

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 métallophtalocyanine. Un de ces métaux, le lutécium, forme le complexe bisphtalocyanine 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.

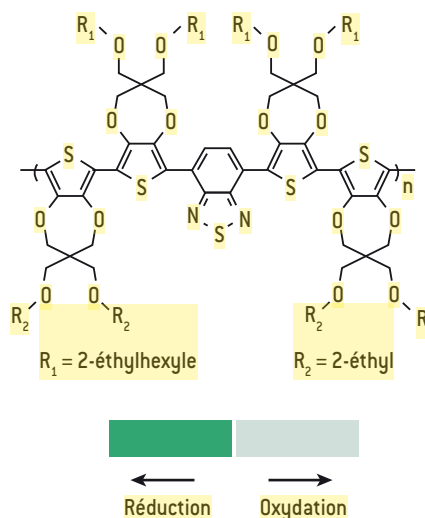


POLYMÈRES CONJUGUÉS CONDUCTEURS

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).



OXYDES MÉTALLIQUES

L'oxyde de tungstène appartient à la famille des oxydes de métaux dits de transition (des métaux situés au centre du tableau périodique des éléments). Quand ces oxydes métalliques sont préparés en couches minces, ils peuvent être électrochimiquement commutés (de façon réversible) entre des états pratiquement incolores et des états très colorés. Dans la plupart des cas, la présence de l'oxyde de métal réduit (après un gain d'électrons) produit un état coloré; cet état résulte d'une absorption optique intense dans la région visible du spectre, due au transfert d'électrons entre atomes métalliques ayant des niveaux d'oxydation différents. Ce mécanisme est le même que celui qui confère aux saphirs leur bleu profond.

Dans le cas de l'oxyde de tungstène (WO_3), l'état d'oxydation maximale est six, ce qui signifie que six électrons ont été enlevés, et est noté W^{VI} . Dans cet état, WO_3 est jaune pâle (voir ci-contre), sa bande d'absorption électronique se situant dans l'ultraviolet. La réduction électrochimique crée des sites W^{V} . En absorbant l'énergie des photons, les électrons peuvent migrer entre deux atomes de tungstène ayant des états d'oxydation différents. L'énergie nécessaire correspond à des longueurs d'onde appartenant au domaine visible, ce qui confère une couleur à l'oxyde de tungstène.

Si la fraction de tungstène W^{V} est faible, les couches de WO_3 sont d'un bleu profond. Si la fraction de tungstène réduit est grande, il se forme une couleur métallique rouge ou dorée irréversible.

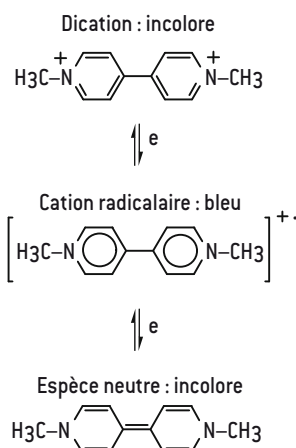


VIOLÉGÈNES

Les violégènes sont des sels d'un composé nommé 4,4'-bipyridine, formé de deux cycles d'atomes de carbone où, dans chaque cycle, l'un d'eux est remplacé par un atome d'azote, situé en quatrième position (en comptant à partir de la liaison entre les cycles). Ils sont faciles à synthétiser et leur manipulation est relativement aisée. Cela a permis de bien étudier leurs propriétés électrochromes. Le dérivé le plus simple est le méthylviolégène, et sa formule est $\text{N,N}'$ -diméthyl-4,4'-bipyridinium (les groupes méthyles CH_3 sont fixés sur les atomes d'azote, voir ci-dessous). Il a trois états d'oxydoréduction : celui où les deux atomes d'azote sont chargés positivement (dication), celui où un électron est ajouté, celui où deux électrons sont ajoutés. Le dication est incolore. Sa réduction forme un cation radicalaire, la molécule n'ayant plus qu'une seule charge positive et un électron non lié – ou radical. En principe, une molécule possédant un radical est très réactive. Or dans ce composé organique, le radical est délocalisé sur toute la molécule et les atomes d'azote portent en commun une partie de la charge. Ces phénomènes stabilisent la molécule.

Les cations radicalaires des violégènes ont des couleurs très vives; ils absorbent fortement la lumière pour une longueur d'onde donnée en raison du transfert de charge entre les atomes d'azote. Par un choix judicieux des substituants azotés dans les violégènes, afin d'obtenir les bons niveaux d'énergie des orbitales moléculaires, on peut en principe choisir la couleur du cation radicalaire. Par exemple, les groupes alkyles – méthyle (CH_3), éthyle (C_2H_5), propyle (C_3H_7), etc. – donnent une couleur bleu-violet, mais l'utilisation d'un groupe cyanophényle (un carbone lié à un azote par une liaison triple, et lié à un anneau carboné) donne un vert intense.

En revanche, une seconde réduction des violégènes donne une molécule de charge neutre. La couleur a une intensité faible, parce qu'il n'y aura pas de transfert de charge ou de transition interne d'énergie accessible pour des électrons correspondant à des longueurs d'onde visibles.



utilisait un violégène, l'heptyl-violégène, un composé organique aqueux et électrochrome.

Mais personne n'avait prêté attention à ces projets.

Vers des dispositifs modernes

La plupart des spécialistes du domaine attribuent à Satyen Deb, alors à l'*American Cyanamid Company* de Stamford, dans le Connecticut, les premières propositions concrètes de dispositif électrochrome. En 1969, en appliquant un champ électrique de 1000 volts par centimètre, S. Deb a modifié la couleur d'une couche mince d'oxyde de tungstène déposée, sous vide, sur du quartz.

Quatre ans plus tard, S. Deb concevait un dispositif électrochrome dont la couche d'oxyde de tungstène était plongée dans un électrolyte contenant des ions. Il esquissait ainsi le principe de fabrication des dispositifs électrochromes modernes.

Dans les années 1970, l'intérêt pour les systèmes électrochromes ne s'est plus limité à ceux constitués d'oxyde de tungstène. À partir de 1978, à la suite d'un rapport de l'Américain Vernon Neff sur la préparation en couches minces du bleu de Prusse – un pigment artificiel – et sur ses changements de couleur par commutation électrochimique, ce pigment et la classe des cyanométallates à laquelle il appartient ont été activement étudiés.

Depuis la fin des années 1970, les matériaux organiques électrochromes ont attiré l'attention des chercheurs. Il s'agissait en particulier des polymères conducteurs conjugués, longues chaînes carbonées qui alternent des liaisons simples et des liaisons doubles. En 1979, l'équipe de Bryan Street travaillant à IBM, à San José, a ainsi découvert les propriétés électrochromes du polypyrrole synthétisé en couches minces. À partir des années 1980, John Reynolds, qui est aujourd'hui à l'Institut de technologie de Géorgie, et ses collègues ont étudié de façon systématique la structure et les propriétés de polymères conjugués contenant des cycles de thiophène ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$). Ils ont créé un ensemble de molécules solubles offrant une gamme étendue de couleurs possibles. Ces travaux ont ouvert la voie à la conception d'afficheurs électroniques organiques de faible coût et d'autres applications, par exemple dans le domaine des fenêtres teintées.