

Les vitrages électrochromiques

À la fin du XX^e siècle, le terme *électrochromisme* a été employé pour définir l'ensemble des réactions électrochimiques réversibles qui provoquent un changement de transmission de la lumière traversant un matériau. Bien que le mot *chrome* désigne la couleur et donc la partie visible du spectre de la lumière, l'application de dispositifs électrochromes aux vitrages actifs ou intelligents a ouvert la définition du phénomène à toute atténuation de la radiation solaire dans les domaines ultraviolet, visible et infrarouge.

D'autres phénomènes sont souvent confondus avec l'électrochromisme, comme les dispositifs à cristaux liquides (« polymer dispersed liquid crystal »), à particules suspendues (« suspended particle devices ») et à électrophorèse. Dans tous ces cas, il y a une modulation de la diffusion ou absorption de la lumière via une réorientation ou un déplacement de molécules ou de particules. Ces phénomènes, induits par un champ électrique, n'impliquent pas des réactions électrochimiques réversibles et ne doivent donc pas être considérés comme électrochromes.

Les avantages de la technologie électrochrome

Tout au long de l'année, un bâtiment subit des variations d'ensoleillement importantes. En été, l'utilisation d'un vitrage à forte isolation thermique permet de réduire les coûts de climatisation. En hiver, en revanche, la radiation solaire est utile pour chauffer l'intérieur du bâtiment. Ce problème dynamique peut être résolu par une solution elle aussi dynamique : les vitrages électrochromes, grâce à leur transmission variable de lumière. Les économies d'énergie permises par leur utilisation sont estimées à 30 % sur une année en région tempérée. Un autre de leurs avantages est d'augmenter le confort visuel en gardant une certaine transparence et donc la visibilité vers l'extérieur.

Comment ça fonctionne ?

Un électrochrome est comme une pile optique : anode, cathode et électrolyte (figure 1a), mais fonctionnant en mécanisme inverse par rapport à la pile électrique. On impose une faible tension (< 5 V) entre l'anode et la cathode, ce qui déclenche une réaction électrochimique. Les ions présents dans l'électrochrome, typiquement H⁺ ou Li⁺, vont de l'anode à la cathode (ou inversement) en traversant l'électrolyte (figure 1b). Tout comme dans la pile électrique, l'électrolyte doit posséder une bonne conduction ionique mais ne doit pas être conducteur électronique (sinon il se produira un court-circuit entre l'anode et la cathode). Quand les ions migrent vers l'anode, les propriétés optiques de cette dernière changent et elle passe d'un état décoloré à un état coloré. Si le courant est inversé, la migration des ions se fait dans la direction opposée (vers la cathode), donc l'anode passe d'un état coloré à un état décoloré. La couleur observée est liée aux propriétés chimiques des matériaux quand ils sont en état oxydé ou réduit. Dans le cas d'un électrochrome, la cathode, l'anode et l'électrolyte doivent être transparents puisque ses applications sont typiquement les vitrages pour les marchés de la construction et des transports.

Les matériaux électrochromiques

La couleur principale d'un électrochrome dépend des matériaux utilisés pour l'anode et la cathode. Par exemple, l'oxyde de tungstène (WO₃) et l'oxyde de molybdène (MoO₃) donnent un transparent (état oxydé), tandis que l'oxyde de fer (FeO) et l'oxyde de bismuth (Bi₂O₃) entraînent un changement de brun

(état réduit) vers transparent (état oxydé). La couleur des deux matériaux (anode et cathode) est choisie pour que la couleur finale de l'électrochrome soit celle souhaitée. Dans le cas où ils ont tous les deux la même couleur, le contraste entre l'état coloré et l'état décoloré est accentué. Les matériaux inorganiques ne sont pas les seuls à avoir des propriétés électrochromiques. Des polymères conducteurs conjugués comme le polypyrrole (jaune-vert/bleu-violet) et le polyaniline (jaune/vert/bleu/noir) peuvent aussi être utilisés comme matériaux électrochromes. Les viologènes (sels de bipyridilium) et les composés organométalliques sont aussi deux grandes familles dans lesquelles se trouvent des matériaux électrochromiques possédant de belles couleurs. Ainsi le bleu de Prusse, qui est peut-être le tout premier matériau électrochromique découvert en 1842, est un composé organométallique.

Les systèmes électrochromes

Les vitrages sont classés en fonction du type de matériau utilisé : vitrages électrochromes organiques, inorganiques ou une combinaison des deux (hybrides).

Les systèmes électrochromes organiques sont constitués d'un électrolyte polymère électrochrome ou d'une espèce organique (viologènes) possédant un radical et de deux électrodes transparentes utilisées pour amener le courant électrique.

Les systèmes inorganiques sont constitués d'une électrode de travail, un électrolyte et une contre-électrode. À titre d'exemple, pour une anode en WO₃ et une cathode à base de lithium, il y a transfert d'ions Li⁺ entre les électrodes :

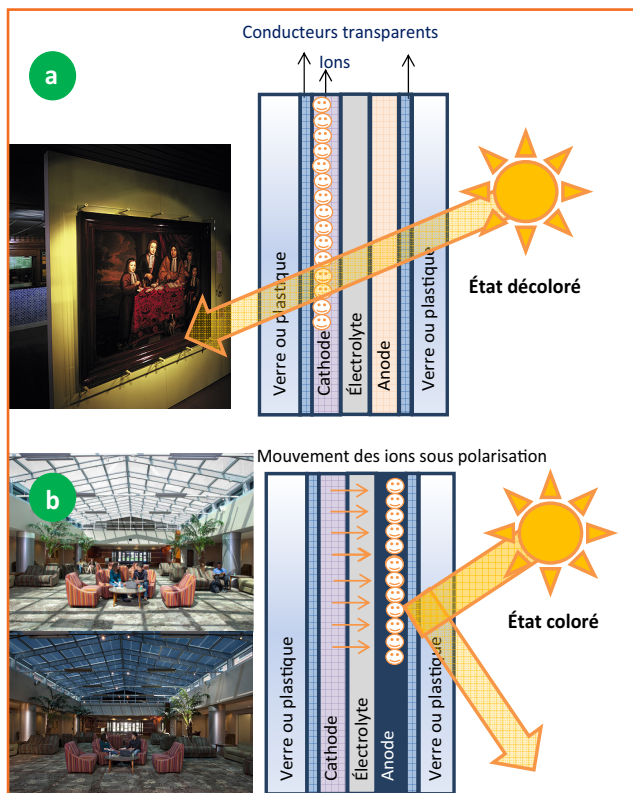
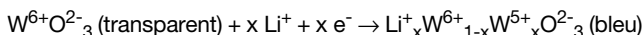


Figure 1 - Structure typique d'un électrochrome de type inorganique en état décoloré (a) et en état coloré (b) avec les mouvements des ions et photos d'une verrière Sage-Saint-Gobain en états coloré et décoloré.

Il en résulte un changement partiel de la valence du tungstène et des sauts électroniques (mécanisme de hopping) entre états localisés. La différence d'énergie entre les niveaux W^{5+} ($5d^1$) et W^{6+} ($5d^0$) étant de 1,5 eV (soit 827 nm), le matériau intercalé absorbe la radiation rouge et donc émet dans le bleu. Le courant est amené au système par deux électrodes transparentes en ITO (« indium tin oxide ») : solution solide In_2O_3/SnO_2 (10 % en poids). C'est un semi-conducteur de type N fortement dopé dont le gap d'énergie (~ 3,5 eV) est supérieur à l'énergie du visible (1,5 à 3,0 eV) ; il est donc transparent en couche mince.

Les vitrages électrochromes hybrides sont constitués des deux types de matériaux précédents, par exemple un système dont l'électrode de travail et la contre-électrode sont des oxydes métalliques et l'électrolyte est un polymère ou un liquide conducteur ionique.

Techniques de réalisation

Pour les électrochromes de type inorganique ou hybride, l'électrode de travail et/ou la contre-électrode et/ou l'électrolyte peuvent être réalisés par pulvérisation magnétron (sociétés Sage et Chromogenics), électrodéposition (Gesimat), jet d'encre (Ynvisible, AAJER) ou déposition depuis la phase vapeur. Les électrochromes de type organique peuvent être réalisés, après formulation chimique, par encapsulation entre deux substrats transparents conducteurs, soit sous forme de liquide (comme un aquarium), soit sous forme de gel (Gentex, TGE). Une alternative est la dispersion d'éléments électrochromiques dans un thermoplastique (3M, DuPont), qui est ensuite laminé entre deux substrats transparents conducteurs. En laboratoire, les couches de type organique-polymère peuvent être réalisées par dépôt, par trempage (*dip coating*), pulvérisation (*spray coating*), centrifugation (*spin coating*) ou raclage (*doctor blade*).

Indicateurs de performance

Le rapport entre la transmittance de l'état décoloré et celle de l'état coloré donne le contraste optique du système : plus ce contraste est élevé, meilleure est la qualité optique.

Le temps de commutation est le temps nécessaire pour faire la transition entre l'état de plus haute et l'état de plus faible transmittance. On peut aussi le mesurer lors du processus de décoloration. Il est défini comme le temps nécessaire pour atteindre 90 % de la variation maximale de transmittance d'un système donné.

Les systèmes électrochromes organiques n'ont pas d'effet mémoire ; une fois l'alimentation électrique arrêtée, le matériau électrochrome retrouve sa structure électronique initiale plus stable et donc sa couleur initiale.

À la différence d'un système inorganique qui, une fois le circuit électrique extérieur ouvert, reste à son état coloré grâce aux propriétés isolantes de l'électrolyte. En effet, il y a une force électromotrice proportionnelle à la différence de potentiel des réactions de réduction et oxydation des deux électrodes qui favorise la décoloration du système. L'électrolyte n'étant pas un conducteur électronique, cette réaction ne peut pas avoir lieu. Le système se comporte ainsi comme un condensateur dont les armatures seraient les électrodes et le diélectrique serait l'électrolyte. Ce système conserve l'état coloré et a donc un effet mémoire mesuré par le temps mis par le système pour perdre 50 % de sa transmittance lumineuse initiale. Néanmoins, aucun matériau n'est un isolant électrique parfait et, une fois que le vitrage est coloré et le circuit électrique ouvert, il y

a toujours un courant de fuite qui traverse l'électrolyte, permettant ainsi que les réactions de décoloration des matériaux électrochromes aient lieu. Les propriétés isolantes de l'électrolyte sont donc fondamentales pour assurer la qualité de l'effet mémoire. Quand la coloration de l'électrode de travail n'est plus satisfaisante, une différence de potentiel doit être à nouveau appliquée au système.

Selon le principe de fonctionnement et les propriétés des matériaux utilisés, les vitrages électrochromes ont des caractéristiques différentes (voir tableau).

Indicateurs de performance de différents systèmes électrochromes. Valeurs moyennes pour un système de 10 x 10 cm.

Type de système électrochrome	Temps de commutation	Effet mémoire	Contraste	Durabilité
Organique	30 s	inexistant	600	sensible à la radiation UV
Inorganique	quelques secondes	quelques heures	30	bonne durabilité à long terme
Hybride	quelques minutes	une semaine	30	raisonnable à long terme

L'électrochromisme autour de nous

Les produits électrochromes actuellement disponibles (figure 2) restent cantonnés à des marchés de niche. Par exemple, les rétroviseurs électrochromes (Gentex, Murakami), qui passent automatiquement de l'état décoloré à l'état coloré afin de réduire la lumière réfléchie des phares des voitures arrivant par derrière. Ils sont notamment proposés par Peugeot, Ford, Toyota, Nissan et Chrysler. Les casques de moto avec la fonction électrochromique sont proposés par Chromogenics. Récemment, avec PPG, Gentex a fourni des électrochromes organiques pour les hublots du Boeing 787 Dreamliner.



Figure 2 - Quelques produits électrochromes commercialisés : hublots du Boeing 787 Dreamliner (© AirlineReporter.com), rétroviseurs (© Gentex), toit Saint-Gobain pour Ferrari Superamerica en état décoloré et coloré (© Carbodesign.com), casques de moto (© Chromogenics/C. Granqvist).

Saint-Gobain est depuis longtemps un acteur majeur dans le développement des électrochromes, fournissant les toits des Ferrari Superamerica (2005) et Scagliette (2009), puis, associé à Sage, investissant en 2010 dans la construction de la première usine de production de vitrages électrochromes au monde (démarrage prévu début 2013).

Pour en savoir plus

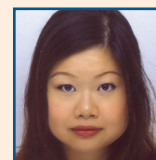
- Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R., *Electrochromism and electrochromic devices*, Cambridge University Press, 2007.
- Graqvist C.G., *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier, 1995.



J. Abreu

Cette fiche a été préparée par João Abreu et Jia-Mei Soon, ingénieurs de recherche chez Saint-Gobain Recherche, 39 quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers Cedex (joao.abreu@saint-gobain.com ; jia-mei.soon@saint-gobain.com).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Querton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).



J.-M. Soon