(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105446045 A
(43)申请公布日 2016.03.30

(21)申请号 201610054200.4

(22)申请日 2007.07.17

(30)优先权数据
0653068 2006.07.21 FR

(62)分案原申请数据
200780027728.1 2007.07.17

(71)申请人 法国圣戈班玻璃厂
地址 法国库伯瓦

(72)发明人 E. 瓦伦廷 X. 范顿 S. 杜布雷纳特 J.-C. 吉伦

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 黄念 林森

(51)Int.Cl.
G02F 1/15(2006.01)
G02F 1/153(2006.01)

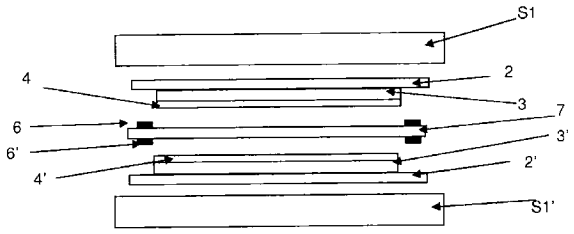
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

具有可变光学和/或能量性能的玻璃板型电化学/可电控装置

(57)摘要

具有可变光学和/或能量性能的电化学/可电控的装置，该装置包括被提供有导电层的第一载带基材，该导电层与第一电活性层叠层结合，和被提供有导电层的第二载带基材，该导电层与第二电活性层叠层结合，其特征在于第一叠层和第二叠层各自在其至少一部分表面上在光学上串联地发生作用，并通过电绝缘手段被隔开。



CN 105446045 A

1.具有可变光学和/或能量性能的电化学/可电控的装置，该装置包括被提供有导电层的第一载带基材，该导电层与第一电活性层的叠层结合，和被提供有导电层的第二载带基材，该导电层与第二电活性层的叠层结合，其特征在于第一叠层和第二叠层各自在其至少一部分表面上在光学上串联地发生作用，并通过电绝缘手段被隔开，所述电绝缘手段选自有机材料种类，所述电绝缘手段是层压中间层。

2.根据权利要求1所述的装置，其特征在于第一和第二叠层由同一电源供电。

3.根据权利要求2所述的装置，其特征在于第一和第二叠层在电学上串联地进行供电。

4.根据权利要求2所述的装置，其特征在于第一和第二叠层在电学上并联地进行供电。

5.根据权利要求1所述的装置，其特征在于所述层压中间层的每个面与导电层结合，该导电层分别与第一和第二叠层结合。

6.根据权利要求1所述的装置，其特征在于第一叠层和第二叠层中每个包含电活性层，该电活性层由具有电解质功能的层隔开，所述第一叠层和第二叠层是“全固体”电致变色叠层，其中所述电解质是无机层。

7.根据权利要求6所述的装置，其特征在于具有电解质功能的层EL包括至少一层基于选自下述材料的层：氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化锑、氧化铌、氧化铬、氧化钴、氧化钛、氧化锡、氧化镍、任选地与铝熔合的锌氧化物、氧化锆、氧化铝、任选地与铝熔合的硅氧化物、任选地与铝或硼熔合的氮化硅、氮化硼、氮化铝、任选地与铝熔合的钒氧化物、氧化锡锌，其中上述氧化物中的至少一种任选地被氢化或氮化。

8.根据权利要求6或7所述的装置，其特征在于每个电活性层EC1或EC2含有至少一种下述化合物：钨W、铌Nb、锡Sn、铋Bi、钒V、镍Ni、铱Ir、锑Sb、钽Ta的氧化物，它们是单一或混合的，并任选地含有其他金属。

9.根据权利要求8所述的装置，其特征在于所述其他金属为钛、铼、钴。

10.根据权利要求6或7所述的装置，其特征在于导电层TC1或TC2是金属类型的或是由In_2O_3:Sn(ITO)、SnO_2:F、ZnO:Al制成的TCO(透明导电氧化物)类型的，或者是TCO/金属/TCO类型的多层，其中所述金属选自银、金、铂、铜，或者是NiCr/金属/NiCr类型的多层，其中所述金属也选自银、金、铂、铜。

11.根据权利要求5所述的装置，其特征在于该层压中间层的每个面与至少一个导电层结合，其包含导电带和/或导电丝(6)。

12.根据前述权利要求中任一项权利要求所述的装置，其特征在于得到的对比度值为9-10000，其中这种对比度定义为无色状态时的光透射值(TL)与有色状态时的光透射值的比。

13.根据权利要求12所述的装置，其特征在于得到的对比度值为15-4000。

14.电致变色玻璃板，其特征在于它包括根据上述权利要求中任一项权利要求所述的电化学装置，所述基材或所述基材的至少一部分是透明或部分透明的。

15.根据权利要求14的电致变色玻璃板，其特征在于所述电化学装置具有可变的光和/或能量的透射和/或反射。

16.根据权利要求14的电致变色玻璃板，其特征在于它以多层和/或层压玻璃板，或者双层玻璃板方式进行装配。

17.根据权利要求14的电致变色玻璃板，其中所述基材或所述基材的至少一部分用塑

料制成。

18.根据权利要求1-13中任一项权利要求所述的电化学装置的生产方法，其特征在于采用下述技术沉积该电化学装置中的层的至少一层：通过任选地采用磁场增强的阴极溅射类型的使用真空的技术、通过热蒸发或通过采用电子束增强的蒸发、通过激光烧蚀、通过任选地采用等离子或微波增强的CVD，或通过大气压技术。

19.根据权利要求18的方法，其特征在于采用下述技术沉积该电化学装置中的层的至少一层：溶胶-凝胶合成的层沉积。

20.根据权利要求19的方法，其特征在于采用下述技术沉积该电化学装置中的层的至少一层：浸渍、喷涂或辊涂布类型的溶胶-凝胶合成的层沉积。

21.根据权利要求12所述的玻璃板的用途，其用作建筑用的玻璃板、汽车用的玻璃板、工业或公共铁路运输工具、海上运输工具、航空运输工具用的玻璃板。

22.根据权利要求21所述的用途，其用作是舷窗、后视镜、镜子、显示器和显示板、图像获取装置用的快门。

具有可变光学和/或能量性能的玻璃板型电化学/可电控装置

[0001] 本申请是以下申请的分案申请:申请日2007年7月17日,申请号200780027728.1,发明名称“具有可变光学和/或能量性能的玻璃板型电化学/可电控装置”。

[0002] 本发明的目的是一种具有可变光学和/或能量性能的玻璃板(vitrage)型的电化学和/或可电控装置。

[0003] 事实上,对适合用户需要的所谓“智能”玻璃板的需求正急剧增加。

[0004] 至于“智能”玻璃板,它可以控制穿过安装在建筑物或汽车、火车或飞机类交通工具外部的玻璃板(例如舷窗)太阳光比率。其目的是能够限制驾驶舱/房间过度加热,但只是在强烈阳光情况下如此。

[0005] 它还可以控制通过玻璃板的能见度,特别是为了使其变暗,使其产生散射,甚至需要时阻挡整个视线。它可涉及在房间、火车、飞机中以内隔板方式安装的玻璃板或以车辆侧窗玻璃方式安装的玻璃板。它还涉及用作后视镜的镜子以完全地避免司机眼花,或者是信号板,以便需要时会显示信息或为了更好地引起注意而间歇地显示信息。可以随意地使其产生漫反射的玻璃板可以在需要时用作投影屏。

[0006] 作为变型,可以通过这种玻璃板产生光,以控制亮度等级或产生的颜色。

[0007] 存在多种可电控系统,其可以调节这类外观/热性能。

[0008] 存在被称为紫精(viologène)的系统,以调节上述玻璃板的光透射或光吸收,如在专利US-5 239 406和EP-612 826中描述的那些。

[0009] 为了调节玻璃板的光透射和/或热传递,还存在所谓的电致变色系统。已知这些系统通常包括两个电致变色材料层,它们被电解质层分开并被两层导电层围绕,其中这两层导电层同与电源(alimentation électrique)相连的电流通道(amenées de courant)结合。

[0010] 上述电致变色材料层中的每个都能够可逆地嵌入阳离子或电子,其中由于上述嵌入或/脱离(désinsertions)改变它们的氧化度导致了其光学和/或热性能的改变。特别地,可以调节它们在可见光和/或红外光波长下的吸收和/或反射。

[0011] 习惯上,把这些电致变色系统分为三类:

- 其中电解质呈聚合物或凝胶形式的系统;例如质子传导的聚合物,如专利EP-253 713或EP-670 346描述的那些,或锂离子传导的聚合物,如专利EP-382 623、EP-518 754和EP-532 408描述的那些;其中系统的其它层通常是无机性质的,

- 其中电解质是无机层的系统。这类往往用术语“全固体”系统表示,可以在专利EP-867 752、EP-831 360、专利WO 00/57243和WO 00/71777中见到一些实例。

[0012] - 其中所有的层都是聚合物基的系统,这类往往用术语“全聚合物”系统表示。

[0013] 本发明涉及“全固体”电致变色系统。

[0014] 所有这些系统的共同点是需要配备电流通道,这些电流通道可以为在所述系统的活性层或不同活性层的其中一侧的导电层提供电源。

[0015] 这些电流通道能提供电压并使电流穿过叠层(empilement),电流的通过能够保证从有色状态转变成无色状态,反过来也如此。

[0016] 应该理解，由一种状态变成另一种状态表现为如此控制的玻璃板或者变暗，或者变亮。当前趋势是具有在供电作用下产生快速而均匀效果的系统，因此上述两种状态(无色/有色)之间的对比度(contraste)尽可能最高，以获得有色状态的几乎不透明的系统，其中这种对比度定义为无色状态时的光透射值(TL)与有色状态时的光透射值的比。

[0017] 为此，已知在现有技术中的几种解决方法：增加在电流通道端的电荷数量或电压水平，这种解决方法的主要缺陷在于它通常导致该系统耐用性不好，使用光学活性更高的扩大可达到光透射的范围的层。这种层的研制可能需要进行大量的对现有材料的改进或代替的研究工作，将至少2个以多层玻璃板结构方式安装的完整系统并置(可以参考专利US-5 076 673)。这种解决方法把其中一个系统存在的缺陷在另一个系统上存在的缺陷中存在的可能性降至最低。这种解决方法的主要缺陷在于对于每个系统都需要供电，这样加大了成本价格；此外，考虑到需要安装至少4个基材，这种系统并置会引起整个结构的重量增加。这种以多层玻璃板方式安装，特别是以双层玻璃板方式安装，必然增加光界面数，并因此将导致在无色状态时光透射的降低。这种以双层“建筑”类型玻璃板方式的安装不可移用在汽车领域中。可以注意到，汽车领域中流行的以层压方式安装仅仅可以使用几乎平面的基材和使用有限个数的基材(2或3)。使用高度弯曲的基材几乎是不可能的，当基材数大于2个，甚至3个时尤其如此，并通常引起光学失真的危险。

[0018] 因此，本发明的目的是通过提出可由单一供电控制的系统取代现有技术的解决方案，并且该系统的工作性能至少与2个并置系统的工作性能相同。

[0019] 本发明的目的是具有可变光学和/或能量性能的电化学/可电控的装置，该装置包括被提供有导电层的第一载带基材，其中该导电层与第一电活性层的叠层结合，和被提供有导电层的第二载带基材，其中该导电层与第二电活性层的叠层结合，其特征在于第一叠层和第二叠层各自在其至少一部分表面上在光学上串联地发生作用，并通过电绝缘手段被隔开，所述电绝缘手段选自有机材料种类，特别地为叠片(feuilletage)插入层(intercalaire)，或无机材料种类，特别地为气体，或者是真空。

[0020] 由于两个活性叠层之间存在绝缘手段，可以以更低成本获得具有提高的变暗度(degré d'obscurcissement)的系统。

[0021] 在本发明的优选实施方式中，还任选地可以采用下述设计中的一种和/或另一种：

在该最后的特定实施方式中，如果使用层压中间层，该层压中间层同时保证整体的装配和向所述活性叠层的一些导电层提供电连接手段，

- 第一和第二叠层由相同电源供电，
- 第一和第二叠层在电学上串联供电，
- 第一和第二叠层在电学上并联供电，
- 该电绝缘手段是层压中间层，其中每个层压中间层的面与导电层结合，而该导电层分别与第一和第二叠层结合，
- 第一叠层和第二叠层是具有TC1/EC1/EL/EC2/TC2结构的“全固体”电致变色叠层，
- 具有电解质功能的层EL包括至少一层基于选自如下材料的层：氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化锑、氧化铌、氧化铬、氧化钴、氧化钛、氧化锡、氧化镍、任选地与铝熔合的锌氧化物、氧化锆、氧化铝、任选地与铝熔合的硅氧化物、任选地与铝或硼熔合的氮化硅、氮化硼、氮化铝、任选地与铝熔合的钒氧化物、氧化锡锌，上述氧化物中的至少一种任选地进行氢化或氮

化，

- 每个电活性层EC1或EC2含有至少一种下述化合物：钨W、铌Nb、锡Sn、铋Bi、钒V、镍Ni、铱Ir、锑Sb、钽Ta的氧化物，它们是单一或混合的，并任选地含有其他金属，如钛、铼、钴。

[0022] - 导电层TC1或TC2是金属类型的或由In_2O_3:Sn(ITO)、SnO_2:F、ZnO:Al制成的TCO(透明导电氧化物)类型的导电层，或者是TCO/金属/TCO类型的多层，其中所述金属特别地选自银、金、铂、铜，或者是NiCr/金属/NiCr类型的多层，其中所述金属同样选自银、金、铂、铜，

- 层压中间层的每个面与至少一个导电层结合，其中导电层包括导电带和/或导电丝(fils conducteurs)，

- 得到的对比度值为9-10000，优选地为15-4000。

[0023] 根据本发明的另一个方面，它涉及电致变色玻璃板，其特征在于它包括如上所述的电化学装置，其中所述电化学装置特别地具有可变的光和/或能量的透射和/或反射，所述基材或所述一个或多个透明或部分透明的基材的至少一部分用塑料制成，所述玻璃板优选地以多层玻璃板和/或层压玻璃板方式进行装配，或以双层玻璃板方式进行装配。

[0024] 还根据本发明的另一个方面，它涉及如上所述电化学装置的生产方法，其中采用下述技术沉积至少一个该电化学装置的层：通过使用真空的任选地用磁场增强的阴极溅射类技术、通过热蒸发或通过采用电子束增强的蒸发、通过激光烧蚀、通过任选地采用等离子或微波增强的CVD技术或大气压技术，特别地通过溶胶-凝胶合成的层沉积，特别为浸渍、喷涂或辊涂布(enduction laminaire)的溶胶-凝胶合成的层沉积。

[0025] 最后，还根据本发明的另一个方面，它涉及上述玻璃板的用途，其用作建筑物用的玻璃板、汽车用的玻璃板、工业或公共运输工具、铁路运输工具、海上运输工具、航空运输工具用的玻璃板，特别地为舷窗、后视镜、镜子、显示器和显示板、图像获取设备的快门。

[0026] 在本发明的意义上，“下”导电层应该理解是与作为参照的载带基材最接近的导电层，在该层上沉积至少一部分构成活性叠层(例如在“全固体”电致变色系统中的所有活性层)的电活性层。“上”导电层是沉积在另一侧的导电层。

[0027] 在下面提及的厚度范围内，该导电层保持透明，即它在可见光的范围内具有低的光吸收。然而，不排除有明显更厚的层(特别是在电致变色类型的电活性系统以反射而不以透射起作用的情况下)或更薄的层(特别是当它们在导电层中与另一类型导电层(例如金属导电层)结合时)。如前面所提及的，本发明可以用于不同类型的电化学或可电控系统。它更特别地涉及电致变色系统，尤其是“全固体”电致变色系统。

[0028] 在上述专利中描述了本发明可以应用的电致变色系统或玻璃板。它们可以包括至少两个载带基材，在这两个载带基材之间包含形成活性系统的叠层，并且各自连续地包括至少一层与电流通道相连的第一导电层，至少一层电化学活性层，该电化学活性层能够可逆地嵌入离子，如分别为阳极或阴极电致变色材料类型的H^+、Li^+、OH^-，电解质层，至少一层第二电化学活性层，该电化学活性层能够可逆地嵌入离子，如分别是阳极或阴极电致变色材料类型的H^+、Li^+、OH^-，和与电流通道相连的第二导电层(术语“层”应该理解是单一层或连续或不连续的多个层的叠置)。

[0029] 本发明还涉及把如本申请前序部分中描述的电化学装置加到以反射(镜子)或透射方式工作的玻璃板中。术语“玻璃板”应该广义地理解，并且包括用玻璃和/或聚合物材料

(如聚碳酸酯PC或聚甲基丙烯酸甲酯PMMA)制成的任何基本透明材料。这些载带基材和/或相对-基材(即围绕该活性系统的基材),可以是刚性、柔性或半柔性的。

[0030] 这种玻璃板可以用作建筑物用的玻璃板、汽车用的玻璃板、工业或公共运输工具、铁路运输工具、海上运输工具、航空运输工具用的玻璃板,特别地为舷窗、后视镜、镜子。这种玻璃板特别地具有可变的光和/或能量透射和/或反射,同时所述基材或一种或多种透明或部分透明的基材的至少一部分用塑料或用玻璃制成,该玻璃板优选地以多层玻璃板和/或层压玻璃板或以双层玻璃板方式进行装配。

[0031] 本发明还涉及可以在上述装置、玻璃窗或镜子中见到的各种应用:它可以制成建筑物用的玻璃板,特别地外面玻璃板,内部隔断或玻璃门。它还可以是运输工具(如火车、飞机(例如舷窗)、汽车、轮船)的窗户、顶或内部隔断。它还可以是显像或显示的屏幕,如投影屏、电视或计算机屏幕、一般被称作"显示器"的触敏屏幕。还可以将它们用于制造眼镜或照相机镜头,或者用于保护太阳电池板。

[0032] 现在借助于非限制性实施例和附图,将更详细地描述本发明:

— 图1:本发明的电致变色元件(cellule)的示意图,

— 图2说明图1的截面示意图。

[0033] 为了便于阅读,有意将图1绘制得非常概略,没有必要按照比例绘出:该图以截面方式表示根据本发明教导的"全固体"电致变色装置,它连续地包括:

— 透明钠钙玻璃基材S1,厚度为2.1mm,

— 下导电层2,它包括ITO/ZnO:Al/Ag/ZnO:Al/ITO类型层的叠层,厚度分别是:对于ITO为15-20nm/对于ZnO:Al为60-80nm/对于银为3-15nm/对于ZnO:Al为60-80nm/对于ITO为15-20nm,或者它是基于热沉积的500nm ITO(掺锡的氧化铟),

— 第一电致变色系统3,其结构将描述如下,

— 基于ITO或SnO_2:F的上导电层4,或者作为变型,包含其它导电元素的上导电层:更特别地可以将该导电层与导电性比它更好的层结合,和/或与多个导电条或导电丝结合。更多细节,可以参看专利WO 00/57243,以将它应用上述多组分导电层。这类导电层的优选实施方式在于在ITO层(任选地在其上安装一层或多层其它导电层)上应用导电丝网,该导电丝网嵌在聚合物片7的表面上,其中聚合物片7用作叠片的插入层,并且能够通过多个导电带或一个导电带或多个导电丝6,使与第一电致变色叠层结合的上导电层和与第二电致变色叠层结合的上导电层连接到电流通道中之一,其性质与上导电层4相同的上导电层4'与电流通道9和9'连接。

[0034] — 第二电致变色系统3',其结构将描述如下:

— 其性质与下导电层2相似的下导电层2'与电流通道10和10'连接,

— 透明钠钙玻璃基材S1',厚度为2.1mm,

第一和第二电致变色叠层3和3'包括:

— 由40-100nm的(水合)氧化铱或由40-400nm水合或非水合氧化镍制成的第一阳极电致变色材料层EC1,上述金属与或不与其它金属熔合,

— 100nm的氧化钨层,

— 由100nm的水合氧化钽或水合氧化硅或水合氧化锆层,该后两层形成具有电解质功能的层EL,

— 370nm的氧化钨WO_3基的第二阴极电致变色材料层EC2。

[0035] 所有这些层都是采用磁场增强的阴极溅射进行沉积的。作为变型，可以通过热蒸发或采用电子束增强的热蒸发、激光烧蚀、任选地采用等离子或微波增强的CVD，或者采用大气压技术，特别地采用溶胶-凝胶合成沉积，特别地是浸渍、喷涂或辊涂类溶胶-凝胶合成沉积。

[0036] 借助采用机械方法或采用激光辐射(任选地是脉冲的)侵蚀制成的凹槽，在活性叠层3和/或3'的全部或部分边缘上切割这些活性叠层，其目的为限制这些边缘漏电，如法国申请FR-2 781 084所描述的。

[0037] 此外，图1、2所示的玻璃加入了(这些图中未显示)与面2和3(2和3通常是基材S1和S1'内面编号)接触的第一边缘密封垫圈，该第一密封垫圈适合形成对抗外部化学侵蚀的阻隔。

[0038] 第二边缘密封垫圈与S1侧边、S1'侧边、面1和4(1和4通常是基材S1和S1'外面的编号)接触，以便形成：阻隔，用于运输工具的装配手段(un moyen de montage avec le moyen de transport)，内部与外部之间密封，美学功能，加入增强元件的手段。

[0039] 前面描述的电致变色设备构成实施例1。

[0040] 该实施例1的电致变色装置与能源相连，使其能够在有色状态向无色状态转换，反过来亦如此。这些电致变色叠层至少在其一部分表面上在光学上串联起作用。(作为变型，供电可以串联或并联进行提供，但并不影响该装置的串联的光学功能)。

[0041] 下面将给出各种叠层结构所达到的对比度值。

[0042] 如果提供了一种电致变色部件，其活性系统3和3'分别是：

— 用60-90nm，优选地85nm的由(水合)氧化铱制成的第一阳极电致变色材料层EC1，

— 100nm的氧化钨层，

— 水合氧化钽层，其中这最后2层具有电解质功能EL，

— 350-390nm，优选地380nm的氧化钨WO_3基的第二阴极电致变色材料层EC2，

叠层3和3'被电分离，并通过层压中间层7进行机械连接，层压中间层7在其表面上有电连接手段。

[0043] 这样，该玻璃在光透射(TL)为38%的无色状态与TL为0.01%的有色状态之间进行转换。与这种玻璃相关的对比度是3800。

[0044] 在第二个结构实施例中，

在由PET塑料制成的基材S1和S1'上，与厚度150nm的ITO层结合的第一和第二电致变色系统3和3'的结合包括：

— 用60-90nm，优选地85nm的(水合)氧化铱制成的第一阳极电致变色材料层EC1，

— 100nm的氧化钨层，

— 水合氧化钽层，其中这最后2层具有电解质功能EL，

— 350-390nm，优选地380nm的氧化钨WO_3基的第二阴极电致变色材料层EC2，

叠层3和3'被电分离，并通过层压中间层7进行机械连接，层压中间层7在其表面上有电连接手段。

[0045] 这样，该玻璃在光透射(TL)为22%的无色状态与TL 为0.04%的有色状态之间进行转换。与该玻璃相关的对比度是550。

[0046] 在第三个结构实施例中，

在涂有厚度为6mm的SnO_2:F层的玻璃基材上，第一和第二电致变色系统3和3'的结合包括：

— 180-250nm，优选地200nm的(水合)氧化镍制成的第一阳极电致变色材料层EC1，

— 100nm的任选被熔合的氮化硅(Si_3N_4)层，或氮化硼层或氮化铝层，

— 第二水合氧化钽层，其中这后面2层具有电解质功能EL，

— 350-390nm，优选地390nm的氧化钨WO_3基的第二阴极电致变色材料层EC2，

叠层3和3'被电分离，并通过层压中间层7进行机械连接，层压中间层7在其表面上有电连接手段。

[0047] 这样，该玻璃在光透射(TL)为65%的无色状态与TL 为4.5%的有色状态之间进行转换。与该玻璃相关的对比度是14。

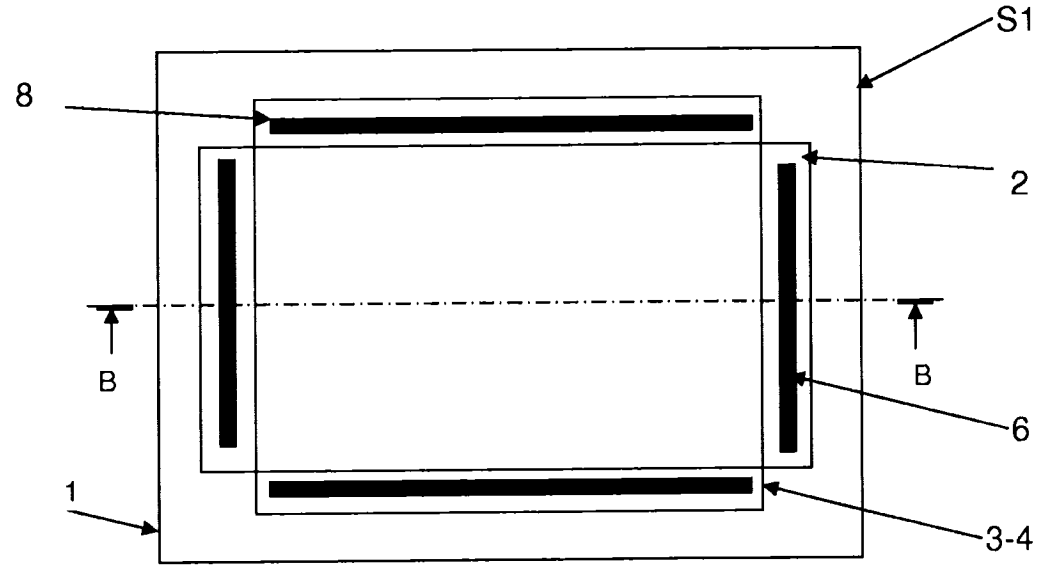


图 1

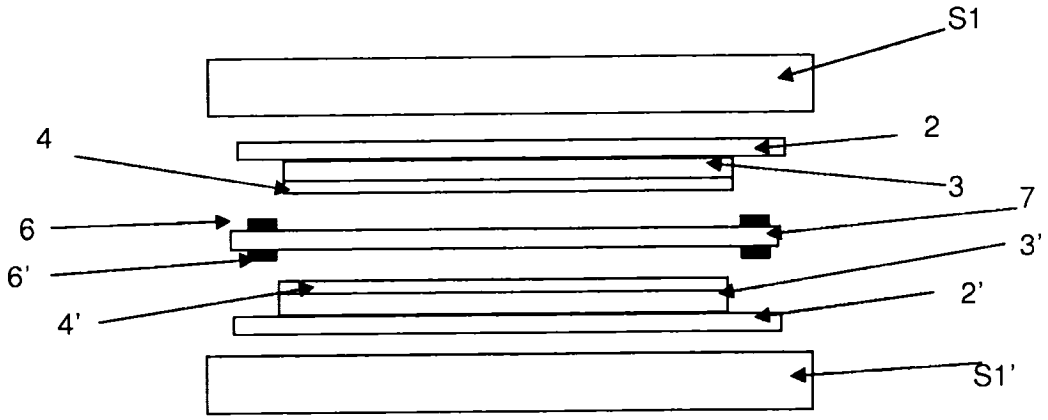


图 2