

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 281**

51 Int. Cl.:

G02F 1/15

(2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2014** **PCT/US2014/012341**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014** **WO14113796**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2014** **E 14740288 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** **EP 2946246**

54 Título: **Dispositivo electrocromático multicapa con ánodo a base de óxido de litio y níquel**

30 Prioridad:

21.01.2013 US 201361754955 P

15.03.2013 US 201361799968 P

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

28.11.2019

73 Titular/es:

KINESTRAL TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)

3955 Trust Way

Hayward, CA 94545, US

72 Inventor/es:

CHOI, HYE JIN;

BAILEY, MARK;

BASS, JOHN DAVID;

VON KUGELGEN, STEPHEN WINTHROP;

LACHMAN, ERIC y

TURNER, HOWARD W.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 733 281 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

Dispositivo electrocromático multicapa con ánodo a base de óxido de litio y níquel

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un dispositivo electrocromático multicapa que comprende una capa electrocromática anódica que comprende un óxido de litio y níquel que incluye niobio y/o tántalo.

10 Antecedentes de la invención

Los dispositivos de acristalamiento cambiables comerciales, también conocidos habitualmente como ventanas inteligentes y dispositivos de ventana electrocromáticos, son bien conocidos por su uso como espejos en vehículos motorizados, conjuntos de ventanas de aeronaves, techos solares, tragaluces y ventanas arquitectónicas. Dichos dispositivos pueden comprender, por ejemplo, capas electrocromáticas inorgánicas activas, capas electrocromáticas orgánicas, capas conductoras de iones inorgánicas, capas conductoras de iones orgánicas e híbridos de éstas intercalados entre dos capas conductoras. Cuando se aplica una tensión a través de estas capas conductoras las propiedades ópticas de una capa o capas intermedias cambian. Dichos cambios en las propiedades ópticas incluyen normalmente una modulación de la transmisividad de la sub-porción visible o la sub-porción solar del espectro electromagnético. Por comodidad, los dos estados ópticos se denominarán estado decolorado y estado oscurecido en el siguiente análisis, pero debe entenderse que estos son meramente ejemplos y términos relativos (es decir, el primero de los dos estados es más transmisivo o "más decolorado" que el otro estado y el otro de los dos estados es menos transmisivo o "más oscurecido" que el primer estado) y que podría haber un conjunto de estados decolorados y oscurecidos entre el estado más transmisivo y el estado menos transmisivo que puede obtenerse para un dispositivo electrocromático específico; por ejemplo, es factible cambiar entre los estados intermedios decolorados y oscurecidos en un conjunto de este tipo.

La amplia adopción de dispositivos de ventana electrocromáticos en las industrias de la construcción y la automoción requerirá un suministro rápido de productos de bajo coste, estéticamente atractivos y duraderos en formatos de área grande. Los dispositivos de ventana electrocromáticos a base de óxidos metálicos representan la tecnología más prometedora para estas necesidades. Normalmente, dichos dispositivos comprenden dos materiales electrocromáticos (un cátodo y un ánodo) separados por una película conductora de iones e intercalados entre dos capas de óxido conductor transparente (TCO, del inglés *transparent conducting oxide*). En funcionamiento, se aplica una tensión a través del dispositivo que provoca que la corriente fluya en el circuito externo, la oxidación y la reducción de los materiales del electrodo y, para mantener el equilibrio de cargas, que los cationes móviles entren o salgan de los electrodos. Este proceso electroquímico fácil provoca que la ventana cambie reversiblemente de un estado más decolorado (por ejemplo, una transmisividad óptica relativamente mayor) a un estado más oscurecido (por ejemplo, una transmisividad óptica relativamente menor).

Los materiales de TCO utilizados normalmente en ventanas electrocromáticas tales como FTO e ITO reaccionan con litio a tensiones por debajo de ~1 V frente a Li/Li⁺, reduciendo su rendimiento eléctrico y oscureciendo el material. Los electrolitos normalmente incorporados en el conductor de iones o la presencia de agua o impurezas prácticas, tienen ventanas de estabilidad de tensión entre ~1 y ~4,5 V frente a Li/Li⁺. Por tanto, es beneficioso usar materiales de electrodo que experimenten eventos redox dentro de estos límites. Por ejemplo, el óxido de wolframio (WO₃) es un material electrocromático catódico bien conocido que se decolora a ~3,2 V frente a Li/Li⁺ y se oscurece tras la reducción, generalmente a ~2,3 V frente a Li/Li⁺. Por consiguiente, son comunes los dispositivos electrocromáticos que comprenden un cátodo de óxido de wolframio.

Determinados materiales a base de óxido de níquel e hidróxido se oscurecen anódicamente para producir un espectro de transmisión en estado oscurecido que es complementario al WO₃ litiado y es un objetivo popular para el compañero WO₃ en ventanas electrocromáticas. Se han publicado determinados métodos para la preparación de películas de óxido de litio y níquel (LiNiOx) en la bibliografía. Estos incluyen métodos de pulverización iónica (véase, por ejemplo, Rubin et. al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 54; 998 59-66) y métodos en solución (véase, por ejemplo, Svegl et. al., *Solar Energy* V 68, 6, 523-540, 2000). En ambos casos, las películas presentan una alta capacidad de carga de área (> 20 mC/cm²), con tensiones de estado decolorado de ~1,5 V. Esta tensión de estado decolorado está relativamente próxima al potencial de reacción del litio con materiales de TCO típicos, el límite de tensión inferior de los electrolitos habituales y el potencial de reacción requerido para reducir en exceso óxidos de níquel litiados a níquel metal, una reacción electrocromática catódica. La proximidad de la tensión del estado decolorado a dichos mecanismos de degradación presenta importantes problemas de control del dispositivo: se requerirán métodos para conducir el dispositivo uniformemente al estado decolorado sin conducir el ánodo a regímenes de tensión teniendo en cuenta, por ejemplo, problemas tales como la falta de homogeneidad del electrodo local. Además, el óxido de níquel litiado en estado decolorado no puede manipularse normalmente al aire sin degradar el rendimiento del material. La falta de estabilidad al aire del estado decolorado de películas de óxido de litio y níquel no dopadas se demuestra en la sección de ejemplos de la presente invención en la que se prepararon películas de óxido de litio y níquel usando mezclas líquidas de sales de litio y níquel para producir, después del procesamiento térmico, películas en su estado oscurecido. Tras la reducción electroquímica o química a sus formas litiadas en una atmósfera inerte se produjeron

películas en estado decolorado, pero tras la exposición al aire en este estado decolorado pierden rápidamente las propiedades electrocromáticas reversibles.

Se han publicado ejemplos de óxidos de níquel litiados recubiertos por pulverización iónica que contienen un segundo metal. Por ejemplo, el documento US 6.859.297 B2 describe la litiación (y la decoloración) de películas mixtas de óxido de níquel que contienen Ta y W en cantidades apreciables. El material se preparó mediante un proceso en dos etapas, siendo la primera etapa un proceso de co-pulverización iónica al vacío para producir una película mixta de óxido de Ta/Ni y siendo la segunda etapa la litiación electroquímica para producir un material en su estado decolorado. Las películas de óxido que contienen Ta están ampliamente caracterizadas y no tienen un orden de largo alcance de pruebas de cristalinidad por DRX y requieren manipulación en una atmósfera controlada para evitar su exposición a agua y oxígeno.

Una amplia gama de estructuras deriva de la ocupación con metal de los sitios octaédricos y tetraédricos dentro de matrices de aniones compactadas estrechamente. En dichas matrices, existe un número igual de sitios octaédricos que de aniones y el doble de sitios tetraédricos que de aniones. La expresión "sal gema" como se usa en el presente documento describe una estructura cúbica en la que los cationes metálicos ("M") ocupan todos los sitios octaédricos dentro de una matriz de aniones compactada estrechamente, dando como resultado la estequiometría MO. Además, los metales son indistinguibles entre sí independientemente de si los metales son el mismo elemento o una distribución aleatoria de diferentes elementos. En el caso específico del NiO, por ejemplo, la célula unitaria de sal gema cúbica tiene una distancia interplanar de $\sim 4,2$ Å y una más grande de $\sim 2,4$ Å. En el caso de que haya más de un tipo de metal, se crean diferentes estructuras dependiendo de cómo y de si los propios metales se ordenan sobre los orificios octaédricos y tetraédricos. El caso de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ es instructivo: para todos los valores de x, los aniones de oxígeno están compactados estrechamente y los metales están dispuestos en los sitios octaédricos. Para valores de x inferiores a 0,3, los cationes de litio y níquel están dispuestos aleatoriamente; para valores de x superiores a 0,3, los metales se segregan para crear capas ricas en níquel y ricas en litio, creando estructuras estratificadas con simetría hexagonal. El miembro final, $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}$ (equivalentemente, LiNiO_2) está formado por capas alternas de -Ni-O -Li-O- con una célula unitaria hexagonal ($a = 2,9$, $c = 14,2$ Å) y una distancia interplanar superior a $\sim 4,7$ Å. La tensión asociada a los eventos de intercalación de litio es superior a 3 V frente a Li/Li+.

Aunque todos los sitios octaédricos en LiNiO_2 están llenos, puede insertarse litio adicional en el material, formando $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$. El litio adicional ocupa necesariamente sitios en proximidad estrecha con otros cationes con menos protección contra la matriz de aniones. Por tanto, la inserción de este litio adicional se produce a tensiones más bajas, < 2 V frente a Li/Li+ para materiales de fase a granel.

Otras fases que son posibles a partir de la ocupación con metal de sitios dentro de matrices de oxígeno compactadas estrechamente incluyen las fases ortorrómbicas $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{1/6}\text{O}$ y $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/6}\text{O}$ en las que el Nb o el Ta se segregan a un conjunto de sitios octaédricos y el Ni y el Li se mezclan en los sitios restantes. Son ejemplos adicionales las fases de espinela que incluyen $\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}$ en la que Mn y Ni ocupan los sitios octaédricos y Li ocupa 1/4 de los sitios tetraédricos.

Un distintivo colectivo de todas las fases descritas anteriormente son las capas compactadas estrechamente. En la estructura de la sal gema, estas originan una reflexión de difracción única a $\sim 2,4$ Å, etiquetada como la reflexión (111). Esta es la simetría más grande que permite la distancia interplanar en la estructura de la sal gema. La segunda distancia interplanar más grande permitida en la estructura de la sal gema es el pico (200) cuya distancia interplanar es de $\sim 2,1$ Å. En estructuras de simetría menor tales como $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}$ y $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{1/6}\text{O}$, se observan reflexiones equivalentes a las de la sal gema (111) y reflexiones (200) aproximadamente a la misma distancia interplanar, pero se etiquetan de forma diferente y pueden dividirse en múltiples picos. Por ejemplo, en el material hexagonal, estratificado, la reflexión (111) de la sal gema se divide en dos reflexiones, el pico (006) y el pico (102), de los cuales ambos se producen a $\sim 2,4$ Å y el pico (200) de sal gema se convierte en el pico (104), cuya distancia interplanar es también de $\sim 2,1$ Å. Un distintivo firme de que existe una subred de metal ordenada dentro de un material originando estructuras tales como $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}$, $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/6}\text{O}$ y $\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}$ es la presencia de reflexiones con distancias interplanares superiores a 2,4 Å (Tabla 1).

Tabla 1

Distancia interplanar (Å) más grande y hkl asociado de materiales de ejemplo derivados de metales dentro de sitios octaédricos y/o tetraédricos creados por matrices de oxígeno compactadas estrechamente.			
Composición	Nota de estructura	Distancia interplanar (Å) más grande	hkl
NiO	sal gema	2,4	(111)
$\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$	sal gema, Li y Ni dispuestos aleatoriamente	2,4	(111)

(continuación)

Distancia interplanar (Å) más grande y hkl asociado de materiales de ejemplo derivados de metales dentro de sitios octaédricos y/o tetraédricos creados por matrices de oxígeno compactadas estrechamente.			
Composición	Nota de estructura	Distancia interplanar (Å) más grande	hkl
$\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}$	Hexagonal, Li y Ni ordenados en capas	4,7	(003)
$\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{1/6}\text{O}$	Ortorrómica, Ta y Li/Ni ordenados	4,7	(111)
$\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}$	Cúbica, Ni/Mn en sitios octaédricos; Li en sitios tetraédricos	4,7	(111)

Aunque se ha propuesto una gama de materiales anódicos electrocromáticos hasta la fecha, existe la necesidad de películas de ánodo que puedan prepararse mediante procesos de deposición simples de una sola etapa para producir ánodos EC con estabilidad térmica mejorada, alta claridad óptica en sus estados depositados y que pueden ajustarse a través de la composición y el espesor de la película para adoptar una amplia diversidad de capacidades de carga de área y propiedades de cambio óptico.

El documento US 2007/092793 A1 desvela un dispositivo electrocromático multicapa que comprende un primer sustrato y una capa electrocromática anódica que comprende una composición de óxido de litio sobre un primer sustrato, comprendiendo la capa electrocromática anódica litio y níquel.

TING-FENG YI ET AL analiza en "*High rate micron-sized niobium-doped $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as ultra high power positive-electrode material for lithium-ion batteries*", *JOURNAL OF POWER SOURCES*, vol. 211, 29 de marzo de 2012, páginas 59-65, los efectos del dopaje de un óxido de litio, níquel y manganeso, utilizado como material de electrodo positivo para baterías de iones de litio, con pequeñas cantidades de niobio.

El artículo "*Effect of Ti substitution for Mn on the structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ and their electrochemical properties as lithium insertion material*", *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, vol. 151, n.º 11, 1 de enero de 2004, páginas A1911-A1918, de KIM JH ET AL., se refiere a la sustitución de Ti por Mn en la estructura química de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ y a las propiedades electroquímicas resultantes como materiales de inserción de litio para baterías recargables.

OH SH ET AL describen en "*Structural and electrochemical investigations on the $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Al}, \text{Zr}$) compound for 5V cathode material*", *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, vol. 469, n.º 1-2, 5 de febrero de 2009, páginas 244-250, compuestos de óxido de litio como materiales de cátodo para baterías recargables.

WINTER M ET AL en "*INSERTION ELECTRODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES*", *ADVANCED MATERIALS*, vol. 10, n.º 10, 9 de julio de 1998, páginas 725-763 revisa materiales de electrodos de inserción para baterías recargables.

Sumario de la invención

Entre los diversos aspectos de la presente divulgación está la provisión de nuevas películas electrocromáticas anódicas y la provisión de artículos que comprenden dichas composiciones.

En resumen, por tanto, un aspecto de la presente invención es un dispositivo electrocromático multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 adjunta.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática multicapa que comprende una capa electrocromática anódica de una composición de óxido de litio y níquel sobre un primer sustrato en la que la capa electrocromática anódica se caracteriza por una distancia interplanar (espaciado d) mayor de al menos 2,5 Å y comprende litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5 seleccionado entre el grupo que consiste en niobio y tántalo.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática multicapa que comprende una capa electrocromática anódica sobre un primer sustrato en la que la capa electrocromática anódica presenta un ordenamiento de largo alcance mediante análisis por difracción de rayos X y comprende litio, níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática multicapa que comprende una capa electrocromática anódica sobre un primer sustrato en el que la capa electrocromática anódica presenta un ordenamiento de largo alcance medido mediante la presencia de al menos un pico de reflexión en el patrón de DRX

entre 0 y 80 grados (2θ) y comprende litio, níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática multicapa que comprende una capa electrocromática anódica sobre un primer sustrato en la que la capa electrocromática anódica presenta un
5 ordenamiento de largo alcance medido mediante la presencia de al menos un pico de reflexión en el patrón de DRX inferior a 26 grados. (2θ) y comprende litio, níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática multicapa que comprende una
10 capa electrocromática anódica sobre un primer sustrato, conteniendo la capa electrocromática anódica litio, níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo, en la que (i) la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica es de al menos 0,4:1, respectivamente, (ii) la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tántalo con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica es de al menos aproximadamente 0,025:1, respectivamente, y (iii) la capa electrocromática anódica presenta una distancia interplanar (espaciado d) de al menos 2,5 Å medida mediante DRX.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática multicapa que comprende una
15 capa electrocromática anódica sobre un primer sustrato, conteniendo la capa electrocromática anódica litio, níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo, en la que (i) la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica es de al menos 0,4:1, respectivamente, (ii) la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tántalo con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica es de al menos aproximadamente 0,025:1, respectivamente, y (iii) la capa electrocromática anódica comprende al menos el 0,05 % en peso de carbono.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática multicapa que comprende una
25 capa electrocromática anódica sobre un primer sustrato, conteniendo la capa electrocromática anódica litio, níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo, en la que (i) la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica es de al menos 0,4:1, respectivamente, (ii) la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tántalo con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica es de al menos aproximadamente 0,025:1, respectivamente, y (iii) la capa electrocromática anódica tiene un valor absoluto de eficiencia de coloración de al menos 19 cm²/C.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática que comprende una capa electrocromática anódica sobre un primer sustrato en la que la capa electrocromática anódica comprende litio, níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo, y la relación atómica de la cantidad de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica es inferior a 1,75:1, respectivamente, cuando la composición de óxido de litio y níquel está en su estado completamente decolorado.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática que comprende un primer sustrato y un segundo sustrato, una primera y una segunda capa eléctricamente conductora, una capa de cátodo, una capa electrocromática anódica y una capa conductora de iones, en la que la primera capa eléctricamente conductora está entre el primer sustrato y la capa electrocromática anódica, la capa electrocromática anódica está entre la primera capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, la segunda capa eléctricamente conductora está entre la capa de cátodo y el segundo sustrato, la capa de cátodo está entre la segunda capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, y la capa conductora de iones está entre la capa de cátodo y la capa electrocromática anódica. La composición de óxido de litio y níquel comprende litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5 seleccionado entre el grupo que consiste en niobio y tántalo en la que la relación atómica de la cantidad de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en la composición de óxido de litio y níquel es inferior a 1,75:1, respectivamente, cuando la composición de óxido de litio y níquel está en su estado completamente decolorado.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática que comprende un primer sustrato y un segundo sustrato, una primera y una segunda capa eléctricamente conductora, una capa de cátodo, una capa electrocromática anódica y una capa conductora de iones, en la que la primera capa eléctricamente conductora está entre el primer sustrato y la capa electrocromática anódica, la capa electrocromática anódica está entre la primera capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, la segunda capa eléctricamente conductora está entre la capa de cátodo y el segundo sustrato, la capa de cátodo está entre la segunda capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, y la capa conductora de iones está entre la capa de cátodo y la capa electrocromática anódica. La capa electrocromática anódica comprende litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5 seleccionado entre el grupo que consiste en niobio y tántalo en la que la composición de óxido de litio y níquel se caracteriza por una distancia interplanar mayor de al menos 2,5 Å.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática que comprende una capa electrocromática anódica sobre un primer sustrato en la que la capa electrocromática anódica presenta un ordenamiento de largo alcance mediante análisis por difracción de rayos X y comprende litio, níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática que comprende una capa

electrocromática anódica sobre un primer sustrato en la que la capa electrocromática anódica comprende litio, níquel y niobio.

- Un aspecto adicional de la presente divulgación es una estructura electrocromática que comprende un primer sustrato y un segundo sustrato, una primera y una segunda capa eléctricamente conductora, una capa de cátodo, una capa electrocromática anódica y una capa conductora de iones, en la que la primera capa eléctricamente conductora está entre el primer sustrato y la capa electrocromática anódica, la capa electrocromática anódica está entre la primera capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, la segunda capa eléctricamente conductora está entre la capa de cátodo y el segundo sustrato, la capa de cátodo está entre la segunda capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, y la capa conductora de iones está entre la capa de cátodo y la capa electrocromática anódica. La capa electrocromática anódica comprende litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5 seleccionado entre el grupo que consiste en niobio y tántalo en la que (i) el metal del Grupo 5 es niobio o (ii) la capa electrocromática anódica presenta un ordenamiento de largo alcance mediante análisis por difracción de rayos X.
- Un aspecto adicional de la presente divulgación es un proceso para formar una estructura electrocromática multicapa. El proceso comprende depositar una película de una mezcla líquida sobre una superficie de un sustrato y tratar la película depositada para formar una capa electrocromática anódica sobre la superficie del sustrato en el que la mezcla líquida comprende al menos un metal del Grupo 5 seleccionado entre el grupo que consiste en niobio y tántalo.
- Un aspecto adicional de la presente divulgación es un proceso para preparar una estructura electrocromática que comprende un primer y un segundo sustrato, una primera y una segunda capa eléctricamente conductora, una capa de cátodo, una capa electrocromática anódica y una capa conductora de iones en la que la primera capa eléctricamente conductora está entre el primer sustrato y la capa electrocromática anódica, la capa electrocromática anódica está entre la primera capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, la segunda capa eléctricamente conductora está entre la capa de cátodo y el segundo sustrato, la capa de cátodo está entre la segunda capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, y la capa conductora de iones está entre la capa de cátodo y la capa electrocromática anódica. El proceso comprende depositar una mezcla líquida que comprende litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5 seleccionado entre el grupo que consiste en niobio y tántalo sobre una superficie para formar una película depositada y tratar la película depositada para formar la capa electrocromática anódica, comprendiendo la capa electrocromática anódica óxido de litio y níquel.

Otros objetos y características en parte serán evidentes y en parte se señalarán a continuación.

Breve descripción de los dibujos

- La FIG. 1 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocromático multicapa que comprende una capa electrocromática anódica de la presente invención.
- La FIG. 2 es una sección transversal esquemática de una realización alternativa de un dispositivo electrocromático multicapa que comprende una capa electrocromática anódica de la presente invención.
- La FIG. 3 es un patrón de DRX de película delgada de una película electrocromática anódica aplicada como recubrimiento sobre un sustrato de FTO, medido con la longitud de onda $\text{CuK}\alpha = 1,540695 \text{ \AA}$ como se describe más detalladamente en el Ejemplo 2.
- La FIG. 4 es un gráfico de los trazos de ciclovoltametría de películas electrocromáticas anódicas aplicadas como recubrimiento sobre un sustrato de FTO en LiClO_4 1 M en electrolito de carbonato de propileno usando una velocidad de barrido de 10 mV/s, como se describe más detalladamente en el Ejemplo 2.
- La FIG. 5 es un gráfico de los trazos de ciclovoltametría de película de óxido de litio y óxido (etiquetada LiNiO_2) aplicada como recubrimiento sobre un sustrato de FTO y su película reducida químicamente (etiquetada Li_2NiO_2) representadas en líneas verdes y rojas, respectivamente, medidos en LiClO_4 1 M en electrolito de carbonato de propileno, como se describe más detalladamente en el Ejemplo 3.
- La FIG. 6 es un patrón de DRX de película delgada de $\text{Li}_{1,1}\text{Ta}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}\text{O}_2$ aplicado como recubrimiento sobre un sustrato de FTO, medido con la longitud de onda $\text{CuK}\alpha = 1,540695 \text{ \AA}$ como se describe más detalladamente en el Ejemplo 33.

- Los caracteres de referencia correspondientes indican las partes correspondientes en todos los dibujos. Adicionalmente, espesores relativos de las capas en las diferentes figuras no representan la verdadera relación en las dimensiones. Por ejemplo, los sustratos son normalmente mucho más gruesos que las otras capas. Las figuras se dibujan solo con el fin de ilustrar los principios de conexión, no para proporcionar ninguna información dimensional.

ABREVIATURAS Y DEFINICIONES

- Las siguientes definiciones y métodos se proporcionan para definir mejor la presente invención y para guiar a los expertos habituales en la materia en la puesta en práctica de la presente invención. A menos que se señale lo contrario, los términos han de entenderse de acuerdo con el uso convencional por los expertos habituales en la materia pertinente.

A menos que se indique lo contrario, los grupos alquilo que se describen en el presente documento son

preferentemente alquilo inferior que contiene de uno a ocho átomos de carbono en la cadena principal y hasta 20 átomos de carbono. Pueden ser de cadena lineal o ramificada o cíclicos e incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hexilo, ciclohexilo y similares.

- 5 Los términos "amina" o "amino", como se usan en el presente documento, solos o como parte de otro grupo, representan un grupo de fórmula $-N(R^8)(R^9)$, en la que R^8 y R^9 son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, sililo, o R^8 y R^9 tomados juntos forman un resto cíclico o policíclico sustituido o sin sustituir, cada uno como se define con respecto a dicho término, que normalmente tiene de 3 a 8 átomos en el anillo. "Amina sustituida", por ejemplo, se refiere a un grupo de fórmula $-N(R^8)(R^9)$, en la que al menos uno de entre R^8 y R^9 son distintos de hidrógeno. "Amina sin sustituir," por ejemplo, se refiere a un grupo de fórmula $-N(R^8)(R^9)$, en la que R^8 y R^9 son los dos hidrógeno.

15 La expresión "alcóxido" como se usa en el presente documento se refiere a un alcohol desprotonado y se usa normalmente para describir un complejo metálico de la forma M^1-OR donde M^1 es un metal.

La expresión "amida" como se usa en el presente documento con respecto a un complejo metálico se refiere a un complejo metálico de la forma $M^1-N(R^8)(R^9)$ donde M^1 es un metal.

20 Los términos "arilo" como se usan en el presente documento solos o como parte de otro grupo denotan grupos aromáticos homocíclicos opcionalmente sustituidos, preferentemente grupos monocíclicos o bicíclicos que contienen de 6 a 12 carbonos en la parte del anillo, tales como fenilo, bifenilo, naftilo, fenilo sustituido, bifenilo sustituido o naftilo sustituido. El fenilo y el fenilo sustituido son los arilos más preferidos.

25 Las expresiones "capa electrocromática anódica" y "material electrocromático anódico" se refieren a una capa de electrodo o material de electrodo, respectivamente, que tras la retirada de iones y electrones se vuelven menos transmisivos a la radiación electromagnética.

30 La expresión "decolorar" se refiere a la transición de un material electrocromático de un primer estado óptico a un segundo estado óptico en la que el primer estado óptico es menos transmisor que el segundo estado óptico.

35 La expresión "elemento estabilizador del estado decolorado" como se usa en el presente documento significa un elemento que actúa para aumentar la tensión del estado decolorado del óxido de litio y níquel sin afectar negativamente a la transmisividad de su estado completamente decolorado, tal como mediante la disminución de la transmisividad del estado completamente decolorado o dando como resultado un cambio en las coordenadas de color del estado completamente decolorado, tal como la creación de un tono amarillo o marrón en dicho estado completamente decolorado. En general, los elementos estabilizadores del estado decolorado son aquellos elementos que se forman fácilmente en forma de sólidos de óxidos incoloros o ligeramente coloreados en su estado de oxidación más alto (es decir, formalmente d0) y donde el estado de oxidación más alto es 3+ o mayor.

40 La expresión "tensión de estado decolorado" se refiere a la tensión de circuito abierto (V^{oc} , por sus siglas en inglés) de la capa electrocromática anódica frente a Li/li^+ en una célula electroquímica en una solución de carbonato de propileno que contiene perclorato de litio 1 M cuando la transmisividad de dicha capa está al 95 % de su transmisividad en "estado completamente decolorado".

45 Las expresiones "capa electrocromática catódica" y "material electrocromático catódico" se refieren a una capa de electrodo o material de electrodo, respectivamente, que tras la inserción de iones y electrones se vuelven menos transmisivos a la radiación electromagnética.

50 La expresión "eficiencia de coloración" o "CE" (por sus siglas en inglés) se refiere a una propiedad de una capa electrocromática que cuantifica cómo cambia la densidad óptica de una capa en función de su estado de carga. La CE puede variar significativamente dependiendo de la preparación de la capa debido a diferencias en la estructura, las fases del material y/o la composición. Estas diferencias afectan a la probabilidad de transiciones electrónicas que se manifiestan como color. Como tal, la CE es un descriptor sensible y cuantitativo de una capa electrocromática que abarca el conjunto de la identidad de los centros redox, sus entornos locales y sus relaciones relativas. La CE se calcula a partir de la relación entre el cambio en la absorbancia óptica con respecto a la cantidad de densidad de carga pasada. En ausencia de cambios significativos en la reflectividad, esta propiedad dependiente de la longitud de onda puede medirse en una transición de interés mediante la siguiente ecuación:

$$60 \quad Ce_{\lambda} = \frac{\log_{10} \left(\frac{T_{ini}}{T_{final}} \right)}{Q_A}$$

donde Q_A es la carga por área pasada, T_{ini} es la transmisión inicial y T_{final} es la transmisión final. Para capas de coloración anódica este valor es negativo y también puede indicarse en valor absoluto (no negativo). Puede usarse una configuración electroóptica simple que mida simultáneamente la transmisión y la carga para calcular la CE. Como alternativa, los estados finales de transmisión pueden medirse *ex situ* antes y después del cambio eléctrico. En

ocasiones, la CE se indica como alternativa sobre una base logarítmica natural, en cuyo caso los valores informados son aproximadamente 2,3 veces más grandes.

La expresión "oscurecer" se refiere a la transición de un material electrocromático de un primer estado óptico a un segundo estado óptico en la que el primer estado óptico es más transmisivo que el segundo estado óptico.

La expresión "material electrocromático" se refiere a materiales que cambian en la transmisividad a radiación electromagnética, de manera reversible, como resultado de la inserción o extracción de iones y electrones. Por ejemplo, un material electrocromático puede cambiar entre un estado coloreado, un estado translúcido y un estado transparente.

La expresión "capa electrocromática" se refiere a una capa que comprende un material electrocromático.

La expresión "capa de electrodo" se refiere a una capa capaz de conducir iones y electrones. La capa de electrodo contiene una especie que puede reducirse cuando se insertan iones en el material y contiene una especie que puede oxidarse cuando se extraen iones de la capa. Este cambio en el estado de oxidación de una especie en la capa de electrodo es responsable del cambio en las propiedades ópticas del dispositivo.

La expresión "potencial eléctrico", o simplemente "potencial", se refiere a la tensión que se produce en un dispositivo que comprende un conjunto de electrodo/conductor de iones/electrodo.

La expresión "apareado electroquímicamente y ópticamente" (EOM, por sus siglas en inglés) se refiere a un conjunto de películas electrocromáticas de cátodo y ánodo con capacidades de carga similares, que están en sus estados ópticos complementarios (por ejemplo, ambos en su estado decolorado o ambos en su estado oscurecido o ambos en un estado intermedio de coloración) de manera que cuando se unen entre sí mediante una conducción de iones adecuada y la capa eléctricamente aislante, se forma un dispositivo electrocromático funcional que muestra un comportamiento de cambio reversible y corrientes de cambio altas.

La expresión "estado completamente decolorado" como se usa en relación a un material electrocromático anódico se refiere al estado de transmisividad máxima de una capa electrocromática anódica en una célula electroquímica a o por encima de 1,5 V frente a Li/Li⁺ en una solución de carbonato de propileno que contiene perclorato de litio 1 M a 25 °C (en condiciones anhidras y en atmósfera de Ar).

Los términos "haluro", "halógeno" o "halo" como se usan en el presente documento solos o como parte de otro grupo se refieren a cloro, bromo, flúor y yodo.

El término "heteroátomo" significa átomos distintos del carbono y el hidrógeno.

Los términos "hidrocarburo" e "hidrocarbilo" como se usan en el presente documento describen compuestos orgánicos o radicales que consisten exclusivamente en los elementos carbono e hidrógeno. Estos restos incluyen restos alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo. Estos restos también incluyen restos alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo sustituidos con otros grupos hidrocarburo alifáticos o cíclicos, tales como alcarilo, alquenarilo y alquinarilo. A menos que se indique lo contrario, estos restos comprenden preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono.

La expresión "sal gema" como se usa en el presente documento describe una estructura cúbica en la que los cationes de metal ("M") ocupan todos los sitios octaédricos de la estructura cúbica, dando como resultado la estequiometría MO. Además, los metales son indistinguibles entre sí independientemente de si los metales son el mismo elemento o una distribución aleatoria de diferentes elementos.

La expresión "sililo" como se usa en el presente documento describe sustituyentes de fórmula general -Si(X⁸)(X⁹)(X¹⁰) donde X⁸, X⁹ y X¹⁰ son independientemente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido.

Los restos "hidrocarbilo sustituido" que se describen en el presente documento son restos hidrocarbilo que están sustituidos con al menos un átomo distinto del carbono, incluyendo restos en los que un átomo de cadena de carbono está sustituido con un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre o un átomo de halógeno. Estos sustituyentes incluyen halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, ariloxi, hidrox, hidrox protegido, ceto, acilo, aciloxi, nitro, amino, amido, nitro, ciano, tiol, cetales, acetales, ésteres, éteres y tioéteres.

La expresión "transmisividad" se refiere a la fracción de luz transmitida a través de una película electrocromática. A menos que se indique otra cosa, la transmisividad de una película electrocromática está representada por el número T_{vis}. T_{vis} se calcula/obtiene mediante la integración del espectro de transmisión en el intervalo de longitudes de onda de 400-730 nm usando la eficiencia fotópica espectral I_p(λ) (CIE, 1924) como factor de ponderación. (Ref: norma ASTM E1423).

La expresión "transparente" se usa para denotar una transmisión sustancial de radiación electromagnética a través de un material de manera que, por ejemplo, cuerpos situados más allá o detrás del material puedan verse o producir

imágenes de forma clara usando una tecnología apropiada de detección de imágenes.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, pueden prepararse capas electrocromáticas anódicas que comprendan óxido de litio y níquel, y niobio, tántalo o una combinación de los mismos que tengan una gama de propiedades y características deseables. Por ejemplo, en una realización, el material electrocromático anódico puede tener un valor de tensión de estado decolorado significativamente superior a 2,0 V. En otra realización, el material electrocromático anódico se proporciona en un estado apareado electroquímicamente y ópticamente (EOM) con
10 respecto a un material electrocromático catódico en su estado completamente decolorado para su uso en un dispositivo electrocromático. En otra realización, el material electrocromático anódico es relativamente estable; por ejemplo, el material de óxido de litio y níquel no se oscurece a partir de su estado completamente decolorado ni se desactiva (por ejemplo, permanece transparente pero ya no actúa como un material o película de ánodo electrocromático) a temperaturas elevadas en presencia de aire ambiente.

15 De forma ventajosa, el niobio y el tántalo promueven la formación de materiales de óxido de litio y níquel electrocromáticos que tienen características de estado decolorado favorables. En otra realización, el material de óxido de níquel electrocromático comprende niobio. En otra realización, el material de óxido de níquel electrocromático comprende tántalo. En otra realización, el material de óxido de níquel electrocromático comprende niobio y tántalo. En otra realización, el material de óxido de níquel electrocromático comprende niobio, pero no tántalo. En otra realización, el material de óxido de níquel electrocromático comprende tántalo, pero no niobio.

En determinadas realizaciones, el material electrocromático anódico se caracteriza por una distancia interplanar mayor de al menos 2,5 Å mediante técnicas de difracción tales como análisis de difracción de electrones ("DE") y difracción de rayos X ("DRX"). Por ejemplo, en una realización, el material electrocromático anódico se caracteriza por una
25 distancia interplanar mayor de al menos 2,75 Å. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material electrocromático anódico se caracteriza por una distancia interplanar mayor de al menos 3 Å. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material electrocromático anódico se caracteriza por una distancia interplanar mayor de al menos 3,5 Å. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material electrocromático anódico se caracteriza por una distancia interplanar mayor de al menos 4 Å. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material electrocromático anódico se caracteriza por una distancia interplanar mayor de al menos 4,5 Å. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material electrocromático anódico presenta un ordenamiento de largo alcance medido mediante la presencia de al menos un pico de reflexión en el patrón de DRX entre 0 y 80 grados (2θ) cuando se mide con radiación Kα de cobre. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material electrocromático
30 anódico presenta un ordenamiento de largo alcance medido mediante la presencia de al menos un pico de reflexión en el patrón de DRX por debajo de 26 grados (2θ) cuando se mide con radiación Kα de cobre. En cada uno de los ejemplos anteriores, el material electrocromático anódico puede comprender niobio, tántalo o una combinación de los mismos. En una de dichas realizaciones, la composición de óxido de litio y níquel comprende niobio. En otra de dichas realizaciones, la composición de óxido de litio y níquel comprende tántalo.

40 En determinadas realizaciones, el material electrocromático anódico se caracteriza por un valor de eficiencia de coloración absoluto (no negativo) de al menos 19 cm²/C (expresado como alternativa como valor negativo -19 cm²/C, -20 cm²/C, -21 cm²/C y así sucesivamente). A modo de ejemplo adicional, el material electrocromático anódico tiene una eficiencia de coloración en el intervalo de aproximadamente -19 cm²/C a aproximadamente -60 cm²/C. A modo de ejemplo adicional, la capa electrocromática anódica tiene una eficiencia de coloración en el intervalo de aproximadamente -24 cm²/C a aproximadamente -32 cm²/C.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, las cantidades relativas de litio, níquel y tántalo en la capa electrocromática anódica se controlan de manera que una relación atómica de la cantidad de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo (es decir, Li:[Ni + Ta]) en la capa electrocromática es generalmente de al menos aproximadamente 0,4:1. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en la capa electrocromática es de al menos aproximadamente 0,75:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en la capa electrocromática es de al menos
55 aproximadamente 0,9:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en la capa electrocromática es de al menos aproximadamente 1:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en la capa electrocromática es de al menos aproximadamente 1,25:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material electrocromático es de al menos aproximadamente 1,5:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material electrocromático es de al menos aproximadamente 2:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material electrocromático es de al menos aproximadamente 2,5:1, respectivamente. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material electrocromático no superará aproximadamente
60
65

4:1, respectivamente. Por tanto, en algunas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material electrocromático estará en el intervalo de aproximadamente 0,75:1 a aproximadamente 3:1, respectivamente. Por tanto, en algunas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático estará en el intervalo de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 2,5:1, respectivamente. Por tanto, en algunas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático estará en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2,5:1, respectivamente. Por tanto, en algunas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático estará en el intervalo de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1,5:1, respectivamente. Por tanto, en algunas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático estará en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2:1, respectivamente. Por tanto, en algunas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático estará en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 2,5:1, respectivamente.

[illegible]

el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2:1, respectivamente. Por tanto, en algunas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica estará en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 2,5:1, respectivamente.

- 5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, las cantidades relativas de litio, níquel, niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica se controlan de manera que una relación atómica de la cantidad de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo (es decir, Li: [Ni + Nb + Ta]) en la capa electrocromática anódica sea generalmente inferior a 1,75:1 cuando la capa electrocromática anódica está en su estado completamente decolorado. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,5:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,45:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,4:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,35:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,3:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,25:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,2:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,15:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,1:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,05:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,4:1 a 1,5:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a 1,4:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,6:1 a 1,35:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,7:1 a 1,35:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tántalo en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,8:1 a 1,35:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, titanio, circonio y hafnio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,9:1 a 1,35:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado.

En general, el aumento de la cantidad de niobio y/o tántalo con respecto a la cantidad de níquel en la capa electrocromática anódica, aumenta la estabilidad del estado decolorado y la tensión del estado decolorado del material, pero también tiende a disminuir su capacidad de carga volumétrica. Las capas electrocromáticas anódicas que tienen grandes cantidades de niobio y/o tántalo con respecto al níquel, tales como aquellas en las que la relación atómica de

la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta}]$) es superior a aproximadamente 0,8:1, respectivamente, tienden a tener estados completamente decolorados estables, pero capacidades de carga y transmisividades del estado oscurecido subóptimas. Por tanto, en determinadas realizaciones, se prefiere que la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en la capa electrocromática anódica sea inferior a aproximadamente 0,8:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta}]$). Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a aproximadamente 0,7:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta}]$). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a aproximadamente 0,6:1. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a aproximadamente 0,5:1. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en la capa electrocromática anódica es inferior a aproximadamente 0,4:1.

Por el contrario, las capas electrocromáticas anódicas que tienen cantidades pequeñas de niobio y/o tantalio con respecto al níquel, tales como aquellas en las que la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta}]$) es inferior a aproximadamente 0,025:1, respectivamente, tienden a tener capacidades de carga relativamente altas pero estados completamente decolorados menos estables. Por tanto, en determinadas realizaciones se prefiere que la relación (atómica) de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en la capa electrocromática anódica sea superior a aproximadamente 0,03:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta}]$). Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es superior a aproximadamente 0,04:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta}]$). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es superior a aproximadamente 0,05:1. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es superior a aproximadamente 0,075:1. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en la capa electrocromática anódica es superior a aproximadamente 0,1:1. En cada uno de los ejemplos y realizaciones anteriores citados en este párrafo, la composición de óxido de litio y níquel puede comprender niobio, pero no tantalio, tantalio, pero no niobio o niobio y tantalio.

En determinadas realizaciones, la relación (atómica) de niobio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en la capa electrocromática anódica estará en el intervalo de aproximadamente 0,025:1 a aproximadamente 0,8:1 ($\text{Nb}:[\text{Ni} + \text{Nb}]$). Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de niobio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en la capa electrocromática anódica estará en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,7:1 ($\text{Nb}:[\text{Ni} + \text{Nb}]$). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de niobio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,075:1 a aproximadamente 0,6:1 ($\text{Nb}:[\text{Ni} + \text{Nb}]$). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de niobio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,55:1 ($\text{Nb}:[\text{Ni} + \text{Nb}]$). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de niobio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,15:1 a aproximadamente 0,5:1 ($\text{Nb}:[\text{Ni} + \text{Nb}]$). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de niobio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,175:1 a aproximadamente 0,45:1 ($\text{Nb}:[\text{Ni} + \text{Nb}]$). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de niobio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en la capa electrocromática anódica estará en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,4:1 ($\text{Nb}:[\text{Ni} + \text{Nb}]$).

En determinadas realizaciones, la relación (atómica) de tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tantalio en la capa electrocromática anódica estará en el intervalo de aproximadamente 0,025:1 a aproximadamente 0,8:1 ($\text{Ta}:[\text{Ni} + \text{Ta}]$). Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tantalio en la capa electrocromática anódica estará en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,7:1 ($\text{Ta}:[\text{Ni} + \text{Ta}]$). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,075:1 a aproximadamente 0,6:1

($\text{Ta}:[\text{Ni} + \text{Ta}]$). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en

el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,55:1 (Ta:[Ni + Ta]). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,15:1 a aproximadamente 0,5:1 (Ta:[Ni + Ta]). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,175:1 a aproximadamente 0,45:1 (Ta:[Ni + Ta]). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tantalio en la capa electrocromática anódica estará en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,4:1 (Ta:[Ni + Ta]).

En general, la relación (atómica) de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en la capa electrocromática anódica estará normalmente en el intervalo de aproximadamente 0,025:1 a aproximadamente 0,8:1 ([Nb + Ta]:[Ni + Nb + Ta]). Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará normalmente en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,7:1 ([Nb + Ta]:[Ni + Nb + Ta]). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará normalmente en el intervalo de aproximadamente 0,075:1 a aproximadamente 0,6:1 ([Nb + Ta]:[Ni + Nb + Ta]). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,55:1 ([Nb + Ta]:[Ni + Nb + Ta]). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,15:1 a aproximadamente 0,5:1 (Ta:[Ni + Nb + Ta]). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará en el intervalo de aproximadamente 0,175:1 a aproximadamente 0,45:1 ([Nb + Ta]:[Ni + Nb + Ta]). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantalio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio y tantalio en la capa electrocromática anódica estará en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,4:1 ([Nb + Ta]:[Ni + Nb + Ta]).

En una realización, el material electrocromático comprende uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado seleccionados entre el grupo que consiste en los elementos del Grupo 3, Grupo 4, Grupo 6, Grupo 13, Grupo 14 y Grupo 15 (clasificación IUPAC) y combinaciones de los mismos, además de niobio y tantalio. En dichas realizaciones, las cantidades relativas de litio, níquel, niobio, tantalio y el uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado en la capa electrocromática anódica se controlan de manera que una relación atómica de la cantidad de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantalio y uno o más elementos estabilizadores en la capa electrocromática anódica sea generalmente de al menos aproximadamente 0,4:1, respectivamente, en las que el uno o más elementos estabilizadores se seleccionan entre el grupo que consiste en elementos del Grupo 3, Grupo 4, Grupo 6, Grupo 13, Grupo 14 y Grupo 15 y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, en una realización, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y todos los metales del Grupo 5 y los elementos estabilizadores del estado decolorado, es decir, Li:[Ni + Nb + Ta + M], en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es de al menos aproximadamente 0,4:1, respectivamente, en la que M es un elemento estabilizador del estado decolorado seleccionado entre el grupo que consiste en Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb y combinaciones de los mismos; dicho de otra manera, la relación de la cantidad de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es de al menos 0,4:1 (relación atómica), respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb es de al menos aproximadamente 0,75:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb son al menos aproximadamente 0,9:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb es de al menos aproximadamente 1:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb es de al menos aproximadamente 1,25:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb es de al menos aproximadamente 1,5:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb es de al menos aproximadamente 2:1, respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb es de al menos aproximadamente 2,5:1, respectivamente. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantalio y el uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de

litio y níquel electrocromático (por ejemplo, donde M es Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb o una combinación de los mismos) no superará aproximadamente 4:1, respectivamente. En algunas realizaciones, por tanto, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y el uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático (por ejemplo, donde

5 M es Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb o una combinación de los mismos) estará en el intervalo de aproximadamente 0,75:1 a aproximadamente 3:1, respectivamente. En algunas realizaciones, por tanto, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y el uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático (por ejemplo, donde

10 M es Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb o una combinación de los mismos) estará en el intervalo de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 2,5:1, respectivamente. En algunas realizaciones, por tanto, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y el uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático (por ejemplo, donde

15 M es Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb o una combinación de los mismos) estará en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2,5:1, respectivamente. En algunas realizaciones, por tanto, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y el uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático (por ejemplo, donde

20 M es Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb o una combinación de los mismos) estará en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2:1, respectivamente. En algunas realizaciones, por tanto, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y el uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático (por ejemplo, donde

25 M es Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb o una combinación de los mismos) estará en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 2,5:1, respectivamente.

En una realización, la capa electrocromática anódica comprende uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado seleccionados entre el grupo que consiste en elementos del Grupo 3, Grupo 4, Grupo 6, Grupo 13, Grupo

30 14 y Grupo 15 (clasificación IUPAC) y combinaciones de los mismos, además de níquel, niobio, tántalo. En dichas realizaciones, las cantidades relativas de litio, níquel, niobio, tántalo y el uno o más elementos estabilizadores en el material de óxido de litio y níquel electrocromático se controlan de manera que una relación atómica de la cantidad de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado en el material de óxido de litio y níquel electrocromático sea generalmente inferior a aproximadamente

35 1,75:1, respectivamente, en las que el uno o más elementos estabilizadores se seleccionan entre el grupo que consiste en elementos del Grupo 3, Grupo 4, Grupo 6, Grupo 13, Grupo 14 y el Grupo 15 y combinaciones de los mismos, y el material de óxido de níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. Por ejemplo, en una realización, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y todos los metales del Grupo 5 y los elementos estabilizadores del estado decolorado, es decir, $\text{Li}:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$, en el material de óxido de litio

40 y níquel electrocromático es inferior a aproximadamente 1,75:1, respectivamente, en la que M es un elemento estabilizador del estado decolorado seleccionado entre el grupo que consiste en Y, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb y combinaciones de los mismos, y el material de óxido de níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado; dicho de otra manera, la relación de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y

45 níquel electrocromático es inferior a 1,75:1 (relación atómica), respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,5:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo

50 adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,45:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,4:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,35:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,25:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente

65

decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,2:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,15:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,1:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1,05:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a 1:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,4:1 a 1,5:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a 1,4:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,6:1 a 1,35:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,7:1 a 1,35:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en el intervalo de aproximadamente 0,8:1 a 1,35:1, respectivamente, cuando el material de óxido de litio y níquel electrocromático está en su estado completamente decolorado. En determinadas realizaciones, la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de Ni, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, en la capa electrocromática está en el intervalo de aproximadamente 0,9:1 a 1,35:1, respectivamente, cuando la capa electrocromática está en su estado completamente decolorado.

En aquellas realizaciones en las que la capa electrocromática anódica comprende uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado seleccionados entre el grupo que consiste en elementos del Grupo 3, Grupo 4, Grupo 5, Grupo 6, Grupo 13, Grupo 14 y Grupo 15 y combinaciones de los mismos, además de niobio y/o tántalo, el aumento de la cantidad del uno o más metales del Grupo 5 y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado con respecto a la cantidad de níquel en la capa electrocromática aumenta la estabilidad y la tensión del estado decolorado del material, pero también tiende a disminuir su capacidad de carga volumétrica. El material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico que tiene grandes cantidades de niobio, tántalo y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado con respecto al níquel, tal como aquellos en los que la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tántalo y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y elementos estabilizadores del estado decolorado M (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$) es superior a aproximadamente 0,8:1, respectivamente, tienden a tener estados completamente decolorados estables, pero capacidades de carga y transmisividades en estado oscurecido subóptimas. Por tanto, en determinadas realizaciones, se prefiere que la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tántalo y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático sea inferior a aproximadamente 0,8:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tántalo y elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a aproximadamente 0,7:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tántalo y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a aproximadamente 0,6:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tántalo y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tántalo y

uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es inferior a aproximadamente 0,5:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tantaló y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y

5 uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M en la capa electrocromática es inferior a aproximadamente 0,4:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente.

Por el contrario, las capas electrocromáticas anódicas que tienen pequeñas cantidades de niobio, tantaló y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto al níquel, tal como aquellas en las que la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M (en los que M es Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb o una combinación de los mismos) con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$) es inferior a aproximadamente 0,025:1, respectivamente, tienden a tener capacidades de carga relativamente altas pero estados totalmente decolorados menos estables. Por tanto, en determinadas realizaciones, se prefiere que la relación (atómica) de la cantidad combinada de niobio, tantaló y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático sea superior a aproximadamente 0,03:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantaló con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es superior a aproximadamente 0,04:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tantaló y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es superior a aproximadamente 0,05:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tantaló y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático es superior a aproximadamente 0,075:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tantaló y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M en la capa electrocromática es superior a aproximadamente 0,1:1 (es decir, $[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente.

En aquellas realizaciones en las que la capa electrocromática anódica comprende uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado seleccionados entre el grupo que consiste en elementos del Grupo 3, Grupo 4, Grupo 5, Grupo 6, Grupo 13, Grupo 14 y Grupo 15 y combinaciones de los mismos, además de niobio y/o tantaló, la relación (atómica) de la cantidad combinada de niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M (en los que M es Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, Sb o una combinación de los mismos) en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico estará normalmente en el intervalo de aproximadamente 0,025:1 a aproximadamente 0,8:1 ($[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio, tantaló y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado M con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M en el material de óxido de litio y níquel electrocromático anódico normalmente estará en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,7:1 ($[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la relación atómica de la cantidad combinada de niobio y tantaló y con respecto a la cantidad combinada de níquel, niobio, tantaló y elementos estabilizadores del estado decolorado M en la capa electrocromática anódica estará normalmente en el intervalo de 0,075:1 a aproximadamente 0,6:1 ($[\text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]:[\text{Ni} + \text{Nb} + \text{Ta} + \text{M}]$), respectivamente.

En una realización, la capa electrocromática anódica tiene una tensión de estado decolorado que es de al menos 2 V. Por ejemplo, en una realización, el material de óxido de litio electrocromático anódico tiene una tensión de estado decolorado de al menos 2,5 V. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material de óxido de litio electrocromático anódico tiene una tensión de estado decolorado de al menos 3 V. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material de óxido de litio electrocromático anódico tiene una tensión de estado decolorado de al menos 3,5 V.

Pilas y dispositivos electrocromáticos

La FIG. 1 representa un diagrama estructural en sección transversal de la estructura electrocromática 1 que tiene una capa electrocromática anódica que comprende litio, níquel y al menos un elemento estabilizador del estado decolorado de acuerdo con una realización de la presente invención. Moviéndose hacia afuera desde el centro, la estructura electrocromática 1 comprende una capa conductora de iones 10. La capa de ánodo 20 (una capa electrocromática anódica que comprende litio, níquel y niobio y/o tantaló y, opcionalmente, uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado como se describen con más detalle en otra parte en el presente documento) está en un lado y en

contacto con una primera superficie de la capa conductora de iones 10. La capa de cátodo 21 está en el otro lado y en contacto con una segunda superficie de la capa conductora de iones 10. La estructura central, es decir, las capas 20, 10, 21, se coloca entre las capas eléctricamente conductoras primera y segunda 22 y 23 que, a su vez, están dispuestas contra los sustratos exteriores 24, 25. Los elementos 22, 20, 10, 21 y 23 se denominan colectivamente pila electrocrómica 28.

La capa conductora de iones 10 sirve como un medio a través del cual se transportan iones de litio (en forma de un electrolito) cuando el dispositivo electrocrómico se transforma entre el estado decolorado y el estado oscurecido. La capa conductora de iones 10 comprende un material conductor de iones y puede ser transparente o no transparente, coloreada o no coloreada, dependiendo de la aplicación. Preferentemente, la capa conductora de iones 10 es altamente conductora para los iones de litio y tiene una conductividad de electrones suficientemente baja como para que tenga lugar una transferencia de electrones insignificante durante el funcionamiento normal.

Algunos ejemplos no exclusivos de tipos de electrolitos son: electrolitos de polímero sólido (SPE, por sus siglas en inglés), tales como poli(óxido de etileno) con una sal de litio disuelta; electrolitos de polímero en gel (GPE, por sus siglas en inglés), tales como mezclas de poli(metacrilato de metilo) y carbonato de propileno con una sal de litio; electrolitos de polímero en gel compuesto (CGPE, por sus siglas en inglés) que son similares a los GPE, pero con una adición de un segundo polímero tal como poli(óxido de etileno) y electrolitos líquidos (LE, por sus siglas en inglés) tales como una mezcla en disolvente de carbonato de etileno/carbonato de dietilo con una sal de litio; y electrolitos orgánicos-inorgánicos compuestos (CE, por sus siglas en inglés), que comprenden un LE con una adición de titania, sílice u otros óxidos. Algunos ejemplos no exclusivos de sales de litio utilizadas son LiTFSI (bis(trifluorometano) sulfonimida de litio), LiBF_4 (tetrafluoroborato de litio), LiPF_6 (hexafluorofosfato de litio), LiAsF_6 (hexafluoroarseniato de litio), LiCF_3SO_3 (trifluorometano sulfonato de litio), $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (perfluorotetrafenilboro de litio) y LiClO_4 (perclorato de litio). Los ejemplos adicionales de capas conductoras de iones adecuadas incluyen silicatos, óxidos de wolframio, óxidos de tántalo, óxidos de niobio y boratos. Los óxidos de silicio incluyen óxido de silicio y aluminio. Estos materiales pueden doparse con diferentes dopantes, incluyendo litio. Los óxidos de silicio dopados con litio incluyen óxido de silicio y aluminio. En algunas realizaciones, la capa conductora de iones comprende una estructura a base de silicato. En otras realizaciones, los conductores de iones adecuados particularmente adaptados para el transporte de iones de litio incluyen, pero sin limitación, silicato de litio, silicato de litio y aluminio, borato de litio y aluminio, fluoruro de litio y aluminio, borato de litio, nitrato de litio, silicato de litio y circonio, niobato de litio, borosilicato de litio, fosfosilicato de litio y otros de dichos materiales cerámicos a base de litio, sílices u óxidos de silicio, incluyendo el óxido de silicio y litio.

El espesor de la capa conductora de iones 10 variará dependiendo del material. En algunas realizaciones que usan un conductor iónico inorgánico, la capa de conductor iónico 10 tiene un espesor de aproximadamente 250 nm a 1 nm, preferentemente de aproximadamente 50 nm a 5 nm. En algunas realizaciones que usan un conductor iónico orgánico, la capa conductora de iones tiene un espesor de aproximadamente 1000000 nm a 1000 nm o de aproximadamente 250000 nm a 10000 nm. El espesor de la capa conductora de iones también es sustancialmente uniforme. En una realización, una capa conductora de iones sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente el +/-10 % en cada uno de los intervalos de espesor mencionados anteriormente. En otra realización, una capa conductora de iones sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente el +/-5 % en cada uno de los intervalos de espesor mencionados anteriormente. En otra realización, una capa conductora de iones sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente el +/-3 % en cada uno de los intervalos de espesor mencionados anteriormente.

La capa de ánodo 20 es una capa electrocrómica anódica que comprende litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5 seleccionado entre niobio y tántalo como se describe con más detalle en otra parte en el presente documento. En una realización, la capa de cátodo 21 es una capa electrocrómica. Por ejemplo, la capa de cátodo 21 puede comprender un óxido electrocrómico a base de wolframio, molibdeno, niobio, titanio y/o bismuto. En una realización alternativa, la capa de cátodo 21 es un contraelectrodo no electrocrómico para la capa de ánodo 20 tal como óxido de cerio.

El espesor de la capa de ánodo 20 y la capa de cátodo 21 dependerá del material electrocrómico seleccionado para la capa electrocrómica y la aplicación. En algunas realizaciones, la capa de ánodo 20 tendrá un espesor en el intervalo de aproximadamente 25 nm a aproximadamente 2000 nm. Por ejemplo, en una realización, la capa de ánodo 20 tiene un espesor de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 2000 nm. A modo de ejemplo adicional, en una realización, la capa de ánodo 20 tiene un espesor de aproximadamente 25 nm a aproximadamente 1000 nm. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la capa de ánodo 20 tiene un espesor promedio entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 700 nm. En algunas realizaciones, la capa de ánodo 20 tiene un espesor de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 500 nm. La capa de cátodo 21 normalmente tendrá espesores en los mismos intervalos que los establecidos para la capa de ánodo 20.

En una realización, la capa de ánodo 20 y la capa de cátodo 21 están en estados apareados electroquímicamente y ópticamente (EOM). Por ejemplo, cuando el cátodo es una película de óxido de W con un espesor de aproximadamente 400 nm y una capacidad de carga de área de 27 mC/cm², una película de óxido de níquel y wolframio de litio tiene un espesor de aproximadamente 250 nm y una capacidad de carga de 27 mC/cm² sobre una tensión de célula de aproximadamente 1,7 V (donde 0 V es el estado completamente decolorado tanto del ánodo como del cátodo).

La capa eléctricamente conductora 22 está en contacto eléctrico con un terminal de una fuente de alimentación (no se muestra) a través del tubo de conducción de corriente 26 y la capa eléctricamente conductora 23 está en contacto eléctrico con el otro terminal de una fuente de alimentación (no se muestra) a través del tubo de conducción de corriente 27, por lo que la transmisividad del dispositivo electrocromático 10 puede cambiarse aplicando un pulso de tensión a las capas eléctricamente conductoras 22 y 23. El pulso provoca que los electrones y los iones se muevan entre la capa de ánodo 20 y la capa de cátodo 21 y, como resultado, la capa de ánodo 20 y, opcionalmente, la capa de cátodo 21 cambian los estados ópticos, cambiando de este modo la estructura electrocromática 1 de un estado más transmisor a un estado menos transmisor o de un estado menos transmisor a un estado más transmisor. En una realización, la estructura electrocromática 1 es transparente antes del pulso de tensión y menos transmisiva (por ejemplo, más reflectiva o coloreada) después del pulso de tensión o viceversa.

Nuevamente con referencia a la FIG. 1, la fuente de alimentación (no se muestra) conectada a los tubos de conducción de corriente 26, 27 es normalmente una fuente de tensión con límites de corriente o características de control de corriente opcionales y puede configurarse para funcionar junto con sensores térmicos, fotosensibles, locales u otros sensores ambientales. La fuente de tensión también puede configurarse para interactuar con un sistema de administración de energía, tal como un sistema informático que controla el dispositivo electrocromático de acuerdo con factores tales como la época del año, la hora del día y las condiciones ambientales medidas. Un sistema de administración de energía de este tipo, junto con dispositivos electrocromáticos de área grande (por ejemplo, una ventana arquitectónica electrocromática), puede reducir drásticamente el consumo de energía de un edificio.

Al menos uno de los sustratos 24, 25 es preferentemente transparente, con el fin de revelar las propiedades electrocromáticas de la pila 28 a los alrededores. Puede usarse cualquier material que tenga propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas adecuadas como primer sustrato 24 o segundo sustrato 25. Dichos sustratos incluyen, por ejemplo, vidrio, plástico, metal, y vidrio o plástico recubiertos con metal. Son ejemplos no exclusivos de posibles sustratos plásticos policarbonatos, poliacrílicos, poliuretanos, copolímeros de carbonato de uretano, polisulfonas, poliimidas, poliacrilatos, poliéteres, poliéster, polietilenos, polialquenos, poliimidas, polisulfuros, polivinilacetatos y polímeros a base de celulosa. Si se usa un sustrato de plástico, puede protegerse con barrera y protegerse de la abrasión usando una capa dura de, por ejemplo, un recubrimiento de protección de tipo diamante, un recubrimiento anti-abrasión de sílice/silicona, o similares, tal como es bien sabido en el acristalamiento con plástico de la técnica. Los vidrios adecuados incluyen ya sea vidrio de cal sodada transparente o teñido, vidrio de cal sodada templado químicamente, vidrio de cal sodada reforzada por calor, vidrio templado o vidrio de borosilicato. En algunas realizaciones de la estructura electrocromática 1 con vidrio, por ejemplo, vidrio de cal sodada, utilizado como primer sustrato 24 y/o segundo sustrato 25, hay una capa de barrera de difusión de sodio (no se muestra) entre el primer sustrato 24 y la primera capa eléctricamente conductora 22 y/o entre el segundo sustrato 25 y la segunda capa eléctricamente conductora 23 para evitar la difusión de iones de sodio desde el vidrio hacia la primera y/o la segunda capa eléctricamente conductora 23. En algunas realizaciones, se omite el segundo sustrato 25.

En una realización preferida de la invención, el primer sustrato 24 y el segundo sustrato 25 son, cada uno, vidrio flotado. En determinadas realizaciones para aplicaciones arquitectónicas, este vidrio es de al menos 0,5 metros por 0,5 metros y puede ser mucho más grande, por ejemplo, tan grande como de aproximadamente 3 metros por 4 metros. En dichas aplicaciones, este vidrio es normalmente de al menos aproximadamente 2 mm de espesor y más habitualmente de 4-6 mm de espesor.

Independientemente de la aplicación, los dispositivos electrocromáticos de la presente invención pueden tener un amplio intervalo de tamaños. En general, se prefiere que el dispositivo electrocromático comprenda un sustrato que tenga una superficie con un área de superficie de al menos 0,001 metros². Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el dispositivo electrocromático comprende un sustrato que tiene una superficie con un área de superficie de al menos 0,01 metros². A modo de ejemplo adicional, en determinadas realizaciones, el dispositivo electrocromático comprende un sustrato que tiene una superficie con un área de superficie de al menos 0,1 metros². A modo de ejemplo adicional, en determinadas realizaciones, el dispositivo electrocromático comprende un sustrato que tiene una superficie con un área de superficie de al menos 1 metro². A modo de ejemplo adicional, en determinadas realizaciones, el dispositivo electrocromático comprende un sustrato que tiene una superficie con un área de superficie de al menos 5 metros². A modo de ejemplo adicional, en determinadas realizaciones, el dispositivo electrocromático comprende un sustrato que tiene una superficie con un área de superficie de al menos 10 metros².

Al menos una de las dos capas eléctricamente conductoras 22, 23 también es preferentemente transparente con el fin de revelar las propiedades electrocromáticas de la pila 28 al entorno. En una realización, la capa eléctricamente conductora 23 es transparente. En otra realización, la capa eléctricamente conductora 22 es transparente. En otra realización, las capas eléctricamente conductoras 22, 23 son transparentes. En determinadas realizaciones, una o las dos capas eléctricamente conductoras 22, 23 son inorgánicas y/o sólidas. Las capas eléctricamente conductoras 22 y 23 pueden estar hechas de varios materiales transparentes diferentes, incluyendo óxidos conductores transparentes, recubrimientos metálicos delgados, redes de nanopartículas conductoras (por ejemplo, varillas, tubos, puntos) nitruros metálicos conductores y conductores compuestos. Los óxidos conductores transparentes incluyen óxidos metálicos y óxidos metálicos dopados con uno o más metales. Los ejemplos de dichos óxidos metálicos y óxidos metálicos dopados incluyen óxido de indio, óxido de indio y estaño, óxido de indio dopado, óxido de estaño, óxido de estaño

dopado, óxido de cinc, óxido de aluminio y cinc, óxido de cinc dopado, óxido de rutenio, óxido de rutenio dopado y similares. Los óxidos conductores transparentes a veces se denominan capas (TCO, por sus siglas en inglés). También pueden usarse recubrimientos metálicos delgados que sean sustancialmente transparentes. Los ejemplos de metales utilizados para dichos recubrimientos metálicos delgados incluyen oro, platino, plata, aluminio, níquel y aleaciones de estos. Los ejemplos de nitruros conductores transparentes incluyen nitruros de titanio, nitruros de tántalo, oxinitruros de titanio y oxinitruros de tántalo. Las capas conductoras eléctricamente 22 y 23 también pueden ser conductores compuestos transparentes. Dichos conductores compuestos pueden fabricarse colocando alambres de cerámica y de metal altamente conductores o patrones de capa conductora sobre una de las caras del sustrato y, después, pueden recubrirse con materiales conductores transparentes tales como óxidos de estaño dopados u óxido de indio y estaño. Idealmente, dichos cables deben ser lo suficientemente delgados como para que sean invisibles a simple vista (por ejemplo, de aproximadamente 100 μm o más delgados). Son ejemplos no exclusivos de conductores de electrones 22 y 23 transparentes a la luz visible películas delgadas de óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño, óxido de cinc, óxido de titanio, óxido de cinc dopado en n o en p y oxifluoruro de cinc. También se han explorado recientemente capas a base de metal, tales como las capas de ZnS/Ag/ZnS y nanotubos de carbono. Dependiendo de la aplicación particular, una o las dos capas eléctricamente conductoras 22 y 23 pueden estar hechas de o incluir una rejilla metálica.

El espesor de la capa eléctricamente conductora puede verse influido por la composición del material comprendido dentro de la capa y su carácter transparente. En algunas realizaciones, las capas eléctricamente conductoras 22 y 23 son transparentes y cada una tiene un espesor que está entre aproximadamente 1000 nm y aproximadamente 50 nm. En algunas realizaciones, el espesor de las capas eléctricamente conductoras 22 y 23 está entre aproximadamente 500 nm y aproximadamente 100 nm. En otras realizaciones, las capas eléctricamente conductoras 22 y 23 tienen cada una un espesor que está entre aproximadamente 400 nm y aproximadamente 200 nm. En general, pueden emplearse capas más gruesas o más delgadas siempre que proporcionen las propiedades eléctricas (por ejemplo, conductividad) y propiedades ópticas (por ejemplo, transmitancia) necesarias. Para determinadas aplicaciones generalmente se preferirá que las capas eléctricamente conductoras 22 y 23 sean lo más delgadas posible para aumentar la transparencia y reducir el coste.

Nuevamente con referencia a la FIG. 1, la función de las capas eléctricamente conductoras es aplicar el potencial eléctrico proporcionado por una fuente de alimentación sobre toda la superficie de la pila electrocromática 28 a regiones interiores de la pila. El potencial eléctrico se transfiere a las capas conductoras a través de conexiones eléctricas a las capas conductoras. En algunas realizaciones, los tubos de conducción de corriente, uno en contacto con la primera capa eléctricamente conductora 22 y otro en contacto con la segunda capa eléctricamente conductora 23 proporcionan la conexión eléctrica entre la fuente de tensión y las capas eléctricamente conductoras 22 y 23.

En una realización, la resistencia laminar, R_s , de las capas eléctricamente conductoras primera y segunda 22 y 23 es de aproximadamente 500 $\Omega/\square$ a 1 $\Omega/\square$. En algunas realizaciones, la resistencia laminar de las capas eléctricamente conductoras primera y segunda 22 y 23 es de aproximadamente 100 $\Omega/\square$ a 5 $\Omega/\square$. En general, es deseable que la resistencia laminar de cada una de las capas eléctricamente conductoras primera y segunda 22 y 23 sea aproximadamente igual. En una realización, las capas eléctricamente conductoras primera y segunda 22 y 23 tienen una resistencia laminar de aproximadamente 20 $\Omega/\square$ a aproximadamente 8 $\Omega/\square$.

Para facilitar un cambio más rápido del dispositivo electrocromático 1 de un estado de transmitancia relativamente mayor a un estado de transmitancia relativamente menor o viceversa, al menos una de las capas eléctricamente conductoras 22, 23 puede tener una resistencia laminar, R_s , al flujo de electrones a través de la capa que no es uniforme. Por ejemplo, en una realización, solo una de entre las capas eléctricamente conductoras primera y segunda 22, 23 tiene una resistencia de lámina no uniforme al flujo de electrones a través de la capa. Como alternativa, la primera capa eléctricamente conductora 22 y la segunda capa eléctricamente conductora 23 pueden tener, cada una, una resistencia laminar no uniforme al flujo de electrones a través de las capas respectivas. Sin desear quedar ligado a ninguna teoría particular, actualmente se cree que variando espacialmente la resistencia laminar de la capa eléctricamente conductora 22, variando espacialmente la resistencia laminar de la capa eléctricamente conductora 23 o variando espacialmente la resistencia laminar de la capa eléctricamente conductora 22 y la capa eléctricamente conductora 23 mejora el rendimiento de cambio del dispositivo mediante el control de la caída de tensión en la capa conductora para proporcionar una caída de potencial uniforme o una caída de potencial no uniforme deseada a través del dispositivo, sobre el área del dispositivo como se describe más detalladamente en el documento WO2012/109494.

La FIG. 2 representa un diagrama estructural en sección transversal del dispositivo electrocromático 1 de acuerdo con una realización alternativa de la presente invención. Moviéndose hacia afuera desde el centro, la estructura electrocromática 1 comprende una capa conductora de iones 10. La capa de ánodo 20 (una capa electrocromática anódica que comprende litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5 como se describe con mayor detalle en el presente documento) está en un lado de y en contacto con una primera superficie de la capa conductora de iones 10, y la capa de cátodo 21 está en el otro lado de y en contacto con una segunda superficie de la capa conductora de iones 10. Las estructuras moduladoras de corriente primera y segunda 30 y 31, a su vez, son adyacentes a las capas eléctricamente conductoras primera y segunda 22 y 23, respectivamente, que están dispuestas contra sustratos externos 24, 25, respectivamente.

Para facilitar un cambio más rápido de la estructura electrocromática 1 de un estado de transmitancia relativamente

mayor a un estado de transmitancia relativamente menor o viceversa, la primera estructura de modulación de corriente 30, la segunda estructura moduladora de corriente 31 o ambas estructuras moduladoras de corriente primera y segunda 30 y 31 comprenden un material resistivo (por ejemplo, un material que tiene una resistividad de al menos aproximadamente $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$). En una realización, al menos una de las estructuras moduladoras de corriente primera y segunda 30, 31 tiene una resistencia de capa cruzada no uniforme, R_c , al flujo de electrones a través de la estructura. En una de dichas realizaciones, solo una de las estructuras moduladoras de corriente primera y segunda 30, 31 tiene una resistencia de capa cruzada no uniforme, R_c , al flujo de electrones a través de la capa. Como alternativa y, más normalmente, la primera estructura moduladora de corriente 30 y la segunda estructura moduladora de corriente 31 tienen, cada una, una resistencia de capa cruzada no uniforme, R_c , al flujo de electrones a través de las capas respectivas. Sin desear quedar ligado a ninguna teoría particular, actualmente se cree que variando espacialmente la resistencia de capa cruzada, R_c , de la primera estructura moduladora de corriente 30 y la segunda estructura moduladora de la corriente 31, variando espacialmente la resistencia de capa cruzada, R_c , de la primera estructura moduladora de corriente 30 o variando espacialmente la resistencia de capa cruzada, R_c , de la segunda estructura moduladora de corriente 31 mejora el rendimiento de cambio del dispositivo proporcionando una caída de potencial más uniforme o una caída de potencial no uniforme deseada a través del dispositivo, sobre el área del dispositivo.

En una realización de ejemplo, la estructura moduladora de corriente 30 y/o 31 es un material compuesto que comprende al menos dos materiales que poseen diferentes conductividades. Por ejemplo, en una realización, el primer material es un material resistivo que tiene una resistividad en el intervalo de aproximadamente $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ a $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ y el segundo material es un aislante. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el primer material es un material resistivo que tiene una resistividad de al menos $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ y el segundo material tiene una resistividad que supera la resistividad del primero en un factor de al menos 10^2 . A modo de ejemplo adicional, en una realización, el primer material es un material resistivo que tiene una resistividad de al menos $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ y el segundo material tiene una resistividad que supera la resistividad del primero en un factor de al menos 10^3 . A modo de ejemplo adicional, en una realización, el primer material es un material resistivo que tiene una resistividad de al menos $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ y el segundo material tiene una resistividad que supera la resistividad del primero en un factor de al menos 10^4 . A modo de ejemplo adicional, en una realización, el primer material es un material resistivo que tiene una resistividad de al menos $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ y el segundo material tiene una resistividad que supera la resistividad del primero en un factor de al menos 10^5 . A modo de ejemplo adicional, en una realización, al menos una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31 comprende un primer material que tiene una resistividad en el intervalo de 10^4 a $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ y un segundo material que es un aislante o tiene una resistividad en el intervalo de 10^{10} a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. A modo de ejemplo adicional, en una realización, al menos una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31 comprende un primer material que tiene una resistividad en el intervalo de 10^4 a $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ y un segundo material que tiene una resistividad en el intervalo de 10^{10} a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ en los que las resistividades de los materiales primero y segundo difieren en un factor de al menos 10^3 . A modo de ejemplo adicional, en una realización, al menos una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31 comprende un primer material que tiene una resistividad en el intervalo de 10^4 a $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ y un segundo material que tiene una resistividad en el intervalo de 10^{10} a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ en los que las resistividades de los materiales primero y segundo difieren en un factor de al menos 10^4 . A modo de ejemplo adicional, en una realización, al menos una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31 comprende un primer material que tiene una resistividad en el intervalo de 10^4 a $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ y un segundo material que tiene una resistividad en el intervalo de 10^{10} a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ en los que las resistividades de los materiales primero y segundo difieren en un factor de al menos 10^5 . En cada una de las realizaciones de ejemplo anteriores, cada una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31 puede comprender un primer material que tenga una resistividad en el intervalo de 10^4 a $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ y un segundo material que es aislante.

Dependiendo de la aplicación, las proporciones relativas de los materiales primero y segundo en la estructura moduladora de corriente 30 y/o 31 pueden variar sustancialmente. En general, sin embargo, el segundo material (es decir, el material aislante o material que tiene una resistividad de al menos $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) constituye al menos aproximadamente el 5 % en volumen de al menos una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31. Por ejemplo, en una realización, el segundo material constituye al menos aproximadamente el 10 % en volumen de al menos una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el segundo material constituye al menos aproximadamente el 20 % en volumen de al menos una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el segundo material constituye al menos aproximadamente el 30 % en volumen de al menos una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el segundo material constituye al menos aproximadamente el 40 % en volumen de al menos una de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31. En general, sin embargo, el segundo material normalmente no constituirá más de aproximadamente el 70 % en volumen de cualquiera de cualquiera de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31. En cada una de las realizaciones anteriores y como se ha analizado anteriormente, el segundo material puede tener una resistividad en el intervalo de 10^{10} a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ y las resistividades de los materiales primero y segundo (en una o las dos estructuras moduladoras de corriente 30, 31) pueden diferir en un factor de al menos 10^3 .

En general, las estructuras moduladoras de corriente primera y segunda 30, 31 pueden comprender cualquier material que presente resistencia, transparencia óptica y estabilidad química suficientes para la aplicación prevista. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las estructuras moduladoras de corriente 30, 31 pueden comprender un material resistivo o aislante con una alta estabilidad química. Los materiales aislantes de ejemplo incluyen alúmina, sílice porosa, sílice dopada con flúor, sílice dopada con carbono, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, hafnia, fluoruro de

magnesio, óxido de magnesio, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliimidas, dieléctricos poliméricos tales como politetrafluoroetileno (PTFE) y siliconas. Los materiales resistivos de ejemplo incluyen óxido de cinc, sulfuro de cinc, óxido de titanio y óxido de galio (III), óxido de itrio, óxido de circonio, óxido de aluminio, óxido de indio, óxido estannico y óxido de germanio. En una realización, una o las dos estructuras moduladoras de corriente primera y segunda 30, 31 comprenden uno o más de dichos materiales resistivos. En otra realización, una o las dos estructuras moduladoras de corriente primera y segunda 30, 31 comprenden uno o más de dichos materiales aislantes. En otra realización, una o las dos estructuras moduladoras de corriente primera y segunda 30, 31 comprenden uno o más de dichos materiales resistivos y uno o más de dichos materiales aislantes.

El espesor de las estructuras moduladoras de corriente 30, 31 puede estar influido por la composición del material comprendido por las estructuras y su resistividad y transmisividad. En algunas realizaciones, las estructuras moduladoras de corriente 30 y 31 son transparentes y cada una tiene un espesor que está entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 1 micrómetro. En algunas realizaciones, el espesor de las estructuras moduladoras de corriente 30 y 31 está entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 500 nm. En general, pueden emplearse capas más gruesas o más delgadas siempre que proporcionen las propiedades eléctricas (por ejemplo, conductividad) y propiedades ópticas (por ejemplo, transmitancia) necesarias. Para determinadas aplicaciones, generalmente se preferirá que las estructuras moduladoras de corriente 30 y 31 sean lo más delgadas posible para aumentar la transparencia y reducir el coste.

Preparación de la capa de óxido de litio y níquel

En una realización, pueden prepararse composiciones de óxido de litio y níquel electrocromáticas anódicas a partir de una mezcla líquida que contiene litio, níquel, al menos un metal del Grupo 5 y, opcionalmente, uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado como se han descrito anteriormente. Por ejemplo, en una realización, la mezcla líquida se deposita sobre la superficie de un sustrato para formar una película que contiene litio, níquel, al menos un metal del Grupo 5 y, opcionalmente, al menos un elemento estabilizador del estado decolorado y la película depositada después se trata para formar una capa de óxido de litio y níquel electrocromática anódica que contiene litio, níquel, el uno o más metales del Grupo 5 (y, opcionalmente, uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado). En dichas realizaciones, las cantidades relativas de litio, níquel, niobio y tántalo y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado en la mezcla líquida se controlan para proporcionar una relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y uno o más metales del Grupo 5 y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado en la película depositada que es generalmente de al menos aproximadamente 0,4:1, respectivamente, como se ha descrito anteriormente.

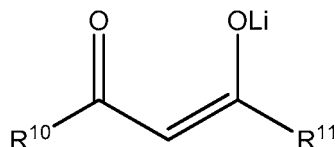
La mezcla líquida puede prepararse combinando, en un sistema disolvente, una fuente de litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5. En general, los materiales de origen (de partida) para cada uno de entre litio, níquel y uno o más metales del Grupo 5 comprendidos en la mezcla líquida son solubles o dispersables en el sistema disolvente de mezcla líquida y proporcionan una fuente de uno o más metales u óxido u óxidos de metal para la película de óxido de litio y níquel. En una realización, la mezcla líquida se hace pasar a través de un filtro de 0,2 micrómetros antes de la etapa de recubrimiento.

El componente de litio de la mezcla líquida puede derivar de una gama de materiales de origen (de partida) que contienen litio solubles o dispersables que se descomponen química o térmicamente para proporcionar una fuente de litio. Por ejemplo, la fuente de litio para la mezcla líquida puede comprender un derivado de litio de un compuesto orgánico (por ejemplo, un compuesto de organolitio) o una sal de litio de un anión inorgánico tal como hidróxido, carbonato, nitrato, sulfato, peróxido, bicarbonato y similares.

Se describe una amplia diversidad de derivados de litio de compuestos orgánicos en la bibliografía y son útiles como fuentes de litio para las mezclas líquidas de la presente invención. Incluyen derivados de litio de alcanos (compuestos de alquil litio), compuestos aromáticos (compuestos de aril litio), olefinas (compuestos de vinil o alil litio), acetilenos (compuestos de acetiluro de litio), alcoholes (compuestos de alcóxido de litio), aminas, (compuestos de amida de litio), tioles (compuestos de tiolato de litio), ácidos carboxílicos (compuestos de carboxilato de litio) y β -dicetonas (compuestos de β -dicetonato). Puesto que la función del compuesto de litio es proporcionar una fuente soluble de ión litio en la capa de óxido de litio y níquel, la porción orgánica del compuesto de organo-litio se retira durante el procesamiento; se prefiere utilizar los compuestos de organo-litio simples, de bajo coste y fácilmente disponibles. Se prefiere adicionalmente que el compuesto de organolitio sea uno que no sea pirofórico cuando se expone al aire; esta propiedad limita pero no excluye el uso de reactivos de alquil, aril, vinil, alil, acetiluro de organolitio como fuentes de litio en las mezclas líquidas de la presente invención. En una realización, el material de origen (de partida) para el componente de litio de la mezcla líquida es un compuesto de amida de litio que corresponde a la fórmula LiNR^1R^2 en la que R^1 y R^2 son hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o sililo y, opcionalmente, R^1 y R^2 y el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un heterociclo.

En una realización alternativa, el material de origen (de partida) para el componente de litio de la mezcla líquida es un alcóxido de litio que corresponde a la fórmula LiOR en la que R es hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o sililo opcionalmente sustituido. En una de dichas realizaciones, el material de origen (de partida) para el componente de litio de la mezcla líquida es un alcóxido de litio que corresponde a la fórmula LiOR en la que R es alquilo o arilo

opcionalmente sustituido. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, R es alquilo lineal, ramificado o cíclico. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, R es 2-dimetilaminoetilo. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, R es 2-metoxietilo. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, R es arilo opcionalmente sustituido. En otra realización, el material de origen (de partida) para el componente de litio de la mezcla líquida es un carboxilato de litio que corresponde a la fórmula LiOC(O)R^1 en la que R^1 es hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterociclo o sililo opcionalmente sustituido. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones R^1 es metilo (acetato de litio). A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, R^1 es alquilo lineal o ramificado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, R^1 es cíclico o policíclico. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, R^1 es arilo opcionalmente sustituido. En otra realización, el material de origen (de partida) para el componente de litio de la mezcla líquida es un β -dicetonato de litio que corresponde a la fórmula



En la que R^{10} y R^{11} son independientemente hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o sililo opcionalmente sustituido. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, R^{10} y R^{11} son independientemente alquilo lineal o ramificado. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, R^{10} y R^{11} son independientemente cíclicos o policíclicos.

En una realización, el material de origen (de partida) para el componente de litio de la mezcla líquida comprende una sal de litio de un anión que contiene níquel o un elemento estabilizador del estado decolorado. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, el material de origen (de partida) para el componente de litio de la mezcla líquida comprende una sal de litio de un polioxometalato o un anión Keggin, por ejemplo, un heteropolitungstato o un heteropolimolibdato. Como alternativa, en una de dichas realizaciones, el material de origen (de partida) para el componente de litio de la mezcla líquida comprende una sal de litio o un aducto de una sal de litio tal como un eterato de una sal de litio, de un complejo de coordinación aniónico de níquel y/o un elemento estabilizador del estado decolorado. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la sal de litio es una sal de litio de un complejo de coordinación que corresponde a la fórmula $[\text{M}^4(\text{OR}^2)_4]^-$, $[\text{M}^5(\text{OR}^2)_5]^-$, $[\text{M}^6(\text{OR}^2)_6]^-$, o $[\text{L}_n\text{NiX}^1\text{X}^2\text{X}^3]^-$ donde L es un ligando de base de Lewis mono o polidentado neutro M^4 es B, Al, Ga o Y, M^5 es Ti, Zr o Hf, M^6 es Nb o Ta,

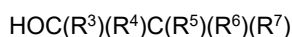
n es el número de ligandos neutros, L, que se coordinan con el centro de Ni y cada R^2 es independientemente hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o hidrocarbilo sililo sustituido o sin sustituir, X^1 , X^2 y X^3 son independientemente un ligando orgánico o inorgánico aniónico. En una de dichas realizaciones, X^1 , X^2 y X^3 son independientemente haluro, alcóxido, dicetonato, amida y cualesquiera dos ligandos L o X pueden unirse a través de un resto de unión para formar ligandos quelantes.

El componente de níquel de la mezcla líquida puede derivar de una gama de materiales de origen (de partida) que contienen níquel soluble o dispersable que se descomponen química o térmicamente para proporcionar una fuente de níquel. Por ejemplo, la fuente de níquel para la mezcla líquida puede comprender un derivado de níquel de un compuesto orgánico (por ejemplo, un compuesto de organoníquel) o una sal de níquel de un anión inorgánico tal como hidróxido, carbonato, hidroxycarbonato, nitrato, sulfato o híbridos que comprenden ligandos tanto orgánicos como inorgánicos.

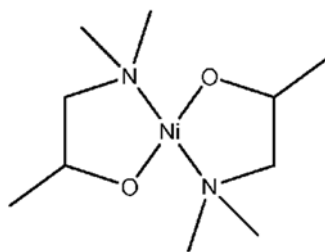
Se describe una amplia diversidad de compuestos de organoníquel en la bibliografía y son útiles como fuentes de níquel para las mezclas líquidas de la presente invención. En una realización preferida, el material de origen se disuelve en la mezcla líquida para formar una solución homogénea que puede filtrarse a través de un filtro de 0,2 micrómetros. Por ejemplo, en una realización, la fuente de níquel es un compuesto de organoníquel de valencia cero. Los compuestos de organoníquel adecuados de valencia cero incluyen bis(ciclooctadieno)Ni.

Más habitualmente, los compuestos de organoníquel donde el centro de níquel está en un estado de oxidación formal de $2+$ (Ni(II)) se usan como fuentes de níquel en las mezclas líquidas de la presente invención. Los complejos de Ni(II) de ejemplo adicionalmente complejos de Ni(II) estabilizados con ligando orgánico que corresponden a la fórmula $\text{L}_n\text{NiX}^4\text{X}^5$ en la que L es un ligando de base de Lewis neutro, n es el número de ligandos de Lewis neutros coordinados con el centro de Ni y X^4 y X^5 son independientemente un ligando aniónico orgánico o inorgánico. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la fuente de níquel corresponde a la fórmula $\text{L}_n\text{NiX}^4\text{X}^5$ en la que cada L es independientemente un ligando de base de Lewis tal como amina, piridina, agua, THF o fosfina y X^4 y X^5 son independientemente un ligando de hidruro, alquilo, alcóxido, alil, dicetonato, amida o carboxilato y cualesquiera dos ligandos L o X pueden unirse a través de un resto de unión para formar un ligando quelante. Los complejos de Ni(II) de ejemplo incluyen complejos de Ni(II) tales como complejos de bis(ciclopentadienil)Ni(II), complejos de alilo de Ni(II) incluyendo complejos de ciclopentadienilNi(N)alilo mixtos, complejos de bis(aril)Ni(II) tales como bis(mesitil)Ni(II), bis(acetato) de Ni(II), bis(2-etilhexanoato) de Ni(II), bis(2,4 pentanodionato) de Ni(II) y aductos de base de Lewis neutros.

En una realización, el material de origen (de partida) para el componente de níquel de la mezcla líquida comprende composiciones de níquel hidrolizables. Los precursores de níquel hidrolizables son fácilmente solubles en una diversidad de disolventes incluyendo disolventes orgánicos comunes y reaccionan con la humedad para formar $\text{Ni}(\text{OH})_2$, y liberan el ligando aniónico en su forma protonada (por ejemplo, X-H). El ligando transmite solubilidad en disolventes orgánicos tales como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres y alcoholes y generalmente afecta a la reactividad del complejo de níquel. Una característica funcional clave del precursor de níquel hidrolizable es convertirse en un hidróxido u óxido de níquel cuando se expone a vapor de agua a baja temperatura (por ejemplo, por debajo de 150 °C). Los precursores de níquel hidrolizables preferidos se preparan usando complejos de Ni que se estabilizan mediante ligandos de alcóxido derivados de alcoholes de las siguientes fórmulas generales:



en la que R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son independientemente grupos hidrocarbilo sustituidos o sin sustituir, al menos uno de entre R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 comprende un heteroátomo electronegativo, y donde cualesquiera de entre R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 pueden unirse entre sí para formar un anillo. Los heteroátomos electronegativos preferidos son oxígeno o nitrógeno. Los ligandos alcóxidos preferidos $[\text{OC}(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)(\text{R}^7)]$ derivan de alcoholes en los que uno o más de entre R^5 , R^6 y R^7 son un grupo funcional éter o amina. Un ligando alcóxido de ejemplo es el derivado de 1-dimetilamino-2-propanol (DMAP): $\text{HOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2$. A modo de ejemplo adicional, en una realización, la composición de níquel es una composición de níquel hidrolizable que corresponde a la fórmula:



$\text{Ni}(\text{DMAP})_2$

En una realización, el uno o más materiales de origen (de partida) para el componente de níquel de la mezcla líquida son solubles o dispersables en la mezcla líquida y se descomponen química o térmicamente para proporcionar una fuente de al menos un metal del Grupo 5 y/o al menos un elemento estabilizador del estado decolorado además del níquel. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, el material de origen para el componente de níquel de la mezcla líquida es un complejo metálico estabilizado con ligando orgánico o una sal inorgánica que contiene al menos uno de dichos metales del Grupo 5 y/o al menos uno de dichos elementos estabilizadores del estado decolorado. Por ejemplo, la sal puede ser una sal de haluro, nitrato, hidróxido, carbonato o sulfato o un aducto de los mismos (por ejemplo, aductos de ácido, éter, amina o agua). En una realización preferida, el uno o más metales del Grupo 5 y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado se seleccionan entre el grupo que consiste en derivados orgánicos de Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb y combinaciones de los mismos. Como se ha mencionado anteriormente, se conoce una amplia diversidad de derivados estabilizados con ligando orgánico de estos elementos en la bibliografía y son útiles como componentes de las mezclas líquidas de la presente invención. Estos incluyen, preferentemente, complejos donde los ligandos orgánicos estabilizantes son alcóxidos, carboxilatos, dicetonatos, amidas. Para los metales que tienen estados de oxidación más altos tales como los metales del Grupo VI, se prefieren oxo-derivados que comprenden ligandos orgánicos aniónicos tales como alcóxidos incluyendo $(\text{RO})_x\text{MO}$, and $(\text{RO})_2\text{MO}_2$ donde M es Mo o W, O es oxígeno y R es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, o hidrocarbilo o hidrocarbilo sililo sustituido.

En una realización, el uno o más materiales de origen (de partida) para el uno o más metales del Grupo 5 de la mezcla líquida comprende una composición que contiene metal del Grupo 5 que es soluble o dispersable en la mezcla líquida y que se descompone química o térmicamente para proporcionar una fuente del uno o más metales del Grupo 5 para la película de óxido de litio y níquel que puede filtrarse a través de un filtro de 0,2 micrómetros antes de la etapa de recubrimiento. Por ejemplo, en una realización, el metal de origen del Grupo 5 es un complejo metálico estabilizado con ligando orgánico o una sal inorgánica. Por ejemplo, la sal puede ser una sal de haluro, nitrato, hidróxido, carbonato o sulfato o un aducto de los mismos (por ejemplo, aductos de ácido, éter, amina o agua). Como se ha señalado anteriormente, dichos uno o más complejos también pueden contener níquel además del uno o más metales del Grupo 5. En una realización preferida, los uno o más metales del Grupo 5 se seleccionan entre el grupo que consiste en derivados orgánicos de V, Nb, Ta y combinaciones de los mismos. Como se ha mencionado anteriormente, se conoce una amplia diversidad de derivados estabilizados con ligando orgánico de estos elementos en la bibliografía y son útiles como componentes de las mezclas líquidas de la presente invención. Estos incluyen, preferentemente, complejos donde los ligandos orgánicos estabilizantes son alcóxidos, carboxilatos, dicetonatos, amidas.

En una realización, el uno o más materiales de origen (de partida) para el uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado de la mezcla líquida comprende una composición que contiene un elemento estabilizador del estado

decolorado que es soluble o dispersable en la mezcla líquida y que se descompone química o térmicamente para proporcionar una fuente del uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado para la película de óxido de litio y níquel que puede filtrarse a través de un filtro de 0,2 micrómetros antes de la etapa de recubrimiento. Por ejemplo, en una realización, la fuente del elemento estabilizador del estado decolorado es un complejo metálico estabilizado con ligando orgánico o una sal inorgánica. Por ejemplo, la sal puede ser una sal de haluro, nitrato, hidróxido, carbonato o sulfato o un aducto de los mismos (por ejemplo, aductos de ácido, éter, amina o agua). Como se ha señalado anteriormente, dichos uno o más complejos también pueden contener níquel además del uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado. En una realización preferida, el uno o elementos estabilizadores del estado decolorado se seleccionan entre el grupo que consiste en derivados orgánicos de Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb y combinaciones de los mismos. Como se ha mencionado anteriormente, se conoce una amplia diversidad de derivados estabilizados con ligando orgánico de estos elementos en la bibliografía y son útiles como componentes de las mezclas líquidas de la presente invención. Estos incluyen, preferentemente, complejos donde los ligandos orgánicos estabilizantes son alcóxidos, carboxilatos, dicetonatos, amidas. Para los metales que tienen estados de oxidación más altos tales como los metales del Grupo VI, se prefieren oxo-derivados que comprenden ligandos orgánicos aniónicos tales como alcóxidos incluyendo (RO)₄MO, and (RO)₂MO₂ donde M es Mo o W, O es oxígeno y R es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, o hidrocarbilo o hidrocarbilo sililo sustituido. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la mezcla líquida comprende al menos uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado seleccionados entre el grupo que consiste en Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb y combinaciones de los mismos.

El sistema disolvente puede comprender un solo disolvente o una mezcla de disolventes en los que el litio, el níquel y uno o más elementos estabilizadores del estado decolorado se disuelven o dispersan. En una realización, el sistema disolvente comprende un disolvente prótico incluyendo agua, y disolventes orgánicos próticos tales como alcoholes, ácidos carboxílicos y mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos próticos de ejemplo incluyen metanol, etanol, 2,2,2-trifluoroetanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol y 2-etoxietanol; ácido esteárico, ácido oleico, oleamina y octadecilamina, y similares, y mezclas de los mismos. En otra realización, el sistema disolvente comprende un disolvente aprótico polar o no polar. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, el sistema disolvente puede comprender un alcano, una olefina, un aromático, un éster o un éter disolvente o una combinación de los mismos. Los disolventes apróticos no polares de ejemplo incluyen hexano, octano, 1-octadeceno, benceno, tolueno, xileno y similares. Los disolventes apróticos polares de ejemplo incluyen, por ejemplo, N,N-dimetilformamida; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; N-metil-2-pirrolidinona; acetonitrilo; dimetilsulfóxido; acetona; acetato de etilo; bencil éter, trioctilfosfina y óxido de trioctilfosfina, y similares, y mezclas de los mismos. Los disolventes etéreos de ejemplo incluyen, por ejemplo, dietil éter, 1,2-dimetoxietano, metil-*tert*-butil éter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, y similares, y mezclas de los mismos.

La mezcla líquida puede formarse introduciendo los materiales de origen de litio, níquel, metal del Grupo 5 y elemento estabilizador del estado decolorado (opcional) en el sistema disolvente a una temperatura normalmente en el intervalo de aproximadamente 25 °C a 350 °C. Dependiendo de su composición química y estabilidad, los materiales de origen de litio, níquel y metal del Grupo 5 pueden disolverse o dispersarse en el sistema disolvente en una atmósfera inerte. En un caso preferido el litio, el níquel y los uno o más metales del Grupo 5 son alcóxidos que son hidrolizables, los disolventes preferidos son alcoholes, y la mezcla líquida se prepara en una atmósfera inerte para evitar la hidrólisis y la formación de precipitados antes del proceso de deposición de la película. En determinadas realizaciones diferentes, sin embargo, los materiales de origen de litio, níquel y metal del Grupo 5 pueden disolverse o dispersarse en el sistema disolvente en un ambiente de aire o aire sintético (N₂/O₂). Independientemente del ambiente, la secuencia en la que el uno o más materiales de origen de litio, níquel y metal del Grupo 5 se introducen en el sistema disolvente para formar la mezcla líquida no es estrictamente crítica. Por tanto, por ejemplo, en determinadas realizaciones pueden combinarse entre sí o con el sistema disolvente en cualquier secuencia. A modo de ejemplo adicional, en una realización, los materiales de origen de litio, níquel y metal del Grupo 5 para la mezcla líquida son tres materiales separados y químicamente distintos. En otra realización, al menos uno de los materiales de origen (de partida) constituye una fuente de una combinación de al menos dos de entre litio, níquel y uno o más metales del Grupo 5, por ejemplo, (i) litio y níquel, (ii) litio y un metal del Grupo 5, (iii) níquel y un metal del Grupo 5, (iv) al menos un metal del Grupo 5 y otro metal del Grupo 5 o un elemento estabilizador del estado decolorado o (v) litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5.

El sistema disolvente también puede contener una gama de aditivos. Por ejemplo, la mezcla líquida puede contener potenciadores de la solubilidad y agentes formadores de complejo que estabilizan la mezcla líquida térmica e hidrolíticamente, tales como ácidos orgánicos, carbonatos orgánicos, y aminas y poliéteres. La mezcla líquida también puede contener agentes humectantes tales como propilenglicol para potenciar la calidad de las capas derivadas de la mezcla líquida. En general, la simple variación de los componentes litio, níquel y elemento estabilizador del estado decolorado en un sistema disolvente producirá soluciones homogéneas que pueden filtrarse a través de un filtro de 0,2 micrómetros sin pérdida sustancial de masa o cambio en la composición de litio, níquel, uno o más metales del Grupo 5 y elemento estabilizador del estado decolorado opcional.

Cuando el sistema disolvente de la mezcla líquida es acuoso, puede preferirse el uso de precursores hidrosolubles fácilmente disponibles de litio, metal de estado decolorado y níquel. Los precursores de litio y níquel de ejemplo en esta realización incluyen sales inorgánicas simples tales como los nitratos, hidróxidos y carbonatos, o sales de ácidos

orgánicos tales como los acetatos. Los precursores de litio de ejemplo en esta realización incluyen sales inorgánicas simples tales como nitrato de litio e hidróxido de litio o sales orgánicas estables al aire tales como acetato de litio. En determinadas realizaciones de este tipo, a veces se prefiere el acetato de litio. Los precursores de níquel de ejemplo en esta realización incluyen sales inorgánicas simples tales como nitrato de níquel, hidróxido de níquel y carbonato de níquel; o sales orgánicas estables al aire tales como compuestos de acetato de níquel o dienoato de níquel (por ejemplo, bis(hexanoato de 2-etilo) de Ni(II)), prefiriéndose el acetato de níquel en determinadas realizaciones). Uno o más precursores de metal de estado decolorado de ejemplo en esta realización incluyen precursores de óxido inorgánicos simples tales como los cloruros metálicos, alcóxidos, peroxos, oxos o sales de ácidos orgánicos tales como ácido acético, láctico, cítrico u oxálico o de estos ligandos orgánicos e inorgánicos en combinación. Por ejemplo, cuando la mezcla líquida comprende wolframio, pueden usarse (oxo) tetra (isopropóxido) de wolframio y metawolframato de amonio, prefiriéndose el metawolframato de amonio en determinadas realizaciones. Cuando la mezcla líquida comprende titanio, se prefiere el lactato de amonio y titanio en determinadas realizaciones. Cuando la mezcla líquida comprende circonio, pueden usarse nitrato de circonio e hidróxido de acetato de circonio en determinadas realizaciones, prefiriéndose a veces el nitrato de circonio. Cuando la mezcla líquida comprende niobio, pueden usarse oxalato de niobato de amonio o peroxo complejos de niobio, prefiriéndose a veces los peroxo complejos.

En algunas realizaciones, la formación de soluciones estables de litio, níquel y otros metales puede ayudarse mediante el uso de ácidos para minimizar o incluso evitar la precipitación cuando se combinan los diversos precursores de litio, níquel y metal. Para este fin pueden usarse ácidos inorgánicos comunes tales como ácido clorhídrico y nítrico y ácidos orgánicos tales como ácido láctico, cítrico y glioxílico, prefiriéndose el ácido cítrico en determinadas realizaciones. Un experto en la materia apreciará que determinados ácidos orgánicos disminuirán el pH de la mezcla líquida y minimizarán la precipitación y que la simple variación de la elección y la concentración de ácido orgánico a veces conducirá a mezclas líquidas aceptables (soluciones estables, sin precipitados) y a veces conducirá a mezclas líquidas no aceptables (precipitación sustancial). Por ejemplo, cuando se usa ácido glioxílico para disminuir el pH de la solución, con frecuencia se forma un precipitado en combinación con uno o más de los precursores de la mezcla líquida. En algunos casos, el pH se ajusta para promover la disolución de todos los precursores de metal en la mezcla mediante la adición de una base tal como hidróxido de amonio. El pH preferentemente no se ajusta por encima del pH al que cualquiera de los componentes precipita en la solución.

Cuando se usan mezclas líquidas acuosas, la adición de aditivos agentes humectantes con frecuencia se prefiere para mejorar la calidad de la película del material de óxido de níquel y metal mezclado con litio. Las clases de aditivos incluyen polímeros tales como poliéteres o polioles (por ejemplo, polietilenglicol), alcoholes tales como etanol o butanol, ésteres tales como acetato de etilo, aminoalcoholes tales como N,N-dietilamino etanol, alcohol éteres mixtos tales como 2-etoxietanol, seleccionándose normalmente glicoles tales como propilenglicol con propilenglicol propil éter y acetato de propilenglicol monometil éter.

Cuando el sistema disolvente de mezcla líquida es un disolvente orgánico puede usarse un disolvente orgánico polar tal como un alcohol, un sistema disolvente de éter o un disolvente orgánico no polar tal como tolueno o hexano. Cuando se usa un disolvente polar, se prefiere generalmente el uso de complejos organometálicos de precursores de litio, níquel y otros metales. Los precursores de litio, níquel y otros metales de ejemplo incluyen complejos hidrolizables tales como alcóxidos, aminoalcóxidos, diolatos o amidas que reaccionan fácilmente con el agua, convirtiéndose en hidróxidos. Los precursores de litio y níquel de ejemplo incluyen sus complejos de (N,N-dimetilamino-isopropóxido). El Grupo 4, Grupo 5, Grupo 6 y otros precursores de elementos de estado decolorado de ejemplo incluyen alcóxidos, tales como etóxidos, isopropóxidos, butóxidos, oxialcóxidos o cloroalcóxidos que son solubles de forma compatible con precursores de litio y níquel y preferentemente sin precipitación. Un método de ejemplo para formar mezclas líquidas en un disolvente orgánico polar, tal como un disolvente alcohólico, comprende combinar complejos de alcóxido de litio, uno o más metales de estado decolorado y níquel entre 25 y 80 °C en una atmósfera inerte.

Cuando se usan precursores de metal hidrolizables, las soluciones de recubrimiento reaccionan fácilmente con la humedad en el aire, dando como resultado la precipitación de sus hidróxidos, óxidos o carbonatos de metal. Por tanto, la adición de disolventes orgánicos polares que pueden moderar la hidrólisis es a veces el método preferido para estabilizar estas soluciones. Las clases de aditivos incluyen alcoholes quelantes o amino tales alcoholes tales como 2-metoxietanoles, dimetilaminoetanol o propilamino etanoles, glicoles tales como propilenglicol o etilenglicol; a veces se prefieren disolventes de pKa bajo tales como hexafluoropropanol con propilenglicol o carbonato de propileno.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, las capas anódicas electrocromáticas pueden prepararse a partir de las mezclas líquidas en una serie de etapas. En general, una película se forma a partir de la mezcla líquida sobre un sustrato, el disolvente se evapora de la mezcla líquida y la película se trata para formar la capa anódica electrocromática. En una de dichas realizaciones, la película se trata térmicamente para formar la capa anódica electrocromática.

La mezcla líquida puede depositarse sobre cualquier sustrato que tenga propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas adecuadas. Dichos sustratos incluyen, por ejemplo, vidrio, plástico, metal, y vidrio o plástico recubiertos con metal. Son ejemplos no exclusivos de posibles sustratos de plástico policarbonatos, poliacrílicos, poliuretanos, copolímeros de carbonato de uretano, polisulfonas, poliimidaz, poliácridatos, poliéteres, poliéster, polietilenos,

polialquenos, poliimidas, polisulfuros, polivinilacetatos y polímeros a base de celulosa. Si se usa un sustrato de plástico, puede protegerse con barrera y protegerse de la abrasión usando una capa dura de, por ejemplo, un recubrimiento de protección de tipo diamante, un recubrimiento anti-abrasión de sílice/silicona, o similares, tal como es bien sabido en el acristalamiento con plástico de la técnica. Los vidrios adecuados incluyen ya sea vidrio de cal sodada transparente o teñido, vidrio de cal sodada templado químicamente, vidrio de cal sodada reforzada por calor, vidrio templado o vidrio de borosilicato.

En una realización, el sustrato comprende una capa de óxido conductor transparente (como se describe con respecto a la FIG. 1) sobre vidrio, plástico, metal, y vidrio o plástico recubiertos con metal. En esta realización, la mezcla líquida puede depositarse directamente sobre la superficie de la capa conductora transparente.

En otra realización, el sustrato comprende una capa moduladora de corriente (como se describe con respecto a la FIG. 2) sobre vidrio, plástico, metal, y vidrio o plástico recubiertos con metal. En esta realización, la mezcla líquida puede depositarse directamente sobre la superficie de la capa moduladora de corriente.

En otra realización, el sustrato comprende una capa conductora de iones (como se describe con respecto a la FIG. 1) sobre vidrio, plástico, metal, y vidrio o plástico recubiertos con metal. En esta realización, la mezcla líquida puede depositarse directamente sobre la superficie de la capa conductora de iones.

Puede usarse una diversidad de técnicas para formar una capa que deriva de la mezcla líquida sobre el sustrato. En una realización de ejemplo, se aplica una capa líquida continua de la mezcla líquida al sustrato mediante recubrimiento por menisco, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugado, impresión serigráfica, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por chorro de tinta, recubrimiento con cuchilla sobre rodillo (recubrimiento de hueco), recubrimiento con varilla de medición, recubrimiento por cortina, recubrimiento con cuchilla de aire y recubrimiento de inmersión parcial y similares, y después se retira el disolvente. Como alternativa, la capa puede formarse dirigiendo gotitas de la mezcla líquida hacia el sustrato mediante pulverización o recubrimiento por chorro de tinta y retirando el disolvente. Independientemente de la técnica, se forma una capa sobre el sustrato que contiene litio, níquel y al menos un metal del Grupo 5 en las relaciones descritas anteriormente en el presente documento con respecto a las capas de óxido de litio y níquel electrocrómicas. Es decir, las cantidades relativas de litio, níquel, niobio y tantalio en la capa se controlan de manera que una relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y uno o más metales del Grupo 5 y la relación atómica de la cantidad combinada de todos los metales del Grupo 5 con respecto al níquel es como se ha descrito anteriormente.

En aquellas realizaciones en las que la composición de litio, la composición de níquel y/o una o más composiciones de metal del Grupo 5 (y el elemento estabilizador del estado decolorado opcional) son hidrolizables, puede ser deseable formar la capa sobre el sustrato en una atmósfera controlada. Por ejemplo, en una realización, la deposición de la mezcla líquida se produce en una atmósfera que tiene una humedad relativa (HR) de menos del 55 % de HR. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la deposición de la mezcla líquida se produce en una atmósfera que tiene una humedad relativa no superior al 40 % de RH. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la deposición de la mezcla líquida se produce en una atmósfera que tiene una humedad relativa que no supera el 30 % de HR. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la deposición de la mezcla líquida se produce en una atmósfera que tiene una humedad relativa que no supera el 20 % de HR. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la deposición de la mezcla líquida se produce en una atmósfera que tiene una humedad relativa que no supera el 10 % de HR o incluso que no supera el 5 % de RH. En algunas realizaciones, la atmósfera puede ser aún más seca; por ejemplo, en algunas realizaciones, la deposición puede producirse en una atmósfera seca definida por una HR inferior al 5 % de HR, inferior al 1 % de HR o incluso inferior a 10 ppm de agua.

La deposición de la mezcla líquida sobre el sustrato puede realizarse en un intervalo de atmósferas. En una realización, la mezcla líquida se deposita en una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón). En una realización alternativa, la mezcla líquida se deposita en una atmósfera que contiene oxígeno tal como aire seco comprimido o aire sintético (que consiste en una mezcla de oxígeno y nitrógeno en una relación de aproximadamente 20:80 v/v). En determinadas realizaciones, por ejemplo, cuando la mezcla líquida comprende un precursor hidrolizable para el litio, níquel y/o uno o más metales del Grupo 5, el rendimiento puede mejorarse minimizando la exposición de la mezcla líquida y la película depositada a CO₂. Por ejemplo, en algunas realizaciones el ambiente puede tener una concentración de CO₂ de menos de 50 ppm, menos de 5 ppm o incluso menos de 1 ppm.

La temperatura a la que se deposita la mezcla líquida sobre el sustrato puede variar de aproximadamente la temperatura ambiente a temperaturas elevadas. Para el recubrimiento por pulverización, por ejemplo, la temperatura alta máxima estaría limitada por la estabilidad del sustrato (por ejemplo, de 550 a 700 °C para vidrio, menos de 250 °C para la mayoría de los plásticos, etc.) y la temperatura de recocido deseada para la capa. Para las técnicas de recubrimiento en las que se aplica una película líquida continua a un sustrato, por ejemplo, las temperaturas de recubrimiento normalmente estarán en el intervalo de la temperatura ambiente de 25 °C a aproximadamente 80 °C.

Después de que el sustrato se recubre con la mezcla líquida, las películas resultantes pueden colocarse en una corriente de aire, al vacío, o pueden calentarse para conseguir un secado adicional para retirar el disolvente residual. La composición de la atmósfera ambiental para esta etapa puede controlarse como se ha descrito anteriormente con

respecto a la etapa de recubrimiento. Por ejemplo, la atmósfera puede tener una humedad relativa inferior al 1 % al 55 % de HR, puede ser una atmósfera inerte (nitrógeno o argón) o puede contener oxígeno.

En aquellas realizaciones en las que la mezcla líquida contiene un precursor hidrolizable para el litio, el níquel o el metal del Grupo 5, el sustrato recubierto puede exponerse después a una atmósfera húmeda (por ejemplo, una HR de al menos el 30 % de HR) para hidrolizar el uno o más complejos de metal para formar un subproducto de ligando protonado y una película de polihidróxido de litio y níquel. Dicha exposición puede realizarse, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 200 °C durante un período de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 4 horas. En algunas realizaciones, una segunda etapa de procesamiento térmico a temperaturas superiores a 200 °C, preferentemente superiores a 250 °C, para formar una película de óxido que tiene niveles sustancialmente más bajos de contenido de hidróxido.

En una realización, el sustrato recubierto se trata térmicamente (se recuece) para formar la capa de óxido de litio y níquel electrocromática. Dependiendo de la composición de la mezcla líquida y la estabilidad del sustrato, el sustrato recubierto se recuece a una temperatura de al menos aproximadamente 200 °C. Por ejemplo, en una realización, el sustrato puede ser recocerse a una temperatura en el extremo menor de este intervalo, por ejemplo, al menos aproximadamente 250 °C pero menos de aproximadamente 700 °C; las temperaturas dentro de este intervalo serían particularmente ventajosas para sustratos poliméricos que pueden perder estabilidad dimensional a temperaturas más altas. En otras realizaciones, el sustrato recubierto puede recocerse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 650 °C. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, el sustrato recubierto puede recocerse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 500 °C. En general, sin embargo, las temperaturas de recocido normalmente no superarán los 750 °C. El tiempo de recocido puede variar de varios minutos (por ejemplo, aproximadamente 5 minutos) a varias horas. Normalmente, el tiempo de recocido variará de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 2 horas. Adicionalmente, la temperatura de recocido puede conseguirse (es decir, la velocidad de rampa de la temperatura ambiente a la temperatura de recocido) durante un período que varía de 1 minuto a aproximadamente varias horas.

En algunas realizaciones, puede ser deseable tratar térmicamente el sustrato recubierto en una atmósfera controlada. Por ejemplo, en una realización, el sustrato recubierto se recuece en una atmósfera que tiene una humedad relativa (HR) de aproximadamente el 5 % al 55 % de HR. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, el sustrato recubierto se recuece en una atmósfera que tiene una humedad relativa que no supera el 10 % de HR o incluso que no supera el 5 % de RH. En algunas realizaciones, la atmósfera puede ser aún más seca; por ejemplo, en algunas realizaciones, el sustrato recubierto se recuece en una atmósfera seca definida por una HR de menos del 5 % de HR, inferior al 1 % de HR o incluso inferior a 10 ppm de agua.

En algunas realizaciones, la composición del gas vehículo en el que se realiza el tratamiento térmico puede ser una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón). Como alternativa, puede contener ambiente de oxígeno (por ejemplo, aire seco comprimido o aire sintético que consiste en una mezcla de oxígeno y nitrógeno en una relación de aproximadamente 20:80 v/v). En determinadas realizaciones, el rendimiento puede mejorarse reduciendo la exposición al CO₂ usando atmósferas en las que la concentración de CO₂ es inferior a 50 ppm. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la concentración de CO₂ puede ser inferior a 5 ppm o incluso inferior a 1 ppm.

El sustrato recubierto puede tratarse térmicamente (recocerse) mediante diversos medios. En una realización, el sustrato recubierto se trata térmicamente (se recuece) en un recocido térmico rápido en el que el calentamiento se produce principalmente a través de la absorción de energía radiante por la capa y/o el sustrato. En otra realización, el sustrato recubierto se trata térmicamente (se recuece) en un horno de banda en el que el calentamiento se produce en una o más zonas en un proceso continuo. En otra realización, el sustrato recubierto se trata térmicamente (se recuece) en un horno de convección y en hornos en los que el calentamiento se consigue en un proceso discontinuo mediante una combinación de procesos radiantes y conductores. En otra realización, el sustrato recubierto se trata térmicamente (se recuece) usando una placa caliente (placa de hornear) o calentamiento de superficie donde el calentamiento se produce principalmente por conducción colocando el sustrato sobre o ligeramente por encima de una superficie caliente; los ejemplos incluyen el horneado de proximidad donde la muestra se sujeta encima de una placa usando un lecho de aire, el horneado por contacto duro donde el sustrato se sujeta a la superficie de una superficie calentada a través de vacío o algún otro método y el horneado de contacto suave donde el sustrato descansa sobre una superficie calentada solo por gravedad.

En algunas realizaciones, la capa de óxido de litio y níquel electrocromática anódica resultante tiene un espesor promedio de entre aproximadamente 25 nm y aproximadamente 2.000 nm. Por ejemplo, en una de dichas realizaciones, la capa de óxido de litio y níquel electrocromática anódica tiene un espesor de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 2.000 nm. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la capa de óxido de litio y níquel electrocromática anódica tiene un espesor de aproximadamente 25 nm a aproximadamente 1.000 nm. A modo de ejemplo adicional, en una de dichas realizaciones, la capa de óxido de litio y níquel electrocromática anódica tiene un espesor promedio entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 700 nm. En algunas realizaciones, la capa de óxido de litio y níquel electrocromática anódica tiene un espesor de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 500 nm.

Dependiendo del método de deposición y del sistema disolvente comprendido por la mezcla líquida, la capa de óxido de níquel electrocromática anódica resultante puede comprender una cantidad significativa de carbono. Por ejemplo, en una realización, el material de óxido de níquel electrocromático anódico contiene al menos aproximadamente el 0,01 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material de óxido de níquel electrocromático anódico contiene al menos aproximadamente el 0,05 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material de óxido de níquel electrocromático anódico contiene al menos aproximadamente el 0,1 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material de óxido de níquel electrocromático anódico contiene al menos aproximadamente el 0,25 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material de óxido de níquel electrocromático anódico contiene al menos aproximadamente el 0,5 % en peso de carbono. Normalmente, sin embargo, el material de óxido de níquel electrocromático anódico generalmente no contendrá más de aproximadamente el 5 % en peso de carbono. Por tanto, por ejemplo, en una realización, el material de óxido de níquel electrocromático anódico contendrá menos del 4 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material de óxido de níquel electrocromático anódico contendrá menos del 3 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material de óxido de níquel electrocromático anódico contendrá menos del 2 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en una realización, el material de óxido de níquel electrocromático anódico contendrá menos del 3 % en peso de carbono. Por tanto, en determinadas realizaciones, el material de óxido de níquel electrocromático anódico puede contener del 0,01 % en peso al 5 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en determinadas realizaciones, el material de óxido de níquel electrocromático anódico puede contener del 0,05 % en peso al 2,5 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en determinadas realizaciones, el material de óxido de níquel electrocromático anódico puede contener del 0,1 % en peso al 2 % en peso de carbono. A modo de ejemplo adicional, en determinadas realizaciones, el material de óxido de níquel electrocromático anódico puede contener del 0,5 % en peso al 1 % en peso de carbono.

Ejemplos

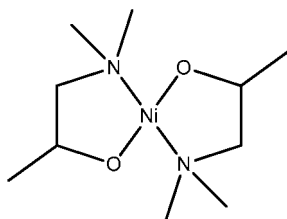
Los siguientes ejemplos no limitantes se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención. Los expertos en la materia deberían apreciar que las técnicas que se desvelan en los ejemplos a continuación representan enfoques que los inventores han descubierto que funcionan bien en la puesta en práctica de la invención y, por tanto, puede considerarse que constituyen ejemplos de modos para su puesta en práctica. Sin embargo, los expertos en la materia deberían apreciar, a la luz de la presente divulgación, que pueden hacerse muchos cambios en las realizaciones específicas que se desvelan y aun así obtener un resultado parecido o similar sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

Ejemplo 1: Síntesis del precursor de Ni hidrolizable

Se ha sintetizado compuesto precursor de Ni(II) hidrolizable ($\text{Ni}(\text{DMAP})_2$) mediante una modificación del método conocido (Hubert-Pfalzgraf et. al. *Polyhedron*, 16 (1997) 4197-4203). A una solución anhidra de tolueno (200 ml) de N,N-dimetilamino-2-propanol (8,17 g, 0,0787 mol) secado anteriormente, se le añadió NaH (1,92 g, 0,0800 mol) en pequeñas porciones en una caja de guantes purgada con N_2 . La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h hasta que se volvió transparente. A la presente solución se le añadió $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (9,0 g, 0,039 mol) y la mezcla se calentó a 80 °C durante 6 h, proporcionando una solución de color verde oscuro. Después, la solución se evaporó a sequedad a presión reducida y el sólido resultante se volvió a disolver en THF (-300 ml) que después se filtró a través de un embudo de gravedad. La solución de filtrado de color verde oscuro se concentró hasta 1/3 del volumen inicial, se diluyó con hexanos (50 ml) y después se enfrió en un congelador (-20 °C). Se obtuvieron microcristales en forma de aguja de color verde después de un día, que se filtraron y se lavaron con hexanos fríos. Rendimiento del 80 %. Se muestra un microanálisis del compuesto cristalino en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos de microanálisis para el compuesto $\text{Ni}(\text{DMAP})_2$.

Fórmula	Calculado	Encontrado
$\text{Ni}(\text{DMAP})_2$	C, 45,67	C, 45,91
$(\text{NiC}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)$	H, 9,20 N, 10,65	H, 9,32 N, 10,78



$\text{Ni}(\text{DMAP})_2$

Ejemplo 2: Síntesis de película de LiNiO_2

En un frasco escintilado de 20 ml, se añadieron NiDMP (70 mg), LiOMe (11 mg) y MeOH anhidro (0,6 ml), proporcionando una solución de color rojo oscuro. Después, se cargó vidrio recubierto con FTO (óxido de estaño fluorado, 20 mm x 20 mm x 2 mm) eléctricamente conductor en una máquina de recubrimiento en la caja de guantes. Sobre el sustrato de FTO, se dispensaron 0,3 ml de la solución de precursor a través de un filtro de 0,2 μm y se centrifugó a 2500 rpm durante 1 min. Sellada en un recipiente con el fin de evitar la exposición al aire (CO_2 y humedad), la película recubierta se retiró de la caja y se hidrolizó con humedad tibia (45 °C) durante 1 h en una caja de guantes llena de N_2 . Después se transfirió a un horno de tubo purgado con O_2 y posteriormente se deshidrató en O_2 a 400 °C durante 1 h. Tras enfriarse, el espesor de la película se midió como 70 nm por perfilometría. La fase estructural de la película recubierta se determinó mediante una medición de DRX de película delgada, que se identificó como fase de LiNiO_2 estratificado hexagonal que presenta un pico intenso a $2\theta = 18,79^\circ$ correspondiente a (003) reflexión (Fig. 3). Después, la película se introdujo en una caja de guantes llena de Ar y se examinó su propiedad electrocromática en una configuración electroquímica/óptica combinada que consiste en una célula de tres electrodos en una cubeta colocada en la trayectoria de una fuente de luz y un espectrómetro. Se obtuvieron datos por ciclo voltametría con una velocidad de barrido de 10 mV/s entre 1,1 y 4,0 V frente a Li/Li^+ en un electrolito de LiClO_4 1 M en carbonato de propileno. Se usaron trozos separados de litio metálico como electrodos de referencia y de recuento y se registraron datos ópticos cada 1-5 s. El recubrimiento mostró un cambio reversible en la transmisión óptica a 550 nm del 72 % al 16 % en 1,1-4,0 V frente a Li/Li^+ , con capacidad de carga de 30 mC/cm² y CE.

(eficiencia de coloración) de 22 cm²/C (Fig. 4). Cuando la solución precursora de Ni y Li se concentró doblemente, se obtuvo una película más gruesa (100 nm) y sus características reversibles de CV se mantuvieron uniformes durante los 100 ciclos de barrido de tensión proporcionando una alta capacidad de carga (40 mC/cm²). Tomó unos minutos obtener un cambio total de transmisión entre el 77 % y el 9 % con tensiones fijas, lo que dio como resultado una CE de 23 cm²/C. El material se decoloró al 95 % de su estado más transparente a 1,55 V frente a Li/Li^+ .

Ejemplo 3: Síntesis de película transparente de Li_2NiO_2

Con el fin de aislar el Li_2NiO_2 en estado transparente, una película de LiNiO_2 (100 nm de espesor) preparada como se describe en el Ejemplo 2, se redujo electroquímicamente realizando ciclos entre 1,1 y 4,0 V en la célula electroquímica con atmósfera de Ar y deteniéndose a 1,1 V. Después, la película se sacó de la caja de Ar y se expuso al aire mientras su DRX de película delgada se recogía mediante Bruker d8 Advance. Después de eso, la película se devolvió a la caja de guantes con Ar y se realizó un ciclo de EC, que dio como resultado un flujo de corriente insignificante sin cambio de transmisión óptica a 550 nm.

Después, se preparó otra película de LiNiO_2 en el mismo método que en el Ejemplo 2 y se hizo un ciclo 5 veces entre 1,1 y 4,0 V en la célula electroquímica con atmósfera de Ar, proporcionando una capacidad de carga estimada de 23 mC/cm². El ciclo se detuvo a 3,6 V y la película se aisló y posteriormente se sumergió en una solución recién preparada de benzofenona de litio en THF (solución de color azul profundo) sin exposición al aire. Después de 2 días, la película se volvió transparente y se registraron sus voltamogramas cíclicos, proporcionando un flujo de corriente idéntico con su fase de LiNiO_2 anterior, 1,1 - 4,0 V en la célula electroquímica con atmósfera de Ar. La capacidad de carga se estima en 25 mC/cm² (véase la Fig. 5).

Ejemplos 4 a 49 de películas de ánodo de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ con diversas composiciones

Las soluciones de recubrimiento $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ se prepararon disolviendo cantidades pesadas de LiDMP, NiDMP y un compuesto precursor de metal estabilizador del estado decolorado, M en 1-BuOH, con las diversas relaciones molares que se presentan en la Tabla 2, donde z generalmente se cree que está en el intervalo de 1,3 y 3,8. La molaridad de la solución combinada de los iones metálicos [$\text{Li}^+ + \text{M} + \text{Ni}$] estaba en el intervalo de 1,8-2,8 M. Después de filtrar las soluciones a través de un filtro de 0,2 μm , se hicieron girar sobre sustratos de FTO en una atmósfera de N_2 . Los recubrimientos resultantes se humidificaron con CDA con el 40 % de HR o aire cero a temperatura ambiente, posteriormente se calcinaron durante 1 h en la misma atmósfera a un intervalo de temperaturas de 400-550 °C, a menos que se indique lo contrario.

Después de enfriarse, las películas se introdujeron en una caja de guantes llena de Ar y se examinaron las propiedades electrocromáticas en una configuración electroquímica/óptica combinada que consistía en una célula de tres electrodos en una cubeta colocada en la trayectoria de una fuente de luz blanca y un espectrómetro. Se obtuvieron datos mediante oxidación secuencial y reducción con control galvanoestático, seguido de mantenimiento de tensión constante (CC-CV). El electrolito era LiClO_4 1 M en carbonato de propileno. Normalmente, se aplicaron intervalos de tensión de 1,5-4,2, 2,5-4,2 o 2,5-4,0 V frente a Li/Li^+ . Se usaron piezas separadas de litio metálico como los electrodos de referencia y de recuento. Se registraron datos ópticos cada 1-5 s. La eficiencia de coloración se calculó a partir de los datos de transmisión (a 550 nm) y la cantidad de cargas que pasaron durante el segundo evento de reducción de la película en el intervalo de tensión aplicado.

La difracción de rayos X de película delgada (DRX) se midió mediante un difractómetro Bruker D8 Advance. Los ángulos del haz incidente se ajustaron a 0,05-0,1 ° para proporcionar una alta intensidad de pico de película de óxido

de ánodo. La concentración de carbono de las películas calcinadas se midió y analizó mediante análisis por EMIS (Espectrometría de masas de iones secundarios) en el Evans Analytical Group. La composición metálica de las películas de óxido de litio y níquel se analizó mediante la digestión de las películas en ácido clorhídrico (patrón interno Ba) y se realizó un análisis por EEO-PAI (espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo, Thermo Electron Iris Intrepid II XPS).

El espesor de la película se midió mediante un perfilómetro y estaba en el intervalo de 106-529 nm para todas las películas que se muestran en la Tabla 2. Los datos de capacidad de carga medidos estaban en el intervalo de 3,4-30 mC/cm² sobre el intervalo de tensión aplicado y las películas cambiaron de una transmisión en estado decolorado en el intervalo del 51-89 % a una transmisión en estado oscurecido en el intervalo del 14-63 % (a 550 nm). La eficiencia de coloración absoluta estaba en el intervalo de 20-41 cm²/C para todas las películas en la Tabla 2. Las tensiones de estado decolorado para películas seleccionadas se muestran en la Tabla 3. Se enumeran datos de DRX de película delgada para películas seleccionadas en la Tabla 4 y sus patrones de DRX típicos se muestran en la FIG. 6. La concentración de carbono de las películas calcinadas medida y analizada mediante análisis de película delgada pro EMIS se muestra en la Tabla 5. Las composiciones de metal analizadas por PAI se muestran en la Tabla 6.

Tabla 2. Diversas composiciones de películas de ánodo de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ donde M está entre los metales del grupo (V).

Ejemplo n.º	Metal	Compuesto precursor	Li (x)	Ni (1-y)	M (y)
4	V	V(OiPr)5	1	0,9	0,1
5	V	V(OiPr)5	1	0,75	0,25
6	V	V(OiPr)5	1	0,7	0,3
7	V	V(OiPr)5	1	0,6	0,4
8	V	V(OiPr)5	1,3	0,9	0,1
9	V	V(OiPr)5	1,3	0,8	0,2
10	V	V(OiPr)5	1,3	0,8	0,3
11	V	V(OiPr)5	1,3	0,7	0,3
12	V	V(OiPr)5	1,3	0,6	0,4
13	Nb	Nb(OEt)5	0,8	0,95	0,05
14	Nb	Nb(OEt)5	0,8	0,85	0,15
15	Nb	Nb(OEt)5	0,9	0,75	0,25
16	Nb	Nb(OEt)5	1	0,67	0,33
17	Nb	Nb(OEt)5	1	0,95	0,05
18	Nb	Nb(OEt)5	1	0,85	0,15
19	Nb	Nb(OEt)5	1	0,75	0,25
20	Nb	Nb(OEt)5	1,2	0,67	0,33
21	Nb	Nb(OEt)5	1,3	0,95	0,05
22	Nb	Nb(OEt)5	1,3	0,85	0,15
23	Nb	Nb(OEt)5	1,3	0,75	0,25
24	Nb	Nb(OEt)5	1,3	0,67	0,33
25	Ta	Ta(OEt)5	0,49	0,66	0,34
26	Ta	Ta(OEt)5	0,5	0,85	0,15
27	Ta	Ta(OEt)5	0,8	0,59	0,41
28	Ta	Ta(OEt)5	0,82	0,82	0,18
29	Ta	Ta(OEt)5	0,91	0,86	0,14

(continuación)

Ejemplo n.º	Metal	Compuesto precursor	Li (x)	Ni (1-y)	M (y)
30	Ta	Ta(OEt)5	0,91	0,81	0,19
31	Ta	Ta(OEt)5	0,91	0,76	0,24
32	Ta	Ta(OEt)5	0,92	0,423	0,577
33	Ta	Ta(OEt)5	1,1	0,67	0,33
34	Ta	Ta(OEt)5	1,13	0,646	0,354
35	Ta	Ta(OEt)5	1,13	0,504	0,496
36	Ta	Ta(OEt)5	1,13	0,362	0,638
37	Ta	Ta(OEt)5	1,27	0,49	0,51
38	Ta	Ta(OEt)5	1,3	0,77	0,23
39	Ta	Ta(OEt)5	1,3	0,67	0,33
40	Ta	Ta(OEt)5	1,3	0,75	0,25
41	Ta	Ta(OEt)5	1,38	0,762	0,238
42	Ta	Ta(OEt)5	1,38	0,603	0,397
43	Ta	Ta(OEt)5	1,38	0,445	0,555
44	Ta	Ta(OEt)5	1,38	0,286	0,714
45	Ta	Ta(OEt)5	2,1	0,31	0,69
46	Ta	Ta(OEt)5	2,2	0,68	0,32
47	Ta	Ta(OEt)5	4	0,5	0,5

Tabla 3. Tensión del estado decolorado observado para diversas películas de ánodo $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$.

Ejemplo n.º	Composición	Tensión del estado decolorado (V frente a Li)
48	$\text{Li}_{0,91}\text{Ta}_{0,09}\text{Ni}_{0,91}$	2,62
29	$\text{Li}_{0,91}\text{Ta}_{0,14}\text{Ni}_{0,86}$	2,72
30	$\text{Li}_{0,91}\text{Ta}_{0,19}\text{Ni}_{0,81}$	3,1
31	$\text{Li}_{0,91}\text{Ta}_{0,24}\text{Ni}_{0,76}$	3,23

Tabla 4. Difracciones de DRX de película delgada para películas de ánodo de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ seleccionadas.

Ejemplo n.º	Composición	2θ (debajo de 50°)*
16	$\text{Li}_1\text{Nb}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}$	19,3, 36,9, 43,4
49	$\text{Li}_1\text{Ta}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$	18,9, 37,8, 43,7
33	$\text{Li}_1\text{Ta}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}$	20,7, 37,0, 43,4
4	$\text{Li}_1\text{V}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$	18,8, 37,9, 43,9
* se omiten picos de difracción de DRX de Li_2CO_3 y sustratos de FTO de la lista de 2θ .		

Tabla 5. Concentración de carbono medida en las películas de $\text{Li}_{1,1}\text{Ta}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}$ calcinado.

Composición	Concentración de carbono (átomos/cm ³)	Contenido de carbono estimado en la película de óxido (% en peso)*
$\text{Li}_{1,1}\text{Ta}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}$	7E+21	2-3

* La densidad atómica de la película de óxido metálico se asumió como el intervalo de 4 - 7 g/cm³ basada en la densidad de cristales de óxidos metálicos a granel a 25 °C.

Tabla 6. Composición de metal de la película de $\text{Li}_{1,3}\text{Ni}_{0,67}\text{Nb}_{0,33}\text{O}_z$ calcinado analizada mediante análisis por EEO-PAI.

Componente metálico	Valores formulados	Valores medidos
Li	1,30	1,37(1)
Ni	0,67	0,65(0)
Nb	0,33	0,35(0)

5

Ejemplos 50 a 65: Películas de ánodo de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'}\text{M}_y\text{M}'_{y'}\text{O}_z$ con diversas composiciones

Se prepararon soluciones de recubrimiento de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'}\text{M}_y\text{M}'_{y'}\text{O}_z$ disolviendo cantidades pesadas de compuestos precursores LiDMP, NiDMP, M y M' en 1-BuOH, con las diversas relaciones molares entre los metales presentadas en la Tabla 7. Las soluciones se hirieron y se procesaron térmicamente en el mismo método que en los Ejemplos 4-49. Después de enfriarse, las películas se introdujeron en una caja de guantes llena de Ar y se midió el rendimiento electrocromático con el mismo método que se describe en los Ejemplos 4-49.

10

El espesor de la película se midió mediante un perfilómetro, proporcionando los valores medidos en el intervalo de 161-418 nm para todas las películas que se muestran en la Tabla 7. Los datos de capacidad de carga medidos se encontraron en el intervalo de 9-31 mC/cm² en el intervalo de tensiones dado y las películas cambiaron de una transmisión en estado decolorado en el intervalo del 62-87 % a una transmisión en estado oscurecido en el intervalo del 10-42 % (a 550 nm). La eficiencia de coloración absoluta estaba en el intervalo de 26-46 cm²/C para todas las películas en la Tabla 7.

20

Tabla 7. Diversas composiciones de películas de ánodo de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'}\text{M}_y\text{M}'_{y'}\text{O}_z$ donde M está entre los metales del grupo (V).

Ejemplo n.º	M	M'	Li (x)	Ni (1-y-y')	M (y)	M' (y')
50	Nb	In	1,26	0,65	0,32	0,03
51	Nb	B	1,26	0,65	0,32	0,03
52	Nb	P	1,26	0,65	0,32	0,03
53	Nb	Sb	1,26	0,65	0,32	0,03
54	Nb	Sn	1,26	0,65	0,32	0,03
55	Nb	Ge	1,26	0,65	0,32	0,03
56	Nb	Ge	1,23	0,63	0,31	0,06
57	Nb	Si	1,23	0,63	0,31	0,06
58	Nb	S	1,20	0,62	0,31	0,07
59	Nb	Ti	1,20	0,62	0,31	0,07
60	Nb	Zr	1,20	0,62	0,31	0,07
61	Nb	Hf	1,26	0,65	0,32	0,03
62	Nb	Ga	1,20	0,62	0,31	0,07
63	Nb	Al	1,26	0,65	0,32	0,03
64	Nb	W	1,26	0,65	0,32	0,03
65	Nb	W	1,12	0,58	0,28	0,14

Ejemplos 66 a 73: Películas de ánodo de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''}\text{M}_y\text{M}'_y\text{M}''_y\text{O}_z$ con diversas composiciones

La preparación de la solución, el recubrimiento por centrifugación y los métodos de procesamiento térmico para películas de ánodo de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''}\text{M}_y\text{M}'_y\text{M}''_y\text{O}_z$ son iguales a los del Ejemplo 4-49, presentándose las relaciones molares de cada componente de metal en la Tabla 8. Las mediciones electroquímicas y ópticas también se realizaron en los mismos métodos que se describen en los Ejemplos 4-49.

El espesor de la película se midió mediante un perfilómetro, proporcionando los valores medidos en el intervalo de 196-279 nm para todas las películas de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''}\text{M}_y\text{M}'_y\text{M}''_y\text{O}_z$ que se muestran en la Tabla 8. Los datos de capacidad de carga medidos se encontraron en el intervalo de 14-29 mC/cm² en el intervalo de tensión dado y las películas cambiaron de una transmisión de estado decolorado en el intervalo del 72-88 % a una transmisión de estado oscurecido en el intervalo del 17-38 % (a 550 nm). La eficiencia de coloración absoluta estaba en el intervalo de 21-31 cm²/C para todas las películas en la Tabla 8.

Tabla 8. Diversas composiciones de películas de ánodo $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''}\text{M}_y\text{M}'_y\text{M}''_y\text{O}_z$ donde M y M' están entre los metales del grupo (V).

Ejemplo n.º	M	M'	M''	Li (x)	Ni (1-y-y'-y'')	M (y)	M' (y')	M'' (y'')
66	Ta	Nb	-	1,30	0,67	0,19	0,14	0,00
67	Ta	Nb	-	1,30	0,67	0,26	0,07	0,00
68	Ta	Nb	Ti	1,26	0,65	0,19	0,13	0,03
69	Ta	Nb	Zr	1,26	0,65	0,19	0,13	0,03
70	Ta	Nb	Hf	1,26	0,65	0,19	0,13	0,03
71	Ta	Nb	V	1,26	0,65	0,19	0,13	0,03
72	Ta	Nb	W	1,26	0,65	0,19	0,13	0,03
73	Ta	Nb	Al	1,26	0,65	0,19	0,13	0,03

Ejemplos 74 a 88: Dispositivos ensamblados mediante películas de cátodo de WO_3 y de ánodo $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$

Se ensamblaron dispositivos de cinco capas usando películas de ánodo totalmente calcinadas sobre sustratos de FTO (área activa ~90 mm²) y cátodos a base de óxido de wolframio, preparados sobre sustratos de FTO a través de procedimientos conocidos (área activa de -90 a 260 mm²). En una caja de guantes inerte, los cátodos que contenían cátodos se colocaron sobre una placa caliente precalentada a 90 °C y se depositaron 175 ul de una solución de precursor de electrolito sobre la superficie. La solución de precursor de electrolito consistía en 3 partes en peso de poli(metacrilato de metilo) al 25 % en carbonato de dimetilo a una parte en peso de bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio 1 M en carbonato de propileno. La solución de precursor de electrolito sobre el sustrato del cátodo se dejó secar durante 15 min y, después, cerca del borde del sustrato, se colocaron 4 cuñas de poliimida de 100 micrómetros de espesor y ~2 mm de ancho, de manera que estuvieran por encima de la superficie del sustrato que sobresalía ~2 mm. El sustrato que contenía el ánodo se colocó después sobre el electrolito con un solapamiento de ~260 mm² con respecto al sustrato que contenía el cátodo. El conjunto completo se laminó a 90 °C durante 10 min al vacío a una presión de ~1 atm (0,10 MPa). Después de la laminación, se retiraron las cuñas y se aplicaron contactos a cada sustrato de electrodo usando clips metálicos. El dispositivo ensamblado se transfirió después a un dispositivo de encapsulación y se encapsuló con epoxi (Loctite E-30CL) de manera que solo los contactos y una ventana óptica permanecieran sin encapsular. Después de que el encapsulante se endureciera (-16 horas), los dispositivos se midieron en una configuración electroquímica de dos electrodos combinada con una fuente de luz óptica y un espectrómetro. Los datos se obtuvieron por oxidación secuencial y reducción con tensión de ciclos con control potencioestático entre 1,7 y -0,9 V, conectándose el ánodo al cable positivo a 25 °C. Los ciclos se cambiaron cuando la corriente residual absoluta cayó por debajo de 5 microamperios. Se registraron datos ópticos cada 1-5 s. Las composiciones del ánodo y del cátodo en los dispositivos junto con los datos electrocromáticos después de 10 ciclos a 25 °C se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Diversos dispositivos electrocromáticos de cinco capas y sus datos electrocromáticos después de 10 ciclos a 25 °C.

Ejemplo n.º	Composición de ánodo	Composición de cátodo	Q (mC/cm ²)	T _{transparente} (%)	T _{oscuro} (%)
74	Li _{1,26} Nb _{0,32} Ni _{0,65} In _{0,03}	WO ₃	8-18	49-74	4-13
75	Li _{1,26} Nb _{0,32} Ni _{0,65} P _{0,03}	WO ₃			
75	Li _{1,26} Nb _{0,32} Ni _{0,65} B _{0,03}	WO ₃			
76	Li _{1,26} Nb _{0,32} Ni _{0,65} Sb _{0,03}	WO ₃			
77	Li _{1,26} Nb _{0,32} Ni _{0,65} Sn _{0,03}	WO ₃			
78	Li _{1,26} Nb _{0,32} Ni _{0,65} Al _{0,03}	WO ₃			
79	Li _{1,2} Nb _{0,31} Ni _{0,62} Y _{0,07}	WO ₃			
80	Li _{1,2} Nb _{0,31} Ni _{0,62} Zr _{0,07}	WO ₃			
81	Li _{1,2} Nb _{0,31} Ni _{0,62} Ti _{0,07}	WO ₃			
82	Li _{1,2} Nb _{0,31} Ni _{0,62} Ga _{0,07}	WO ₃			
83	Li _{1,26} Ta _{0,19} Nb _{0,14} Ni _{0,65} Ti _{0,03}	WO ₃	11-12	66-72	10-11
84	Li _{1,26} Ta _{0,19} Nb _{0,14} Ni _{0,65} Zr _{0,03}	WO ₃			
85	Li _{1,26} Ta _{0,19} Nb _{0,14} Ni _{0,65} Hf _{0,03}	WO ₃			
86	Li _{1,26} Ta _{0,19} Nb _{0,14} Ni _{0,65} V _{0,03}	WO ₃			
87	Li _{1,26} Ta _{0,19} Nb _{0,14} Ni _{0,65} W _{0,03}	WO ₃			
88	Li _{1,26} Ta _{0,19} Nb _{0,14} Ni _{0,65} Al _{0,03}	WO ₃			

Ejemplo 89: Dispositivo fabricado usando un sustrato que comprende una capa moduladora de corriente

5

Se fabricó un dispositivo electrocromático usando sustratos que comprendían una capa moduladora de corriente formada mediante modelado con láser de FTO recubierto con vidrio de cal sodada. La resistencia laminar del FTO modelado con láser varió linealmente de 25 Ohm/c a 250 Ohm/c. Se preparó una película de ánodo sobre un FTO modelado con láser mediante recubrimiento con boquilla de ranura ancha de una solución en la que la relación de Li:Nb:Ni en solución fue de 1,3:0,33:0,67. Después del tratamiento térmico a 414 °C, se fabricó un dispositivo de cinco capas mediante laminación de un cátodo a base de óxido de wolframio preparado sobre un sustrato de FTO grabado con láser. La capa de conducción de iones laminada entre los sustratos consistía en polivinil butiral plastificado con carbonato de propileno y contenía bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio. En la bibliografía se conocen cátodos y conductores iónicos similares. Después se sometió a ensayo la capacidad y la transmisión óptica del dispositivo terminado usando una configuración electroóptica que combinaba una fuente de corriente/tensión con una fuente de luz óptica y un espectrómetro. Los datos se obtuvieron por oxidación y reducción secuenciales con control potencioestático en las que se condujo la tensión en el borde del dispositivo entre el ánodo y el cátodo con el fin de alcanzar valores de 1,7 V (coloración) y -0,9 V (decoloración), conectándose el ánodo al cable positivo. Se registraron datos ópticos cada 1-5 s. La capacidad del dispositivo era de aproximadamente 15 °C (19 mC/cm²) y el dispositivo cambió de una transmisión en el estado decolorado de aproximadamente el 72 % a una transmisión en el estado oscuro de aproximadamente el 8 % (a 550 nm).

10

15

20

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo electrocromático multicapa que comprende un primer sustrato y una capa electrocromática anódica que comprende una composición de óxido de litio y níquel sobre un primer sustrato, comprendiendo la capa electrocromática anódica litio, níquel, y que se caracteriza porque la capa electrocromática anódica comprende adicionalmente al menos uno de entre niobio y tántalo, en el que
 - (i) la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo en la capa electrocromática anódica es de al menos 0,4:1;
 - (ii) la relación atómica de la cantidad de al menos uno de entre niobio y tántalo con respecto a la cantidad combinada de níquel y al menos uno de entre niobio y tántalo en la capa electrocromática es de al menos aproximadamente 0,025:1, y
 - (iii) La capa electrocromática anódica presenta una distancia interplanar mayor de al menos 2,5 Å medida por difracción de rayos X, DRX.
2. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 1 en el que la capa electrocromática anódica presenta al menos el 0,05 % en peso de carbono.
3. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 1 en el que la capa electrocromática anódica presenta un ordenamiento de largo alcance medido mediante la presencia de al menos un pico de reflexión en el patrón de DRX por debajo de 26 grados (2θ) cuando se mide con radiación Kα de cobre.
4. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica comprende tántalo.
5. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 4 en el que (i) la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en la capa electrocromática anódica es de al menos 0,4:1, y (ii) la relación atómica de la cantidad de tántalo con respecto a la cantidad combinada de níquel y tántalo en la capa electrocromática anódica es de aproximadamente 0,025:1 a aproximadamente 0,8:1.
6. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 1 en el que la capa electrocromática anódica comprende niobio.
7. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 6 en el que (i) la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en la capa electrocromática anódica es de al menos 0,4:1, y (ii) la relación atómica de la cantidad de niobio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en la capa electrocromática anódica está en el intervalo de 0,025:1 a 0,8:1.
8. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 6 en el que la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en la capa electrocromática anódica es de al menos 1:1.
9. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 6 en el que la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en la capa electrocromática anódica está en el intervalo de 0,75:1 a 3:1.
10. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 6 en el que la relación atómica de niobio con respecto a la cantidad combinada de níquel y niobio en la capa electrocromática anódica es inferior a 0,7:1.
11. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que (i) la capa electrocromática anódica comprende al menos un elemento estabilizador del estado decolorado seleccionado entre el grupo que consiste en Y, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P y Sb, (ii) la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, el al menos uno de entre niobio y tántalo, y el elemento o elementos estabilizadores del estado decolorado en la capa electrocromática anódica es de al menos 0,4:1, y (iii) la relación atómica de la cantidad combinada de al menos uno de entre niobio y tántalo, y el elemento o elementos estabilizadores del estado decolorado con respecto a la cantidad combinada de níquel, el al menos uno de entre niobio y tántalo, y el elemento o elementos estabilizadores del estado decolorado en la capa electrocromática anódica está en el intervalo de 0,025:1 a 0,8:1.
12. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 11 en el que la relación atómica de litio con respecto a la cantidad combinada de níquel, el al menos uno de entre niobio y tántalo, y el elemento o elementos estabilizadores del estado decolorado en la capa electrocromática anódica es de al menos 0,75:1.
13. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica tiene un espesor promedio entre 25 nm y 2.000 nm.
14. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que la capa electrocromática anódica tiene un espesor promedio en el intervalo de 100 nm a 700 nm.

15. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que el primer sustrato comprende vidrio, plástico, metal, o vidrio o plástico recubiertos con metal.
- 5 16. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que el dispositivo multicapa comprende adicionalmente una primera capa conductora transparente y la primera capa conductora transparente está entre la capa electrocromática anódica y el primer sustrato.
- 10 17. El dispositivo electrocromático multicapa de la reivindicación 16 en el que la primera capa eléctricamente conductora es una capa de óxido conductora transparente.
- 15 18. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que el dispositivo multicapa comprende adicionalmente un segundo sustrato, una segunda capa eléctricamente conductora, una capa de cátodo, y una capa conductora de iones, en el que una primera capa eléctricamente conductora está entre el primer sustrato y la capa electrocromática anódica, la capa electrocromática anódica está entre la primera capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, la segunda capa eléctricamente conductora está entre la capa de cátodo y el segundo sustrato, la capa de cátodo está entre la segunda capa eléctricamente conductora y la capa conductora de iones, y la capa conductora de iones está entre la capa de cátodo y la capa electrocromática anódica.
- 20 19. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica comprende Ti.
- 25 20. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica comprende Zr.
21. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica comprende Hf.
- 30 22. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica tiene un valor absoluto de eficiencia de coloración de al menos $19 \text{ cm}^2/\text{C}$.
23. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica tiene una eficiencia de coloración en el intervalo de $-19 \text{ cm}^2/\text{C}$ a $-60 \text{ cm}^2/\text{C}$.
- 35 24. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica tiene una eficiencia de coloración en el intervalo de $-24 \text{ cm}^2/\text{C}$ a $-32 \text{ cm}^2/\text{C}$.
- 40 25. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica tiene una tensión de estado decolorado de al menos 2 V.
26. El dispositivo electrocromático multicapa de cualquier reivindicación anterior en el que la capa electrocromática anódica tiene una tensión de estado decolorado de al menos 3 V.

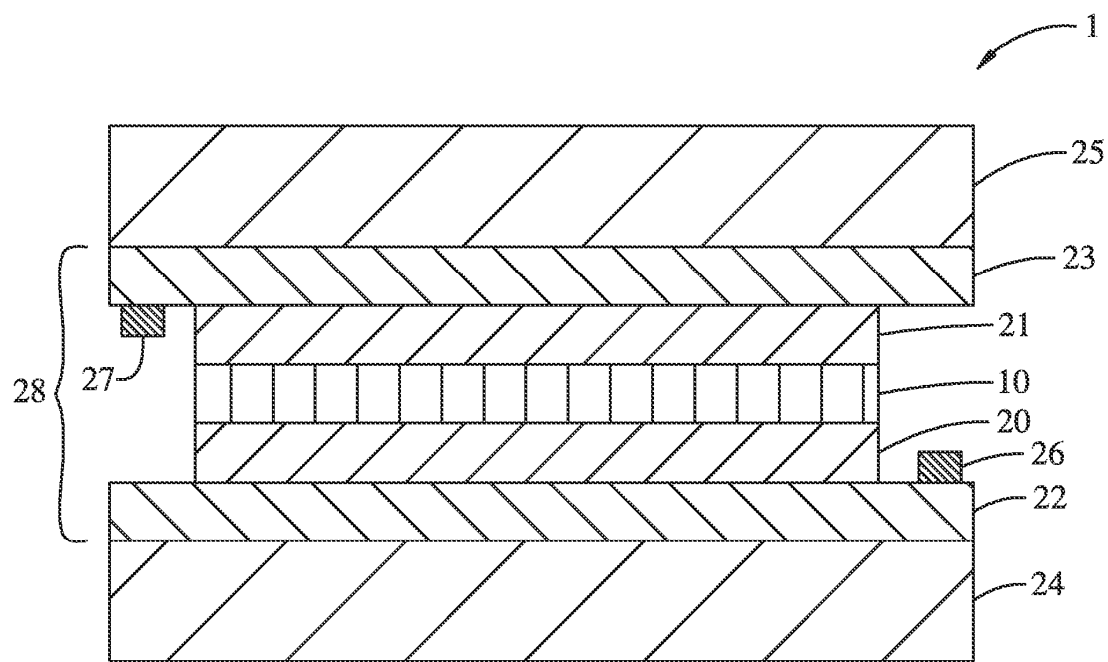


Fig. 1

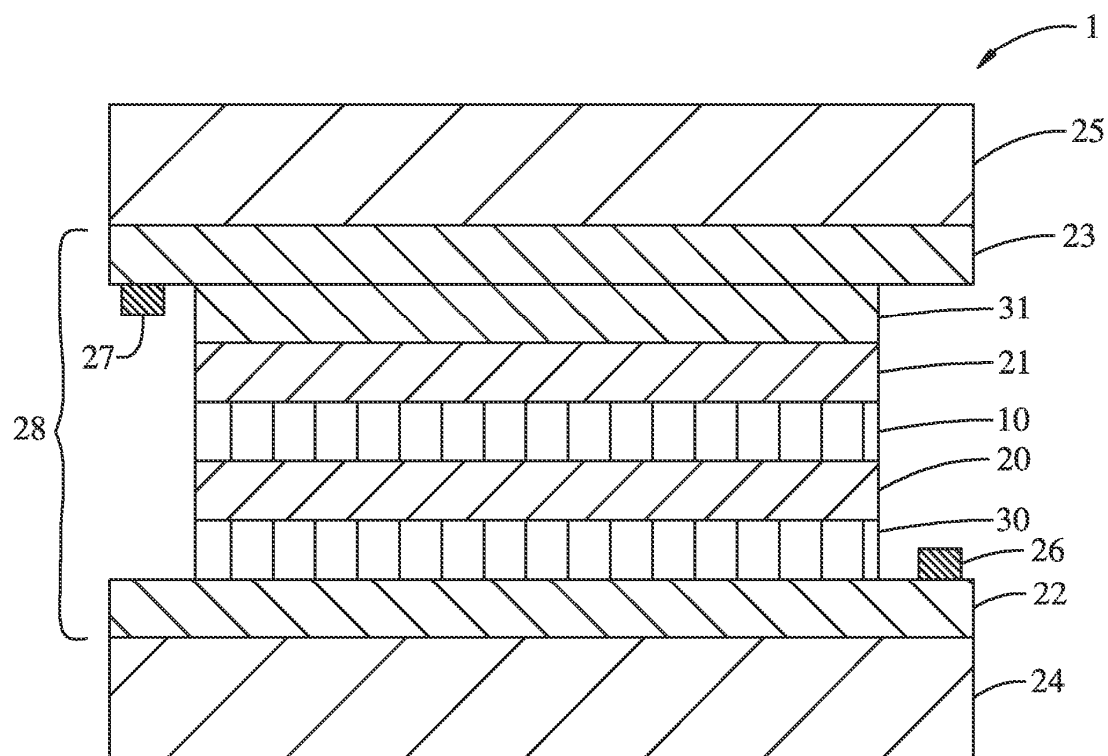


Fig. 2

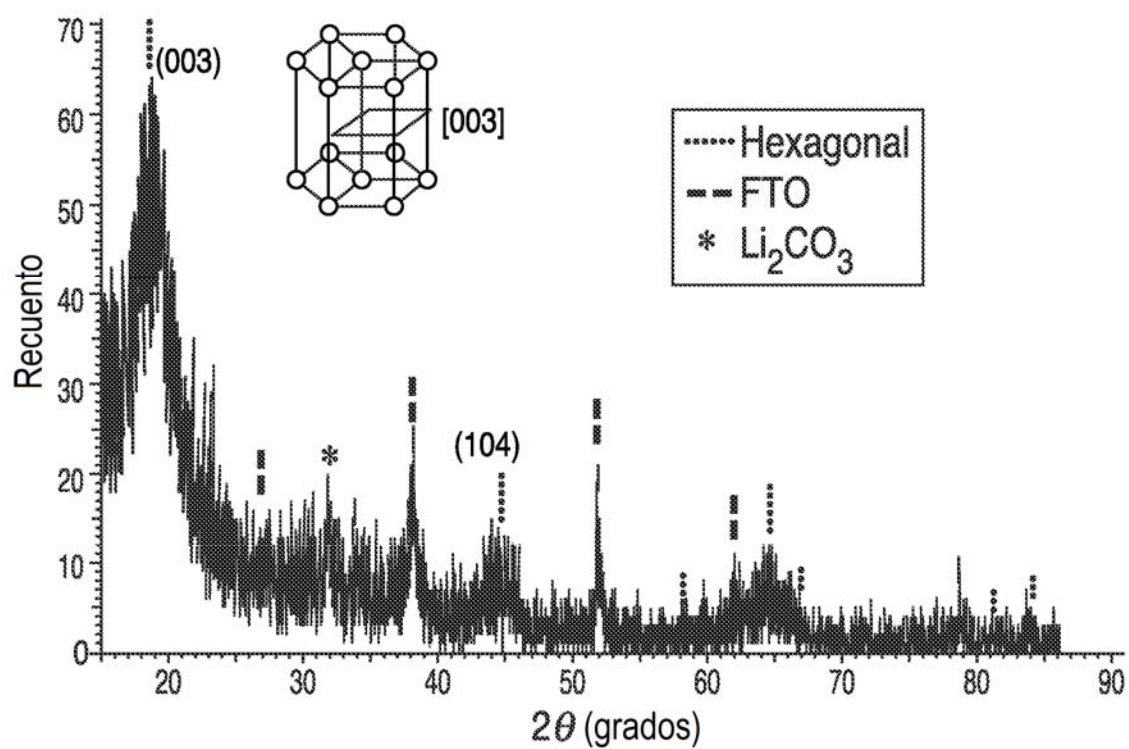


Fig. 3

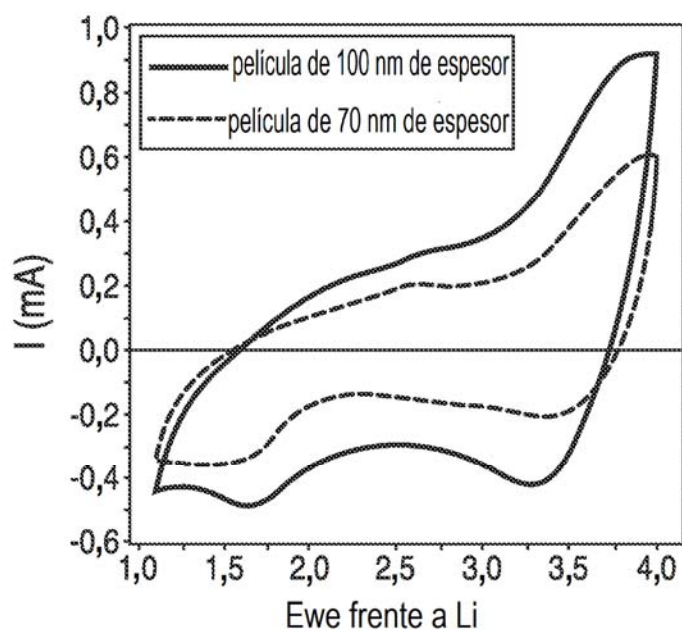


Fig. 4

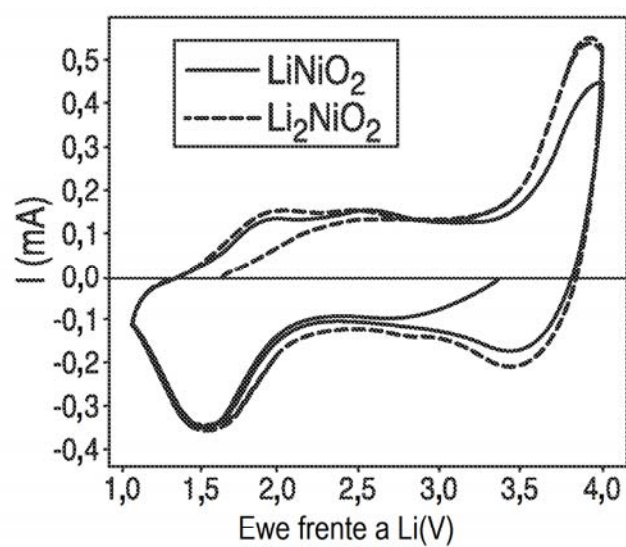


Fig. 5

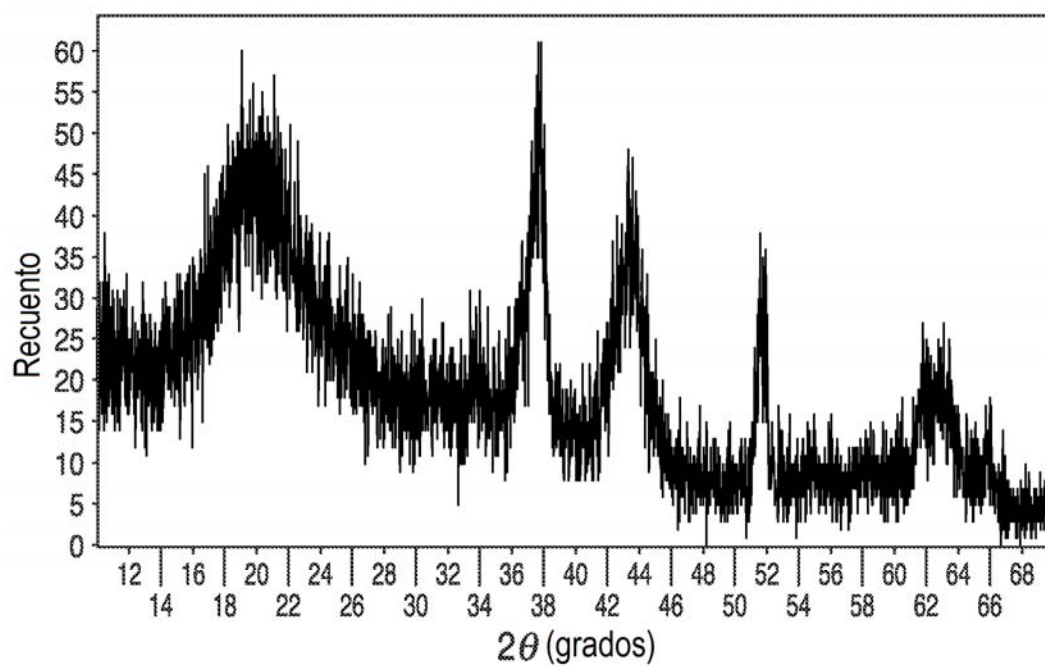


Fig. 6