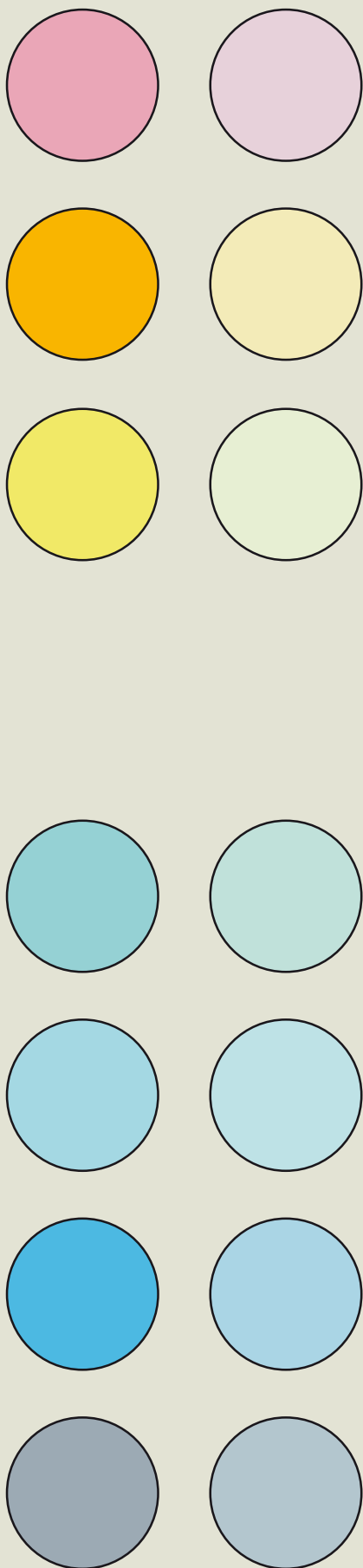




encadrés pages 56 et 57) et ils proposent maintenant des palettes étendues de couleurs (voir la figure 1). De nombreux prototypes d'appareils électrochromes ont été conçus et les idées d'applications des matériaux électrochromes se sont multipliées.

Le principe de fonctionnement des matériaux électrochromes, terme introduit en 1961 dans un contexte un peu différent par John Platt, de l'Université de Chicago, repose sur des réactions chimiques simples d'échange d'électrons (voir la figure 2). Lorsqu'on leur applique une faible tension électrique (en général de l'ordre de un volt), les matériaux électrochromes voient leur couleur changer, s'estomper ou s'intensifier. La circulation des charges électriques déclenche dans ces matériaux une réaction de réduction (gain d'électrons) ou d'oxydation (perte d'électrons). Les propriétés optiques des molécules ayant réagi sont modifiées. Les longueurs d'onde lumineuses qu'elles sont susceptibles d'absorber diffèrent alors. Si ces longueurs d'onde appartiennent au spectre visible, la couleur du matériau change.

Certains dispositifs électrochromes existent déjà dans le commerce. On peut citer des rétroviseurs qui équipent des millions de voitures et qui s'assombrissent automatiquement pour éliminer l'éblouissement. Dans certains avions, des hublots « intelligents » s'obscurcissent à volonté pour réduire la luminosité dans la cabine. Et l'on propose par ailleurs des écrans d'affichage multicolore, des lunettes de protection, des matériaux de camouflage et des tissus que l'on pourrait qualifier de caméléons.

Ces matériaux sont aussi potentiellement intéressants pour les économies d'énergie. La consommation énergétique d'un bâtiment diminuerait grâce à un revêtement de toit électrochrome, sombre en hiver (pour mieux absorber l'énergie solaire) et clair en été, ou grâce à des vitrages électrochromes qui s'opacifieraient pour bloquer la lumière du soleil aux heures les plus chaudes de la journée.

Et toujours en matière d'économies d'énergie, l'un des avantages des dispositifs électrochromes est leur faible consommation électrique. En effet, un courant électrique est nécessaire pour créer la transition d'un état d'oxydation du matériau à un autre, mais le nouvel état se maintient avec peu ou pas d'énergie, par « effet de mémoire ». La couleur reste même quand on coupe le courant.

Le phénomène de changement de couleur de ces matériaux est connu depuis le début du XIX^e siècle. En 1815, le Suédois Jöns Jacob Berzelius rapportait que l'oxyde de tungstène (WO₃) pur, de couleur jaune pâle, devient bleu profond s'il subit une réaction de réduction. Aujourd'hui encore,

l'oxyde de tungstène reste l'un des matériaux électrochromes les plus étudiés.

Au XX^e siècle, de nombreux dispositifs et applications électrochromes ont été développés. Citons quelques exemples. En 1929, un brevet a été déposé pour un appareil qui procède à l'oxydation d'ions iodure (I⁻) pour produire de l'iode moléculaire (I₂). Ce dernier réagit ensuite avec un précurseur de colorant par oxydation chimique pour produire une couleur intense.

En 1942, un système d'impression électrochrome (du « papier à écrire électrolytique ») a été breveté. Le papier est imprégné de particules d'oxyde de tungstène ou d'oxyde de molybdène (MoO₃). Une électrode joue le rôle d'un

stylet, qui réduit l'oxyde de tungstène au contact du papier et laisse une image bleu-gris. En 1953, Thaddeus Kraus de la Société Balzers AG, au Liechtenstein, a proposé d'utiliser la décoloration réversible de l'oxyde de tungstène pour réaliser des écrans d'affichage.

La première entreprise à vouloir exploiter commercialement un produit électrochrome a été la Société Philips ; elle s'y est intéressée au début des années 1960, et le premier brevet a été déposé en 1973. Le prototype d'un dispositif d'affichage

L'ESSENTIEL

- Les matériaux dits électrochromes changent de couleur lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique.
- Leurs molécules subissent des réactions d'oxydoréduction qui modifient les longueurs d'onde lumineuses absorbées par le matériau.
- Les matériaux électrochromes étant très variés, les possibilités d'utilisation sont multiples.
- Des fenêtres d'opacité réglable, des miroirs anti-éblouissement, des textiles aux couleurs changeantes en sont des exemples.

BLEU DE PRUSSE ET CYANOMÉTALLATES

Le bleu de Prusse est un pigment synthétique découvert au début du XVIII^e siècle. Il colore de nombreux produits : peintures (telle l'estampe japonaise *La Grande Vague de Kanagawa* du peintre Hokusai (1760-1849), ci-dessous), laques, encres d'impression, matières plastiques, etc. Le bleu de Prusse est aussi un matériau électrochrome. Cette propriété est liée à sa structure. Sa formule moléculaire brute est $C_{18}Fe_7N_{18}$. Ce pigment est un composé à valence mixte, car les atomes métalliques de fer ont deux états d'oxydation possibles, notés Fe^{III} et Fe^{II} (le chiffre romain indique le degré d'oxydation). Le fer Fe^{II} est entouré de six ligands, des radicaux CN. L'échange d'électrons entre atomes Fe^{III} et Fe^{II} au sein d'une même molécule est responsable de la couleur bleue intense. L'oxydation du pigment produit une couleur vert-jaune tandis que sa réduction le rend transparent. En remplaçant le fer par un autre métal, on obtient d'autres cyanométallates, qui peuvent aussi être électrochromes.



Bibliothèque nationale de France

COMPLEXES MÉTALLIQUES

Les complexes métalliques sont des composés électrochromes possédant un ion métallique associé à des molécules organiques, par exemple une variante de bipyridine (une molécule organique composée de deux cycles carbonés ; sur chaque cycle, un atome de carbone est remplacé par un atome d'azote). Le métal a un état d'oxydation II ; ce peut être le fer, le ruthénium ou l'osmium, et les complexes métalliques résultants sont respectivement de couleur rouge, orange et verte.

Une grande classe de pigments industriels, les phtalocyanines (un exemple vert foncé ci-dessous), a aussi été étudiée pour son potentiel électrochrome. Ces pigments ont une structure qui ressemble à un trèfle à quatre feuilles, chacune constituée de cycles de carbone. Les « feuilles » sont reliées par des composés azotés. Le centre de la molécule est occupé par un métal de transition ; on parle de complexe métallophthalocyanine. Un de ces métaux, le lutécium, forme le complexe bisphthalocyanine de lutécium (lutécium bis), et l'on a découvert que les couches minces de ce matériau sont polyélectrochromes : les couches sont vert vif quand

elles sont déposées, puis elles s'oxydent en passant par une forme jaune-terre de Sienne, puis rouge. Par réduction, l'état vert peut se muer dans un premier temps en bleu, puis en bleu-violet.



POLYMÈRES CONJUGUÉS CONDUCTEURS

On dit de molécules qu'elles sont conjuguées lorsque des liaisons simples alternent avec des liaisons doubles, et que les orbitales – les zones de l'espace où sont présents les électrons – de leurs atomes se recouvrent de sorte que les électrons délocalisés se déplacent librement dans toute la molécule. Ces polymères peuvent être des conducteurs électriques. Certaines de ces molécules contiennent des cycles de carbone où les électrons sont aussi délocalisés. On trouve par exemple des polymères contenant des thiophènes, des pyrroles, des furanes (contenant des cycles de cinq atomes de carbone avec, respectivement, un atome de soufre, d'azote ou d'oxygène remplaçant un atome de carbone) ou des cycles à six carbones avec diverses substitutions.

Beaucoup de ces matériaux sont électrochromes en couches minces. Dans l'état oxydé conducteur, les polymères conjugués ont une charge électrique positive grâce à la présence de dopants (des ions négatifs). La charge électrique est délocalisée le long de la molécule. Une réaction de réduction (processus électrochimique par addition de cations ou élimination d'anions) neutralise le polymère. On obtient la forme isolante, électriquement neutre et non dopée de la molécule.

La largeur de la bande interdite définit les propriétés électrochromes du polymère. Elle correspond à la différence d'énergie entre la plus haute bande d'énergie occupée par des électrons (la bande de valence) et la bande la plus basse non occupée (la bande de conduction). En effet, un électron passe de la couche de valence à la couche de conduction par absorption de l'énergie d'un photon. Pour un polymère non dopé, si la largeur de la bande interdite correspond à une énergie de l'ordre de trois électronvolts (correspondant à une longueur d'onde de 400 nanomètres), le matériau est incolore et transparent, lorsqu'il est disposé en couches minces. Si le matériau est dopé, il apparaît des niveaux autorisés dans la bande interdite et la transition de la couche de valence à ces niveaux intermédiaires correspond à des longueurs d'onde visibles. Le matériau devient coloré. Pour une bande interdite correspondant à 650-730 nanomètres de longueurs d'onde, le matériau est absorbant dans sa forme non dopée. Après dopage, l'absorption est relativement faible dans le domaine visible et importante dans l'infrarouge proche. Selon la largeur de bande interdite des matériaux choisis et leur dopage, les couleurs obtenues sont différentes (ci-dessous un polymère conjugué créé par l'équipe de John Reynolds et qui est vert dans son état réduit).

