



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UTBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101990900125680</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>13/06/1990</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>13/12/1991</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
B	01	J		

Titolo

**FINESTRA ELETTROCROMICA A BASE DI ELETTROLITA POLIMERICO POLIEPOSSIDICO**



condotto in una cella contenente un elettrolita trasparente capace di fornire lo ione intercalante  $M^+$  (normalmente uno ione di metallo alcalino). Se la cella contiene un altro materiale otticamente passivo (cioè trasparente sia sotto applicazione di segnale anodico che catodico) o elettrocromico in modo complementare rispetto a  $WO_3$ , si ottiene un dispositivo che in seguito all'applicazione di un segnale (ad esempio catodico) assume il colore scuro (dovuto alla formazione di  $M_xWO_3$  blu) mentre in seguito all'applicazione del segnale opposto (anodico) ritorna trasparente (per il ripristino di  $WO_3$  chiaro). Con l'applicazione di un segnale ad onda quadra è quindi possibile modulare la trasparenza ottica del dispositivo che assume pertanto le caratteristiche di una finestra elettrocromica, con le importanti implicazioni tecnologiche alle quali è stato fatto sopra cenno. Per questa tecnica nota si rimanda in particolare alla descrizione di B. Scrosati in Chimicaoggi, giugno 1989, pagine 41-45.

Nel settore al quale si riferisce la presente invenzione esiste, per motivi applicativi, una continua necessità di migliorare sia la configurazione laminare dei dispositivi elettrocromici allo stato solido, che i materiali elettrocromici così da realizzare processi elettrocromici veloci e reversibili. In una domanda di

brevetto co-pendente, a nome della Richiedente, è stata descritta una finestra elettrocromica dotata di configurazione laminare e di prestazioni migliorate, mediante l'impiego di un elettrolita polimerico solido a base di polietere reticolato, inserito tra uno strato di ossido di tungsteno ed uno strato di ossido di nichel, detti strati essendo depositati su un supporto di vetro reso conduttore per film di ossidi di indio e stagno.

E' stato ora trovato, secondo la presente invenzione, che l'introduzione di un elettrolita polimerico solido a base poliepossidica nella finestra elettrocromica, consente di migliorarne ulteriormente le prestazioni, specialmente in relazione alla velocità del processo elettrocromico.

In accordo con ciò la presente invenzione riguarda una finestra elettrocromica comprendente:

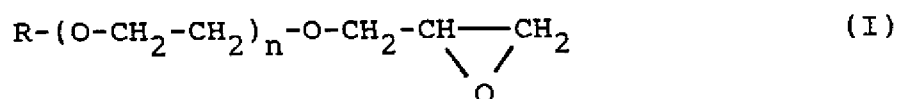
(a) un elettrodo di ossido di tungsteno ( $WO_3$ ) su una lastra di vetro trasparente e conduttrice, recante sulla faccia interna uno strato di materiale conduttore di ossido di stagno o ossidi di stagno ed indio;

(b) un controlettrodo di ossido di nichel ( $NiO_z$ ; con  $z$  compreso tra 1 e 1,66), attivato per intercalazione di litio metallico, su una lastra di vetro trasparente e conduttrice, recante sulla faccia interna uno strato di materiale conduttore di ossido di stagno,

o ossidi di stagno ed indio; e

(c) un elettrolita polimerico solido interposto tra detti elettrodo (a) e contro elettrodo (b);

detto elettrolita polimerico essendo una soluzione solida di un composto ionico del litio in un poliepossido solido reticolato, ottenuto per copolimerizzazione di un monoepossido con formula:

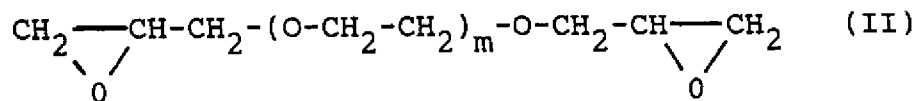


dove:

R indica il radicale metile o etile; e

n è un numero intero variabile da 1 a 6;

con un diepossido con formula:



dove:

m è un numero intero variabile da 1 a 6;

con un rapporto molare tra il diepossido (II) ed il monoepossido (I) variabile da 1/100 a 10/100; detto poliepossido solido e reticolato avendo un peso molecolare medio ponderale di almeno 10.000 UMA ed una temperatura di transizione vetrosa (Tg) da -60°C a -80°C.

Nella finestra elettrocromica secondo la presente invenzione, l'elettrodo di ossido di tungsteno può

essere preparato, secondo quanto noto nella tecnica, depositando con tecniche di sputtering o evaporazione, uno strato sottile di ossido di tungsteno ( $WO_3$ ) su un vetro conduttore per film di ossido di stagno, o ossido di stagno ed indio. Lo strato dell'ossido di tungsteno avrà tipicamente uno spessore dell'ordine di 3.000 Å. I vetri conduttori sono prodotti reperibili commercialmente.

Anche il controlettrodo di ossido di nichel può essere preparato mediante deposizione su vetro conduttore mediante tecniche note. Tuttavia in questo stato iniziale l'ossido di nichel non è in grado di operare come controlettrodo in una finestra elettrocromica. Questa condizione richiede un trattamento di attivazione che consiste essenzialmente in una preintercalazione di litio. A tale scopo l'elettrodo viene posto in una cella elettrochimica contenente una soluzione di un sale di litio (ad esempio perclorato di litio) in un solvente aprotico (ad esempio carbonato di propilene) ed un controlettrodo di litio metallico. In seguito a polarizzazione catodica viene promossa l'intercalazione del litio nell'ossido di nichel, processo che ne modifica le proprietà ottiche. Infatti in seguito alla acquisizione di litio nella sua struttura, l'ossido di nichel diventa trasparente ed in grado di cedere e

riacquisire reversibilmente il litio stesso o senza perdere trasparenza, o acquisendo colorazione con un processo elettrocromico complementare a quello di ( $WO_3$ )

Nella finestra elettrocromica della presente invenzione, l'elettrolita polimerico solido interposto tra l'elettrodo (a) ed il controlettrodo (b), è formato da una soluzione solida di un composto ionico del litio in un polietere solido e reticolato.

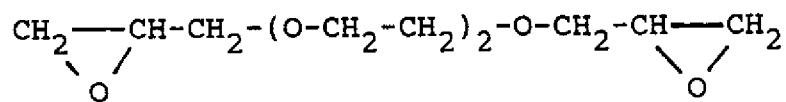
I composti ionici del litio possono essere convenientemente scelti tra perclorato, borato, fluoroborato, tiocianato, esafluoroarseniato, trifluoroacetato e trifluorometan-solfonato di litio. E' preferito il perclorato di litio.

Il poliepossido solido reticolato, utile per gli scopi della presente invenzione è preferibilmente il prodotto della copolimerizzazione di un diepossido (II) e di un monoepossido (I) nei quali R è il radicale metile e  $n$  e  $m$  sono numeri interi variabili da 1 a 6, in rapporto molare tra di loro da 1/100 a 6/100, con peso molecolare medio ponderale da 10.000 a 100.000 UMA (Unità di Massa Atomica).

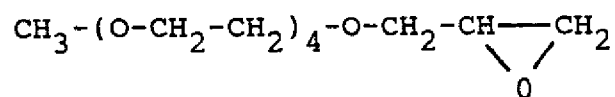
Nell'elettrolita polimerico solido il rapporto atomico tra l'ossigeno nel poliepossido ed il litio nel composto ionico può variare da 6/1 a 24/1 e preferibilmente è dell'ordine di 14/1.

Nella figura 1 delle tavole di disegno è rappresentata schematicamente una realizzazione tipica della finestra della presente invenzione. In particolare in questa figura:

- con (1) viene indicato il supporto di vetro, portante lo strato (2) di ossido di stagno ed indio, sul quale è stato depositato per sputtering uno strato (3) di ossido di tungsteno (spessore circa 3.000 Å);
- con (4) viene indicato l'elettrolita polimerico solido, in forma di pellicola con spessore di circa 100 micron, costituito da un poliepossido solido reticolato contenente perclorato di litio. Più in particolare detto poliepossido reticolato è il prodotto ottenuto mediante copolimerizzazione del diepossido avente la formula:



con il monoepossido avente la formula:



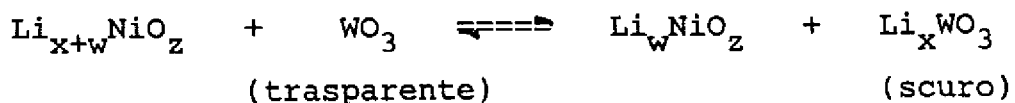
in rapporto molare tra di loro di 2/100, avente peso molecolare medio ponderale di circa 25.000 UMA e temperatura di transizione vetrosa (Tg) di -77°C. In questo poliepossido è stato disciolto perclorato di litio in quantità tale da avere un rapporto atomico tra

l'ossigeno (del poliepossido) ed il litio (del perclorato di litio) di circa 14/1;

- con (5) viene indicato il supporto di vetro, portante lo strato (6) di ossido di stagno ed indio, sul quale è stato depositato uno strato (7) di ossido di nichel, attivato per intercalazione con litio, operando nel modo precedentemente descritto;

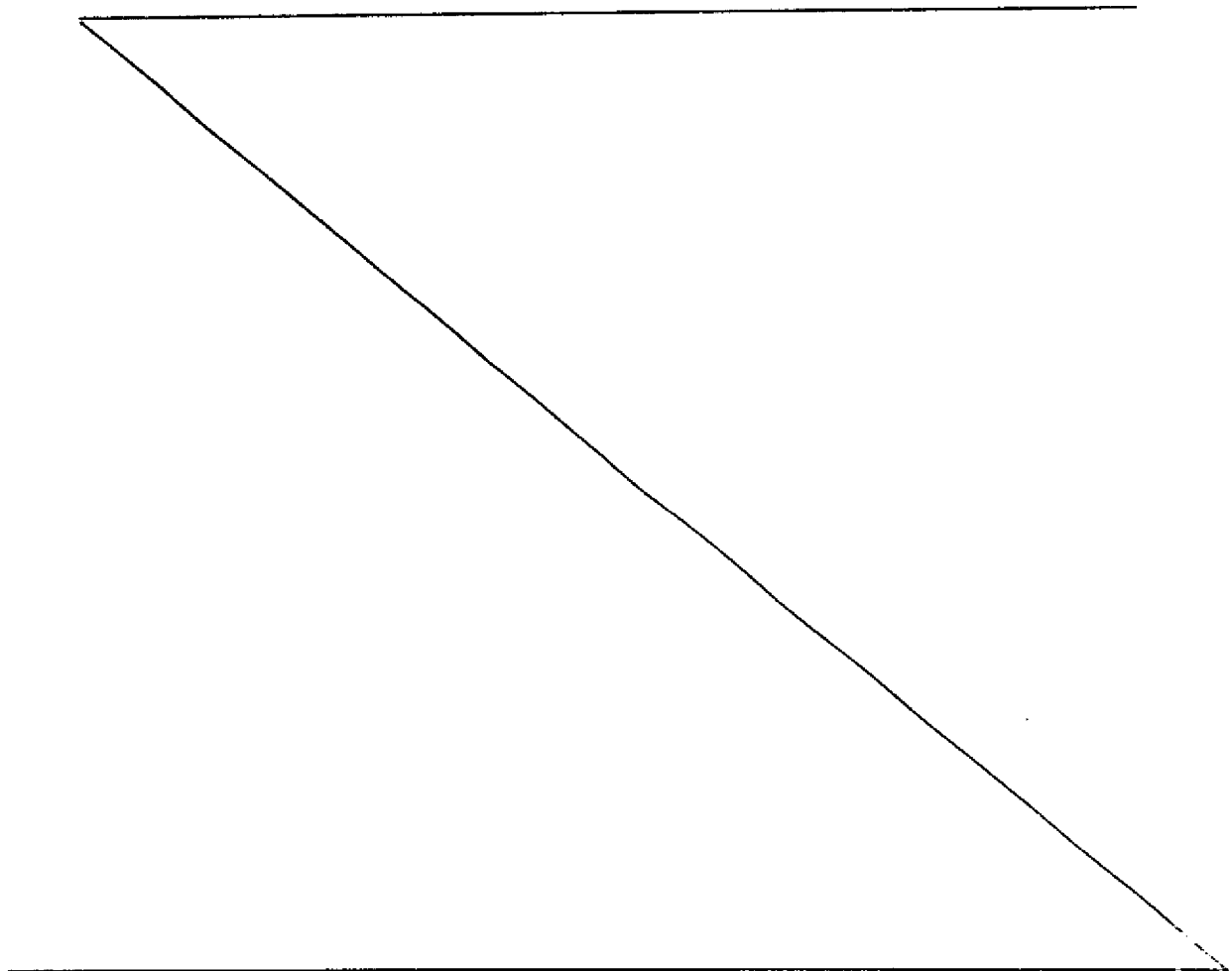
- con (8) viene indicato un sigillante; con (9) viene indicato un distanziatore, con (10) una sorgente esterna di tensione ad onda quadrata, e con (11) la linea che collega la sorgente (10) a due terminali collegati allo strato conduttore dell'elettrodo e del controlettrodo.

La finestra elettrocromica della figura 1 è pilotata da un segnale ad onda quadrata generalmente variabile nell'intervallo da -2 volt a +2 volt. Durante l'impulso negativo ( $WO_3$  catodico) la finestra è scura (intercalazione di  $WO_3$ ) e la trasmittanza bassa, mentre durante il susseguente impulso positivo ( $WO_3$  anodico) la finestra ritorna trasparente (deintercalazione di litio da  $WO_3$ ) e la trasmittanza elevata. Questo comportamento, che è ripetibile un numero molto grande di volte, è legato al seguente processo:



L'andamento viene schematizzato nelle figura 2 delle tavole di disegno. L'intervallo di tempo necessario al compimento dei processi elettrocromici (catodico ed anodico) è dell'ordine di poche decine di secondi, variabile al variare del segnale che pilota la cella. Nel caso di onda quadrata tra +2,5 e -3 volt, il cambio di trasmittanza tra il valore minimo e massimo, e viceversa, si ottiene nel lasso di tempo di circa 20 secondi.

\* \* \*



RIVENDICAZIONI

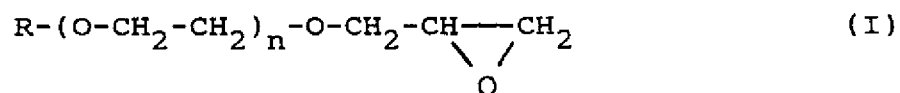
1. Finestra elettrocromica comprendente:

(a) un elettrodo di ossido di tungsteno ( $WO_3$ ) su una lastra di vetro trasparente e conduttrice, recante sulla faccia interna, uno strato di materiale conduttore di ossido di stagno, o ossidi di stagno ed indio;

(b) un controlettrodo di ossido di nichel ( $NiO_z$ ; con  $z$  compreso tra 1 e 1,66) attivato per intercalazione elettrochimica di litio, su una lastra di vetro trasparente e conduttrice, recante sulla faccia interna uno strato di materiale conduttore di ossido di stagno, o ossidi di stagno ed indio; e

(c) un elettrolita polimerico solido interposto tra detti elettrodo (a) e controlettrodo (b);

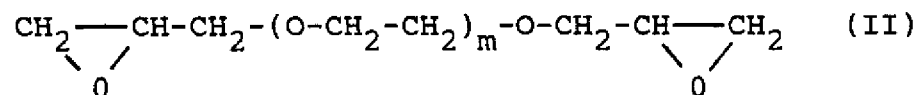
detto elettrolita polimerico essendo una soluzione solida di un composto ionico del litio in un poliepossido solido e reticolato, ottenuto per copolimerizzazione di un monoepossido con formula:



dove: R indica il radicale metile o etile; e

$\underline{n}$  è un numero intero variabile da 1 a 6;

con un diepossido con formula:



dove:

$m$  è un numero intero variabile da 1 a 6;  
con un rapporto molare tra il diepossido (II) ed il monoepossido (I) variabile da 1/100 a 10/100; detto poliepossido solido e reticolato avendo un peso molecolare medio ponderale di almeno 10.000 UMA ed una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) da  $-60^{\circ}\text{C}$  a  $-80^{\circ}\text{C}$ .

2. Finestra elettrocromica secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che l'elettrodo di ossido di tungsteno viene ottenuto depositando per sputtering o evaporazione, uno strato di circa 3.000 Å di ossido di tungsteno sul vetro conduttore.

3. Finestra elettrocromica secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il controlettrodo di ossido di nichel viene ottenuto mediante deposizione di ossido di nichel sul vetro conduttore seguita da un trattamento di attivazione per intercalazione elettrochimica di litio.

4. Finestra elettrocromica secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i composti ionici del litio vengono scelti tra perclorato, borato, fluoroborato, tiocianato, esafluoroarseniato, trifluoroacetato e trifluorometansolfonato di litio.

5. Finestra elettrocromica secondo la rivendicazione

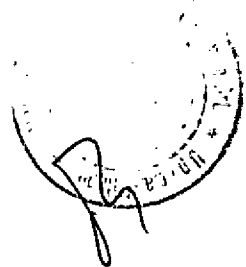
4, caratterizzata dal fatto che il composto ionico del litio è perclorato di litio.

6. Finestra elettrocromica secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il poliepossido solido reticolato è il prodotto della copolimerizzazione di un diepossido (II) e di un monoepossido (I) nei quali R è il radicale metile e  $n$  e  $m$  sono numeri interi variabili da 1 a 6, in rapporto molare tra di loro da 1/100 a 6/100, con peso molecolare medio ponderale da 10.000 a 100.000 UMA.

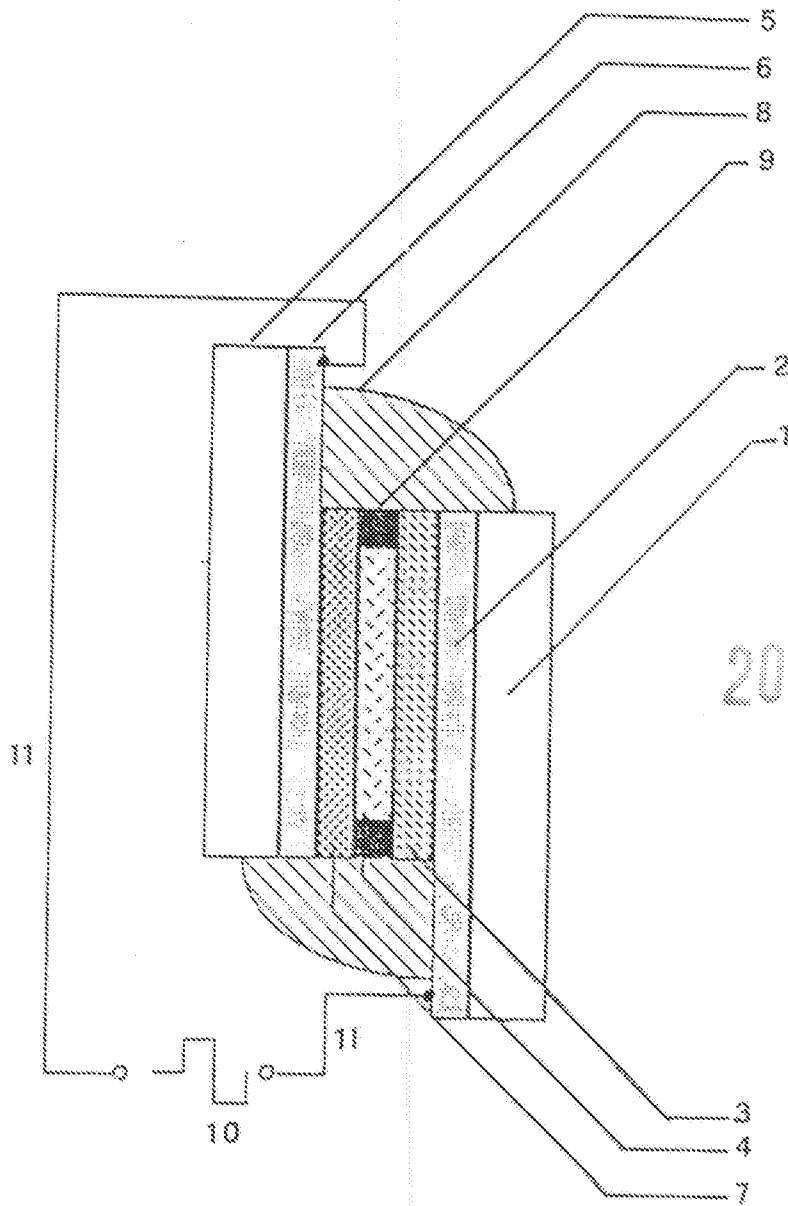
7. Finestra elettrocromica secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che nell'elettrolita polimerico solido il rapporto atomico tra l'ossigeno del poliepossido ed il litio del composto ionico varia da 6/1 a 24/1 e preferibilmente è dell'ordine di 14/1.

8. Finestra elettrocromica secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di comprendere ulteriormente una sorgente di tensione ad onda quadrata e linee che collegano la sorgente stessa a due terminali collegati allo strato conduttore dell'elettrodo e del controlettrodo.

Il mandatario Dr. Carlo CIONI

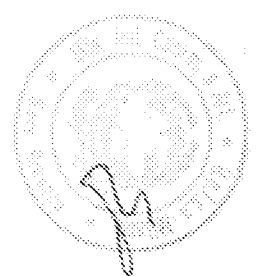


13 GIU. 1990

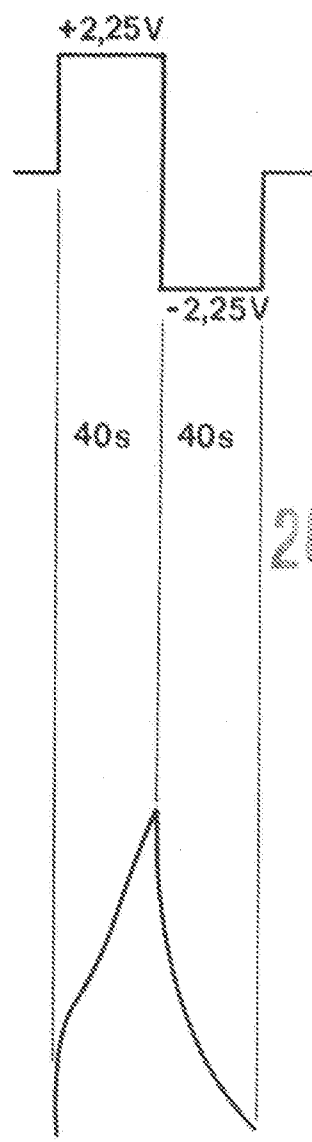
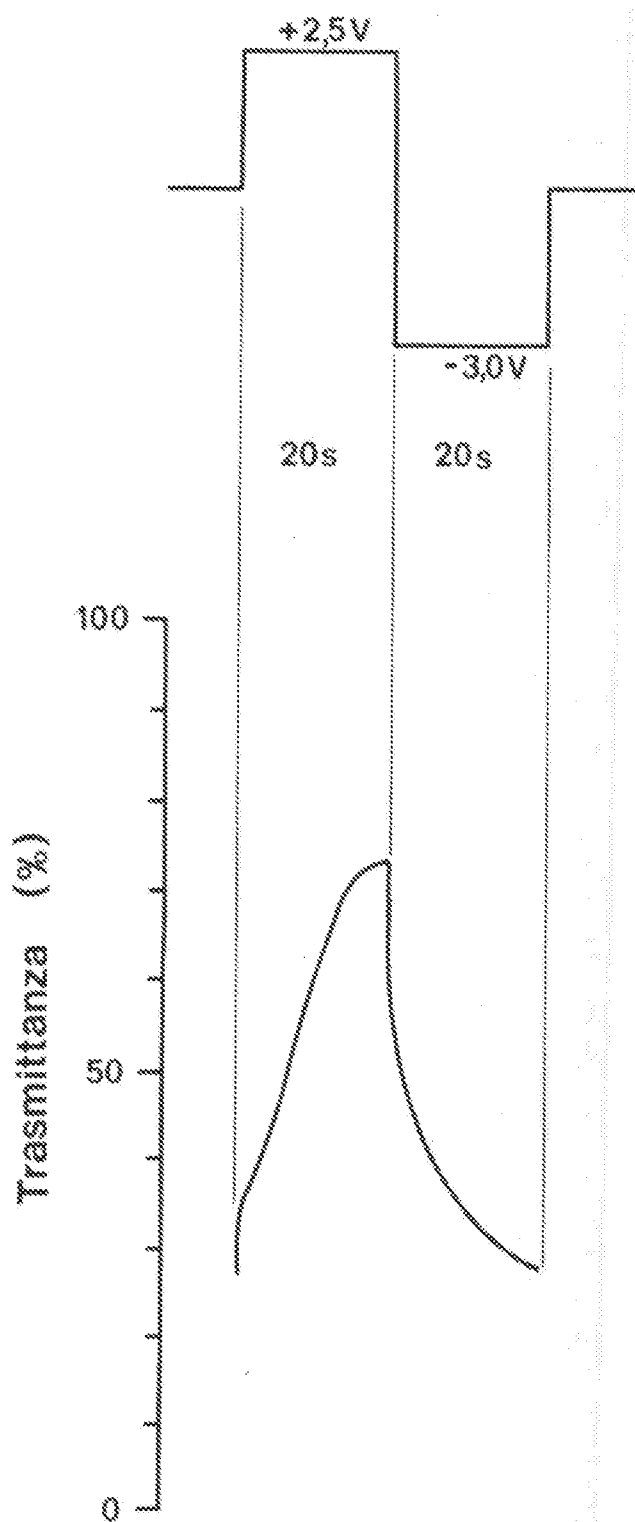


2063 2A/90

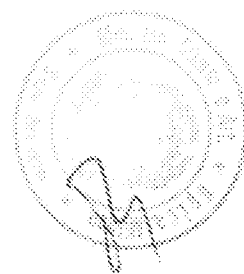
FIGURA 1



*Handwritten signature*



2063 2A/90



*Luca*

Fig.2