

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.



utilisait un viologène, l'heptyl-viologène, 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.

VIOLÉGÈNES

Les viologènes 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 méthylviologène, 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 viologènes 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 viologènes, 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 viologènes 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.

