



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 198**

51 Int. Cl.:

G02F 1/153 (2006.01)

G02F 1/15 (2006.01)

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 6/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99929434 .1**

96 Fecha de presentación : **08.07.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1012662**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.06.2000**

54

Título: **Procedimiento de tratamiento de un dispositivo electroquímico.**

30

Prioridad: **10.07.1998 FR 98 08928**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2010

73

Titular/es: **Saint-Gobain Glass France**
18 avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72

Inventor/es: **Beteille, Fabien y**
Giron, Jean-Christophe

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de un dispositivo electroquímico.

5 La presente invención concierne al dominio de dispositivos electroquímicos que comprenden como mínimo una capa electroquímicamente activa susceptible de incorporar reversible y simultáneamente iones y electrones, en particular de dispositivos electrocromos. Estos dispositivos electroquímicos son particularmente utilizados para fabricar vidrios cuya transmisión luminosa y/o energética o la reflexión luminosa pueden modularse mediante una corriente eléctrica. También pueden ser utilizados para fabricar elementos de almacenamiento de energía, tales como baterías o
10 captadores de gas, o elementos anunciadores.

Si se considera el ejemplo particular de los sistemas de electrocromos, se recuerda que estos últimos, como es conocido, comprenden un sustrato de un material capaz de insertar de forma reversible y simultánea iones, particularmente cationes, y electrones, y cuyos estados de oxidación correspondientes a los estados insertado y desinsertado tienen una
15 coloración distinta, siendo generalmente transparente uno de los estados. La reacción de inserción o desinserción está guiada por una alimentación eléctrica adecuada, en particular por aplicación de una diferencia de potencial adaptada. El material electrocromo, generalmente a base de óxido de wolframio, debe ponerse así en contacto con una fuente de electrones tal como una capa transparente conductora de electricidad y una fuente de iones tal como un electrolito conductor de iones.

20 Por otra parte, se conoce que para asegurar como mínimo una centena de conmutaciones, a la capa de material electrocromo se debe asociar un contraelectrodo capaz también de insertar cationes de forma reversible, simétricamente respecto a la capa de material electrocromo de manera que, macroscópicamente, el electrolito parece un simple medio de iones.

25 El contraelectrodo debe estar constituido por una capa de coloración neutra o al menos transparente cuando el sustrato electrocromo está en estado decolorado. Dado que el óxido de wolframio es un material electrocromo catódico, esto es, que su estado coloreado corresponde al estado más reducido, generalmente se utiliza para el contraelectrodo un material electrocromo anódico tal como el óxido de níquel, el óxido de iridio o el óxido de vanadio, no limitativamente.
30 Se ha propuesto también utilizar un material ópticamente neutro en los estados de oxidación correspondientes, como por ejemplo, el óxido de cerio o materiales orgánicos como los polímeros conductores electrónicos (polianilina...) o el azul de Prusia.

35 Se encontrará la descripción de tales sistemas en, por ejemplo, las patentes europeas EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 207 y PE-0 628.849.

Actualmente se pueden clasificar estos sistemas en dos categorías según el tipo de electrolito que utilizan:

40 que el electrolito se presente en forma de polímero o gel, por ejemplo, un polímero conductor protónico tal como los descritos en las patentes europeas EP 0 253 713 y EP 0 670 346, o un polímero conductor de iones litio tal como los descritos en las patentes EP-0 382 623, EP-0 518 754 o EP-0 532 408.

que el electrolito sea una capa mineral, conductora de iones pero electrónicamente aislante, en cuyo caso se habla de sistemas electrocromos “todo sólido”.

45 Para la descripción de un sistema “todo sólido”, se puede remitir a las solicitudes de patente EP-0 867 752 y EP-0 831 360. Principalmente la invención está interesada en este tipo de sistemas puesto que presentan una ventaja clara en términos de facilidad de fabricación. En efecto, con una configuración de ese tipo, se puede depositar el conjunto de capas del sistema, sucesivamente, sobre un único sustrato soporte (mientras que en el sistema en el que el electrolito es un polímero o un gel, generalmente es forzoso fabricar dos “semicélulas” que se han de ensamblar
50 por el electrolito, lo que exige de hecho utilizar dos sustratos soporte y manipular dos series de depósitos de capas en paralelo sobre cada uno de entre ellos).

55 Cualquiera que sea la configuración adoptada, una constricción de este tipo de sistema electroquímico consiste en conferirle un “efecto memoria” suficiente según la aplicación prevista. Se entiende por este término la capacidad que tiene el sistema de mantenerse en un estado dado una vez que se interrumpe la alimentación eléctrica. En el caso de un vidrio electrocromo, generalmente este estado es su estado coloreado. En ausencia de alimentación eléctrica, tiende a volver a su estado decolorado. Evidentemente, el objetivo es que este efecto memoria pueda durar el mayor tiempo posible de manera que el usuario, por medio de la alimentación eléctrica del sistema, pueda controlar efectivamente su
60 estado de forma suficiente. De hecho se busca, por ejemplo, que el vidrio electrocromo pueda permanecer en estado coloreado, fuera de tensión, durante varias horas, de 10 a 20 horas.

De hecho, este objetivo es difícil de alcanzar dado que el sistema debe enfrentarse a una corriente de fuga de un sustrato electroconductor a otro, en particular en la periferia del sistema, que tiende a hacer que vuelva a su estado de
65 equilibrio, esto es, a su estado decolorado.

Una primera solución consiste en aceptar que existen estas corrientes de fuga y en realimentar con electricidad el sistema cuando está en su estado coloreado, según una periodicidad dada, para compensarlas. Esto, sin embargo, no es

totalmente satisfactorio porque estas corrientes de fuga pueden variar de un vidrio a otro y, en esta caso, la coloración desarrollada por dos vidrios similares sometidos a una misma alimentación eléctrica es diferente.

Una segunda solución consiste en marginar uno de los dos sustratos electroconductores, esto es, en efectuar el depósito de los sustratos de manera que estén desajustados en su periferia y suprimir/reducir así la corriente de fuga de un sustrato a otro en sus respectivas periferias. La solución es eficaz pero complica el procedimiento de fabricación del sistema: exige depositar en particular al menos una de las dos capas electroconductores empleando una cobertura sobre el sustrato soporte.

Por los documentos WO 95/19588, EP 363028 y JP 62 163021 se conoce un procedimiento de tratamiento de un dispositivo electroquímico que comprende al menos un sustrato portador provisto de un rimero de capas funcionales que comprende al menos una capa electroquímicamente activa susceptible de insertar reversible y simultáneamente iones y que está dispuesta entre dos capas electroconductoras, con un rimero que comprende al menos, sucesivamente, una primera capa electroconductora, una capa electroquímicamente activa susceptible de insertar de manera reversible iones, una capa de electrolito, una segunda capa electroquímicamente activa susceptible de insertar de manera reversible los mencionados iones, y una segunda capa electroconductora, en el que se ha inhibido localmente la funcionalidad de al menos una capa funcional.

El objetivo de la invención es en ese caso remediar estos inconvenientes proponiendo en particular un nuevo procedimiento de tratamiento de los dispositivos electroquímicos descritos antes con el fin de mejorar sus prestaciones, muy en particular con el fin de limitar/suprimir los riesgos de cortocircuitos, las corrientes de fuga dichas y, de hecho, con el fin de aumentar su “efecto memoria” y esto, privilegiando la realización.

La invención tiene en primer lugar por objetivo un procedimiento de tratamiento de un dispositivo electroquímico que comprende al menos un sustrato soporte provisto de un rimero de capas funcionales que comprende al menos una capa electroquímicamente activa susceptible de insertar reversible y simultáneamente iones y electrones, dispuesta entre dos capas electroconductoras. Se trata en particular de un dispositivo electroquímico del tipo electrocromo con un rimero de capas funcionales del que son parte, sucesivamente:

una primera capa electroconductora,

una primera capa electroquímicamente activa susceptible de insertar reversible y simultáneamente iones como cationes tales como H^+ , Li^+ , o aniones tales como OH^- en particular en un material electrocromo anódico (o respectivamente catódico),

una capa de electrolito,

una segunda capa electroquímicamente activa susceptible de insertar de manera reversible los mencionados iones, en particular en un material electrocromo catódico (o respectivamente anódico),

y una segunda capa electroconductora.

El procedimiento de la invención se caracteriza por el hecho de que se inhibe localmente la funcionalidad de al menos una de las capas funcionales, a excepción de una de las capas electroconductoras, en particular de la primera (la más próxima al sustrato soporte) de manera que se delimite en el rimero una zona no periférica inactiva.

En el contexto de la invención, se comprende por “capa” tanto capas unitarias como la superposición de varias capas que desempeñan juntas la misma función. Este es en particular el caso de la capa de electrolito que puede estar constituida por dos o tres capas superpuestas, como el del resorte de, por ejemplo, la solicitud EP-0867752 antes citada.

Siempre en el contexto de la presente invención, el rimero de capas puede comprender igualmente otras capas, en especial capas de protección, capas barrera, capas que tienen una función óptica o de enganche.

El interés de la invención reside en la simplicidad de la realización, aparte de su eficacia. En efecto, el procedimiento permite tratar las capas una vez que son (todas) depositadas de forma normalizada, sin tener que hacer depósitos de capas selectivas con sistemas de enmascaramiento u otras para obtener un “marginación” o un desajuste, por ejemplo. La invención es por tanto particularmente interesante en el caso de rimeros de capas funcionales que no contienen más que capas de material sólido: (los sistemas “total sólido” mencionados antes).

Se entiende en el contexto de la invención por material “sólido”, todo material que tiene la consistencia mecánica de un sólido, en particular, todo material esencialmente mineral o híbrido, a saber, parcialmente mineral y parcialmente orgánico como los materiales que se pueden obtener utilizando un procedimiento de depósito por síntesis sol-gel.

En efecto, particularmente en el caso de un sistema todo sólido, se puede depositar el conjunto de capas, las unas encima de las otras, sobre el sustrato soporte, de preferencia con la misma técnica de depósito, sobre la misma línea de producción (un depósito por pulverización asistida por un campo magnético en particular), tratar luego según la invención el conjunto del rimero exceptuada una de las capas electroconductoras. Obviamente, la invención comprende

también la variante alternativa consistente en interrumpir el proceso de depósito y tratar sólo una parte del rimero ya depositado y proseguir luego el depósito de las capas “que faltan” para constituir el rimero “completo”. (En el caso de un sistema no “todo sólido”, la adición de capas “que faltan” se puede hacer por ensamblaje del sustrato con un segundo sustrato también funcionalizado de manera apropiada).

El guardar íntegra una de las capas electroconductoras, no afectada por el tratamiento de inhibición según la invención, permite asegurar una alimentación eléctrica correcta en los bornes del dispositivo. Para conservar esta integridad se han propuesto diferentes posibilidades que se expondrán seguidamente.

En un ejemplo útil para comprender la invención, el objetivo de esta “inhibición” local del rimero de capas funcionales es desactivar el dispositivo en su periferia, según un borde de algunos milímetros de longitud, por ejemplo, de manera que, en la periferia, el sistema quede permanentemente en su estado menos conductor iónico y/o electrónico (estado decolorado para la mayor parte de los sistemas electrocromos). Este borde “inactivo” no es un defecto en sí dado que se puede controlar las dimensiones y que también se puede disimular fácilmente si se considera que es necesario hacerlo por razones estéticas, mediante el sistema de colocación, de encuadre, de la unión periférica del dispositivo que está siempre presente, muy particularmente cuando se trata de un vidrio electrocromo.

De hecho, este borde viene a cortar voluntariamente el circuito eléctrico en la periferia del sistema, suprimiendo así el riesgo de cortocircuito que fuera debido al paso de corriente entre las dos capas electroconductoras. El corte del circuito puede ser total inhibiendo sólo una de las capas eléctricas activas en inserción reversible y/o la capa de electrolito y/o una de las capas electroconductoras en sus periferias. Pero como se ha indicado antes, la simplicidad va más bien dirigida en el sentido del tratamiento de todo el rimero salvo la primera capa. Se ha de señalar que los cortocircuitos son particularmente debidos a un contacto directo entre las dos capas electroconductoras, sea de forma directa entre las dos capas electroconductoras, sea de forma indirecta por la vía de una de las capas electroquímicamente activas cuando éstas resultan ser igualmente conductoras electrónicas en uno de sus estados (insertado o no insertado). Así, el óxido de wolframio es mejor conductor electrónico en su estado coloreado y lo mismo acaece par el óxido de níquel y el óxido de iridio.

La invención propone dos variantes principales para obtener este efecto de inhibición localizada.

La primera variante consiste en inhibir localmente la funcionalidad de una de las capas al menos haciendo una incisión según el espesor en ésta(s) según una línea cerrada que permite delimitar la zona inactiva del rimero (considerando que todas las capas o la mayoría de ellas tienen dimensiones próximas y/o están exactamente superpuestas las unas sobre las otras. De hecho, usualmente, la primera capa electroconductora tiene unas dimensiones un poco superiores a las de todas las otras para facilitar su conexión eléctrica con la segunda capa, lo que permite colocar su superficie que forma que “sobresalga” del rimero de los elementos de conexión necesarios.

Esta incisión permite así obtener una ranura que viene a cortar el circuito como se ha explicado antes y dejar la periferia del dispositivo sin tensión.

Preferentemente, la incisión se hace según una línea cerrada que tiene proporciones más reducidas, un perfil próximo o idéntico al del borde del rimero (o del borde de la primera capa en la que se ha hecho la incisión si las capas subyacentes son de dimensiones ligeramente diferentes, en particular la primera, como se ha indicado antes). Se tiene así un borde inactivo que “sigue” el contorno del dispositivo y que se puede camuflar fácilmente.

Ventajosamente la incisión se hace por un medio mecánico, especialmente por corte, o por irradiación con láser. Un modo de realización consiste en dejar inmóvil el dispositivo durante el tratamiento y montar el medio mecánico/el emisor de láser sobre un órgano móvil, consistiendo otro modo de realización en hacer lo inverso.

Para hacer la incisión por abrasión se pueden utilizar otros medios. Se puede utilizar un emisor de chorro de gas o de líquido a presión (nitrógeno, aire) o un emisor de partículas abrasivas (bolitas de vidrio, de corindón, granalla, bolitas de CO₂ sólido...).

Esta operación de incisión se puede realizar indiferentemente estando el sistema en el estado coloreado o el decolorado. Cuando se realiza con un haz de láser, puede interesar escoger un estado coloreado para aumentar la absorción de la luz láser por el rimero a la longitud de onda utilizada.

La segunda variante consiste en inhibir localmente la funcionalidad de al menos una de las capas del rimero (siempre a excepción de una de las capas electroconductoras) en la(s) que se degrada(n) en su periferia, en particular por un tratamiento térmico apropiado o por una irradiación de láser apropiada.

En el caso de una figura, preferentemente se realiza la degradación no según una línea cerrada como la incisión conforme a la primera variante, sino sobre toda la superficie del borde periférico que también se quiere “desactivar”.

El tratamiento térmico o el tratamiento con láser han demostrado ser muy eficaces para modificar suficientemente la(s) capa(s) afectada(s) respecto a su composición química o su estructura para hacerlas así inactivas. Se trata verosímilmente de un deterioro haciendo intervenir, por ejemplo, una deshidratación y/o una modificación estructural (en particular cristalización) al menos parcial de la capa en cuestión, sin suprimirla.

Se tiene un interés prioritario en realizar este tratamiento de degradación sobre el rimero de capas cuando se encuentra en su estado decolorado: en efecto, es en este estado cuando las capas del tipo electrocromo son lo menos conductoras electrónicas.

5 Se constata que la irradiación con luz láser puede emplearse en el contexto de la primera variante, provocando una verdadera ablación localizada, o en el contexto de la segunda variante haciendo que se modifique. Su precisión y su eficacia hacen muy interesante el tratamiento con láser; es suficiente después de modular los parámetros de funcionamiento, como se detallará seguidamente.

10 También se puede prever hacer varias líneas cerradas de incisión periféricas, teniendo cada línea cerrada un perímetro inferior al de la adyacente y más próxima que ella al borde del rimero, y estando incluida en la superficie "interior" del rimero delimitada por ésta (pudiendo ser así concéntricas las líneas cerradas sucesivas).

15 Es lo mismo para la variante en la que se realiza una degradación: se pueden practicar, no una zona periférica degradada, sino varias, por ejemplo, concéntricas y separadas o no las unas sobre las otras por una porción del rimero no tratada.

20 Ha de señalarse que las dos variantes descritas antes son alternativas o acumulativas. En particular también es posible efectuar unas líneas de incisión periféricas y además degradar la zona que se encuentra entre la mencionada línea y el borde del rimero.

25 Según la invención, se inhibe localmente la funcionalidad de al menos una de las capas funcionales con la excepción de una de las capas electroconductoras de manera que se delimite un "contorno inactivo" o una "zona inactiva" no periférica en el dispositivo.

Esta inhibición se puede hacer según una cualquiera de las dos variantes expuestas antes, a saber, sea por una degradación localizada, sea por una ablación localizada de la capa o las capas en cuestión, con los mismos medios, a saber, tratamiento térmico, tratamiento con láser o con cualquier medio de corte.

30 Esta operación puede tener dos fines diferentes. Puede permitir de entrada reducir/suprimir los cortocircuitos no periféricos en el rimero cuando el dispositivo está funcionando, desactivando las zonas en que defectos puntuales ocasionan contactos eléctricos entre las dos capas electroconductoras, siendo las zonas convertidas así en inactivas muy pequeñas y por ello poco o nada discernibles. Para hacer estas zonas aún menos discernibles, se puede colorearlas, una vez tratadas, de forma permanente con un chorro de tinta en un color oscuro, próximo al del sistema en el estado coloreado. Así, las zonas "corregidas" se encuentran completamente disimuladas cuando el sistema está en estado coloreado (estado en el que los puntos que quedaran claros serían las más perceptibles). Se pueden corregir también los defectos puntuales del sistema fácilmente y eficazmente.

40 Esta operación puede permitir también inscribir diseños en el dispositivo, diseños que no aparecen más que cuando el sistema está en el estado coloreado. De esta manera se pueden obtener, según la forma en que se efectúa la degradación, la ablación, los diseños "plenos" o delimitados por los contornos a voluntad.

45 Se ha visto anteriormente que el modo de realización preferido de la invención consistía en lo referente a cómo el procedimiento de tratamiento afecta al ensamblaje de capas funcionales salvo la (primera) capa electroconductora. Para conservar la integridad de ésta, se pueden seleccionar ventajosamente sus parámetros de depósito para hacerla más resistente, más dura, más densa que las otras capas y, muy en particular, que la otra capa electroconductora. Se modulan así las características de la capa en combinación con las de los medios utilizados para el tratamiento con el fin de que ésta no sea modificada.

50 Si esta capa se deposita, por ejemplo, por pulverización catódica asistida por un campo magnético, se puede modular la densidad, como es conocido, actuando sobre la presión en la cámara de depósito, la temperatura de depósito, etc.

55 También se puede actuar sobre las técnicas de depósito. De esta manera, se puede depositar la capa que se quiere conservar por una técnica de depósito en caliente de tipo pirólisis (CVD en fase sólida, líquida o gaseosa), bien adaptada para obtener capas de óxidos metálicos dopados y conocida para la obtención de capas particularmente duras y resistentes, y depositar la totalidad o parte de las otras capas por una técnica de depósito que generalmente no permite alcanzar durezas tan altas, del tipo de depósito en vacío (pulverización catódica, evaporación).

60 La invención tiene también como objetivo el dispositivo electroquímico del tipo electrocromo tratado según el procedimiento descrito antes y que presenta al menos una zona inactiva no periférica que queda permanentemente en estado coloreado, en particular bajo la forma de un margen de una longitud de, por ejemplo, a lo sumo 5 mm.

65 El dispositivo tratado según la invención presenta preferentemente en funcionamiento (en el estado coloreado) una corriente de fuga (corriente de fuga total por unidad de longitud del perímetro) inferior o igual a 20 $\mu\text{A}/\text{cm}$, en particular inferior o igual a 10 $\mu\text{A}/\text{cm}$ o a 5 $\mu\text{A}/\text{cm}$.

Otros detalles y características de la invención se evidencian en la descripción que se hace seguidamente a modo de realización no limitativa haciendo referencia al dibujo anexo que representa:

Figura 1

Un vidrio electrocromo en corte

Esta figura es muy esquemática y no respeta las proporciones entre los diferentes elementos representados con el fin de facilitar la lectura. Por otra parte, no se representan en particular todas las conexiones eléctricas conocidas en sí.

El ejemplo descrito concierne a un vidrio electrocromo del tipo “todo sólido” según las enseñanzas de las patentes EP-0867752 y EP-0 831 380 antes citadas. Sin embargo, la invención no está limitada por esta configuración.

Así, como se ha señalado antes, la invención se puede aplicar a todo tipo de sistemas electroquímicos, en particular a vidrios controlables eléctricamente del tipo de vidrio electrocromo. Preferentemente se presenta bajo la forma de un rimero de capas funcionales que comprenden sucesivamente una capa electroconductora, preferentemente transparente, una capa electrocroma denominada catódica susceptible de que se inserten en ella reversiblemente iones tales como H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ o OH^- , una capa de electrolito, eventualmente un contraelectrodo en forma de una segunda capa electrocroma igualmente susceptible de insertar reversiblemente los mencionados iones y finalmente una capa electroconductora.

En cuanto a la naturaleza de las capas electroconductoras del dispositivo, hay dos variantes posibles: se puede recurrir a materiales a base de óxido metálico dopado, tales como óxido de estaño con flúor, $SnO_2:F$, u óxido de indio dopado con estaño ITO. También se pueden utilizar capas de metal o aleación metálica, por ejemplo, a partir de oro Au, plata Ag o aluminio Al. En el dispositivo que generalmente tiene dos capas electroconductoras, las dos pueden ser metálicas, las dos pueden ser a base de óxido dopado o una a base de metal y la otra a base de óxido dopado. También pueden estar constituidas por una superposición de capas conductoras, por ejemplo, por una capa metálica asociada al menos a una capa de óxido metálico dopado.

Para constituir la capa electrocroma catódica se pueden seleccionar materiales o una mezcla de materiales escogido(s) en el grupo que comprende óxido de wolframio WO_3 , óxido de molibdeno MoO_3 , óxido de vanadio V_2O_5 , óxido de niobio Nb_2O_5 , óxido de titanio TiO_2 , un material “cermet” (asociación de material metálico y cerámico) tal como WO_3/Au o WO_3/Ag , una mezcla de óxidos de wolframio y de renio WO_3/ReO_3 . Estos materiales son convenientes en particular en el caso de inserción reversible de iones litio. En el caso de que el dispositivo funcione por inserción reversible de protones, se pueden utilizar los mismos materiales, pero esta vez, hidratados.

Para constituir la capa de material electrocromo anódico, se puede escoger un material que responda a la fórmula $M_xA_yU_z$, siendo M un metal de transición, A el ion utilizado para la inserción reversible, por ejemplo, un metal alcalino o un protón, y U un calcógeno tal como oxígeno o azufre.

Se puede tratar, en especial en el caso de una inserción de iones protones H^+ , de un compuesto o una mezcla de compuestos que pertenece(n) al grupo que comprende $LiNiO_x$, IrO_xH_y , $IrO_xH_yN_z$, NiO_x , $NiO_xH_yN_z$, RhO_x , CeO_x , MnO_x , RuO_x . En el caso de una inserción reversible de iones litio Li^+ , se escoge preferiblemente un compuesto o una mezcla de compuestos que pertenece(n) al grupo que comprende $LiNiO_x$, $LiMn_2O_4$, InO_x , Li_xIrO_y , Li_xSnO_y , NiO_x , CeO_x , TiO_x , CeO_x-TiO_x , RhO_x , CoO_x , CrO_x , MnO_x .

En lo que se refiere a la elección del material electrolito, de hecho hay dos tipos como se ha comentado anteriormente.

En el contexto de la invención, tienen preferencia los electrolitos en forma de material sólido, en particular a base de óxido metálico, que preferentemente comprenden una capa de un material conductor iónico susceptible de permitir la inserción de iones de forma reversible, pero cuyo grado de oxidación se mantiene esencialmente constante, como un material con propiedades electrocromas del tipo del WO_3 tal como el descrito en la patente EP-0867752. La invención incluye, no obstante, los otros tipos de electrolito (polímero, gel...).

El sistema funcional del elemento de acuerdo con la invención puede por tanto estar dispuesto entre dos sustratos o sobre un solo sustrato, más en particular en el caso de un sistema “todo sólido”. Los sustratos soporte rígidos son preferentemente de vidrio, de polímero acrílico o alílico, de policarbonato o de ciertos poliuretanos. Los sustratos soporte también pueden ser blandos, flexibles y destinados a formar estructuras laminares con los sustratos rígidos; se puede tratar de policarbonato blando de poli(tereftalato de etileno) (PTE). La estructura laminar puede ser realizada con hojas de polímero a intercalar de tipo termoplástico tal como de polivinilbutiral (PVB), acetato de etilenvinilo (AEV) o ciertos poliuretanos.

Estos vidrios pueden presentar también una estructura “monolítica”, esto es, con un solo sustrato rígido, o una pluralidad de sustratos rígidos, tener una estructura laminar y/o de vidrio múltiple, o una estructura de vidrio asimétrico con capa plástica exterior, en particular a base de poliuretano con propiedades de absorción de energía, estructura descrita en particular en las patentes EP-191 666, EP-190 953, EP-241 337, EP-344 045, EP-402 212, EP-430 769 y EP-676 757.

ES 2 339 198 T3

Se considera ahora el ejemplo concreto de vidrio electrocromo útil para comprender la invención y representado en la Figura 1.

Todas las capas son a base de óxido(s) metálico(s) y se han depositado por pulverización catódica con corriente continua asistida por un campo magnético y reactivo (en atmósfera de Ar/O_2 o $\text{Ar/H}_2\text{O}_2$ a partir de blancos metálicos apropiados).

La Figura 1 representa un sustrato de vidrio transparente silicosodocálcico 1, de 1000 cm^2 y de 3 mm de espesor, sobre el que está montado el sistema electrocromo “todo sólido” constituido por el rimero de capas 2 siguiente:

una primera capa electroconductora 3 de óxido de indio dopado con estaño ITO de 150 nm de espesor,

una primera capa 4 de material electrocromo anódico, de óxido de iridio hidratado H_xIrO_y de 37 nm de espesor,

una bicapa de electrolito que se descompone en una capa 5 de óxido de wolframio WO_3 de 200 nm de espesor más una capa 6 de óxido de tantalio de 200 nm,

una segunda capa 7 de material electrocromo catódico de óxido de wolframio hidratado H_xWO_3 de 380 nm de espesor,

una segunda capa 8 electroconductora de ITO de 280 nm de espesor.

Se ha depositado la capa electroconductora 3 en condiciones de depósito diferentes a las utilizadas para la otra capa electroconductora 8, de manera que la primera sea significativamente más densa, más dura que la segunda que, comparativamente, parece ser más “porosa”. Así se garantiza que la primera capa no será afectada por el tratamiento según la invención.

Una variante consiste en modificar un poco los espesores del ejemplo descrito antes utilizando una capa 5 de WO_3 de 100 nm, una capa 6 de óxido de tantalio de 100 nm, una capa 7 de H_xWO_3 de 280 nm y finalmente una capa 8 de ITO de 270 nm.

Se han realizado de esta manera 12 muestras de ensayo idénticas con el fin de poder evaluar estadísticamente la eficacia del tratamiento según la invención, que ha consistido en hacer una ranura/incisión sobre todas las capas exceptuada la primera con ayuda de un haz de láser apropiado.

Los tipos de láser utilizables para hacer la incisión (así como para efectuar, alternativamente, una degradación controlada sin ablación) son en particular láser del tipo EXCIMER pulsado (de KrF a 248 nm, TeCl a 308 nm, ArF a 193 nm, con XeF a 351 nm, con F2 a 157 nm) o láser con diodo continuo (a 532, 510, 578, 808 nm) o láser “YAG” (con cristal de granate de itrio y de aluminio $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) de $1\text{ }\mu\text{m}$, o láser de CO_2 a 9,3 y $10,6\text{ }\mu\text{m}$. La elección de láser depende en particular del espectro de absorción del rimero de capas. Para regular de forma apropiada (en especial para escoger entre una verdadera ablación o sólo una degradación de la(s) capa(s) afectada(s)), se han de ajustar y a tener en cuenta diferentes parámetros, de ellos en particular la fluencia del sustrato (en J/cm^2), la frecuencia del láser (en Hz), la velocidad de desplazamiento del emisor de láser en relación al sustrato (mm/s), el número de impulsos recibidos en un punto de la capa, la longitud de la incisión (en mm).

En el presente caso se ha utilizado un láser EXCIMER de KrF con un haz de láser de una densidad de energía de $0,12\text{ J/cm}^2$ montado sobre un órgano móvil encima del rimero 2, de manera que se realice una ranura 9 de aproximadamente $100\text{ }\mu\text{m}$ de longitud y que sigue el contorno del rimero 2 a una distancia de aproximadamente 2 mm del borde, siendo una ranura sensiblemente cuadrada. Se entiende aquí por contorno del rimero el de todas las capas funcionales salvo la primera, que tiene dimensiones un poco mayores con el fin de facilitar el montaje de los elementos de conexión de manera conocida.

Se ha observado en ese caso, una vez que el rimero ha sido así tratado y se han establecido las conexiones eléctricas, que los cortocircuitos periféricos obtenidos en el estado coloreado son extremadamente bajos y muy reproducibles de una muestra a otra (se debe señalar que esta evaluación se ha hecho por referencia al estado coloreado: en efecto, en este caso, las capas electrocromas activas 4 de óxido de iridio y 7 de H_xWO_3 son buenos conductores iónicos y también electrónicos).

Así, las corrientes de fuga medidas son de media de $4\text{ }\mu\text{A/cm}$, mientras que las muestras idénticas no tratadas tienen corrientes de fuga del orden de 300 a $400\text{ }\mu\text{A/cm}$. (Estas muestras comparativas, no tratadas según la invención, son marginadas de manera que las dos capas electroconductoras estén desplazadas la una respecto a la otra: antes del depósito, se cubren los bordes con una cinta adhesiva de 50 a $100\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, después del depósito se retiran y luego se hacen las mediciones).

Seguidamente se han realizado los ensayos para evaluar el impacto de esta cuasisupresión de las corrientes periféricas de fuga sobre el efecto memoria del sistema.

ES 2 339 198 T3

En el estado decolorado (referencia), su transmisión luminosa T_L (según el iluminador D_{65}) es de 65%. En el estado coloreado al máximo (referencia) su T_L es de 13,2%.

Una vez que se ha puesto en su estado coloreado poniéndolo a una tensión apropiada, se abre el circuito eléctrico:

al cabo de 2 horas, T_L es de 14,5%,

al cabo de 17 horas, T_L es de 20,5,

al cabo de 27 horas, T_L es de 23,6%.

(ensayo realizado con las 12 muestras, valores medios de T_L).

Esto significa que después de un día entero, el sistema sigue estando siempre coloreado de forma significativa, con una fuerte mejora en comparación con sistemas no tratados.

Es obvio que el dispositivo sobre el que se ha realizado el tratamiento con láser, representado en la Figura 1, es generalmente “incompleto” en el sentido de que generalmente se debe proveer de un medio de protección debajo del rimero 2, por ejemplo, de una lamina de vidrio o un sustrato blando del tipo de PET, realizando un montaje de doble vidrio en el que el rimero está rodeado del lado de la lámina por gas interpuesto y eventualmente provisto de una película protectora. También se puede encapsular el rimero en un polímero/barniz estanco tal como un barniz de uretano o epoxídico, o una película de poliparaxilileno, o una capa mineral u organomineral obtenida en especial por la vía de sol-gel.

La banda decolorada 10 de 2 mm sobre el perímetro del rimero debida al tratamiento con láser se puede disimular fácilmente durante el montaje del vidrio.

El procedimiento según la invención es por tanto eficaz y evita interrumpir la sucesión de depósitos de capas para formar el rimero.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de un dispositivo electroquímico que comprende al menos un sustrato soporte (1) provisto de un rimero (2) de capas funcionales que comprende al menos una capa electroquímicamente activa susceptible de insertar reversible y simultáneamente iones y que está dispuesta dispuesta entre dos capas electroconductoras, en particular un dispositivo de tipo electrocromo con un rimero (2) que comprende al menos, sucesivamente, una primera capa electroconductora (3), una capa electroquímicamente activa (4) susceptible de insertar de manera reversible iones tales H^+ , Li^+ y OH^- en particular en un material electrocromo anódico o respectivamente catódico, una capa de electrolito (5, 6), una segunda capa electroquímicamente activa (7) susceptible de insertar de manera reversible los mencionados iones, en particular en un material electrocromo catódico o respectivamente anódico, y una segunda capa electroconductora (8), **caracterizado** porque se inhibe localmente por tratamiento térmico, o por irradiación de láser, o por ablación localizada por un medio mecánico de corte o por irradiación de láser, la funcionalidad de al menos una de las capas funcionales a excepción de una de las capas electroconductoras (3, 8) de manera que se delimite en el rimero (2) un "contorno inactivo" o una "zona inactiva" no periférica del mencionado dispositivo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el rimero (2) de capas funcionales no contiene más que capas de material sólido.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el tratamiento se efectúa una vez provisto el sustrato (1) del conjunto de capas funcionales del rimero (2).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se inhibe localmente la funcionalidad de una de las capas al menos cortando éstas(s) en todo su espesor según una línea cerrada (9) que permite delimitar la zona inactiva (10) del rimero (2), localizada entre la mencionada línea cerrada (9) y el borde del mencionado rimero (2).
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque se corta según una línea cerrada que tiene, en proporciones más reducidas, un perfil próximo o idéntico al del borde del rimero (2).
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 5, **caracterizado** porque el corte se realiza por cualquier medio mecánico, en particular un medio de corte o un emisor de un chorro de gas, de líquido o de partículas abrasivas, o por irradiación con láser.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se inhibe localmente la funcionalidad de una de las capas al menos del rimero (2) degradándola(s) en su periferia, en particular por un tratamiento térmico o por irradiación de láser.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la degradación localizada crea la deseada zona periférica inactiva (10), degradación en particular del tipo de deshidratación, o una modificación estructural tal como una cristalización.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el tratamiento de inhibición afecta al conjunto de capas funcionales salvo la primera capa electroconductora (3), seleccionando los parámetros de depósito de ésta para hacerla más resistente, más dura y/o más densa que las otras, en especial que la segunda capa electroconductora (8).
10. Aplicación del procedimiento según la reivindicación 7 con el fin de reducir/suprimir los cortocircuitos periféricos en el rimero (2) de capas funcionales en funcionamiento.
11. Aplicación del procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, con el fin de reducir/suprimir los cortocircuitos no periféricos en el rimero (2) de capas funcionales en funcionamiento, en particular para suprimir defectos ópticos puntuales, pudiendo ser coloreadas de forma permanente las zonas inactivas no periféricas después del tratamiento, por ejemplo, con una tinta.
12. Aplicación del procedimiento según la reivindicación 1 o según la reivindicación 10 con el fin de crear diseños.
13. Dispositivo electroquímico de tipo electrocromo tratado según el procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque presenta al menos una zona periférica inactiva (10) que queda permanentemente en estado coloreado, en particular bajo la forma de un margen.
14. Dispositivo electroquímico tratado según el procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque presenta en funcionamiento una corriente de fuga inferior o igual a $20 \mu A/cm$, en particular inferior o igual a $10 \mu A$ o a $5 \mu A/cm$.

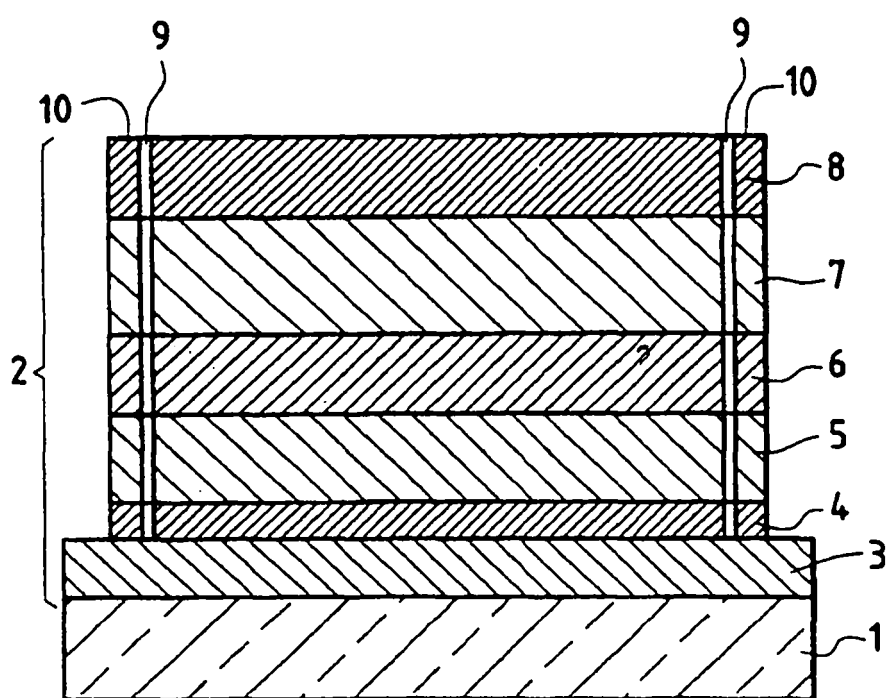


FIG.1