(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4156685号
(P4156685)
(45)発行日　平成20年9月24日(2008.9.24)　(24)登録日　平成20年7月18日(2008.7.18)

(51)Int.Cl.　　F I
G02F 1/153 (2006.01)　　G02F 1/153
H01M 10/40 (2006.01)　　H01M 10/40　B

請求項の数 43　外国語出願　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平9-75978
(22)出願日　平成9年3月27日(1997.3.27)
(65)公開番号　特開平10-30181
(43)公開日　平成10年2月3日(1998.2.3)
審査請求日　平成16年2月6日(2004.2.6)
(31)優先権主張番号　9603799
(32)優先日　平成8年3月27日(1996.3.27)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　500374146
サン－ゴバン　グラス　フランス
フランス国，エフ－９２４００　クールブボワ，アベニュ　ダルザス，１８
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100086276
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也
(72)発明者　ジュアン－クリストフ　ジロン
フランス国，エフ－７５０１２　パリ，リュ　トラベルシエーレ，３６
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも一つの基材（１、７）と、少なくとも一つの導電性層（２、６）と、イオンを可逆的に注入することができる少なくとも一つの電気化学的に活性な層（３、５）と、そして電解質（４）とを含む電気化学装置であって、当該電解質（４）が、イオンを可逆的に注入することができるイオン伝導性材料から作られた少なくとも一つの層（４ｂ）と、当該層（４ｂ）を当該装置の電子源のうちの少なくとも一つから電気的に絶縁するために挿入されて、当該層（４ｂ）の酸化の度合いを一定に維持する電子絶縁（ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃａｌｌｙ　ｉｎｓｕｌａｔｉｎｇ）材料の少なくとも一つの層（４ａ、４ｄ）とを含む、多層積重体であることを特徴とする電気化学装置。
【請求項２】
前記少なくとも一つの電気化学的に活性な層（３、５）に可逆的に注入することができるイオンが、H^+、Li^+、Na^+、Ag^+、又はK^+であることを特徴とする、請求項１記載の電気化学装置。
【請求項３】
前記電子絶縁材料から作られた層（４ａ、４ｄ）がイオン伝導性／イオン透過性でもあることを特徴とする、請求項１又は２記載の電気化学装置。
【請求項４】
前記電子絶縁材料から作られた層（４ａ、４ｄ）が、酸化の度合いが一定に維持される前記層（４ｂ）の面のうちの少なくとも一方と直接接していることを特徴とする、請求項

３記載の電気化学装置。
【請求項５】
導電性層（２）と、カチオンを可逆的に注入できる電気化学的活性層（３）と、カチオンを可逆的に注入することができ酸化の度合いが一定に維持されるイオン伝導性材料から作られた層（４ｂ）を含みそして少なくとも一つの電子絶縁層（４ａ、４ｃ）を含む電解質（４）と、カチオンを可逆的に注入できる第二の電気化学的活性層（５）と、そして導電性層（６）を、順番に含むことを特徴とする、請求項１から４までの一つに記載の電気化学装置。
【請求項６】
前記電気化学的活性層（３）が陰極エレクトロクロミック材料の層であり、前記カチオンを可逆的に注入できる第二の電気化学的活性層が陽極エレクトロクロミック材料の層であることを特徴とする、請求項５記載の電気化学装置。
【請求項７】
イオンを可逆的に注入することができ酸化の度合いが一定に維持される前記層（４ｂ）の材料がエレクトロクロミック特性を示す材料であることを特徴とする、請求項１から６までの一つに記載の電気化学装置。
【請求項８】
前記層（４ｂ）のエレクトロクロミック特性を示す前記材料が脱色した状態に、あるいは脱色した状態における色と完全に着色した状態における色の中間の着色状態に維持されることを特徴とする、請求項７記載の電気化学装置。
【請求項９】
１又は複数の前記電気化学的に活性な層（３、５）からのプロトンの可逆的な注入により動作すること、そしてプロトンを可逆的に注入することができる前記電解質（４）の前記層（４ｂ）の材料が水和された金属酸化物又は水和された金属酸化物の混合物であることを特徴とする、請求項１から８までの一つに記載の電気化学装置。
【請求項１０】
前記水和した金属酸化物が、水和された酸化タングステン、$WO_3 \cdot nH_2O$、水和された酸化ニオブ、$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$、水和された酸化ニッケル、$NiO_xH_y \cdot nH_2O$、水和された酸化スズ、$SnO_2 \cdot nH_2O$、水和された酸化ビスマス、$Bi_2O_3 \cdot nH_2O$、水和された酸化チタン、$TiO_2 \cdot nH_2O$、水和された酸化バナジウム、$V_2O_5 \cdot nH_2O$、水和された酸化モリブデン、$MoO_3 \cdot nH_2O$を含む群より選ばれ（これらの式においては$n \geqq 0$である）、且つ、水和に有利である金属添加剤を、チタン、タンタルもしくはレニウムといった追加の金属の形でもって、あるいはＮａ、ＬｉもしくはＫタイプのアルカリ金属の形でもって随意に含むことを特徴とする、請求項９記載の電気化学装置。
【請求項１１】
１又は複数の前記電気化学的に活性な層（３、５）からのリチウムイオンLi^+の可逆的注入により動作すること、そしてリチウムイオンLi^+を可逆的に注入することができる前記電解質（４）の前記層（４ｂ）の材料がリチウムを含んでも含まなくてもよい金属酸化物又は金属酸化物の混合物を基礎材料としていることを特徴とする、請求項１から８までの一つに記載の電気化学装置。
【請求項１２】
電子絶縁材料の１又は複数の前記層（４ａ、４ｄ）が周期表のＶＢ族の金属の少なくとも１種の酸化物を含むことを特徴とする、請求項１から１１までの一つに記載の電気化学装置。
【請求項１３】
前記少なくとも１種の酸化物が酸化タンタルTa_2O_5であることを特徴とする、請求項１２記載の電気化学装置。
【請求項１４】
前記少なくとも１種の酸化物が、混合したタンタルとチタンの酸化物、酸化ゲルマニウ

ムＧｅO_3、ＺｎＯ（H_3PO_4）$_2$・ｎH_2Oを含む群に属する少なくとも１種の金属酸化物を含み、これらの酸化物は全て、随意に水和されており、そしてそれらの水和に有利である、Ｗ、Ｒｅタイプの金属あるいはＬｉ、Ｎａ、Ｋタイプのアルカリ金属といったような添加剤を随意に含むことを特徴とする、請求項１２記載の電気化学装置。

【請求項１５】

電子絶縁材料の１又は複数の前記層（４ａ、４ｃ）が、ＣｅF$_3$、ヘキサウラニルホスフェートＨＵＰ、MgF$_2$、CaF$_2$、SiO_x、ＬｉＦ、Na_3AlF_6を基礎材料とし、あるいはLi_3N、$LiTaO_3$、$LiAlF_4$、Li_3PO_4、$LiPO_2$、ＬｉＮ、$LiNbO_3$、MgF$_2$ＰＯＬｉ又はLi_2WO_4を基礎材料としていることを特徴とする、請求項１から１１までの一つに記載の電気化学装置。

【請求項１６】

当該装置が１又は複数の前記電気化学的に活性な層（３、５）からのリチウムイオンの可逆的注入により動作する、請求項１５記載の電気化学装置。

【請求項１７】

イオンを可逆的に注入することができ酸化の度合いが一定に維持される前記層（４ｂ）を形成する材料、及び／又は電子絶縁材料から作られた１又は複数の前記層（４ａ、４ｄ）を形成する材料が、窒化及び／又はリン化されていることを特徴とする、請求項１から１６までの一つに記載の電気化学装置。

【請求項１８】

電子絶縁材料の１又は複数の前記層（４ａ、４ｄ）が、イオンを注入するその能力をその電位を制御することにより封じることによって電気絶縁特性が得られる材料を含むことを特徴とする、請求項１から１７までの一つに記載の電気化学装置。

【請求項１９】

電子絶縁材料の１又は複数の前記層（４ａ、４ｄ）が酸化タングステンを基にした材料を含むことを特徴とする、請求項１８記載の電気化学装置。

【請求項２０】

多層の電極（４）が、水性液もしくは無水の液の形で選ばれた、あるいはポリマーもしくはゲルを基礎材料とする、イオン伝導性材料製の層（４ｃ）も含むことを特徴とする、請求項１から１９までの一つに記載の電気化学装置。

【請求項２１】

１又は複数の前記電気化学的に活性な層（３、５）が、酸化タングステンWO_3、酸化モリブデンMoO_3、酸化バナジウムV_2O_5、酸化ニオブNb_2O_5、酸化チタンTiO_2、WO_3／Ａｕ又はWO_3／Ａｇタイプのサーメット材料、酸化タングステンと酸化レニウムの混合物WO_3／ReO_3、リンタングステン酸、遷移金属又は希土類のメタロフタロシアニン又はメタロジベンゾフタロシアニンといったような、随意に窒化された、陰極エレクトロクロミック材料の層（５）を含み、そしてこれらの同じ材料が、随意に水和されていることを特徴とする、請求項１から２０までの一つに記載の電気化学装置。

【請求項２２】

１又は複数の前記電気化学的に活性な層（３、５）が、当該装置がリチウムイオンLi^+又はプロトンの可逆的注入により動作する場合に、前記陰極エレクトロクロミック材料の層（５）を含み、そして前記材料が、当該装置がプロトンH^+の可逆的注入により動作する場合に随意に水和されていることを特徴とする、請求項２１記載の電気化学装置。

【請求項２３】

１又は複数の前記電気化学的に活性な層が、式$M_xA_yU_z$（この式のＭは遷移金属であり、Ａは可逆的注入に使用されるイオン、すなわちアルカリ金属又はプロトンであり、そしてＵはＳ、Ｏ又はＳｅといったカルコゲニドである）の、随意に窒化された、陽極エレクトロクロミック材料の層（３）を含むことを特徴とする、請求項１から２２までの一つに記載の電気化学装置。

【請求項２４】

１又は複数の前記電気化学的に活性な層が、プロトンの可逆的注入の場合、ＬｉＮｉＯ

$_x$、$IrO_x H_y$、$IrO_x H_y N_z$、NiO_x、$NiO_x H_y$、$NiO_x H_y N_z$、RhO_x、CoO_x、CrO_x、MnO_xを含む群より選ばれる陽極エレクトロクロミック材料の層（３）を含むことを特徴とする、請求項１から２３までの一つに記載の電気化学装置。

【請求項２５】

前記導電性層（２、６）のうちの少なくとも一つが、ＩＴＯ又はSnO_2：Ｆといった少なくとも１種のドープされた金属酸化物を基礎材料とし、あるいは金、銀、アルミニウム又はＮｉ－Ｃｒ合金といった金属又は金属合金を基礎材料とし、あるいはこれらの材料のいくつかの層の重なったものを基礎材料としていることを特徴とする、請求項１から２４までの一つに記載の電気化学装置。

【請求項２６】

多層の電解質（４）が固体材料の層のみを含むことを特徴とする、請求項１から２５までの一つに記載の電気化学装置。

【請求項２７】

当該装置の全ての層が固体材料の層のみを含むことを特徴とする、請求項２６記載の電気化学装置。

【請求項２８】

請求項１から２７までの一つに記載の電気化学装置を含むことを特徴とするエレクトロクロミックグレージング。

【請求項２９】

その光の透過率が可変であって、本質的に透明な基材又は両方の基材（１、７）がガラス製又はプラスチック製であることを特徴とする、請求項２８記載のエレクトロクロミックグレージング。

【請求項３０】

前記電気化学装置を反射性構成要素と組み合わせることにより、あるいは反射性の不透明基材を選ぶことにより、あるいは導電性金属層（２、６）のうちの少なくとも一つを反射するのに十分厚く選ぶことにより、鏡の機能を有することを特徴とする、請求項２８記載のエレクトロクロミックグレージング。

【請求項３１】

別の透明基材（９）を使用して、二重グレージングとしてあるいはパリエトダイナミック（ｐａｒｉｅｔｏｄｙｎａｍｉｃ）窓材料として取り付けられた、１又は２の透明な又はほとんど吸収性のない基材（１、７）を含む電気化学装置を含むことを特徴とする、請求項２８及び２９のいずれかに記載のエレクトロクロミックグレージング。

【請求項３２】

ガラス（７）／導電性層／$NiO_x H_y$又は$IrO_x H_y$（３）／$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$（４ｃ）／$WO_3 \cdot nH_2O$（４ｂ）／ＰＯＥ－H_3PO_4（４ａ）／WO_3（５）／導電性層／ガラス（１）の積重体を含むことを特徴とする、請求項２８から３０までの一つに記載のエレクトロクロミックグレージング。

【請求項３３】

基材（１）／１又は複数の導電性層／WO_3（３）／〔$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$又は$Sb_2O_5 \cdot nH_2O$（４ａ）／$WO_3 \cdot nH_2O$（４ｂ）／随意の、$Sb_2O_5 \cdot nH_2O$又は$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$（４ｃ）〕／$NiO_x H_y$又は$H_x IrO_y$又は$NiIr_zO_x H_y$又は$Ir_x Sn_z O_x H_y$（５）／１又は複数の導電性層の積重体を含むことを特徴とする、請求項２８から３１までの一つに記載のエレクトロクロミックグレージング。

【請求項３４】

基材／１又は複数の導電性層／WO_3／〔$NiO_x H_y \cdot nH_2O$／$WO_3 \cdot nH_2O$〕$_n$／$NiO_x H_y$又は$IrO_x H_y$又は$NiIr_z O_x H_y$又は$IrSn_z O_x H_y$／１又は複数の導電性層の積重体（式中のｎ≧１）を含むことを特徴とする、請求項２８から３１までの一つに記載のエレクトロクロミックグレージング。

【請求項３５】

請求項１から２７までの一つに記載の複数の又は並置された電気化学装置を含むことを特徴とする情報スクリーン又は広告パネルタイプの表示エレメント。
【請求項３６】
請求項１から２７までの一つに記載の電気化学装置を含むことを特徴とするエネルギー貯蔵エレメント。
【請求項３７】
当該エネルギー貯蔵エレメントが電池である、請求項３６記載のエネルギー貯蔵エレメント。
【請求項３８】
請求項１から２７までの一つに記載の電気化学装置を含むことを特徴とするガスセンサー。
【請求項３９】
請求項１から２７までの一つに記載の電気化学装置を製造するための方法であって、当該装置の層のうちの全部又は一部をスパッタリング及び／又は蒸着タイプの真空技術、及び／又はゾルーゲルもしくは熱分解技術を使用して成長させることを特徴とする製造方法。
【請求項４０】
建物用のグレージング、自動車用窓材料、産業又は公共輸送車両用の窓材料、列車用窓材料、航空機用窓材料、バックミラー及びその他の鏡類、カメラの対物レンズといった光学要素、コンピュータ又はテレビといった機器の表示スクリーンの前面に配置されるフロントフェース又はエレメント、表示エレメントとしての、請求項２８から３４までの一つに記載のエレクトロクロミックグレージングの使用。
【請求項４１】
電子及び／又はデータ処理手段を伴う設備での、及び、自主的であろうとなかろうと、それらにとって本質的であるエネルギー貯蔵装置を必要とする設備での、請求項３６又は３７記載のエネルギー貯蔵エレメントの使用。
【請求項４２】
時計用の平型電池、スマートカード、自蔵電力式ラベル、家庭用電気器具類、車両用バッテリーとしての、請求項４１記載の使用。
【請求項４３】
基材としてＰＥＴタイプの軟質プラスチック基材を一つ以上使用する、時計用の平型電池、スマートカード、自蔵電力式ラベル、家庭用電気器具類、車両用バッテリーとしての、請求項４１記載の使用。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、イオンと電子を可逆的且つ同時に注入することができる少なくとも一つの電気化学的に活性な層を含む電気化学装置、詳しく言えばエレクトロクロミック装置の分野に関する。これらの電気化学装置は、とりわけ、光及び／又はエネルギーの透過率あるいは光の反射率を電流により調節することができるグレージング（ｇｌａｚｉｎｇ）を製造するのに使用される。それらは、電池のようなエネルギー貯蔵エレメントあるいはガスセンサー又は表示エレメントを製造するのに使用することもできる。
【０００２】
【従来の技術】
エレクトロクロミック系の特定の例を挙げれば、それは知られているように、カチオンと電子を可逆的且つ同時に注入することができて、注入された状態に対応する酸化状態と排出された状態に対応する酸化状態で色が異なり、これらの状態のうちの一つが一般に透明である材料の層を含むことが思い出されよう。注入又は排出反応は、適当な電源により、とりわけ適当な電位差を印加して、制御される。従って、一般には酸化タングステンを基にした、エレクトロクロミック材料は、電子源、例えば透明な導電性層の如きものと、そ

してカチオン源、例えばイオン伝導性電極のようなものとに接続されなくてはならない。
【０００３】
更に、少なくとも１００回の切り換え操作を保証するために、対電極をエレクトロクロミック材料の層と連携させなくてはならず、この対電極もやはり、巨視的に見て電解質が単純なカチオン媒体のように見えるように、エレクトロクロミック材料の層に関して対称的に、カチオンを可逆的に注入することができる。
【０００４】
対電極は、エレクトロクロミック層が脱色した状態にあるとき少なくとも透明である層かあるいは無彩色である層のいずれかからならなくてはならない。酸化タングステンは陰極エレクトロクロミック材料であり、すなわちその着色した状態が最も還元された状態に相当するので、対電極には酸化ニッケルあるいは酸化インジウム等の陽極エレクトロクロミック材料が一般に用いられる。当の酸化状態において光学的に中性である材料、例として酸化セリウムや、あるいは導電性ポリマー（ポリアニリンなど）のような有機材料や、あるいはプルシアンブルー等の材料を使用することも提案されている。
【０００５】
そのような系は、例えば、ヨーロッパ特許第０３３８８７６号、同第０４０８４２７号、同第０５７５２０７号及び同第０６２８８４９号各明細書に記載されている。
【０００６】
現在、これらの系はそれらが使用する電解質の種類に応じて、下記の二つのカテゴリーに分類されることがあり、すなわち、
電解質がポリマー又はゲルの形態であり、例えばプロトン伝導を示すポリマー、例としてヨーロッパ特許第０２５３７１３号及び第０６７０３４６号明細書に記載されたもの等、あるいはリチウムイオン伝導を示すポリマー、例としてヨーロッパ特許第０３８２６２３号、第０５１８７５４号もしくは第０５３２４０８号明細書に記載されたもの等であるか、
あるいは、電解質がイオン伝導性であるが電子絶縁性（ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃａｌｌｙ　ｉｎｓｕｌａｔｉｎｇ）である無機層である（「全固体（ａｌｌ－ｓｏｌｉｄ）」エレクトロクロミック系を言う）かである。
【０００７】
これらの電気化学装置は全てが、イオン注入／排出現象の申し分のない可逆性を可能にし、それゆえエレクトロクロミック系の特定の事例において着色／脱色現象の申し分ない可逆性を可能にする。ところが、この可逆特性は、とりわけ紫外線あるいは熱に長期間さらされる（例えば温度が８０℃に達する場合）ことから、あるいは一つの着色状態から別のものへの何回もの切り換え操作のために、時間がたつうちに劣化しやすいように思われる。
【０００８】
この問題は、前述のヨーロッパ特許第０６２８８４９号明細書で既に検討されている。これは、電解質と対電極との間に、可逆的に注入／排出することが所望されるイオンを透過させ且つ系の劣化を、対電極の不可逆の還元を、あるいは実にその溶解を阻止することにより制限する、「遮断（バリヤー）層」と呼ばれる層を電解質と接触させて挿入することにある第一の解決策を提案している。
【０００９】
しかしながら、この解決策には限界がある。これは、電気化学的活性層の被着物の下にある導電性層の、主として製造方法に起因する性質と、主としてそれらのかなりの粗さとを考えると、この遮断層は、その上に作られる対電極を保護する役割を効果的に果たすためには比較的厚くなくてはならないからである。ところで、厚い遮断層の欠点は系全体の、あるいは系のうちの一部分の、機能性の一部又は全部をも喪失すること、すなわち電気化学的活性層の一方又は両方における可逆的なイオン注入／排出反応を遅くし、あるいは抑制さえすることにある。
【００１０】

【発明が解決しようとする課題】
従って、本発明の目的は、上述の欠点に出くわすことなしに、イオンを可逆的に注入することができる多層の電気化学的系、もっと詳しく言えばエレクトロクロミック系の耐久性を向上させるための手段を見いだすことである。第二に、本発明の目的はそのような系の製造を簡単にすることである。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
本発明の主題は、少なくとも一つの基材と、少なくとも一つの導電性層と、イオンを、とりわけ例えばH^+、Li^+、Na^+、Ag^+、K^+といったようなカチオンあるいはＯＨタイプのアニオンを、可逆的に注入することができる少なくとも一つの電気化学的に活性な層と、そして電解質とを含む電気化学的装置である。本発明によれば、この電解質は、イオンを可逆的に注入することができるがその全体的な酸化度は本質的に一定に維持されるイオン伝導性材料から作られた層を少なくとも一つ含む層又は多層積重体であり、この層はこの明細書の以下の記載を通して簡単にするため「Ａ層」という用語で表される。
【００１２】
本発明の状況において、このＡ層に関連して、「イオンを可逆的に注入することができる材料」というのは、電気化学的注入を示すどのような材料あるいは材料の組み合わせも、「超容量性（ｓｕｐｅｒｃａｐａｃｉｔｉｖｅ）」と呼ばれるどのような材料、すなわち静電効果のために化学種が当該材料の表面に残る材料あるいはそのような材料の組み合わせも意味するものと理解される。
【００１３】
やはり本発明の状況において、「全体的な酸化度」はＡ層を構成する材料のあるいは材料の全てのものの酸化の度合いを意味するものと理解され、この酸化度は表面の効果と容積の効果の両方を組み入れるものである。
【００１４】
驚くべきことに、こうして発明者らは、電気化学的活性層を形成するため、すなわち知られていたことのためばかりでなく、系の電解質の全部又は一部を形成するためにも、イオン注入材料を頼みにしたのである。そのような材料を電解質として使用することは、それを所定の注入状態に固定し、イオンと電子を可逆的且つ同時に注入するその能力を「抑制」することによって、その通常の基本機能からそれをそらせることに等しく、この場合そのイオン伝導／透過性のみが利用されて、そしてそれが電解質のこの役割を非常に申し分なく果たすことが分かった。更に、実例でもって後に詳しく説明されるように、そのような材料を電解質として選定することは、電気化学装置の耐久性、寿命を有意に増加させることができるようにする多くの実施可能性を提供する。それらは、電気化学的活性層、とりわけ対電極として働くものが不可逆的な化学還元タイプの劣化に、あるいは更に悪いことには溶解に、もはやさらされない構成を可能にする。
【００１５】
とは言え、このＡ層の材料がイオンを可逆的に注入するのをうまく防止するためには、その全体的な酸化度を変わらないように維持することが必要である。これを行うために、本発明は別法として取り扱ってもよくあるいは組み合わせてもよい二つの非限定の態様を提案する。
【００１６】
第一の態様によれば、Ａ層は装置の電子源のうちの少なくとも一つから、とりわけ電子絶縁（ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃａｌｌｙ　ｉｎｓｕｌａｔｉｎｇ）材料の少なくとも一つの層を挿入することにより、電気的に絶縁される（「電子源」とは、ここでは電気化学的活性層又は導電性層を意味する）。好ましくは、電子絶縁材料のこれらの層は、イオン伝導性、イオン透過性でもあるように選ばれる。従って、それらはＡ層と同じようにして電解質の一部を形成してもよく、電解質はこの場合には多層積重体の形態にある。有利には、それらはＡ層の面のうちの少なくとも一方と直接接して配置される。
【００１７】

第二の態様によれば、Ａ層の全体的酸化度を装置の導電性層の端子への電力供給を加減することにより一定に維持し、すなわちＡ層の電位をそれを構成する材料のイオン注入度に変動を生じさせるであろう電位の範囲の外側にある値に保つために電力供給を調節することが必要とされる全てである。この場合にはなお、この材料の性質と電気化学的活性層の材料の性質を、この電位範囲が系の動作を可能にする電位の範囲と異なるように、すなわち電気化学的活性層による可逆的注入と排出を可能にする電位の範囲と異なるように、適当に選ぶべきである。

【００１８】

上記の態様のうちの一方あるいは他方による構成の例は、導電性層と、カチオンを可逆的に注入できる、とりわけ陰極エレクトロクロミック材料製の、電気化学的活性層と、Ａ層を含み随意に少なくとも一つの、電子絶縁性であるがカチオンを通過させる層を含む電解質と、カチオンを可逆的に注入できる第二の電気化学的活性層、とりわけ陽極エレクトロクロミック材料の層と、そして最後に導電性層を、順番に含む電気化学装置により提示される。

【００１９】

有利には、Ａ層を形成するのに選ばれるタイプの材料はエレクトロクロミック特性を示す材料であり、このタイプの材料は装置の電気化学的活性層を形成するために選ぶこともできる。Ａ層に関しては、それを構成するエレクトロクロミック材料を脱色した状態に封鎖することが好ましく、こうして、その着色は電気化学的活性層のエレクトロクロミック材料の可変的な着色を妨げない。しかしながら、それを着色の所定の中間状態に固定するよう選ぶことも可能である。

【００２０】

Ａ層を構成する材料が良好なイオン伝導体であるためには、装置がプロトンイオンH^+の可逆的注入により動作する場合、それは有利には、水和されていても水和されていなくてもよい金属酸化物又は金属酸化物の混合物の形態で選ぶことができる。好ましくは、それらは、随意に水和された、酸化タングステン、$WO_3 \cdot nH_2O$、随意に水和された、酸化ニオブ、$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$、随意に水和された、酸化スズ、$SnO_2 \cdot nH_2O$、随意に水和された、酸化ビスマス、$Bi_2O_3 \cdot nH_2O$、随意に水和された、酸化チタン、$TiO_2 \cdot nH_2O$、随意に水和された、酸化バナジウム、$V_2O_5 \cdot nH_2O$、随意に水和された、酸化ニッケル、$NiO_xH_y \cdot nH_2O$、又は随意に水和された、酸化モリブデン、$MoO_3 \cdot nH_2O$を含む群より選ばれ、ここではこれらの全ての酸化物について$n \geqq 0$である。この酸化物あるいは酸化物の混合物は、特に酸化物を有意に水和することが所望される場合には、当該酸化物の主要金属とは異なる別の金属、例としてチタン、タンタル又はレニウムといったものを含んでもよく、これらの三つの金属には当該酸化物又は酸化物の混合物の水和を促進する性質があって、この水和は申し分のないプロトン伝導を保証するためにしばしば有利である。この水和に都合のよいように、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋタイプのアルカリ金属を添加剤として加えてもよい。

【００２１】

他方において、装置がリチウムイオンLi^+の可逆的注入により動作する場合には、Ａ層の材料はリチウムイオンを通過させなくてはならない。この場合、それは、リチウムを含んでも含まなくてもよい金属酸化物又は金属酸化物の混合物を基に有利に選ぶことができ、それ（それら）はとりわけ、酸化ニッケルNiO_x、リチウムを含む酸化ニッケルLi_yNiO_x、チタン及びセリウム酸化物の混合物$CeTiO_x$、酸化タングステンWO_3、酸化ニオブNb_2O_5、酸化バナジウムV_2O_5、及びリチウムを含む酸化バナジウム$Li_xV_2O_5$を含む群から選ばれる。

【００２２】

電子絶縁性材料の選定に関しては、これは有利には酸化物あるいは酸化物の混合物を基にすることができる。それは例えば、周期表のＶＢ族の金属の酸化物、とりわけ酸化タンタルから選ばれるが、酸化アンチモンSb_2O_5、酸化ジルコニウムZrO_2、酸化チタンTiO_2、酸化ケイ素SiO_2、酸化クロムCrO_3及び酸化ゲルマニウムGeO_3を含

む群に属する酸化物からも選ばれる。それは例えば、混合したタンタルとチタンの酸化物、$ZnO(H_3PO_4)_2 \cdot nH_2O$の形の酸化亜鉛、又は前述の物質のうちの任意のものの水和された形にあるものでもよく、後者の水和された酸化物はプロトンの可逆的注入により動作する装置に特に適している。

【００２３】

これらの材料は更に、それらの親水性に有利であり、従ってそれらの水和度を増大させる添加剤を含有してもよい。好ましくは層のわずか数重量％に相当するだけの、これらの添加剤は、とりわけ、例えばW、Ｒｅ等の金属であり、あるいはＬｉ、Ｎａ、Ｋタイプのアルカリ金属である。

【００２４】

次に示す化合物又は化合物の混合物、すなわちCeF_3、ヘキサウラニルホスフェートＨＵＰ、MgF_2、CaF_2、SiO_x、ＬｉＦ、Na_3AlF_6又はこれらの混合物を基にした、あるいはLi_3N、$LiTaO_3$、$LiAlF_4$、Li_3PO_4、$LiPO_2$、ＬｉＮ、$LiNbO_3$、MgF_2ＰＯＬｉ又はLi_2WO_4を基にした電子絶縁性材料の層を選ぶことも可能であり、後者の一連の材料はリチウムイオンLi^+の可逆的注入による装置の動作によりよく適している。装置が詳しく言うとリチウムイオンの注入により動作しようとプロトンの注入により動作しようと、実際問題としては、電子絶縁性の層を、これらの層の電位を制御することによって、イオンを注入する基本の能力を封じることにより電子絶縁性になる材料をそれらが含むように選ぶことも可能であり、例えばそれは酸化タングステンを基にした材料でよい。

【００２５】

系がLi^+イオンの注入により動作しようとH^+イオンの注入により動作しようと、Ａ層を形成するため上に列記された材料は、また電子絶縁性材料を構成するために上に列記された材料も、更に少なくとも部分的に窒化し及び／又はリン化することができる。これらの層をスパッタリングにより堆積させる場合には、これは例えば、それぞれ一定量のN_2及びPH_3の存在下での、あるいはそれぞれ窒素及びリンを少なくとも１原子含有する任意の分子の存在下での、反応性スパッタリングを必要としよう。

【００２６】

少なくともＡ層を含む、本発明の多層電解質は、別のイオン伝導性材料の少なくとも一つの層を有利に含むこともできる。これは、プロトンの可逆的注入の場合には水性液体層でよく、例えば、硫酸又はリン酸が加えられた水の如きものでよく、あるいはリチウムイオンの可逆的注入の場合には無水の液体層でよく、例えば、リチウム塩を含有しているプロピレンカーボネートの如きものでよい。それはまた、ゲル又はポリマーの層でもよく、とりわけ、ポリオキシエチレン／リン酸、ＰＯＥ／H_3PO_4の、固溶体タイプ（この場合、ポリマーは電子絶縁体をも形成する）の、あるいは２種類のグラフトしたトリアルコキシシランと少なくとも一つの尿素基を有する可塑剤とを含む三つの前駆物質の共重合により得られたポリマーを基にした、プロトン伝導性ポリマーの層でもよい。リチウムイオンを伝導することができるポリマーとして、ポリアクリル酸の部分的中和により得られたイオノマー、又は枝分かれしたポリエチレンイミン及びリチウム塩を基にしたポリマーを選ぶことが可能である。そのような高分子製品の性質と合成についてより詳しいことについては、先に言及した特許明細書を都合よく参照することができる。

【００２７】

本発明によれば、先に明らかにしたようにいくつもの電解質の多層を重ねることを考えること、とりわけ分割（ｓｐｌｉｔ）構成を考えることが有利なことがあり、こうして系において表面の短絡が生じる危険を減らすことが可能である。例えば、本発明の系は（$NiO_xH_y \cdot nH_2O/WO_3 \cdot nH_2O)_p$又は（$Ta_2O_5 \cdot nH_2O/WO_3 \cdot nH_2O)_p$タイプ（これらの式のｐ≧２）の「全固体」分割電解質の多層を含むことができる。

【００２８】

次に、装置の電気化学的活性層の性質を説明する。先に述べたように、これらの層は好ま

しくは、エレクトロクロミック特性を示すように、そして数が、陰極のエレクトロクロミック材料の層と対電極として働く陽極のエレクトロクロミック材料の層の二つになるように選ばれる。

【００２９】

陰極エレクトロクロミック材料の層を形成するためには、酸化タングステンWO_3、酸化モリブデンMoO_3、酸化バナジウムV_2O_5、酸化ニオブNb_2O_5、酸化チタンTiO_2、「サーメット」材料（金属及びセラミック材料を組み合わせたもの、とりわけセラミックマトリックス中に金属粒子がある形態のもの、例えばWO_3／Au又はWO_3／Ag等）、酸化タングステンと酸化レニウムの混合物WO_3／ReO_3、及びリンタングステン酸を含む群からの材料又は材料の混合物を選ぶことが可能である。これらの材料は、プロトン及びリチウムイオンの可逆的注入の場合に特に適している。遷移金属又は希土類のメタロフタロシアニン又はメタロジベンゾフタロシアニンを基にした材料を選ぶことも可能である。

【００３０】

装置がプロトンの可逆的注入により動作する場合には、これらの同じ材料を、任意的に水和した形でもって、使用することが可能である。

【００３１】

陽極エレクトロクロミック材料の層を形成するためには、式$M_xA_yU_z$を満足する材料を選ぶことが可能であり、この式のMは遷移金属であり、Aは可逆的注入に使用されるイオン、例えばアルカリ金属又はプロトンであり、そしてUは酸素、硫黄又はセレンSeといったようなカルコゲニドである。

【００３２】

それは、殊にプロトンイオンH^+の注入の場合には、$LiNiO_x$、IrO_xH_y、$IrO_xH_yN_z$、NiO_x、NiO_xH_z、$NiO_xH_yN_z$、RhO_x、CoO_x、CrO_x及びMnO_xを含む群に属する化合物又は化合物の混合物でよい。特に金属がイットリウム又はランタンである場合には、希土類水素化物、ランタニド水素化物又は遷移金属水素化物M_xH_yを選ぶことも可能である。リチウムイオンLi^+の可逆的注入の場合は、$LiNiO_x$、$LiMn_2O_4$、IrO_x、Li_xIrO_y、NiO_x、CeO_x、TiO_x、CeO_x・TiO_x、RhO_x、CoO_x、CrO_x、MnO_x、VO_x、Li_xCoO_y、$LiCrO_y$、Li_xVO_y、ReO_x、RhO_x、PtO_x、FeO_x、OsO_x、CuO_x及びPrO_x、そしてリチウムを含む形態にあるこれらの全ての物質を含む群に属する化合物又は化合物の混合物を選ぶのが好ましい。プロトン又はリチウムイオンを注入する場合には、ヘキサシアノメタレート、とりわけ式$M〔M'(CN)_6〕$のもの、を基にした材料を選ぶことも可能であり、この式のMとM'は遷移金属及び／又は希土類の一群に属する。より詳しく言うと、次に掲げるM／M'の「組」が使用される。それらの「組」とは、Fe／Fe（プルシアンブルーの名前でも知られる化合物）、Fe／Ru、Cu／Ru、Fe／Cr、Fe／Os、Cu／Os、Cr／Fe、Fe／Rnであり、あるいはCe／Fe、Pr／Fe、Nd／Fe、Sm／Fe、Eu／Fe、Gd／Fe、Tb／Fe、Dy／Fe、Ho／Fe、Er／Fe、Tm／Fe、Yb／Fe及びLu／Feである。

【００３３】

これらの材料が陰極エレクトロクロミック材料であれあるいは陽極エレクトロクロミック材料であれ、それらは更に、少なくとも部分的に窒化してもよい。陰極エレクトロクロミック材料としては、例えばWO_xN_yを挙げることができる。

【００３４】

装置の導電性層の性質に関しては、二つの可能性のある態様があり、ドープされた金属酸化物、例えばフッ素をドープされた酸化スズF：SnO_2又はスズをドープされた酸化インジウムITOといったものを基にした材料を使用することが可能である。金属又は金属合金の層、例えば金Au、銀Ag又はアルミニウムAlを基にした層を使用することも可能である。金属層は、その核形成を促進するために、Ni／Cr合金タイプのより薄い金

属層の上に付着させてもよい。最もよくある場合には、装置は二つの導電性層を有する。それらは、両方とも金属層であっても両方ともドープされた酸化物を基にしてもよく、あるいは一方が金属を基にしそして他方がドープされた酸化物を基にしてもよい。選択は、特に電気化学装置の意図された用途により行うことができる。いくつかの導電性層を重ねることも可能である。更に、特にいわゆる「全固体」の系に場合には、最後の導電性層（層を次々に付着させる基材から一番遠いもの）はＡｕ／WO_3 又はＮｉＣｒ／Ａｕ／WO_3 タイプの積重体から製作してもよく、このWO_3 タイプの固い酸化物から作られた最後の層はその積重体のうちの残りのものを、取り付け、保護用のワニスの塗布、別の基材との集成等の前に少なくとも一時的に保護する。

【００３５】

従って、これらの層は、殊に装置が透過で動作するのを意図する場合には、透明であることが必要なことがあり、そしてこの場合には、酸化物を基にした薄い層又は薄い金属層を使用することが好ましい。しかし、装置を反射で動作するようにすることもあり、そしてこの場合には、導電性層の一つを透明であるように、とりわけ酸化物を基にしたものであるように選び、他の層は反射性であるように、このときは好ましくは金属から作られるように、且つ装置を部分的に又は完全に不透明にするのに十分な厚さを持つように選ぶことが賢明であろう。

【００３６】

有利には、本発明の好ましい態様によれば、多層電解質はそれを構成する全ての層が固体材料の層であるように選ばれる。有利には、装置の全ての層は、はっきり言って固体材料を基にする。本発明の状況において、「固体材料」は固体の機械的一体性を有する任意の材料、特に任意の本質的に無機又は有機の材料あるいは任意の混成材料、すなわち一部分は無機質であり一部分は有機質であるもの、例えば有機－無機前駆物質からゾルーゲル成長により得ることができる材料等、を意味するものと理解される。この場合、系の構成は「全固体」の構成と呼ばれ、そしてそれは製造が容易である点で明らかな利点を有する。これは、系が例えば、固体の機械的一体性のないポリマー形態の電解質を含む場合には、実際のところこれが、おのおのが導電性の第一の層で被覆しそして次に電気化学的に活性な第二の層で被覆した支持基材からなる二つの「半完成品（ｈａｌｆ－ｃｅｌｌ）」を製造し、これらの二つの半完成品をその後それらの間に電解質を挿入して組み立てることを必要とするからである。「全固体」の構成にあっては、系の全ての層を単一の支持基材上に順々に付着させることができるので、製造が簡単になる。二つの支持基材を用いる必要がもはやないので、装置はより軽くもなる。

【００３７】

本発明によれば、電気化学装置の層の全部又は一部を、スパッタリング、任意的に磁場によって支援されるスパッタリング及び反応性スパッタリング、を含むタイプの真空技術を使って、あるいは蒸着、任意的に反応性の蒸着により、あるいは前駆物質の分解を伴う技術、例えば熱分解技術又はゾルーゲル技術のようなものにより、堆積（成長）させることができる。上述の「全固体」の構成について言えば、例えば、基材上に全ての層をスパッタリングによって堆積させることが可能であり、この基材は雰囲気を適切に制御しそして適当なターゲットを入れた真空室を順々に進んでゆく。

【００３８】

本発明はまた、説明した電気化学装置の全ての応用にも関し、特にそれらのうちの四つは次のとおりである。

【００３９】

第一の応用はエレクトロクロミックグレージングに関する。この場合、有利には、グレージング（ｇｌａｚｉｎｇ）が様々な光の透過率で動作しようとするもので場合、装置の１又は複数の基材は透明であり、ガラス又はプラスチック製であるようにされる。グレージングに鏡の機能を与えること、そしてそれをいろいろな光の反射率で動作するようにすることが所望される場合、いくつかの解決策が可能であり、すなわち基材のうちの一つを不透明で且つ反射性であるように選ぶ（例えば金属プレート）か、あるいは装置を不透明で

且つ反射性の構成要素と組み合わせるか、あるいは装置の導電性層の一つを金属質であり且つ反射するのに十分厚くなるように選ぶ。

【００４０】

とりわけ、一つ又は二つの透明基材を備えた装置を用いて、グレージングをいろいろな光透過率で動作するようにする場合には、それを多重グレージングとして、殊にもう一つの透明基材を持つ二重グレージングとして、及び／又は積層グレージングとして、取り付けてもよい。

【００４１】

第二の応用は、エネルギー貯蔵エレメント、もっと詳しく言えば電池に関し、それは例えば、電子及び／又はデータ処理手段を伴う任意の設備で、また自主的であろうとなかろうと、それらにとって本質的であるエネルギー貯蔵装置を必要とする設備で、使用することができる。

【００４２】

第三の応用はガスセンサーに関する。

【００４３】

第四の応用は、本発明によるいくつかのエレクトロクロミック系を、例えば電気的に個別に制御されるエレクトロクロミックグレージング「チェッカー盤（ｃｈｅｑｕｅｒｂｏａｒｄ）」の形で、並置する表示装置に関する。例えば、スクリーン、情報パネル又は広告パネルを形成することが可能である。

【００４４】

第一の応用、すなわちエレクトロクロミックグレージングのそれに戻ると、これは建物用のグレージングとして、例えば積層グレージングや、二重グレージングもしくはパリエトダイナミック（ｐａｒｉｅｔｏｄｙｎａｍｉｃ）グレージングタイプの多重グレージングとして、自動車用もしくは産業あるいは公共輸送車両用の窓材料や、航空機用の窓材料や、列車用窓材料や、バックミラーもしくはその他の鏡類として、あるいはカメラの対物レンズのような光学要素として、あるいはコンピュータもしくはテレビ等の機器の表示スクリーンの前面もしくはその近くに配置されるフロントフェースもしくはエレメントとして、有利に使用することができる。

【００４５】

本発明の好ましい態様は、次に掲げるタイプのものでよい。

【００４６】

【化１】

・ガラス／（１又は複数の）導電性層／NiO_xH_y又は

IrO_xH_y／〔Ta_2O_5・nH_2O／WO_3・nH_2O／POE・H_3PO_4〕／WO_3／ガラス

多層電解質

【００４７】

ガラス基材はほかのタイプの基材、とりわけプラスチックを基にしたものと取り替えることが可能である。

【００４８】

【化２】

・基材／導電性層／WO_3／

〔$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$又は$Sb_2O_5 \cdot nH_2O$／$WO_3 \cdot nH_2O$／$Sb_2O_5 \cdot nH_2O$又は$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$〕

（１又は複数の）導電性層

／NiO_xH_y又はH_xIrO_y又は$NiIr_zO_xH_y$又は$IrSn_zO_xH_y$

【００４９】

先のものと同等の積重体であるが、但し三層の電解質の多層に代えて連続的な電解質の多層

【００５０】

【化３】

・$(NiO_xH_y \cdot nH_2O／WO_3 \cdot nH_2O)_n$

（式中のｎ≧１）

【００５１】

を用いたもの。

【００５２】

例えば、繰り返しを有するタイプの電解質の多層、とりわけ分割のもの、が例示される。

【００５３】

電池として使用される本発明の装置は、建設産業又は車両産業で使用してもよく、あるいはコンピュータ又はテレビタイプの機器の一部を形成してもよい。

【００５４】

実際問題として、本発明による電気化学装置の電池としての応用には非常に多くの様々な且つ特に有利なものがあろう。と言うのは、非常にコンパクトな「全固体」系を使用する場合には殊に、それは固体の、平たい、不汚染性の（鉛あるいはカドミウムあるいは液体の酸を含有しない）、そして再充電できる電池を作ることが可能であるからである。特別に薄い電池が要求される場合には、機能性層を保護する１又は複数の基材が例えばポリエチレンテレフタレートＰＥＴ等の薄い軟質プラスチック製の基材であることができる本発明の「全固体」系を使用することが可能である。例えば、模式的に、

【００５５】

・プラスチック基材（ＰＥＴ）／金属層／電気化学的活性層／多層電解質／電気化学的活性層／金属層／保護材料

【００５６】

のタイプの系の構造を適用することが可能である。

【００５７】

そのような構造を用いれば、そのような電池を車両において、例えばコイルの形態であるいは重ねた層の形態でもって、利用することができる。それらはまたスマートカードで使用することもでき、この場合それらはカードの電子エレメントに能動機能を与えるようにする（それらはカードの厚さにカプセル封じすることができる）。

【００５８】

これらの新しい電池のこのほかの用途として、余すところなくというわけではないが、自蔵電力式のラベル、「インテリジェント」包装材、薄型の時計、あらゆる自蔵電力式電子装置、生物学的移植片、エネルギー貯蔵用に光電池タイプの太陽電池と組み合わされた電池、そして全ての家庭用電気器具類を挙げることもできる。

【００５９】

なおも電池用途の範囲内で、電池により供給される電圧の値を上昇させることが所望され

る場合は、それらのうちの少なくとも二つを直列にし、第一の系の最後の導電性層を、導電性でもありイオンバリヤーでもある層としての、第一の導電性層、とりわけＡｇ、Ａｕ及び／又はＮｉＣｒ合金タイプの金属層（又は多層）と併合する構成にすることが可能である、ということに言及することができる。もちろん、同じ原理に基づいて、ｎ個の系（ここではｎ≧２）の直列の構成を提供してもよい。

【００６０】

例えば、

【００６１】

【化４】

・基材／F:SnO_2／〔WO_3／Ta_2O_5・nH_2O又は

Sb_2O_5・nH_2O／WO_3・nH_2O／IrO_x／NiCr〕$_n$／基材

【００６２】

のタイプの積重体にすることが可能である。（ここでは、またこの明細書を通して、Ｆ：SnO_2タイプの導電性層はＩＴＯタイプのそのほかのドープされた金属酸化物の層と、あるいはＡｇ、Ａｕ、ＮｉＣｒタイプの金属層と取り替えることができることを理解すべきである。）

【００６３】

本発明の更に詳しいことと有利な特徴は、添付の図面を参照して下記の説明から明らかになろう。これらの図面において、

図１は本発明によるエレクトロクロミックグレージングの第一の態様を示す図であり、

図２は本発明によるエレクトロクロミックグレージングの第二の態様を示す図であり、

図３は図２によるグレージングの二重グレージング構成を示す図であり、

図４は図１によるグレージングの半完成品（半電池）のボルタモグラム（ｖｏｌｔａｍｏｇｒａｍ）であり、

図５は図２によるグレージングの切り換え動作中における電流密度曲線である。

【００６４】

これらの図は全て、極めて模式的なものであり、種々の構成要素をより容易に理解するように、それらの間の比率に考慮を払っていない。

【００６５】

【実施例】

これらの非限定の例は、プロトンH^+の可逆的注入を示しそして厚さ４ｍｍの透明なソーダ－石灰－シリカガラスの基材を使用する任意のエレクトロクロミックグレージングに関係している。これらの基材を被覆している金属を基礎材料とした全ての層は、対応する金属のターゲットを使用して不活性雰囲気（Ａｒ）中での磁場に支援されたスパッタリングにより得られる。酸化物を基礎材料とした全ての層は、この技術により、金属ターゲットを使用して、しかしながら酸素を含有し、そして水和された形で得られる酸化物の場合には任意的に水素及び／又は水蒸気も含有する反応性の雰囲気中で得られる。フッ素化された酸化物、例えばＦ：SnO_2の如きものを基にした全ての層は、酸素とフッ素含有ガスとを含有している反応性雰囲気中でのスパッタリングにより、固相での熱分解により、あるいは有機金属タイプの前駆物質を使用する化学気相成長により、知られているやり方でもって、堆積させる。ポリマー層は、流延により得られる。本発明はこれらのタイプの成長（堆積）技術に限定されないこと、またこのほかのいずれの技術も有利に利用できることは、言うまでもない。例えば、酸化物を基にした層は熱分解又はゾル－ゲルにより堆積させてもよい。

【００６６】

これらの例において、グレージングのための電源の詳細は示されない。ここでは、電力は図１と図２で参照符号１０で示された電圧源を使って供給される。それは電流源を使って

供給することもできよう。電力を供給する種々の方法、電流導線の構成、あるいは種々の制御系のもっと詳しいことについては、ヨーロッパ特許第０４０８４２７号、同第０４７５８４７号、同第０５６８４５７号、同第０５８４００３号及び同第０６８３４１９号各明細書を都合よく参照することができる。

【００６７】

例１は電解質がポリマーを含有しているエレクトロクロミックグレージングに関連しており、そのあとの例は「全固体」エレクトロクロミックグレージングに関連している。

【００６８】

〔例１〕

例１は、図１に示したグレージングに対応している。それは、第一の基材１と、順次それに続く下記のもの、

・厚さが３００ｎｍのＦ：SnO_2 の第一の導電性層２、

・厚さが１８５ｎｍの水和した酸化ニッケル$NiO_x H_y$ 製の陽極エレクトロクロミック材料の第一の層３（それは水和した酸化イリジウムの層と取り替えることができよう）、

・厚さ１００ｎｍの水和した酸化タンタル$Ta_2 O_5 \cdot H_x$ の第一の層４ａと、厚さ２００ｎｍの水和した酸化タングステン$WO_3 \cdot H_x$ の第二の層４ｂと、そして厚さ１００μｍのポリオキシエチレン／リン酸ＰＯＥ／$H_3 PO_4$ 固溶体の第三の層４ｃとに分割された電解質４、

・厚さが３５０ｎｍの酸化タングステンを基礎材料とした陰極エレクトロクロミック材料の第二の層５、

・厚さ３００ｎｍのＦ：SnO_2 の第二の層６、

及びその次の第二のガラス基材７からなる。

【００６９】

二つの導電性層２、６の正反対の端部に配置されそして電圧源１０に電気的につながれた、ストリップの形をした電流導線１１、１２も示されている。

【００７０】

本発明によれば、これはそれゆえ、プロトン伝導性にするため水和されていてその注入状態がそれをプロトン伝導性でもあり電子絶縁性でもある二つの層４ａ、４ｃの間に配置することにより封じられた陰極エレクトロクロミック材料から製作された層４ｂを含む、三層電解質の例である。こうして、層４ｂはこの系の二つの導電性層２、６から電気的に絶縁されるので、その酸化度は一定に維持される。

【００７１】

ＰＯＥ／$H_3 PO_4$ ポリマー層４ｃのみを含む電解質と比べて、本発明の三層電解質は、系の「活性」エレクトロクロミック材料の一体性を、より詳しく言えば対電極と呼ばれる陽極エレクトロクロミック材料の層３の一体性と耐久性を、保持することを可能にする。

【００７２】

この向上した耐久性を測るため、以下に述べる試験を行った。例１による「半完成品」を作った、すなわち下記の積重体を作った。

【００７３】

【化５】

ガラス(1)／$F:SnO_2$(2)／NiO_xH_y(3)／$Ta_2O_5 \cdot H_x$(4a)／$WO_3 \cdot H_x$(4b)

【００７４】

並行して、比較のために、下記の積重体を作った。

【００７５】

【化６】

ガラス(1)／F:SnO_2(2)／NiO_xH_y(3)

【００７６】
次に、これらの二つの半電池を、H_3PO_4を０．２５Ｍの濃度で含有している水溶液中で、参照として飽和カロメル電極を用いて、－１．４Ｖから＋０Ｖまでのサイクルにかけた。

【００７７】
図４のボルタモグラムは例１による半完成品（半電池）の電気的挙動に相当しており、それはこの半完成品が正しく動作することを示している。下記の表は、注入された電荷の量Q_{inj}と半完成品により排出された電荷の量Q_{ej}をmC/cm^2でもって、サイクル数の関数として対照している。

【００７８】
【表１】

サイクル数	Q_{ej}	Q_{inj}
2	9.0	-8.9
10	9.7	-9.6
12	9.6	-9.5
20	9.5	-9.4

【００７９】
これは、行ったサイクルの数がどうであれ、サイクル当たりに注入されたあるいは排出された電荷の量は実質的に一定であることをはっきりと示しており、そしてそれは一つの酸化状態からもう一つへの切り換えにおいて陽極エレクトロクロミック材料の再現性が良好なことを証明している。こうして、この材料は非常に酸性の媒体中においてその一体性を保持し、$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$／$WO_3 \cdot nH_2O$電解質「部分」がそれを効果的に保護することを示している。

【００８０】
更に、半電池を飽和カロメル電極に関し－０．４Ｖの電位にさらすと、半完成品は脱色した状態にとどまる。これは、例えば酸化タングステンのようなエレクトロクロミック材料が濃い青色になる電位の値である。それゆえ、それが透明なままであるとすると、$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$層がそれを申し分なく電気的に絶縁しており、それを脱色した状態に封じていることを意味している。

【００８１】
他方で、比較のために製作した半電池を０．２５ＭのH_3PO_4水溶液中に浸漬すると、半電池は水和したWO_3及びTa_2O_5層を失って、酸化ニッケルを基にした陽極エレクトロクロミック材料はほとんど即座に溶解することが分かり、従って完全に機能性を失う。

【００８２】
〔例２〕
この例は、図示していないグレージングに対応する。それは、系の下記の全部の層を順次堆積させた単一のガラス基材からなる。

【００８３】
・厚さが３００ｎｍのＦ：SnO_2の導電性層。

・厚さが３８０ｎｍの酸化タングステン製の陰極エレクトロクロミック材料層。
・厚さ１８ｎｍの水和酸化タンタル層$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$と厚さ２００ｎｍの水和酸化タングステン層$WO_3 \cdot nH_2O$とに分割された二層電解質（これには第三の層がないが、第一層と同様の$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$を基にしたものを設けることもできよう）。
・厚さ４５ｎｍの水和酸化イリジウムH_xIrO_yを基礎材料とする陽極エレクトロクロミック材料層（それは水和酸化ニッケルと取り替えてもよい）。
・厚さ２００ｎｍのＩＴＯの導電性層。
【００８４】
このグレージングは、系の着色を誘起するためには－１．４Ｖの電位を印加することで、またその脱色を引き起こすためには０Ｖを印加することで動作する。図５は、そのような着色／脱色サイクルにかけられたグレージングの挙動を示しており、曲線C_1はｍＡ／ｃｍ^{2}での電流密度の変化を秒で表した時間の関数として示している。曲線C_2は、光源D_{65}を使って％で表した光の透過率T_Lの変化をやはり秒で表した時間の関数として示している。
【００８５】
このグレージングは完全に申し分なく動作する。
【００８６】
〔例３〕
この例は、図２に示したグレージンに対応する。それは、ガラス基材１と、その上に順次堆積（成長）させた下記の層からなる。
【００８７】
・厚さ３００ｎｍのＩＴＯ又はＦ：SnO_2の導電性層２。
・酸化タングステンWO_3製の陰極エレクトロクロミック材料層３。
・先の例における同じ層と同一の厚さの水和酸化タンタルの層４ａと水和酸化タングステンの層４ｂ、そして更に層４ａと同様の水和酸化タンタルの厚さ１８ｎｍの層４ｄから構成された、三層電解質４。
・厚さがおよそ２００ｎｍの酸化ニッケルNiO_x製又は厚さがおよそ５０ｎｍの酸化イリジウムIrO_x製の陽極エレクトロクロミック材料層５。これらの酸化物は随意に水和される。
・厚さ１０ｎｍの銀の導電性層６。
・下にある銀層を殊に酸化から保護するのを目的とする一組の層８。好ましくは、これは、例えば誘電材料の、とりわけ酸化スズといったような酸化物を基にした材料の、厚さが２０～５０ｎｍの層を上に載せた、厚さ１～３ｎｍのＮｉＣｒの薄層である。（ＮｉＣｒ層は、酸素の存在下でのスパッタリングによりSnO_2層を堆積させる際に銀層を酸化から保護する。従ってそれは、最終のグレージングにおいては、部分的に又は完全に酸化されている。）銀層６と電気化学的活性層５との間に任意にもう一つのＮｉＣｒ層を挟み込んでもよい。
【００８８】
〔例４〕
ここまでの例は、酸化物から作られようとあるいは金属で作られようとこの場合には非常に薄いので本質的に透明である導電性層を使って、透過において動作したが、図２におけるのと同じ構造を備えたこの例は、鏡の機能を示すエレクトロクロミックグレージングに関する。
【００８９】
層の積重体は、二つの特徴を別として例３におけるのと同じであって、すなわちここでは、水和酸化タンタルの層４ｃを省き（従ってこの層は事実上任意のものである）、そして導電性の銀層６の厚さを３０ｎｍより大きい厚さに、例えばおよそ５０ｎｍに、増加させる（それは同じ厚さのアルミニウム層と取り替えてもよい）。
【００９０】
この場合には、第一の導電性層２が透明であって、第二の導電性金属層６により鏡の反射

効果が生じるので、観察者は基材１を通してグレージングをながめ、そしてその色の変化を知る。

【００９１】

この「全固体」エレクトロクロミックグレージングを、図３に非常に模式的に示したように二重グレージングとして取り付けた。図示されていない層２～８の積重体を支持している基材１を、ガスを満たした空隙１５を介して、層の積重体がこのガスを満たした空隙に面するように、第二のガラス基材９に結合させる。湿分含有量の変動にさらされることによる多層積重体のいかなる脆化も回避するために、ガスを満たした空隙内の相対湿度を厳密に制御するための手段を設けることが適当である。ここでは、相対湿度を調節する目的で、粒子を充填した金属インサート１３を用意し、それにポリスルフィド及び／又はブチルゴム製の周縁シール１４をかぶせる。

【００９２】

これらの例のいずれか一つによる任意のエレクトロクロミックグレージング集成体を、とりわけ絶縁多重グレージングとして及び／又は積層グレージングとして、考えることができる。例えばヨーロッパ特許第０５７５２０７号明細書を参照することができる。

【００９３】

この一連の例から下記の結論を引き出すことができる。

【００９４】

例１の事例である、電解質を例えばH_3 ＰＯ$_4$ の如き強酸を溶解させたポリマーの形態で維持することが要望される場合には、本発明は、この電解質を「抑止された」エレクトロクロミック材料と水和酸化物の層とで「捕捉」することによって、陽極エレクトロクロミック材料から作られた対電極が劣化するのを防止する問題を非常に効果的に解決する。

【００９５】

他方で、そのほかの例の事例である、全固体系に切り換えることが好ましい場合には、「抑止された」エレクトロクロミック材料が通常のポリマー電解質に完全に取って代わることができる。それを電子源のうちの少なくとも一つから電子的に絶縁することにより、利点が、すなわち上述の利点つまり対電極の保持と、同一基材上に次々に堆積（成長）させることで製造するという利点とが、組み合わされる。図３に示したように二重グレージングとして取り付けられると、全固体グレージングは特に有利であって、層は保護され、そして基材が２枚のエレクトロクロミックグレージングを使用する二重グレージングと比較して重量と全体の大きさとの点でむだの省かれることは明らかである。

【００９６】

本発明は、本発明に特有の層４ｂが一般にはエレクトロクロミック特性のために既に使用されているタイプの材料、例えば酸化タングステンのようなもの、から製作される限りにおいて、実施するのが簡単であり、たとえ堆積（成長）条件を、殊に所望される任意の水和度を得るため、正確に調節することが必要であるとしても、その製造は本発明以前に既に十分制御されていた、ということを強調することも重要である。何ものにもまして、本発明は事実上、驚くべきことに、大抵は既に知られているエレクトロクロミック材料に別の機能を付与したのである。

【００９７】

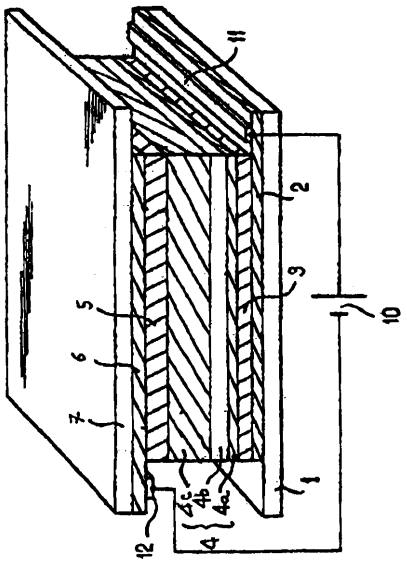
最後に、エレクトロクロミックグレージングが透過において動作（例１～３）しようとあるいは反射において動作（例４）しようと、それに所定の光学的な外観を与えるためにそれが使用する層の特性を調節することが有利なことがある。例えば、所定の光透過率の範囲内で切り替わり、そして程度に差はあれ反射性でありあるいは所定の測色値を示す外観を有するグレージングを得るため、金属を基にしあるいは酸化物を基にした層の屈折率及び／又は厚さを変えることが可能である。

【００９８】

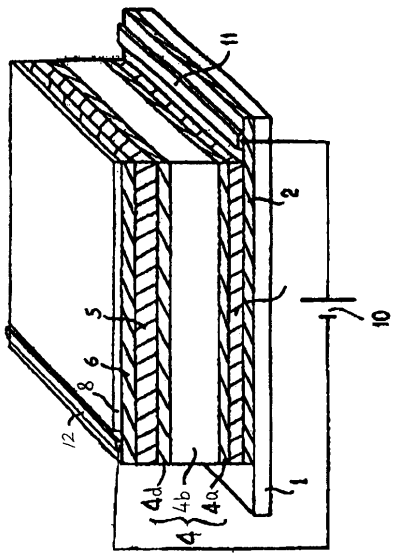
グレージングの光学的特性を、例えば基材と導電性層との間に挿入してもよく、例えばガラス基材の他方の面に付着させることで、エレクトロクロミック系の「外部」にあってもよい追加の層を用いて、調節してもよい。

【図面の簡単な説明】
【図１】本発明によるエレクトロクロミックグレージングの第一の態様を示す図である。
【図２】本発明によるエレクトロクロミックグレージングの第二の態様を示す図である。
【図３】図２によるグレージングの二重グレージング構成を示す図である。
【図４】図１によるグレージングの半完成品（半電池）のボルタモグラムである。
【図５】図２によるグレージングの切り換え動作中における電流密度曲線である。
【符号の説明】
１…基材
２…導電性層
３…陽極エレクトロクロミック材料層
４…電解質
５…陰極エレクトロクロミック材料層
６…導電性層
７…基材
９…ガラス基材
１０…電圧源
１３…金属インサート
１４…周縁シール

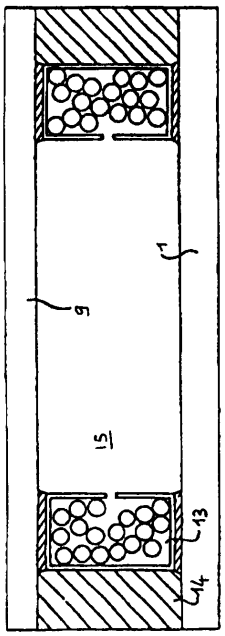
【図１】



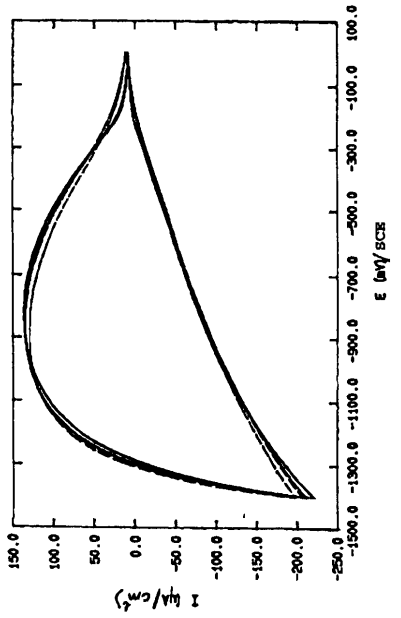
【図２】



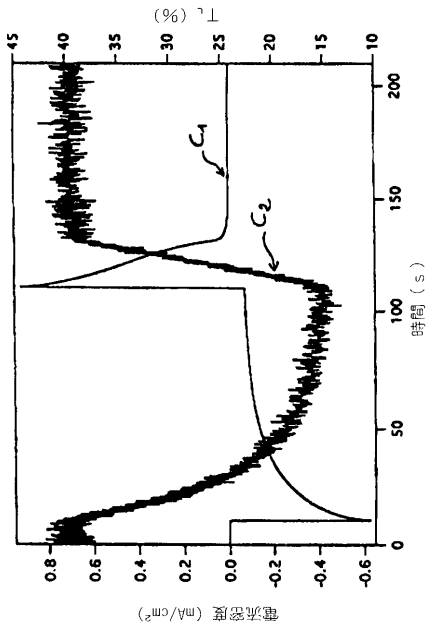
【図３】


1
9
15
13
14

【図４】


150.0
100.0
50.0
0.0
-50.0
-100.0
-150.0
-200.0
-250.0
I μA/cm²
-1500.0
-1300.0
-1100.0
-900.0
-700.0
-500.0
-300.0
-100.0
100.0
E (mV/SCE

【図５】


T_L (%)
45
40
35
30
25
20
15
10
C1
C2
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
電流密度 (mA/cm²)
0
50
100
150
200
時間 (s)

フロントページの続き

審査官　右田　昌士

(56)参考文献　特開昭５７－１３９７２１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１９８４４１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－２０２５２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６２２６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０７６１７３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１２５９２４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０６１８２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０４９５１０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０８９６５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G02F　1/15 -　1/163
H01M　10/36 -　10/40
G01N　27/26