CH 615 763 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.²: G 02 F 1/23

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 615 763

(21) Gesuchsnummer: 5866/75

(22) Anmeldungsdatum: 07.05.1975

(24) Patent erteilt: 15.02.1980

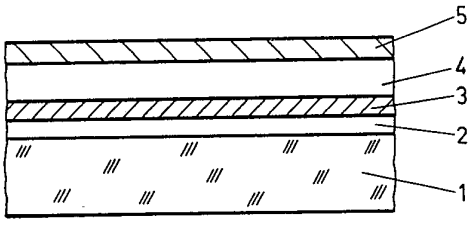
(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.02.1980

(73) Inhaber:
BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie, Baden

(72) Erfinder:
Dr. Hans-Rudolf Zeller, Birr

(54) Elektrochrome Anzeigevorrichtung mit Elektrolyten und Verfahren zur Herstellung derselben.

(57) Um die Lebensdauer und die Umschaltgeschwindigkeit von elektrochromen Anzeigen zu erhöhen, ist als Elektrolyt (4) eine protonenfreie Substanz vorgesehen. Dies wird dadurch erreicht, dass alle im Elektrolyten (4) enthaltenden Ausgangssubstanzen entwässert werden und dem Elektrolyten (4) ein Trocknungsmittel beigemischt wird.



PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochrome Anzeigevorrichtung, bei der eine in fester Form auf einer Elektrode befindliche elektrochrome Schicht mit einem Elektrolyten in Berührung steht, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt eine protonenfreie Substanz vorgesehen ist.

2. Anzeigevorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt ein Trocknungsmittel aufweist.

3. Anzeigevorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine wasserfreie Salzlösung mindestens eines hygroskopischen Alkalisalzes ist.

4. Anzeigevorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt als Alkalisalz, Lithiumchlorid und/oder Lithiumperchlorat und als Lösungsmittel Propylencarbonat, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Azetonitril und 1,2-Dimethoxyäthan enthält.

5. Anzeigevorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine 0,1 – 1-molare Lösung von Lithiumperchlorat in Propylencarbonat ist.

6. Anzeigevorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz in komplexierter Form gelöst ist.

7. Verfahren zur Herstellung einer elektrochromen Anzeigevorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass alle im Elektrolyten enthaltenen Ausgangssubstanzen entwässert werden und dem Elelktrolyten ein Trocknungsmittel beigemischt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Elektrolyten enthaltene Lösungsmittel destilliert und über Molekularsieben nachgetrocknet, die im Elektrolyten enthaltenen Salze im Vakuum durch Erhitzen bis auf wenige ° C unter ihre Zersetzungstemperaturen entwässert und alle Ausgangssubstanzen unter Luftabschluss vermischt werden und der fertige Elektrolyt unter Vakuum sodann in die wasserfreie Zelle eingefüllt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Löslichkeit der Salze durch Zugabe von Komplexbildnern erhöht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass N,N,N′,N′-Tetramethyläthylendiamin, Aluminiumchlorid, Äthylendiamintetraessigsäure und Kryptate als Komplexbildner zugegeben werden.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der fertige Elektrolyt durch Zugabe von metallischen Lithiumspänen trocken gehalten wird.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine elektrochrome Anzeigevorrichtung, bei der eine in fester Form auf einer Elektrode befindliche elektrochrome Schicht mit einem Elektrolyten in Berührung steht, und auf ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Anzeigevorrichtungen der vorgenannten Art sind bereits aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 125 337, 2 201 104, 2 201 139 und 2 363 306 bekannt. Solche Anzeigevorrichtungen enthalten als wesentlichen Bestandteil eine elektrisch anzusteuernde, schichtförmig aufgebaute Zelle, welche bei einer besonders einfachen Ausführungsform auf der dem Betrachter zugewandten Seite eine Glasplatte aufweist, auf der eine transparente Elektrode aus Zinndioxid aufgebracht ist, an die sich eine elektrochrome Schicht aus Wolfram- oder Molybdäntrioxid, eine elektrolytische Flüssigkeitsschicht, etwa aus einem Glykol-Schwefelsäuregemisch, und eine weitere, vorzugsweise metallische, Elektrode anschliessen. Unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes wird durch den unmittelbar mit der elektrochromen Schicht in Berührung stehenden flüssigen Elektrolyten eine schnelle und gleichförmige Änderung der Absorptionskennlinie in grossen Bereichen des elektrochromen Materials bewirkt und somit eine schnelle und gleichförmige Anzeige ermöglicht. Es erscheint eine Färbung als farbiger Film auf der Elektrode. Die farbaktiven Ionen der elektrochromen Schicht gehen also nicht in Lösung, sondern verbleiben in der festen elektrochromen Schicht. Die für eine rasche Anzeige erforderlichen kurzen Umschaltzeiten werden jedoch nur bei Anlegen einer relativ hohen Betriebsspannung ($U > 2V$) an die Zellenelektroden erreicht, wodurch die Betriebssicherheit und Lebensdauer der Anzeigevorrichtungen bei gleichzeitiger unerwünschter Zunahme der Energieverbrauches ganz wesentlich herabgesetzt werden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine elektrochrome Anzeigevorrichtung der vorgenannten Art zu schaffen, die die Vorteile der bekannten Anzeigevorrichtungen aufweist, sich darüber hinaus aber auch bei kurzen Umschaltzeiten durch eine hohe Lebensdauer auszeichnet, und zudem in einem einfachen Verfahren in wirtschaftlicher Weise hergestellt werden kann.

Die vorgenannte Aufgabe wird dadurch gelöst, dass als Elektrolyt eine protonenfreie Substanz vorgesehen ist.

Das erfindungsgemässe Herstellverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass alle im Elektrolyten enthaltenen Ausgangssubstanzen entwässert werden und dem Elektrolyten ein Trocknungsmittel beigemischt wird.

Eine derartige Anzeigevorrichtung kann noch mit Spannungen grösser 2V betrieben werden, ohne dass die Lebensdauer verkürzt wird. Selbst nach mehreren 10^6 Umschaltzyklen ist bei Betrieb der Anzeigevorrichtung mit den vorgenannten Spannungen kein Kontrastverlust auf der anzeigenden Fläche zu bemerken, wohingegen durch Heraufsetzen der Spannung, etwa auf 5V, jedoch eine ganz erhebliche Verkürzung der Umschaltzeit eintritt.

Sehr hohe Lebensdauer besitzt eine Anzeigevorrichtung, deren Elektrolyt ein Trocknungsmittel aufweist, da ein solches Trocknungsmittel eventuell im Elektrolyten vorhandenes oder frisch hinzutretendes Wasser bindet und auf diese Weise die Bildung von Protonen im Elektrolyten unterdrückt. Wasserfreie Salzlösungen, welche vorzugsweise ein hygroskopisches Alkalisalz enthalten, haben sich als Elektrolyt besonders gut bewährt.

Weitere Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus dem nachfolgend in der Figur dargestellten Ausführungsbeispiel.

Hierbei zeigt die Figur einen Schnitt durch eine elektrochrome Zelle.

In dieser Figur bezeichnen die Bezugsziffern eine durchsichtige Trägerplatte 1, eine erste Elektrode 2, eine elektrochrome Schicht aus Wolframtrioxid 3, den Elektrolyten 4 und eine zweite, metallische, Elektrode 5.

Als Trägerplatte 1 wird Glas verwendet, jedoch ist auch ein anderes durchsichtiges Material, etwa transparenter Kunststoff, hierfür geeignet. Die auf der gläsernen Trägerplatte 1 aufgebrachte Elektrode 2 besteht aus einem Zinndioxid-Indiumoxid-Gemisch (SnO_2-In_2O_3), ist durchsichtig und weist eine Dicke von einigen µ auf. Die elektrochrome ca. 5 µ dicke Schicht 3 aus Wolframdioxid ist vor Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden 2 und 5 farblos. Sie wird am bequemsten durch Aufdampfen im Hochvakuum bei ca. 300° C aufgebracht.

Die nachfolgende 100-500 µ dicke Elektrolytschicht steht sowohl mit der elektrochromen Schicht 3 als auch mit der Gegenelektrode 5 aus Metall, etwa Pb, Au oder Ag, in Berührung. Die Distanzierung zwischen Trägerplatte 1 mit den aufgetragenen Schichten 2 und 3 sowie der Gegenelektrode 5 wird durch in der Zeichnung nicht dargestellte Folien bewirkt, die Abdichtung erfolgt mit einem expoxydharzhaltigen Kleber.

Als Elektrolyt 4 wird eine protonenfreie Substanz mit Hilfe einer Injektionsnadel unter Vakuum in die zuvor durch Vakuumerhitzen wasserfrei gemachte Zelle eingebracht.

Die Verwendung einer protonenfreien Substanz als Elektrolyt einer elektrochromen Anzeigevorrichtung beruht auf der Erkenntnis, dass die den Verfärbungsvorgang der elektrochro-

men Schicht, etwa der Wolframtrioxid (WO_3) -Schicht 3, bewirkende Reaktion

Blauverfärbung

$$WO_3 + e^- + A^+ \underset{\text{Entfärbung}}{\rightleftharpoons} AWO_3 \qquad (1)$$

wobei $A = H^+$ oder Mischungen von H^+ und weiteren Kationen, wie Li^+, NH_4^+ ist, nur kleine Spannungen ohne Nebenreaktionen abläuft. Bei Spannnungen oberhalb 1,6 V tritt jedoch die Reaktion

$$H^+ + e^- \longrightarrow H^\circ \qquad (2)$$

auf. Es bildet sich also Wasserstoff in statu nascendi, der die Elektroden 2,4 korrodiert, was an der Bildung von Gasbläschen in der Zelle zu erkennen ist. Durch die Verwendung protonenfreier Elektrolyte wird die Reaktion (2) unterdrückt, so dass demnach auch bei Spannungen grösser 1,6 V die Reaktion (1) reversibel, d.h. ohne Nebenreaktion, abläuft und auf diese Weise die Umschaltzeiten erheblich verkürzt werden, wobei gleichzeitig die Lebensdauer auch bei sehr kurzen Umschaltzeiten, d.h. hohen Spannungen, noch bemerkenswert gross ist.

Der Elektrolyt 4 wird aus sorgfältig getrockneten Ausgangssubstanzen unter Luftabschluss hergestellt, wobei besonders darauf zu achten ist, dass keine säurehaltigen Bestandteile verwendet werden.

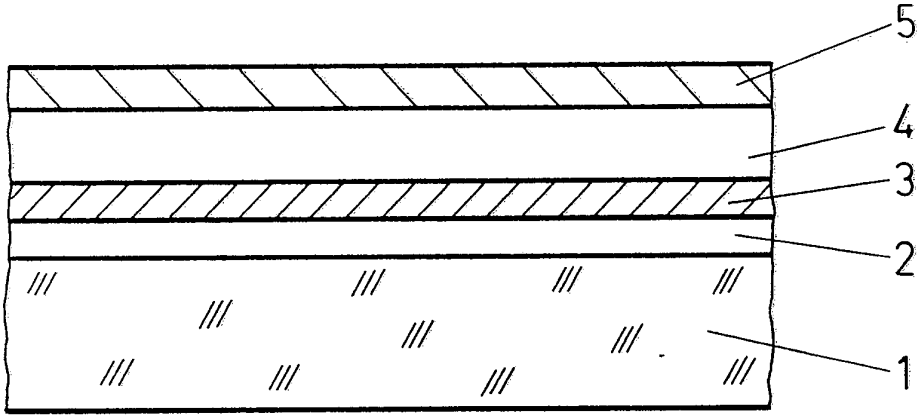
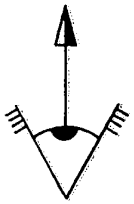
In einem ersten Ausführungsbeispiel werden ca. 0,1 – 1-molare Lösungen von Lithiumperchlorat ($LiClO_4$) in Propylencarbonat in die in einem Vakuumofen bei über 100° C wasserfrei gemachte Zelle mit Hilfe einer Injektionsspritze eingefüllt. Das verwendete Propylencarbonat wird zuvor durch Destillation möglichst wasserfrei gemacht und nachfolgend zur Entfernung des Restwasseranteils über einem Molekülsieb getrocknet. Der störende Wasseranteil des Lithiumperchlorats wird durch mehrstündiges Erhitzen im Vakuumofen bis auf wenige ° C unter die Zersetzungstemperatur, also auf etwa 120° C, entfernt. Der wasserfreie Elektrolyt wird vor dem Einfüllen in die Anzeigevorrichtung durch Zugabe von metallischen Lithiumspänen trocken gehalten.

Das wasserfreie Lithiumperchlorat erfüllt im Elektrolyten nun zwei Funktionen. Einerseits bindet es als Trockenmittel noch eventuell im Elektrolyten oder in der Zelle vorhandene Wasserreste, so dass eine Protonenbildung im Elektrolyten vermieden wird, bewirkt aber andererseits auch durch Dissoziation die Leitfähigkeit des Elektrolyten, in dem nun die für die Verfärbungsreaktion (1) notwendigen Li^+-Ionen zur Verfügung stehen.

Eine mit einer vorgenannten 1-molaren Elektrolytlösung der vorstehend beschriebenen Art 4 gefüllte Zelle weist bei einer Spannung von 5V eine Umschaltzeit von 100 – 200 ms auf und kann auch bei Spannungen oberhalb 5V mehrere 10^6 Umschaltzyklen durchlaufen, ohne dass Gasbläschenbildung auftritt und/oder ein merklicher Kontrastverlust auf der Anzeigefläche zu beobachten ist.

In einer zweiten Ausführungsform der Erfindung wird eine 0,1 – 1 Mol Lithiumchlorid LiCl enthaltene Propylencarbonatlösung verwendet. Das in Propylencarbonat unlösliche Lithiumchlorid wird hierbei durch Komplexierung mit einem der Komplexbildner Aluminiumchlorid, Äthylendiamintetraessigsäure und N,N,N'N'-Tetramethyläthylendiamin in Lösung gebracht. Alle Ausgangssubstanzen werden hierbei analog dem ersten Ausführungsbeispiel sorgfältig getrocknet.

Neben Propylencarbonat sind auch andere organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Azetonitril und 1,2-Dimethoxyäthan für sich alleine oder in Mischung miteinander mit Vorteil zu verwenden. Neben der genannten Alkalisalzen können auch andere hygroskopische Salze, beispielsweise spezielle Erdalkalisalze wie $CaCl_2$, im Elektrolyten enthalten sein. Als Trocknungsmittel für die organischen Flüssigkeiten eignet sich neben Molekularsieben auch Silikagel.


5
4
3
2
1