



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1993648 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200580026375.4

(22) 申请日 2005.07.20

(30) 优先权数据

0451786 2004.08.04 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.02.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2005/050596 2005.07.20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/021707 FR 2006.03.02

(73) 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 E·瓦伦丁 S·杜布雷纳特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 刘春元 张志醒

(51) Int. Cl.

G02F 1/153(2006.01)

(56) 对比文件

US 5657150 A, 1997.08.12, 全文.

US 5770331 A, 1998.06.23, 全文.

US 5724175 A, 1998.03.03, 全文.

US 2004053125 A1, 2004.03.18, 全文.

US 6337758 B1, 2002.01.08, 全文.

审查员 刘亚利

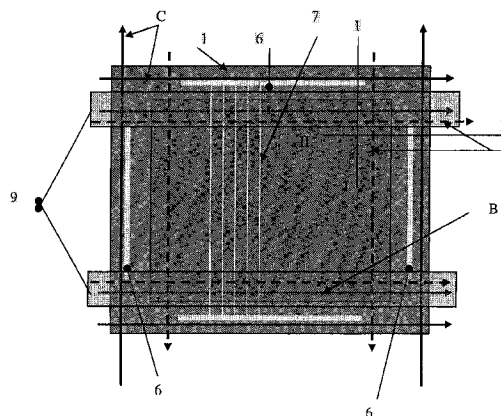
权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

包括至少一个局部边缘区的电化学系统

(57) 摘要

本发明涉及一种电化学装置,它包括设置有用以确定沉积区功能层多层的至少一基板(S1)并按顺序包括:第一导电层(1)(最靠近该基板),第一化学活性的层(2),电解质层(3),第二化学活性的层(4),第二导电层(5)。本发明的特征在于,除第一化学活性层(2)之外,该功能多层的电气活性和/或电化学活性功能性至少是在位置沿该沉积区的至少一条边上的第一局部边缘区(A)上是被去活性的。



1. 一种处理电化学装置的方法,所述装置具有至少一个基板(S1),其设置有一功能多层,所述功能多层至少依次包括:

第一导电层(1);第一电化学活性层(2),能够可逆地嵌入离子;电解质层(3);第二电化学活性层(4),能够可逆地嵌入所述离子;以及第二导电层(5),

其特征在于:

除了所述导电层中之一和所述电化学活性层中之一以外,所述功能多层中至少一层的电气活性和/或电化学活性功能性在第一局部边缘区(A)内被加以抑制;以及

在所述功能多层的整个厚度上,在靠近所述第一局部边缘区(A)的第二完全边缘区(B)内所述功能多层的所有功能层的电气活性和/或电化学活性功能性被加以抑制,所述第二完全边缘区(B)暴露至少所述基板的一个表面部分。

2. 如权利要求1的方法,其特征在于,

所述第一导电层(1)的功能性被局部地加以抑制,以便在所述多层的全部周边划定无层的第三完全边缘区(C),所述第三完全边缘区暴露所述基板的至少一个表面部分。

3. 如权利要求1和2之一所述的方法,其特征在于,

所述第一导电层(1)的功能性按照以下方式加以局部抑制:在所述第一局部边缘区(A)和/或所述第二完全边缘区(B)的周边上设置所述第三完全边缘区(C)。

4. 如权利要求1和2之一所述的方法,其特征在于,

用热处理或用激光辐照或用机械磨损使其厚度减小来局部抑制所述多层中至少一层的所述功能性。

5. 如权利要求1和2之一所述的方法,其特征在于,

一旦所述基板已经设置了所述多层的全部功能层,就对所述基板进行处理。

6. 如权利要求1和2之一所述的方法,其特征在于,

借助于沉积在所述多层中至少一层的表面部分的绝缘带(9),使作为距所述基板最远的层的最后导电层被局部地电隔离,所述表面部分位于所述第一局部边缘区(A)和/或所述第二完全边缘区(B)之上。

7. 如权利要求1和2之一所述的方法,其特征在于,

所述离子是 H^+ 和 Li^+ 的阳离子,或 OH^- 的阴离子

8. 如权利要求1和2之一所述的方法,其特征在于,

所述第一电化学活性层(2)是采用阳极或相应地阴极电致变色材料制成。

9. 如权利要求1和2之一所述的方法,其特征在于,

所述导电层中之一和所述电化学活性层中之一是作为最靠近所述基板的层的第一导电层(1)以及作为与所述第一导电层相结合的层的第一电化学活性层(2)。

10. 一种按照权利要求1至9之一的方法处理过的电致变色型的电化学装置,包括至少一个设有确定沉积区的功能多层的基板(S1),并且依次包括:

第一导电层(1);

第一电化学活性层(2),能够可逆地嵌入离子;

电解质层(3);

第二电化学活性层(4),能够可逆地嵌入所述离子;以及

第二导电层(5),

其特征在于，

除了所述第一电化学活性层 (2) 之外，所述功能多层的电气活性和 / 或电化学活性功能性在位于沿所述沉积区的至少一边的至少第一局部边缘区 (A) 内是去活性的。

11. 如权利要求 10 所述的装置，其特征在于，

除了所述第一电化学活性层 (2) 之外，所述功能多层在所述沉积区的周边上和相应地沿所述沉积区的每边上是去活性的。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的装置，其特征在于，

所述功能多层至少在其部分周边上沿所述沉积区的至少一个边的至少第二完全边缘区 (B) 内是去活性的。

13. 如权利要求 10 至 11 之一所述的装置，其特征在于，

所述去活性的第一局部边缘区 (A) 靠近所述第二完全边缘区 (B)，所述第二完全边缘区 (B) 位于所述第一局部边缘区 (A) 的外侧。

14. 如权利要求 10 至 11 之一的装置，其特征在于，

所述第一导电层 (1) 在其周边上与位置靠近所述基板 (S1) 的边的第三完全边缘区 (C) 内是去活性的。

15. 如权利要求 10 至 11 之一所述的装置，其特征在于，

所述电化学装置包括用于至第一导电层 (1) 的电连接的第一和第二电流引线 (6)。

16. 如权利要求 15 所述的装置，其特征在于，

所述第一和第二电流引线 (6) 分别位于沿所述基板 (S1) 的两个邻边上。

17. 如权利要求 15 所述的装置，其特征在于，

所述第一和第二电流引线 (6) 经导线 / 条网格 (7) 电连接，所述导线 / 条网格 (7) 还电连接至所述第二导电层 (5)，所述第二导电层 (5) 是距所述基板最远的层。

18. 如权利要求 17 所述的装置，其特征在于，

所述导线 / 条网格 (7) 包括多个设于一片聚合物表面上的基本上为金属的线。

19. 如权利要求 17 所述的装置，其特征在于，

所述导线 / 条基本相互平行地布置，所述导线 / 条的至少一个端部伸到所述基板区之外，所述基板在其相对边的至少一个边上被所述第二导电层所覆盖。

20. 如权利要求 19 中所述的装置，其特征在于，

位于所述第一局部边缘区 (A) 和 / 或所述第二完全边缘区 (B) 的所述导线 / 条的端部与所述第一导电层 (1) 的活性区域电隔离。

21. 如权利要求 15 所述的装置，其特征在于，

所述第一和第二电流引线 (6) 中至少之一是垫片形式，或者是一条或多条导线形式，或者是导电材料制作的分立引线形式。

22. 如权利要求 15 所述的装置，其特征在于，

所述第一和第二电流引线 (6) 中至少之一是用被布置在所述基板的表面部分和所述第一导电层之间的导线瓷釉制成的。

23. 如权利要求 15 所述的装置，其特征在于，

所述第一和第二电流引线 (6) 在所述表面上具有多个沟槽，这些沟槽与所述电流引线主轴横向地布置以确定沟道。

24. 如权利要求 10 至 11 之一所述的装置,其特征在于,
所述电化学活性多层覆盖所述基板的沉积区,所述沉积区是多边形、长方形、菱形、梯形、正方形、圆形、半圆形、椭圆形或任意平行四边形。

25. 如权利要求 15 所述的装置,其特征在于,
所述装置是一种电致变色系统,一种基于紫精衍生物的系统、一种液晶系统、一种光阀系统或光电系统。

26. 如权利要求 15 所述的装置,其特征在于,
所述装置是一种“全固态”电致变色玻璃门窗。

27. 如权利要求 26 所述的装置,其特征在于,
所述电致变色玻璃门窗包括至少一个块着色的玻璃窗格和 / 或至少一个曲面玻璃窗格和 / 或钢化玻璃窗格。

28. 如权利要求 26 所述的装置,其特征在于,
它还包括至少下面的涂层之一:红外反射涂层、疏水涂层、亲水涂层、具有抗尘土性能的光催化涂层、抗反射涂层、电磁屏蔽涂层。

29. 如权利要求 10 至 11 之一所述的装置,其特征在于,
所述基板是刚性的、半刚性的或柔性的。

30. 如权利要求 10 至 11 之一所述的装置,其特征在于,
所述离子是 H^+ 和 Li^+ 的阳离子、或 OH^- 的阴离子。

31. 如权利要求 10 至 11 之一所述的装置,其特征在于,
所述第一电化学活性层 (2) 是用阳极或相应地阴极电致变色材料制成。

32. 如权利要求 10 至 11 之一所述的装置,其特征在于,
所述第二电化学活性层 (4) 是用阴极的或相应地阳极的电致变色材料制成。

33. 如权利要求 10 至 11 之一所述的装置,其特征在于,
所述第一导电层 (1) 是最靠近所述基板的层。

34. 如权利要求 17 所述的装置,其特征在于,
所述导线 / 条是波状的。

35. 如权利要求 18 所述的装置,其特征在于,
所述一片聚合物是热塑型的。

36. 如权利要求 19 所述的装置,其特征在于,
所述导线 / 条以基本上与第二导电层的长度或宽度相平行的取向相互平行地布置。

37. 如权利要求 19 所述的装置,其特征在于,
所述基板在其相对边的至少一个边上被所述第二导电层覆盖至少 0.5mm。

38. 如权利要求 20 所述的装置,其特征在于,
通过插入一个或多个绝缘材料带 (9),位于所述第一局部边缘区 (A) 和 / 或所述第二完全边缘区 (B) 的所述线 / 条的端部与第一导电层 (1) 的活性区域电隔离,所述绝缘材料带 (9) 被置于所述第二导电层 (5) 和所述线 / 条的所述端部之间。

39. 如权利要求 21 所述的装置,其特征在于,
所述垫片是金属条。

40. 如权利要求 15 所述的装置,其特征在于,

所述装置是“全固态”型的。

41. 如权利要求 15 所述的装置,其特征在于,

所述装置具有叠层结构。

42. 如权利要求 10 至 41 之一所述的装置的应用,

所述应用为将所述装置用作:建筑物窗户;汽车窗户;商业或铁路、航海或航空大型运输工具的窗户;驾驶镜;和其它反射镜。

43. 如权利要求 1 至 9 之一所述方法的应用,

所述应用是将所述方法应用于降低/消除所述功能多层处于工作状态时所述功能多层周边的短路,以提高所述功能多层的记忆效应。

包括至少一个局部边缘区的电化学系统

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学装置领域,尤其是电致变色装置领域,这种装置包括至少一层能够可逆并同时地嵌入离子和电子的电化学活性的层。这些电致变色装置专用于制造其光和 / 或能量透射或光和 / 或能量反射可以用电流加以调节的玻璃。

背景技术

[0002] 举一个电致变色系统的具体例子,按已公知的方式,这些系统应包括至少一层能够可逆并同时地嵌入阳离子和电子的材料,该层材料的氧化态对应于其嵌入和排斥状态,而具有不同的颜色,通常其状态之一是透明的。

[0003] 许多电致变色系统是按如下“五层”模式构造的:TC1/EC1/EL/EC2/TC2,其中 TC1 和 TC2 是导电材料,EC1 和 EC2 是能够可逆并同时地嵌入阳离子和电子的电致变色材料,EL 是一种既为电子绝缘体又为离子导体的电解质材料。所述的导电体与外电源相连并可通过在两个导电体之间加上合适的电位差改变该系统的颜色。在该电位差的影响之下,离子穿过电解质物质从一种电致变色材料排出并嵌入到另一种电致变色材料。电子从一种电致变色材料析出并经由导电体和外部电路进入另一种电致变色材料以使电荷均衡从而确保该材料的电中性。该电致变色系统通常是被支撑在称为基板的支撑体上,该基板可以是透明的也可以不是透明的,在性质上为有机或无机材料。在某些情况下,可以使用两个基板:可以让每一个基板成为该电致变色系统的一部分而将整个系统通过将两个基板结合到一起而成,或者也可以让一个基板拥有整个电致变色系统而另一基板设计成用于保护其系统。

[0004] 当希望让该电致变色系统工作在透射状态时,其导电材料通常是透明氧化物,它的导电性通过掺杂如材料 Sn:In₂O₃, Sb:In₂O₃, Al:ZnO 或 F:SnO₂ 而得到增强。锡掺杂的氧化铟 (Sn:In₂O₃ 或 ITO) 因具有高的导电率特性以及低的光吸收而常被选用。当希望让该系统工作在反射状态时,其导电材料之一可以是金属型的。

[0005] 使用最多和研究最透的一种电致变色材料是氧化钨,依据其嵌入状态,它从蓝色变换至透明状态。这是一种阴极着色的电致变色材料,也就是说,其着色状态对应于嵌入 (或还原) 态,而其脱色状态对应于排出 (或氧化) 态。在构造一种五层电致变色系统期间,通常的做法是将其同一种阳极着色电致变色材料,如氧化镍或氧化铈相结合,它们的着色机制是互补的。因此可提高该系统的光对比度。曾经有人建议使用一种在其处于氧化状态时光学中性的材料,如氧化铈。上面提到的所有材料都是无机型的,但也可以将有机材料,诸如导电性聚合物 (聚苯胺等) 或普鲁士蓝,同无机电致变色材料组合,或者甚至只用有机电致变色材料。阳离子通常是小的单价离子,诸如 H⁺ 和 Li⁺, 但也可以用 Ag⁺ 或 K⁺ 离子。

[0006] 电解质材料的功能是允许离子从一种电致变色材料至另一种电致变色材料的可逆流动,同时阻止电子流动。人们通常期待的电解质是那些在离子流动期间有着高的离子导通率而在离子通过时钝化的材料。它们的天然特性适合于用于电致变色转换的离子种类。该电解质可以为聚合物或凝胶形式,例如质子导通聚合物或锂离子导通聚合物。该电解质也可以是一种矿物质层,特别是基于氧化钽的矿物质层。

[0007] 材料的选择由它们的光学特性决定,同时也要考虑系统的成本、材料的来源难易、可加工性以及耐久性。“耐久的”和“耐久性”一词用在此处是指在它们的整个使用期间系统保持光的特性。

[0008] 当制造电致变色系统的全部元件是无机性质时,它们被称为“全固态”系统,如在专利 EP-0867752 中所描述的那种。当部分材料是无机性的而另一部分材料是有机性的,该系统被称为混合系统,如在欧洲专利 EP-0 253 713 和 EP-0 670 346 中所描述的那种,其电解质是质子导电聚合物,或者像专利 EP-0 382 623, EP-0 518 754 或 EP-0 532 408 中所描述的那种,其电解质是锂离子导电聚合物。

[0009] 可以在该电解质和至少一种电致变色材料之间嵌入一种附加材料,以便改进该系统界面的性质和 / 或改善其耐久性。这种被添加的材料不一定必须满足一种电解质通常所述的全部条件(例如具有低的电阻或是一种电致变色材料),初始电解质的存在确保该多层或由此而产生的多材料系统将有利于离子的流动,同时又阻止电子的流动。专利 EP-0 867752 提供了这样一种实例,该专利涉及一种全固态电致变色系统,在该系统内氧化钨层被嵌入氧化铌(电致变色材料)和氧化钽(电解质)之间。在 K. S. Ahn 等人 (Appl. Phys. Lett, 81 (2002), 3930) 阐述的混合系统中也可以使用同样的办法。其电致变色材料是氢氧化镍和氧化钨,而电解质是一种质子导通固态聚合物。在每种电致变色材料和其电解质聚合物之间嵌入附加的氧化钽层,因为直接接触会使电致变色材料恶化。

[0010] 这种多层式因此而产生的多材料系统也被引申而称为电解质,它不参与离子的嵌入和排出机制。

[0011] 例如在欧洲专利 EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 207 和 EP-0628 849 中对这种系统进行了说明。依据它们所使用的电解质种类可以将这些系统分成两大类:

[0012] ● 该电解质或者是聚合物,例如质子导电聚合物,或凝胶形式或锂离子导电聚合物形式,前者如欧洲专利 EP-0 253 713 和 EP-0 670 346 中所描述的那种,后者如专利 EP-0 382 623, EP-0 518 754 和 EP-0 532 408 中所介绍的那种;

[0013] ● 或者是一种矿物层,尤其是基于氧化钽和 / 或氧化钨的矿物层,这是一种离子导体但又是一种电子绝缘体,因此该系统被称为“全固态”电致变色系统。

[0014] 本发明更具体地涉及到对全固态系统类别之内的电致变色系统的改进,但也讨论混合系统或甚至全部成分为有机材料的系统。

[0015] 不论采取什么样的配置,这种类型的电化学系统的一个制约因素在于要给它对预料的应用以足够的“记忆效应”。该术语应理解为一旦电源中断该系统维持给定状态的能力。在电致变色玻璃门窗的情况下,该状态通常是着色状态。没有电源时,它会趋于逆转至其脱色状态。显然,目标是让这种记忆效应尽可能长地延续,以使用户能借助于该系统本身的电源供应实际对系统的状态加以满意的控制。事实上,该目标例如就是让电致变色玻璃门窗能在没有电压的情况下保持其着色状态数个小时(10 至 20 小时)。

[0016] 事实上,这种目标是难以达到的,因为该系统必须面对从一导电层至另一层的漏电流,尤其在该系统周边的漏电流,这种漏电流试图将系统返回至平衡状态,即返回至脱色状态。

[0017] 第一种解决方案是承认这些漏电流的存在,但当系统处于其着色状态时按给定周期重新给系统供电以补偿所述的漏电流。

[0018] 第二种解决方案在于遮掩两个导电层之一,即是说在沉积这些层时它们在周边要相互错开因而消除/降低在它们相应的周边从一层至另一层的漏电流。该方案是有效的,但它使制造该系统的工艺复杂化-尤其是两层导电层之一必须用掩模将其沉积在基板上。

[0019] 第三种解决方案在专利申请 FR-2 811 778 和 FR 2 821 937 中做了介绍,这种方案对这些层的机械和/或激光切割以便在多层之内限定各个导电和绝缘区。

[0020] 虽然这些技术就改善记忆效应而言已经提供了解决方案,但仍然不足以完全满足汽车制造商在他们的招标细则中所表述的要求。在这些切割和该玻璃门窗的整个组装连接系统内仍存在有短路。

发明内容

[0021] 因此本发明的目的就是通过提议一种特殊新颖的处理上述的电化学装置的方法来弥补这些缺陷以便改善它们的性能,尤其是限制/消除短路和漏电流的风险,并且最终增大它们的“记忆效应”,同时简化实施该方法的方式。

[0022] 本发明的一个课题首先是处理电化学装置的方法,这种电化学装置其有至少一基板,该基板是一种功能性多层,它包括至少一个能够可逆并同时地嵌入离子和电子的电化学活性层,该电化学活性层被布置于两个导电层之间。特别地,本发明涉及一种电致变色型的电化学装置,具有一功能性多层,按顺序包括至少:

[0023] 第一导电层;第一电化学活性层,该层能够可逆地嵌入诸如像 H^+ 和 Li^+ 的阳离子或像 OH^- 的阴离子的离子,用阳极(或相应地阴极)的电致变色材料专门制作;电解质层;电化学活性的第二层,该层能够可逆嵌入所述的离子,用阴极(或相应地阳极)的电致变色材料专门制作;以及第二导电层。

[0024] 本发明的方法的特征在于:除了一个导电层和一个电化学活性层之外,尤其是除了第一导电层(最靠近基板的层)和第一电化学活性层(同所述的第一导电层相结合)之外,至少一个功能层的电气活性和/或电化学活性功能性在第一局部边缘区(A)内被局部抑制,而所有功能层的电气活性和/或电化学活性功能性在该多层的整个厚度范围,在第二靠近第一局部边缘区(A)的总边缘区(B)内被局部抑制,所述的第二、总边缘区(B)至少暴露所述的基板的一个表面部分。

[0025] 在本发明的其他优选实施方案中,也可采用如下一种或多种配置:

[0026] - 该第一导电层的功能性被局部地抑制,以规定沿所述多层的所有周边的第三没有层的总边缘区,所述的第三总边缘区暴露出至少一个该基板的表面部分;

[0027] - 该第一导电层的功能性用以下一种方式被局部地加以抑制,使得该第三总边缘区位于该第一局部边缘区和/或第二总边缘区的周边上;

[0028] - 该多层的至少一个层的功能性通过热处理或通过激光辐照或通过机械磨损在它的(它们的)厚度范围内使之退化而被局部加以抑制;

[0029] - 一旦该基板已经设置了该多层的全部功能层则对其进行处理;和

[0030] - 最后导电层的电功能性(距基板最远的一层)采用绝缘带加以局部隔离,该绝缘带沉积在所述的多层的至少一个表面上,而所述的表面大约位于该第一局部边缘区和/或该第二总边缘区之上。

[0031] 本发明的另一个课题是应用上面描述的处理方法达到降低/消除工作时功能性

多层内的周边短路以改善该多层的记忆效应。

[0032] 本发明还有的一个课题是利用根据上述特征之一方法进行处理电致变色型的电化学装置,包括至少一个装有功能性多层用以规定沉积区的基板,并按顺序包括:

[0033] - 第一导电层(最靠近基板的一层);

[0034] - 电化学活性的第一层,它能够可逆嵌入诸如像 H^+ 和 Li^+ 的阳离子,或像 OH^- 的阴离子的离子,采用阳极的(或相应地阴极的)电致变色材料特别制作;

[0035] - 电解质层;

[0036] - 电化学活性的第二层,它能够可逆嵌入所述的离子,采用阴极的(或相应地阳极的)电致变色材料特别制作;和

[0037] - 第二导电层,

[0038] 所述的装置其特征在于,除了电化学活性的第一层之外,该功能多层的电气活性和/或电化学活性功能性在沿所述的沉积区的至少一个边的至少第一局部边缘区域内是去活性的。

[0039] 在本发明的其他优选实施方案中,也可以选择性地是如下配置的一种和/或多种:

[0040] - 除了电化学活性的第一层之外,在所述的沉积区的周边上且分别沿该沉积区的每一边,该功能多层是去活性的;

[0041] - 在位于沿至少一条所述的沉积区的边上的至少第二总边缘区域内,在其周边的至少一部分上该功能多层是去活性的;

[0042] - 该去活性的第一局部边缘区靠近该第二总边缘区,该第二、总边缘区位于该第一局部边缘区之外;

[0043] - 在位于该基板边缘附近的第三总边缘区域内在它的周边上该第一导电层是去活性的;

[0044] - 该电化学装置包括第一和第二电流引线,用于至第一导电层的电连接;

[0045] - 该第一和第二电流引线分别位于沿该基板的两个邻接的边。

[0046] - 该第一或第二电流引线经一导线/条网格电连接,或可形成为波纹状,所述网格也同第二导电层(距基板最远的一层)电连接;

[0047] - 该导电网格包括位于一片聚合物(尤其是热塑性聚合物)表面上的多条基本上为金属的线;

[0048] - 该线/条基本上相互平行,最好是基本上与第二导电层的长或宽平行取向,至少该线/条的端部之一延伸至该基板之外,该基板在它的相对的至少一个边上被该第二导电层所覆盖,尤其是至少 0.5mm;

[0049] - 横卧在第一局部边缘区和/或第二总边缘区的这些线/条的端部特别通过插入一个或多个绝缘材料带使之不与该第一导电层的活性区电接触,该带插在第二导电层和该线/条的端部之间。

[0050] - 至少一条引线是垫片形式,特别是金属条,或一条或多条导线形式或用导体材料制作的分立引线形式;

[0051] - 至少一条线是用导电瓷釉(enamel)制作的,所述导电瓷釉被置于该基板的一个表面部分与第一导电层之间;

- [0052] - 电流引线在其表面上有着多个沟槽,它大致位于与所述电流引线主轴垂直的横向上以限定其沟道;
- [0053] - 该电活性多层覆盖该基板的沉积区,该区是一多边形,长方形,菱形,梯形,正方形,圆形,半圆形,椭圆形或任意平行四边形;
- [0054] - 它是一种电致变色系统,尤其是“全固态”型的电致变色系统,一种基于紫精衍生物的系统(viologene systeme),一种液晶系统,一种光阀系统或光电系统;
- [0055] - 它是一种“全固态”电致变色玻璃门窗,特别是带叠层结构的;
- [0056] - 该电致变色玻璃门窗包括至少一个块着色的玻璃窗格和/或至少一凸起的玻璃窗格和/或钢化的玻璃窗格;
- [0057] - 它还包括至少如下涂层之一:红外反射涂层、亲水涂层、疏水涂层、具有抗尘土性质的光催化剂涂层、抗反射涂层、电磁屏蔽涂层;以及
- [0058] - 该基板是刚性的,半刚性的或柔性的。

附图说明

- [0059] 从以下参照附图所做的说明将对本发明的进一步细节和优点有更好的了解,这些附图是:
- [0060] - 图 1 是依据本发明的电致变色系统的顶视图;
- [0061] - 图 2 是图 II-I 位置上的剖面图;
- [0062] - 图 3 是图 III-II 位置上的剖面图。

具体实施方式

- [0063] 在附图中采用了比实际大小放大或缩小的比例加以显示以便于更容易理解该图。
- [0064] 图 2 和图 3 所展示的实例涉及到按本发明的电致变色系统 1,它可以集成至一汽车顶篷。从乘客空间里面向外按顺序它包括两个玻璃窗格 S1, S2,采用洁净的(也可以是着色的)石英-钠-氧化钙玻璃制作,其厚度分别为例如 2.1mm 和 2.1mm。
- [0065] 其玻璃窗格 S1 和 S2 大小相同,有着一般长方形的形状。
- [0066] 其图 2 和图 3 中所示的玻璃 S1 采用全固态电致变色类型的薄膜多层涂膜。
- [0067] 用厚度为 0.8mm 的聚氨基甲酸酯的热塑片 (Pu)8 将玻璃 S1 层叠至玻璃 S2(也可以用乙烯树脂醋酸盐 (EVA) 或聚乙烯丁缩醛 (PVB) 片代替)。
- [0068] 这种“全固态”电致变色薄膜多层包括一活性多层,位于也称为电流集电层的两种导电材料 1 和 5 之间。用于和该基板 S1 接触的集电层 1 构成该功能多层的第二导电层(最靠近基板的一层),而集电层 5 构成该功能多层的第三导电层(距该基板最远的层)。
- [0069] 集电层 1 和 5 以及活性多层可以具基本相同的尺寸和形状,或基本上不同的尺寸和形状,因此显然该集电层 1 和 5 的路径将是按照其配置适配的。而且,基板的尺寸,尤其是 S1,可以是基本上大于集电层 1,5 和该活性系统的尺寸。
- [0070] 该集电层 1 和 5 是金属型的或是由 ITO , $\text{F}:\text{SnO}_2$, $\text{Al}:\text{ZnO}$ 或多层 TCO /金属/ TCO 型制成的 TCO 型(透明导电氧化物),这种金属是特别从银,金,铂和铜中选出来的。
- [0071] 它也可以是 NiCr /金属/ NiCr 型的多层,该金属也是特别从银,金,铂和铜中挑选出来的。

[0072] 根据配置的不同也可以将它们取消,在这种情形下,电流引线直接和该活性多层接触。

[0073] 该玻璃门窗包括电流引线 6,该引线 6 允许通过电源使该活性系统工作。这些电流引线属于那些用于受热窗户的类型(即基于隔片、线等)。

[0074] 生产集电层 1 的优选方法是在该基板 S1 的内面上沉积 50nm SiOC 的第一层,顶上用 400nm 的 F:SnO₂ 第二层覆盖(两层最好是在切割之前依次用 CVD 方法沉积在浮法玻璃上)。

[0075] 生产集电层 1 的第二种方法是在该基板 S 1 上沉积包含大约 20nm 厚的基于 SiO₂ 第一层的双层,该第一层可以是也可以不是掺杂的(尤以用铝或硼掺杂),顶部用大约 100-600nm 的 ITO 第二层覆盖(两层最好在真空环境中连续沉积,借助于磁场和在存在氧且加热的环境中的反应的溅射进行)。

[0076] 还有一种生产集电层 1 的途径是在该基板上沉积大约 100-600nm ITO 单层(该层最好在真空下沉积,借助于磁场和在存在氧且在需要时加热环境中的反应的溅射进行)。

[0077] 集电层 5 亦为 100-500nm 的 ITO 层,借助于磁场在活性多层上进行溅射,需要时可加热。

[0078] 图 2 和图 3 所示的活性多层结构如下:

[0079] -40 至 100nm 厚的阳极电致变色材料层,用氧化铌的水合物,也可以用其他金属的合金制作,该电致变色材料层构成了在电化学方面具有活性的第一层,能够允许可逆且同时地嵌入离子和电子(作为一种变型,未在图中示出,该阳极材料层是以 40 至 300nm 厚的水合氧化镍层为基础);

[0080] —— 100nm 厚的水合氧化钽或水合氧化硅或水合氧化锆,或这些氧化物混合物的层 3;

[0081] 或者,在层 2 和层 3 之间插入一层厚 100nm 的氧化钨(在图 2 和图 3 中未示出该氧化钨层);

[0082] 以厚度 200 至 500nm,最好是 300 至 400nm,尤以 370nm 的水合氧化钨为基础的阴极电致变色材料层 4,该电致变色材料层构成在电化学方面具有活性的第二层,它能够可逆且同时地嵌入离子和电子。

[0083] 在图 1,2 和 3 中示出的玻璃门窗也装有(未在图中示出)和面 2 和面 3 接触的第一周边密封,该第一密封设计用于对外部化学腐蚀形成阻挡。

[0084] 第二周边密封和 S1 的边, S2 的边以及其外面(朝外的一面)相接触,以形成阻挡、提供将该系统固定在车辆上的手段、提供其内部及外部的密封、满足美学功能并提供加固的手段。

[0085] 因而借助于用机械方法或热学方法,尤其是通过用激光辐照,可作为替代方案的是脉冲激光辐照将它们加以沉积而产生的沟槽使该活性多层在它的全部或部分周边具有边缘(以抑制该功能性多层的至少一个电活性层和/或电化学活性层的功能性),从而限制其周边的漏电。

[0086] 因此,除至少在其周边的一部分上,在沿该功能性多层被沉积的区域内的至少一条的至少第一边缘区域内的该第一电化学活性层之外(它沉积在该第一导电层上-最靠近基板的层),该活性多层是被去活性的。该第一边缘区 A 叫做“局部区”,这是出于对该多层

的某些层面（在整个厚度上）尚未被破坏的考虑，在此种情形下是第一导电层 1 和第一电化学活性层 2。

[0087] 因此，至少有一个层面的功能性由于沿封闭线上在它的（它们的）厚度上被加以边缘化而被局部抑制，致使有可能在所述的封闭线和该多层的边 / 底面之间（考虑到所有的层或大多数层具有类似的尺寸和 / 或一层准确地重叠在另一层之上）划界该多层的非活性区。事实上，该第一导电层通常在尺寸上稍大于其它各层以便它到第二层的电连接容易些，从而使之在该多层的伸出表面上布置必要的连接元件（通常叫做电流引线 6）成为可能。

[0088] 因而这种局部边缘 A 使获得沟槽成为可能，这种沟槽将如上面说明的那样抑制其电流并保留该装置的周边为功能上非活性的。

[0089] 该多层的第一边最好在沿封闭线被局部地边缘化，该封闭线，按较小的比例，有一种同该多层的边（或受到该边缘化的第一层的边，如果其下面的层面其尺寸稍许不同，尤以上面提到的第一层）相类似或相同的轮廓。因而产生出一种“跟随”该装置周边并且容易加以遮蔽的非活性边界。

[0090] 该局部边缘 A 是用任何机械方法（特别是切割方法）完成的，或者采用激光辐照更为优越。实现方法之一是在处理期间让该装置不动而将机械装置 / 激光发射器固定在运动设备上；另一种实现的方法是同上面方法正好相反。

[0091] 可以用其他的方法，通过磨损达到边缘化。因此，可以利用喷射加压液体或气体（氮气，空气）的设备，或喷射磨损粒子（玻璃珠或碳硅砂、珠，固态 CO₂ 珠等）的手段达到其目的。

[0092] 可以用激光束完成这种边缘化的操作；选择着色状态对增大在采用的波长处该多层对激光的吸收也许是有益的。

[0093] 这种活性功能多层具有至少其功能性已经被去活性的第二边缘区 B。该第二边缘区 B 叫做完全边缘区，表现为该多层的所有层的功能性，包括第一导电层 1 的功能性（最靠近基板的一层）将被抑制。

[0094] 因此，通过在整个厚度上和沿它们的周边的退化处理，特别是采用合适的机械处理或用合适的激光辐照使该多层的所有层的功能性按类似于该第一边缘区 A 的方式被加以抑制。

[0095] 该第二完全边缘区 B 的位置缩进并朝向与该局部或挑选的第一边缘相关的外侧。

[0096] 在本发明范围之内，并从附图明显可见，该局部边缘区 A 的定界从中心开始并向该多层的周边边缘向外移动，在这种非限定的实例中，四个第一区，第一个基本上与该多层的一个边相平行，然后从这些第一区的背后进一步往外则可见完全边缘区 B（在图中的号码为 2）。

[0097] 该完全边缘区 B 基本上与两个局部边缘区 A 相平行，根据第一种实施方案，这两个局部边缘区 A 总是同该完全边缘区 B 相分隔。

[0098] 根据第二种实施方案，这两个局部边缘区 A 在一些分立点上触及该完全边缘区 B，但是不存在完全边缘区 B 覆盖局部边缘区 A 的情况，也不存在与该多层的向内的表面接触的情况。

[0099] 在所示的例子中，有两个完全边缘区 B，它们分别沿着该活性多层的两个平行的相

对边定位。当然,依据所预期的配置,可以将基板设计成包括沿邻边(或不沿邻边)的两个以上的完全边缘区 B,或者甚至采用仅有单个完全边缘区 B 的配置。

[0100] 如从图 1,2 或 3 明显可见,该基板 S1 包括一个第三边缘区 C。该第三边缘区 C 叫作完全边缘区。但它与第二完全边缘区 B 不同之处在于:被抑制的不是该活性多层的整个厚度范围,而只是该第一导电层 1(最靠近该基板的一层)的功能性以便在该第三完全边缘区 C 暴露该基板的至少一个表面。

[0101] 因此,通过合适的机械处理或合适的激光辐照用类似于第一局部边缘区 A 和 / 或第二完全边缘区 B 的方式完成其抑制。

[0102] 该第三完全边缘区 C 从准备用作沉积该多层并最靠近该基板的边 / 底面的区往后进行定位。从图 1 可见,该第三完全边缘区 C 位于特地相对其上部 and 下部导电层的电流导线避开的位置。

[0103] 已经发现在优选方式中采用的激光辐照导致确实的定位切除。激光的精密和有效极具优越性 - 因而它足以调节其操作参数。

[0104] 如从图可见那样,该活性多层包括第二导电层 5(距基板最远的一层),它构成其上部电极并与导电线 / 条网格 7 相联系。如前面所见,该上部导电层 5 通过具有同该活性多层相同的尺寸并在相同的沉积(溅射)线上加以沉积。它通常由掺杂的 ITO 氧化物或 Al 掺杂的 ZnO 型的多层组成,或者是可能同一层或多层保护层相结合的银类金属层,这些也可能是导电的(Ni, Cr, NiCr 等),并具有一层或多层保护层和 / 或起光学作用,用介质材料(氧化物,氮化物,氟化物)制成的多层。

[0105] 利用这种类型的附加的导电网格 7,将电流引线从被上部导电层覆盖的表面转移出去,使它们不与这层电连接而是同这些线 / 条接触,这样配置以保护该导电层后面的表面。在它的优选实施方案中,导电网格 7 包括多条金属线,它们位于热塑形聚合物片 8 的表面。这种在其表面嵌线的片被固定在该上部导电层上以确保它们的物理接触和电连接。该热塑片也可用以将该第一玻璃类型的基板叠层至另一玻璃类型。该线 / 条相互平行铺设(它们也可以是直线的或波状的),最好是基本上与该上部导电层的长度或宽度取向相平行(作为一种变异,该导线或导条也可以是交叉)。这些线的端部超出该基板区(特别是不少于 0.5mm,例如 3 至 10mm),而该基板区在它的至少一个边被该上部导电层所覆盖。它们可以用铜,钨,石墨涂层的钨或镍 - 铁型的铁基合金制作。

[0106] 合理的是要防止这些线的端部接触与已经做成完全边缘区 B 和 / 或局部边缘区 A 相邻近的区(以避免任何与该活性多层的底面短路的风险)。为此目的,通过插入一个或多个绝缘材料带 9,可以将这些线的端部同这些区域电绝缘,例如采用胶带型的聚合物基(或粘接性的)绝缘带。

[0107] 本专利申请现在对各种类型电流引线 6 及其在系统中的配置加以说明。关于上部电极,根据一种实施方案,上面提到的导电网格的线 / 条的端部可用柔性条的形式连接至两个电流条,这种柔性条是一种绝缘的聚合物其一面涂有导电涂层。这种引线有时叫做 FPC(软印刷电路)或 FLC(平板叠层电缆)并已经被用于各种电气 / 电子系统之中。它的柔性,这可以采纳的各种替代配置以及其电流引线在它的一个面为绝缘的特点使它在本发明中的应用有着很大的吸引力。

[0108] 根据另一种实施方案,这些线的端部与下部导电层的两个去活性区电接触,而这

两个去活性区同用作上部电极的电流引线电连接。这些可以方便地用作导电“线夹”，用以抓住在上面提到的区域内的基板。这是一种用下部电极确保上部电极的电连接的创新方案。

[0109] 关于下部电极的电流引线，该下部电极可以沿未被该活性多层覆盖的活性区域内的两个相对的边实现电连接。这些引线可以是上面提到的线夹。

[0110] 也可以用上面提到的柔性条的形式将用于下部和上部电极的电流引线相连接。因此，可以有两种基本相同的条，每种具有用柔性和电绝缘的其形状近似于 L 的聚合物做成（当然，也可以有许多其他的可以设想到的配置，这取决于该基板的几何形状以及所提供的层面）。在该 L 的一侧的一个面上有导电涂层。在 L 的另一侧与上面相对的一个面上有导电涂层。这种电流引线的总体系统还包括塑料支撑体上的这两个 L。在它们结合之后，在两条电极之一在一个面上它们提供两个导电条，在另一电极情况下在它们的相对面上提供两个导电条。这是一种紧凑而易于应用的系统。在接近每个 L 的两个边之间的连接处有一电接头，与这些引线的导电涂层电连接。

[0111] 用一个完整的框架取代这两个 L 还可以将该系统做得更为紧凑。在这种情况下，采用的是大致为长方形形状的绝缘聚合物条，在该条上沿其相对的两边的一个面上有导电涂层，在沿它的另外两个相对的边的另外一面也有导电涂层。因此，最好是只有一个外部电连接而不是两个。该框架可以是一片或多片，而在安装时将多片合在一起。

[0112] 用于下部和 / 或上部电极的这些电流引线也可以是常规的垫片，例如可以采用或可镀锡的铜型金属带的形式。

[0113] 用于该下部和 / 或上部电极的电流引线还可以是导线的形式（或几组导线）。这些线可以用铜，钨或带石墨涂层的钨制作，并且可以是同用于形成上面提到的导电网格的线相类似。它们的直径可以从 10 至 600 μm 。因为这种型式的线足以令人满意地提供电极，该线是经过相当周密考虑的 - 当装配该装置时可以没有必要将它们加以掩蔽。

[0114] 该电流引线的配置具有很高的适应性。上面已经比较详尽地对基本上为长方形的活性系统做了说明，但它们可以有许多不同的几何形状，特别是随从它们的基板的几何形状的那些形状，即圆形，正方形，半圆形，椭圆形，任意多边形，菱形，梯形，正方或任意平行四边形等。在这些不同的配置中，对每一要通电的电极而言，该电流引线不再必须是面对电流引线的“对”。例如，它们可以是正好沿该导电层的电流引线（或至少是沿其周边的恰当部分的最小行程）。这一点在该电流引线是单根导线时是容易办到的。它们甚至可以是分立的电流引线，尤其是在该装置较小的情况下。

[0115] 根据本发明的该装置可以使用一片或多片块着色玻璃基板。有益地是例如该装置是叠层玻璃门窗，该块着色玻璃用来面向房间或舱内的窗格，而向外的玻璃则是明净的。该块着色玻璃允许对该玻璃门窗的光透射程度进行调节。当被置入内部时，可限制通过吸收的加热。该玻璃窗格或多个窗格也可以是曲面的 - 这在作为电致变色汽车顶篷的应用中尤其是这种情况。假如该基板是用玻璃制作的，在形状上它们可以是平的或弯曲的，也可以用化学的或热学的钢化处理使它们强化，或仅加以硬化。它们的厚度在 1mm 至 15mm 之间可变，取决于最终用户的预期和要求。该基板可以局部用不透明材料喷涂，特别是在它们的周边，主要是出于美学的原因。该基板也可以具备固有的功能性（来自至少一层太阳光控制，抗反射，低发射性，疏水的，亲水的或其它类型的层构成的多层），并且在这种情形下其电致

变色玻璃门窗结合了由每一单元层提供的功能以满足用户的要求。

[0116] 此处采用的聚合物插入体是要达到用层压工序将两个基板结合在一起的目的,这在汽车工业和建筑领域被广泛采用,从而得到安全性产品:防弹或防溅射安全性,用于运输领域,和防盗安全性(防破碎玻璃),用于建筑行业。该层压操作对于将功能性多层同化学或机械冲击加以隔离是有益的。其内层最好选用乙烯/树脂醋酸盐(EVA)基的或其共聚物,并且也可以是聚亚安酯(PU),聚乙烯丁缩醛(PVB),或可以被加热弯曲的(环氧树脂或PU)或UV弯曲的(环氧树脂或聚丙烯树胶)单组分或多组分树脂。该压层插入体基本上是透明的,但为了满足用户的要求也可以是完全或部分着色的。

[0117] 该多层同外界的隔离是借助于沿该基板的底面,甚至部分地在该基板内部,加入密封系统而完成的。

[0118] 该叠层插入体也可以包括另外的功能,诸如防阳光功能,例如它是用包括ITO/金属/ITO的多层的塑料膜或由有机多层制成的薄膜提供的防阳光功能。

[0119] 这些活性系统层最好通过采用真空的溅射技术沉积,可以辅以磁场、热蒸发或电子束蒸发、用激光切除、CVD(化学气相沉积)等,作为替代也可用等离子体增强或微波增强的CVD等技术进行沉积。

[0120] 事实上,此处使用真空沉积技术最具优越性,尤其是使用溅射方法,因为这样允许很精细地控制该活性多层的组成层的特性(沉积速度,密度,结构等)。

[0121] 为了展示包括有本发明所有特性的电致变色系统在记忆效应方面的提高(记忆效应的改善用光透射率 T_L 增加的百分比表示),将根据本发明的样品所进行的测试结果列于下面。

[0122] 根据本发明的方式,在电化学电池的基础上包括四个未加优化的局部边缘化部分,其 T_L 的提高约为7-10%/h。

[0123] 在这种包括4个局部边缘化部分的同一电池内, T_L 的增加约为0.5%/h。

[0124] 该电池的两侧具有局部边缘、两侧具有完全边缘(不过,没有局部边缘缩进),其 T_L 的增加约为4-5%/h的数量级。

[0125] 在两侧有局部边缘和两侧既有完全边缘又有缩进的局部边缘该电池内,其 T_L 的增加约为0.5%/h的数量级。

[0126] 然后将连接系统装入该电池内。

[0127] 注意到在上部电极上的线和边缘区之间当设有绝缘条时会使 T_L 增加5至6%/h,当在沿电池的周边的完全边缘化不好时(第三边缘区)会使 T_L 增加10-12%/h。

[0128] 相反,包括本发明所有装置的电致变色玻璃门窗所见到的 T_L 增加为34%/h至1-2%/h。

[0129] 这种玻璃门窗可以用作建筑物窗户、汽车窗户、商用车辆或航空、航海和铁路大型运输工具的窗户、驾驶镜、或其它反射镜。

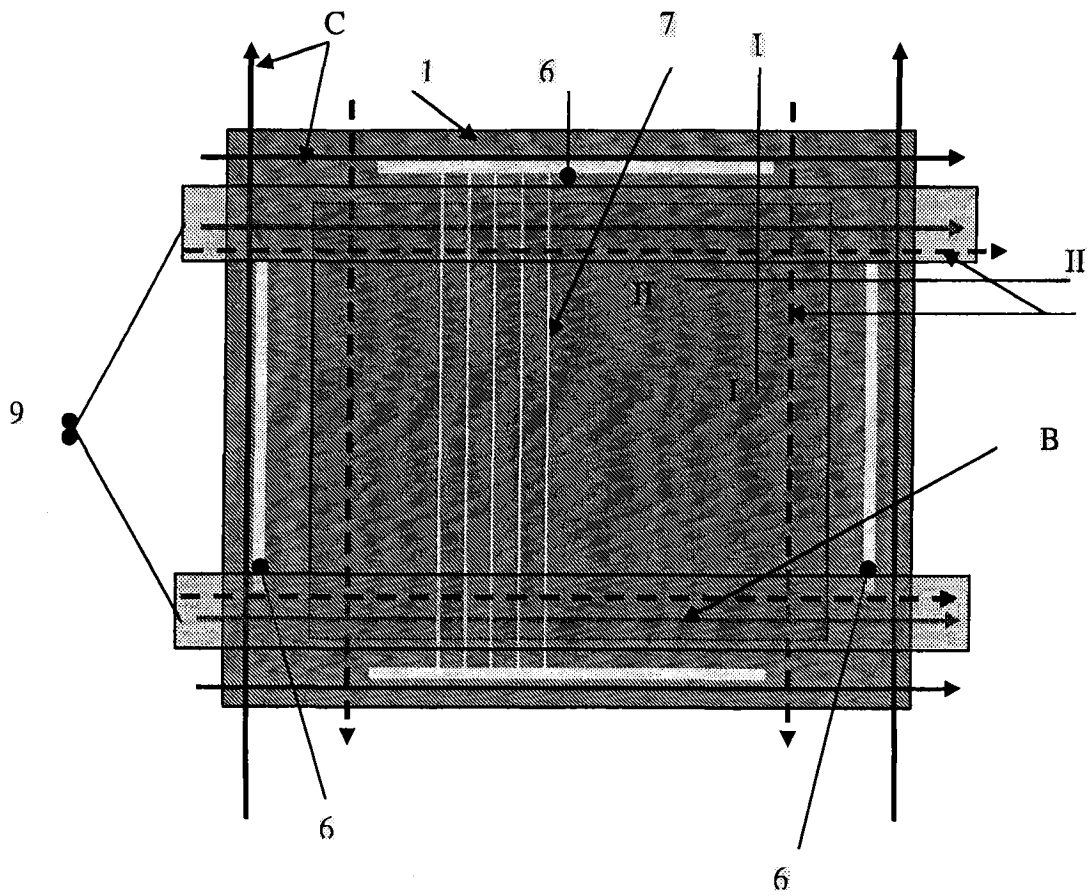


图 1

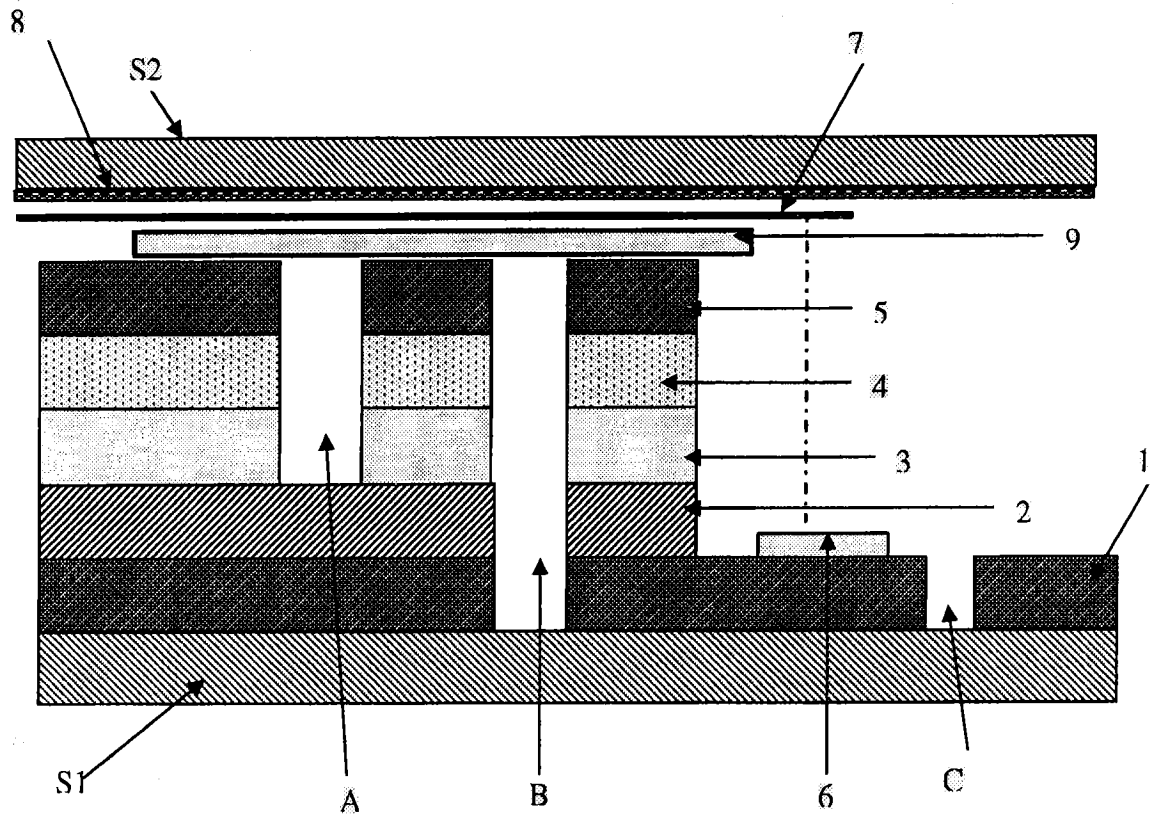


图 2

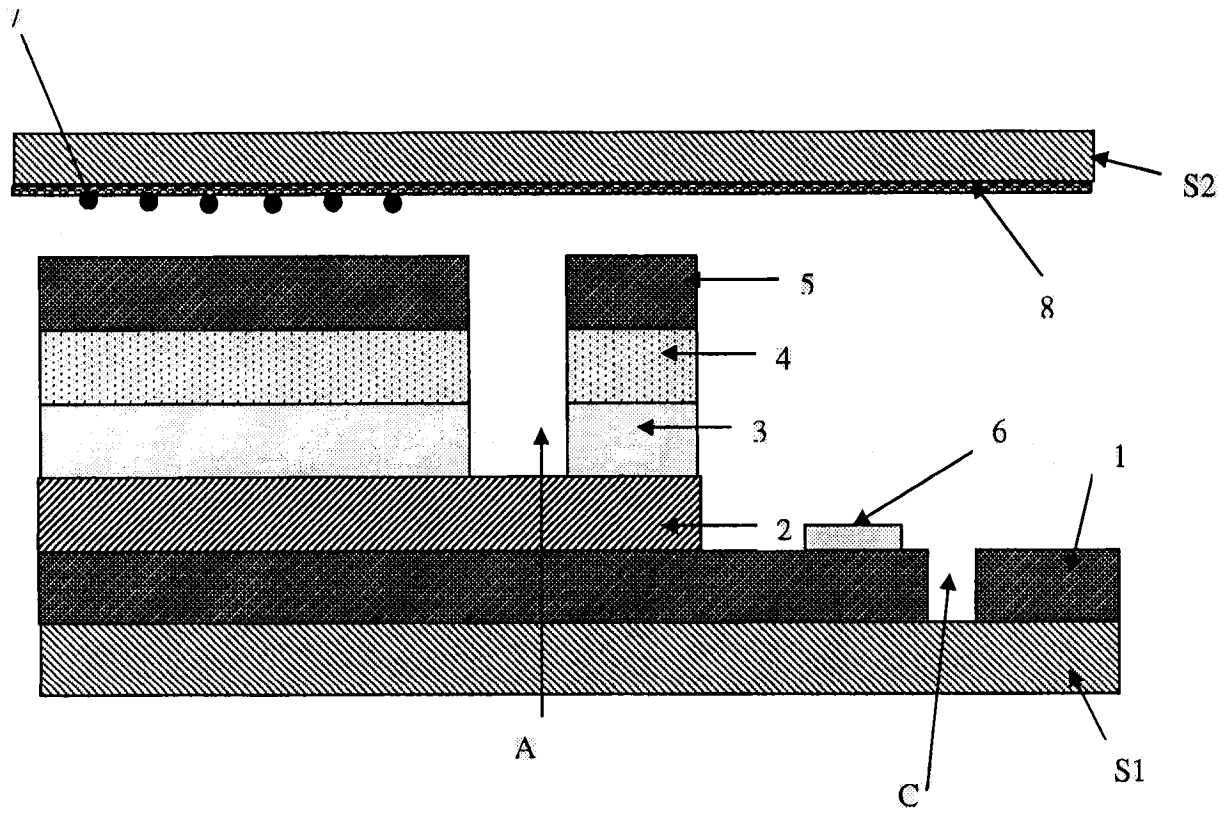


图 3