

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 030**

51 Int. Cl.:

**G02F 1/15** (2006.01)

**G02F 1/155** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2006 E 06003692 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 1696261**

54 Título: **Métodos de fabricación de capas de contraelectrodo mejoradas para dispositivos electrocrómicos**

30 Prioridad:

**23.02.2005 US 655578 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.12.2013**

73 Titular/es:

**SAGE ELECTROCHROMICS, INC. (100.0%)  
ONE SAGE WAY  
FARIBAULT, MN 55021, US**

72 Inventor/es:

**WEIR, DOUGLAS, J. G. y  
BURDIS, MARK S.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 434 030 T3**

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

Métodos de fabricación de capas de contraelectrodo mejoradas para dispositivos electrocrómicos

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a dispositivos electrocrómicos que pueden variar la transmisión o la reflectancia de la radiación electromagnética mediante la aplicación de un potencial eléctrico al dispositivo electrocrómico.

10 Se sabe que determinados materiales, a los que se hace referencia como materiales electrocrómicos, cambian sus propiedades ópticas en respuesta a la aplicación de un potencial eléctrico. Esta propiedad se ha aprovechado para producir dispositivos electrocrómicos que pueden controlarse para transmitir energía óptica de forma selectiva.

15 Un número de factores afecta al funcionamiento de un dispositivo electrocrómico. Una limitación a lo oscuro que puede volverse un dispositivo electrocrómico es cuánta carga puede almacenarse en la capa de contraelectrodo. Han existido muchos enfoques diferentes para producir un medio de almacenamiento de cargas, pero la mayor parte de la atención se ha concentrado sobre una película fina que se deposita en paralelo a la capa de material electrocrómico, y separada por una capa iónicamente conductora.

20 Hasta la fecha, la mayor parte de las capas de contraelectrodo se han fabricado usando NiO, LiNiO, o variantes dopadas de los mismos. Una ventaja de usar materiales de NiO y LiNiO es que, bajo unas cuidadosas condiciones de preparación, el contraelectrodo puede fabricarse de tal modo que este muestre un electrocromismo anódico con buena eficiencia y una transmisión de estado decolorado alta. Desafortunadamente, ha sido difícil intercalar litio en los materiales a base de NiO como resultado de la estructura cristalina compacta del material. En ese sentido, han  
25 de aplicarse unos voltajes más elevados a tales materiales para intercalar litio, lo que conduce a unas reacciones secundarias no deseadas.

30 Otros métodos emplean mecanismos basados en coloración protónica, que utilizan unas capas de contraelectrodo que están compuestas por óxidos de vanadio y otras mezclas que contienen vanadio. A pesar de que puede ser relativamente fácil fabricar una capa de contraelectrodo capaz de colorearse de forma anódica en un medio acuoso, es difícil producir un dispositivo completo capaz de estabilidad a largo plazo. Por lo tanto, es más ventajoso usar sistemas basados en intercalación de litio.

35 Un material típico que se usa para aplicaciones de contraelectrodo con litio es el óxido de vanadio, que es un material que forma estructuras de cristal similares a las que se observan en los sistemas de óxido de tungsteno. La red cristalina abierta del óxido de vanadio permite la intercalación de litio con más facilidad que en las estructuras a base de NiO. No obstante, la presencia de iones de vanadio conduce a la generación de un color amarillo intenso. Este color amarillo solo se modula ligeramente mediante la intercalación de litio, y muestra un efecto electrocrómico catódico razonable a través de la mayoría de la región visible, limitando de este modo la transmisión máxima que  
40 puede conseguirse usando este material como una capa de contraelectrodo. Los intentos de reducir el grado de coloración mediante el dopado de óxidos de vanadio con otros componentes dan como resultado una eficiencia electrocrómica reducida por la reducción de la capacidad de carga de la capa de contraelectrodo. Tal dopado da como resultado un dispositivo con una transmisión de estado decolorado más alta a costa de una transmisión de estado coloreado más alta.

45 Los problemas asociados con la práctica de contraelectrodos actual pueden resumirse con referencia a la figura 1, que proporciona una ilustración de la coloración en un dispositivo electrocrómico que tiene una capa de contraelectrodo catódica. El intervalo dinámico global para un dispositivo de este tipo viene dado por el cambio neto en la densidad óptica tras la transferencia de carga desde el contraelectrodo hasta la capa de material electrocrómico. Una transferencia de carga de este tipo da como resultado una pérdida de densidad óptica a partir del contraelectrodo y una ganancia de densidad óptica en la capa de material electrocrómico. De este modo, el cambio neto en la densidad óptica viene dado por la diferencia en la eficiencia electrocrómica entre la capa de material electrocrómico y el contraelectrodo. La condición 1 muestra un nivel de carga global menor y, por lo tanto, un estado decolorado inicial más bajo en comparación con la condición 2. Por otro lado, la condición 2 muestra la  
50 situación en la que la capacidad de carga se aumenta, tal como mediante el aumento del espesor de la capa de contraelectrodo. Como resultado, existe un aumento en el intervalo dinámico global junto con un aumento concomitante en la densidad óptica que se observa en el estado decolorado. Por lo tanto, mientras que la carga total de una capa de contraelectrodo catódica puede aumentarse para potenciar el intervalo dinámico global del dispositivo, la densidad óptica del contraelectrodo también aumenta dando como resultado un estado decolorado menos transparente.  
60

Los dispositivos que emplean unos contraelectrodos anódicos se han analizado con brevedad en la técnica anterior. Algunos de estos dispositivos emplean unos contraelectrodos que están compuestos por óxidos de níquel dopados con tungsteno o tantalio. Por ejemplo, el documento US 2004/0150867 describe un dispositivo de este tipo que usa  
65 óxido de níquel dopado con tantalio, mientras que el documento de Lee, S H; Park, Y. S. y Joo, S K, *Solid State Ionics*, 109 (1998) págs. 303–310 describe la fabricación de una película de óxido de níquel dopado con tungsteno.

No obstante, los materiales que comprenden tales contraelectrodos contienen el óxido de metal en una fase amorfa. Como resultado, tales dispositivos adolecen de unas eficiencias de coloración bajas y de una conductividad baja.

5 A la vista de los problemas anteriores, sigue existiendo una necesidad de revestimientos electrocromicos mejorados y, en particular, de revestimientos electrocromicos que comprendan películas finas inorgánicas de estado sólido, y películas finas de óxido de metal. Además, sigue existiendo una necesidad de revestimientos electrocromicos que incorporen capas de inserción de iones electrocromicas anódicas y catódicas complementarias, cuyos contraiones sean o bien protones o bien iones de litio. También sigue existiendo una necesidad de métodos mejorados para  
10 fabricar capas electrocromicas complementarias para actuar como un contraelectrodo, que tengan unas propiedades mejoradas frente a las prácticas existentes. Además, también sigue existiendo una necesidad de un dispositivo electrocromico con un intervalo de transmisión adecuadamente amplio entre los estados completamente coloreado y completamente decolorado, con unas velocidades de coloración y de decoloración adecuadamente rápidas, y con una longevidad y una durabilidad adecuadas para las aplicaciones arquitectónicas en exteriores.

## 15 **Sumario de la invención**

De acuerdo con la presente invención, estos y otros objetos se han conseguido ahora mediante un dispositivo electrocromico y un método para la preparación de un dispositivo electrocromico de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

20 Los solicitantes de la presente invención han descubierto que un dispositivo electrocromico que utiliza un contraelectrodo anódico que está compuesto por un óxido mixto de tungsteno-níquel proporciona un intervalo de transmisión adecuadamente amplio entre los estados completamente coloreado y completamente decolorado. Además, se ha descubierto que un dispositivo de este tipo es capaz de intercalar de forma reversible varias decenas de miliculombios por centímetro cuadrado de carga en forma de iones y de electrones de compensación de carga.  
25 Además, los solicitantes de la presente invención han descubierto que un contraelectrodo anódico que está compuesto por un óxido mixto de tungsteno-níquel proporciona una respuesta complementaria tras la inserción de la carga. Finalmente, los solicitantes de la presente invención han descubierto que un dispositivo electrocromico que emplea un óxido mixto de tungsteno-níquel de este tipo tiene una transmisión mejorada en la capa de  
30 contraelectrodo litiada cuando tal dispositivo se calienta.

## **Breve descripción de los dibujos**

35 La figura 1 es una gráfica que detalla la coloración de un dispositivo electrocromico que tiene una capa de contraelectrodo catódica.

La figura 2 es una gráfica que detalla la coloración de un dispositivo electrocromico que tiene una capa de contraelectrodo anódico.

40 La figura 3 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocromico de cinco capas de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 4 es una gráfica que detalla el nivel de transmisión de un dispositivo electrocromico parcialmente completado durante la deposición de litio en el contraelectrodo anódico.

45 **Descripción detallada**

Un objeto de la presente invención es la provisión de un dispositivo electrocromico que tiene un contraelectrodo complementario anódico que proporciona una transmisión elevada en el estado completamente intercalado y es capaz de una estabilidad a largo plazo adecuada para su uso como un producto comercial.

50 Este y otros objetivos se consiguen por medio de un dispositivo electrocromico que utiliza un contraelectrodo complementario anódico que está compuesto por un óxido mixto de tungsteno-níquel que es capaz de intercalar de forma reversible varias decenas de miliculombios de carga por centímetro cuadrado, en forma de iones de litio y de electrones de compensación de carga, y que tras la intercalación de tales iones, da como resultado una transmisión elevada en el estado completamente intercalado.

60 Otro objetivo de la presente invención es la provisión de un método de preparación de la capa de contraelectrodo complementario anódico para su uso en conexión con un dispositivo electrocromico que comprende un óxido mixto de tungsteno-níquel.

Otro objetivo de la presente invención es la provisión de un método de preparación de un dispositivo electrocromico que comprende un contraelectrodo complementario anódico que está compuesto por un óxido mixto de tungsteno-níquel.

65

Los inconvenientes de la técnica anterior, en particular los asociados con contraelectrodos catódicos (es decir, tener que elegir entre un amplio intervalo dinámico o un contraelectrodo que tiene una transmisión de estado decolorado alta), se superan a través del uso de un contraelectrodo complementario anódico tal como se describe en el presente documento. El intervalo dinámico de un dispositivo electrocrómico que emplea un contraelectrodo complementario anódico de este tipo permite que el intervalo dinámico del dispositivo se aumente simplemente mediante el aumento de la cantidad de carga transferida, a condición de que la cantidad de carga en el contraelectrodo se controle lo bastante bien como para mantener una alta transparencia.

La figura 2 ilustra la coloración de un dispositivo electrocrómico que utiliza la capa de contraelectrodo complementario anódico que tiene un intervalo dinámico aumentado y un estado decolorado inicial alto en comparación con un contraelectrodo catódico. A diferencia de lo que se muestra en la figura 1, el intervalo dinámico en la figura 2 viene dado por la suma de las eficiencias electrocrómicas del contraelectrodo y las capas de material electrocrómico. El resultado neto es que el intervalo dinámico puede aumentarse simplemente mediante el aumento de la cantidad de carga transferida a la capa de contraelectrodo complementario anódico. La condición 1 y la condición 2 son diferentes ya que el contraelectrodo anódico en la condición 1 contiene una cantidad inferior de carga en comparación con el contraelectrodo anódico en la condición 2. No obstante, la cantidad inferior de carga en la condición 1 en comparación con la condición 2 no conduce a que la densidad óptica del estado decolorado se vea comprometida. Aumentar el espesor del contraelectrodo anódico, tal como muestra la condición 2, aumenta el intervalo dinámico global del dispositivo sin cambiar la densidad óptica del estado decolorado inicial.

Antes de describir adicionalmente la invención, serán útiles ciertas definiciones.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “estado decolorado” pretende indicar el estado de un material electrocrómico que es al menos parcialmente transparente o al menos parcialmente no coloreado.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “intercalación” pretende indicar la inserción reversible de una molécula, átomo o ión en el interior de una red cristalina.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “litio” pretende indicar litio elemental, sus sales, óxidos, complejos de coordinación y quelatos. “Litio” también puede hacer referencia a iones de litio.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “metalización por bombardeo iónico” pretende indicar un proceso físico mediante el cual se expulsan átomos en un material objetivo sólido a la fase de plasma gaseoso debido al bombardeo del material por iones energéticos. La “metalización por bombardeo iónico” se analizará con respecto a su uso en la deposición de película.

La figura 3 muestra un dispositivo electrocrómico de cinco capas en sección transversal. Con el fin de que un dispositivo electrocrómico de cinco capas de este tipo funcione de manera correcta, es necesario tener al menos las siguientes capas secuenciales: una capa electrocrómica (“EC”) **30** que produce un cambio en la absorción o la reflexión tras la oxidación o reducción; una capa conductora de iones (“IC”) **32** que sirve como un electrolito, permitiendo el paso de los iones a la vez que se bloquea la corriente electrónica; un contraelectrodo (“CE”) **28** que sirve como una capa de almacenamiento para iones cuando el dispositivo se encuentra en el estado decolorado; y dos capas conductoras (“CL”) **24** y **26** que sirven para aplicar un potencial eléctrico al dispositivo electrocrómico. Cada una de las capas que se han mencionado en lo que antecede se aplica de forma secuencial sobre un sustrato **34**.

Una fuente eléctrica de bajo voltaje **22** se conecta con el dispositivo por medio de hilos conductores. Con el fin de alterar las propiedades ópticas de la ventana **20**, es necesario que se aplique un potencial eléctrico a través de la estructura en capas. La polaridad de la fuente eléctrica determinará la naturaleza del potencial eléctrico creado y, por lo tanto, el sentido del flujo de iones y electrones. En la realización que se representa en la figura 3, el potencial eléctrico creado dará lugar a que los iones fluyan desde la capa de contraelectrodo **28**, a través de la capa conductora de iones **32**, hasta la capa electrocrómica **30**, dando lugar de ese modo a que la capa electrocrómica **30** se transforme en el estado coloreado, dando lugar de ese modo a que la transparencia de la ventana **20** se reduzca.

Los materiales que se emplean para las capas conductoras **24** y **26** son bien conocidos por los expertos en la materia. Los materiales de capa conductora a modo de ejemplo incluyen revestimientos de óxido de indio, óxido de indio y estaño, óxido de indio dopado, óxido de estaño, óxido de estaño dopado, óxido de zinc, óxido de zinc dopado, óxido de rutenio, óxido de rutenio dopado y similares, así como todos los revestimientos metálicos delgados que son sustancialmente transparentes, tal como metales de transición incluyendo oro, plata, aluminio, aleación de níquel y similares. También es posible emplear revestimientos de múltiples capas, tal como los disponibles de Pilkington bajo la marca comercial de TECGlass®, o los disponibles de PPG Industries bajo las marcas comerciales SUNGATE® 300 y SUNGATE® 500. Las capas conductoras **24** y **26** también pueden ser conductores compuestos preparados mediante la colocación de cerámica sumamente conductora e hilos de metal o patrones de capa conductora sobre una de las caras del sustrato y entonces sobrerrevistiendo este con materiales conductores transparentes tal como óxido de indio y estaño u óxidos de estaño dopados. Las capas conductoras pueden tratarse adicionalmente con capas de nitruro u óxido antirreflectante o protector apropiados.

En ciertas realizaciones, el material seleccionado para su uso en la capa conductora **26** es el mismo que el material seleccionado para su uso en la capa conductora **24**. En otras realizaciones, el material seleccionado para su uso en la capa conductora **26** es diferente del material seleccionado para su uso en la capa conductora **24**.

5 Preferiblemente, las capas conductoras que se utilizan en la presente invención son capas transparentes de óxido de indio y estaño. En general, la capa conductora **26** está dispuesta sobre un sustrato que tiene unas propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas adecuadas tal como, por ejemplo, material de espejo, plástico o vidrio, como un revestimiento que tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 10,000 nm, y preferiblemente de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 1,000 nm. No obstante, puede emplearse cualquier espesor de la capa conductora que proporcione una conductancia adecuada para el dispositivo electrocrómico y que no interfiera de manera apreciable con la transmisión de la luz donde se requiera. Además, la capa conductora **24** es, en general, la capa final del dispositivo electrocrómico que se deposita sobre la capa de contraelectrodo **28**. Otras capas pasivas que se usan para mejorar propiedades ópticas, o para proporcionar resistencia frente a la humedad o a los arañazos, puede depositarse encima de las capas activas. Estas capas conductoras se conectan de forma convencional con una fuente de potencia eléctrica.

La capa electrocrómica **30** que se emplea como parte de la presente invención es bien conocida por los expertos en la materia. La capa electrocrómica puede estar compuesta por materiales que incluyen mezclas inorgánicas u orgánicas y / o materiales compuestos de materiales electroquímicamente activos inorgánicos u orgánicos de tal modo que la capa EC sea capaz de recibir los iones que se transfieren a partir de la capa de CE **28**. Los materiales electroquímicamente activos de óxido de metal inorgánicos a modo de ejemplo incluyen  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , óxidos mixtos (por ejemplo, óxido de W–Mo, óxido de W–V) y similares. Un experto en la materia reconocería que cada uno de los óxidos de metal que se han mencionado en lo que antecede puede doparse de forma apropiada con litio, sodio, potasio, molibdeno, vanadio, titanio y / u otros metales, o compuestos que contienen metales, adecuados. En una realización preferida, la capa EC **30** está seleccionada de  $\text{WO}_3$  o  $\text{WO}_3$  dopado.

El espesor de la capa EC **30** puede variar dependiendo del material electroquímicamente activo que se elija. No obstante, la capa EC **30** varía, en general, de aproximadamente 500 Angstroms a aproximadamente 20.000 Angstroms en cuanto a su espesor, preferiblemente de aproximadamente 3400 Angstroms a aproximadamente 4200 Angstroms.

Una capa conductora de iones **32** está recubriendo la capa electrocrómica **30**. La capa conductora de iones **32** que se emplea como parte de la presente invención está compuesta por un electrolito sólido capaz de permitir que los iones migren a través de la capa. La capa conductora de iones **32** ha de tener una propiedad de transporte iónico suficiente para permitir que los iones, preferiblemente iones de litio, migren a su través. Cualquier material puede usarse para un conductor de iones, a condición de que este permita el paso de los iones desde la capa de contraelectrodo **28** hasta la capa electrocrómica **30**. En ciertas realizaciones, la capa conductora de iones comprende una estructura a base de silicato. En otras realizaciones, los conductores de iones adecuados adaptados en particular para la transmisión de iones de litio incluyen, pero no se limitan a, silicato de litio, silicato de litio y aluminio, borato de litio y aluminio, borato de litio, silicato de litio y zirconio, niobato de litio, borosilicato de litio, fosfosilicato de litio, nitrato de litio, fluoruro de litio y aluminio, y otros materiales cerámicos a base de litio de este tipo, sílices u óxidos de silicio. Pueden usarse otros materiales de conducción de iones adecuados, tal como dióxido de silicio u óxido de tantalio. Preferiblemente, la capa conductora de iones **32** tiene una conductividad electrónica baja o nula. El material conductor de iones preferido es un litio–silicio–óxido producido o bien por metalización por bombardeo iónico o bien por un proceso de sol–gel.

El espesor de la capa de IC **32** puede variar dependiendo del material. No obstante, la capa de IC **32** varía, en general, de aproximadamente 100 Angstroms a aproximadamente 700 Angstroms en cuanto a su espesor, preferiblemente de aproximadamente 200 Angstroms a aproximadamente 600 Angstroms en cuanto a su espesor, y lo más preferiblemente de aproximadamente 325 Angstroms a aproximadamente 475 Angstroms en cuanto a su espesor.

La capa de contraelectrodo **28** que se utiliza en el dispositivo electrocrómico de la presente invención es un contraelectrodo complementario anódico. La capa de contraelectrodo **28** se considera anódica debido a que esta es anódicamente electrocrómica, lo que pretende indicar que esta se volverá más transparente cuando se reduzca (es decir, cuando estén intercalados iones), lo que es lo opuesto de los materiales electrocrómicos más comunes, tal como óxidos de tungsteno. Como resultado de que el contraelectrodo **28** sea transparente en el estado cargado, el contraelectrodo puede actuar como una capa electrocrómica complementaria, dando lugar a que el dispositivo electrocrómico se coloree a partir tanto de la oxidación del contraelectrodo como de la reducción de la capa electrocrómica **28**. Por lo tanto, cuando la carga (en forma de iones y electrones) se retira del contraelectrodo complementario **28** de la presente invención, la capa tornará de un estado transparente a un estado coloreado.

La capa de contraelectrodo complementario **28** de la presente invención está compuesta por un óxido mixto de tungsteno–níquel capaz de almacenar iones y de liberar entonces estos iones para su transferencia a la capa electrocrómica **30** en respuesta a un potencial eléctrico apropiado. En una realización, el óxido mixto tiene forma de

un material compuesto de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y  $\text{WO}_3$ . En otra realización, la cantidad de níquel presente en el óxido mixto de tungsteno-níquel varía de aproximadamente un 15 % a aproximadamente un 90 % en peso de dicho óxido mixto de tungsteno-níquel, preferiblemente de aproximadamente un 30 % a aproximadamente un 70 % en peso de dicho óxido de tungsteno-níquel, y lo más preferiblemente de aproximadamente un 40 % a aproximadamente un 60 % en peso de dicho óxido de tungsteno-níquel. Cuando la carga se retira del óxido mixto de tungsteno-níquel, la capa de CE **28** tornará de un estado transparente a un estado de color pardo.

En ciertas realizaciones, el óxido mixto de tungsteno-níquel se encuentra presente en un estado cristalino. En otras realizaciones, el óxido mixto de tungsteno-níquel puede encontrarse presente en un estado amorfo y cristalino mixto. No obstante, en realizaciones preferidas, el óxido mixto de tungsteno-níquel se encuentra presente sustancialmente en forma cristalina. Sin que se desee quedar limitado por teoría particular alguna, en ciertas realizaciones preferidas pueden encontrarse presentes dominios separados de diferentes óxidos de metal cristalinos como una mezcla (es decir, una mezcla de óxido de tungsteno cristalino y óxido de níquel cristalino). De nuevo, sin que se desee quedar limitado por teoría particular alguna, en otras realizaciones preferidas pueden encontrarse presentes dominios separados de un óxido de metal cristalino y un óxido de metal amorfo (por ejemplo, una mezcla de óxido de níquel amorfo y óxido de tungsteno cristalino, o una mezcla de óxido de tungsteno amorfo y óxido de níquel cristalino).

El espesor de la capa de contraelectrodo complementario **28** es variable dependiendo de la aplicación que se busque para el dispositivo electrocrómico y el intervalo de transmisión deseado. En ese sentido, el espesor puede variar de aproximadamente 500 Angstroms a aproximadamente 6500 Angstroms. En una realización de la presente invención, el espesor varía de aproximadamente 1500 Angstroms a aproximadamente 2500 Angstroms, preferiblemente que varía de aproximadamente 1750 Angstroms a aproximadamente 2050 Angstroms en cuanto a su espesor.

La capa de contraelectrodo complementario **28** de la presente invención también está compuesta por litio. En una realización de la presente invención, el litio que comprende el CE **28** está al menos parcialmente intercalado dentro del óxido mixto de tungsteno-níquel. En otra realización, el litio se encuentra presente como una película que reviste al menos parcialmente la superficie del CE. El litio presente en el CE **28**, o bien sobre la superficie del CE y / o bien intercalado dentro del óxido mixto de tungsteno-níquel, puede transferirse de forma reversible desde el CE hasta la EC **30** cuando se aplica un potencial eléctrico.

En general, el sustrato **34** del dispositivo electrocrómico está compuesto por vidrio o plástico transparente tal como, por ejemplo, acrílico, poliestireno, policarbonato, carbonato de alil-diglicol [CR39 disponible de PPG Industries, Pittsburgh, Pa.], SAN [copolímero de estireno acrilonitrilo], poli(4-metil-1-penteno), poliéster, poliamida, etc. Se prefiere que el sustrato transparente **34** sea vidrio cálcico-sódico o bien transparente o bien tintado, preferiblemente vidrio flotado. Si se emplea plástico, preferiblemente este está protegido frente a la abrasión y presenta una protección de barrera usando un revestimiento duro de, por ejemplo, un revestimiento anti-abrasión de sílice / sílicona, un revestimiento de protección de tipo diamante o similares, tal como se conoce bien en la técnica de acristalamiento de plástico. En general, los sustratos tienen un espesor en el intervalo de aproximadamente 0,01 mm a aproximadamente 10 mm, y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 mm a 5 mm. No obstante, puede emplearse cualquier sustrato de cualquier espesor que proporcione un dispositivo electrocrómico que funcione.

Se apreciará que la capa de contraelectrodo complementario **28** y la capa electrocrómica **30** puede invertirse en la estructura global de la figura 3. No obstante, si la capa de CE **28** y la capa EC **30** se invierten, la polaridad del potencial aplicado ha de ajustarse para asegurar que se mantiene la polaridad correcta para las capas.

En una realización preferida de la invención, el dispositivo completado de la figura 3 se somete a un proceso de tratamiento térmico, que se lleva a cabo con posterioridad a la fabricación del dispositivo. Un dispositivo sujeto a tal tratamiento tiene una conductividad mejorada, una transparencia de capa conductora aumentada y una transmisión aumentada de la capa de CE litiada. Además, cuando se calienta, el óxido mixto de tungsteno-níquel litiado puede transformarse en un material compuesto de  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .

El dispositivo electrocrómico que se describe en el presente documento podría acoplarse con sensores de radiación (por ejemplo, visible y solar) y sistemas de gestión de energía para controlar de manera automática su transmisión y su reflexión.

El dispositivo electrocrómico de la presente invención puede alimentarse con células solares, fuentes termoeléctricas, generadores eólicos, etc., para hacerlos autosuficientes. Asimismo, estos pueden acoplarse en dispositivos de almacenamiento de carga tales como baterías, baterías recargables, condensadores u otros medios. Los dispositivos de almacenamiento de carga podrían utilizarse como fuente de potencia de respaldo automático cuando se interrumpa la fuente principal de la potencia.

El dispositivo electrocrómico de la presente invención también puede usarse como filtros en visualizadores o monitores para reducir la intensidad de la luz ambiente, por ejemplo, el deslumbramiento por el sol, que incide sobre

la superficie del monitor o el visualizador. Por lo tanto, el dispositivo puede emplearse para potenciar la calidad de imagen de los visualizadores y monitores, en particular en unas condiciones de buena iluminación.

5 Estos dispositivos electrocrómicos también pueden usarse como visualizadores que tienen un área de visión ventajosamente amplia con un alto contraste debido a que no se requiere polarizador alguno, como sí se requiere en los visualizadores de cristal líquido convencionales.

El dispositivo electrocrómico de la presente invención también puede usarse como gafas o gafas de sol.

10 También se proporciona un método de preparación de un dispositivo electrocrómico que emplea un contraelectrodo complementario anódico. Una primera capa conductora **26** se deposita sobre el sustrato **34** mediante métodos que se conocen en la técnica y de acuerdo con las propiedades deseadas de una capa conductora tal como se ha mencionado en lo que antecede.

15 Una capa electrocrómica **30** se deposita entonces sobre la capa conductora **26** a través de métodos químicos en húmedo, deposición química en fase de vapor y / o deposición física en fase de vapor (por ejemplo, sol-gel, descomposición metalo-orgánica, ablación por láser, evaporación, evaporación asistida por haz de electrones, metalización por bombardeo iónico, metalización por bombardeo iónico reactivo de frecuencia intermedia, metalización por bombardeo iónico de RF, metalización por bombardeo iónico magnético, metalización por bombardeo iónico de CC, PVD y CVD y similares). En realizaciones preferidas, la capa electrocrómica **30** se deposita a través de técnicas de metalización por bombardeo iónico reactivo de frecuencia intermedia o de metalización por bombardeo iónico de CC. En una realización, la capa EC **30** se deposita sobre una primera capa conductora calentada **26**.

25 La capa electrocrómica depositada **30** puede estar compuesta por óxidos de metal incluyendo óxidos de titanio, óxidos de vanadio, óxidos de tungsteno, óxidos de molibdeno, o variantes dopadas de los mismos. En una realización preferida, la capa electrocrómica **30** que se deposita está compuesta por WO<sub>3</sub>. En ciertas realizaciones, el WO<sub>3</sub> depositado puede contener una deficiencia o exceso estequiométrico de oxígeno, dependiendo de las condiciones y el método de deposición elegidos. En otras realizaciones, el WO<sub>3</sub> puede doparse con un metal o compuesto metálico apropiado.

30 Una capa conductora de iones **32** se deposita entonces sobre la capa EC **30** a través de métodos químicos en húmedo, deposición química en fase de vapor y / o deposición física en fase de vapor (por ejemplo, sol-gel, descomposición metalo-orgánica, ablación por láser, evaporación, evaporación asistida por haz de electrones, metalización por bombardeo iónico, metalización por bombardeo iónico reactivo de frecuencia intermedia, metalización por bombardeo iónico de RF, metalización por bombardeo iónico magnético, metalización por bombardeo iónico de CC, PVD y CVD y similares). En una realización preferida, la capa conductora de iones se deposita a través de un método de sol-gel o metalización por bombardeo iónico reactivo.

40 La capa de contraelectrodo complementario anódico **28** que está compuesta por una película de un óxido mixto de tungsteno-níquel se deposita entonces sobre la capa de IC **32** a través de deposición física en fase de vapor, metalización por bombardeo iónico reactivo de frecuencia intermedia, metalización por bombardeo iónico de CC o metalización por bombardeo iónico de RF-magnetron. En una realización, se colocan virutas de tungsteno sobre un objetivo de níquel con la presión de metalización por bombardeo iónico ajustada entre 1 mTorr y 10 mTorr (entre 0,13 kPa y 1,33 kPa) mediante la introducción de oxígeno o argón en la cámara. En otra realización, los óxidos o metales de tungsteno-níquel en polvo se prensan en caliente o se prensan isostáticamente en caliente (se someten a HIP, *Hot Isostatic Pressing*) y se utilizan como un objetivo de metalización por bombardeo iónico en una atmósfera rica en oxígeno o argón.

50 Después de la deposición de la película de óxido mixto de tungsteno-níquel, la película de óxido de tungsteno-níquel se reduce a través de la deposición de litio. La deposición del litio se consigue a través de uno cualquiera de métodos químicos en húmedo, sol-gel, deposición química en fase de vapor, deposición física en fase de vapor o metalización por bombardeo iónico reactivo. En una realización preferida, la fuente del litio que se deposita sobre la película de óxido de tungsteno-níquel es metal litio que se deposita en vacío usando un proceso de metalización por bombardeo iónico no reactivo.

55 En una realización, la cantidad de litio que se deposita sobre la película de óxido mixto de tungsteno-níquel se controla cuidadosamente de tal modo que se añade una cantidad de litio que permite la mayor transmisión de la luz a través de la capa de contraelectrodo **28** y, de este modo, la totalidad del dispositivo.

60 Se muestran unos resultados típicos para las mediciones ópticas del dispositivo electrocrómico en la figura 4, en la que la transmisión medida se representa gráficamente como una función de la cantidad de litio intercalado. La transmisión en tanto por ciento, que está dominada por la absorción del contraelectrodo, comienza baja y aumenta a medida que se intercala la carga, en forma de iones de litio. A unos niveles más altos de litio intercalado, la transmisión pasa por un máximo y, entonces, comienza a disminuir cuando se añade litio adicional más allá del máximo. La cantidad de carga necesaria para obtener la transmisión máxima del dispositivo, que se mide *in situ*, se

utiliza como un parámetro de control de proceso para garantizar que se deposita el nivel correcto de litio, y se intercala finalmente sobre, o en, la película de óxido mixto de tungsteno–níquel.

5 También debería observarse que la transmisión de partida para el contraelectrodo depende del espesor de la película de óxido mixto de tungsteno–níquel y el coeficiente de absorción, que depende de la relación de tungsteno–níquel y el estado de oxidación del material. Además, se ha mostrado que se obtiene una transmisión más elevada para una película más rica en tungsteno y también para una película de estado más reducido.

10 En otra realización, la cantidad de litio que se deposita sobre la capa de contraelectrodo **28** se encuentra en exceso de la cantidad requerida para lograr la transmisión máxima, de tal modo que se sigue consiguiendo la transmisión más grande a medida que se pierde el litio en exceso durante etapas de procesamiento subsiguientes. Si se deposita litio en exceso, tal cantidad de litio en exceso varía de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 40 % por encima de la requerida para lograr la transmisión máxima. La cantidad de litio en exceso añadida, no obstante, finalmente depende del espesor de la capa de CE **28** y de los requisitos para el rendimiento del dispositivo electrocrómico.

Una segunda capa conductora **24** se deposita sobre la capa de CE litiada **28** mediante métodos que se conocen bien en la técnica y tal como se ha descrito en lo que antecede en la deposición de la primera capa conductora **26**.

20 El dispositivo se completa mediante el calentamiento de la totalidad del dispositivo electrocrómico en vacío, una atmósfera inerte o un horno atmosférico. Se ha determinado que, con el fin de obtener un dispositivo adecuadamente uniforme después del procesamiento, existe una compensación recíproca entre el tiempo de calentamiento y el tamaño, por ejemplo, unas ventanas mayores requieren un tiempo mayor para calentarse. También se observa que el proceso puede conseguirse mediante calentamiento a una temperatura más baja durante un tiempo más corto. Dicho de otra forma, que el producto del tiempo por la temperatura sea aproximadamente constante parece ser un requisito. Los dispositivos con unos tamaños adecuados para su uso en productos de acristalamiento deberían calentarse hasta una temperatura que varía de aproximadamente 280 °C a aproximadamente 500 °C, preferiblemente hasta una temperatura que varía de aproximadamente 355 °C a aproximadamente 395 °C. El dispositivo puede calentarse durante un tiempo que varía de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 120 minutos, preferiblemente de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Los dispositivos más pequeños, para otras aplicaciones tales como filtros de transmisión variable para cámaras y similares, pueden calentarse mucho más rápidamente, debido a que los rigurosos requisitos de uniformidad se reducen en cierta medida.

35 En otra realización, el dispositivo puede calentarse antes de que se depositen las segundas capas conductoras. Este método da como resultado unas propiedades de dispositivo electrocrómico que son sustancialmente las mismas que las que se analizan en la realización precedente, pero permite que el calentamiento se haga en la misma cámara de proceso que la deposición, posiblemente dando como resultado un flujo de proceso mejorado.

40 El proceso de tratamiento térmico tiene un efecto positivo sobre las características de conmutación del dispositivo electrocrómico, así como mejora la conductividad y la transparencia de la segunda capa conductora **26**. El tratamiento térmico también tiene el efecto de aumentar la transmisión de la capa de CE litiada **28**.

45 Como ya se ha mencionado, la posición de la capa de contraelectrodo complementario **28** y la capa electrocrómica **30** puede invertirse en la estructura global que se presenta en la figura 3. Un experto en la materia apreciaría que, en el caso de que se invirtieran las capas, el método de fabricación del dispositivo no cambiaría con respecto a las etapas que han de realizarse para generar cada capa. Con independencia del orden de las etapas que se realicen para formar un dispositivo electrocrómico que emplea el contraelectrodo complementario que se ha mencionado en lo que antecede, el dispositivo aún puede someterse al proceso de tratamiento térmico que se describe en el presente documento.

50 Un experto en la materia apreciaría que los métodos que se han utilizado en lo que antecede para crear un contraelectrodo complementario que está compuesto por un óxido mixto de tungsteno–níquel pueden usarse para desarrollar un contraelectrodo para su uso en conexión con cualquier dispositivo electrocrómico. Es decir, los métodos que se usan para desarrollar el contraelectrodo complementario no se limitan al uso en el dispositivo electrocrómico específico que se analiza en el presente documento. Además, el método de fabricación del contraelectrodo complementario que se ha analizado en lo que antecede también puede usarse para depositar un contraelectrodo complementario sobre cualquier superficie, no meramente capas conductoras de iones u otras capas conductoras.

60 A pesar de que la invención en el presente documento se ha descrito con referencia a realizaciones particulares, ha de entenderse que estas realizaciones son meramente ilustrativas de los principios y las aplicaciones de la presente invención. Por lo tanto, ha de entenderse que pueden hacerse numerosas modificaciones a las realizaciones ilustrativas y que pueden idearse otras disposiciones sin alejarse del alcance de la presente invención tal como se define por las reivindicaciones adjuntas.

65



**REIVINDICACIONES**

1. Un dispositivo electrocrómico tratado térmicamente que comprende:

- 5 a) un primer electrodo que comprende una de una capa electrocrómica catódica (30) o una capa de contraelectrodo anódico (28),
- b) un segundo electrodo que comprende otra de dicha capa electrocrómica o dicha capa de contraelectrodo anódico,
- 10 c) una capa conductora de iones (32) para conducir iones entre dichos electrodos primero y segundo,
- d) una primera capa conductora (24), y
- e) una segunda capa conductora (26),

estando intercalados dichos electrodos primero y segundo (28, 30) y dicha capa conductora de iones (32) entre dichas capas conductoras primera y segunda (24, 26), y comprendiendo dicha capa de contraelectrodo anódico (28) un óxido mixto de tungsteno-níquel en forma cristalina y litio.

2. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 1, donde una cantidad de níquel en dicho óxido mixto de tungsteno-níquel varía de aproximadamente un 15 % a aproximadamente un 90 % en peso de dicho óxido mixto de tungsteno-níquel.

3. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 2, donde dicha cantidad varía de aproximadamente un 30 % a aproximadamente un 70 % en peso de dicho óxido mixto de tungsteno-níquel.

4. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 2, donde dicha cantidad varía de aproximadamente un 40 % a aproximadamente un 60 % en peso de dicho óxido mixto de tungsteno-níquel.

5. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 1, donde dicha capa electrocrómica catódica (30) comprende un óxido de metal.

6. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 5, donde dicho óxido de metal está seleccionado del grupo que consiste en óxido de tungsteno, óxido de vanadio, óxido de molibdeno, óxido de niobio, óxido de titanio, óxido de cobre, óxido de iridio, óxido de cromo y óxido de manganeso.

7. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 5, donde dicho óxido de metal está dopado con uno o más metales.

8. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 1, donde dichas capas conductoras primera y segunda (24, 26) comprenden un óxido de metal.

9. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 8, donde dicho óxido de metal está seleccionado del grupo que consiste en óxido de indio, óxido de estaño, óxido de zinc y óxido de rutenio.

10. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 8, donde dicho óxido de metal está dopado con uno o más metales.

11. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 8, donde dichas capas conductoras (24, 26) comprenden el mismo óxido de metal.

12. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 8, donde dichas capas conductoras (24, 26) comprenden diferentes óxidos de metal.

13. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 1, donde dichas capas conductoras primera y segunda (24, 26) comprenden un revestimiento sustancialmente transparente de un metal de transición.

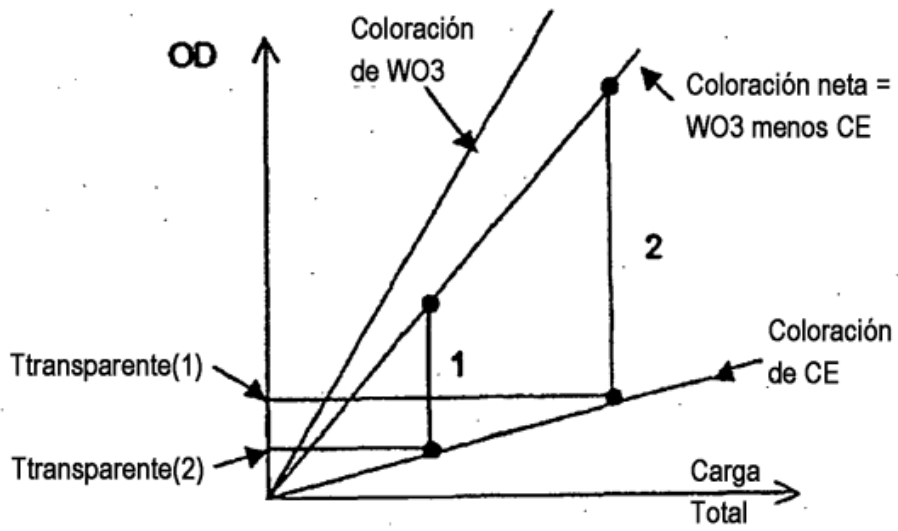
14. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 1, donde dicha capa conductora de iones (32) comprende una capa de conducción de iones de litio.

15. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 14, donde dicha capa de conducción de iones de litio (32) comprende un material seleccionado de los grupos que consisten en silicatos, óxidos de silicio y boratos.

16. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 1, dispuesto sobre un sustrato (34) seleccionado del grupo que consiste en vidrio o plástico.

17. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 1, donde dicho contraelectrodo anódico (28) tiene un espesor sustancialmente uniforme que varía de aproximadamente 500 Angstroms a aproximadamente 6500 Angstroms.

18. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 17, donde dicho espesor varía de aproximadamente 1500 Angstroms a aproximadamente 2500 Angstroms.
- 5 19. Un método para la preparación de un dispositivo electrocrómico que comprende:
- a) proporcionar una primera capa conductora (26),  
 b) depositar una de una capa electrocrómica catódica (30) o una capa de contraelectrodo anódico (28) que comprende un óxido mixto de tungsteno-níquel sobre dicha primera capa conductora (26), proporcionando de ese modo un primer electrodo depositado,  
 10 c) depositar una capa conductora de iones (32) sobre dicho primer electrodo depositado,  
 d) depositar la otra de dicha capa electrocrómica catódica o dicha capa de contraelectrodo anódico sobre dicha capa conductora de iones, proporcionando de ese modo un segundo electrodo depositado,  
 e) depositar una segunda capa conductora (24) sobre dicho segundo electrodo depositado,  
 15 f) depositar litio sobre dicha capa de contraelectrodo (28) mediante lo cual dicho óxido mixto de tungsteno-níquel se reduce, donde una cantidad de dicho litio depositado se encuentra en exceso de una cantidad que proporciona una transmisión máxima a través de dicha capa de contraelectrodo, donde dicha capa de contraelectrodo comprende un óxido mixto de tungsteno-níquel en forma cristalina y litio, y  
 g) calentar dicho dispositivo electrocrómico después de la deposición de dicho electrodo depositado o después de la deposición de dicha segunda capa conductora.
- 20 20. El método de la reivindicación 19, donde una cantidad de níquel en dicho óxido mixto de tungsteno-níquel varía de aproximadamente un 15 % a aproximadamente un 90 % en peso de dicho óxido mixto.
- 25 21. El método de la reivindicación 20, donde dicha cantidad varía de aproximadamente un 30 % a aproximadamente un 70 % en peso de dicho óxido mixto.
22. El método de la reivindicación 20, donde dicha cantidad varía de aproximadamente un 40 % a aproximadamente un 60 % en peso de dicho óxido mixto.
- 30 23. El método de la reivindicación 19, donde dicha capa electrocrómica (30) comprende un óxido de metal.
24. El método de la reivindicación 23, donde dicho óxido de metal está seleccionado del grupo que consiste en óxido de tungsteno, óxido de vanadio, óxido de molibdeno, óxido de niobio, óxido de titanio, óxido de iridio, óxido de cromo, óxido de cobre y óxido de manganeso.
- 35 25. El método de la reivindicación 23, donde dicho óxido de metal está dopado con uno o más metales.
26. El método de la reivindicación 19, donde dicha cantidad en exceso varía de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 40 % por encima de dicha cantidad que proporciona una transmisión máxima a través de dicha capa de contraelectrodo (28).
- 40 27. El método de la reivindicación 19, que comprende calentar dicho dispositivo electrocrómico hasta una temperatura que varía de aproximadamente 280 °C a aproximadamente 500 °C.
- 45 28. El método de la reivindicación 27, que comprende calentar dicho dispositivo electrocrómico hasta una temperatura que varía de aproximadamente 355 °C a aproximadamente 395 °C.
29. El método de la reivindicación 27, que comprende depositar dicha capa de contraelectrodo (28) por medio de deposición física en fase de vapor.
- 50 30. El método de la reivindicación 19, que comprende depositar dicha capa de contraelectrodo (28) por medio de metalización por bombardeo iónico reactivo de frecuencia intermedia.
31. El método de la reivindicación 19, que comprende depositar dicha capa de contraelectrodo (28) por medio de metalización por bombardeo iónico de CC.
- 55 32. El método de la reivindicación 19, que comprende depositar dicho litio sobre dicha capa de contraelectrodo (28) por medio de métodos químicos en húmedo.
- 60 33. El método de la reivindicación 19, que comprende depositar dicho litio sobre dicha capa de contraelectrodo (28) por medio de deposición física en fase de vapor.



(a)

FIG.1

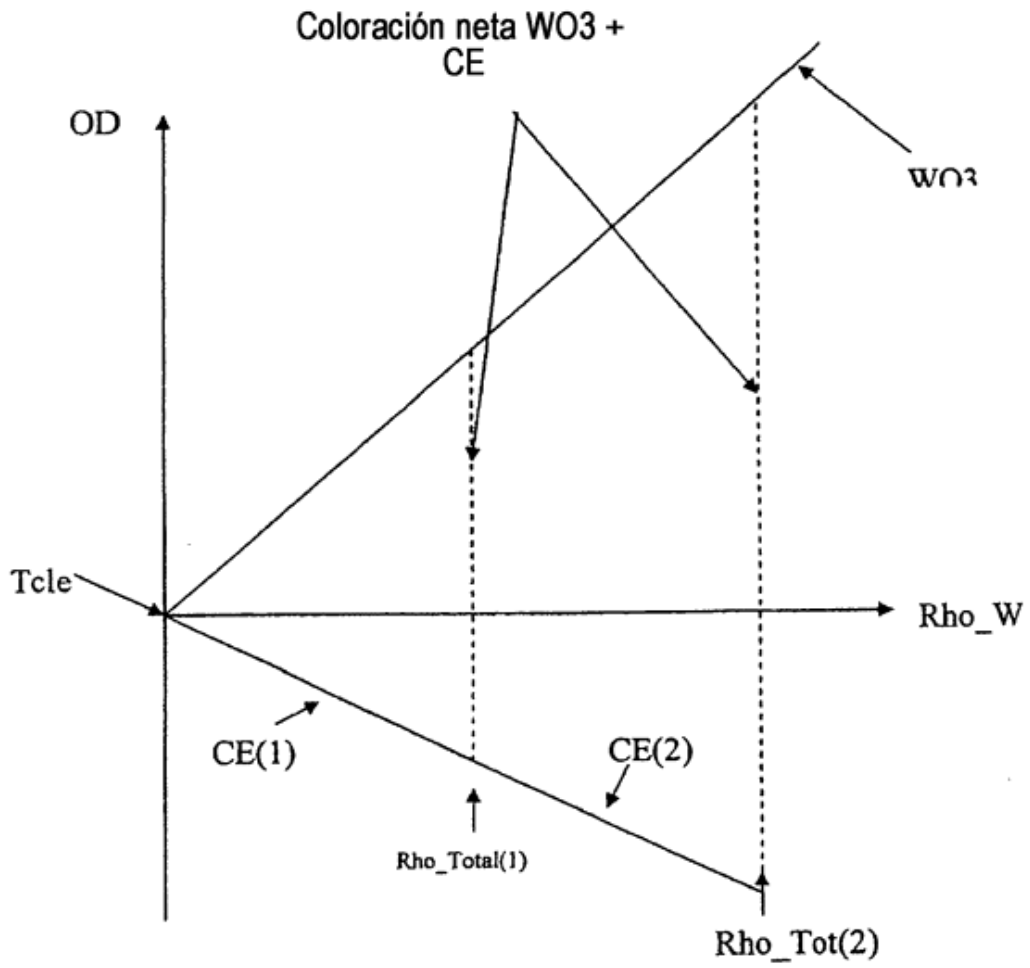
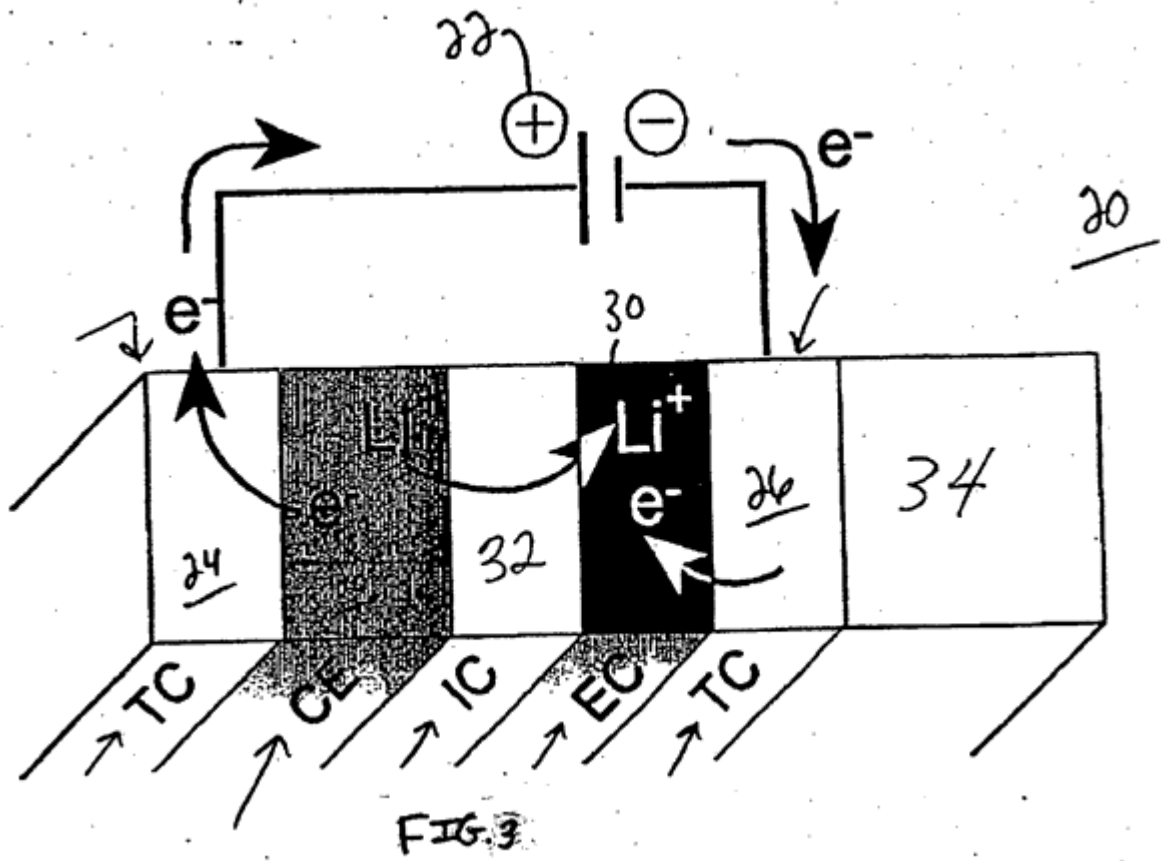


FIG. 2



Transmisión medida como función del número de pasadas pasada la fuente de litio (equivalente a la cantidad de litio) insertado para un dispositivo de EC SageGlass® típico

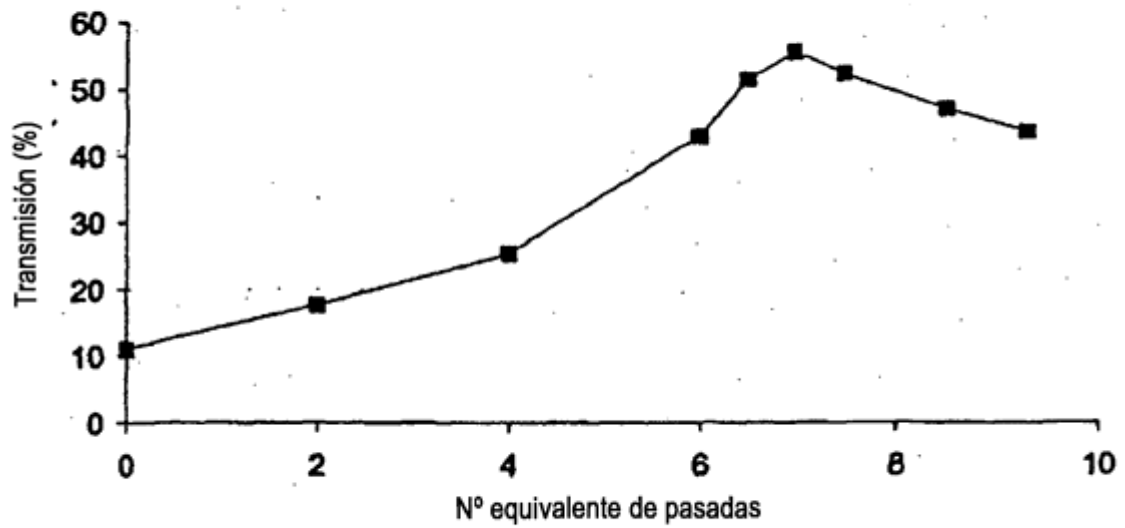


FIG. 4