

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.

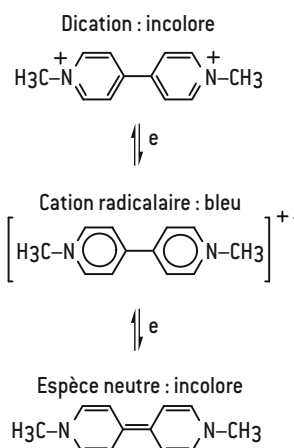


VIOLÉGÈNES

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'-bipyridylium (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.

Ainsi, depuis une trentaine d'années, la gamme des matériaux électrochromes s'est considérablement élargie. Les industriels peuvent aujourd'hui sélectionner les composés les plus adaptés pour leurs dispositifs en fonction de l'utilisation envisagée et de différents critères : le choix de couleurs, le type de support (vitre, écran d'affichage, textile), etc.

Comment les dispositifs électrochromes sont-ils mis en œuvre ? Leurs composants sont des couches successives qu'il faut assembler de façon à obtenir des cellules électrochimiques réversibles et réutilisables. Un tel dispositif, dans sa version la plus simple, se compose de deux électrodes séparées par un électrolyte sous forme de liquide, de gel ou de solide contenant des ions mobiles ; la substance électrochrome est mise en solution dans l'électrolyte ou placée sous forme de film solide entre l'une des électrodes et l'électrolyte (voir la figure 2). Le changement de couleur se produit en inversant la polarité et en modulant la tension appliquée aux électrodes. Suivant le sens du courant, le film électrochrome s'enrichit ou s'appauvrit en électrons, et les réactions d'oxydoréduction qui s'ensuivent

modifient ses propriétés optiques (sur l'une des deux électrodes, des réactions d'oxydation ont lieu, tandis que l'autre subit des réactions de réduction).

Absorber et transmettre ou réfléchir la lumière

Les dispositifs électrochromes se répartissent en deux familles. Les uns fonctionnent en transmettant la lumière, les autres en la réfléchissant.

Dans le premier mode, la lumière traverse le dispositif (par exemple des lunettes ou des fenêtres intelligentes), dont les deux électrodes sont transparentes. Sur l'électrode dite primaire, une partie de la lumière est absorbée par le matériau électrochrome, ce qui modifie la couleur ou atténue l'intensité lumineuse. La réaction d'oxydoréduction sur l'autre électrode (secondaire) est choisie de façon à ce qu'il n'y ait pas de changement perceptible de couleur. Une autre possibilité est d'utiliser un matériau électrochrome dont le changement de couleur va s'ajouter à celui de l'électrode électrochrome primaire, renforçant ainsi la coloration. Par exemple, une couche mince de bleu de Prusse (qui passe de l'incolore au bleu par oxydation) peut être complétée, à l'autre électrode, par une couche d'oxyde de tungstène (qui change de l'incolore au bleu par réduction).

Dans les dispositifs fonctionnant par réflexion, tels les écrans d'affichage et les miroirs anti-éblouissement, on place un métal poli (ou un revêtement réfléchissant) derrière ou à la place de la seconde électrode. Comme dans les dispositifs à transmission, une partie de la lumière est absorbée, soit pour en réduire l'intensité, soit pour supprimer certaines longueurs d'onde et ainsi obtenir la couleur désirée.

Dans les deux types de dispositifs, à transmission ou à réflexion, les électrodes doivent être transparentes et, bien entendu, conductrices. Le matériau utilisé est souvent un oxyde conducteur transparent tel que l'oxyde d'indium, dopé avec de l'étain, du fluor ou de l'antimoine. Les couches correspondant aux électrodes sont déposées sur du verre ou sur du PET (polytéréphtalate d'éthylène), un polymère flexible.

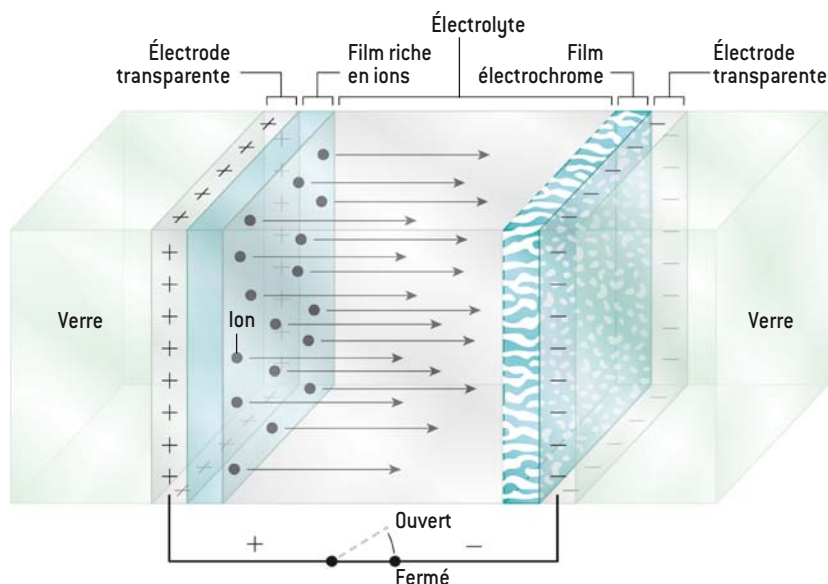
Enfin, la couche d'électrolyte séparant les deux électrodes doit permettre la circulation d'ions, mais pas celle d'électrons.

L'AUTEUR



Roger MORTIMER est professeur de physico-chimie à l'Université de Loughborough, au Royaume-Uni. Il est spécialiste de nouveaux matériaux pour électrodes, présentant en particulier des propriétés électrochromes.

Article publié avec l'aimable autorisation de la revue *American Scientist*.



2. UN DISPOSITIF ÉLECTROCHROME est constitué d'une superposition de couches. Dans le cas présent, le dispositif fonctionne en mode absorbant avec transmission de la lumière et utilise un matériau électrochrome solide. Deux couches de verre sont recouvertes de conducteurs transparents qui constituent les électrodes. Le film électrochrome est déposé sur une électrode et un substrat riche en ions est accolé à l'autre électrode. Un électrolyte, matériau permettant la circulation des ions, sépare les électrodes. Quand une tension est appliquée, le matériau électrochrome subit une réaction d'oxydation ou de réduction selon le sens du courant. Le transfert d'ions (points noirs) assure l'équilibre des charges électriques.