

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 639 441**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **88 15086**

⑤① Int Cl^B : G 02 F 1/23, 1/17; C 03 C 4/18, 17/34 // B 60 R
1/02.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 21 novembre 1988.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 21 du 25 mai 1990.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *SAINT-GOBAIN VITRAGE, Société ano-
nyme.* — FR.

⑦② Inventeur(s) : Bernard Buffat ; François Lerbet ; Francis
Defendini ; Christian Padoy.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Catherine Menes, Saint-Gobain Re-
cherche.

⑤④ Contre-électrode pour systèmes électrochromes.

⑤⑦ L'invention a trait à un système électrochrome comportant
un électrolyte conducteur ionique au lithium et une contre-
électrode symétrique de la couche principale de matériau
électrochrome et formée d'une couche d'un oxyde de nickel
déposée de préférence par pulvérisation cathodique réactive
en présence d'un plasma comportant de l'hydrogène.

L'invention s'applique notamment à l'obtention de vitrages
électrochromes utilisés par exemple comme toits de véhicules
automobiles.

FR 2 639 441 - A1

D

5

CONTRE-ELECTRODE POUR SYSTEMES ELECTROCHROMES

10

La présente invention a trait aux systèmes électrochromes et plus précisément à une contre-électrode utilisable notamment pour un vitrage électrochrome fonctionnant en transmission ou en réflexion dont le changement de couleur est dû à l'insertion réversible d'ions lithium dans une couche de trioxyde de tungstène.

Les vitrages ou autres systèmes électrochromes sont des systèmes dont la couleur est modifiée sous l'action d'une différence de potentiel électrique. Le caractère électrochrome est obtenu grâce à une couche d'un oxyde d'un métal de transition, notamment une couche d'oxyde de tungstène placée entre deux couches conductrices du courant électrique, une couche électrolytique étant interposée entre la couche électrochrome et une des deux couches conductrices.

La plupart des matériaux conducteurs d'ions d'éléments de la première colonne du tableau de MENDELEIEV conviennent comme électrolytes. Ainsi a-t-on décrit des systèmes électrochromes utilisant de l'acide sulfurique ou tout autre acide fort placé au contact d'une couche d'oxyde de tungstène. Mais l'inconvénient majeur des électrolytes conducteurs protoniques est leur caractère acide qui conduit si on ne prend pas de précautions particulières à la dégradation rapide des autres couches du système dont la longévité est de ce fait extrêmement faible.

Ce défaut est moindre avec les matériaux conducteurs d'ions alcalins moins corrosifs ; les électrolytes au lithium sont plus particulièrement préférés en raison de la

- 2 -

vitesse de diffusion élevée des ions lithium notamment dans le trioxyde de tungstène qui autorise une coloration et décoloration rapides du système.

D'autre part, pour améliorer le contraste entre
5 l'état coloré et l'état décoloré du système, il est connu du brevet US 4 350 414 d'utiliser une contre-électrode symétrique de l'électrode formée par la couche de matériau électrochrome capable d'insérer les ions en phase de décoloration et de les relâcher en phase de coloration.

10 Le problème technique qui se pose alors est de trouver un matériau convenable pour la contre-électrode, c'est-à-dire parfaitement compatible avec l'électrolyte utilisé, ne se décomposant pas sous l'action du courant électrique et surtout ne présentant pas de coloration - ou
15 à l'état décoloré lorsque la couche de matériau électrochrome se trouve elle-même à l'état décoloré - cette dernière condition étant indispensable pour la réalisation d'un vitrage fonctionnant en transmission susceptible par exemple d'être utilisé comme vitrage de bâtiment.

20 L'invention a plus précisément pour objet un vitrage électrochrome pouvant fonctionner en transmission comportant un substrat transparent, notamment en verre revêtu d'une couche électroconductrice transparente, d'une couche d'un matériau électrochrome formé d'un oxyde d'un
25 métal de transition, notamment de trioxyde de tungstène, d'une couche d'un matériau conducteur ionique au lithium, d'une contre-électrode et d'une seconde couche conductrice de préférence également transparente.

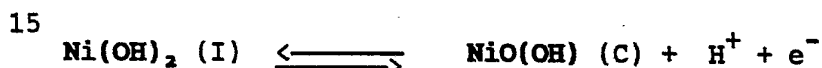
La contre-électrode selon l'invention est constituée par une couche d'oxyde de nickel. Les auteurs de la
30 présente invention ont constaté comme le montrent les essais plus loin reportés que l'insertion d'ions lithium est possible de façon parfaitement réversible dans une telle couche d'oxyde de nickel. Pour des raisons indiquées ultérieurement, on opère de préférence avec un oxyde de nickel
35 hydraté, par exemple préparée dans les conditions expliquées plus loin.

Les auteurs de la présente invention ont en effet constaté que dans certaines conditions l'oxyde de nickel

- 3 -

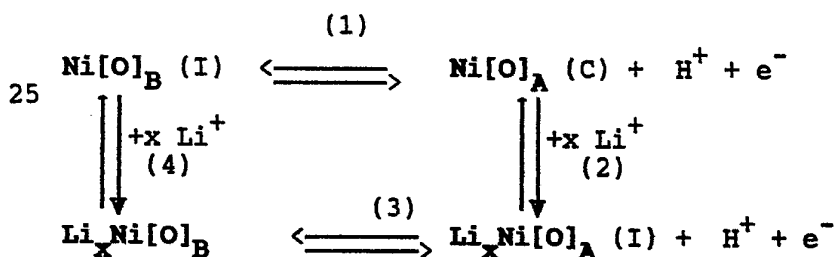
est un matériau susceptible d'insérer et de libérer des ions lithium sous l'action d'une différence de potentiel électrique. Mais l'électrochromisme observé est avantageusement du type anodique alors que l'oxyde de tungstène est un matériau à électrochromisme cathodique, autrement dit c'est la décoloration - et non la coloration - qui est observée lorsque des ions lithium sont insérés dans une couche d'oxyde de nickel. Associée à une couche d'oxyde de tungstène, une contre-électrode en oxyde de nickel donne donc une amélioration importante du contraste.

Le caractère électrochrome de l'oxyde de nickel est certes connu depuis plusieurs années, mais pour des systèmes cyclant dans la potasse. Le schéma réactionnel généralement admis est dans ce cas :



I indique que l'oxyde est non coloré, C qu'il est à l'état coloré. (coloration marron pour l'oxyde de nickel).

Selon une découverte des auteurs de la présente invention, le cycle est également possible avec des ions lithium et non des protons et peut se schématiser de la façon suivante :



On a ainsi défini 3 équilibres électrochromes supplémentaires ; l'invention s'intéresse plus spécialement à la réaction n° 2, qui concerne les densités de courant les plus élevées. Si on souhaite une contre-électrode en permanence à l'état décoloré - ceci par exemple pour éviter toute interférence dans les colorations, il est préférable d'utiliser la réaction n° 4, encore que celle-ci ne soit pas préférée car les densités de courant admises sont environ 6 fois plus faibles que pour la réaction n° 2. L'équilibre n° 3 est probable mais cette hypothèse n'a pas

été vérifiée.

L'équilibre (2) est favorisé si on part d'un oxyde dans un rapport stoechiométrique O/Ni de préférence voisin de 1,60. Les couches seront de préférence laissées
5 dans une atmosphère oxydante pendant une durée aussi brève que possible après leur préparation et avant l'insertion d'ions lithium, ceci afin d'éviter avant l'assemblage du système une augmentation du rapport O/Ni due à l'oxygène de l'air.

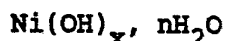
10 Des schémas réactionnels proposés et des considérations sur la stoechiométrie nickel-oxygène, il ressort à l'évidence que par oxyde de nickel, on doit entendre probablement une combinaison d'oxydes hydratés dans lesquels le nickel est à des degrés divers d'oxydation. De
15 toute façon, nous utiliserons les formules :



plutôt que les formules :



lorsque l'oxyde de nickel majoritaire est plutôt à un état
20 d'oxydation + 3 ou respectivement + 2 afin de distinguer les deux grands types d'oxydes de nickel hydratés utilisés, mais il s'agit là d'une convention de langage étant donné que les méthodes d'analyses utilisées ne permettent pratiquement pas de juger de l'état d'hydratation réel et donc
25 de mettre en évidence une formulation du type :



La couche d'oxyde de nickel est par exemple déposée par pulvérisation cathodique réactive ou tout autre technique connue de dépôt d'un film mince d'oxyde sur un
30 substrat en verre.

La couche du type Ni[O]_A est obtenue directement par pulvérisation cathodique réactive, la couche du type Ni[O]_B est obtenue par réduction dans la potasse d'une couche de type Ni[O]_A en appliquant une différence de potentiel de - 0,6 volt par rapport à une électrode de référence au calomel.
35

L'épaisseur de la couche d'oxyde de nickel est choisie de préférence entre 60 et 300 nanomètres et avantageusement entre 80 et 100 nanomètres. Des épaisseurs trop

- 5 -

faibles sont déconseillées en raison de la plus grande fragilité des couches, tandis que des épaisseurs plus grandes conduisent à des produits moins transparents à l'état décoloré et surtout la capacité d'insertion supplémentaire d'ions lithium alors obtenue est inutile car elle dépasse la capacité propre d'insertion de la couche d'oxyde de tungstène.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le matériau conducteur ionique utilisé comme électrolyte est une solution liquide de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le matériau conducteur ionique est un polymère organique conducteur au lithium. Le brevet EP-A-13 199 donne des exemples de polymères convenant à la mise en oeuvre de l'invention. De bons résultats ont été plus particulièrement obtenus avec une solution solide de perchlorate de lithium dans du polyoxyde d'éthylène. Ce polymère organique sert également de matériau adhésif pour l'assemblage d'un vitrage feuilleté, la première feuille de verre étant dotée d'une couche électroconductrice transparente et d'une couche de trioxyde de tungstène et la seconde feuille de verre d'une couche électroconductrice et de la contre-électrode.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le matériau conducteur ionique est un gel conducteur au lithium obtenu à partir d'un alcoxyde de titane conformément aux enseignements de la demande de brevet FR-A-2 593 321.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention sont décrits ci-après à partir d'exemples de réalisation de l'invention.

Dans un premier temps, on a cherché à vérifier la possibilité d'insertion des ions lithium dans une couche d'oxyde de nickel. Sur un substrat en verre silicaté, on a déposé par pulvérisation cathodique réactive assistée d'un champ magnétique une couche de 350 nanomètres d'oxyde d'indium rendu conducteur par un dopage à l'étain et présentant une résistance carrée de 5 Ohms.

La couche d'oxyde de nickel est déposée par

- 6 -

pulvérisation cathodique assistée d'un champ magnétique, en opérant sur une cible de nickel mince (de préférence de 2 mm d'épaisseur) afin de réduire son caractère ferromagnétique qui pour une cible épaisse ne permet pas la formation d'un plasma. La tension est de 250 volts. Le gaz plasmagène est à une pression de 3,33 Pa, avec un rapport oxygène-hydrogène de 80/20. La vitesse de dépôt de 3,3 nanomètres par minute. On dépose ici une couche dont l'épaisseur est d'environ 80 nanomètres.

10 Le substrat ainsi préparé est placé dans une solution de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène en faisant passer une quantité de courant donnée Q, puis après séchage l'échantillon est analysé par spectrométrie de masse des ions secondaires sous un bombardement principal d'ions oxygène positifs. Le profil obtenu est schématisé à la figure 1 où est représentée en abscisse la profondeur de l'analyse et en ordonnées le nombre de coups ou impacts reçus ; il doit être noté en premier lieu que ces courbes doivent être considérées avant tout comme qualitatives, la corrélation nombre de coups-quantité d'un ion étant très difficile à établir et que d'autre part cette technique d'analyse et le mode opératoire choisis ne permettent pas d'observer la présence d'ions oxygène et/ou hydrogène. Cette figure 1 comporte 5 courbes : la courbe 1 en traits continus épais représente le fond et est non significative dans le cadre de l'invention si ce n'est pour définir un niveau zéro. La courbe 2 en traits mixtes correspond aux ions indium ; la courbe 3 en pointillés aux ions nickel et les courbes 4 et 5 aux ions lithium, la courbe 4 en traits continus fins étant obtenue pour une quantité de courant Q de 10 milliCoulombs par centimètre carré (10 mC/cm^2) et la courbe 5 (petits ronds) pour une quantité de courant deux fois plus faible. On remarque que les courbes 4 et 5 sont parallèles à la courbe 3 ce qui indique une répartition uniforme des ions lithium dans la couche d'oxyde de nickel. D'autre part, la quantité de lithium insérée avec une quantité de courant de seulement 5 mC/cm^2 est beaucoup plus faible ce qui démontre que la quantité de lithium insérée dépend de la quantité de

courant que l'on fait passer. La courbe 3 présente pour une profondeur nulle un maximum attribué à une oxydation surfacique.

Cette oxydation surfacique a été vérifiée par analyse à la microsonde d'une couche d'oxyde de nickel déposée dans les mêmes conditions que précédemment, mais cette fois de 280 nanomètres. Immédiatement après le dépôt, le rapport oxygène/nickel est de 1,60 et monte à 1,65 pour un échantillon de 10 jours.

Les couches d'oxyde de nickel juste préparées sont donc des couches dans un état métastable, qui présente avantagement la capacité maximale d'insertion des ions lithium (voir figure 4), mais qui implique un assemblage du système assez rapidement après le dépôt de la couche d'oxyde de nickel afin de conserver ce faible rapport préféré oxygène/nickel.

Il a été également vérifié que la forme plus réduite $\text{Ni}[\text{O}]_B$ est susceptible d'insérer du lithium. Pour cela on a préparé une couche d'oxyde de nickel du type $\text{Ni}[\text{O}]_A$, dans les mêmes conditions que précédemment et on l'a réduite dans la potasse en appliquant une tension de -0,6 Volt par rapport à une électrode de référence au calomel (équilibre n° 1). Après insertion de lithium, les profils obtenus par spectrométrie de masse des ions secondaires ont été représentés à la figure 2 pour laquelle on a adopté les mêmes conventions de représentation que pour la figure 1, de sorte que les courbes 6, 7, 8, 9 et 10 correspondent respectivement aux mêmes éléments que les courbes 1, 2, 3, 4 et 5. L'allure générale de ces courbes est très similaire de l'allure générale de la figure 1 et les mêmes conclusions s'appliquent donc. Par contre, on remarque que la quantité de lithium insérée est beaucoup plus réduite que pour $\text{Ni}[\text{O}]_A$ et que la courbe 10 présente un maximum en surface attribué comme précédemment à un état d'oxydation de la surface de $\text{Ni}[\text{O}]_B$ plus important.

Par la technique de voltampérométrie cyclique à balayage, il a été ultérieurement vérifié sur des couches de 200 nanomètres préparées comme précédemment que l'insertion des ions lithium était bien attribuable dans ces

deux cas à une réaction électrochimique. L'allure générale des cycles obtenus est représentée à la figure 3 (courbe 11 en traits continus pour $\text{Ni}[\text{O}]_A$ et courbe 12 en pointillés pour $\text{Ni}[\text{O}]_B$). La tension indiquée en abscisse (en volts) correspond à la différence de potentiel par rapport à une électrode de référence au calomel, en ordonnées on a représenté l'intensité du courant de réponse en milliampères. L'aire non nulle de ces cycles confirme l'insertion électrochimique du lithium ; d'autre part le phénomène est bien réversible (aire inférieure 13 hachurée sensiblement de même surface que l'aire supérieure 14 autrement dit la quantité de courant insérée au cycle aller est bien récupérée au cycle retour). On vérifie également que $\text{Ni}[\text{O}]_B$ présente une capacité d'insertion nettement moindre que $\text{Ni}[\text{O}]_A$. Enfin dans le cas de $\text{Ni}[\text{O}]_A$ la transmission lumineuse de l'échantillon au cours d'un cycle varie entre 38 et 84 % à la vitesse de balayage de 20 millivolts par seconde montrant ainsi que le lithium est bien responsable du phénomène d'électrochromisme. Un seul cycle par couche a été représenté à la figure 4 par souci de simplification de la figure, mais il faut aussi noter que l'on obtient une très bonne superposition des courbes au cours de cyclages successifs et que le phénomène évolue donc peu au cours du temps.

On a également étudié l'évolution au cours du temps de couches d'oxyde de nickel du type $\text{Ni}[\text{O}]_A$ préféré selon l'invention. Pour ce faire, on a représenté à la figure 4 la quantité de courant acceptée par une couche d'oxyde de nickel en fonction de son temps de séjour à l'air. Les différentes courbes correspondent à des conditions différentes de dépôt dues à différents rapports oxygène-hydrogène dans le plasma. Pour les courbes 15, 16, 17 et 18 ces rapports sont respectivement de 80/20, 90/10, 70/30 et 60/40. La première remarque est que la capacité d'insertion diminue fortement au cours du temps et qu'il est donc préférable de sceller la cellule électrochrome dans une brève période après le dépôt de la couche d'oxyde de nickel. Un profil de spectrométrie de masse par ions secondaires sous un bombardement principal d'ions positif

argon en travaillant sur des ions oxygène secondaires négatifs met d'ailleurs en évidence une oxydation de surface extrêmement rapide de ces couches. En pratique, on choisit d'opérer dans les 12 heures qui suivent le dépôt de la
5 couche d'oxyde de nickel.

La comparaison des courbes 15 à 18 met également en évidence le fait que la quantité de courant et donc la quantité d'ions lithium insérés est optimale pour un rapport oxygène-hydrogène voisin de 80/20 au moment du dépôt,
10 et que la couche est pour ce même rapport moins sensible au vieillissement.

L'intensité de la coloration d'une couche de nickel du type Ni(O)_A dépend bien sûr de l'épaisseur de cette couche. Ainsi, à conditions de dépôt identiques des
15 couches d'oxyde de nickel de 60 à 180 nanomètres présentent à l'état isolé (verre + couche ITO + NiOLi) une transmission dans le visible pour toutes les épaisseurs testées sensiblement identique et proche de 80 %. A l'état coloré, la transmission lumineuse varie assez linéairement en
20 fonction de l'épaisseur entre une valeur de 45 % et de 18 % pour des épaisseurs de respectivement 60 et 180 nanomètres.

Il a été ensuite préparé des cellules électrochromes comportant une électrode principale en trioxyde de tungstène et une contre-électrode en oxyde de nickel du
25 type Ni(O)_A . Pour cela, sur un substrat de 100 cm^2 en verre silicaté, on a déposé une couche d'oxyde d'indium dopée à l'étain de 350 nanomètres ayant une résistance carrée de 5 Ohms. Sur cette couche est déposée une couche de trioxyde de tungstène par évaporation thermique d'une poudre de
30 trioxyde de tungstène de 320 nanomètres. Une seconde plaque de verre de mêmes dimensions revêtue d'une couche d'oxyde d'indium dopée à l'étain est munie d'une couche d'oxyde de nickel de 80 nanomètres, déposée par pulvérisation cathodique réactive avec un rapport oxygène-hydrogène dans le
35 plasma de 80/20. Le rapport atomique oxygène-nickel est de 1,60. Cette couche d'oxyde de nickel est décolorée par insertion d'ions lithium. Les deux plaques ainsi préparées sont ensuite assemblées à l'autoclave au moyen d'un film de polyoxyéthylène de 50 microns au sein duquel est dissout du

- 10 -

perchlorate de lithium. La transmission lumineuse dans le visible du système obtenu est de 73 %.

La cellule est placée dans une enceinte chaude dont la température est de 80°C. On effectue des cycles
5 coloration/décoloration sans observer de dégradation, avec une tension de - 1,7 Volts pour la coloration et de + 0,7 Volts pour la décoloration. Pour chaque cycle, le temps de réponse du système est de 1 minute, ce qui convient bien à la réalisation d'un vitrage de bâtiment ou d'un toit ou-
10 vrant pour véhicule automobile. En phase colorée, la transmission lumineuse du système est de 32 %.

Il a été également préparé une autre cellule dans des conditions en tous points identiques à la première cellule si ce n'est que l'on substitue au film électro-
15 lytique de polyoxyéthylène un gel conducteur au lithium obtenu à partir d'alcoxyde de titane conformément aux enseignements de la demande de brevet FR-A-2 593 321.

Lorsque l'on fait cycler cette cellule à température ambiante avec une tension de coloration et de déco-
20 loration respectivement égales à - 1,7 Volts et + 0,7 Volts, on obtient en phase colorée une transmission lumineuse de 15 %, pour un temps de cycle de 1 minute.

La présente invention se rapporte plus spécialement à des systèmes électrochromes fonctionnant en
25 transmission, mais il va de soi qu'elle peut être également appliquée à la réalisation de systèmes électrochromes fonctionnant en réflexion. Il suffit pour cela d'insérer à l'arrière du système, par exemple entre la couche d'oxyde de nickel et l'électrode conductrice transparente - ou en
30 substitution de cette dernière - une couche métallique réfléchissante telle qu'une couche d'argent. Ce système peut alors servir notamment à la réalisation d'un rétroviseur jour et nuit pour véhicules automobiles.

REVENDICATIONS

1. Système électrochrome comportant un substrat transparent notamment en verre revêtu d'une couche électroconductrice transparente, d'une couche de matériau électrochrome formée d'un oxyde de métal de transition notamment de trioxyde de tungstène, d'une couche d'un matériau conducteur ionique au lithium, une contre-électrode et une autre couche conductrice, **caractérisé en ce que la contre-électrode est constituée par une couche d'un oxyde de nickel.**
2. Système électrochrome selon la revendication 1, **caractérisé en ce que la couche d'oxyde de nickel est déposée par pulvérisation cathodique réactive en présence d'un plasma comportant de l'hydrogène.**
3. Système électrochrome selon la revendication 2, **caractérisé en ce que la couche d'oxyde de nickel est déposée par pulvérisation cathodique réactive assistée d'un champ magnétique à partir d'une cible de nickel métallique d'une épaisseur voisine de 2 mm.**
4. Système électrochrome selon la revendication 2 ou 3, **caractérisé en ce que le rapport oxygène-hydrogène dans ledit plasma est voisin de 80/20.**
5. Système électrochrome selon l'une des revendications 2 à 4, **caractérisé en ce que l'oxyde de nickel est majoritairement à l'état $\text{Ni}[\text{O}]_B$ obtenu par réduction dans la potasse d'une couche d'oxyde de nickel déposée par pulvérisation cathodique.**
6. Système électrochrome selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que l'oxyde de nickel est majoritairement à l'état $\text{Ni}[\text{O}]_A$.**
7. Système électrochrome selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que la contre-électrode a une épaisseur comprise entre 60 et 300 nanomètres et de préférence entre 80 et 100 nanomètres.**
8. Système électrochrome selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que la couche d'oxyde de nickel présente un rapport de 1 atome de nickel pour 1,60 atomes d'oxygène.**
9. Système électrochrome selon l'une des

revendications 1 à 8, **caractérisé** en ce **que** le matériau conducteur ionique au lithium est une solution de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène.

10. Système électrochrome selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le matériau conducteur ionique est un matériau macromoléculaire conducteur au lithium.

11. Système électrochrome selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le matériau conducteur ionique est une solution solide de perchlorate de lithium dans du polyoxyde d'éthylène.

12. Système électrochrome selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le matériau conducteur ionique est un gel conducteur au lithium obtenu à partir d'un alcoxyde de titane.

20

25

30

35

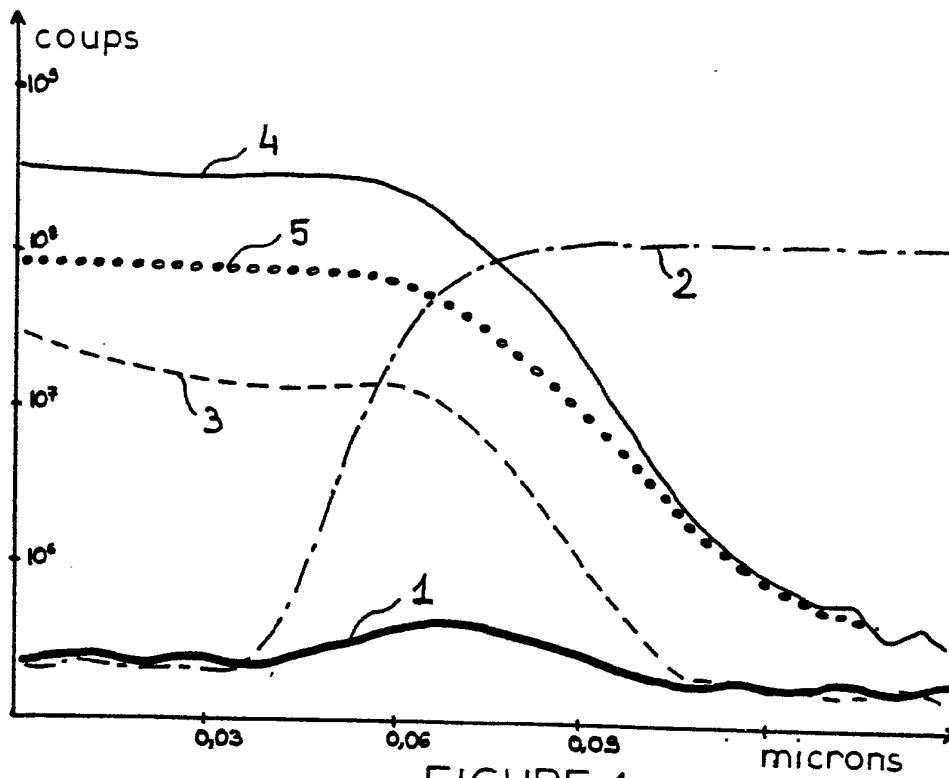
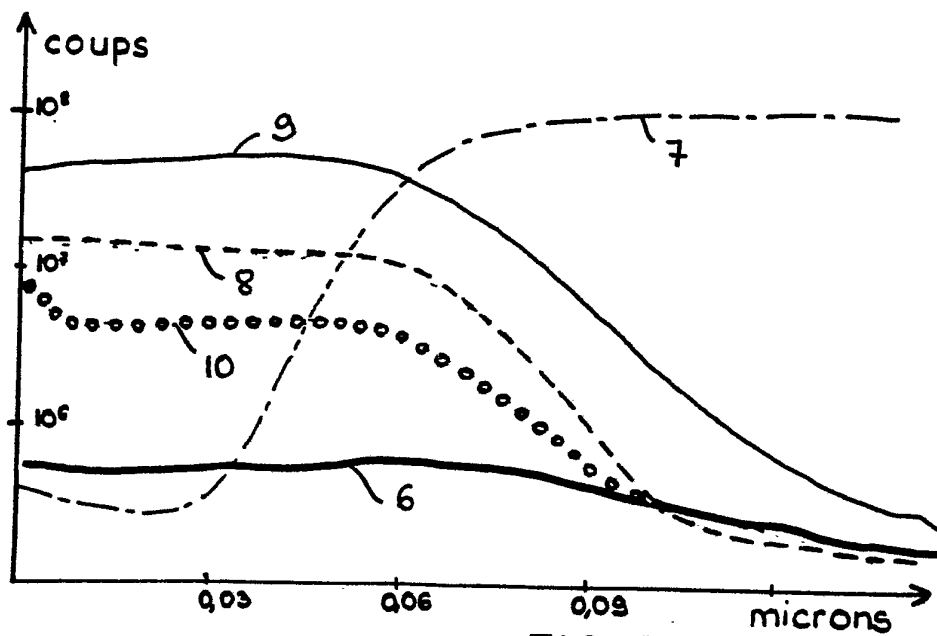
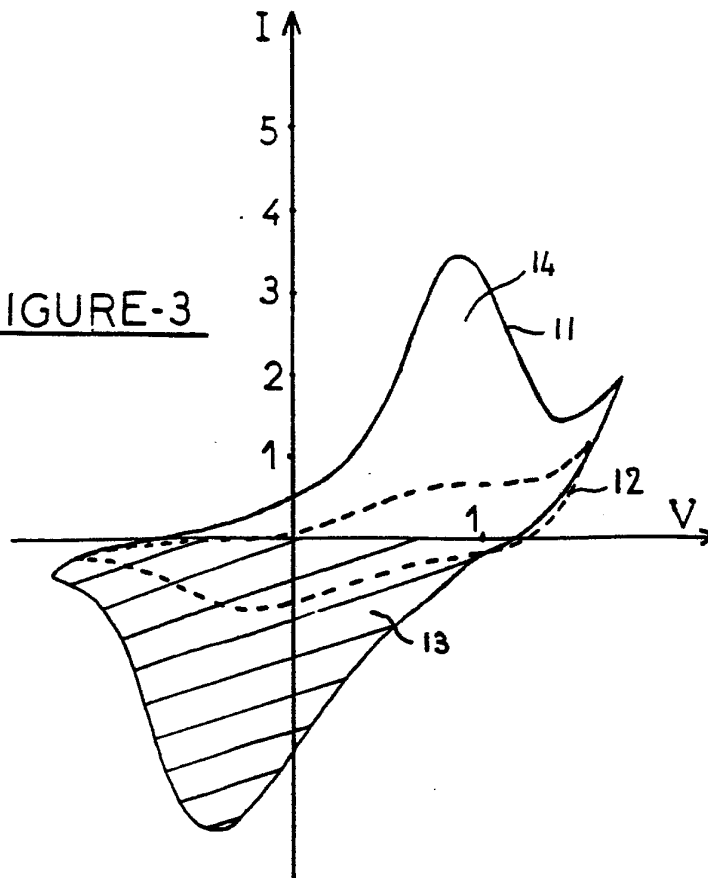
FIGURE-1FIGURE-2

FIGURE-3FIGURE 4