

Nuevos materiales electrocrómicos para aplicaciones fotónicas y domóticas de valor añadido

Introducción y funcionamiento (I)

R. VERGAZ+ (rvergaz@ing.uc3m.es) J. M. S. PENA+, C. VÁZQUEZ+, D. MECERREYES* Y J. A. POMPOSO*

GRUPO DE DISPLAYS & APLICACIONES FOTÓNICAS, UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN TECNOLÓGICA EN ELECTROQUÍMICA, SAN SEBASTIÁN

COMPONENTES

En los últimos tiempos, el concepto de Domótica ha ido más allá que la aplicación de la informática a un control de las luminarias de un edificio de oficinas según la iluminación exterior. Hoy en día, se trata más bien de un concepto global de gestión técnica, en el que están involucrados los campos de gestión energética y del confort. En efecto, simultanear el control óptico y térmico de los recintos interiores permite ahorros energéticos considerables. El usuario, o bien el sistema, se encargan de regular la luz que atraviesa una ventana, a base de oscurecerla por algún método.

Por otro lado, existen otras aplicaciones en las que un control de la transmitancia (relación entre la cantidad de radiación que atraviesa un material y la que incide sobre él) o reflectancia (la misma pero con la luz que refleja, no la que atraviesa) resulta de enorme importancia, tal es el caso de los sistemas de seguridad de vehículos, o los paneles mostradores de información (displays).

Pero, ¿cuál es el mecanismo que permite llegar a controlar con facilidad la luz que pasa a través de un material?

Al interactuar la radiación con la materia, aquella sufre cuatro posibles procesos [1]: transmisión, reflexión, scattering (o redistribución de la energía radiante por parte de la materia) y absorción. Definiendo cuatro coeficientes de potencia relacionados con los citados fenómenos (T, R, S, A) y, considerando una señal luminosa normalizada de potencia unidad, se puede establecer entre ellos la siguiente relación:

$$T+R+S+A=1$$

El efecto electroóptico que presentan diversos materiales consiste básicamente en que, mediante la aplicación de una señal eléctrica de excitación externa, se puede variar alguno de los términos de la relación anterior, a expensas de modificar uno o varios de los términos restantes que integran la citada igualdad, ya que la suma de todos ellos debe permanecer constante [2]. En términos prácticos, esto quiere decir que la amplia variedad de dispositivos basados en materiales que son capaces de modular la luz, se basa en el balance o intercambio de energía que tiene lugar cuando la señal óptica interactúa con el material.

Así, los materiales capaces de controlar el paso de la luz a su través **de forma electrónica**, pueden clasificarse, de forma aproximada, en tres tipos:

- Los que mediante la acción de un campo eléctrico producen una reorientación de la estructura o las moléculas del material, dan lugar a un cambio del índice de refracción efectivo del medio, y por tanto, de su transmitancia. Un ejemplo de éstos son los **cristales líquidos (CL)**.

Aquéllos cuyo principio de funcionamiento se basa en variaciones químicas que provocan la variación de su tinte (color) mediante la aplicación de una tensión externa, como por ejemplo los materiales **electrocrómicos (EC)**.

Por último, existen unos dispositivos de **partículas suspendidas (SPD)** que están constituidos por pequeñas partículas (micro-métricas) capaces de absorber la luz visible, y cuyo funcionamiento se basa en el alineamiento (bajo la aplicación de una tensión externa) o en un desorden aleatorio de las mismas (cuando se retira la excitación eléctrica) que provoca en el primer

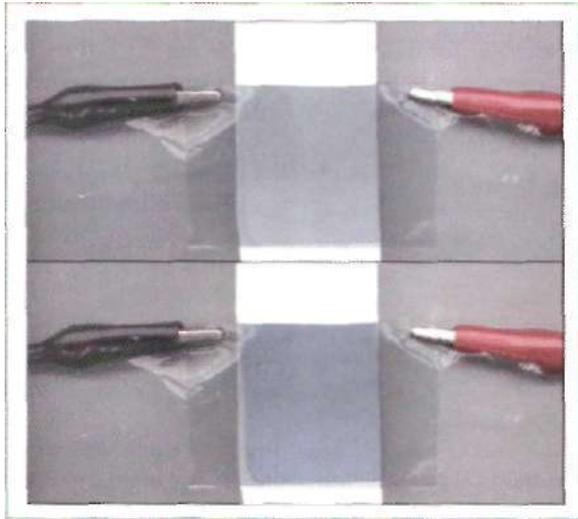


Figura 1. Prototipo de célula monopíxel totalmente fabricada con materiales poliméricos por C DETEC (Centro de Tecnologías Electroquímicas, San Sebastián). Arriba: sin tensión aplicada (0 V). Abajo: con tensión aplicada (3 V).

ca o el paso de luz a su través y en el último un bloqueo de la misma.

Adicionalmente, existe una gama de materiales que también modifican su transmitancia ya sea utilizando la misma radiación que incide sobre ellos, como ocurre en los materiales fotocromáticos (radiación UV principalmente), o bien utilizando una radiación térmica (materiales termocromáticos).

A continuación se detallarán algunos aspectos concretos de cada uno de ellos:

- En cuanto a los CL, en los tradicionales y bien conocidos dispositivos nemáticos torsionados (TN-LCD) la transmisión u opacidad del píxel se produce por el balance entre los coeficientes T y A (fórmula (1)). Éstos son los dos mecanismos (transmisión y absorción) que predominan en presencia o ausencia de excitación eléctrica externa (siempre que el dispositivo se haya elegido en configuración de "normalmente negro", es decir, montaje con polarizadores paralelos).

Si se utilizan CL colestéricos, la temperatura produce una variación del espacio entre planos del material y da lugar a una reflexión selectiva de determinadas longitudes de onda. Ahora, los coeficientes involucrados serán R y T o A (dependiendo de las propiedades ópticas de la superficie posterior al CL).

En el caso de dispositivos PDLC (dispersiones de CL en polímero), el balance o intercambio de potencia se realiza fundamentalmente entre los coeficientes S (scattering) y T (transmisión) de forma que el resultado neto es una conmutación posible entre un estado opaco (para S máximo y T mínimo) y un estado transparente (para T máximo y S mínimo) en función de la señal eléctrica externa aplicada al dispositivo.

- Finalmente, el caso de los EC vuelve a referirse a un balance entre T y A, ya que los cambios electroquímicos que se producen en su interior conllevan un cambio real en su composición química, y por ello la variación de todas sus características de absorción de radiación. Un comportamiento bastante similar presentan los SPD, donde también el balance energético se realiza fundamentalmente entre los coeficientes T y A: cuando las par-

tículas están alineadas espacialmente, disminuye el área efectiva de absorción y la transmisión se hace máxima. Por el contrario, cuando las partículas están desordenadas, aumenta el área de absorción y la transmitancia disminuye.

Es de destacar que en las tres tecnologías mencionadas (cristal líquido disperso, electrocrómicos y partículas suspendidas) existe la posibilidad de graduar de forma controlada el nivel de luz transmitido entre los valores máximo y mínimo, mediante la aplicación de una señal eléctrica apropiada. Son todos ellos, por tanto, dispositivos de transmisión óptica controlados eléctricamente.

Los CL tienen como ventajas más acusadas su bajo tiempo de conmutación y que se trata de una tecnología prácticamente madura y establecida desde hace más de tres décadas. Hasta ahora su precio era más competitivo que el de los EC. Sin embargo, son los materiales EC los que, sobre la generalidad de los CL, presentan las siguientes ventajas:

- Tienen efecto memoria, y es duradero (puede llegar hasta 48 horas).
- Su transmitancia no depende de la dirección considerada, y por tanto, el ángulo de visión es mucho mayor.
- Requieren tensiones de conmutación muy pequeñas (de 1 a 5 V CC).
- Tienen una capacidad de control continuo y lineal de la transmitancia.
- Frente a los PDLC, presentan la ventaja de que consumen corriente únicamente durante la conmutación de estados de transmisión.

Las aplicaciones de los materiales EC se han ido incrementando considerablemente en los últimos años, en gran medida, a causa de los grandes recursos de I+D asignados. El precio de un dispositivo EC está reduciéndose, y se prevé que pronto alcance los 100 \$/m² [3], a diferencia de los 1000 \$/m² con que se tasaba hace pocos años [4]. Una adecuada línea de fabricación puede ser clave para optimizar costes, y algunas perspectivas optimistas en este sentido ya apuntan algunas posibilidades para el futuro cercano [5]. Actualmente, los SPD son la tecnología más competitiva en cuanto a precio/área efectiva de panel.

DISPOSITIVOS REALIZADOS CON MATERIALES EC: ¿CÓMO FUNCIONAN?

El efecto electrocrómico fue explicado por primera vez en 1969 [6]. Inicialmente se trató como una investigación básica en materiales, pero pronto se comprendió su interés en domótica, pues los materiales EC podían ser unos excelentes candidatos para ventanas de transmitancia variable en un edificio "inteligente", además de otras aplicaciones que luego se detallarán

Un dispositivo EC es un recubrimiento multicapa de pocas um de espesor, consistente en un conductor iónico puro (electrolito) situado entre dos capas: una de material EC, y otra de otro material llamado *electrodo contador*. El conjunto se inserta a su vez entre dos capas de conductor eléctrico transparente (típicamente óxidos de indio-estaño, ITO) [8]. Al aplicar tensión a los conductores transparentes, se produce una reacción electroquímica en la cual se insertan o extraen iones de la capa EC, lo que origina un cambio molecular, que conlleva una modulación en la dependencia espectral de la transmitancia óptica (en definitiva, en el color del material). En esencia, una reacción de oxidación/reducción es la responsable del cambio de propieda-

des. El nombre de electrodo contador proviene del hecho de que cada carga que las moléculas del electrocrómico adquiere procede de este material (figura 1).

Los dispositivos EC se pueden construir como películas rígidas o flexibles, principalmente porque el material que se utilice para fabricarlos sea inorgánico u orgánico, respectivamente. Si bien el material electrocrómico propiamente dicho es el que cambia de color al realizar la transferencia de carga, se les da el nombre de "electrocromos", genéricamente, a las parejas de materiales que intercambian las cargas entre sí, es decir, al electrocrómico, que cambia de color, y al electrodo contador, que no lo hace [7].

La propiedad más interesante, y que ha de rentabilizar el uso de estos materiales, es su "efecto memoria". En efecto, una vez eliminada la tensión que produce la suficiente coloración del material, éste permanece en su nuevo estado; es la denominada *memoria en circuito abierto*. Este efecto tiene sus limitaciones tanto temporales como de eficiencia, y tanto el tipo de material como el proceso de fabricación influyen en la permanencia del nuevo estado. Además, y a diferencia de los otros tipos de material, las tensiones implicadas son mucho más fáciles de conseguir: por un lado, las excitaciones son prácticamente señales CC, y por otro implican tensiones realmente bajas (no superan los 10 V habitualmente).

El parámetro clave en su caracterización energética es el de la *eficiencia electrónica* [7], o la relación entre la disminución de la transmitancia óptica del material (medida en %) y la carga consumida o insertada en la capa de material por unidad de área. Este efecto puede medirse con un sistema experimental que mezcla adquisiciones ópticas y eléctricas-electrónicas y se representa con un *voltamograma*, que traza la variación de la transmitancia óptica con la tensión aplicada o con la corriente inyectada.

En resumen, se trata de un dispositivo que en estado OFF (sin excitación eléctrica aplicada) presenta un estado transparente (o con una determinada coloración) y, al aplicar una tensión CC

de amplitud suficiente, pasa a un estado ON, en el que su coloración ha variado.

La estrategia de funcionamiento puede ser:

- de tipo encendido/apagado (todo o nada), que podría denominarse la de los *dispositivos biestables* (con dos estados de conmutación permanentes).
- de tipo lineal, en que el establecimiento de la coloración en el dispositivo es gradual, y que se asignará a los llamados *dispositivos lineales* [9].

Pero la disposición de los elementos no es única. Hay tres configuraciones típicas al trabajar con los EC [10]:

- en solución: los electrocromos están disueltos en un electrolito. Si se representa el movimiento de las cargas electrónicas por flechas, la configuración en funcionamiento podría ser como la mostrada en la figura 2a
- híbrido: el electrocrómico se deposita en una capa separada del electrolito y del electrodo contador. Los iones (típicamente de hidrógeno, litio, sodio o potasio [11]) se intercambian por la frontera entre las capas. Representando la transferencia iónica con las flechas, el esquema en funcionamiento puede ser el de la figura 2b.

Tanto los de solución como los híbridos son simples de fabricar, pero pueden necesitar una corriente constante para mantener la coloración conseguida, es decir, para mantener la reacción.

- como batería: este es el dispositivo que tiene memoria, aunque como contrapartida es más sensible a la descomposición térmica. Su aspecto viene dado en la figura 2c.

La *fabricación* de dispositivos EC puede tener una doble aproximación utilizando cualquiera de las anteriores configuraciones:

- Mediante materiales inorgánicos: de todos ellos, el material estrella es el WO_3 , cuyas propiedades EC están amplísimamente estudiadas [11, 12]. En especial los de WO_3 desarrollados por el Ångström Laboratory de Uppsala. El cambio del electrocrómico produce en ellos una coloración azul intensa.
- Mediante materiales orgánicos: polímeros conductores de muy diversos tipos, polipirroles, politiofenos, polianilinas, metalopolímeros o metalofalocianinas son los más empleados. También se emplean viológenos (sales de biperidilio). Existen dispositivos completamente poliméricos, como los que desarrolla el centro tecnológico CIDETEC de San Sebastián.

Los materiales orgánicos tienen un campo de aplicaciones más amplio, aunque están menos desarrollados y estudiados. Desde el trabajo de De Paoli y col. [13], el primer dispositivo EC completo realizado en materiales poliméricos, se han realizado muchos esfuerzos orientados a sus desarrollos. El trabajo de Reynolds y col. [14] es especialmente interesante porque ha encontrado una gran eficiencia de coloración y lo ha aplicado ya en dispositivos que cambian a diversas coloraciones.

Para su fabricación, la técnica de sol-gel es la más empleada, unida a las de vaporización catódica simultánea (sputtering) y CVD (deposición química en fase vapor) [15].

Aunque, como se ha dicho, es la absorción de la radiación la principal responsable del cambio de coloración, en la actualidad se estudian otros tipos de dispositivos en los que la modu-

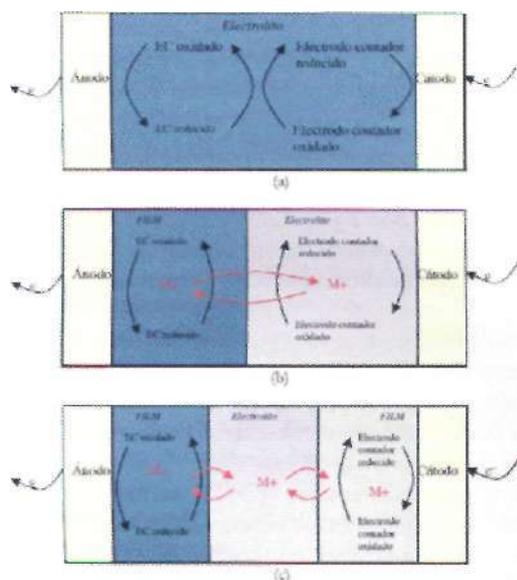


Figura 2. Tres posibles configuraciones de un dispositivo EC.

(1) A efectos de una adecuada visualización, las figuras no están a escala, pues los electrodos son capas muy delgadas.

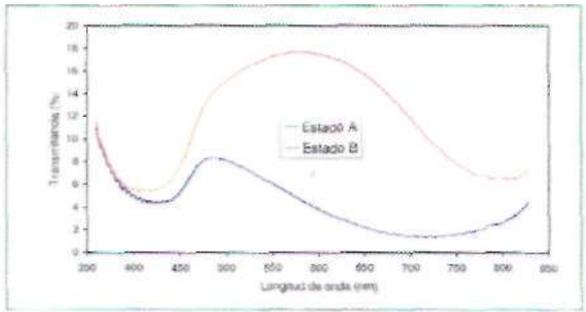


Figura 3. Espectros de transmisión de la radiación de un dispositivo EC en dos estados extremos (medidas llevadas a cabo por el GDAF con un prototipo de dispositivo suministrado por CIDETEC a partir de unas muestras de WO_3 del Ångström Laboratory).

lación de la reflectancia ([16, 17]) o de la emítancia [12J pueden utilizarse en nuevas aplicaciones.

La transmitancia espectral puede variar de un 20 a un 80% entre los estados coloreado y transparente. Además, como se aprecia en la figura 3, la forma espectral de la transmitancia varía también. En el caso de la figura, con un EC fabricado con WO_3 , se puede apreciar que en el estado coloreado (espectro inferior, el de menos transmisión) la contribución a la transmitancia del intervalo azul del espectro (< 500 nm) es mayor que la del resto, por lo cual hay un marcado color azul en la luz transmitida.

LOS MATERIALES IMPLICADOS

Para dar un somero repaso de los materiales vamos a orientarnos por la estructura habitual descrita, y prestar atención especial a los responsables del efecto electrocrómico.

Contactos

Habitualmente el ITÜ de los contactos es una capa tan fina que se puede recubrir un material polimérico sin afectar a sus propiedades mecánicas, pero infuyendo ligeramente sólo en la transmitancia del dispositivo. La deposición del ITO está tan desarrollada en otras tecnologías (especialmente cristal líquido) que se emplea habitualmente en estas aplicaciones. Existen también dispositivos que emplean los mismos materiales poliméricos como contactos aprovechando sus propiedades conductoras, lo que permite obtener un dispositivo totalmente polimérico con el menor número de capas posible. Este logro ha sido recientemente obtenido por CIDETEC en San Sebastián [18]

Electrolitos

Los electrolitos poliméricos transparentes más habituales están fabricados con óxidos de polietileno (PEO) cargados con electrolitos como $LiClO_4$. Los inorgánicos suelen emplear sales como el fosfato de zirconio.

Electrodos contadores

Es necesario que, además de un electrodo electrocrómico de eficiencia adecuada, haya un electrodo contador enfrentado a él que tenga una eficiencia cuando menos igual, ya de que lo contrario, el balance de cargas no será compensado. El número de especies electroactivas en el electrodo contador debe ser mayor que el del electrocromo para maximizar la eficiencia [19].

Tabla 1. Lugares de investigación en materiales EC en el mundo (actualizado a partir de [4])

País	Entidad
Europa	
Suecia	Univ. de Uppsala Coat AB (Göteborg)
Alemania	Flabeg GmbH (Fürth) BASF Schott Glass (Mainz) Fraunhofer Institute (Freiburg) Leybold AG (Aachen) Dornier (Friedrichshafen) Flachglas AG (Gelserskirchen)
Reino Unido	Pilkington (Lafholm) Imperial College (Londres) Oxford Brookes Univ. Univ. of Southampton
Francia	St. Gobain Recherche (Aubervilliers) P. et Marie Curie Univ. (Paris) Elf Aquitaine (Lacq.) Corning Europe (Avon) C.S.T.B. (Grenoble) Univ. Lanquedoc (Montpellier) Univ. Bourdeaux Domaine Univ. (Grenoble)
España	CIDETEC (San Sebastián) GDAF, Universidad Carlos III de Madrid Dept. Materia Condensada, Universidad de Valladolid
Eslovenia	Nat. Inst. of Chem. (Ljubljana)
Letonia	Latvian State Univ.
Italia	Univ. Roma Univ. Catania ENEA (Roma) CRF Fiat (Orbassano) Conphoebus (Catania) Isociima (Este) SIV (San Salvo)
Dinamarca	Davionics AS (Odense)
Noruega	Norwegian Inst. of Tech. (Trondheim)
Asia	
Japón	Asashi Glass (Yokohama) Central Glass (Tokio) Toyota-Cars (Nagakute) Takai-Rika-Cars Carmate-Cars Murakami Kaimeido Cars Ichiko-Cars (Tokyo) Nikon - Cars/Eyeglasses (Tokyo) Shizuoka Univ. Tokyo Univ. Tokyo Metrop. Univ. NIRIN (Nagoya)
China	Chiba Univ.
América	
USA	Donnelly Corp. (Holland, MI; Tucson AZ) EIC Labs. (Norwood, MA) OCLI/Andersen Windows (Santa Rosa, CA) Tufts Univ. (Medford, MA) NREL (Golden, Co.) Gentex (Zeeland, MI) SAGE (Piscataway, NJ) LOF Glass (Toledo, OH) 3M (St. Paul, MN) Southwall Tech. (Palo Alto, CA) Ashwin-Ushas (Freehold, NJ) Afiliaada: DynamIR Gunbs Assoc. (E. Brunswick, NJ) Lawrence Berkeley Nat. Lab. (LBNL) (Berkeley, CA) PPG Solex Princeton University
Canadá	Univ. Of Moncton Enermodel Engin. Ltd. (Waterloo, Cariada) Institute de la Rech. Sci. (Varenes)
Brasil	Univ. Campinas Univ. Sao Paulo
Perú	Univ. Nacional de Eng. (Lima)

Electrocromos

Los más utilizados son los siguientes:

- WO_3 . La bibliografía desarrollada para el óxido de tungsteno

Tabla 2. Congresos internacionales dedicados por entero a la investigación en materiales y aplicaciones EC

Evento	Año	Lugar	Publicación
AIChE Annual Meeting	1990		Proceed. on Sol. En. Mat. Sol. Cells, 1992, 25
I Symposium EC M	1990		
II Symposium EC M	1994		Proc. Symp. On Elec. Materials, Vol. 14-2
III Symposium EC M	1996		
IME - 1 (International Meeting on Electrochromism)	1995	Venecia	Sol. En. Mat. Sol. Cells, 1995, 39
IME - 2	1997	San Diego, USA	Sol. En. Mat. Sol. Cells, 2000, 60
IME - 3	1998	London	Electrochimica Acta, 1999, 44
IME - 4	2000	Uppsala, Suecia	Electrochimica Acta, 2001, 46 (13-14)
IME - 5	2002	Golden, Colorado, USA	Pendiente de publicación en Solid State Ionics, las proceedings, y en Electrochimica Acta los artículos.

es enorme. Destaca especialmente la desarrollada por el Dr. C. G. Granqvist, del Ångström Laboratory de Uppsala, que publicó, al amparo de su autoridad en el tema, un libro de revisión del estado de la tecnología en 1995 [11]; aunque la necesidad de una actualización bastante selectiva, originó cinco años más tarde un total de 626 referencias [12], lo que da una idea de la velocidad a la que progresa esta investigación. La reacción que tiene lugar es:



aunque realmente la reacción involucra más especies (radicales -OH, agua, etc.). El electrocromismo también tiene lugar debido a los papeles que juegan W^+ , W^0 y W^- .

- Polímeros electroactivos. En la forma de películas delgadas, en realidad, todos los polímeros conductores son electrocrómicos: PPy, polianilinas, politiofenos, etc. Se generan por la oxidación química o electroquímica de moléculas aromáticas estables. En sus estados oxidados, los polímeros conductores están dopados con aniones que colocan electrones en enlaces de tipo p, deslocalizados, que provocan un gap energético dentro del visible.

De entre todos, los politiofenos son particularmente interesantes porque poseen estabilidad química, y son fáciles de sintetizar y de procesar. Son azules en sus estados oxidados (dopados) y rojos en los reducidos. El tono más claro que se consigue es un amarillo, pero el color se puede "sintonizar" según el monómero de tiofeno usado.

Los politiofenos, con sustitución alcoxi, son también bastante investigados recientemente. En especial, los basados en el poli(3,4-(etilendioxi)-tiofeno) (PEDOT). Su máxima absorción se produce en el IR. Además, son excepcionalmente estables en el estado dopado (que es en el que más conducen).

- Viológenos. Los compuestos de biperidilio se utilizaban como herbicidas o como indicadores redox; el electrocromismo era una curiosidad entre sus propiedades, pero ha dejado de serlo: ahora son materiales muy empleados en las aplicaciones que nos ocupan. La reducción por un electrón provoca una coloración intensa; la de dos electrones origina una menos intensa pero más estable. Dentro de la cadena del biperidilio, se consigue una coloración u otra según el elemento sustituyente del átomo de nitrógeno que posee.

CENTROS DE INVESTIGACIÓN Y EVENTOS MUNDIALES

El interés despertado en amplios sectores de I+D en Europa y Estados Unidos por este tipo de materiales confirma su grado de aplicabilidad. La tabla 1 es una lista de entidades, empresas

y universidades que en la actualidad llevan a cabo I+D en este campo concreto, y que han realizado también patentes ya comerciales.

Una idea de la actividad que se viene desarrollando con los EC es que a finales del año 2000 había registradas más de 1.800 patentes que implicaban de alguna forma a estos materiales; de ellas, 1.500 son japonesas (información recogida de Science Archive, Berkeley Lab, EE.UU).

En la tabla 2 se reflejan los lugares de celebración de congresos internacionales únicamente dedicados a los materiales EC, sus aplicaciones, y publicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Max Born, Emil Wolf. Principles of Optics. Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. 7th Edition, ISBN: 0521642221. December (1999).

[2] E. Hecht, A. Zajack. Optics, 3rd edition. Addison-Wesley Pub. Co., ISBN: 0201838877. (1997).

[3] E.S. Lee, D.S. DiBartolomeo. "Application issues for large-area electrochromic Windows in commercial buildings". Sol. En. Mat. Sol. Cells., 71,465-491 (2002).

[4] Lampert, C.M. "Smart switchable glazing for solar energy and daylight control", Sol. En. Mat. Sol. Cells., 56, (1998).

[5] C.G. Granqvist. "Charge your glasses with electrochromic glazing". Int. Glass Rev., 2, Cover Story, (2001).

[6] S.KJDeb, Appl. Opt. Suppl. 3, 193 (1969).

[7] D.R. Rosseinsky, R.J. Mortimer. "Electrochromic Systems and their Prospects for Devices", Adv. Mat., 13, 783-793 (2001).

[8] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky. Electrochromism: Fundamentals and Applications, VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29063-X, (1995).

[9] F. Gugliemini, F. Btsegna. "Visual and energy management of electrochromic windows in Mediterranean climate". Build. and Environ. 38, 479-492 (2003).

[10] R. D. Rauh. "Electrochromic Windows: an overview". Electrochim. Acta 44, 3165-3176 (1999).

[11] C.G.Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochemical Materials, Elsevier, Amsterdam, ISBN: 0444899308. (1995)

[12] C. G. Granqvist. "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998", Sol. En. Mat. Sol. Cells., 60,3, 201-262 (2000).

[13] M.A. De Paoli, A.F. Nogueira, D.A. Machado, C. Longo, Adv. Mater. 1998, 10,2101.

[14] B.C. Thompson, P. Schottland, K. Zong, J.R. Reynolds, Chem. Mater. 2000, 12, 1563

[15] N. Sbar, M. Badding, R. Budziak, K. Cortez, L. Laby, L. Michalski, T. Ngo, S. Schulz, K. Urbanik. "Progress toward durable, cost effective electrochromic window glazings". Sol. En. Mat. Sol. Cells., 56,321-341 (1999),

[16] T.J.Richardson, J.L.Slack, R.D.Armitage, R.Kootecki, B.Farangis, M.D.Rubin, "Switchable mirrors based on Mg2 NiH4", Appl.Phys.Lett. 78, 3047 (2001).

[17] A. Bessiére, C. Marcel, M. Morcrette, J-M. Tarascón, B. Viana, N. Baffier. "Flexible electrochromic reflectance device based on tungsten oxide by infrared emissivity control". Jour, Appl. Phys., 91,3. (2002).

[18] D. Mecerreyes, J.A. Pomposo, H. Grande. Patente española P200301884, 2003.

[19] K. C. Ho. The influence of charge capacity ratio on the performance of a complementary electrochromic system. Sol. Energy Matter. Sol. Cells, 56, 193, 1999. OP