

(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
23 février 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/018568 A2

(51) Classification internationale des brevets : **Non classée**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050593

(22) Date de dépôt international : 19 juillet 2005 (19.07.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0451601 21 juillet 2004 (21.07.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18 Av-
enue d'Alsace, F-92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **FANTON,
Xavier** [FR/FR]; 38 Boulevard Charles Floquet, F-93600
AULNAY SOUS BOIS (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: NON-OXIDISED ELECTROLYTE ELECTROCHEMICAL SYSTEM

(54) Titre : SYSTEME ELECTROCHIMIQUE A ELECTROLYTE NON OXYDE

(57) Abstract: The inventive electrochemical system comprises at least one substrate, at least one electroconductive layer, at least one electrochemically active layer for reversibly inserting ions, in particular cations of H⁺, Li⁺, Na⁺, Ag⁺-type or OH anions and at least one electrolyte functionality layer, wherein the electrolyte comprises at least one substantially mineral layer which is embodied in a non-oxidised form and whose ionic conductivity is generated or amplified by incorporating nitrogenous compound(s), in particular nitrided, optionally hydrogenated or fluorinated.

(57) Abrégé : Système électrochimique comportant au moins un substrat, au moins une couche électroconductrice, au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions, notamment des cations du type H⁺, Li⁺, Na⁺, Ag⁺ ou des anions OH⁻ et au moins une couche à fonction électrolyte, caractérisé en ce que l'électrolyte comprend au moins une couche en matériau essentiellement minéral, sous forme non oxydée, et dont la conduction ionique est générée ou amplifiée par incorporation de composé(s) azoté(s), notamment nitruré(s), éventuellement hydrogéné(s) ou fluoré(s).

WO 2006/018568 A2

SYSTEME ELECTROCHIMIQUE A ELECTROLYTE NON OXYDE

La présente invention concerne le domaine des dispositifs électrochimiques
5 comportant au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer
réversiblement et simultanément des ions et des électrons, en particulier des dispositifs
électrochromes. Ces dispositifs électrochimiques sont notamment utilisés pour fabriquer
des vitrages dont la transmission lumineuse et/ou énergétique ou la réflexion lumineuse
et/ou énergétique peuvent être modulées au moyen d'un courant électrique. Ceux-ci
10 peuvent aussi être utilisés pour fabriquer des éléments de stockage d'énergie tels que des
batteries ou encore des capteurs de gaz.

Si l'on prend l'exemple particulier des systèmes électrochromes, on rappelle que
ces derniers, de manière connue, comportent au moins une couche d'un matériau
capable d'insérer de façon réversible et simultanée des cations et des électrons et dont
15 les états d'oxydation correspondant aux états inséré et désinséré sont de coloration
distincte, un des états étant généralement transparent.

De nombreux systèmes électrochromes sont construits sur le modèle suivant dit 'à
cinq couches' : TC1 / EC1 / EL / EC2 / TC2. TC1 et TC2 sont des matériaux
conducteurs électroniques, EC1 et EC2 sont des matériaux électrochromes capables
20 d'insérer de façon réversible et simultanée des cations et des électrons et EL est un
matériau électrolyte qui est à la fois un isolant électronique et un conducteur ionique.
Les conducteurs électroniques sont connectés à une alimentation électrique externe et
l'application d'une différence de potentiel adaptée entre les deux conducteurs
électroniques commande le changement de coloration du système. Sous l'effet de la
25 différence de potentiel les ions se désinsèrent d'un matériau électrochrome et s'insèrent
dans l'autre matériau électrochrome en passant par le matériau électrolyte. Les électrons
sont extraits d'un matériau électrochrome pour aller dans l'autre matériau électrochrome
via les conducteurs électroniques et le circuit d'alimentation externe pour contrebalancer
les charges et assurer l'électroneutralité des matériaux. Le système électrochrome est
30 généralement déposé sur un support transparent ou non, de nature organique ou
minérale, qui prend alors le nom de substrat. Dans certains cas deux substrats peuvent
être utilisés, soit que chacun possède une partie du système électrochrome et le système
complet est obtenu par assemblage des deux substrats, soit qu'un substrat comporte
l'ensemble du système électrochrome et que l'autre est destiné à protéger le système.

Lorsque le système électrochrome est destiné à travailler en transmission, les matériaux électroconducteurs sont généralement des oxydes transparents dont la conduction électronique a été amplifiée par dopage tels que $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sb}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou $\text{SnO}_2:\text{F}$. L'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO) est fréquemment
5 retenu pour ses propriétés de conductivité électronique élevée et son absorption lumineuse faible. Lorsque le système est destiné à travailler en réflexion, l'un des matériaux électroconducteurs peut être de nature métallique.

L'un des matériaux électrochromes le plus utilisé et le plus étudié est l'oxyde de tungstène, qui passe d'une coloration bleue à une coloration transparente selon son état
10 d'insertion. C'est un matériau électrochrome à coloration cathodique, c'est-à-dire que son état coloré correspond à l'état inséré (ou réduit) et son état décoloré correspond à l'état désinséré (ou oxydé). Lors de la construction d'un système électrochrome à 5 couches il est d'usage de lui associer un matériau électrochrome à coloration anodique tel que l'oxyde de nickel ou l'oxyde d'iridium dont le mécanisme de coloration est
15 complémentaire. Il s'ensuit une exaltation du contraste lumineux du système. Il a également été proposé d'utiliser un matériau optiquement neutre dans les états d'oxydation concernés, comme par exemple l'oxyde de cérium. Tous les matériaux précédemment cités sont de nature inorganique mais il est possible aussi d'associer des matériaux organiques comme les polymères conducteurs électroniques (polyaniline...)
20 ou le bleu de Prusse à des matériaux électrochromes inorganiques, voire de n'utiliser que des matériaux électrochromes organiques. Les cations sont généralement des ions monovalents de petite taille comme H^+ , Li^+ mais il est aussi possible d'utiliser des ions Ag^+ ou K^+ .

Les matériaux électrolytes ont pour fonction de permettre le passage réversible
25 des ions d'un matériau électrochrome à l'autre tout en interdisant le passage des électrons. On attend généralement des électrolytes qu'ils possèdent une conductivité ionique élevée et qu'ils se comportent de façon passive lors du passage des ions. Leur nature est adaptée au type d'ions utilisés pour la commutation électrochrome. Les électrolytes peuvent se présenter sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple
30 un polymère à conduction protonique ou un polymère à conduction d'ions lithium. L'électrolyte peut aussi être une couche minérale, notamment à base d'oxyde de tantale.

Le choix des matériaux est guidé par leurs propriétés optiques mais aussi par des considérations de coût, de disponibilité, de facilité de mise en œuvre et de durabilité du

système. On emploie ici les termes 'durables' et 'durabilité' dans le sens de la conservation des propriétés lumineuses des systèmes au long de leur utilisation.

Lorsque tous les éléments constituant le système électrochrome sont de nature inorganique on parle de systèmes 'tout-solide', tels que ceux décrits dans le brevet EP-0 867 752. Lorsque certains matériaux sont de nature inorganique et que certains matériaux sont de nature organique on parle de systèmes mixtes, tels que ceux décrits dans les brevets européens EP-0 253 713 et EP-0 670 346 pour lesquels l'électrolyte est un polymère à conduction protonique, ou ceux décrits dans les brevets EP-0 382 623, EP-0 518 754 ou EP-0 532 408 pour lesquels l'électrolyte est un polymère à conduction d'ions lithium.

Il est possible d'insérer un matériau supplémentaire entre l'électrolyte et l'un au moins des matériaux électrochromes, et ce afin de modifier la nature de l'interface et/ou d'améliorer la durabilité du système. Le matériau ajouté peut ne pas remplir toutes les conditions habituellement attendues d'un électrolyte (par exemple posséder une résistance électrique moins élevée ou être un matériau électrochrome), la présence de l'électrolyte initial garantissant au multi-couche ou au multi-matériau ainsi créé de favoriser le passage des ions tout en interdisant le passage des électrons. Un tel exemple est disponible dans le brevet EP-0 867 752 A1 concernant un système électrochrome tout-solide dans lequel une couche d'oxyde de tungstène a été insérée entre l'oxyde d'iridium (le matériau électrochrome) et l'oxyde de tantale (l'électrolyte). La même démarche peut être employée dans le cas du système mixte décrit dans l'article de K.S. Ahn et al., Appl. Phys. Lett. 81 (2002), 3930. Les matériaux électrochromes sont de l'hydroxyde de nickel et de l'oxyde de tungstène et l'électrolyte est un polymère solide à conduction protonique. Une couche supplémentaire d'oxyde de tantale a été insérée entre chaque matériau électrochrome et le polymère électrolyte car le contact direct amenait une dégradation des matériaux électrochromes.

Par extension, le multi-couche ou le multi-matériau ainsi créé prend le nom d'électrolyte car il ne participe pas au mécanisme d'insertion et de désinsertion ionique.

On trouvera la description de tels systèmes par exemple dans les brevets européens EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 207 et EP-0 628 849. Actuellement, on peut ranger ces systèmes dans deux catégories, selon le type d'électrolyte qu'ils utilisent :

- soit l'électrolyte se présente sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple un polymère à conduction protonique tel que ceux décrits dans les brevets

européens EP-0 253 713 et EP-0 670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium tels que ceux décrits dans les brevets EP-0 382 623, EP-0 518 754 ou EP-0 532 408 ;

- soit l'électrolyte est une couche minérale, notamment à base d'oxyde de tantale et/ou d'oxyde de tungstène, conducteur ionique mais isolant électronique, on parle alors de systèmes électrochromes « tout solide ».

La présente invention s'intéresse plus spécifiquement à des perfectionnements apportés à des systèmes électrochimiques appartenant à catégorie des systèmes tout-solide, mais elle est aussi destinée aux systèmes mixtes, voire aux systèmes dont tous les composants sont de nature organique.

- 10 On connaît par le document US 5 552 242 un système électrochimique du type batterie tout solide dont l'électrolyte est constitué d'un nitrure de silicium hydrogéné.

- On connaît par ailleurs par le document EP 0 831 360 le fait d'utiliser un électrolyte à une ou plusieurs couches, dont au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement les ions, notamment des cations du type H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ est à base d'un matériau essentiellement minéral, du type oxyde ou des anions OH^- .
- 15

Tous ces dispositifs électrochimiques autorisent une réversibilité satisfaisante des phénomènes d'insertion/désinsertion d'ions, donc des phénomènes de coloration/décoloration dans le cas spécifique des systèmes électrochromes.

- 20 Toutefois, il est apparu à l'usage que la vitesse de commutation d'un état à l'autre (coloration/décoloration) dans le cas spécifique des systèmes électrochromes était l'un des paramètres de fonctionnement qui pouvait être encore amélioré dans le sens de la recherche d'une augmentation de la vitesse de commutation.

- La présente invention vise donc à pallier cet inconvénient en proposant un électrolyte pour système électrochimique qui améliore la vitesse de commutation.
- 25

- A cet effet, la présente invention a pour objet un système électrochimique comportant au moins un substrat, au moins une couche électroconductrice, au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions, notamment des cations du type H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ ou des anions OH^- et au moins une couche à fonction électrolyte, caractérisé en ce que l'électrolyte est transparent dans le visible et comprend au moins une couche en matériau essentiellement minéral, sous forme non oxydée, et dont la conduction ionique est générée ou amplifiée par incorporation de composé(s) azoté(s), notamment nitruré(s), éventuellement hydrogéné(s) ou fluoré(s).
- 30

Grâce à l'utilisation d'un tel électrolyte, le système électrochimique dispose d'une vitesse de transition (commutation entre un état coloré/décoloré et réciproquement) singulièrement améliorée par rapport aux systèmes électrochimiques connus de l'art antérieur.

De plus, on peut noter que l'électrolyte selon l'invention est facilement et rapidement déposable sur un substrat par des techniques classiques de pulvérisation. En outre, l'utilisation d'un électrolyte sous une forme non oxydée offre l'avantage d'améliorer singulièrement la durabilité du système électrochimique.

Au sens de l'invention, le terme « électrolyte » qui a été mentionné précédemment, est un matériau ou un ensemble de matériaux qui va transférer des ions insérés réversiblement par la ou les couches électrochimiquement actives du système.

Dans d'autres modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- la couche à fonction électrolyte est isolante électroniquement,
- la couche à fonction électrolyte dispose d'une absorption dans le visible, pour un film de 100 nm, qui est inférieure à 20%, de manière préférentielle inférieure à 10%, et de manière encore plus préférentielle inférieure à 5 %,
- la couche à fonction électrolyte possède une épaisseur comprise entre 1 à 500 nm, préférentiellement entre 50 et 300 nm, et encore plus préférentiellement entre 100 et 200 nm,
- la couche à fonction électrolyte est à base de nitrure de silicium, de nitrure de bore, de nitrure d'aluminium, nitrure de zirconium, seul ou en mélange, et éventuellement dopé,
- la couche à fonction électrolyte est un empilement multicouches, comportant, outre la couche à composé(s) azoté(s) au moins une autre couche en matériau essentiellement minéral,
 - l'une des autres couches est choisie parmi l'oxyde de molybdène (WO_3), l'oxyde de tantale (Ta_2O_5), l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_5), l'oxyde de nickel (NiO_x), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zirconium (ZrO_2), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de l'oxyde de silicium (SiO_2), l'oxyde de niobium (Nb_2O_5), l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), l'oxyde de cobalt (Co_3O_4), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) éventuellement allié avec de l'aluminium, oxyde d'étain et de zinc (SnZnO_x), l'oxyde

de vanadium (V_2O_5), au moins un de ces oxydes étant éventuellement hydrogéné, ou nitruré,

- la couche à fonction électrolyte est un empilement multicouches, comportant, outre la couche à composé(s) azoté(s) au moins une autre couche en
5 matériau polymère,

- la couche à fonction électrolyte est un empilement multicouches, comportant, outre la couche à composé(s) azoté(s) au moins une autre couche à base de sels fondus,

- l'une des autres couches est choisie parmi les polymères possédant des
10 propriétés de conduction ionique notamment H^+ , Li^+ , Ag^+ , K^+ , Na^+ .

- l'autre couche du type polymère est choisie parmi la famille des polyoxyalkylènes, notamment du polyoxyéthylène ou parmi la famille des polyéthylènes imines,

- l'autre couche du type polymère est sous la forme d'un liquide anhydre ou
15 aqueux ou à base de gel(s), ou de polymère(s), notamment un électrolyte du type couche à composé(s) hydrogéné(s) et/ou azoté(s) du type POE:H₃PO₄ ou encore une couche à composé(s) hydrogéné(s) et/ou azoté(s)/PEI:H₃PO₄, ou plus encore un polymère feuilletable.

- la couche électrochimiquement active comporte au moins un des composés
20 suivants : oxyde de tungstène W, de niobium Nb, d'étain Sn, de bismuth Bi, de vanadium V, de nickel Ni, d'iridium Ir, de l'antimoine Sb, du tantale Ta, seul ou en mélange, et comprenant éventuellement un métal additionnel tel que le titane, le tantale ou le rhénium.

Le dispositif électrochimique incorporant dans son électrolyte au moins une
25 couche selon l'invention peut être conçu de manière à ce que l'électrolyte soit en fait un empilement multicouches.

En variante, l'empilement multicouches incorporant au moins la couche nitrurée comporte d'autres couches de type polymère se présente sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple un polymère à conduction protonique tel que ceux décrits dans le
30 brevets européens EP-0 253 713 et EP-0 670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium tels que ceux décrits dans les brevets EP-0 382 623, EP-0 518 754 ou EP-0 532 408. Il peut s'agir également d'un polymère à réseau interpénétré tel que décrit dans la demande FR-A-2 840 078.

L'électrolyte peut ainsi être multicouches, et contenir des couches de matériau solide ou sous forme de polymère. L'électrolyte mono ou multicouches de l'invention a une épaisseur au maximum de 5 μm et notamment de l'ordre de 1 nm à 1 μm , notamment pour des applications dans les vitrages électrochromes.

5 Dans le contexte de l'invention, on entend par « matériau solide » tout matériau ayant la tenue mécanique d'un solide, en particulier tout matériau essentiellement minéral ou organique ou tout matériau hybride, c'est-à-dire partiellement minéral et partiellement organique, comme les matériaux que l'on peut obtenir par dépôt sol-gel à partir de précurseurs organo-minéraux.

10 On a alors une configuration de système dit « tout solide » qui présente un avantage clair en termes de facilité de fabrication. En effet, quand le système contient un électrolyte sous forme de polymère qui n'a pas la tenue mécanique d'un solide, par exemple, cela contraint à fabriquer en fait, en parallèle, deux « demi-cellules » constituées chacune d'un substrat porteur revêtu d'une première couche
15 électroconductrice puis d'une seconde couche électrochimiquement active, ces deux demi-cellules étant ensuite assemblées en insérant entre elles l'électrolyte. Avec une configuration « tout solide », la fabrication est simplifiée, puisque l'on peut déposer l'ensemble des couches du système, l'une après l'autre, sur un unique substrat porteur. On allège en outre le dispositif, puisqu'il n'est plus indispensable d'avoir deux substrats
20 porteurs. L'invention concerne également toutes les applications du dispositif électrochimique qui a été décrit et qui sont notamment au nombre de trois :

- la première application concerne les vitrages électrochromes. Dans ce cas, avantageusement, on prévoit que le ou les substrat(s) du dispositif est (sont) transparent(s), en verre ou en plastique, quand les vitrages sont destinés à fonctionner en
25 transmission lumineuse variable. Si on souhaite conférer au vitrage une fonction miroir, et le faire fonctionner en réflexion lumineuse variable, plusieurs solutions sont possibles : soit on choisit un des substrats opaque et réfléchissant (par exemple une plaque métallique), soit on associe le dispositif à un élément opaque et réfléchissant, soit on choisit une des couches électroconductrices du dispositif de nature métallique et
30 suffisamment épaisses pour être réfléchissante.

Notamment quand le vitrage est destiné à fonctionner en transmission lumineuse variable, avec un dispositif muni d'un ou deux substrats transparents, on peut le monter en vitrage multiple, notamment en double-vitrage avec un autre substrat transparent, et/ou en vitrage feuilleté ;

• la seconde application concerne les éléments de stockage d'énergie, tout particulièrement les batteries incorporant notamment des hydrures, que l'on peut utiliser par exemple dans tous les appareils faisant intervenir des moyens électroniques et/ou informatiques, et tous les appareils nécessitant un dispositif de stockage d'énergie qui leur soit propre, autonome ou non ou encore en tant que matériau permettant la réalisation de vitrages occultants, lorsque cet électrolyte nitruré est associé avec des matériaux dont la commutation s'accompagne de la formation ou de la décomposition d'hydrures de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Gd, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Mg, seul ou en mélange, éventuellement allié avec du Gd.

• la troisième application concerne les capteurs de gaz. Ce capteur à gaz peut être utilisé, notamment au sein d'environnement industriel ou commercial ou domestique, en tant que moyen de contrôle des instruments de mesure physique, chimique, physico-chimique.

Si l'on revient à la première application, celle des vitrages électrochromes, ces derniers peuvent avantageusement être employés en tant que vitrages pour le bâtiment, pour l'automobile, vitrages de véhicule industriel/de transport collectif, vitrages de transport terrestre, aérien, fluvial ou maritime, rétroviseurs, miroirs ou en tant qu'éléments d'optique tels que les objectifs d'appareil photographique, ou encore en tant que face avant ou élément à disposer sur ou à proximité de la face avant d'écrans de visualisation d'appareils tels que les ordinateurs ou les télévisions.

Il s'est avéré de privilégier, notamment dans l'application aux vitrages électrochromes, une structure feuilletée du type substrat transparent (verre, PC, PMMA, PET...)/empilement fonctionnel/intercalaire polymère/ substrat transparent (verre, PC, PMMA, PET...).

S'il s'agit de substrats en verre ceux-ci peuvent être en verre clair ou foncé, de forme plane ou bombée, renforcés par un trempe chimique ou thermique ou simplement durcis. Leur épaisseur peut varier entre 1 mm et 19 mm, en fonction des attentes et des besoins des utilisateurs finaux. Les substrats peuvent être partiellement revêtus d'un matériau opaque, en particulier sur leur périphérie, en particulier pour des raisons esthétiques. Les substrats peuvent aussi posséder une fonctionnalité propre (issue d'un empilement d'au moins une couche de type contrôle solaire, anti-reflets, bas-émissive, hydrophobe, hydrophile...) et dans ce cas le vitrage électrochrome associe les fonctions apportées par chaque élément afin de répondre aux besoins des utilisateurs.

L'intercalaire polymère est ici utilisé dans un but d'associer les deux substrats selon la procédure de feuilletage couramment utilisée dans le monde automobile ou du bâtiment afin d'aboutir à un produit de sécurité ou de confort : sécurité anti-éjection ou anti-balles pour une utilisation dans le domaine des transports et sécurité anti-effraction (anti-bris de verre) pour une utilisation dans le domaine des bâtiments, ou apportant grâce à cet intercalaire de feuilletage, une fonctionnalité acoustique, d'anti-solaire, ou de coloration. L'opération de feuilletage est aussi favorable dans le sens qu'elle isole l'empilement fonctionnel contre les agressions chimiques ou mécaniques. L'intercalaire est choisi de préférence à base d'éthylène vinylacétate (EVA) ou de ses copolymères, il peut aussi être en polyuréthane (PU), en polyvinylbutyral (PVB) en résine pluri ou mono-composants réticulable thermiquement (époxy, PU) ou aux ultraviolets (époxy, résine acrylique). L'intercalaire de feuilletage est généralement transparent, mais il peut être coloré totalement ou partiellement pour répondre aux souhaits des utilisateurs.

L'isolation de l'empilement de l'extérieur est généralement complétée par des systèmes de joints placés sur les champs des substrats, voire partiellement à l'intérieur des substrats.

L'intercalaire de feuilletage peut aussi inclure des fonctions supplémentaires comme inclure une fonction anti-solaire apportée par exemple par un film plastique comportant des multicouches ITO/Métal/ITO ou un film composé d'un empilement de couches organiques.

Les dispositifs de l'invention utilisés en tant que batterie peuvent aussi être employés dans le domaine du bâtiment ou des véhicules, ou faire partie d'appareils du type ordinateurs, télévisions, ou téléphones.

L'invention concerne également le procédé de fabrication du dispositif selon l'invention : on peut déposer la couche électrolyte de l'invention faisant partie de l'électrolyte par une technique utilisant le vide, du type pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique, par évaporation thermique ou assistée par un flux d'électrons, par ablation laser, par CVD (Chemical Vapor Deposition), éventuellement assistée par plasma ou par micro-ondes.

La couche électrolyte de l'invention faisant partie de l'électrolyte peut être déposée par une technique à pression atmosphérique, notamment par dépôt de couches par synthèse sol-gel, notamment de type trempé, spray-coating ou enduction laminaire ou par CVD (Chemical Vapor Deposition) plasma à pression atmosphérique.

Il peut aussi s'agir d'une technique de pyrolyse en phase liquide ou pulvérulente, ou de pyrolyse en phase gazeuse type CVD mais à pression atmosphérique.

En fait, il est ici particulièrement avantageux de recourir à une technique de dépôt sous vide, notamment du type pulvérisation, car elle permet une maîtrise très fine
5 des caractéristiques de la couche constituant l'électrolyte (vitesse de dépôt, densité, structure....)

Ainsi, on peut déposer la couche d'électrolyte par pulvérisation cathodique réactive, dans une atmosphère contenant les composés azotés ou leurs « précurseurs ». Au sens de l'invention, on comprend par « précurseurs » les molécules, composés qui
10 sont aptes à interagir et/ou se décomposer sous certaines conditions pour former dans la couche le composé azoté souhaité.

Pour déposer une couche électrolyte selon l'invention qui soit nitrurée, on peut introduire dans la chambre de pulvérisation un précurseur gazeux notamment à base de NH_3 ou plus généralement un précurseur à base d'azote, notamment sous forme d'amine,
15 d'imine, d'hydrazine, N_2 .

On peut également déposer la couche électrolyte selon l'invention par évaporation thermique, comme évoqué précédemment. Elle peut être assistée par un faisceau d'électrons, les composés hydrogénés et/ou azotés ou leurs « précurseurs » étant introduits dans la couche sous forme gazeuse et/ou étant contenus dans le matériau
20 destiné à être évaporé.

La couche électrolyte selon l'invention peut aussi être déposée par une technique de type sol-gel. La maîtrise de la teneur en composés hydrogénés et/ou azotés est obtenue par différents moyens : on peut adapter la composition de la solution pour qu'elle contienne ces composés ou leurs « précurseurs », de celle de l'atmosphère où
25 s'effectue le dépôt. On peut affiner ce contrôle également en ajustant la température de dépôt/durcissement de la couche.

D'autres détails et caractéristiques avantageux de l'invention ressortent de la description faite ci- après en référence aux dessins annexés qui représentent :

- la figure 1 est vue de face de la face 2 objet de l'invention,
- 30 - la figure 2 est une vue en coupe selon AA de la figure 1,
- la figure 3 est une vue en coupe selon BB de la figure 1,
- la figure 4 présente un graphe illustrant la vitesse de commutation d'un système électrochimique selon l'art antérieur comparée à celle d'un système électrochimique incorporant un électrolyte selon l'invention,

- la figure 5 présente un graphe illustrant l'influence sur la vitesse de commutation d'un électrolyte selon l'invention.

Sur les dessins annexés, certains éléments peuvent être représentés à des dimensions plus grandes ou plus petites que dans la réalité, et ce afin de faciliter la
5 compréhension de la figure.

L'exemple illustré par les figures 1, 2 et 3, concerne un vitrage 1 électrochrome. Il comprend successivement, de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitacle, deux verres S1, S2, qui sont des verres clairs (ils peuvent aussi être teintés) silico-sodo-calciques de respectivement 2,1 mm ; 2,1 mm d'épaisseur par exemple.

10 Les verres S1 et S2 sont de même taille et leurs dimensions sont 150 mm x 150 mm.

Le verre S1 représenté en figures 2 et 3 comporte en face 2 un empilement de couches minces de type électrochrome tout solide.

15 Le verre S1 est feuilleté au verre S2 par une feuille f1 thermoplastique en polyuréthane (PU) de 0,8 mm d'épaisseur (elle peut être remplacée par une feuille d'éthylènevinylacétate (EVA) ou de polyvinylbutyral (PVB).

L'empilement de couches minces électrochrome « tout solide » comporte un empilement actif 3 placé entre deux matériaux conducteurs électroniques appelés aussi collecteurs de courant 2 et 4. Le collecteur 2 est destiné à être au contact de la face 2.

20 Les collecteurs 2 et 4 et l'empilement actif 3 peuvent être soit sensiblement de dimensions et de formes identiques, ou soit sensiblement de dimensions et de formes différentes, et on conçoit alors que le cheminement des collecteurs 2 et 4 sera adapté en fonction de la configuration. Par ailleurs, les dimensions des substrats en particulier S1 peuvent être essentiellement supérieures à celles de 2, 4 et 3.

25 Les collecteurs 2 et 4 sont de type métallique ou du type TCO (Transparent Conductive Oxide) en ITO, SnO₂:F, ZnO:Al, ou être un multi-couche du type TCO/métal/TCO, ce métal étant choisi notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre. Il peut s'agir également d'un multi-couche de type NiCr/métal/NiCr, le métal étant choisi également notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre.

30 Selon les configurations, ils peuvent être supprimés et dans ce cas des amenées de courant sont directement en contact avec l'empilement actif 3.

Le vitrage 1 incorpore des amenées de courant 8, 9 qui permettent de commander le système actif via une alimentation électrique. Ces amenées de courant sont du type de ceux utilisés pour les vitrages chauffants (à savoir clinquant, fils ou

similaire).

Une forme préférée de réalisation du collecteur 2 consiste à déposer sur la face 2 une première couche SiOC de 50 nm surmontée d'une seconde couche en SnO₂:F de 400 nm (deux couches de préférence déposées successivement par CVD sur le verre float avant découpe).

Une seconde forme de réalisation du collecteur 2 consiste à déposer en face 2 un bicouche constitué d'une première couche à base de SiO₂ dopée ou non (notamment dopé avec de l'aluminium ou du bore) d'environ 20 nm surmontée d'une seconde couche d'ITO d'environ 100 à 600 nm (deux couches de préférence déposées successivement, sous vide, par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène éventuellement à chaud).

Une autre forme de réalisation du collecteur 2 consiste à déposer en face 2 une mono couche constituée d'ITO d'environ 100 à 600 nm (une couche de préférence déposée, sous vide, par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène éventuellement à chaud)

Le collecteur 4 est une couche d'ITO de 100 à 500 nm également déposée par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique sur l'empilement actif.

L'empilement actif 3 représenté en figures 2 et 3 se décompose de la façon suivante :

- une couche de matériau électrochrome anodique en oxyde de nickel de 100 à 300 nm, alliée ou non à d'autres métaux. En variante non représentée sur les figures, la couche de matériau anodique est à base d'une couche en oxyde d'iridium de 40 à 100 nm.

- une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,
- une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm ou un mélange de ces derniers,
- une couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène hydraté de 200 à 500 nm, préférentiellement de 300 et 400 nm, notamment voisine de 370 nm,

L'empilement actif 3 peut être incisé sur tout ou partie de sa périphéries de gorges réalisées par des moyens mécaniques ou par attaque par rayonnement laser, éventuellement pulsé, et ce afin de limiter les fuites électriques périphériques comme cela est décrit dans la demande française FR-2 781 084.

Par ailleurs, le vitrage représenté en figures 1, 2 et 3 incorpore (non représenté

sur les figures) un premier joint périphérique en contact avec les faces 2 et 3, ce premier joint étant adapté pour réaliser une barrière aux agressions chimiques extérieures.

Un deuxième joint périphérique est en contact avec le chant de S1, le chant de S2 et la face 4, de manière à réaliser : une barrière, un moyen de montage avec le
5 véhicule, une étanchéité entre l'intérieur et l'extérieur, une fonction esthétique, un moyen d'incorporation d'éléments de renfort.

Sur la figure 4 (cf. courbe 1), on a représenté la variation de transmission lumineuse mesurée au centre du vitrage lorsque le vitrage est soumis à un cycle de coloration/décoloration à l'aide d'un créneau de tension.

10 Si on alimente cet empilement actif, à l'aide d'un créneau de tension, on peut constater que le vitrage, avec un électrolyte selon l'art antérieur, met environ 80 s pour passer d'un état coloré à un état décoloré. (On pourra se reporter à la figure 4).

Sur la base de ce même empilement actif, on substitue à l'une des couches à base d'oxyde constituant l'électrolyte, une couche selon les modalités de l'invention,
15 c'est-à-dire une couche d'une épaisseur comprise entre 10 nm et 300 nm, en nitrure de silicium, en nitrure de bore, en nitrure d'aluminium, en nitrure de zirconium, seule ou en mélange, et éventuellement dopé, on peut constater alors que le vitrage passe d'un état coloré à un état décoloré en moins de 15 s, pour un même créneau de tension et toutes choses égales par ailleurs. On note également que la vitesse de coloration est
20 supérieure (se référer à la pente à l'origine qui est beaucoup prononcée au niveau de la courbe 2).

Sur la figure 5, on a représenté la variation de transmission lumineuse mesurée au centre du vitrage en fonction du temps, ce vitrage comportant une structure d'empilement actif conforme à celui précédemment décrit pour lequel la couche
25 d'électrolyte est soit une mono couche selon les modalités de l'invention (courbe 1) soit un bi-couche à base d'oxyde minéral et d'une couche d'électrolyte selon les modalités de l'invention (courbe 2).

On peut noter alors l'influence prépondérante de la couche nitrurée sur la vitesse de commutation entre un état coloré et un état décoloré du système actif, que la couche
30 selon l'invention soit ou non associée à une couche à base d'oxyde minéral.

Selon encore une variante de l'invention, on insère la couche d'électrolyte selon les modalités de l'invention entre deux couches d'électrolyte à base d'oxyde minéral. On peut ainsi avoir par exemple Ta₂O₅/la couche selon l'invention/ Ta₂O₅

Selon d'autres variantes, l'empilement actif 3 « tout solide » peut être remplacé

par d'autres familles d'électrochromes du type polymère.

Ainsi, par exemple, une première partie formée d'une couche de matériau électrochrome ou autrement appelée couche active, en poly(3, 4-éthylène-dioxythiophène) de 10 à 10000 nm, de préférence de 50 à 500 nm ; en variante il peut s'agir de l'un des dérivés de ce polymère, est déposée par des techniques connues de dépôt par voie liquide (pulvérisation ou « spray coating », trempage ou « dip coating », pulvérisation rotative ou « spin coating » ou par coulée), ou encore par électrodéposition, sur un substrat revêtu de son collecteur de courant, ce collecteur de courant pouvant être une couche conductrice inférieure ou supérieure formant l'électrode (l'anode ou la cathode), éventuellement pourvue de fils ou similaires. Quel que soit le polymère constituant cette couche active, ce polymère est particulièrement stable, notamment au UV, et fonctionne par insertion-désinsertion d'ions lithium (Li^+) ou alternativement d'ions H^+ .

Une seconde partie jouant le rôle d'électrolyte, et formée d'une couche d'épaisseur comprise entre 50 nm à 2000 μm , et de préférence comprise entre 50 nm à 1000 μm , est déposée par une technique connue de dépôt par voie liquide (pulvérisation ou « spray coating », trempage ou « dip coating », pulvérisation rotative ou « spin coating » ou par coulée, entre les première et troisième parties sur la première partie ou encore par injection. Cette seconde partie est à base de polyoxyalkylène, notamment du polyoxyéthylène. En variante, il peut s'agir d'un électrolyte de type minéral, à base par exemple d'oxyde hydraté de tantale, de zirconium, ou de silicium.

Cette seconde partie d'électrolyte déposée sur la couche de matériau électrochrome active, elle-même supportée par le substrat en verre ou analogue, est alors revêtue par une troisième partie dont la constitution est analogue à la première partie, à savoir cette troisième partie se décompose en un substrat, revêtu d'un collecteur de courant (fils conducteurs, fils conducteurs + couche conductrice, couche conductrice uniquement), ce collecteur de courant étant lui-même recouvert par une couche active.

Sur la base de cet empilement électrochrome tout polymère, on se propose de substituer à l'une des couches formant l'électrolyte, au moins une couche à fonction similaire mais selon les modalités de l'invention. On insère une couche selon les modalités de l'invention entre l'une des couches actives et l'une des couches formant l'électrolyte ou au milieu des couches formant l'électrolyte.

Selon encore un autre exemple de réalisation, on se propose dans un empilement mixte (solide/polymère) de remplacer l'une des couches d'oxydes formant l'électrolyte par une couche non oxydée selon l'invention ou d'insérer une couche non oxydée selon l'invention entre le(s) matériau(x) actif(s) inorganique(s) et le polymère servant d'électrolyte. De manière à l'exemple précédent, cette insertion peut prendre une configuration suivante :

- une couche selon les modalités de l'invention entre l'une des couches actives et l'une des couches formant l'électrolyte ou
- au milieu des couches formant l'électrolyte.

Cet exemple correspond à un vitrage fonctionnant par transfert protonique. Il est constitué d'un premier substrat en verre 1, de verre silico-sodo-calcique de 4 mm, puis successivement :

- une première couche électroconductrice en $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 300 nm,
- une première couche de matériau électrochrome anodique en oxyde de nickel hydraté NiO_xH_y de 185 nm, (elle pourrait être remplacée par une couche en oxyde d'iridium hydraté de 55 nm),
- un électrolyte se décomposant en une première couche en oxyde de tantale hydraté de 70 nm, une seconde couche en solution solide de polyoxyéthylène avec de l'acide phosphorique POE- H_3PO_4 de 100 micromètres, ou alternativement une solution solide de polyéthylène imine avec de l'acide phosphorique PEI- H_3PO_4 ,
- une seconde couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène de 350 nm,
- une seconde couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 300 nm puis un second substrat en verre identique au premier.

On a donc, dans cet exemple, un électrolyte bi-couche à base de polymère habituellement utilisé dans ce type de vitrage, qui est « doublé » d'une couche d'oxyde de tantale hydraté suffisamment conductrice pour ne pas pénaliser le transfert de protons via le polymère et qui protège la contre-électrode en matériau électrochrome anodique du contact direct avec ce dernier, dont l'acidité intrinsèque lui serait préjudiciable.

A la place de la couche en Ta_2O_5 hydraté peut être utilisée une couche de type Sb_2O_5 ou TaWO_x hydraté.

On peut aussi prévoir un électrolyte tri-couche, avec deux couches d'oxyde hydraté, soit de part et d'autre de la couche de polymère, soit superposées l'une à l'autre du côté de la couche de matériau électrochrome anodique .

Sur la base de cet exemple, on substitue au moins l'une des couches à fonction électrolyte à base d'oxyde de tantale, d'antimoine, de tungstène, par au moins une couche d'électrolyte non oxydée selon l'invention. On peut aussi insérer une couche d'électrolyte non oxydée selon l'invention entre la couche de matériau électrochrome cathodique et la solution solide de POE-H₃PO₄ ou de PEI-H₃PO₄.

Selon une autre variante, la couche selon l'invention est insérée au sein d'une solution solide de POE-H₃PO₄ ou de PEI-H₃PO₄.

Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention, l'électrolyte est combiné avec un empilement de couches à base de matériaux hydrures, capables de commuter en transmission lumineuse ou en réflexion lumineuse pour lesquels la commutation s'accompagne par la formation ou la décomposition d'hydrures.

Il est constitué d'une manière analogue au vitrage tout-solide décrit précédemment, à savoir qu'il est composé d'un empilement actif 3 placé entre deux collecteurs de courant 2 et 4 et il fonctionne par insertion / désinsertion d'ions H⁺.

L'empilement actif 3 se décompose de la façon suivante :

- une couche de 20 à 100 nm composée d'un métal de transition et en particulier de magnésium auquel peut être alliée un autre métal de transition et en particulier du nickel, du cobalt ou du manganèse,
- une couche selon l'invention, c'est-à-dire c'est-à-dire une couche d'une épaisseur comprise entre 10 nm et 300 nm, en nitrure de silicium, en nitrure de bore, en nitrure d'aluminium, nitrure de zirconium, seule ou en mélange, et éventuellement dopé,
- éventuellement une couche de palladium d'épaisseur comprise entre 1 nm et 10 nm est intercalée entre la couche à base de magnésium et la couche selon l'invention,
- une couche en une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm ou un mélange de ces derniers,
- une couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène hydraté de 370 nm.

En variante une couche selon l'invention est située de part et d'autre d'une couche de palladium.

L'empilement actif ainsi constitué commute en réflexion et en transmission, la modification de l'aspect en réflexion n'étant pas le même selon que l'observateur regarde du côté de la couche d'hydrure ou de la couche d'oxyde de tungstène.

Lorsque la différence de potentiel à laquelle sont soumises les deux couches électroconductrices 2 et 4 par le système d'alimentation électrique extérieur (non

représenté), est telle que les protons sont majoritairement dans la couche d'oxyde de tungstène, celle-ci est colorée et la couche à base de magnésium est dans un état métallique et réfléchissant. La transmission lumineuse du vitrage est inférieure à 1% du fait de l'état métallique de la couche à base de magnésium, qui réfléchit la majeure
5 partie de la lumière.

Vu en réflexion du côté de la couche à base de magnésium, le vitrage est réfléchissant et faiblement coloré, avec une réflexion lumineuse comprise entre 40% et 80%, en fonction de l'épaisseur de la couche à base de magnésium. Vu en réflexion du côté de la couche d'oxyde de tungstène, le vitrage apparaît coloré avec une réflexion
10 lumineuse comprise entre 5% et 20%, la couleur et le niveau de réflexion lumineuse dépendant des épaisseurs des couches composant l'empilement et de la différence de potentiel appliquée.

Lorsque la différence de potentiel à laquelle sont soumises les deux couches électroconductrices 2 et 4 qui sont associées aux collecteurs de courant par le système
15 d'alimentation électrique extérieur (non représenté), est telle que les protons sont majoritairement dans la couche à base de magnésium, celle-ci est dans un état semi-conducteur et décolorée et la couche d'oxyde de tungstène est dans un état décoloré. La transmission lumineuse du vitrage est maximale, elle est comprise entre 20% et 50% en fonction de l'épaisseur de la couche à base de magnésium et de la présence d'une couche
20 de palladium. La réflexion lumineuse mesurée du côté de la couche à base de magnésium est comprise entre 10% et 30%, de même que la réflexion lumineuse mesurée du côté de la couche d'oxyde de tungstène.

Les modifications des propriétés en réflexion et en transmission dans le domaine des longueurs d'onde visibles (380 nm – 780 nm) mentionnées dans l'exemple ci-dessus
25 sont également valables dans le domaine des infra-rouges (> 780 nm), à savoir que la réflexion et la transmission énergétique des vitrages varient de la même manière que la réflexion et la transmission lumineuse.

Certains systèmes présentent en plus la particularité de passer par un état intermédiaire absorbant dans lequel à la fois la réflexion lumineuse et la transmission
30 lumineuse de la couche à base de magnésium passent par un minimum.

Eventuellement la couche d'hydrure à base de magnésium décrite ci-dessus peut être remplacée par une couche d'hydrure à base de terre rare (Gd, La, Y...) éventuellement alliée avec un matériau de transition comme le magnésium. L'un des collecteurs de courant 2 et 4 mentionnés dans l'exemple peut être omis, en particulier

celui qui est en contact avec la couche d'hydrure si sa conductivité électronique est suffisante.

Selon encore un mode d'utilisation de la couche selon l'invention, cette dernière est utilisée dans les piles à combustible en tant que milieu permettant le transport des
5 ions, notamment des H^+ , ou O_2^- .

REVENDICATIONS

1 - Système électrochimique comportant au moins un substrat, au moins une
5 couche électroconductrice, au moins une couche électrochimiquement active susceptible
d'insérer de manière réversible des ions, notamment des cations du type H^+ , Li^+ , Na^+ ,
 K^+ , Ag^+ ou des anions OH^- et au moins une couche à fonction électrolyte, caractérisé en
ce que l'électrolyte est transparent dans le visible et comprend au moins une couche en
matériau essentiellement minéral, sous forme non oxydée, et dont la conduction ionique
10 est générée ou amplifiée par incorporation de composé(s) azoté(s), notamment
nitruré(s), éventuellement hydrogéné(s) ou fluoré(s).

2 - Système électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
couche à fonction électrolyte est isolante électroniquement.

3- Système électrochimique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en
15 ce que l'absorption dans le visible de la couche à fonction électrolyte, pour un film de
100 nm, est inférieure à 20%, de manière préférentielle inférieure à 10%, et de manière
encore plus préférentielle inférieure à 5 %.

4 - Système électrochimique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en
ce que la couche à fonction électrolyte possède une épaisseur comprise entre 1 à 500
20 nm, préférentiellement entre 50 et 300 nm, et encore plus préférentiellement entre 100
et 200 nm

5- Système électrochimique selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que la couche à fonction électrolyte est à base de nitrure
de silicium, de nitrure de bore, de nitrure d'aluminium, nitrure de zirconium, seul ou en
25 mélange, et éventuellement dopé.

6- Système électrochimique selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que la couche à fonction électrolyte est un empilement
multicouches, comportant, outre la couche à composé(s) azoté(s) au moins une autre
couche en matériau essentiellement minéral.

7- Système électrochimique selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'une
30 des autres couches est choisie parmi l'oxyde de molybdène (WO_3), l'oxyde de tantale
(Ta_2O_5), l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_5), l'oxyde de nickel (NiO_x), l'oxyde d'étain (SnO_2),
l'oxyde de zirconium (ZrO_2), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de l'oxyde de silicium
(SiO_2), l'oxyde de niobium (Nb_2O_5), l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), l'oxyde de cobalt

(Co₃O₄), l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de vanadium (V₂O₅) éventuellement allié avec de l'aluminium, oxyde d'étain et de zinc (SnZnO_x), au moins un de ces oxydes étant éventuellement hydrogéné, ou nitruré.

8- Système électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche à fonction électrolyte est un empilement multicouches, comportant, outre la couche à composé(s) azoté(s) au moins une autre couche en matériau polymère, ou à base de sels fondus .

9 - Système électrochimique selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'une des autres couches est choisie parmi les polymères possédant des propriétés de conduction ionique notamment H⁺, Li⁺, Ag⁺, K⁺, Na⁺ .

10- Système électrochimique selon la revendication 8 ou la revendication 9, caractérisé en ce que l'autre couche du type polymère est choisie parmi la famille des polyoxyalkylènes, notamment du polyoxyéthylène ou parmi la famille des polyéthylènes imines.

11- Système électrochimique selon la revendication 8 ou la revendication 9, caractérisé en ce que l'autre couche du type polymère est sous la forme d'un liquide anhydre ou aqueux ou à base de gel(s), ou de polymère(s), notamment un électrolyte du type couche à composé(s) hydrogéné(s) et/ou azoté(s) du type POE:H₃PO₄ ou encore une couche à composé(s) hydrogéné(s) et/ou azoté(s)/PEI :H₃PO₄' ou plus encore un polymère feuilletable.

12-Système électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche électrochimiquement active comporte au moins un des composés suivants : oxyde de tungstène W, de niobium Nb, d'étain Sn, de bismuth Bi, de vanadium V, de nickel Ni, d'iridium Ir, de l'antimoine Sb, du tantale Ta, seul ou en mélange, et comprenant éventuellement un métal additionnel tel que le titane, le rhénium.

13- Vitrage électrochrome, caractérisé en ce qu'il comporte le système électrochimique selon l'une des revendications précédentes, présentant notamment une transmission et/ou réflexion lumineuse et/ou énergétique variable, avec le substrat ou au moins une partie des substrats transparent(s) ou partiellement transparent(s), en verre ou en matériau plastique, de préférence monté en vitrage multiple et/ou feuilleté, ou en double vitrage.

14- Vitrage électrochrome, comportant le système électrochimique selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il est associé à au moins une autre

couche adaptée pour apporter une fonctionnalité supplémentaire (contrôle solaire, bas émissif, hydrophobe, hydrophile, anti-reflet) audit vitrage.

15- Vitrage électrochrome, incorporant une couche à fonction électrolyte selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ladite couche est associée avec des matériaux dont la commutation s'accompagne de la formation ou de la décomposition d'hydrure de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Gd, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Mg, seul ou en mélange, éventuellement allié avec du Gd.

10 16 - Capteur de gaz, caractérisé en ce qu'il comporte le système électrochimique selon l'une des revendications 1 à 12.

15 17- Procédé de fabrication du dispositif électrochimique selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on dépose la couche à fonction électrolyte par une technique utilisant le vide, du type pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique, par évaporation thermique ou assistée par un flux d'électrons, par ablation laser, par CVD, éventuellement assistée par plasma ou par micro-ondes, ou par une technique à pression atmosphérique, notamment par dépôt de couches par synthèse sol-gel, notamment de type trempé, spray-coating ou enduction laminaire ou par CVD plasma à pression atmosphérique ou encore par une technique de pyrolyse en phase liquide ou pulvérulente, ou de pyrolyse en phase gazeuse type CVD mais à pression atmosphérique.

25 18 -Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'on dépose la couche à fonction électrolyte comportant des composés azotés par pulvérisation réactive dans une atmosphère contenant les composés azotés, ou les « précurseurs » desdits composés, notamment sous forme de précurseurs gazeux notamment à base de NH_3 , de N_2 ou plus généralement un précurseur à base d'azote,

30 19- Procédé de fabrication du système électrochimique selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on dépose au moins une des couches électrochimiquement active par une technique utilisant le vide, notamment par pulvérisation réactive assistée ou non par magnétron, en mode DC, DC pulsé, AC ou RF.

20- Utilisation du vitrage selon l'une des revendications 12 à 14 en tant que vitrage pour le bâtiment, vitrage pour l'automobile, vitrage de véhicules industriels ou de transport collectif, ferroviaire, maritime, aérien, rétroviseurs, miroirs.

21- Utilisation de l'élément de stockage d'énergie selon la revendication 15 dans des appareils faisant intervenir des moyens électroniques et/ou informatiques et dans les appareils nécessitant un dispositif de stockage d'énergie qui leur soit propre, autonome ou non, notamment des ordinateurs, télévisions ou téléphones.

5 22- Utilisation du capteur à gaz selon la revendication selon la revendication 16, notamment au sein d'environnement industriel ou commercial ou domestique, en tant que moyen de contrôle des instruments de mesure physique, chimique, physico-chimique.

10 23- Utilisation d'une couche à fonction électrolyte à base d'un matériau essentiellement minéral, sous forme non oxydée, au sein d'une pile à combustible, en tant que milieu permettant le transport des ions, notamment des H^+ , ou O_2^- .

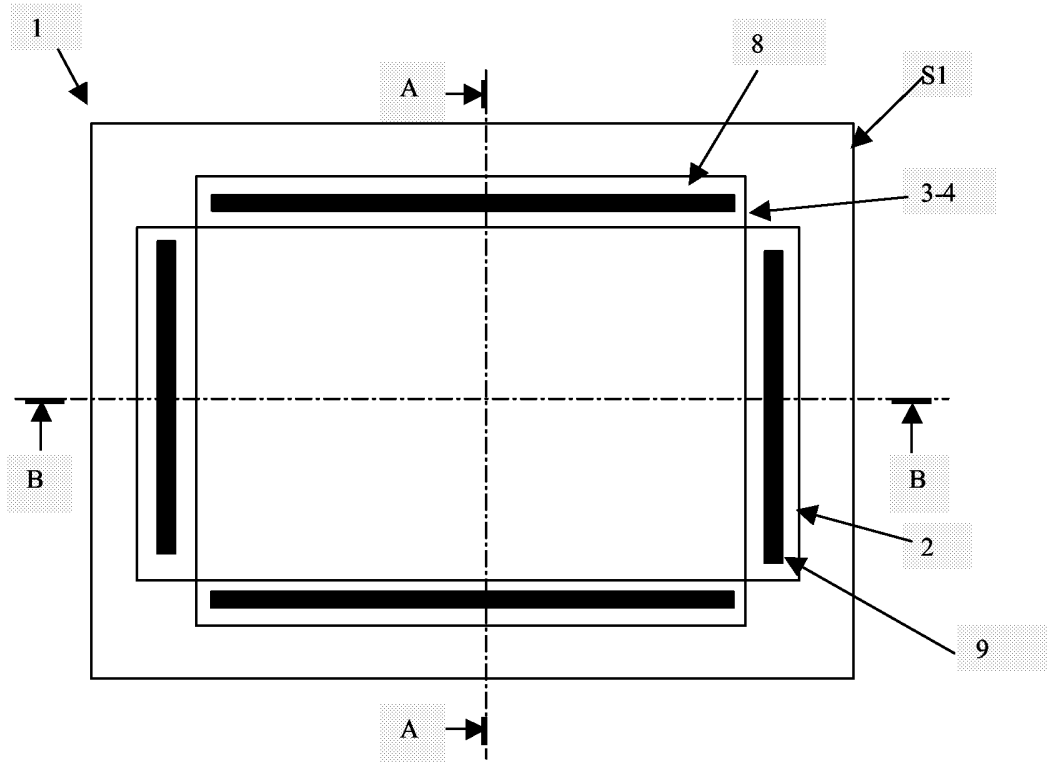


Fig. 1

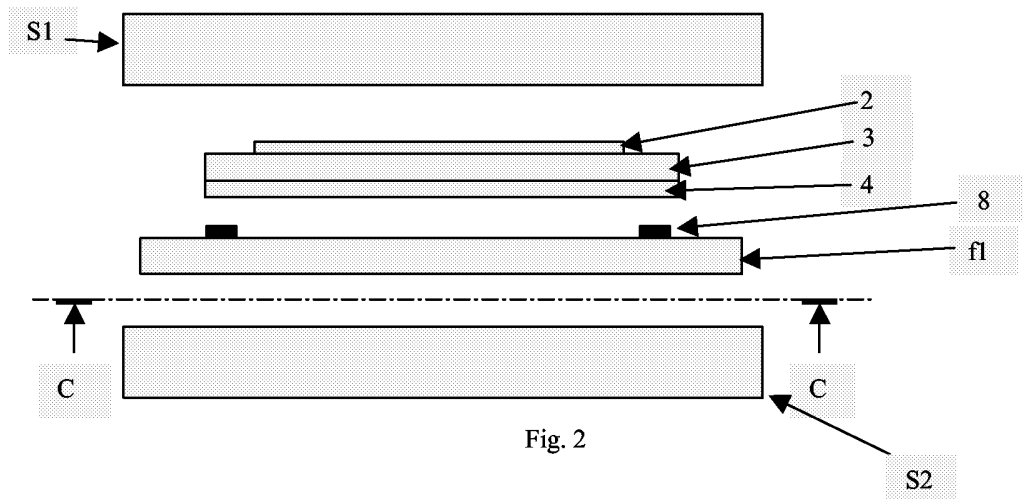


Fig. 2

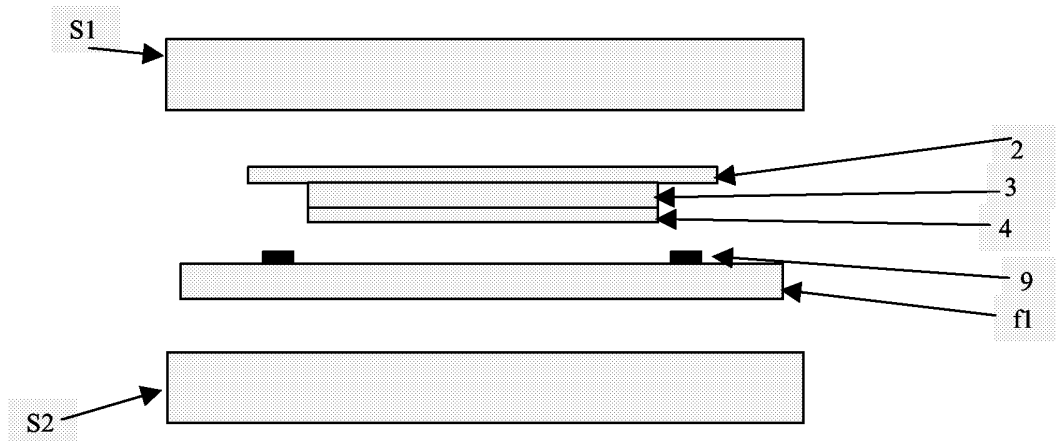


Fig. 3

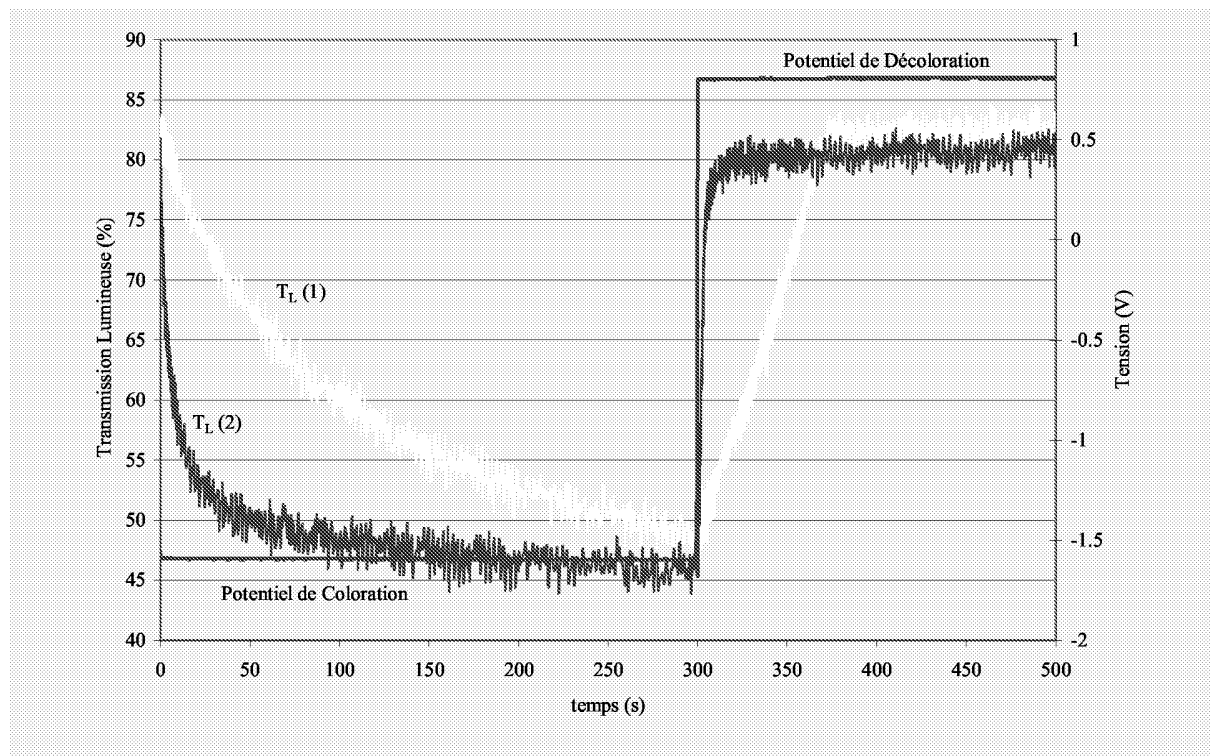


Fig. 4

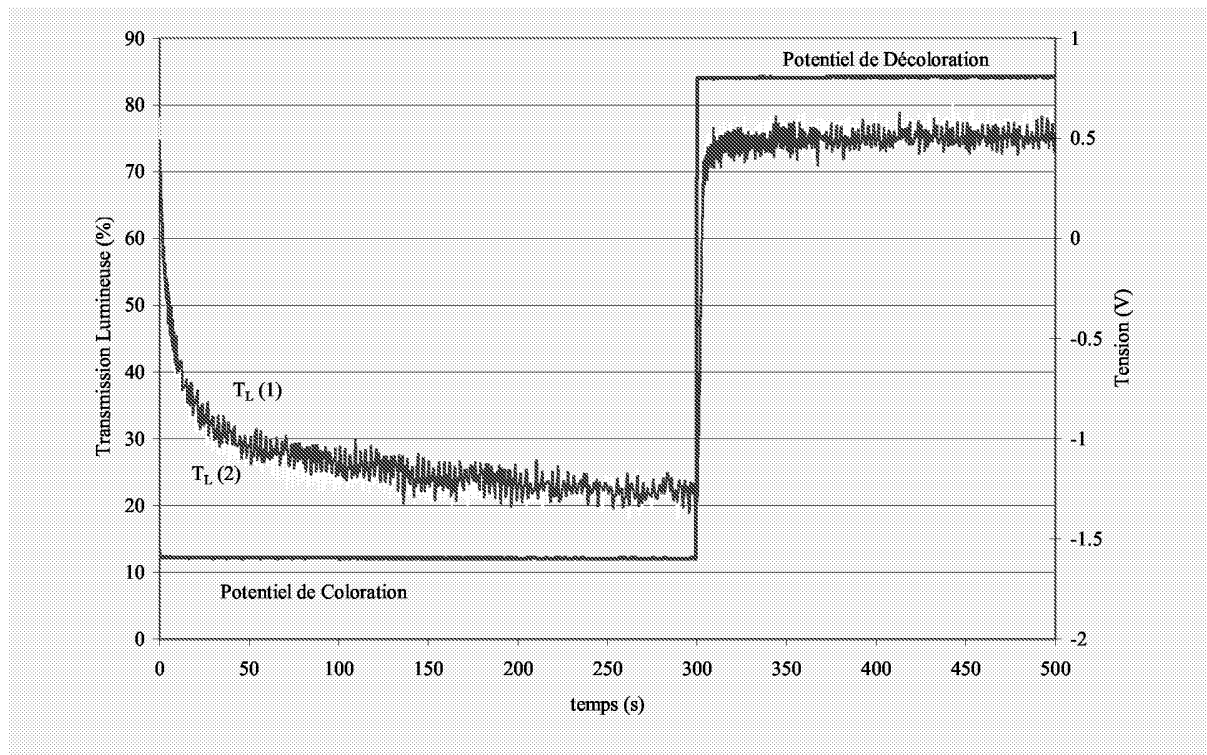


Fig. 5