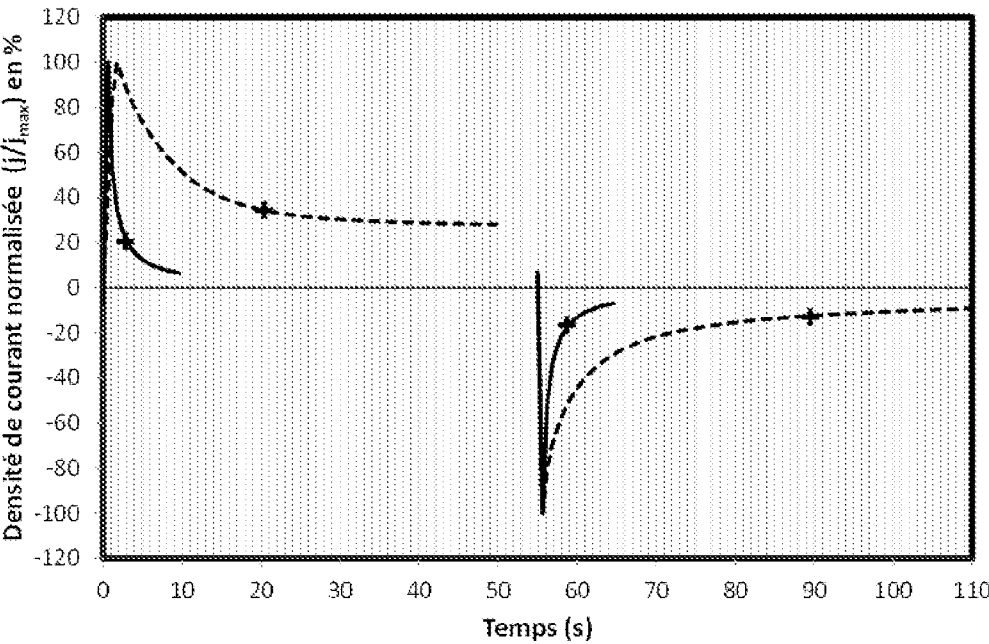


Figure 9

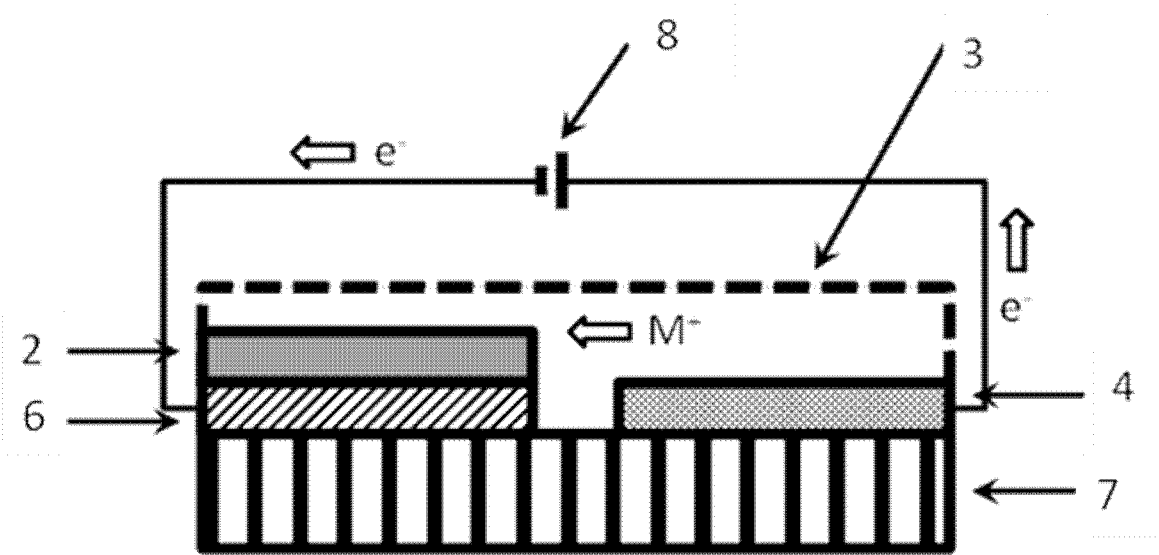
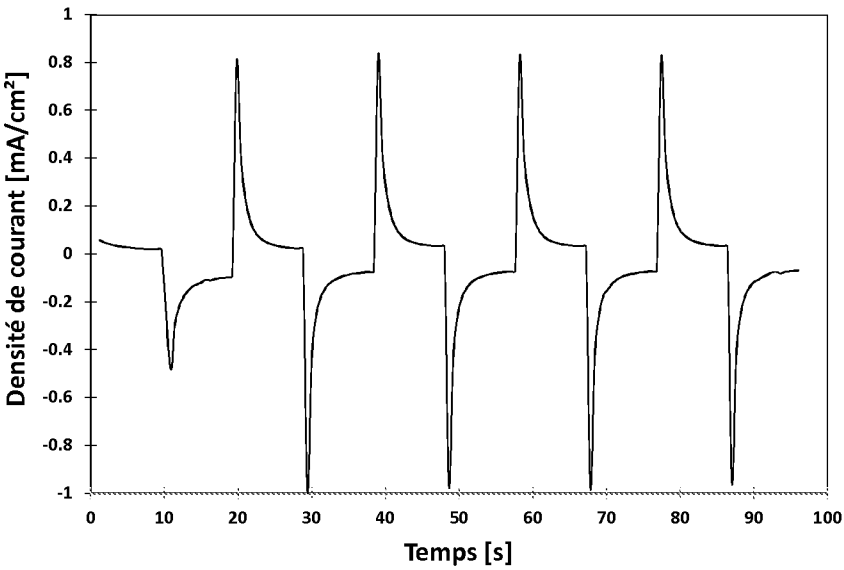


Figure 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G02F1/15 B60R1/08 G02F1/155
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02F B60R

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/212160 A1 (FANTON XAVIER [FR] ET AL) 4 September 2008 (2008-09-04) paragraph [0001] - paragraph [0002] paragraph [0030] paragraph [0058] paragraph [0062] paragraph [0081] - paragraph [0082] paragraph [0112] - paragraph [0113] figure 2 ----- -/-	1-3, 9-15, 17-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 2014

Date of mailing of the international search report

06/05/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Petitpierre, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050507

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/020442 A1 (GIRON JEAN-CHRISTOPHE [DE] ET AL) 25 January 2007 (2007-01-25) paragraph [0065] - paragraph [0067] paragraph [0078] paragraph [0089] - paragraph [0090] paragraph [0108] figure 2 -----	1-3, 9-15, 18, 19
X	US 2010/265562 A1 (REYNOLDS JOHN R [US] ET AL) 21 October 2010 (2010-10-21) paragraph [0002] paragraph [0044] - paragraph [0047] paragraph [0058] - paragraph [0059] paragraph [0067] paragraph [0074] -----	1-7, 10-15, 18, 19
A	US 2003/179432 A1 (VINCENT JOHN B [US] ET AL) 25 September 2003 (2003-09-25) paragraph [0002] - paragraph [0003] paragraph [0014] - paragraph [0017] -----	1, 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050507

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008212160	A1	04-09-2008	AT 406596 T 15-09-2008
		CN 101133358 A 27-02-2008	
		EP 1859319 A2 28-11-2007	
		ES 2313641 T3 01-03-2009	
		FR 2882828 A1 08-09-2006	
		JP 2008532080 A 14-08-2008	
		KR 20070108885 A 13-11-2007	
		US 2008212160 A1 04-09-2008	
		WO 2006092532 A2 08-09-2006	
US 2007020442	A1	25-01-2007	AR 045726 A1 09-11-2005
		BR PI0412585 A 19-09-2006	
		CN 1822951 A 23-08-2006	
		EP 1651433 A2 03-05-2006	
		FR 2857617 A1 21-01-2005	
		JP 2007516147 A 21-06-2007	
		KR 20060089205 A 08-08-2006	
		MX PA06000604 A 11-04-2006	
		US 2007020442 A1 25-01-2007	
		WO 2005007398 A2 27-01-2005	
US 2010265562	A1	21-10-2010	CN 101983356 A 02-03-2011
		EP 2255245 A1 01-12-2010	
		JP 2011515718 A 19-05-2011	
		KR 20100138865 A 31-12-2010	
		US 2010265562 A1 21-10-2010	
		WO 2009120658 A1 01-10-2009	
US 2003179432	A1	25-09-2003	AT 445174 T 15-10-2009
		AU 2003210928 A1 08-10-2003	
		BR 0308488 A 18-01-2005	
		CA 2479883 A1 02-10-2003	
		CN 1688923 A 26-10-2005	
		EP 1488280 A1 22-12-2004	
		JP 4881545 B2 22-02-2012	
		JP 2005521103 A 14-07-2005	
		KR 20050025145 A 11-03-2005	
		MX PA04009025 A 27-07-2005	
		TW I290009 B 11-11-2007	
		US 2003179432 A1 25-09-2003	
		US 2005128560 A1 16-06-2005	
		WO 03081330 A1 02-10-2003	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050507

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G02F1/15 B60R1/08 G02F1/155 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G02F B60R		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/212160 A1 (FANTON XAVIER [FR] ET AL) 4 septembre 2008 (2008-09-04) alinéa [0001] - alinéa [0002] alinéa [0030] alinéa [0058] alinéa [0062] alinéa [0081] - alinéa [0082] alinéa [0112] - alinéa [0113] figure 2 ----- -/--	1-3, 9-15, 17-19
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 22 avril 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/05/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Petitpierre, Olivier

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2007/020442 A1 (GIRON JEAN-CHRISTOPHE [DE] ET AL) 25 janvier 2007 (2007-01-25) alinéa [0065] - alinéa [0067] alinéa [0078] alinéa [0089] - alinéa [0090] alinéa [0108] figure 2 -----	1-3, 9-15,18, 19
X	US 2010/265562 A1 (REYNOLDS JOHN R [US] ET AL) 21 octobre 2010 (2010-10-21) alinéa [0002] alinéa [0044] - alinéa [0047] alinéa [0058] - alinéa [0059] alinéa [0067] alinéa [0074] -----	1-7, 10-15, 18,19
A	US 2003/179432 A1 (VINCENT JOHN B [US] ET AL) 25 septembre 2003 (2003-09-25) alinéa [0002] - alinéa [0003] alinéa [0014] - alinéa [0017] -----	1,17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050507

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008212160 A1	04-09-2008	AT 406596 T CN 101133358 A EP 1859319 A2 ES 2313641 T3 FR 2882828 A1 JP 2008532080 A KR 20070108885 A US 2008212160 A1 WO 2006092532 A2	15-09-2008 27-02-2008 28-11-2007 01-03-2009 08-09-2006 14-08-2008 13-11-2007 04-09-2008 08-09-2006
US 2007020442 A1	25-01-2007	AR 045726 A1 BR PI0412585 A CN 1822951 A EP 1651433 A2 FR 2857617 A1 JP 2007516147 A KR 20060089205 A MX PA06000604 A US 2007020442 A1 WO 2005007398 A2	09-11-2005 19-09-2006 23-08-2006 03-05-2006 21-01-2005 21-06-2007 08-08-2006 11-04-2006 25-01-2007 27-01-2005
US 2010265562 A1	21-10-2010	CN 101983356 A EP 2255245 A1 JP 2011515718 A KR 20100138865 A US 2010265562 A1 WO 2009120658 A1	02-03-2011 01-12-2010 19-05-2011 31-12-2010 21-10-2010 01-10-2009
US 2003179432 A1	25-09-2003	AT 445174 T AU 2003210928 A1 BR 0308488 A CA 2479883 A1 CN 1688923 A EP 1488280 A1 JP 4881545 B2 JP 2005521103 A KR 20050025145 A MX PA04009025 A TW I290009 B US 2003179432 A1 US 2005128560 A1 WO 03081330 A1	15-10-2009 08-10-2003 18-01-2005 02-10-2003 26-10-2005 22-12-2004 22-02-2012 14-07-2005 11-03-2005 27-07-2005 11-11-2007 25-09-2003 16-06-2005 02-10-2003