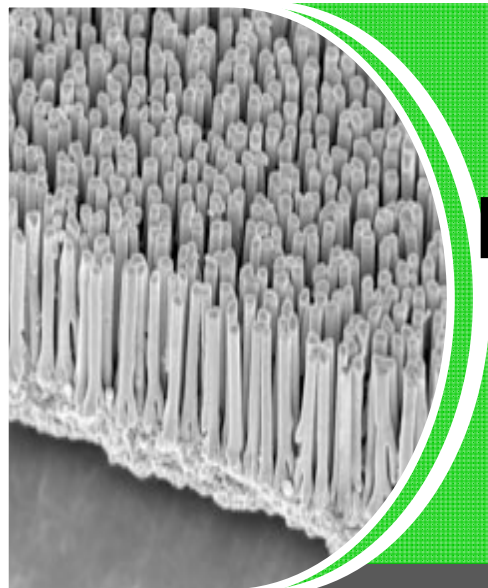




COLLÈGE  
DE FRANCE  
— 1530 —

Chaire **Développement durable**  
**Environnement, Énergie et Société**  
Chaire annuelle – Année académique 2010-2011



# Électrochromisme : principe/matériaux/ applications

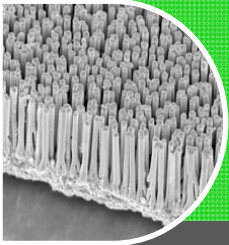
16 Mars 2011

Prof. Jean-Marie Tarascon

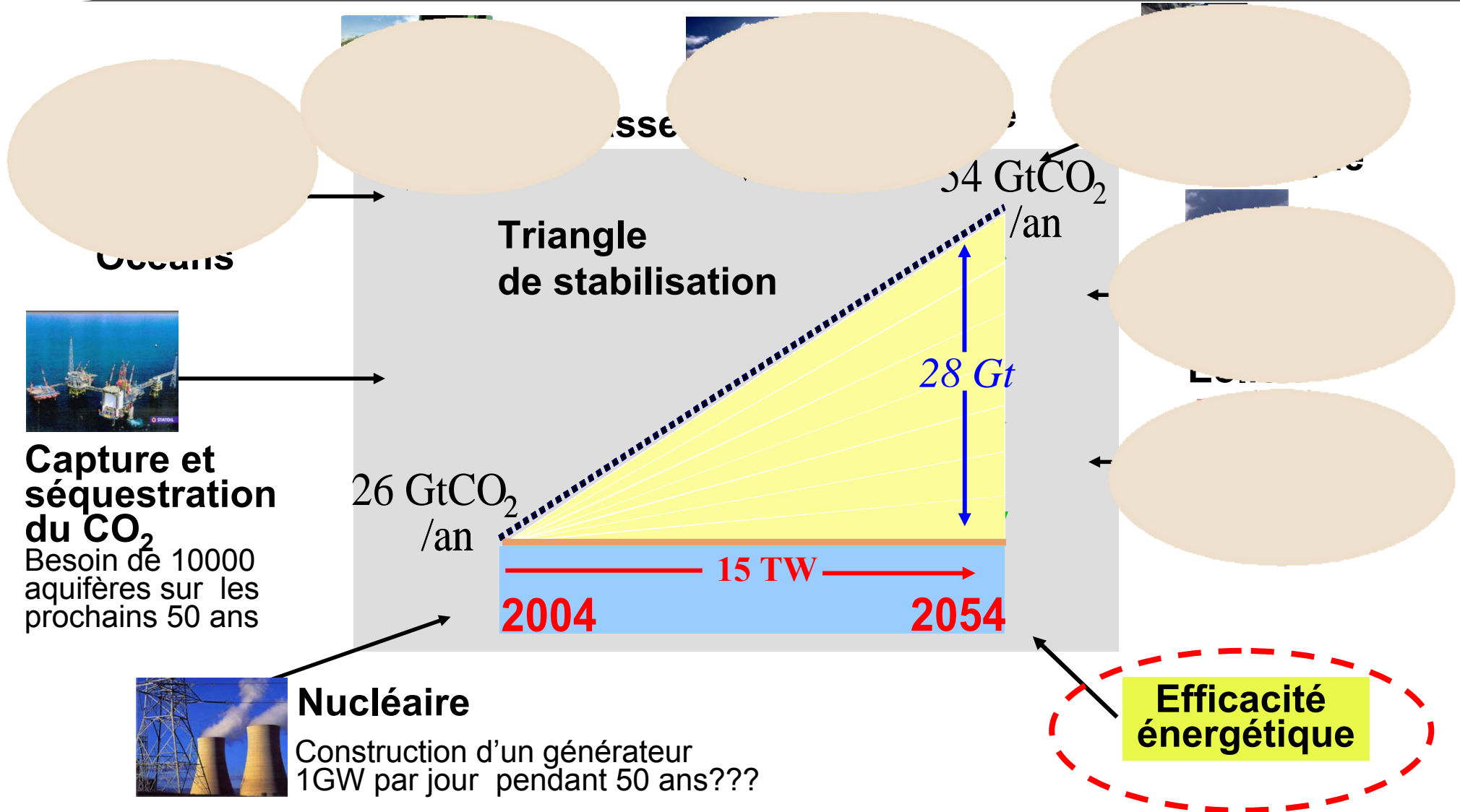


Amiens

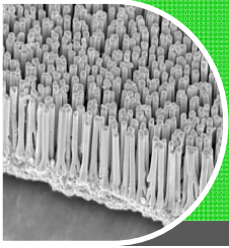




# Différentes stratégies pour fournir 14 TW d'énergie décarbonée pour 2050

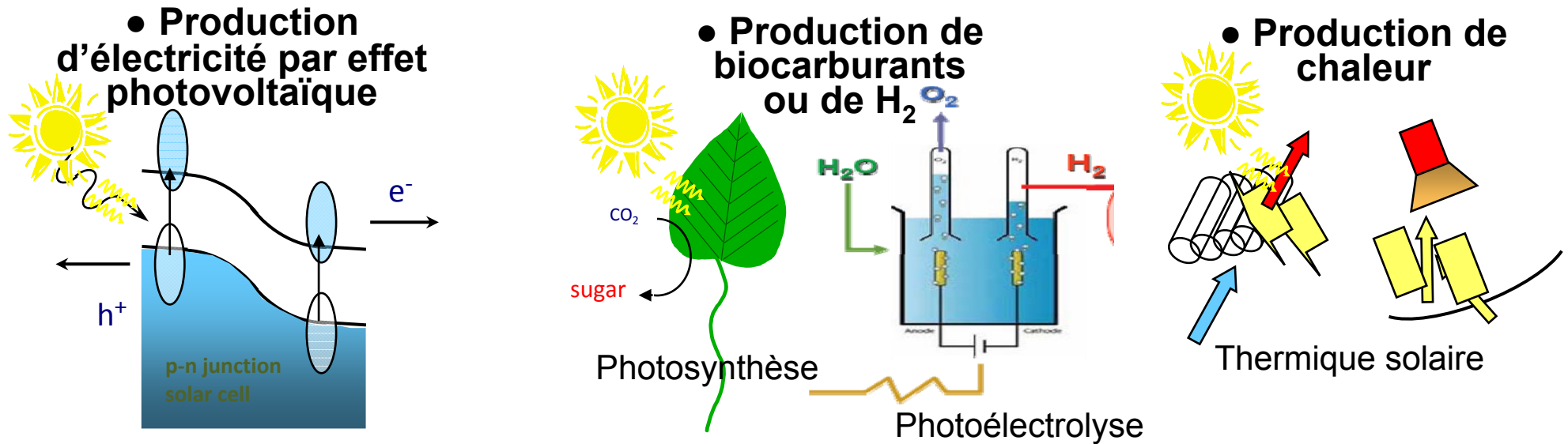


« The stabilization triangle » (after Sokolow, 2004)

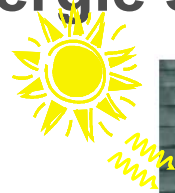


# Énergie solaire: La convertir mais aussi la réguler

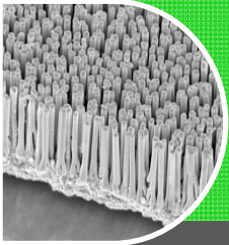
## Utilisation directe de l'énergie solaire via conversion



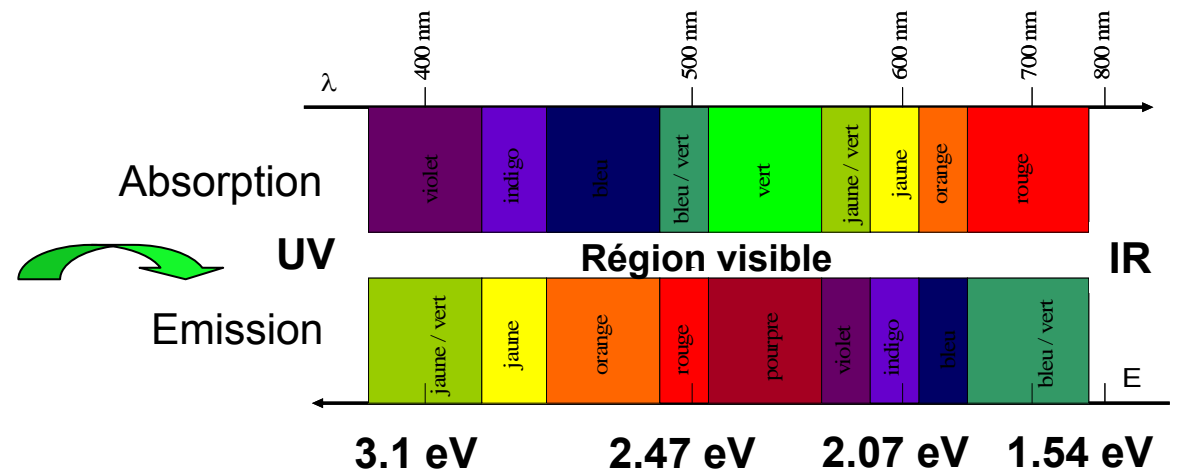
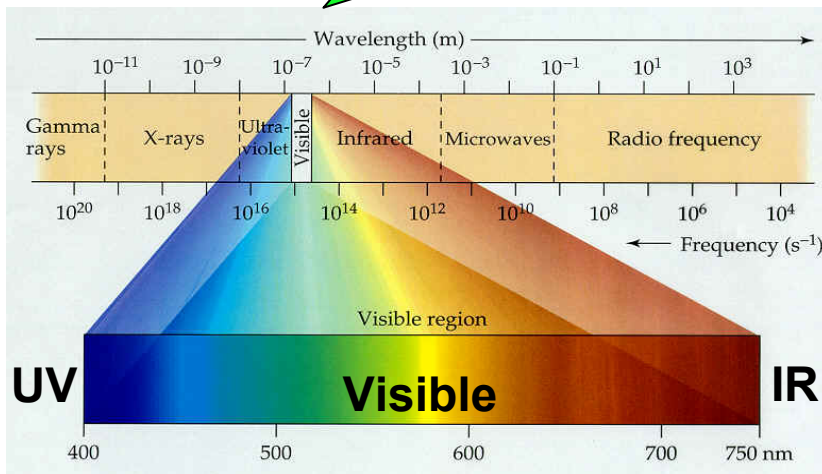
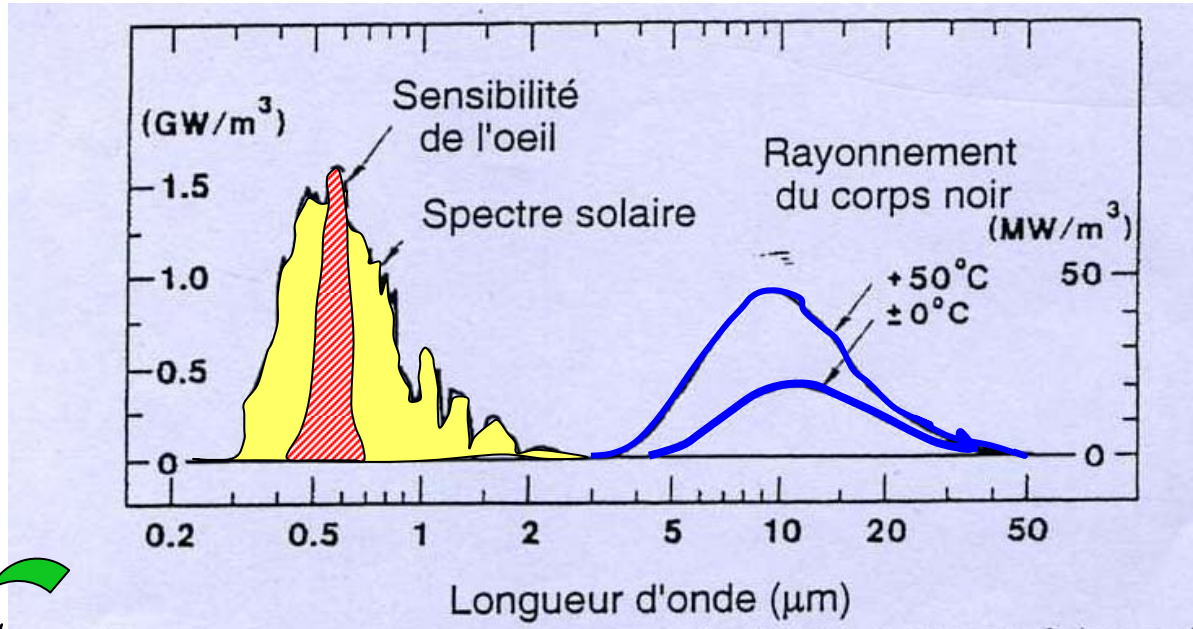
## Réguler l'énergie solaire via l'électrochromisme

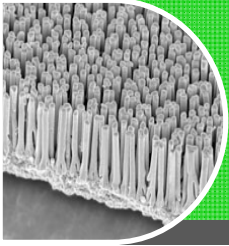


Vitrages intelligents



# Retour aux fondamentaux: Spectre solaire + Couleurs





# Plan de L'exposé

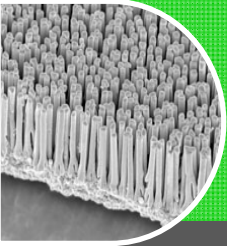
## ➤ L'électrochromisme dans le visible

- Principes
- Quelques matériaux utilisés
- Applications industrielles

## ➤ L'électroactivité dans l'IR

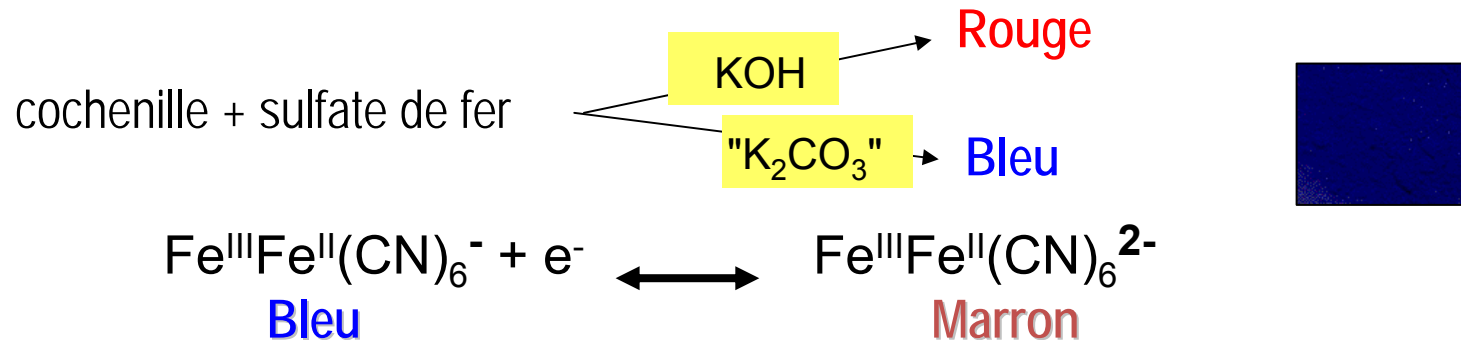
- Etat des recherches actuelles
  - les matériaux utilisés dans L'IR
  - les dispositifs visées

➤ Conclusions



# Histoire de l'électrochromisme

- **1704: Diesback et Dippel:** Découverte accidentelle du "bleu de Prusse"



- **1815: Berzelius:  $\text{WO}_3$**

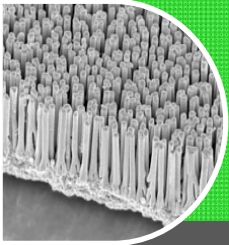
"Changement de couleur de  $\text{WO}_3$  par réduction sous courant de  $\text{H}_2$ "

- **1961: Platt: Electrochromisme**

"Changement de couleur de molécules organiques sous application d'un potentiel"

- **1970: Deb: première démonstration pratique**

"Coloration réversible de couches minces de  $\text{WO}_3$  lorsque soumises à des radiations UV (Photochrome) ou soumis à un champ électrique (Electrochrome)"



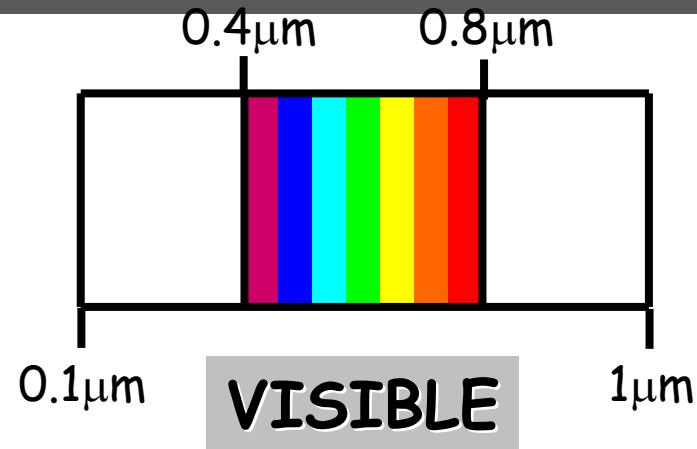
# 40 ans après le premier démonstrateur...



Gentex - Donelly

1988

80 000 000  
Miroirs arrière  
de voitures



Casques de motos 2000



Chromogenics Sweden AB

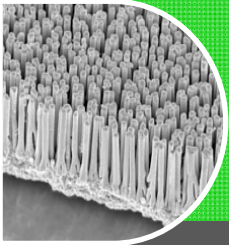


Saint-Gobain Sekurit

Sage et autres

2005

Habitat ?





# Différentes Familles des X-Chromes...

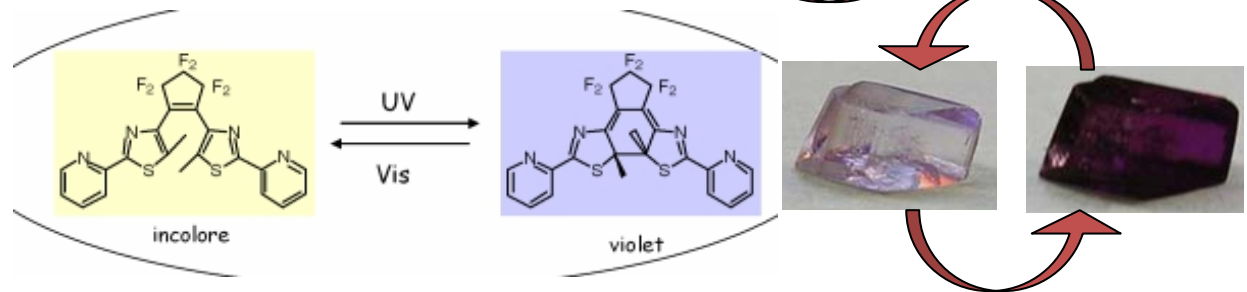
**Stimulus  
Extérieur...**

**Matériaux  
Intelligents**

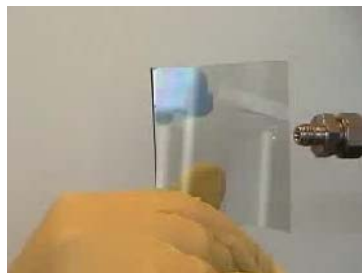
**Propriétés  
Optiques**

➤ **Thermochromes...**  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  **HT / BP**  
**Verte**   **BT / HP**  
**Rouge**

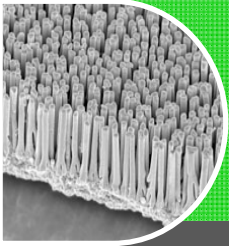
➤ **Photochromes...**



➤ **Gazochromes...**



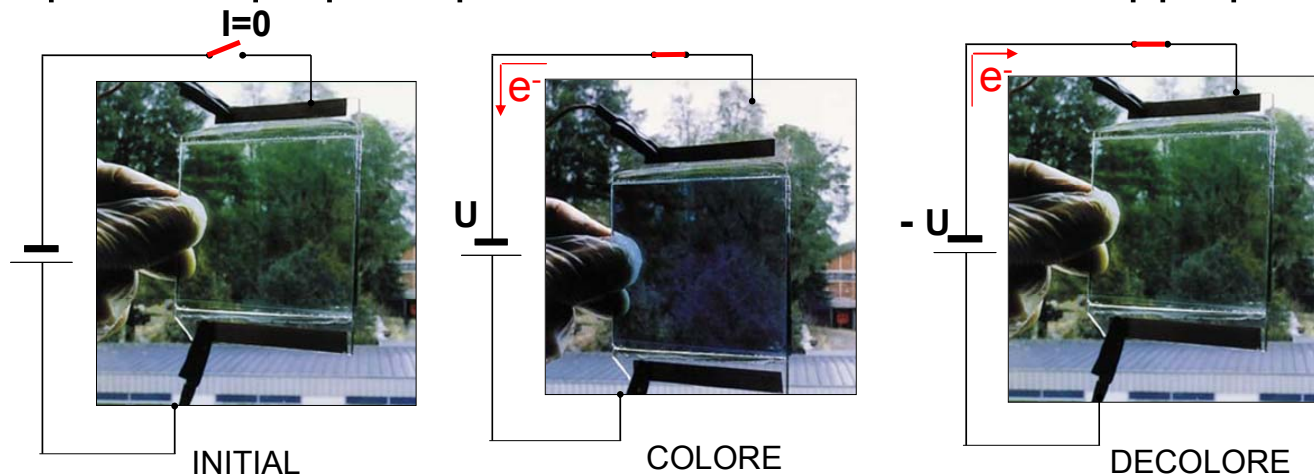




# Les électrochromes

## ➤ Définition

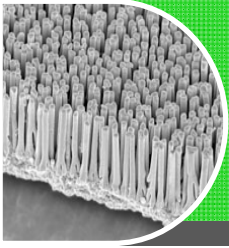
- Un matériau électrochrome est capable de changer de façon réversible ses propriétés optiques quand une tension  $U$  lui est appliquée.



✓ Propriétés optiques réversibles, c'est-à-dire que l'état initial doit être retrouvé (restauré) par application d'une tension  $-U$ .

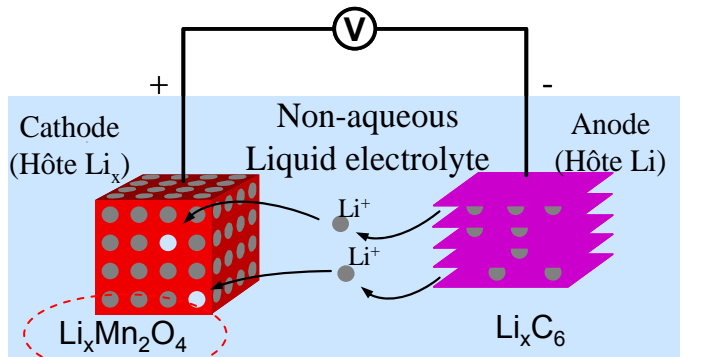
## ➤ Origine du phénomène

- Le phénomène de coloration/décoloration résulte d'un transfert de charge entre les deux matériaux d'électrode (couches minces)
  - ✓ Mécanisme reposant sur des réactions REDOX réversibles aux électrodes

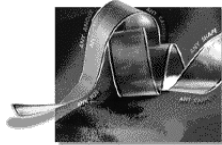


# Batteries et cellules électrochromes: le même dénominateur commun

## • Batteries

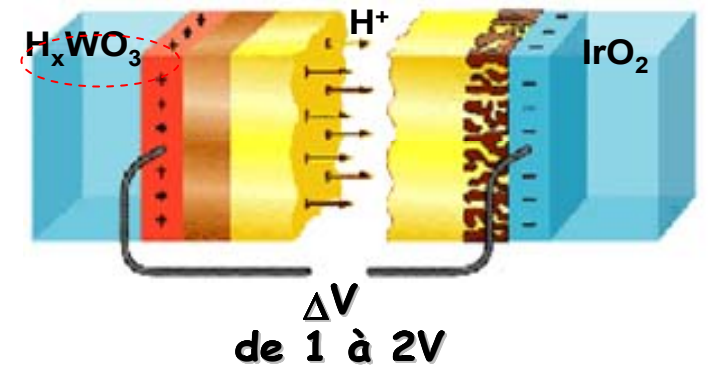


1 à 4V

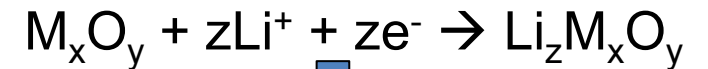


Ils reposent tous sur  
l'existence  
de réactions redox  
et de "composés  
d'insertion"

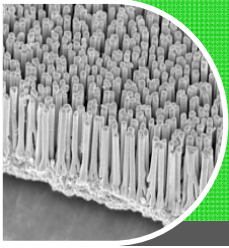
## • Electrochromes



$\Delta V$   
de 1 à 2V



Cellules Electrochromes = Batteries Optiques

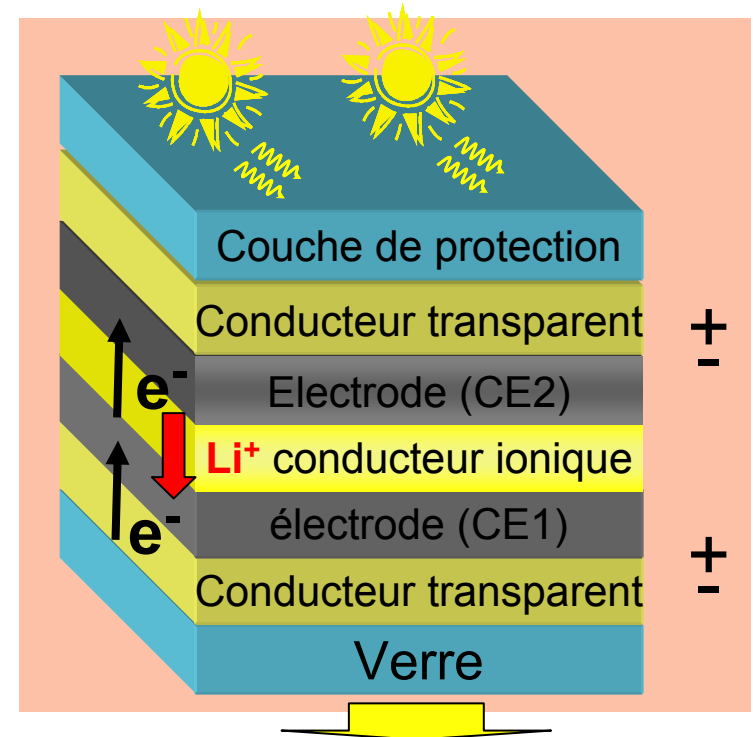
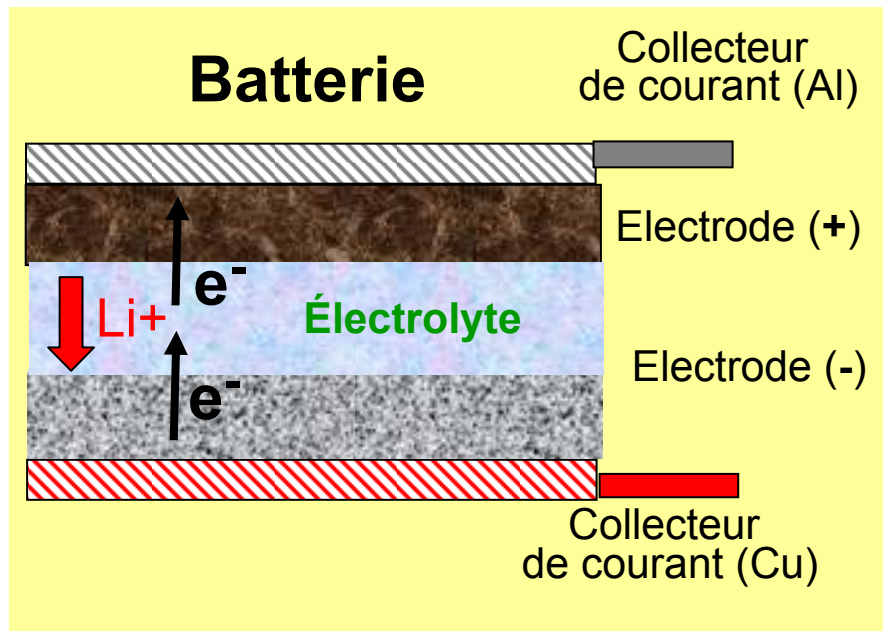
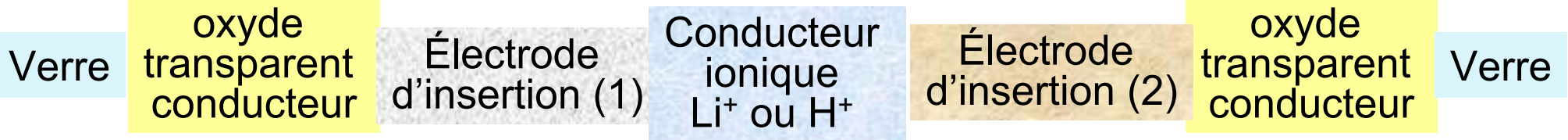


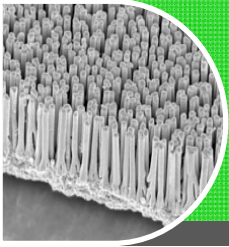
# Cellule électrochrome: ressemblances et différences avec batteries

## ➤ Cellule électrochrome

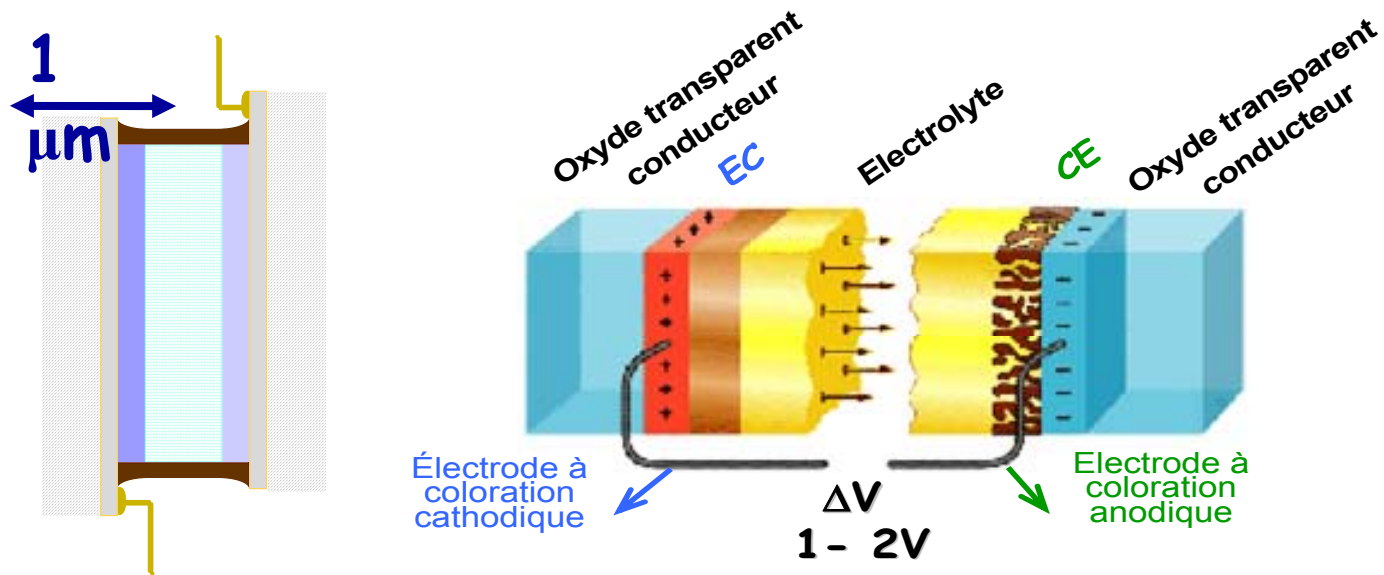
- Schématisée par la chaîne galvanique suivante:

✓ Verre | OTC | CE1 | CI | CE2 | OTC | Verre





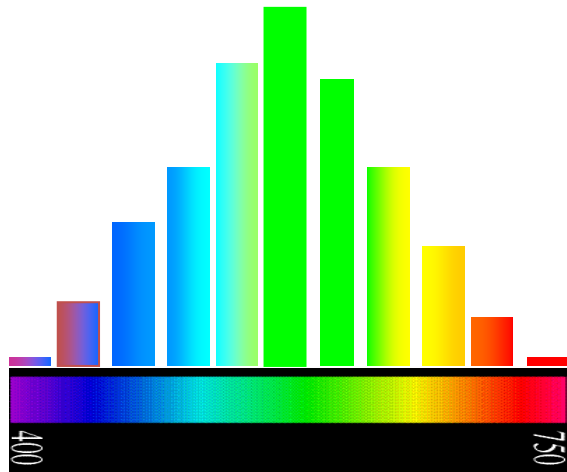
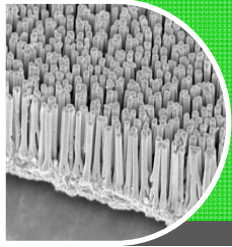
# Cellule électrochrome: Le cahier de charges



## ➤ Cahier de charges supplémentaires par rapport aux batteries :

- Matériaux d'insertion avec conductivités électronique et ionique ayant un centre redox et, de plus, **la capacité à changer de couleur**
- Conducteurs de courants: même fonction que pour les batteries avec de plus **une transparence dans le visible**
- Électrodes pouvant être élaborées en couches minces
- Commutation pour des x (teneur en  $\text{Li}^+$  ou  $\text{H}^+$  faibles)

# Figures de mérite d'un dispositif électrochrome

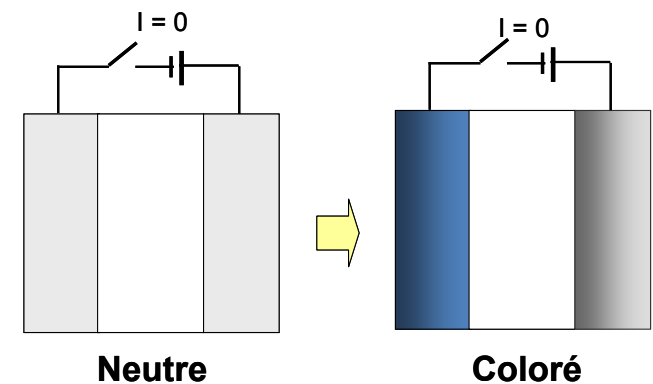


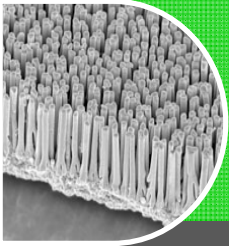
Sensibilité de l'œil humain

- Vitesse/temps de commutation (*secondes- minutes*)
- Durée de vie (*milliers de cycles*)
- Effet mémoire (*temps à l'état coloré sans appliquer U*)
- Température ( $-50^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$ )

➤ **Contraste:**  
 $\text{Transmission}_{\text{neutre}} / \text{Transmission}_{\text{coloré}}$

➤ **Efficacité Optique**  
 $\eta = (1/Q) * \log(\text{Contraste})$  ( $\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ )





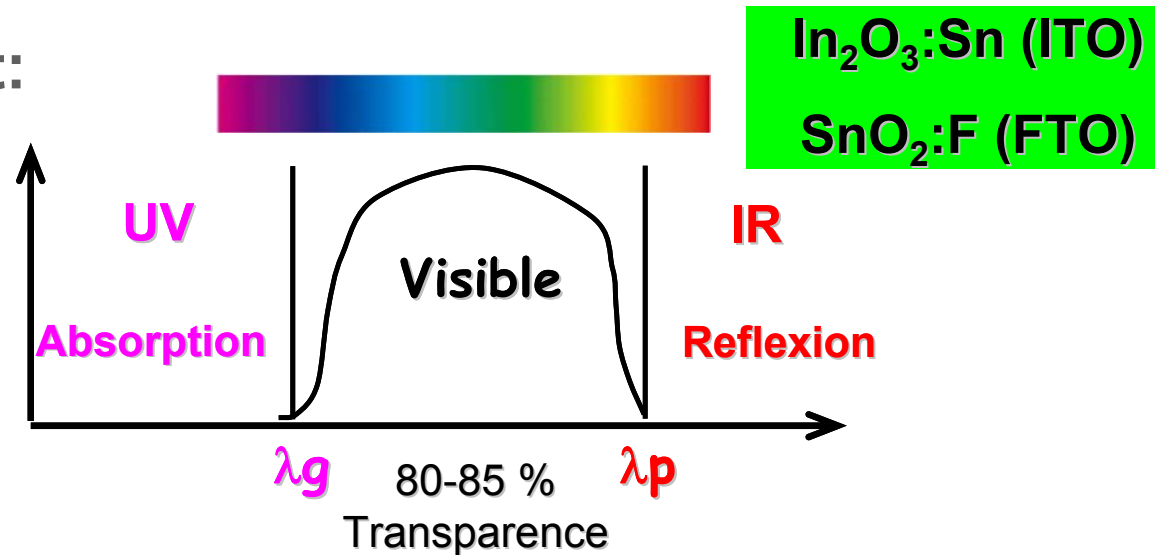
# Nature des composants utilisés pour cellules électrochromes



## Collecteurs de courant:

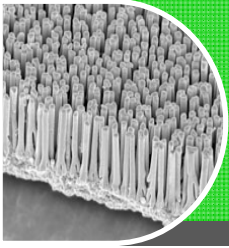
- ✓ Transparents dans le visible
- ✓ Conducteurs métalliques

$$\rho = 2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$$



## Électrolytes: bons conducteurs ioniques (identiques aux batteries)

- ✓ Électrolytes liquides (LiPF<sub>6</sub> in PC); (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- ✓ Électrolytes polymères (POE, ...)
- ✓ Électrolytes solides inorganiques (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
(applications couches minces)



# Matériaux électrochromes: Différentes classes

## ➤ Coloration:

- Dépend du matériau électrochrome utilisé

L'injection d'un ou plusieurs électron(s) peut soit **augmenter** soit **diminuer** la transparence du matériau

- ✓ Couches à coloration cathodique
- ✓ Couches à coloration anodique

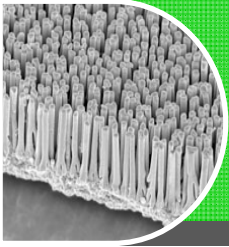


## Composés inorganiques

- Bleu de Prusse (1764)
- Oxydes (1969)
- Hydrures métalliques (1996)

## Composés organiques

- Polymère conjugués
  - ✓ Viologènes
  - ✓ Polyaniline



# Matériaux électrochromes: Oxydes

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									

■ Coloration cathodique  
■ Coloration anodique

## ➔ Couches à coloration cathodique:

✓ Composé coloré à l'état réduit



**Blanc/jaune pâle**

**Bleu**

## ➔ Couches à coloration anodique:

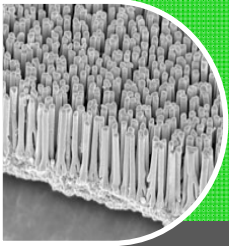
✓ Composé coloré à l'état oxydé



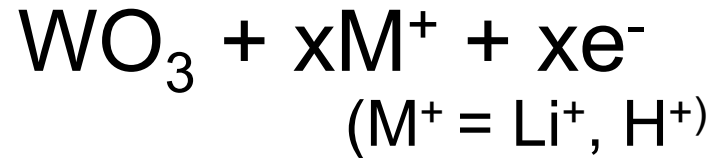
**Gris-Noir**

**Jaune pâle**





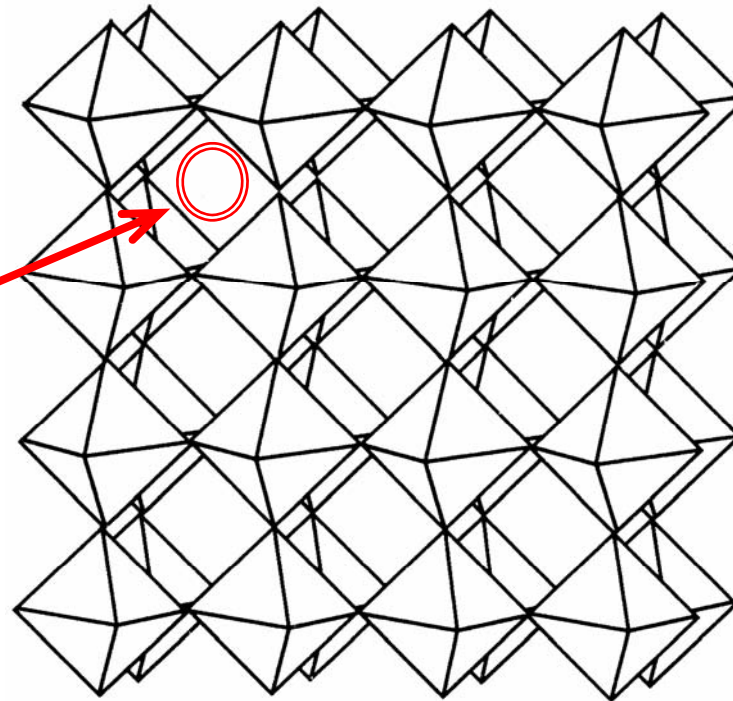
# Le matériau de choix: l'oxyde de tungstène



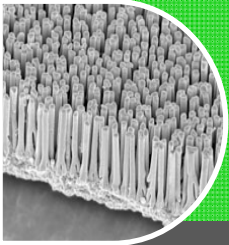
Blanc/jaune pâle

Blue

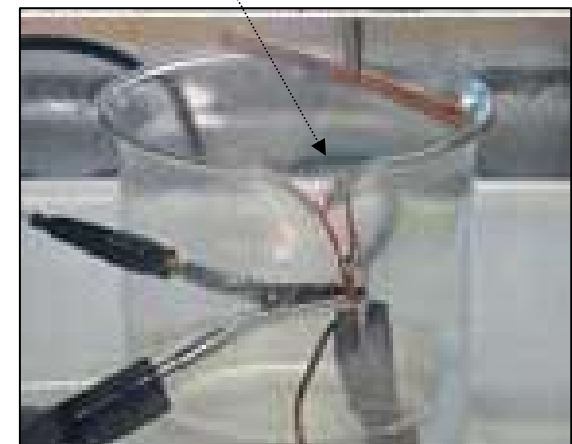
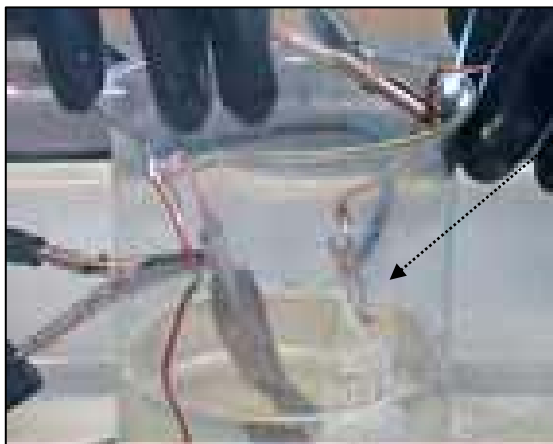
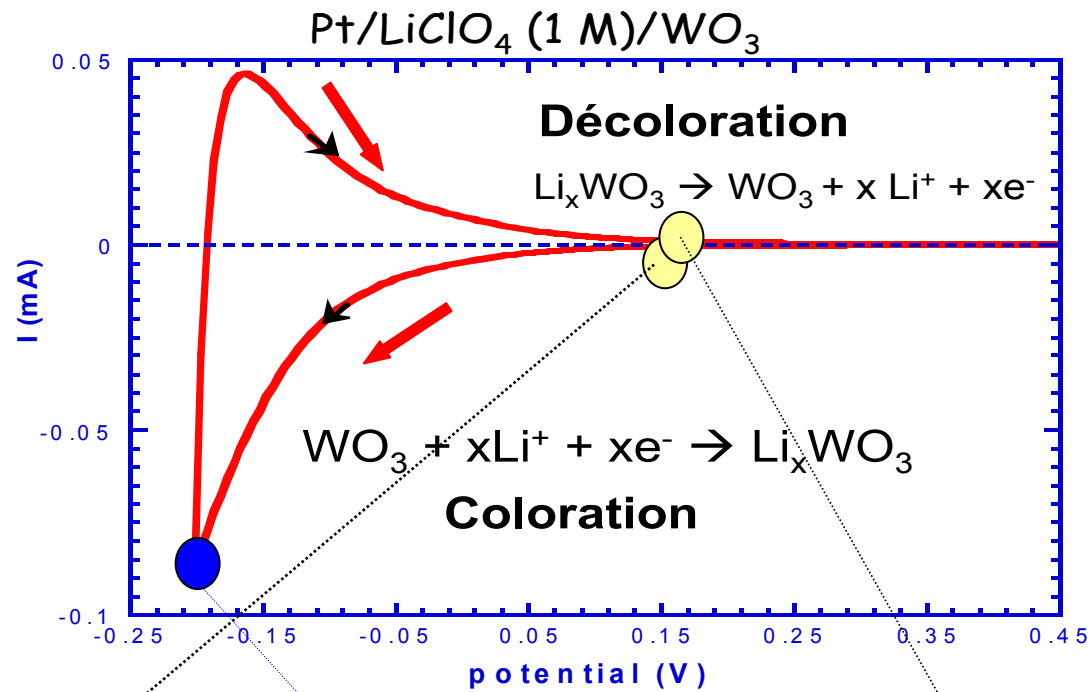
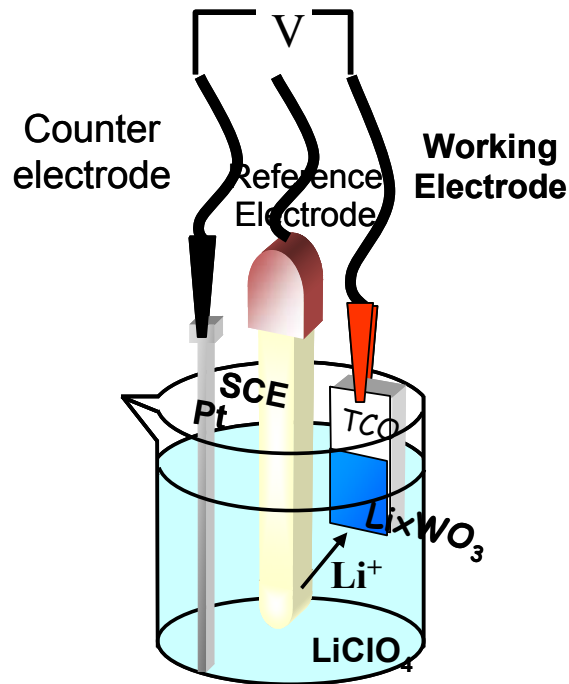
Sites vacants  
pour  $\text{Li}^+, \text{H}^+$

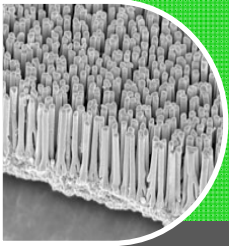


Structure ouverte



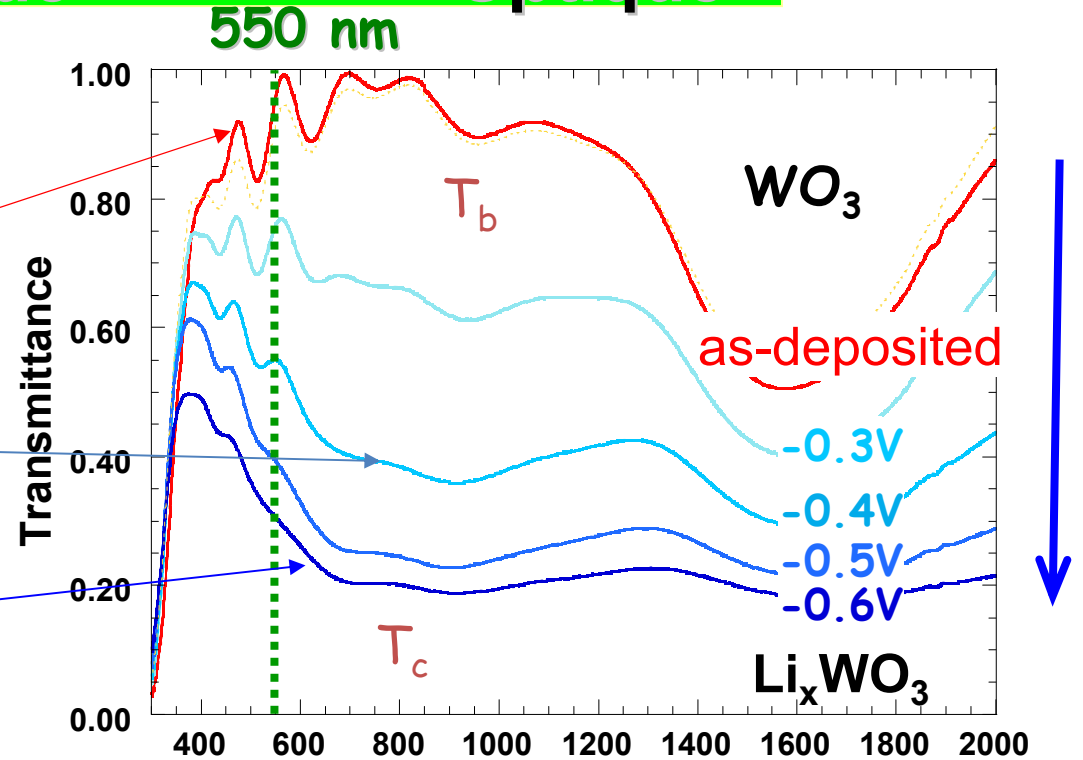
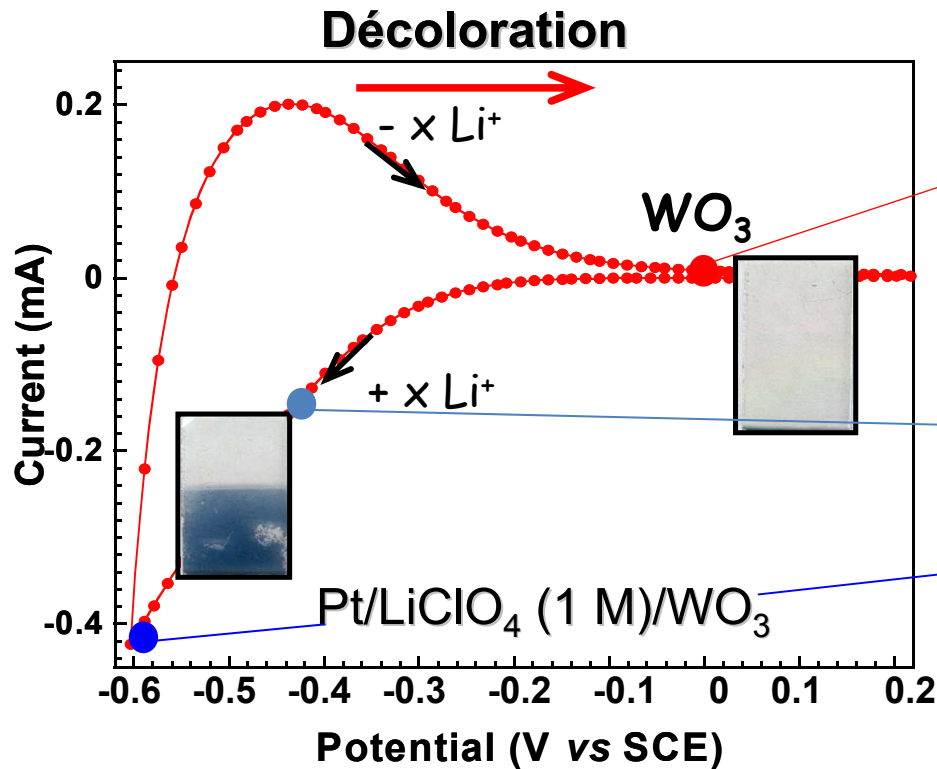
# Tests électrochimique pour les matériaux électrochromes





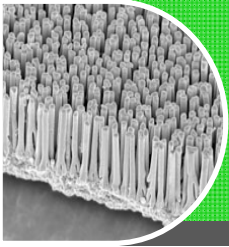
# Régulation électrochimique des propriétés optiques de $\text{Li}_x\text{WO}_3$

Electrochimique  $\longleftrightarrow$  Optique



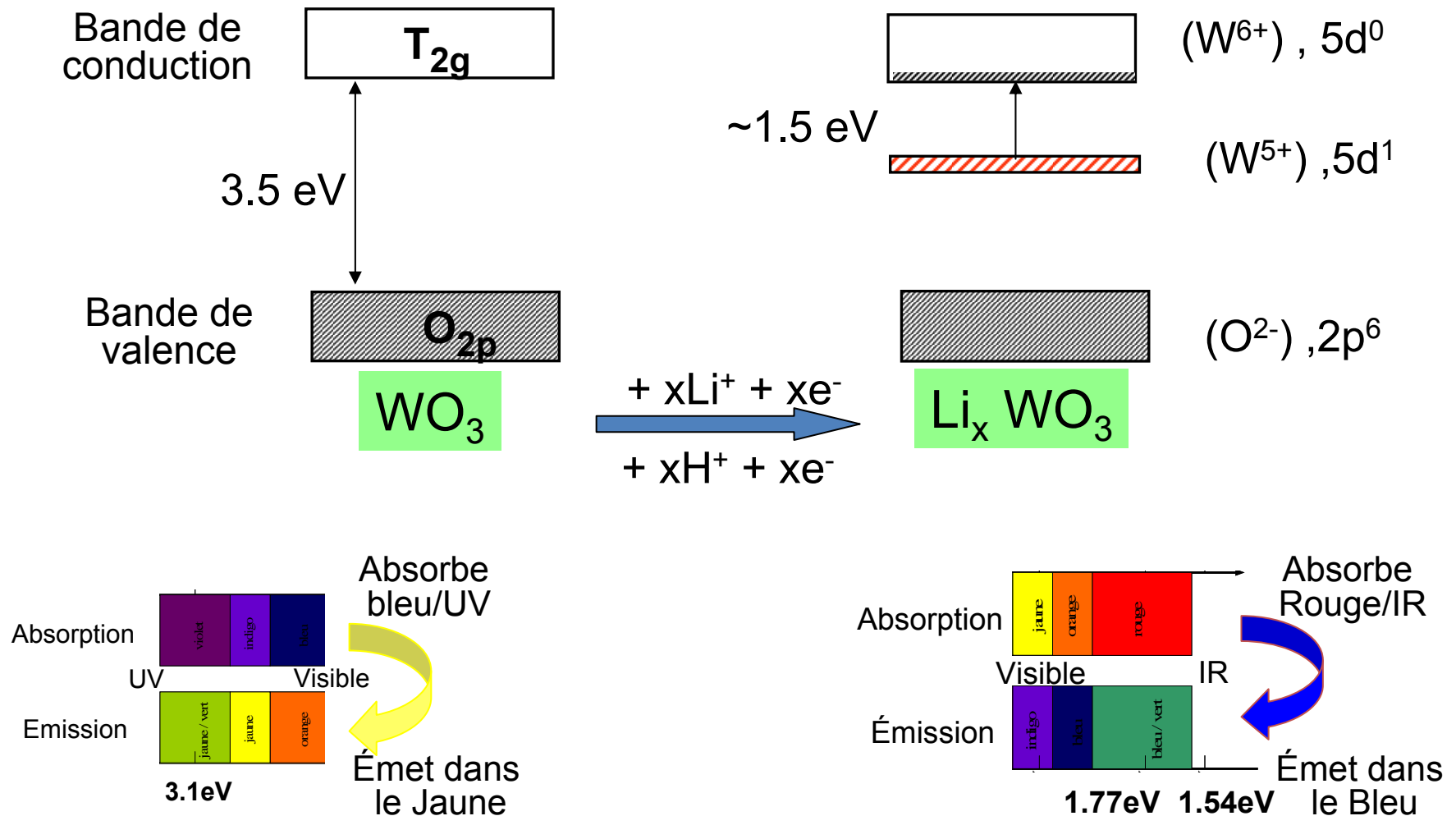
$$\text{Contraste} = \frac{\text{Transmission dans l'état décoloré } (T_b)}{\text{Transmission dans l'état coloré } (T_c)} \approx 3$$

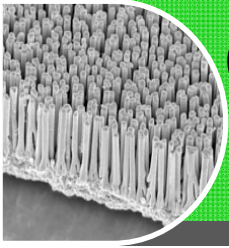
$$\text{Efficacité} = (1/Q) \log(T_b/T_c) \approx 30 \text{ to } 50 \text{ cm}^2/\text{C}$$



# Mécanisme de coloration de $\text{WO}_3$ sous application d'un potentiel

## Structure de bande: modèle polaronique

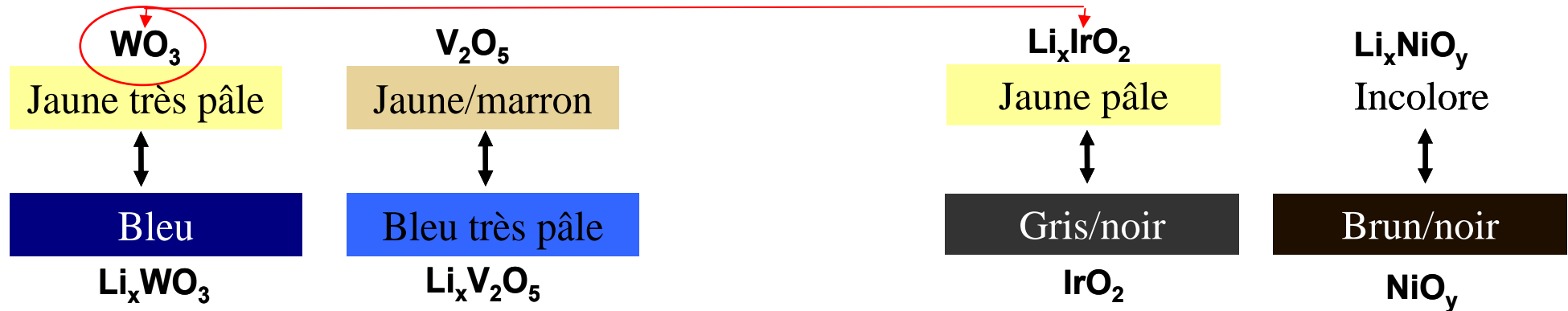




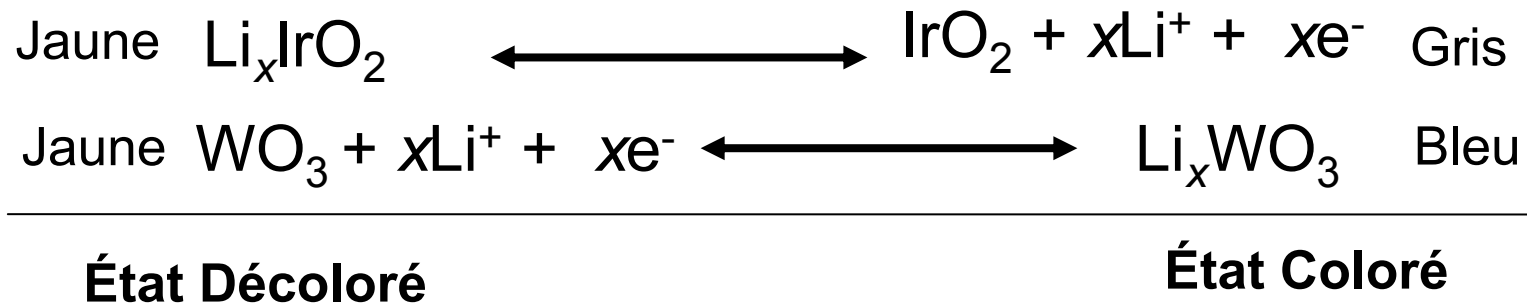
# Choix des matériaux cathodiques et anodes pour assemblage de cellules électrochromes

➤ Matériau à coloration cathodique:

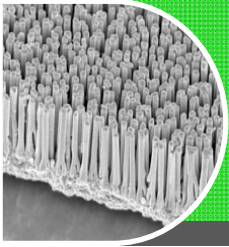
➤ Matériau à coloration anodique:



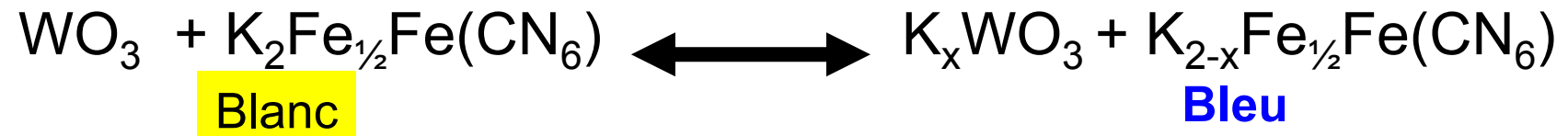
**Assemblage d'un dispositif électrochrome:  
2 composés peu colorés**



**Similitude avec la batterie Li-ion**

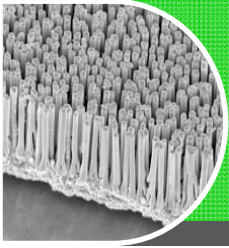


# Cellules électrochromes basées sur le tandem $\text{WO}_3$ /Bleu de Prusse



Gesimat

Prix : 240 euros par  $\text{m}^2$ ,  
Prototype de 18 000  $\text{m}^2$

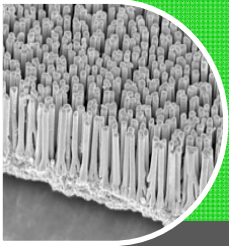


# Cellules électrochromes basées sur le tandem $\text{WO}_3/\text{NiO}$ en couches minces

Couleur grise

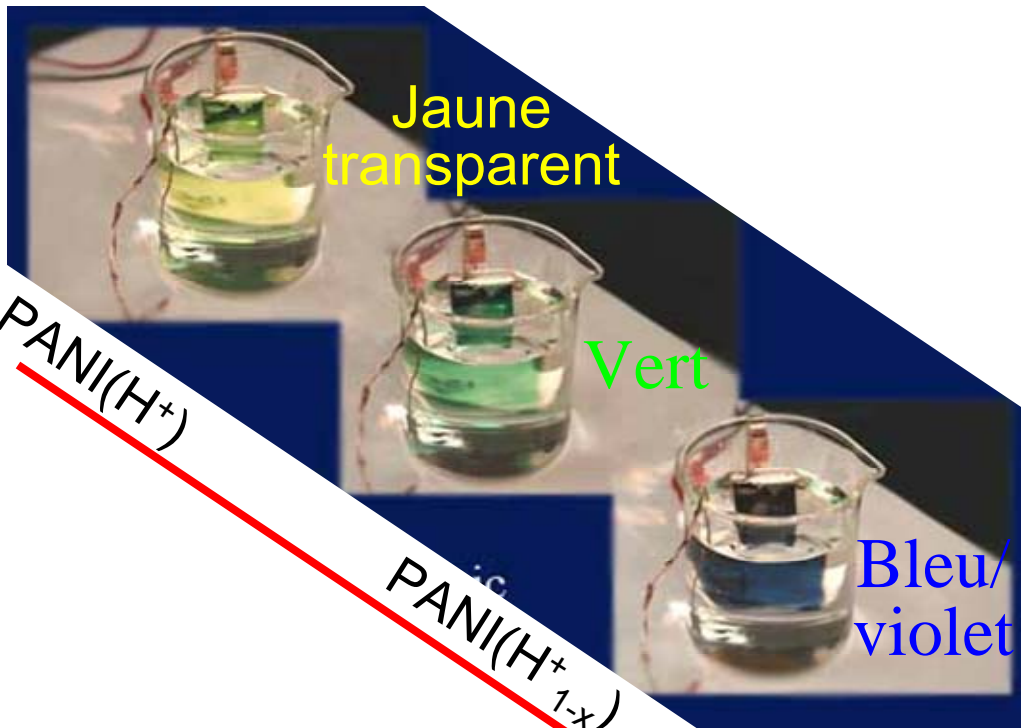


$\text{WO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{NiO}$

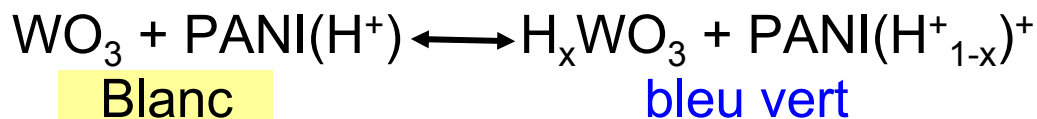


# Cellules électrochromes organiques à base de polymères conducteurs

## ➤ Polyaniline:

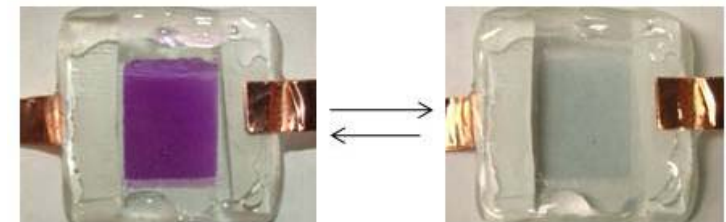
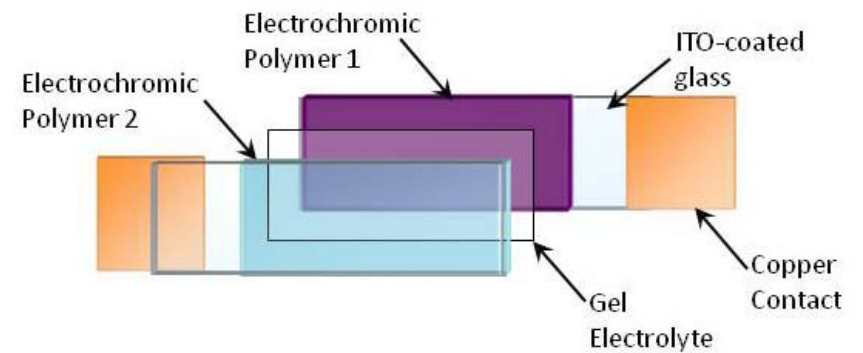


$\text{PANI}(\text{H}^+)$   
 $\text{PANI}(\text{H}^+_{1-x})$



## ➤ Viologènes

1987: Gentex

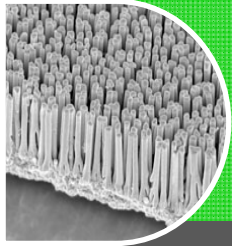


0.0 V

2.35 V

Reynolds 's Research group (Florida)



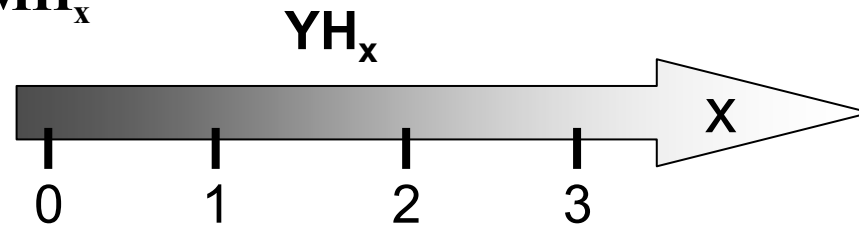


# Génération récente de matériaux électrochromes: les hydrures métalliques

➤ Transition Métal-Isolant reposant sur l'injection de  $H^+$  dans les métaux (Y, Pd, La ,,,)

- Hydrures de terres rares:  $MH_x$

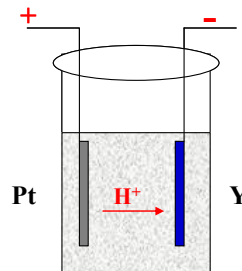
Yttrium



**YH<sub>2</sub> Métal** ↔ **YH<sub>3</sub> Isolant**

➤ Provoquer la transition metal non-métal dans les hydrures ..

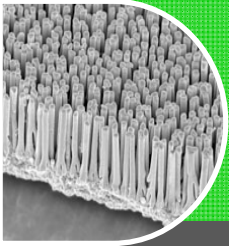
- Electrochromisme injection de  $H^+$



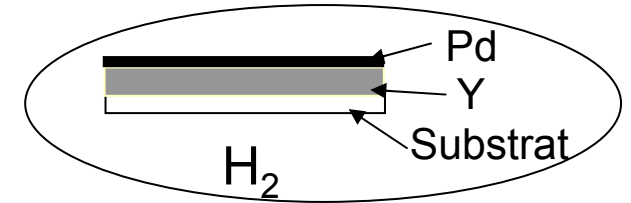
- Gasochromisme Absorption de  $H_2$



**H diffuse très vite dans les métaux:  
Vitesse de commutation rapide**



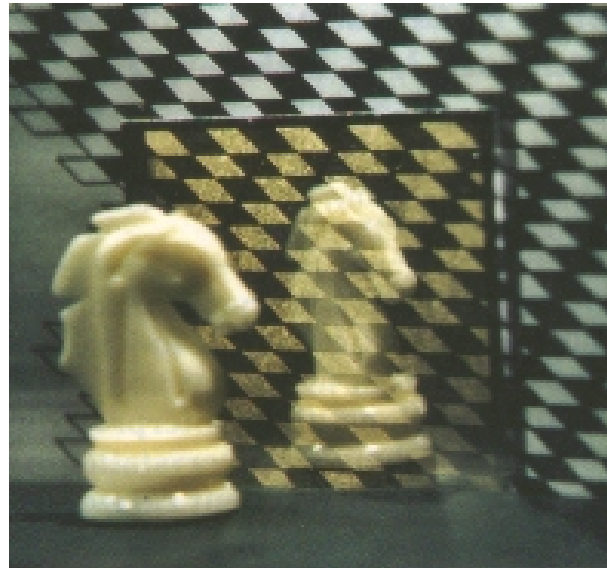
# Miroirs commutables à base d'hydrures métalliques



$\text{YH}_2$  (métal)

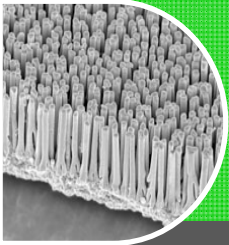


$\text{YH}_3$  (isolant)

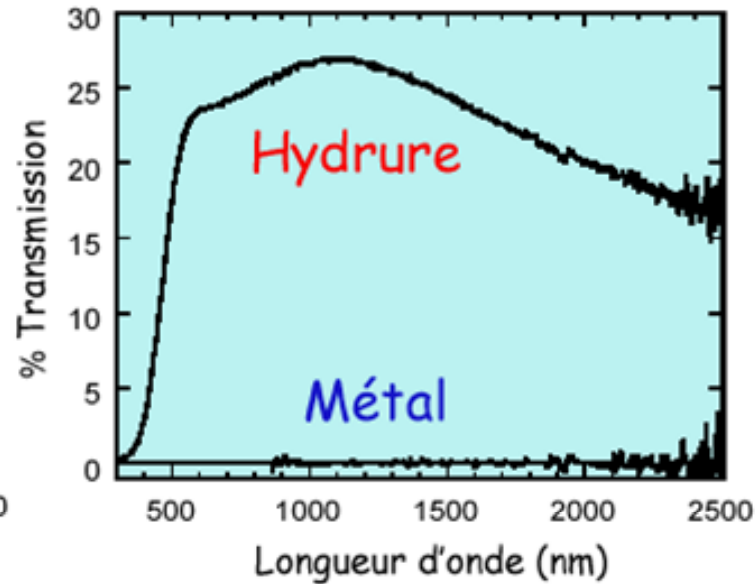
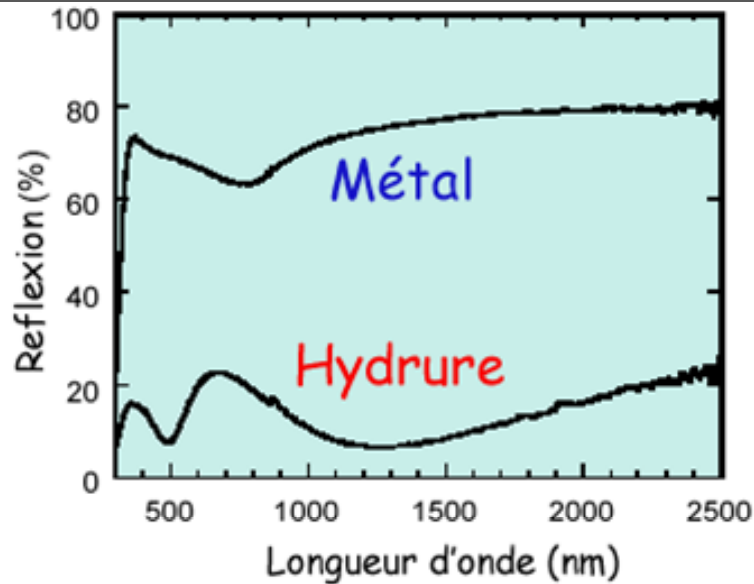


**Metal-insulator transition in  $\text{YH}_{3-x}$  films:**

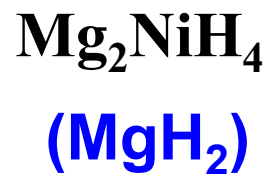
J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.G. de Groot, and N.J. Koeman, Nature (London) **380**, 231 (1996).



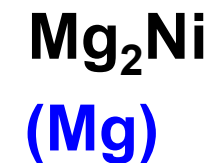
# Miroirs modulables reposant sur l'utilisation de couches minces à base de Mg

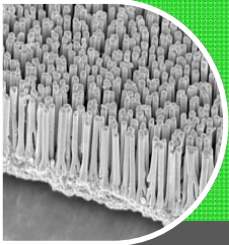


isolant  
transparent



métallique  
réflecteur



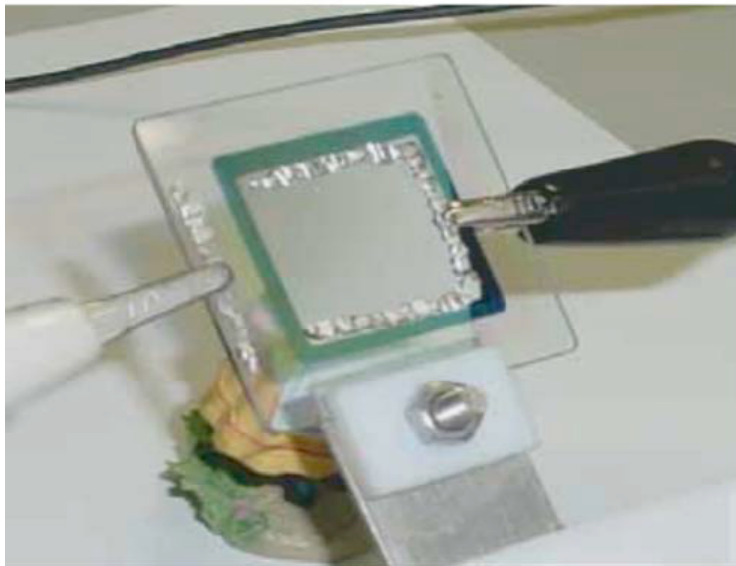


# Miroir électrochromique commutables technologie couches minces

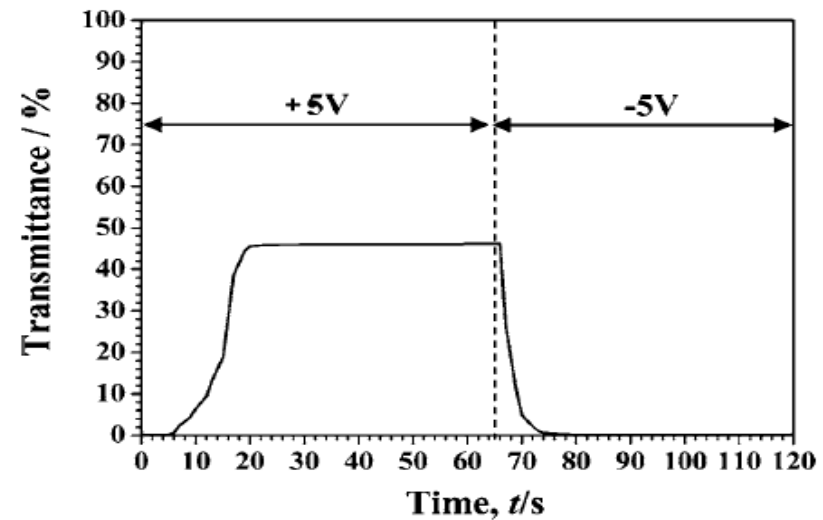
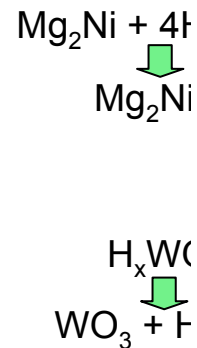
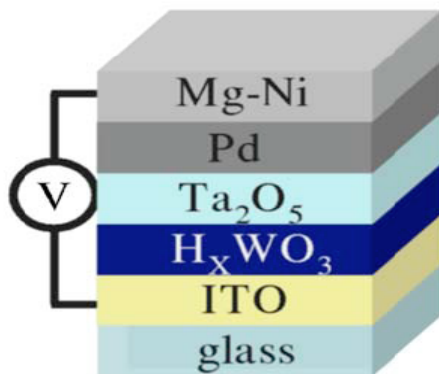
État réfléchissant

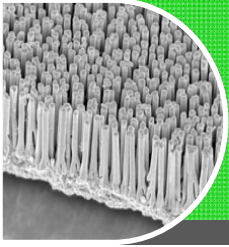
État transparent

(a)

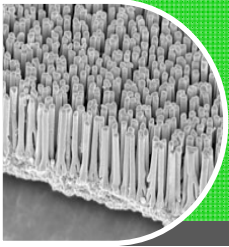


(b)





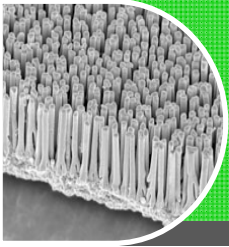
# **Développement industriel des dispositifs électrochromes**



# Rétroviseurs de voiture



- 1987:** Gentex (Michigan, États-unis)  
➤ Rétroviseurs automobiles basés sur les viologènes
- 1988:** Murakami Kaimeido (Japon)  
➤ Rétroviseurs automobiles basés sur  $\text{WO}_3$
- 1991:** Donelly and Co. (États-unis)  
➤ Rétroviseurs poids-lourds  $\text{WO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{NiO}$
- 1992:** Nikon (Japon)  
➤ Premières lunettes électrochromes



# Application électrochrome de Chromogenics (Granqvist, Uppsala):

## ➤ Visière de casque

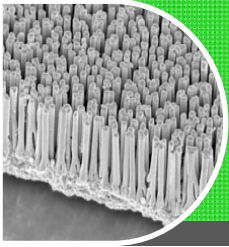


Polyester/ITO/ $\text{WO}_3$ ||électrolyte||NiO/ITO/polyester

20% → 42% en 6 sec (50% 30 sec)

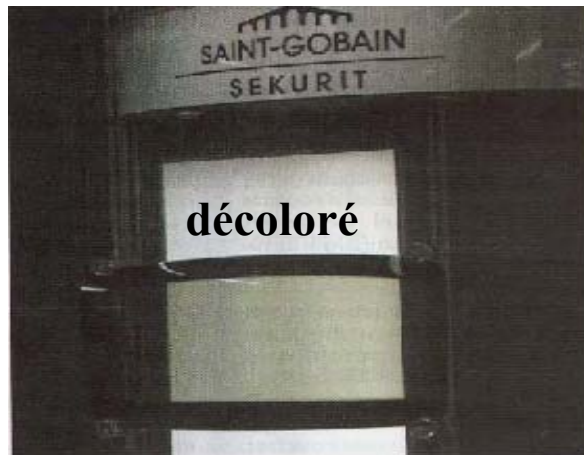
Noircissement reste plus long (>1 min)

➔ Notion de l'adaptabilité à différentes surfaces



# Application des vitrages électrochromes dans la voiture

## Toits de voiture bombés



90 x 50 cm<sup>2</sup>

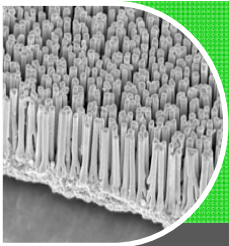
**Vitrages  
électrochromes  
Saint-Gobain  
Sekurit Lightuning**



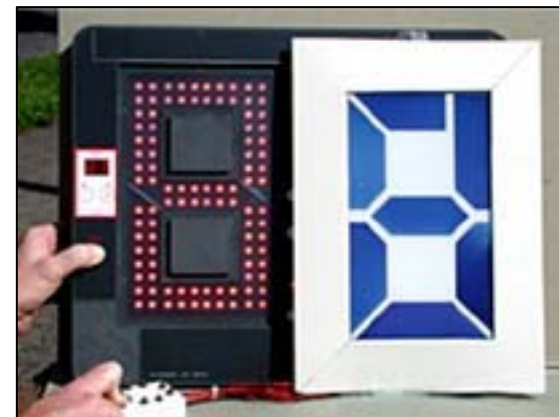
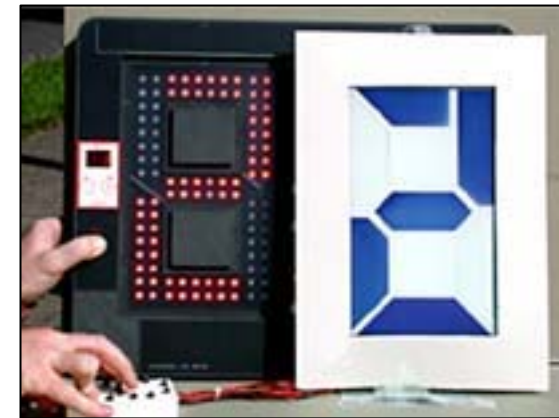
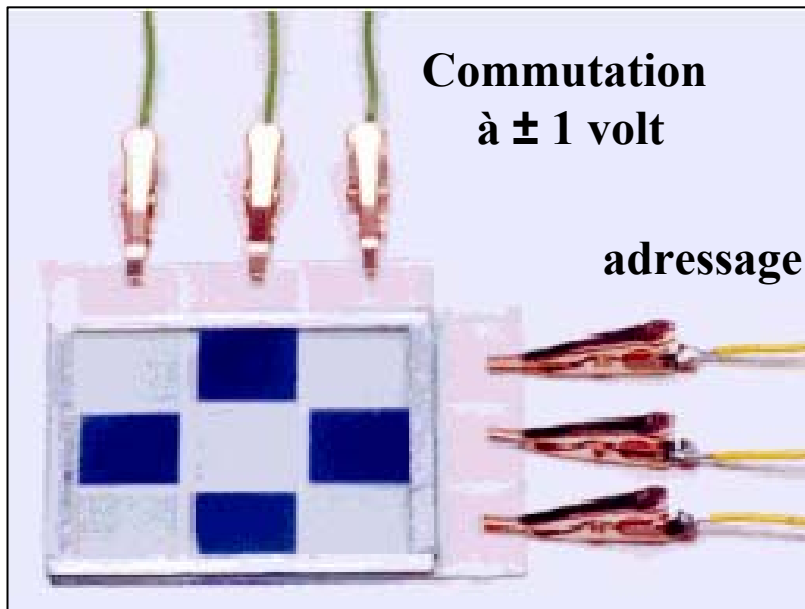
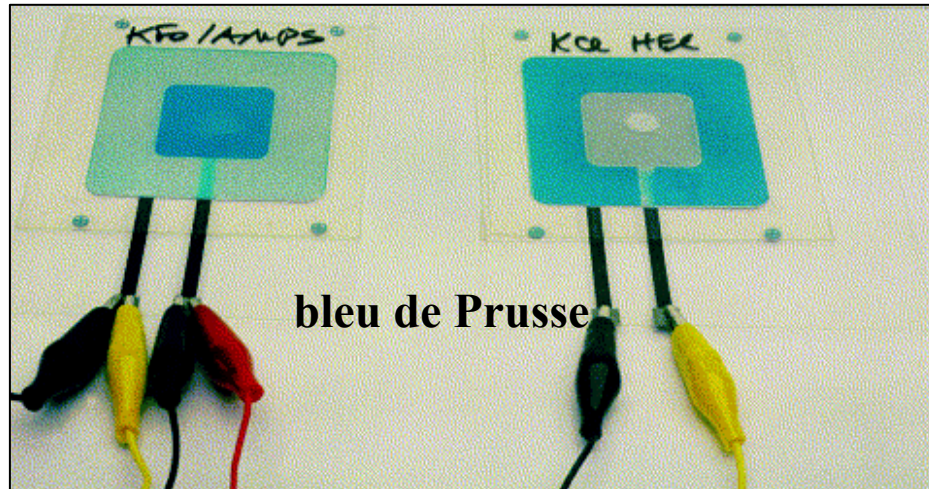
Temps de commutation (30-60s)  
(-20°C – 90°C)

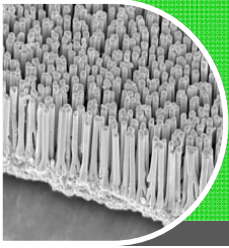
**Toits montés sur la Ferrari  
Superamerica de 2005**





# Dispositifs d'affichage





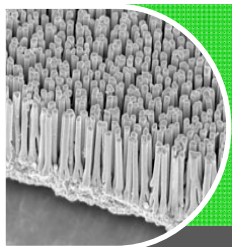
# Applications dans le bâtiment

## Sage Glass



## Sage Electrochromics + Saint-Gobain

(Association 10 Novembre 2010 pour construire la  
Première usine de production série de verre au monde)

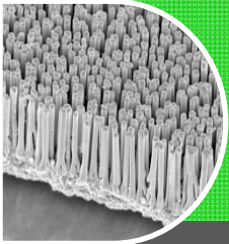


# Applications dans le bâtiment suite

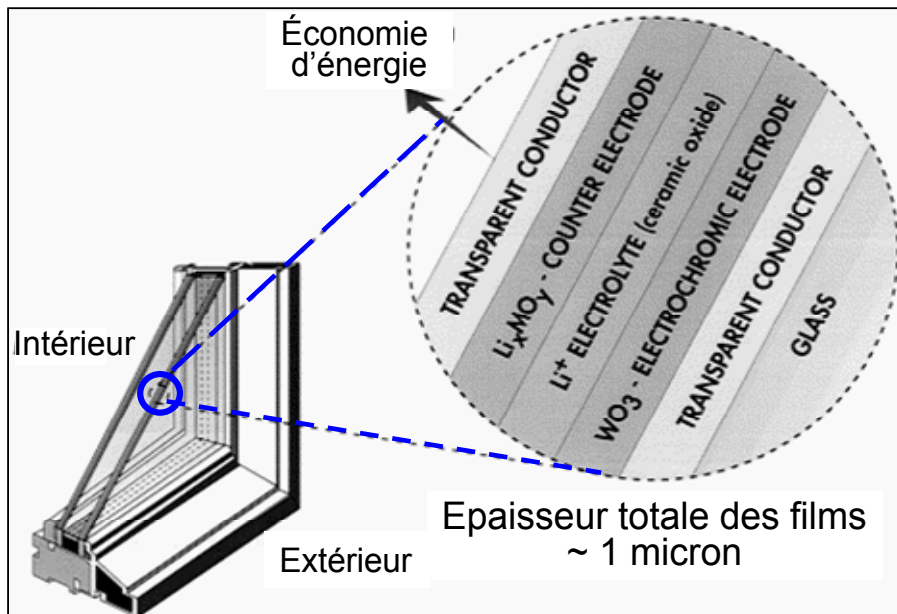


Vitrage électrochrome de  
Velux : Sageglass™



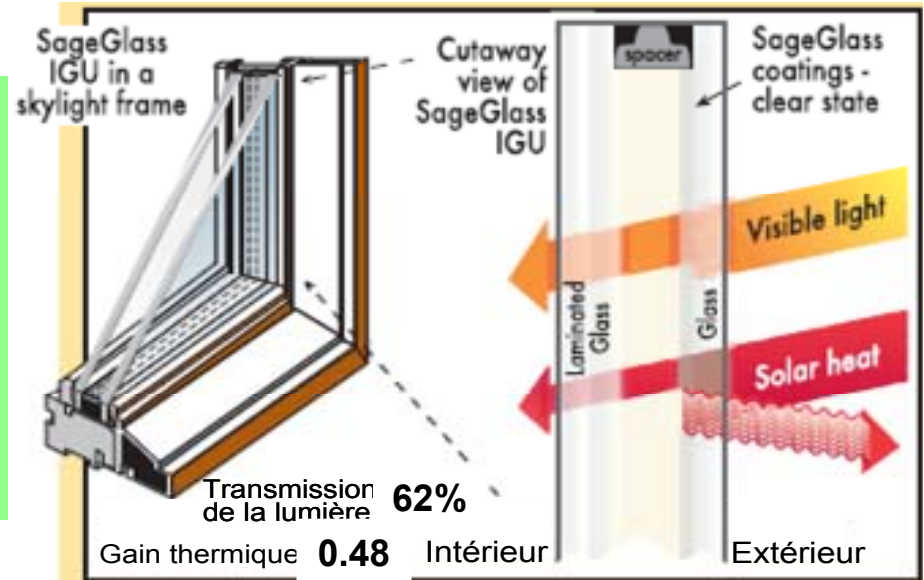


# Le vitrage intelligent: Configuration + Notion de protection thermique

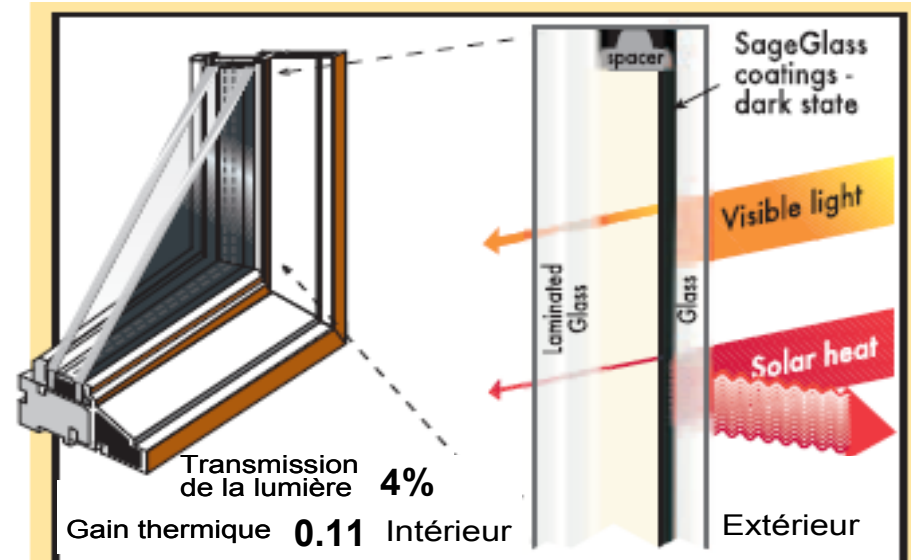


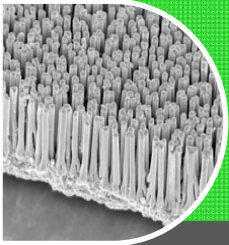
SageglassTM

TRANSPARENT

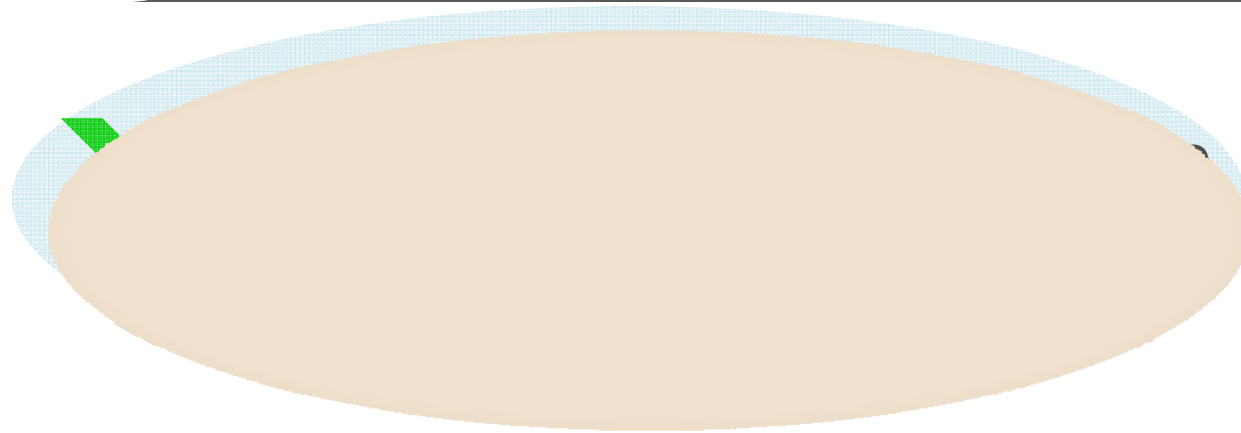


COLORE



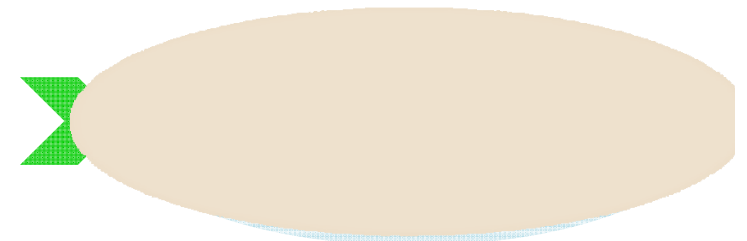


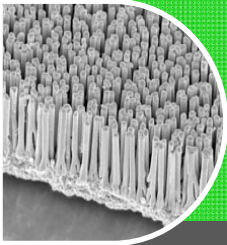
# Plan de L'exposé



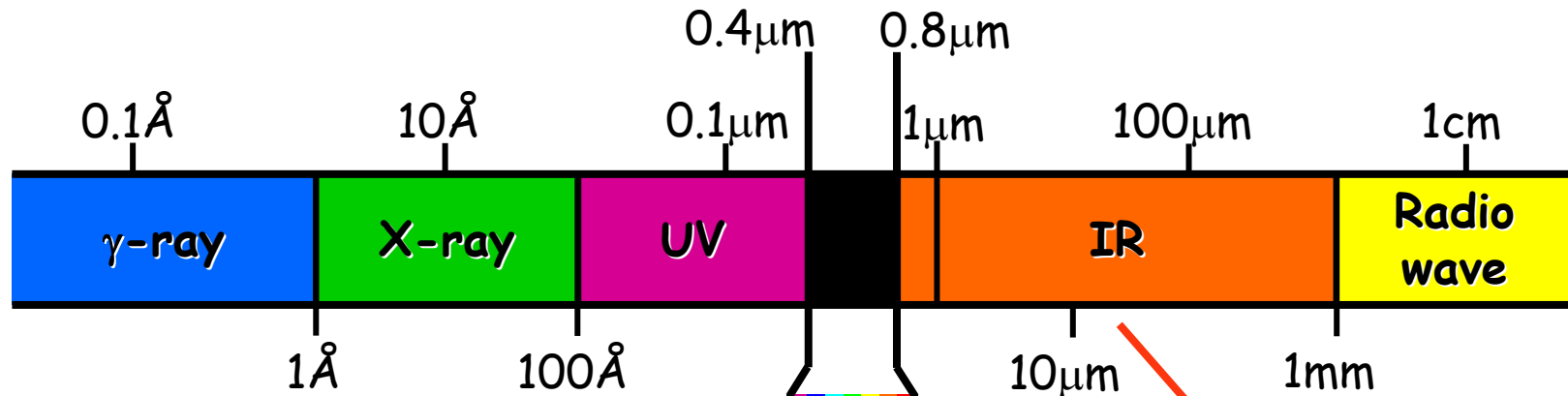
## ➤ L'électroactivité dans l'IR

- Etat des recherches actuelles
  - les matériaux utilisés dans L'IR
  - les dispositifs visées





# Régions optiques: du visible vers l'infrarouge

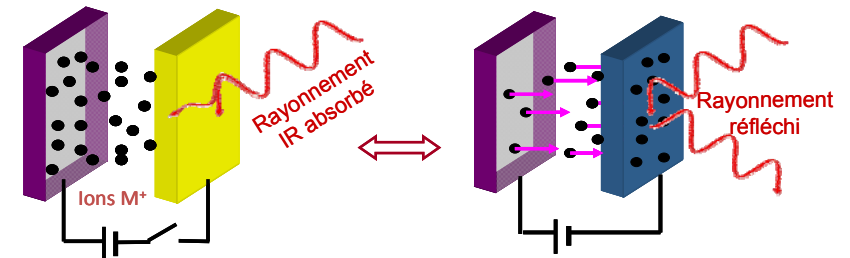
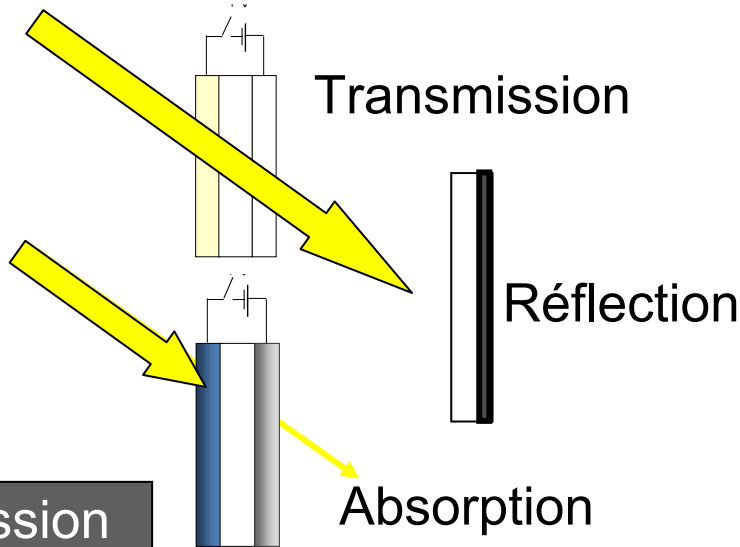


Vitrage Intelligent

VISIBLE

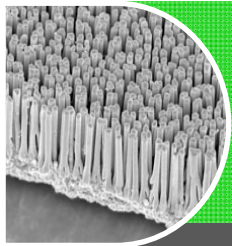
Ondes thermiques

Dispositif EC à émissivité variable



Transmission

Émissivité ↔ Réflexion

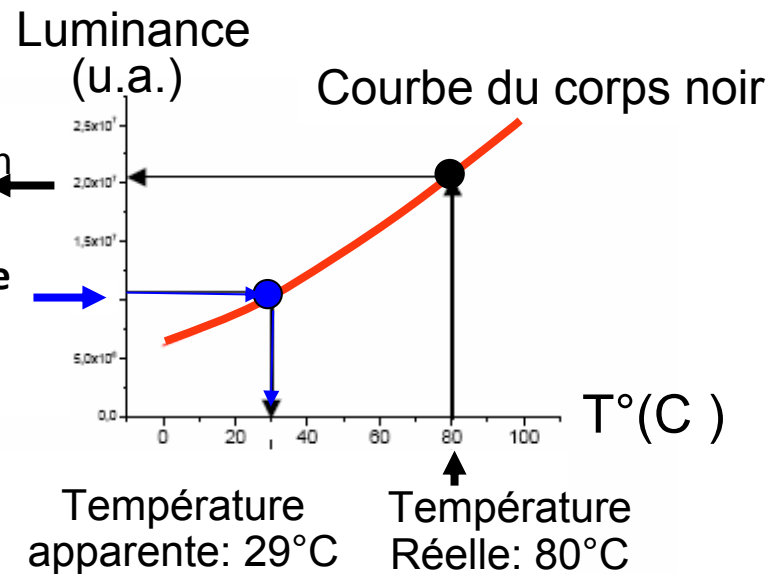


# Dispositifs EC à émissivité variable: Applications potentielles

## ➤ Camouflage optique ou furtivité

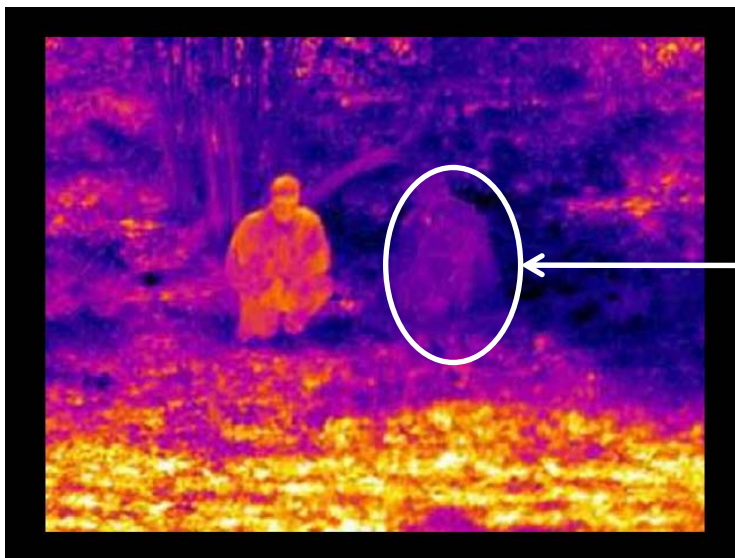
Luminance mesurée d'un  
corps émissif  $\epsilon = 0.5$

Luminance mesurée du même  
corps avec un revêtement  
moins émissif  $\epsilon = 0.25$



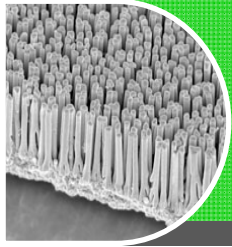
- Devenir invisible pour l'entourage

Soldat sans vêtement  
adaptatif



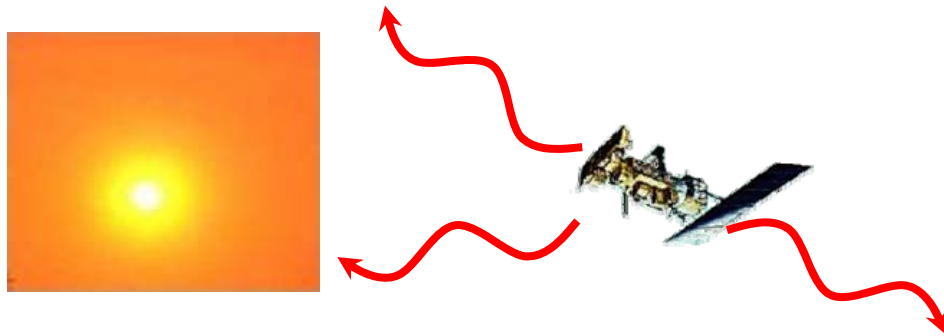
Soldat **avec** vêtement  
adaptatif

Passif vs. actif recouvrement

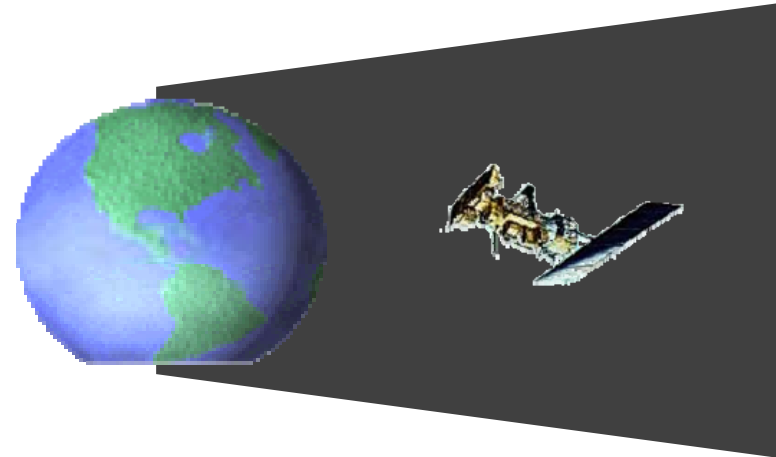


# Dispositifs EC à émissivité variable: Applications potentielles

## ➤ Protection thermique des satellites

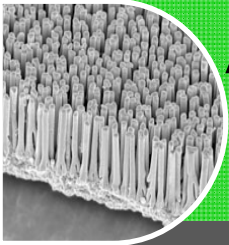


**Forte émissivité → dissipation de  
l'énergie thermique**

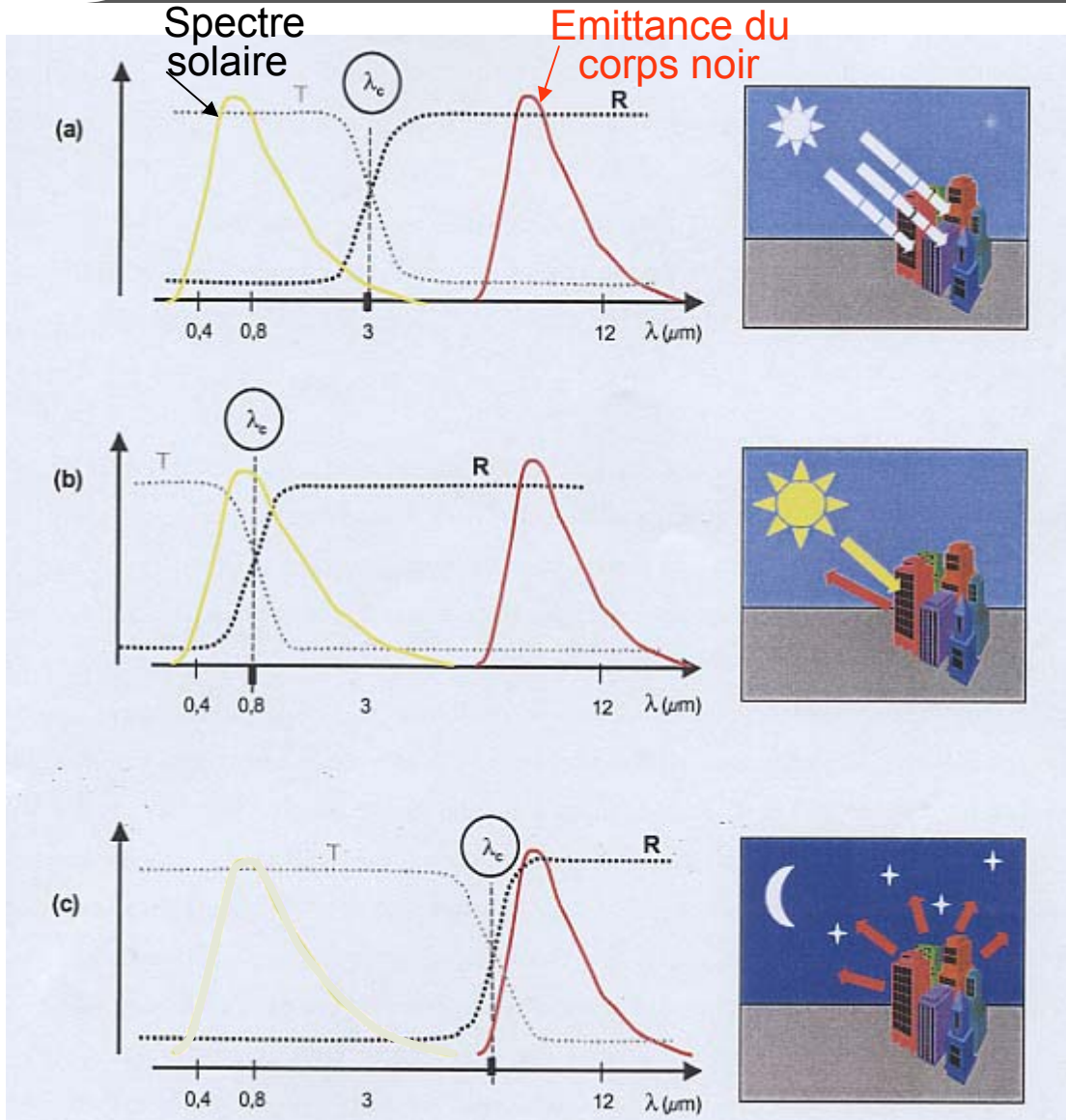


**Faible émissivité →  
peu de pertes énergétiques du  
satellite**





# Aspects bénéfiques de vitrages aux propriétés de réflectivité et d'émissivité adaptatives



## Jour d'hiver

Transmettre l'intégralité du spectre solaire tout en réfléchissant l'IR thermique

## Jour d'été

Vitrage qui réfléchit à l'extérieur la partie proche IR du spectre solaire et transmet sa partie visible

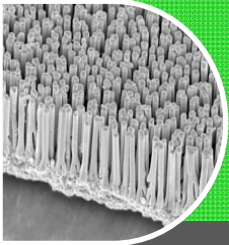
## Nuit d'été

Évacuer la chaleur interne via la bande transparente de l'atmosphère situé dans l'IR.

Besoins de Systèmes modulables

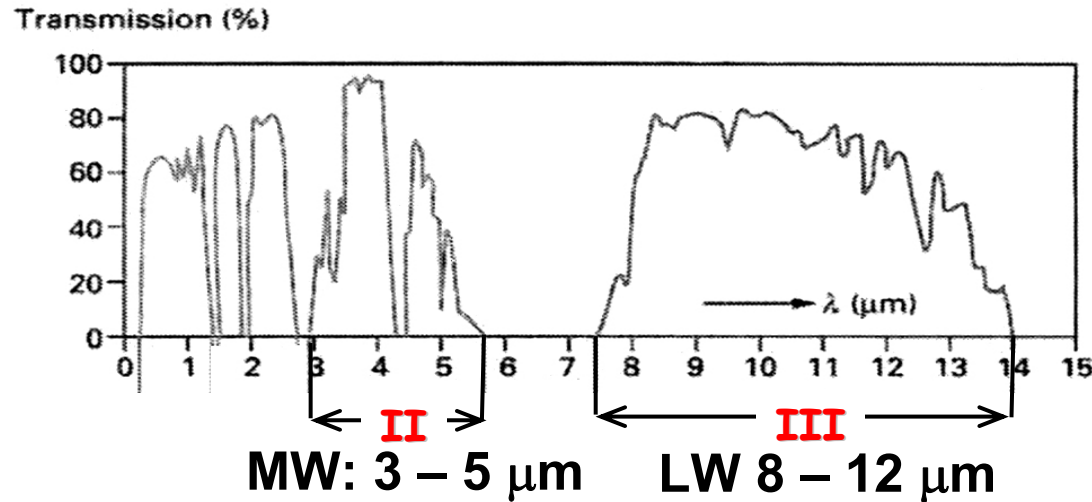


Matériaux avec E et R modulables par V

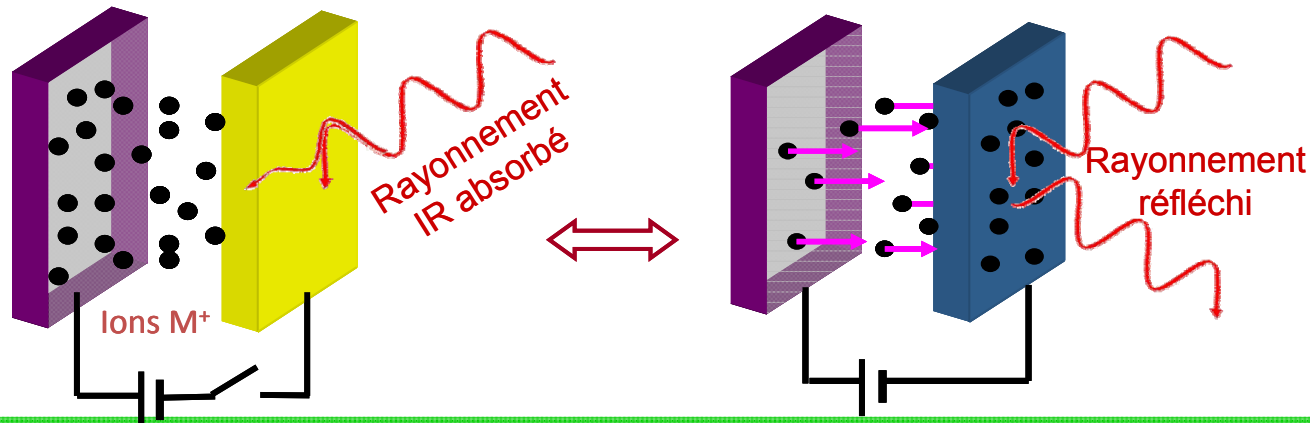


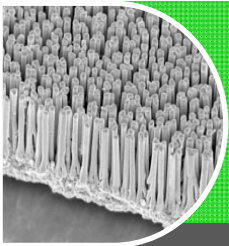
# Réguler l'émissivité dans l'IR

➔ Matériaux d'insertion à propriétés optiques variables dans l'IR

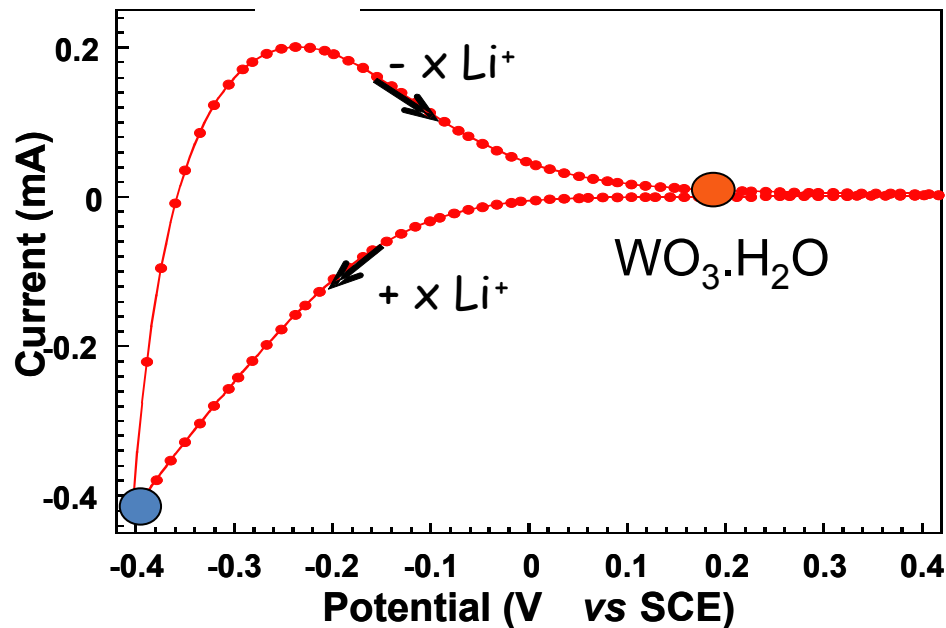
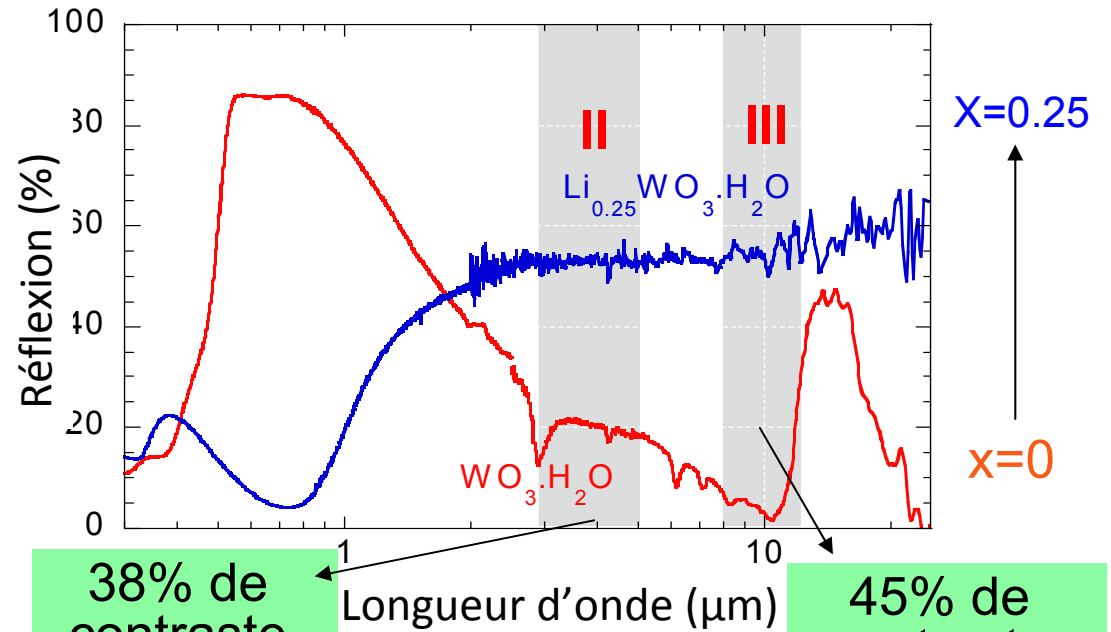
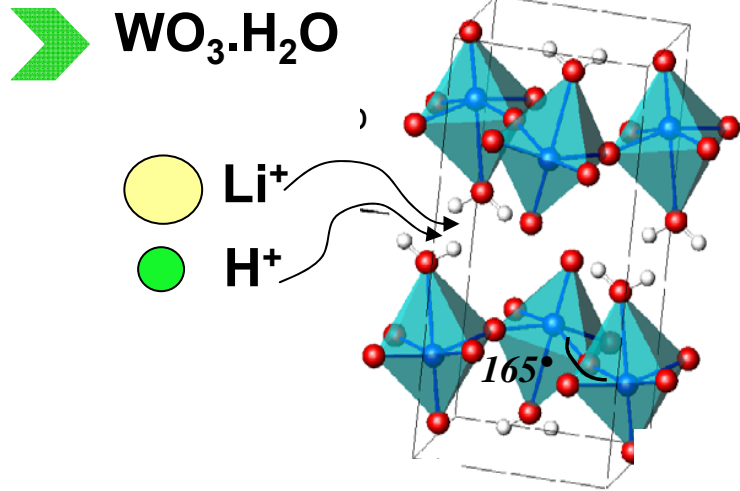


➔ Transposer ce que l'on a fait dans le visible à l'IR  $M-O + Li^+ + e^- \leftrightarrow Li_xM-O$



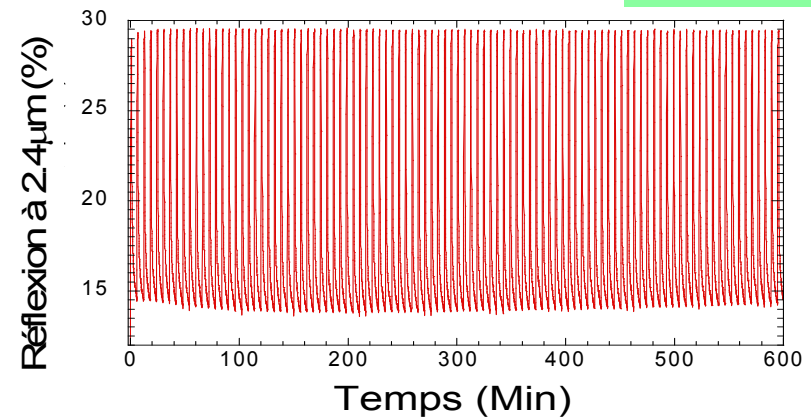


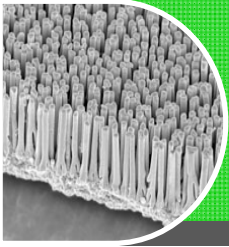
# WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O; un matériau à émissivité IR variable



38% de contraste en bande II

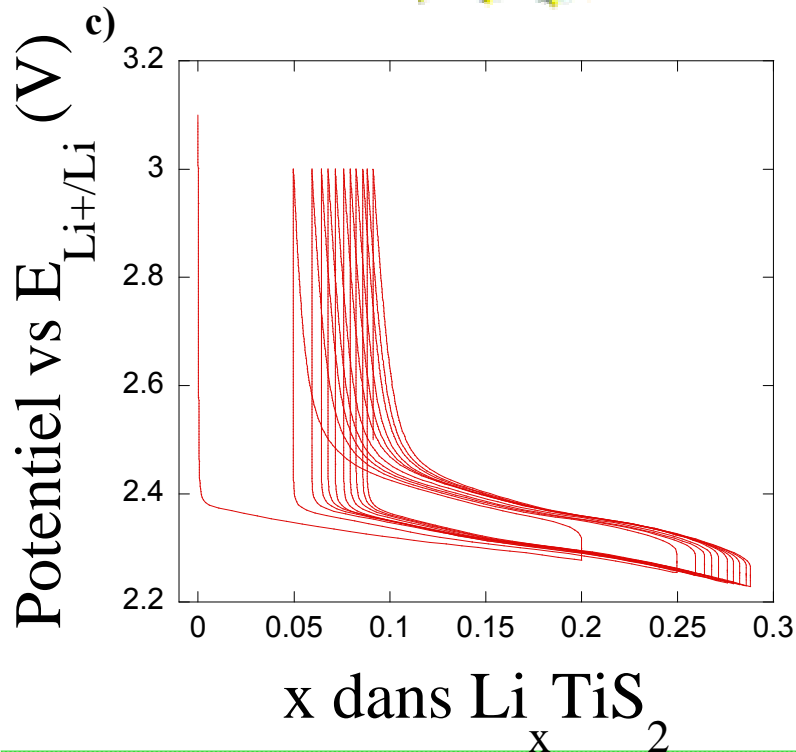
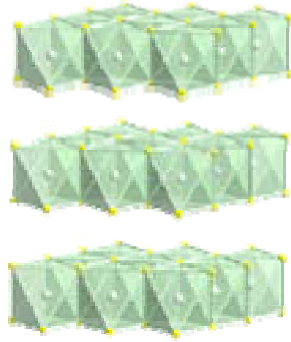
45% de contraste en bande III



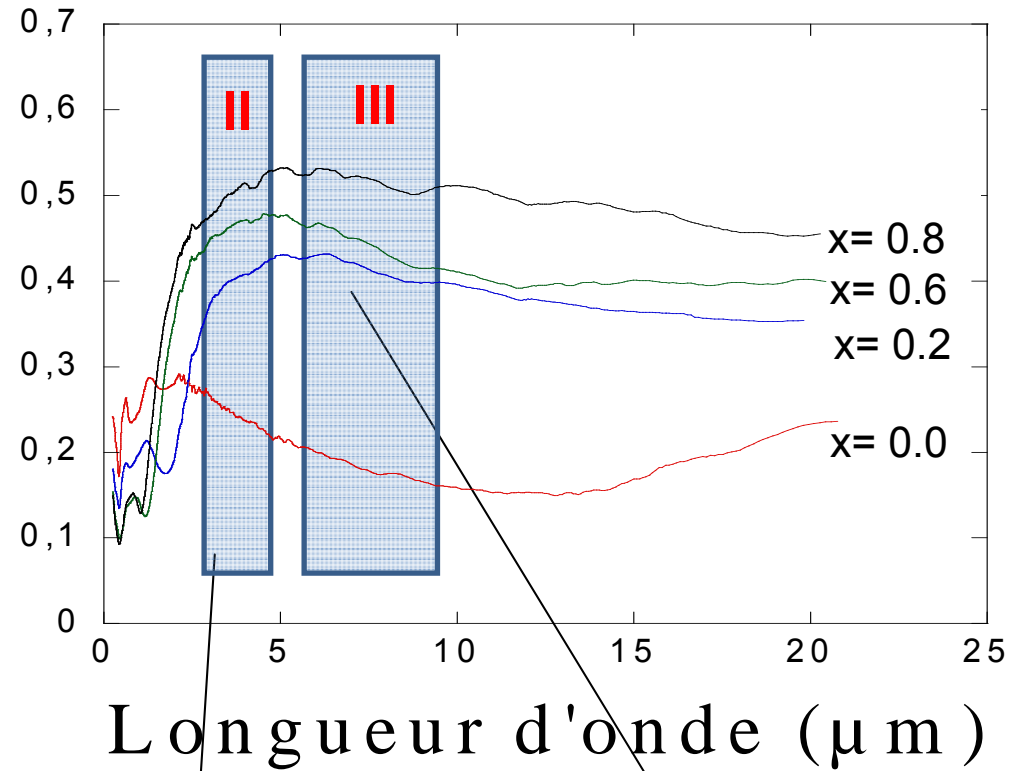


# TiS<sub>2</sub> un autre matériau à émissivité IR variable

## ➤ TiS<sub>2</sub> Lamellaire



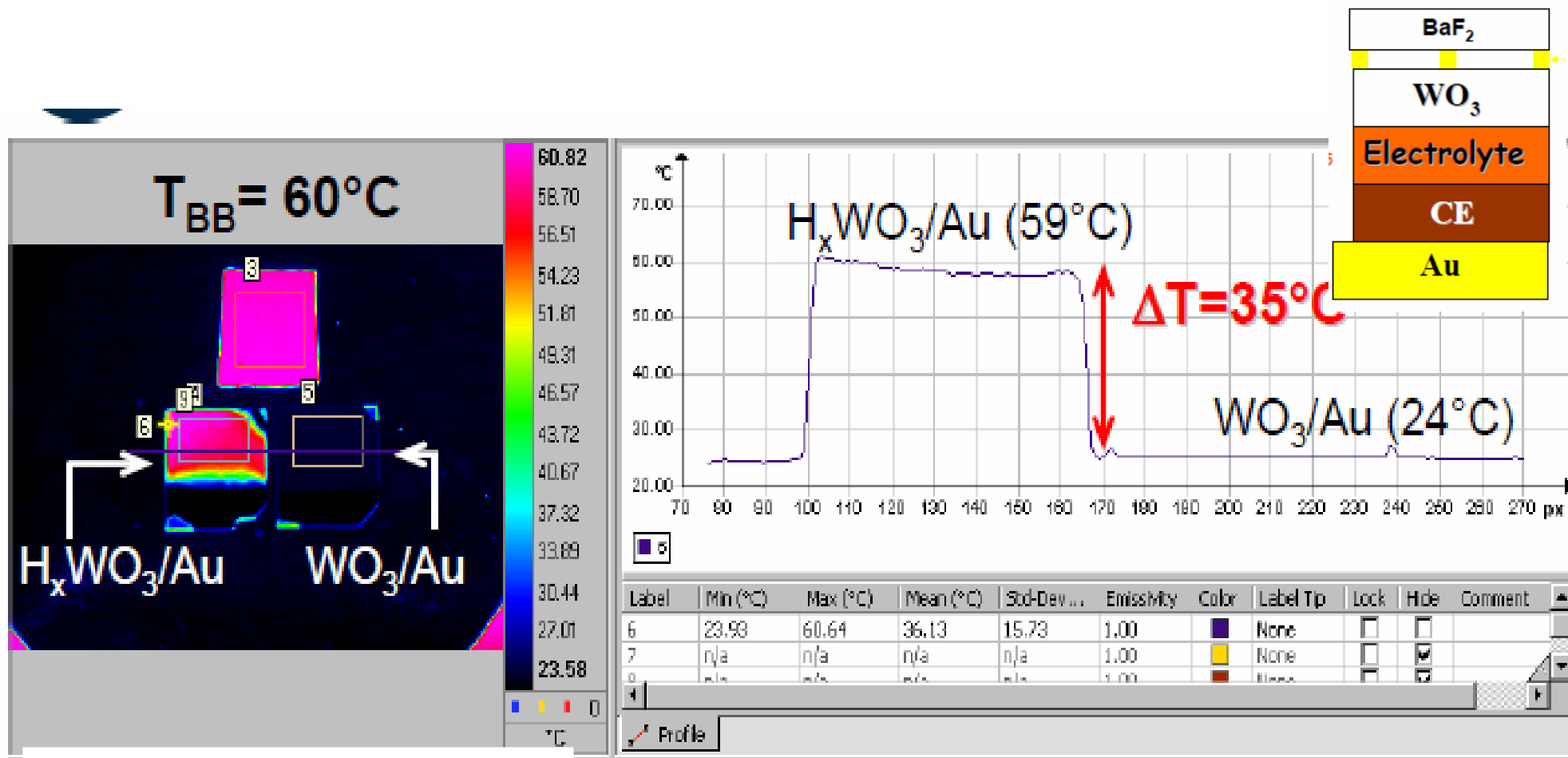
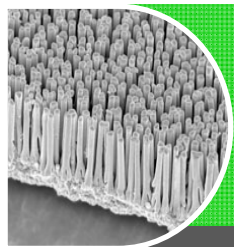
Réflectivité (abs)



34% de contraste en bande II

57% de contraste en bande III

# Dispositifs EC à émissivité variable: Prototype à de WO<sub>3</sub> base



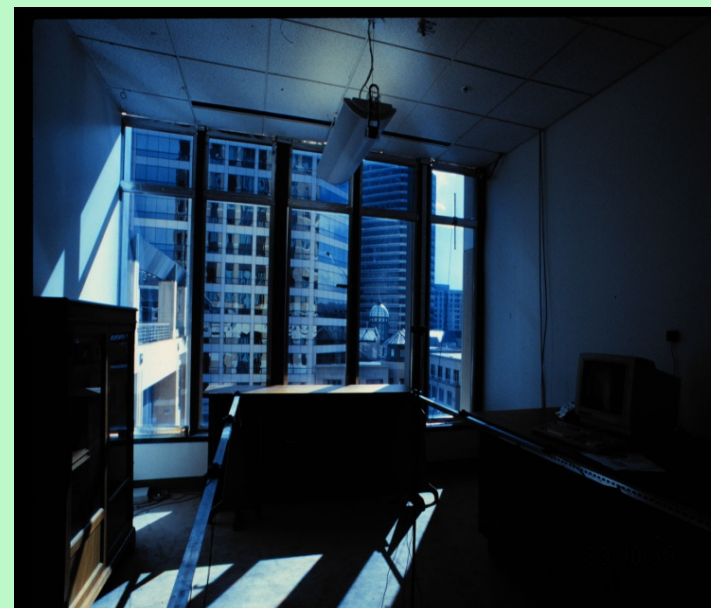
$$\Delta\epsilon_{MW} \approx 0.6 - 0.7$$

# A quand les vitraux intelligents?

- Commercialisés depuis 2006 en Californie (SAGE)



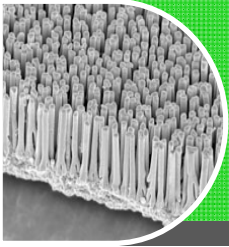
**SAGE**



$\Delta T$  : 0.11 and 0.38

Prototypes : 90 \* 200 cm<sup>2</sup>, Durée de vie  $\approx$ 15 ans .  
(Coût \$ 200 m<sup>2</sup>, \$ 100 m<sup>2</sup> production)

**\* Prédiction: 15 % de vitrages intelligents en 2012**



# Electrochromisme, Vitrages intelligents: Conclusions

Journal of  
**Materials Chemistry**

[www.rsc.org/materials](http://www.rsc.org/materials)

Volume 17 | Number 2 | 14 January 2007 | Pages 117–208



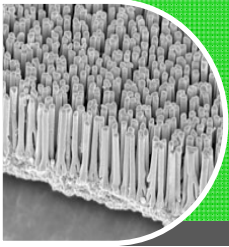
**Économie  
d'énergie  
significative?**



**40 % comparé  
aux vitrages  
traditionnels**

➤ ~ 7% de la dépense énergétique annuelle est lié à la qualité  
d'isolation de nos fenêtres

**Quelques GW d'économiser...**



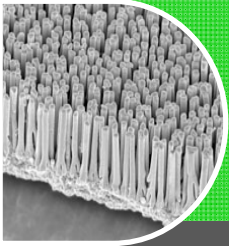
# Conclusion personnelle

- Économiser l'énergie est certainement l'étape la plus efficace de tous programmes énergétiques que l'on pourra mettre en place pour palier à nos demandes futures -

**"Économiser l'énergie est beaucoup moins onéreux qu'en produire"**

En raison toutes à toutes les inefficacités dans la chaîne de production de l'énergie, il faut garder à l'esprit que pour chaque joule économisé, 4 à 5 joules d'énergie primaire sont évités d'être produits





**Merci pour votre attention**

**Énergie nucléaire et la gestion de ses  
déchets**

**Philippe Barboux (ENSCP-Paris)**

**Programme de la séance finale du 23 Mars**

16:15-17:15 Accumulateurs/piles à combustible dans le contexte du transport automobile  
(Hybrides, Véhicule électrique) **François Orsini (Renault-Paris)**

17:15-18:15 Captage et stockage géologique de CO<sub>2</sub> **Andreas Ehinger (IFP)**

18:15-19:00 Stockage et conversion de l'énergie: synthèse et perspectives  
**Jean-Marie TARASCON**