



HAL
open science

Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II

Lionel Robertson

► **To cite this version:**

Lionel Robertson. Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : 2010BOR14132 . tel-00575484

HAL Id: tel-00575484

<https://theses.hal.science/tel-00575484>

Submitted on 10 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4132

THESE
PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITE BORDEAUX 1
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
Par **Lionel ROBERTSON**
Ingénieur ENSCBP
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
SPECIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II

Soutenue le 09 Décembre 2010

Jury

Mr. Regino Sàez Puche	Rapporteur
Mr. Didier Gourier	Rapporteur
Mme. Corine Mathonière	Examineur
Mr. Jaouad Salmi	Examineur
Mr. Philippe Brevet	Examineur
Mr. Claude Delmas	Examineur
Mr. Manuel Gaudon	Co-directeur de thèse
Mr. Alain Demourgues	Co-directeur de thèse

Souvent une fausse joie vaut mieux qu'une tristesse dont la cause est vraie.

René Descartes

À Rémy, mon frère

Remerciements

Cette étude a été menée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens à remercier Monsieur **Claude Delmas**, directeur de l'institut pour m'y avoir accueilli afin de réaliser les travaux de ma thèse dans des conditions plus qu'excellentes par la qualité des installations et appareillages ainsi que par le professionnalisme des membres des groupes de recherche.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Didier Gourrier** professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris et Monsieur **Regino Sàez Puche** professeur à l'université de Madrid d'avoir accepté de rapporter ce mémoire. Je les remercie pour le temps et l'énergie consacrés à cette tâche longue et rigoureuse. Je remercie également Madame **Corine Mathonière**, Messieurs **Jaouad Salmi** et **Philippe Brevet** pour avoir fait partie de mon jury et Monsieur **Claude Delmas** pour l'avoir présidé.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs **Alain Demourgues** et **Manuel Gaudon**, mes deux directeurs pendant ces trois années de profonde émulation scientifique. **Alain Demourgues** a incarné la recherche exaltée. C'est un vrai passionné pur jus à l'imagination débordante et doté de surcroît de profondes connaissances en chimie du solide. Sa culture dans le domaine est vraiment impressionnante. Je resterai marqué à vie par sa joie de vivre, sa détermination à aller toujours plus loin ainsi que par son souci permanent du détail. **Manuel Gaudon**, mon deuxième directeur, a incarné le volet tranquille de la recherche. Mais il ne faut pas s'y fier, le calme apparent masque l'esprit le plus vif et sans doute la personne la plus intelligente que j'ai rencontrée à ce jour. Je ne compte plus les fois où il a su trouvé des solutions à la fois simples et élégantes, en un temps record à des problèmes m'ayant bloqué des journées entières. Je resterai très influencé par son pragmatisme et sa vision de la chimie du solide que je propagerai

à mon tour. Grâce à eux cette aventure n'a pas été que scientifique mais aussi humaine, je crois même en avoir appris autant sinon plus sur moi que sur la Chimie et pour cela, je leur en suis extrêmement reconnaissant. Par ailleurs, je ne suis pas un étudiant facile à encadrer, je ne peux que les remercier à nouveau pour la patience dont ils ont fait preuve pour me guider sur le bon chemin chaque ou je m'obstinais à me perdre dans des chemins étranges. Merci, grâce à vous j'ai progressé !

Cette thèse financée par la Région Aquitaine et par la DGCIS que je remercie également, est une composante du projet ARTIQ dont je remercie tous les collaborateurs. Je voudrais remercier en particulier Messieurs **Philippe Brevet** et **Pierre Escourou** de Turboméca, Monsieur **Jaouad Salmi** et Mademoiselle **Magali Albinac** de Marion Technologies, Mademoiselle **Céline Leuridan** de Mapaéro, Madame **Christine Lempereur** de l'Onéra et Monsieur **Bernard Moine** du LPCML. Grâce à eux, les réunions étaient toujours des moments intéressants où la science était mêlée à une certaine détente, détente fort agréable pour aborder les aspects complexes du projet.

Cette thèse doit beaucoup à l'excellent travail de deux stagiaires à savoir **Laurent Marly** et **Lolita Righetti**. Je les remercie chaleureusement pour leur dévouement, leur motivation et l'intérêt qu'ils ont montré à l'accomplissement de leurs travaux.

Je tiens à remercier mes collègues du groupe Fluor, à savoir **Jérôme Majimel**, **Etienne Durand**, **Alain Tressaud**, **Nicolas Penin**, **Émilie Lataste**, **Romain Clarenc**, **Iona Moog** et **Jonathan Abel** pour la bonne ambiance tant en salle de manip qu'à table le midi. Je tiens à adresser des remerciements tout particuliers à Monsieur **Nicolas Penin** qui a été d'une très grande aide dans cette thèse. Sans ses contacts et son professionnalisme, toute la partie sur la diffraction

de neutrons en température n'aurait sans doute jamais existé. Je ne trouve pas les mots pour lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Je voudrais remercier mes amis pour leur soutien inconditionnel pendant ces trois années. Tout d'abord je voudrais remercier ceux que j'ai eu la chance de rencontrer au labo. Merci à Cédric Feral-Martin, Céline Leroy, Yann Roig, Isabelle Trenque, Laetitia Etienne, et Lionel Teulegay. Aussi incroyable que cela puisse paraître, il y a une vie après le labo j'ai pu rencontrer des personnes exceptionnelles, qui m'ont également soutenu autant qu'il le pouvait dans les moments difficiles. Merci à Céline Etrillard, Ivan Méallares, Estelle Narran, Anne-Lise Chevalier, Ingrid Joachim, Lionel Guioubly, et Joan Deglas.

Cela ne transparait pas dans l'écriture du manuscrit ni la réalisation des travaux menés, mais je dois beaucoup à la danse et surtout à la salsa. Rien de tel pour ce vider le cerveau après une éprouvante journée de manip ! Je tiens donc à remercier Jenny Eroles, Carole Couture, Xavier Laporte, Anaïs Bataille, Sarah Gourdel, Marion Denéchère, Natalia Monfort, Karine Canouel, Véronique Cardinal, Solène Bouffard, Géraldine Dubourg, Brigitte Couptry, le Spot Salsa, le Chuchumbé pour tous les bons moments passés sur les pistes, en couple ou en rueda !!! Je remercie tous mes élèves salseros de l'ENSCPB et de l'ENSEIRB et toutes les partenaires avec qui j'ai dansé. Je remercie également mes profs, Cazi, Boki et Amour « Crazylegs » pour m'avoir initié et formé à cette fantastique danse populaire et festive !

Enfin, je ne saurai terminer cette page de remerciement sans une mention particulière à mes parents, mon frère et ma tante. Les mots me manquent, je me contenterai de vous dire simplement merci pour tout.

Tables des matières

Introduction générale	1
I. La couleur et le thermochromisme	
I.1 La couleur	7
I.1.1 Mécanismes à l'origine de la couleur chimique	8
I.2 Les pigments thermochromes.....	17
I.2.1 Les pigments	17
I.2.2 Le thermochromisme	17
I.3 Peintures et pigments thermochromes de l'application visée	21
I.3.1 Les peintures thermochromes actuelles.....	21
I.3.2 Cahier des charges des nouveaux pigments thermochromes	22
I.4 Choix d'un chromophore « efficace ».....	24
I.5 Bibliographie du Chapitre I.....	26
II. Corrélation entre thermochromisme et dégradation chimique en température	
II.1 Introduction.....	31
II.2 Propriété thermochrome de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$	32
II.2.1 Introduction.....	32
II.2.2 Synthèse et analyse par DRX.....	33
II.2.3 Propriétés optiques	36
II.2.4 Propriétés thermochromes.....	39
II.2.5 Conclusion	42
II.3 Propriétés thermochrome de calcite de formule $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{CO}_3$	43
II.3.1 Introduction.....	43
II.3.2 Synthèse.....	44
II.3.3 Etude par diffraction des rayons X.....	44
II.3.4 Propriétés optiques	46
II.3.5 Propriétés thermochromes.....	47
II.3.6 Conclusion	53
II.4 Propriétés thermochromes d'apatite de formule $\text{Ca}_{10-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	54
II.4.1 Introduction.....	54
II.4.2 Synthèse.....	56
II.4.3 Etude par diffraction des rayons X.....	56
II.4.4 Analyse chimique par ICP	59
II.4.5 Propriétés optiques	60
II.4.6 Propriétés thermochromes.....	62
II.4.7 Conclusion	65

II.5	Thermochromisme d'hopéite de formule $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$	66
II.5.1	Introduction.....	66
II.5.2	Synthèse.....	70
II.5.3	Analyse structurale par DRX sur poudre du composé 4HP-19%	71
II.5.4	Analyse colorimétrique de l'hopéite 4HP-19%	73
II.5.5	Comportement en température de l'hopéite 4HP-9%	75
II.5.6	Effet du taux de cobalt sur les propriétés thermochromes des hopéites.....	81
II.5.7	Conclusion	87
II.6	Conclusion.....	88
II.7	Bibliographie du chapitre II	90
III. Propriétés optiques, thermochromes et piézo-chromes de molybdates de		
formule $Co_{1-x}(Mg,Ni,Zn)_xMoO_4$		
III.1	Introduction.....	99
III.2	Les molybdates d'éléments divalents de formule générale $AMoO_4$	100
III.3	Choix du pigment de l'étude	103
III.4	Etude de $CoMoO_4$	104
III.4.1	Synthèse.....	104
III.4.2	Etude structurale des deux formes α et β à température ambiante.....	105
III.4.3	Origine de la couleur.....	118
III.4.4	Etude des transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$	123
III.5	Nouveaux composés thermosensibles : étude des composés $Co_{1-x}(Mg,Ni,Zn)_xMoO_4$	138
III.5.1	Etude du système $Co_{1-x}Mg_xMoO_4$	139
III.5.2	Etude du système $Co_{1-x}Ni_xMoO_4$	148
III.5.3	Etude du système $Co_{1-x}Zn_xMoO_4$	152
III.6	Le piézo-chromisme des molybdates d'éléments divalents.....	167
III.6.1	Protocole expérimental.....	167
III.6.2	Application d'une pression isostatique.....	170
III.6.3	Application d'une pression uniaxiale.....	174
III.6.4	Conclusion	178
III.7	Conclusion.....	179
III.8	Bibliographie du chapitre III.....	181
Conclusion générale		187
Annexes		
I	Annexe 1 : Analyses structurales	191
I.1	Principe de la diffraction des rayons X et de Neutrons	191
I.2	Méthodes.....	191
I.2.1	Affinement de profil par la méthode Le Bail.....	191
I.2.2	Affinement structurale par la méthode Rietveld.....	192
I.3	Conditions expérimentales	194
I.3.1	Diffraction des rayons X.....	194
I.3.2	Diffraction des rayons X en température.....	194
I.3.3	Diffraction des Neutrons en température.....	194
II	Annexe 2 : Analyses par microscopie électronique	195
II.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	195
II.2	Microscopie électronique en transmission haute résolution (TEM-HR)	196

III	Annexe 3 : Analyses colorimétriques	198
III.1	Le système CIE lab	198
III.2	Analyse des poudres par réflexion diffuse	199
III.2.1	Colorimètre à visée	199
III.2.2	Réflexion diffuse à température ambiante	199
III.2.3	Réflexion diffuse à basse température	199
III.2.4	Réflexion diffuse à haute température	201
IV	Annexe 4 : Autres analyses	202
IV.1	Analyses Dilatométriques	202
IV.2	Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	202
IV.3	Mesures magnétiques par SQUID	204
IV.4	Analyses Thermogravimétrique	205
IV.5	Analyse chimique par ICP-OES	205

Introduction générale

La mise au point et l'optimisation du fonctionnement d'une turbine d'hélicoptère suppose d'en connaître parfaitement la température, en tous points. Cette connaissance permet en effet de retravailler le design de l'appareil et de mieux choisir les matériaux le constituant. Ces optimisations concourent à une diminution de la masse du dispositif, permettent d'augmenter la température de fonctionnement, ce qui se traduit par un gain de puissance et une diminution de la consommation de carburant.

Il s'avère que l'accès à cette information cruciale est difficile dans la mesure où la géométrie d'une turbine est complexe et comprend de plus des éléments en mouvement. Ainsi, l'insertion de thermocouples en de multiples points, ne peut constituer une solution satisfaisante. D'une part, le thermocouple est par essence un élément invasif qui peut perturber le fonctionnement de la turbine, d'autre part, cette technologie filaire est incompatible avec la présence de pièces mobiles. Autre désavantage de cette solution, il est impossible d'avoir la température en tous points, conduisant ainsi à une discrétisation des données et donc une irrémédiable perte d'information.

Des simulations informatiques ont également été envisagées, mais là encore, la complexité géométrique de la turbine est un frein. D'autre part, effectuer ces simulations demande des algorithmes de calcul capables de prendre en compte simultanément, la dynamique des fluides compressibles ainsi que des paramètres thermodynamiques et cinétiques, relatifs à la combustion du carburant. Il s'agit de simulations extrêmement délicates à mener et cette solution n'a pas été retenue.

Il a donc fallu proposer une solution facilement industrialisable, permettant d'avoir accès à toute l'information nécessaire, c'est à dire permettant de connaître la température dans toute la turbine sans en perturber le fonctionnement. Pour cela des peintures thermochromes basées sur des pigments dispersés dans des solvants ont été utilisées. Ces peintures permettent, par un

changement franc de couleur, sur une plage de températures bien définie, de remonter à l'information voulue. Pour l'utiliser, un opérateur peint l'intérieur d'une turbine démontée avec la peinture thermosensible. Après séchage de la peinture, la turbine est remontée et mise en fonctionnement, après quoi elle est à nouveau démontée pour le dépouillement des résultats. Un opérateur met en évidence à l'œil nu des courbes de niveau isocolorimétriques et à l'aide d'un abaque, des plages de températures correspondant à une même couleur sont ainsi déterminées.

Malgré son efficacité cette solution présente des défauts. En effet, les virages colorimétriques présentent un étalement qui ne permet pas de mesurer une température avec toute la précision nécessaire. Le nombre de virages colorimétriques est restreint et c'est donc la gamme de températures mesurées qui est réduite. Les peintures actuelles utilisent des composés thermosensibles toxiques et les peintures sont généralement formulées avec des produits organiques toxiques et dangereux pour l'environnement. Pour finir, le fait qu'un opérateur dépouille les pièces à l'œil nu constitue une autre source d'erreur et fait intervenir des critères subjectifs dans la collection des données.

Pour toutes ces raisons, le projet Artiq (**A**nalyse et **R**estitution de **T**empératures par **I**magerie **Q**uantitative) a été mis en place dans le but de proposer de nouvelles peintures thermosensibles exemptes de tous les défauts présentés plus haut. Dans le détail, ces nouvelles peintures doivent présenter un nombre de virages colorimétriques plus important et ces modifications de la couleur doivent être suffisamment franches pour être détectées à l'œil nu. Les pigments thermosensibles doivent être non toxiques et les peintures doivent être exemptes de tout composé organique volatil. Un autre volet du projet Artiq est le dépouillement automatique des données à l'aide d'un scanner en 3D pour pallier à la subjectivité du dépouillement par un opérateur.

L'élaboration de nouvelles peintures thermosensibles requiert des compétences variées. Le projet regroupe donc plusieurs entités dont notre équipe à l'ICMCB qui est chargé d'identifier, de synthétiser et de caractériser de nouveaux pigments thermosensibles répondant à un cahier des charges strict que nous détaillerons plus loin. L'entreprise Marion Technologie, spécialiste de la synthèse de poudre à l'échelle industrielle est chargée de la production des pigments thermosensibles mis au point à l'ICMCB. Ces pigments sont ensuite remis à l'entreprise Mapaéro, dont le rôle est de formuler une peinture thermosensible en phase aqueuse sans produits organiques. La mise au point du scanner 3D est à la charge de l'Onéra. Les tests de finalisation de l'étude des caractéristiques des peintures sur prototypes est à la charge de Turboméca.

Le premier chapitre présente l'origine de la couleur dans les solides inorganiques cristallisés et cela permettra par la suite d'expliquer le phénomène du thermochromisme réversible ou non, autour de mécanisme comme la dégradation thermique ou des transitions de phase du premier ordre. L'ensemble des pigments thermosensibles utilisés dans les peintures thermochromes actuelles sera ensuite détaillé et nous présenterons le cahier des charges imposé pour l'application visée. Enfin dans un dernier temps, nous présenterons les propriétés de l'élément chromophore à l'origine de la couleur dans la majeure partie des composés de ce projet, à savoir le cobalt.

Le deuxième chapitre est dédié à l'étude des propriétés thermochromes induites par des dégradations chimiques sous l'effet de la température. Plus précisément, les mécanismes de déshydratation de l'hydroxyde de cobalt, d'hydroxyapatite et d'hopéite ainsi que la décarbonation de calcite, associés à des évolutions du degré d'oxydation ou de la coordination du cobalt, seront exploités après dopage des trois dernières matrices par du cobalt, en vue de l'obtention de pigments thermosensibles efficaces.

Le dernier chapitre sera consacré à l'étude des transitions de phase du premier ordre, associées à un fort contraste optique, dans les molybdates de composition $\text{Co}_{1-x}(\text{Mg},\text{Ni},\text{Zn})_x\text{MoO}_4$. Ces composés présentent deux polymorphes, le premier est stable à basse température (variété verte α) et le second à haute température (variété violette β). L'étude comporte trois volets : tout d'abord le composé CoMoO_4 sera caractérisé du point de vue de ses propriétés optiques, ainsi que les deux températures des transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$. Par la suite un accent particulier sera mis sur l'étude du mécanisme de transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ grâce à des expériences de diffraction neutronique en température. Le deuxième volet concerne l'étude des composés de formules $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$, $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$, et $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ afin de comprendre l'influence des cations Mg^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} sur les températures de transition. Il sera également proposé, l'étude d'un nouveau pigment bleu original, de formule $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ ($x \geq 0.71$), issu de nos travaux. Le dernier volet de ce chapitre est consacré à une propriété originale mais liée au thermochromisme précédemment étudié, il s'agit du piézo-chromisme. Les effets de composition, du mode d'application de la pression mais aussi de la taille de cristallite sur les propriétés piézo-chromes seront pleinement investigués.

Chapitre I

La couleur et le thermochromisme

I.1	La couleur.....	7
I.1.1	Mécanismes à l'origine de la couleur chimique.....	8
I.1.1.1	Les règles de sélection.....	8
I.1.1.2	Les centres colorés.....	9
I.1.1.3	Le transfert de charge.....	10
I.1.1.4	La théorie du champ des ligands.....	14
I.2	Les pigments thermochromes.....	17
I.2.1	Les pigments.....	17
I.2.2	Le thermochromisme.....	17
I.3	Peintures et pigments thermochromes de l'application visée.....	21
I.3.1	Les peintures thermochromes actuelles.....	21
I.3.2	Cahier des charges des nouveaux pigments thermochromes.....	22
I.4	Choix d'un chromophore « efficace ».....	24
I.5	Bibliographie du Chapitre I.....	26

I.1 La couleur

Avant de comprendre les mécanismes à l'origine du thermochromisme dans les composés inorganiques, il convient avant toute chose de s'intéresser à l'origine de la couleur dans les matériaux. Dans la nature, la couleur a deux origines : une « physique » et une « chimique ». Les couleurs physiques sont tributaires de la structuration, de la mise en forme, de la taille et la morphologie des matériaux. La composition chimique a un impact tout à fait mineur sur la coloration d'origine physique. Les phénomènes en jeu sont par exemple la diffusion Rayleigh responsable de la couleur du ciel, de celle de la fumée de cigarette et de la calcédoine bleue [1]. La structure des matériaux peut aussi donner naissance à des interférences lumineuses qui expliquent les irisations de la nacre et de la labradorite comme le montre la figure 1 [2]. Dans ces deux cas, ce sont des empilements successifs de plans parallèles d'indice différents qui sont responsables des interférences lumineuses, induisant donc une coloration. On peut aussi faire émerger une couleur, en contrôlant la taille et la morphologie de nano objets métalliques en suspension dans un liquide, avec pour exemple les nano-particules d'or [3]. La couleur est cette fois ci expliquée par des phénomènes d'absorption plasmonique dans le visible [3].

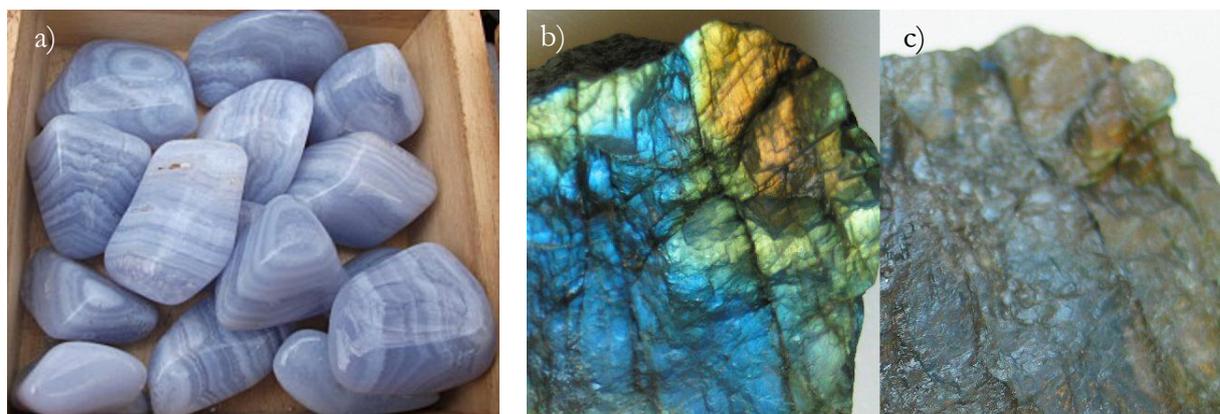


Figure 1 : Calcédoine bleue (a), couleur interférentielle (b) et couleur réelle de la labradorite (c)

Par opposition à la couleur d'origine physique, la couleur chimique est directement tributaire de la composition chimique des matériaux et elle nécessite la présence d'un ion chromophore dans la structure. Ce chromophore peut être inhérent à la structure comme dans le cas de l'hématite Fe_2O_3 où le fer trivalent est le chromophore responsable de la teinte ocre de ce semi-conducteur. Le chromophore peut être présent à l'état de trace comme le chrome trivalent dans le rubis. On parle alors respectivement de couleur idiochromatique ou allochromatique. Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes exclusivement orientés vers des couleurs d'origine chimique.

I.1.1 Mécanismes à l'origine de la couleur chimique

La couleur chimique est due à une interaction entre la matière et une onde électromagnétique (lumière source) qui se traduit par des transitions électroniques avec absorption d'un photon. Ces transitions électroniques peuvent être de nature intraatomique, soit entre deux niveaux d'un même élément chimique ou, de nature interatomique, il s'agit alors d'un transfert d'électrons entre deux éléments voisins du matériau. Les transferts interatomiques regroupent l'intervalence et le transfert de charge. On peut également citer le cas des centres colorés où des électrons piégés, facilement excitables, peuvent être à l'origine d'une absorption de photons d'énergie dans le domaine visible. Il ne sera pas fait mention dans ce chapitre des évolutions de couleurs dues aux effets de taille à l'échelle nanométrique (effet plasmon et quantum dots).

I.1.1.1 Les règles de sélection

Les transitions électroniques sous irradiation sont tributaires de règles de sélection qui permettent de prévoir si elles sont observables ou interdites. Ce paragraphe rappelle ces règles de sélection qui traduisent la probabilité d'une transition électronique sous irradiation.

On peut déterminer les règles de sélection d'une approximation du moment d'interaction dipolaire μ (règle d'or de Fermi). La probabilité de transition P qui doit être non nulle, est proportionnelle à $|\langle \psi_i | \mu | \psi_f \rangle|^2$, avec ψ_i et ψ_f correspondant aux fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final du système étudié. La résolution des cas de nullité du moment dipolaire de transition implique qu'une transition entre état de même parité est interdite. Il ne peut pas y avoir de transition entre le même type d'orbitale. Ainsi les transitions d-d et f-f sont interdites, les transitions s-p, p-d ou d-f sont permises. La traduction de cette règle à l'aide des nombres quantiques donne $\Delta l = \pm 1$ et prend également le nom de règle de Laporte. La deuxième règle, dite règle du spin, impose une transition entre fonction d'onde de spin identique, soit $\Delta S = 0$.

Il existe un écart aux règles de sélection qui explique que l'on puisse tout de même observer des transitions d-d et f-f d'intensités 10 à 100 fois inférieures aux transitions autorisées par la règle de Laporte. Par exemple, des phénomènes de couplage spin-orbite permettent un mélange de termes de multiplicité de spin différents, ce qui a pour effet d'amender la règle du spin. On peut citer également, l'absence (symétrie T_d par exemple) ou la disparition temporaire du centre de symétrie du polyèdre de ligands autour du chromophore sous l'effet de mouvements de vibration. Cela va se traduire par un moment dipolaire et une probabilité de transition d-d non nuls.

Nous pouvons étudier la couleur chimique dans les solides inorganiques en la considérant comme ayant essentiellement quatre origines : les centres colorés, le transfert de charge, l'intervalence et les transferts électroniques intraatomiques.

I.1.1.2 Les centres colorés

Pour des raisons thermodynamiques, il existe nécessairement des défauts au sein des cristaux [4]. La présence d'impuretés contribue également à la présence de défauts cristallographiques [4]. Si des sources de rayonnements ionisants se trouvent à proximité d'un cristal pendant sa croissance, des électrons peuvent être délocalisés et se retrouver piégés dans des lacunes anioniques. Ces électrons piégés dans un puits de potentiel électrostatique ont alors des niveaux d'énergie accessibles par absorption de photons dans la gamme visible. Ainsi, la présence de tels électrons piégés se traduit au niveau macroscopique par une coloration du matériau. C'est ce mécanisme qui explique la couleur des quartz fumés et morions, de l'améthyste ainsi que les teintes violette et rose de la fluorine [1,5]. La figure 2 présente un quartz fumé et une fluorine rose du Mont Blanc.



Figure 2 : Fluorine rose et quartz fumé, Mont Blanc

Au premier abord, ce mécanisme semble particulièrement séduisant en vue de l'obtention de pigments thermosensibles, dans la mesure où la littérature disponible indique que les colorations par les centres colorés disparaissent progressivement à la faveur d'une augmentation de la température [6-8]. Cependant, il existe assez peu de minéraux colorés par ce mécanisme et induire une telle coloration demande des sources radioactives puissantes. De plus, les colorations induites sont peu intenses. En effet les bases de données minéralogiques indiquent qu'il est impossible de distinguer à l'œil nu des poudres pulvérulentes de composés colorés après irradiation et rendues incolore après chauffage. Par exemple, dans le cas du quartz, un

monocristal macroscopique incolore (cristal de roche), fortement fumé (quartz morion) ou violet (améthyste) donneront tous les trois, réduits à l'état de poudre, une coloration blanche [9]. Ce mécanisme ne sera pas exploité dans cette étude.

I.1.1.3 Le transfert de charge

I.1.1.3.1 Le transfert de charge anion-cation

Le transfert de charge anion-cation est le mécanisme qui permet d'expliquer la couleur des cristaux ioniques semi-conducteurs. Dans un solide ionique, la périodicité du réseau d'anions et de cations, conduit à l'émergence d'un potentiel périodique, qui se traduit par l'organisation de niveaux plus ou moins discrets et des bandes d'énergie associées à des orbitales moléculaires. Ces bandes d'énergie sont appelées bande de valence (BV) et bande de conduction (BC) et sont séparées par une bande d'énergie interdite ou gap. Le transfert de charge est associé au déplacement des électrons de la BV vers la BC, sous l'effet d'une excitation de nature électromagnétique. Suivant la largeur du gap, les énergies nécessaires à la transition électronique sont dans l'UV (matériaux blancs), le visible (matériaux colorés) ou l'infrarouge (matériaux noirs). La gamme de couleur de ce type de composés va du blanc au noir en passant par le jaune, l'orange, le rouge et l'ocre, comme montré à la figure 3. Cette transition peut être directe sans changement du vecteur d'onde et associée à une coloration intense ou indirecte avec une perte d'énergie liée aux phonons ou au mode de vibration de réseau.

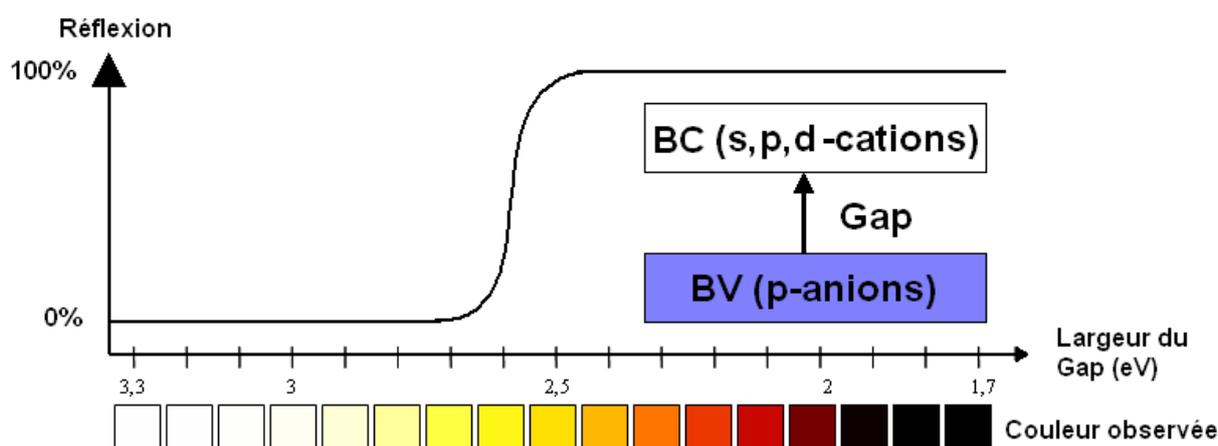


Figure 3 : Bande de transfert de charge et couleur observée

Dans les semi-conducteurs de type oxyde, la bande de valence est principalement constituée des orbitales p de l'oxygène et la bande de conduction est principalement constituée des orbitales s, p ou d des cations. Le transfert de charge est en quelque sorte un équilibre redox sous irradiation, que l'on peut schématiser comme une réduction temporaire des cations et une oxydation temporaire des anions. L'hématite Fe_2O_3 (ocre), la crocoïte PbCrO_4 (rouge), et la wulfénite PbMoO_4 (jaune), doivent leur couleur à un transfert de charge respectivement de

l'oxygène vers le fer trivalent, de l'oxygène vers le chrome hexavalent et de l'oxygène vers le molybdène hexavalent [1]. Dans le cas des composés contenant du plomb, il convient de souligner que nous ne pouvons pas exclure la contribution des orbitales $6p^0$ vides des ions Pb^{2+} au mécanisme de transfert de charge.

La largeur de la bande interdite et donc la coloration du matériau dépendent fortement de la différence d'électronégativité entre le cation et l'anion. La cadmoselite CdSe et la greenockite CdS sont deux semi-conducteurs respectivement orange foncé à noir et orange à jaune [2, 10-11]. La différence de coloration s'explique par la covalence plus importante de la liaison cadmium-sélénium, par rapport à la liaison cadmium-soufre. On observe donc un « red-shift » en passant de CdS à CdSe avec un déplacement de la bande de transfert de charge vers les basses énergies.

L'hématite Fe_2O_3 et la goethite FeOOH sont deux semi conducteurs colorés par le même mécanisme de transfert de charge entre l'oxygène et le fer III [1,4]. Au niveau structural, dans les deux structures, le fer trivalent se trouve au centre d'octaèdres dont les longueurs moyennes fer-oxygène sont de l'ordre de 2.030Å [12-13]. Cependant la coloration de ces deux matériaux est distincte. En effet, à l'état pulvérulent l'hématite est rouge tandis que la goethite est jaune car la bande de transfert de charge oxygène-fer, n'est pas à la même énergie pour les deux composés. L'énergie nécessaire au transfert de charge est plus importante dans la goethite que dans l'hématite ce qui explique la différence de coloration entre les deux produits. Cela s'explique par l'effet du proton qui va augmenter la covalence de la liaison oxygène-fer dans la goethite par effet de liaisons concurrentielles.

L'effet de l'augmentation de la covalence sur la position de la bande de transfert de charge est encore plus marqué dans le cas de polyèdres de coordination de symétrie différente. Par exemple, le molybdène VI dans le composé blanc $MgMoO_4$ est uniquement en coordinence tétraédrique, tandis que le molybdène VI dans le produit jaune MoO_3 se trouve en coordinence octaédrique [14-15]. Dans ces deux composés, la couleur est due à la présence d'une bande de transfert de charge oxygène-molybdène dans l'UV pour $MgMoO_4$ et dans le visible pour MoO_3 . Du fait du changement de coordination, les distances oxygène-molybdène sont plus courtes de 8% dans le composé $MgMoO_4$ que dans le composé MoO_3 . Ainsi les liaisons oxygène-molybdène sont plus covalentes dans le composé $MgMoO_4$ que dans le composé MoO_3 et cela se traduit par un décalage de la bande de transfert de charge oxygène molybdène vers les hautes énergies.

On arrive donc à un effet paradoxal où l'augmentation de la covalence de liaison peut se traduire par un déplacement de la bande de transfert de charge vers les hautes énergies et l'exact opposé suivant les cas. Le paradoxe peut être levé en étudiant non pas les niveaux atomiques

isolés du métal et du ligand mais un diagramme d'orbitales moléculaires. Au sein de ces diagrammes, la largeur de bande interdite peut être définie comme la différence d'énergie entre les niveaux liants et antiliants. On peut dès lors considérer deux contributions au gap, une de nature ionique qui sera proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les atomes et une de nature covalente résultant de l'hybridation entre orbitales comme présenté à la figure 4.

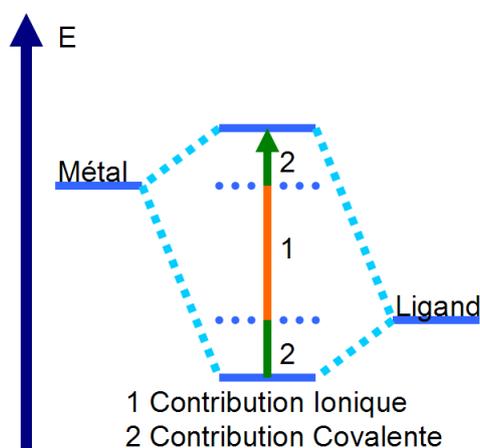


Figure 4 : Diagramme d'orbitales moléculaires montrant les contributions ioniques et covalentes au gap

La différence d'électronégativité joue directement sur la contribution ionique du gap. Ainsi, quand celle-ci diminue, c'est-à-dire que la liaison métal-ligand devient plus covalente en changeant la nature de l'un des deux éléments, le gap diminue également. De la même manière, pour un même métal et ligand, quand la contribution covalente augmente, c'est-à-dire que la longueur de liaison décroît associée à une diminution de la coordination par exemple, une augmentation du gap est observée. Ces deux effets sont présentés à la figure 5.

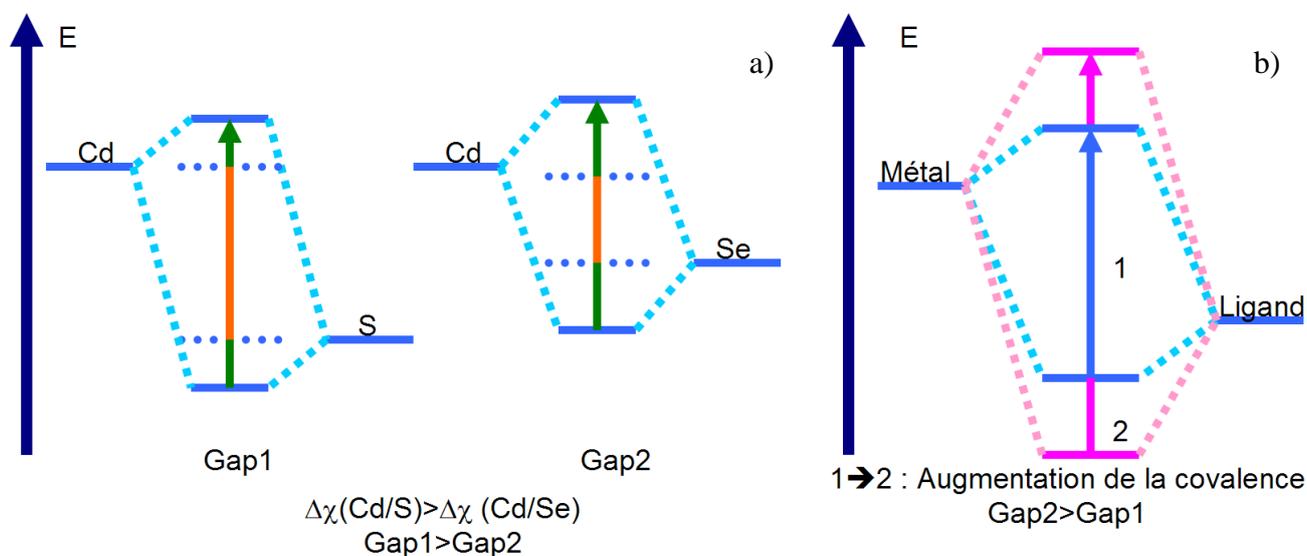
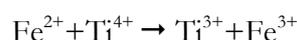


Figure 5 : Diagrammes d'orbitales moléculaires présentant l'influence de la différence d'électronégativité (a) et de l'augmentation de la covalence sur le gap (b)

Ainsi la longueur et la nature ionocovalente de la liaison entre cation et anion apparaissent comme des paramètres clés permettant de contrôler la couleur des semi-conducteurs, longueur et ionicité de la liaison étant d'ailleurs corrélées.

1.1.1.3.2 Le transfert de charge cation-cation

Le transfert de charge cation-cation encore appelé mécanisme d'intervalence, est très similaire au transfert de charge anion-cation. Il s'agit d'un équilibre redox sous irradiation avec un atome donneur et un atome accepteur d'électron. Cependant, ce transfert interatomique a lieu cette fois ci entre deux cations proches voisins dans la structure, grâce à un recouvrement des orbitales des cations (interaction directe) ou via un anion comme l'oxygène (interaction indirecte) [1-2,4]. Ce mécanisme explique notamment la coloration bleue du saphir (figure 4a), avec un transfert électronique sous irradiation entre les ions Fe^{2+} et Ti^{4+} .



Ce mécanisme explique également l'origine de la couleur bleue de l'aigue marine, qui doit sa teinte à une intervalence entre fer divalent et trivalent. Il existe par ailleurs une controverse sur l'origine du bleu des saphirs, certains auteurs affirmant une intervalence entre fer divalent et trivalent exactement comme dans l'aigue marine, le titane ne serait présent que pour des raisons d'électroneutralité. Ce mécanisme explique de plus, le noir profond de nombreux composés comme la Magnétite Fe_3O_4 (figure 6b) la Wustite Fe_{1-x}O ou la pyrolusite MnO_2 . Dans ce cas, le transfert de charge se fait à basse énergie entre deux atomes de fer ou deux atomes de manganèse.

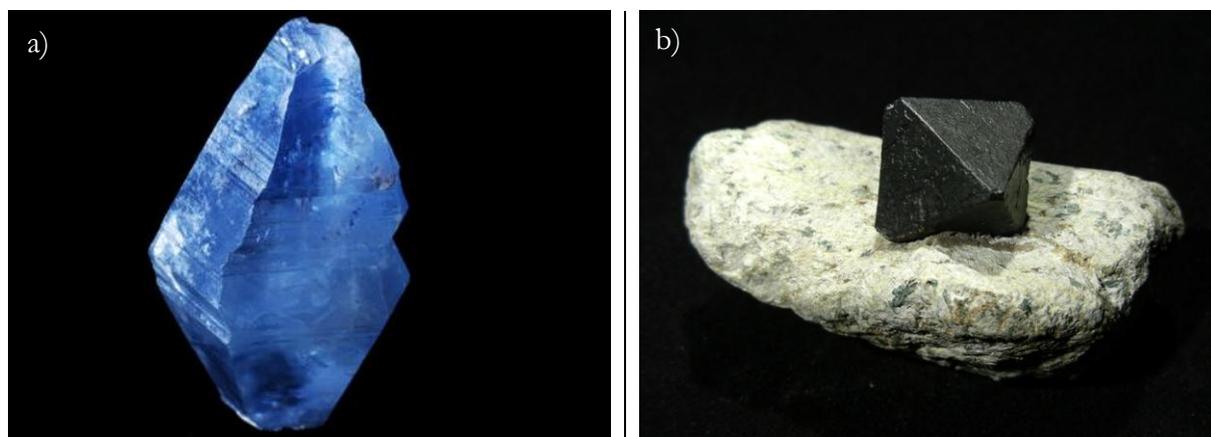


Figure 6 : Saphir $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{2+}$ (a) et Magnétite Fe_3O_4 (b)

Les matériaux peu foncés et colorés par intervalence sont rares dans la nature et difficile à réitérer en laboratoire.

I.1.1.4 La théorie du champ des ligands

Pour un élément de transition isolé, les orbitales d sont dégénérées. Cette situation change quand ce métal est entouré d'anions : une levée de dégénérescence a lieu et elle dépend de la symétrie du polyèdre de coordination et de la configuration électronique du métal. Une couleur peut alors apparaître par absorption d'un photon visible, si l'énergie associée au photon permet des transferts électroniques entre les orbitales d des différents niveaux. Suivant la géométrie des sites des cations de transition, la configuration énergétique des orbitales évolue, comme présenté à la figure 7. Comme nous l'avons vu au paragraphe I.1.1.1, ces transitions d-d sont interdites et associées à des colorations peu intenses. Toutefois, comme nous l'avons précisé, des lors que le site du cation est non centrosymétrique (Td, C3v...) les probabilités de transition deviennent plus importantes et sont associées à des colorations intenses.

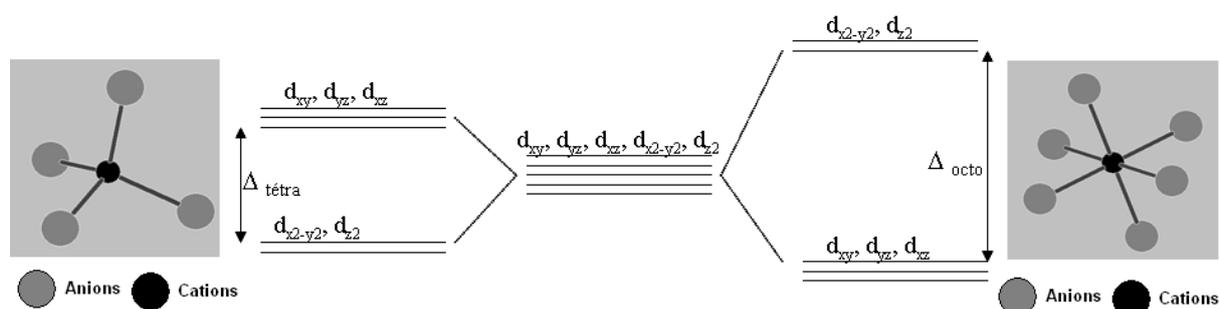


Figure 7 : Dégénérescence des orbitales d en symétrie tétraédrique pour l'ion isolé et en symétrie octaédrique

Le mécanisme de coloration par le champ cristallin est de loin le plus répandu dans la nature. Il offre de plus un large panel de colorations, en effet, contrairement aux mécanismes à transfert de charge, toutes les couleurs peuvent être obtenues. De nombreux solides cristallisés doivent leur couleur à l'effet du champ cristallin exercé sur un ion d'élément de transition comme illustré à la figure 8.

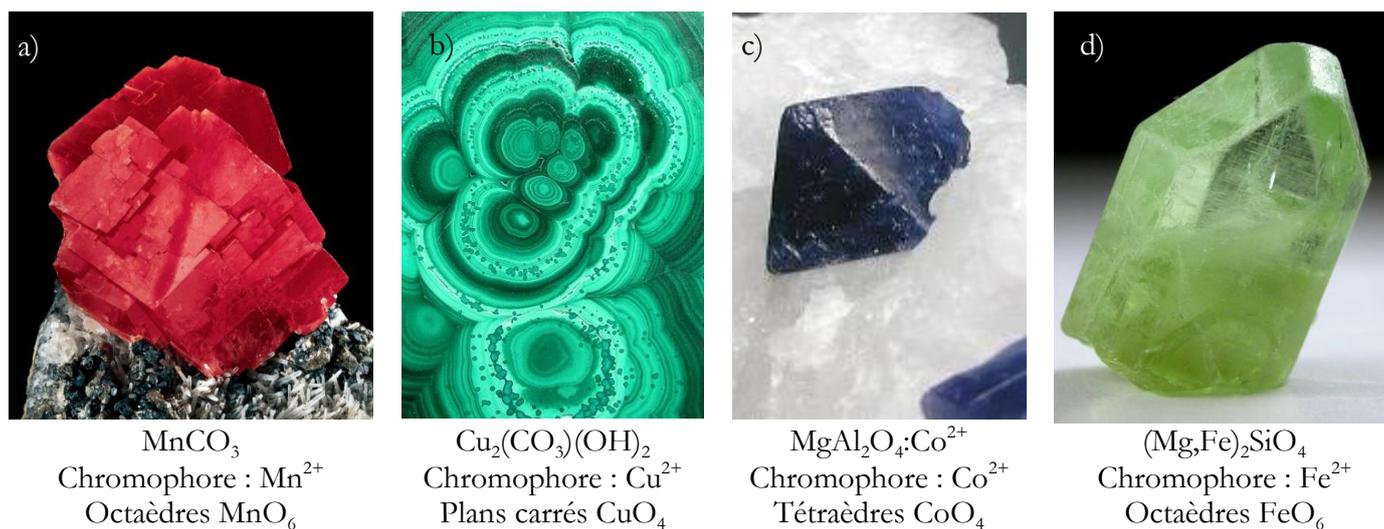


Figure 8 : Photographie, formule chimique, chromophore et polyèdre de coordination pour quatre minéraux naturels : Rhodochrosite (a), Malachite (b), Spinel (c) et Forstérite (d)

La symétrie du polyèdre de coordination et le degré d'oxydation du cation chromophore, sont des paramètres permettant de contrôler la coloration due au champ cristallin. La nature ionocovalente de la liaison a également une influence sur la coloration car elle joue directement sur la force du champ cristallin. Plus la liaison entre le chromophore et l'oxygène sera covalente et plus le champ cristallin ressenti par le cation sera fort. Le cas le plus fréquemment cité est celui du chrome III, qui est responsable de la couleur verte de l'émeraude et de la couleur rouge du rubis. Cette différence de coloration provient de la nature de la liaison chromophore-oxygène, plus covalente dans le rubis que dans l'émeraude [1].

La théorie du champ cristallin est un modèle simple qui permet d'expliquer qualitativement l'origine de la couleur et l'influence de la symétrie du polyèdre de coordination. Cependant, la complexité des spectres d'absorption mettant en évidence plusieurs bandes dans la gamme IR-Visible-UV, n'apparaît pas par la simple répartition en deux sous niveaux t_{2g} et e_g en symétrie Oh. A titre d'exemple, la figure 9 présente le spectre d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

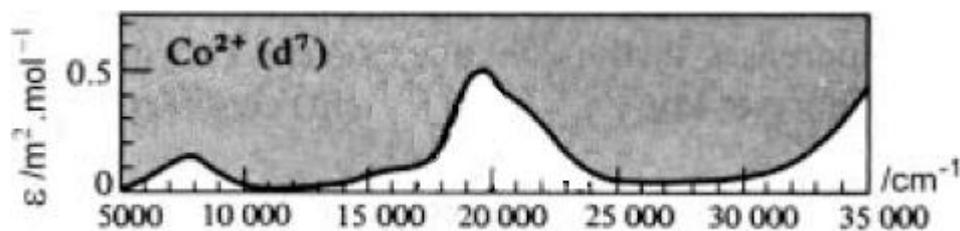


Figure 9 : Spectre du cobalt II en solution [16]

Pour décrire parfaitement les diverses bande d'absorption observées, il convient de considérer les répulsions électroniques et les effets de couplage spin-orbite. Pour les éléments du

bloc d, le couplage spin-orbite est négligeable et la répulsion inter-électronique est plus importante que le champ cristallin dans l'approche dite du champ faible. La prise en considération de la répulsion inter-électronique lève partiellement la dégénérescence des micro-états (manière d'arranger les électrons dans les orbitales). On obtient alors un ensemble de termes spectroscopiques qui réunissent un certain nombre de micro-états. Ainsi le cobalt II qui est un ion d^7 voit ses 120 micro-états rangés dans 8 termes spectroscopiques dont le terme fondamental est le terme 4F . La présence d'un champ de ligands va induire un éclatement supplémentaire des termes spectroscopiques en niveaux d'énergie de symétries différentes. Par exemple, le terme 4F éclate en trois termes : $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$ et $^4A_{2g}$. Le terme $^4T_{1g}$ issue du terme 4F est l'état fondamental.

L'algèbre de Racah, à l'aide des paramètres A, B et C permet de paramétrer les niveaux d'énergie de l'ion libre sensibles aux répulsions interélectroniques. Ces niveaux d'énergie étant éclatés par la présence d'un champ cristallin, le paramètre Δ_0 ou énergie d'éclatement du champ cristallin est à prendre en compte. Il est alors possible de tracer un diagramme montrant l'évolution du rapport E/B en fonction de Δ_0/B en prenant l'état fondamental comme référence et où E est l'énergie des niveaux. On parle alors de diagrammes de Tanabe Sugano. Le diagramme de Tanabe Sugano pour un ion d^7 en site Oh est présenté à la figure 10.

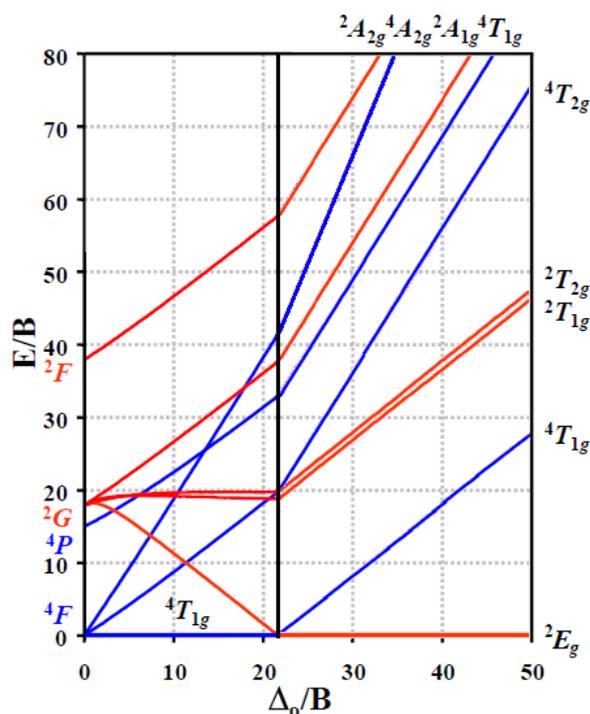


Figure 10 : Diagramme de Tanabe et Sugano pour un ion d^7 pour un champ cristallin de symétrie octaédrique

Les transitions permises par la règle du spin sont les transitions $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$, $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)$ et $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$. Ces transitions interdites par la règle de Laporte, mais permises par la règle du spin expliquent les différentes bandes d'absorption observées. Outre

l'explication des diverses bandes d'absorption, ces diagrammes permettent une analyse plus poussée de la couleur en donnant accès à l'éclatement du champ cristallin Δ_0 et à la valeur du paramètre B traduisant les répulsions électrostatiques. Ainsi en attribuant les énergies E_1 , E_2 et E_3 aux transitions permises ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, en connaissant l'énergie de chaque terme spectroscopique en fonction du champ cristallin et du paramètre de Racah [17], il est possible de remonter à la valeur de Δ_0 et de B à l'aide du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} E_2 - E_1 = \Delta_0 \\ 2E_1 - E_3 = \Delta_0 - 15B \end{cases}$$

Cette approche sera par la suite largement exploitée dans le manuscrit pour déterminer les valeurs du champ cristallin et du paramètre de Racah B issues des analyses par réflexion diffuse sur poudre.

I.2 Les pigments thermochromes

I.2.1 Les pigments

Un pigment est une substance colorée qui peut être d'origine minérale ou organique, naturelle ou artificielle et il en existe une très large gamme. Les pigments sont utilisés essentiellement sous forme de poudres dispersées dans un liant fluide (encre, enduit, laque, peinture,...) Ils sont distincts des colorants ou des teintures de par leur insolubilité dans le milieu de dispersion. La goethite, l'hématite et la pyrolusite MnO_2 finement broyée sont des pigments minéraux naturels utilisés depuis le néolithique. Aujourd'hui, on utilise notamment la calcite $CaCO_3$ comme pigment blanc dans le papier. Le composé $CoAl_2O_4$ est un pigment bleu particulièrement utilisé en peinture. Le blanc de titane TiO_2 , autre pigment blanc très opacifiant, est produit au niveau mondial à plusieurs centaines de tonnes par an. Désormais, toutes les couleurs naturelles peuvent être reproduites à l'aide d'un pigment ou d'un mélange de pigments. Le challenge actuel dans le développement de nouveaux pigments réside dans la synthèse et la caractérisation de substances dont la couleur évolue en fonction d'une donnée physique. Dans notre cas, il s'agit d'une évolution en fonction de la température, on parlera de thermochromisme.

I.2.2 Le thermochromisme

Le thermochromisme est la modification de la couleur d'un matériau sous l'effet d'une variation de température. Il peut être réversible, c'est-à-dire que l'on retrouve la couleur du produit d'origine après refroidissement ; ou irréversible, cette fois la couleur obtenue après refroidissement est différente de la couleur de départ. Un comportement thermochrome peut être obtenu à partir de différents mécanismes à l'origine de la coloration comme le transfert de

charge, le champ cristallin etc. Aussi pour un même mécanisme à l'origine de la coloration, différents phénomènes physico-chimiques évoluant avec la température comme les transitions de phase, les décompositions ou la dilatation thermique peuvent provoquer un changement de couleur. Il est ainsi possible en prenant en compte tous les mécanismes à l'origine de la couleur et les différents phénomènes liés à un changement de température, de contrôler l'effet thermochrome recherché.

I.2.2.1 Le thermochromisme réversible

Dans le cas du thermochromisme réversible, les couleurs de départ et d'arrivée sont identiques. Cela signifie que le mécanisme à l'origine de la couleur initiale est restauré après refroidissement. Ainsi les paramètres clés permettant d'expliquer la couleur comme l'ionocovalence de liaison, la longueur et la distorsion, la symétrie du polyèdre de coordination du chromophore et le degré d'oxydation retrouvent leurs valeurs d'origine en fin de cycle thermique.

La dilatation réversible des liaisons chimiques entre les cations et les anions sous l'effet de la température est principalement responsable de l'existence du thermochromisme réversible. On observe dans ce cas un phénomène dit de « red-shift », c'est-à-dire un décalage des transitions électroniques vers les faibles énergies. Dans le cas du mécanisme de transfert de charge, quand les anions s'éloignent des cations, le recouvrement orbitalaire diminue. Il en résulte une diminution de la covalence de liaison et le transfert électronique est alors facilité. L'énergie nécessaire au transfert électronique est plus faible, la largeur de la bande interdite diminue. Un matériau initialement blanc, absorbant donc à la frontière UV-visible, voit son front d'absorption déplacé vers les longueurs d'onde du visible et apparaîtra ainsi jaune. Ce phénomène est décrit à la figure 11.

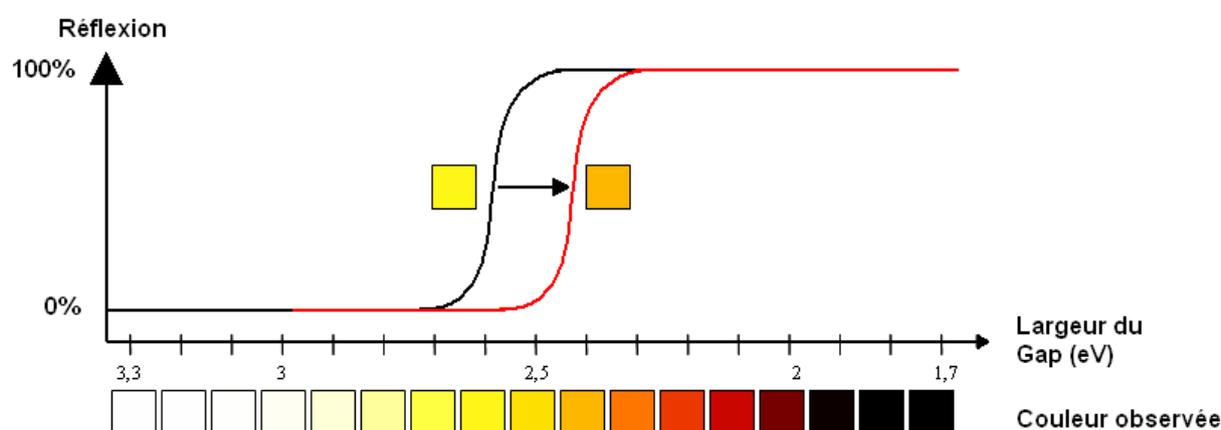


Figure 11 : Illustration des conséquences du « red shift » sur la couleur observée

La dilatation thermique des liaisons affecte également les composés colorés par le mécanisme du champ cristallin. En effet l'allongement des liaisons diminue le recouvrement entre orbitales anioniques et cationiques ce qui réduit le champ cristallin. On observe un

changement de couleur qui est dû à une diminution de la différence énergétique entre les niveaux non dégénérés. C'est ce phénomène de dilatation de liaison qui explique que les alumines dopées au chrome de couleur rouge, deviennent grises, puis vertes quand la température augmente [1]. La modification du champ cristallin peut aussi provoquer un changement brutal de configuration électronique avec le passage d'un champ faible à un champ fort. On parle alors de transition de spin. Le thermochromisme observé est alors repérable en termes de contraste optique. Ce thermochromisme est largement exploité aujourd'hui autour du chromophore Fe^{2+} dans des composés de coordination [18].

Un thermochromisme réversible peut être associé à une transition de phase réversible. C'est notamment le cas pour le composé NiMoO_4 , qui passe de vert (phase α) à jaune (phase β) quand la température augmente [19]. C'est la modification réversible du polyèdre de coordination du molybdène, qui passe d'une symétrie octaédrique à basse température (phase α) à tétraédrique à haute température (phase β), qui est responsable du thermochromisme. C'est la transformation complète de la phase β en phase α à basse température qui traduit la réversibilité du thermochromisme.

Le thermochromisme réversible est notamment utilisé par l'entreprise Téfal, par le biais d'une pastille d'hématite qui permet de repérer la température optimale de cuisson des aliments [20]. Cette solution est donc adaptée pour la mesure de température. Cependant, dans le cadre de notre projet, le dépouillement des données ne s'effectue qu'après refroidissement des pièces du moteur. Il faut donc nécessairement des pigments thermochromes irréversibles pour assurer le relevé colorimétrique permettant de remonter à des températures de fonctionnement dans la turbine.

I.2.2.2 Le thermochromisme irréversible

Par opposition au réversible, le thermochromisme irréversible permet une conservation de la couleur acquise lors du chauffage après refroidissement. Ce thermochromisme va être consécutif d'un réarrangement structural permanent des atomes dans la maille cristalline. En effet nous avons montré plus haut comment la modification du polyèdre de coordination et la nature de la liaison chimique chromophore-oxygène peuvent modifier le diagramme énergétique, ou encore la position des bandes de transfert de charge. La transformation de la structure en fonction de la température peut avoir pour origine une transition de phase du premier ordre, ou alors une modification chimique du matériau avec départ d'espèces gazeuses, ou encore la décomposition en plusieurs phases distinctes.

Ces phénomènes de réarrangement de la première sphère de coordination de l'élément de transition sont à l'origine du thermochromisme dans le composé CuMoO_4 et la différence de coloration du cobalt II en solution présentés à la figure 12.

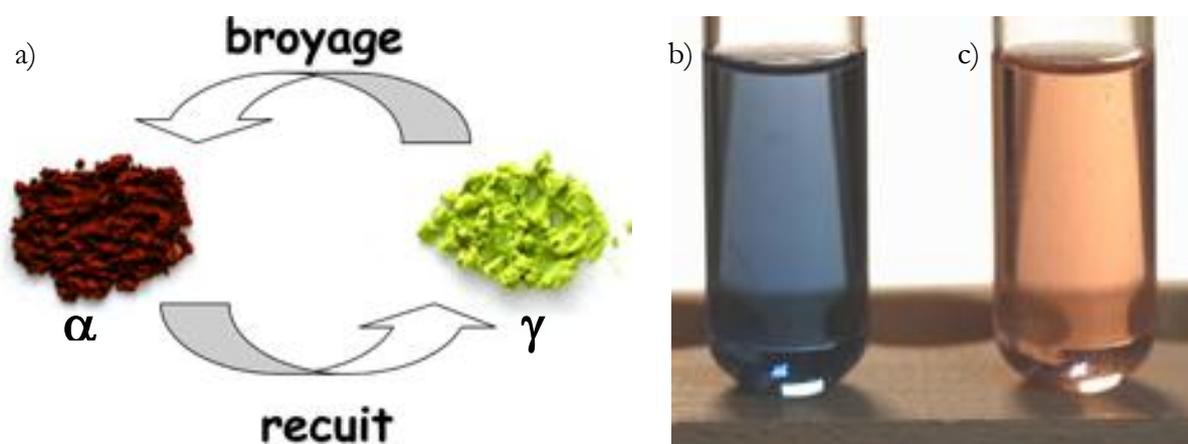


Figure 12 : Phase α et γ du molybdate $\text{CuMo}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_4$ (a) [21] et solutions contenant du cobalt en coordination 4 (b) et 6 (c)

Le thermochromisme peut également s'envisager par la modification radicale des mécanismes à l'origine de la couleur. Un exemple est le passage $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ à 200°C qui se traduit au niveau colorimétrique par une couleur virant du vert pomme au noir. Comme pour le produit NiO , dans le composé $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ce sont des transitions entre niveaux d du nickel II en site octaédrique qui sont responsables de la couleur verte [22]. Lors de la déshydratation, une légère oxydation du nickel II en nickel III explique la couleur noire du composé NiO par le biais du mécanisme d'intervalence. Ainsi le mécanisme à l'origine de la couleur est modifié lors de la dégradation en température. Un traitement thermique à haute température ou sous atmosphère réductrice suffit à réduire le nickel III en nickel II, permettant d'obtenir un composé NiO vert kaki. L'origine de la couleur est alors la même que dans le composé $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ainsi il apparaît qu'une modification du degré d'oxydation des cations chromophores permet de changer radicalement de mécanisme à l'origine de la couleur.

Un thermochromisme peut aussi être induit par réaction des composés entre eux dans le but de former des produits à haute température dont les mécanismes à l'origine de la coloration sont différents des précurseurs de départ. Il est ainsi possible de faire réagir de l'oxyde de cobalt (noir) et de l'alumine (blanche) pour former le composé CoAl_2O_4 (bleu), à haute température. On peut aussi mélanger du carbonate de baryum (blanc) à de l'hématite (rouge) pour former le composé $\text{BaFeO}_{3.8}$ (noir) à haute température. Cependant, les températures de réaction sont alors tributaires de la morphologie et de la taille des particules des précurseurs et les réactions varient nettement avec la température. Nous n'évoquerons donc pas ce thermochromisme dans ce mémoire.

I.3 Peintures et pigments thermochromes de l'application visée

I.3.1 Les peintures thermochromes actuelles

Une peinture thermochrome ou thermosensible, est une peinture dont la couleur évolue en fonction de la température. On peut classer ces peintures en deux catégories : les peintures « monovirages » et les peintures « multivirages ». Les premières ne présentent qu'une seule variation de couleur, tandis que les secondes présentent plusieurs colorations en fonction du chauffage. Chaque couleur est ainsi représentative d'une gamme de températures, ce qui permet de remonter à la température à laquelle une pièce mécanique a été soumise lors de son fonctionnement.

Les peintures thermosensibles répondant au cahier des charges du projet – résistant notamment à de très hautes températures – doivent être constituées d'un solvant, d'un liant et d'un liant relais, de charges minérales et d'un ou plusieurs pigments thermosensibles. Le solvant est présent à hauteur de 60% en masse dans la peinture. Il s'agit d'un solvant organique ou aqueux dont le rôle est de dissoudre le liant et disperser les particules solides de la peinture : pigments, composants du liant relais, charge. Le liant est présent à hauteur de 30% massique. C'est en général une résine siliconée, dont le rôle est d'assurer la tenue mécanique de la peinture après évaporation du solvant. Ce liant assure la cohésion des particules de pigments dispersées. Pour les peintures thermosensibles haute température, le liant organique est détruit. Un liant relais est donc ajouté au liant organique pour pallier la perte de tenue mécanique consécutive à la destruction du liant organique. Le liant relais est constitué d'un mélange de poudres minérales qui assure la cohésion des particules de la peinture par frittage ou par création d'une matrice vitreuse telle que dans un émail. Le liant relais a par exemple la composition massique suivante : K_2CO_3 ~14%, Na_2CO_3 ~20%, ZnO ~1%, Al_2O_3 ~16%, H_3BO_3 ~9%, H_3PO_4 ~40% [24]. Le composé $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ [30] peut être aussi utilisé comme liant relais.

Les pigments sont présents à hauteur de 7 à 8% en masse. Ce sont des substances minérales qui confèrent les propriétés thermochromes à la peinture. On peut aussi ajouter 2 à 3% de charges minérales par exemple de l'alumine, dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et physico-chimiques de la peinture : thixotropie, adhésion, tenue en température etc.

Une des peintures actuelles les plus performantes est une peinture permettant la détection de 5 à 7 températures située entre 300 et 900°C. Le dépouillement d'une pièce mécanique traitée par cette peinture est montré sur la figure 13.

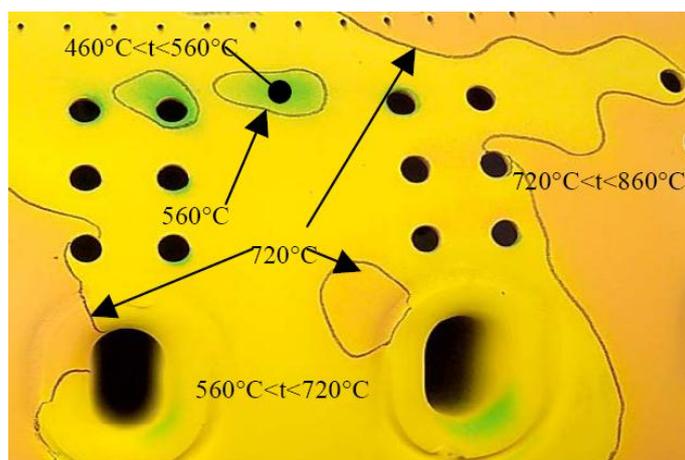


Figure 13 : Photographie d'une pièce mécanique peinte après traitement thermique

Cependant cette peinture possède comme pigment minéral thermochrome un composé à base de chrome hexavalent et de plomb divalent de formule $PbCrO_4$, en inadéquation totale avec les restrictions toxicologiques et environnementales actuelles.

L'étude de brevets [26-30], de publications [23,31-32] ainsi qu'un rapport de stage de l'ENSCT [24], a permis de recenser de nombreux pigments utilisés dans les peintures thermochromes actuelles utilisées sur les turbines. Le mécanisme du thermochromisme n'est par contre jamais explicité. Nous supposons qu'il s'agit dans la plupart des cas de dégradations thermiques, ou de réactions avec le liant relais. Les pigments utilisés dans les peintures thermochromes sont très nombreux. Ils sont recensés dans le tableau 1 et s'articulent autour d'une dizaine de cations chromophores: Co, Cr, Fe, Ni, Cd, Bi, S, et Cu.

Co	Ni	Cu
$CoNH_4PO_4$ [26] $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [24] $CoAl_2O_4$ [27, 28] $CoCr_2O_4$ [27] $(Zn,Co)_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ [29] $Co_2SiO_4 + Al_2Si_2O_7$ [30] Co_3O_4 [24] $Co(OH)_2$ [24] $MgCoNH_4(PO_4) \cdot 6H_2O$ [24] CoO [32] $CoZrO_3$ [31]	$NiCO_3$ [24] $Ni(HCOO)_2 \cdot 3H_2O$ [24] Ni_2O_3 [24] NiO [32]	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$ [23] $CuSO_4$ [24] $Cu(OH)_2$ [24]
	Pb et Cr	Fe
	$PbCrO_4$ [24] $PbCr_{1-x}Mo_xO_4$ [24] $Pb(OH)_2$ [24] Cr_2O_3 [32, 24]	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [24] $FeOOH$ [23, 24] Fe_2O_3 [32]
		Autre
		ZnO [23, 24] $CdCO_3$ [24] Bi_2O_3 [24] $Na_8Al_6Si_6O_{24}(Cl_2S)$ [26]

Tableau 1 : Liste des pigments thermosensibles utilisés actuellement sur les turbines

I.3.2 Cahier des charges des nouveaux pigments thermochromes

Afin de diriger au mieux les recherches sur l'élaboration de nouveaux pigments thermosensibles, nous avons établi un cahier des charges résumant les caractéristiques souhaitées pour les pigments thermosensibles.

Les pigments élaborés pourront présenter plusieurs virages colorimétriques successifs ou au contraire un seul virage. Les virages peuvent être très étalés en température ou au contraire très abrupts. Les changements de couleur recherchés doivent se situer pour chaque pigment entre 100°C et 1300°C. Le changement de couleur doit être repérable précisément avec les appareillages de mesure mis au point par l'ONERA. D'une manière plus limitante, le contraste optique doit pouvoir permettre le repérage de la transition et donc de la couleur associée à l'œil nu. Jusqu'à présent, le dépouillement des températures associées aux colorations des pigments se faisait par tracé manuel d'isothermes (isocouleurs) par un opérateur humain.

La recherche de nouveaux pigments doit se faire dans le sens ou un pigment multivirages ou un mélange de pigments monovirages ou encore une combinaison des deux doit pouvoir marquer le plus de températures possibles entre 100°C et 1300°C. Ainsi, les pigments doivent être chimiquement compatibles entre eux. Pour que les virages colorimétriques successifs puissent être tous distingués, les changements de couleur successifs doivent donc être optimisés les uns vis-à-vis des autres. En exemple, un premier virage ne doit pas masquer les suivants, ce qui serait le cas par utilisation dans une peinture comprenant un mélange de pigments, d'un pigment monovirage virant vers un noir profond à basse température. Ce paramètre peut être néanmoins ajusté en optimisant la quantité de pigment dans la peinture.

La stabilité des pigments doit être a priori totale sur la gamme de température souhaitée, les uns par rapport aux autres, ou vis-à-vis des autres adjuvants de la peinture. Mais paradoxalement, l'étude des composants des peintures actuelles montre que dans certains cas, des décompositions chimiques, des réactions des pigments entre eux ou encore des réactions des pigments avec le liant relais sont parfois recherchées car associées à un changement de couleur définitif.

Les pigments doivent être non toxiques. Ils doivent donc répondre d'une manière impérative aux normes REACH et d'une manière plus limitante encore aux normes internes de l'entreprise. Par conséquent, tous les éléments rentrant dans la classification Noir Rouge Jaune (NRJ : *document interne TURBOMECA*) seront à prohiber. Cependant, des dérogations à cette règle peuvent être observées si le manipulateur n'est pas directement exposé à des éléments toxiques ou que les concentrations de ces éléments sont très faibles.

La voie de synthèse des pigments choisis doit pouvoir être industrialisable. La production des pigments à une échelle suffisante pour l'application visée doit être possible et ne doit pas engendrer des surcoûts de production ou des temps de production trop longs. Par exemple, les pigments devront pouvoir être élaborés par des méthodes de synthèses transférables à l'échelle semi-industrielle : synthèse à des températures accessibles par les fours traditionnels (<1500°C),

sous air, avec un nombre d'opération limité, des solvants si nécessaires eux-mêmes non toxiques et peu coûteux en privilégiant l'eau. Au niveau du coût intrinsèque à la composition chimique des pigments, les éléments les plus chers du tableau périodique seront à proscrire, comme les métaux nobles, les lanthanides rares, l'indium etc.

I.4 Choix d'un chromophore « efficace »

La connaissance des mécanismes à l'origine de la couleur et du phénomène du thermochromisme permet de dégager les différentes caractéristiques idéales que doivent posséder le chromophore de notre étude. Nous savons que ce chromophore doit être capable de présenter plusieurs types d'environnements, avec des couleurs distinctes associées à chaque site cristallographique. Cette propriété est souhaitée pour observer un thermochromisme dû à une modification de la symétrie du polyèdre de coordination lors d'une transition de phase ou d'une dégradation chimique en température.

Le transfert de charge et le champ cristallin étant sensibles au degré d'oxydation du chromophore, il est souhaitable que ce chromophore ait au moins deux degrés d'oxydation stables afin de multiplier les possibilités colorimétriques.

Pour finir le composé doit être non toxique, les substances colorantes comme le mercure, le cadmium, le chrome hexavalent, l'arsenic, l'antimoine ou encore le bismuth sont proscrites. Pour faciliter les synthèses, nous travaillerons exclusivement sur des matrices oxydes, ainsi le chromophore sera toujours entouré d'atomes d'oxygène.

À l'issue de l'énoncé de l'ensemble des propriétés auxquelles doit répondre les éléments chromophores, le cobalt apparaît comme un chromophore très prometteur pour la suite de nos études. En effet, le cobalt est responsable de colorations différentes suivant l'environnement qu'il occupe. Le cobalt II en site tétraédrique est à l'origine de la couleur bleue des verres et du spinelle $MgAl_2O_4$ [33-34] ; en site octaédrique régulier, il est responsable d'une couleur rose [35], alors qu'une teinte violette semble obtenue quand le site octaédrique est plus distordu [36]. La littérature mentionne également la présence de cobalt au centre de bipyramides à base trigonale [36].

Le cobalt existe également à l'état trivalent, comme dans les composés $CoOOH$ et Co_3O_4 . La couleur noire de ces composés s'explique par la présence de cobalt II et III responsables d'une coloration par le mécanisme d'intervalence.

Autre aspect intéressant, le cobalt II a le même rayon ionique que le zinc et le magnésium II [37-38]. Ces deux éléments n'ont pas la configuration électronique requise pour être responsables d'une coloration due à des transitions entre niveaux d. Le magnésium est un élément polarisant préférant de ce fait les environnements réguliers, et les liaisons magnésium-

oxygène ont par ailleurs un caractère plus ionique que les liaisons cobalt-oxygène. Le zinc est par contre plus polarisable que le cobalt et est stabilisé dans des environnements plus distordus. Malgré tout, les liaisons zinc-oxygène sont légèrement plus ioniques que les liaisons cobalt-oxygène si l'on ne prend en compte que l'électronégativité de l'élément. Ces considérations laissent entrevoir la perspective d'un contrôle des températures de changement de couleur, par substitution du zinc ou du magnésium au cobalt, en modifiant la polarisation du réseau et la nature des liaisons chimiques sans contraintes stériques additionnelles.

Nous avons donc choisi le cobalt comme chromophore unique de tous les produits de notre étude. Ce choix signifie bien que cette étude va être entièrement tournée autour de composés minéraux essentiellement colorés par le cobalt.

I.5 Bibliographie du Chapitre I

- [1] The physics and chemistry of colors, The fifteen causes of Color, Kurt Nassau, Second edition, Wiley Interscience, ISBN 0-471-39106-9
- [2] La Couleur, Lumière, Vision et Matériaux, Mady Elias et Jacques Lafait, Edition Belin, ISBN 2-7011-4192-3
- [3] Shape Change and Color Gamut in Gold Nanorods, Dumbbells, and Dog Bones, X. Xu, M. B. Cortie, , *Advanced. Functional Materials*, **2006**, Vol. 16, 2170 – 2176
- [4] Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, M. Van Meerssche, J Feneau-Dupont, Edition Peeters, 3^{ème} édition 1984, ISBN 90-6831-006-2
- [5] The origins of colour in minerals, Kurt Nassau, *American Mineralogist*, **1978**, Vol. 63, 219 – 229
- [6] Coloring mechanisms in celestite, L. R. Bernstein, *American Mineralogist*, **1979**, Vol. 64, 160 – 168
- [7] Amethyst color in quartz, the result of radiation protection involving iron, A. J. Cohen, *American Mineralogist*, **1985**, Vol. 70, 1180 – 1185
- [8] Optical studies of biaxial Al-related color centers in smoky quartz, D. Partlow, A. J. Cohen. *American Mineralogist*, **1986**, Vol. 71, 589 – 598
- [9] Handbook of Mineralogy: Halides, Hydroxides, Oxides, John W. Anthony, Mineral Data Pub; 1 edition (June 1997), ISBN-10: 0962209724, ISBN-13: 978-0962209727
- [10] Dana's New Mineralogy: The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, R. V. Gaines, H. Catherine, W. Skinner, E. E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig, Wiley-Interscience; 8 edition (October 1997), ISBN-10 0471193100, ISBN-13 978-0471193104
- [11] Handbook of Mineralogy, Elements, Sulfides and Sulfosalts, John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, Monte C. Nichols, Mineral Data Publishing (February 1990), ISBN-10: 0962209708, ISBN-13: 978-0962209703
- [12] Neutron powder diffraction study of Mn-bearing hematite, α -Fe_{2-x}Mn_xO₃, in the range 0 ≤ x ≤ 0.176, V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundloef, R. Tellgren, *Solid State Sciences*, **2005**, Vol. 7, 753 – 759
- [13] Goethite, α -FeOOH, from single-crystal data, Y. Hexiong, R. Lu, R.T. Downs, G. Costin, *Acta Crystallographica E, Structure Reports Online*, **2006**, Vol. 62, 250 – 252
- [14] Crystal structure of magnesium molybdate MgMoO₄ - an example of modified closest packing with two types of tetrahedral, V.V. Bakakin, R.F. Klevtsova, L.A. Gaponenko, *Kristallografiya*, **1982**, Vol. 27, 38 – 42
- [15] In situ X-ray analysis of MoO₃ reduction, T. Leisegang, A.A. Levin, J. Walter, D.C. Meyer, , *Crystal Research and Technology*, 2005, Vol. 40(1), 95 – 105
- [16] Phénomène de couleur dans les minéraux et pierres précieuses, Cours de Sophie Norvez et François Tornillac dispensé à l'ESPCI
- [17] Studies in physical and theoretical chemistry, Inorganic Electronic Spectroscopy (second edition), A.B.P. Lever, Edition Elsevier, ISBN 0-444-4289-3

- [18] Atypical photomagnetic properties in a series of binuclear iron(II) spin crossover complexes, Chastanet, G. , Carbonera, C. , Mingotaud, C. , Létard, J.-F, *Journal of Materials Chemistry* , Vol. 14, Issue 24, **2004**, 3516 – 3523
- [19] Electronic Properties and Phase Transformation in CoMoO_4 and NiMoO_4 : XANES and Time-Resolved Synchrotron XRD Studies, J. A. Rodriguez, S. Chatuvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, J L. Brito, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, **1998**, 1347 – 1355
- [20] Brevet Français FR1393543, Inventeur : Grégoire Marc, Propriétaire : Téfal
- [21] Unprecedented “One-Finger-Push”-Induced Phase Transition With a Drastic Color Change in an Inorganic Material, M. Gaudon, P. Deniard, A. Demourgues, A. E. Thiry, C. Carbonera, A. Le Nestour, A. Largeteau, J. F. Létard, S. Jobic, *Advanced. Materials*, **2007**, Vol. 19, 3517 – 3519
- [22] Origin of the yellow colour of complex nickel oxides, G.R. Rossman, R.D. Shannon, R.K. Waring, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 39, Issue 3, **1981**, 277 – 287
- [23] M. Popescu, L. Serban : Thermo-indicating paint for damage warning, *Journal of Thermal Analysis* vol. 46, **1996**, 317 – 321
- [24] Céline Grac : Chimie des peintures thermosensibles, rapport de projet de fin d'étude ENSCT, Septembre 2000 – Février 2001
- [25] Brevet Européen EP1288266A1, Inventeur : H. M. L. Watson, Propriétaire : Rolls-Royce
- [26] Brevet Européen EP1614724A2, Inventeur : H. M. L. Watson, Propriétaire : Rolls-Royce
- [27] Brevet Européen EP1291395A1, Inventeurs : H. M. L. Watson, E. C. Hodgkinson, Propriétaire : Rolls-Royce
- [28] Brevet Européen EP1291394A1, Inventeurs : H. M. L. Watson, E. C. Hodgkinson, Propriétaire : Rolls-Royce
- [29] Brevet Européen EP1288267A1, Inventeurs : H. M. L. Watson, E. C. Hodgkinson, Propriétaire : Rolls-Royce
- [30] I. V. Pisch, E. V. Radion : Production of pigment based on cobalt zirconate using the precipitation method, *Glass and Ceramics*, Vol. 56, **1999**, 7-8
- [31] I. V. Pish, G. N. Maslennikova, N. A. Gvozdeva, E. V. Prokopchik : Synthesis of pigment for bulk coloring from refractory clay. *Glass and Ceramics*. Vol. 64, **2007**, 1 – 2
- [32] Sébastien Baduel, Philippe Valcasara : Oxydes thermochromes à transition de phase irréversible, Rapport Bibliographique, Années 2006-2007.
- [33] Aspects of the production of cobalt-blue glass in Egypt, Th. Rehren, *Archaeometry*, Vol. 43, Issue 4, **2001**, 483 – 489
- [34] Structure and catalytic activity of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel solid solutions. Part 1. - Cation distribution of Co^{2+} ions, C. Angeletti, F. Pepe, P. Porta, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, Vol. 73, **1977**, 1972 – 1982
- [35] The Colors of Cobaltous Hydroxide, C. K. Stillwell, *Journal of Physical Chemistry*, **1929**, Vol. 33 (8), 1247 – 1272
- [36] Structure refinements of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. A note on the reliability of powder diffraction studies, A.G. Nord, T. Stefanidis, *Acta Chemica Scandinavica*, Series A: (28,1974-), **1983**, Vol. 37, 715 – 721
- [37] Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, Vol. A32, 751 – 767

- [38]** Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallographica*, B41, **1985**, 244 – 247

Chapitre II

Corrélation entre thermochromisme et dégradation chimique en température

II.1	Introduction.....	31
II.2	Propriété thermochrome de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$	32
II.2.1	Introduction	32
II.2.2	Synthèse et analyse par DRX.....	33
II.2.3	Propriétés optiques.....	36
II.2.4	Propriétés thermochromes.....	39
II.2.5	Conclusion.....	42
II.3	Propriétés thermochrome de calcite de formule $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{CO}_3$	43
II.3.1	Introduction	43
II.3.2	Synthèse	44
II.3.3	Etude par diffraction des rayons X.....	44
II.3.4	Propriétés optiques.....	46
II.3.5	Propriétés thermochromes.....	47
II.3.6	Conclusion.....	53
II.4	Propriétés thermochromes d'apatite de formule $\text{Ca}_{10-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	54
II.4.1	Introduction	54
II.4.2	Synthèse	56
II.4.3	Etude par diffraction des rayons X.....	56
II.4.4	Analyse chimique par ICP.....	59
II.4.5	Propriétés optiques.....	60
II.4.6	Propriétés thermochromes.....	62
II.4.7	Conclusion.....	65
II.5	Thermochromisme d'hopéite de formule $\text{Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	66
II.5.1	Introduction	66
II.5.2	Synthèse	70
II.5.3	Analyse structurale par DRX sur poudre du composé 4HP-19%	71
II.5.4	Analyse colorimétrique de l'hopéite 4HP-19%.....	73
II.5.5	Comportement en température de l'hopéite 4HP-9%.....	75
II.5.6	Effet du taux de cobalt sur les propriétés thermochromes des hopéites	81
II.5.7	Conclusion.....	87
II.6	Conclusion.....	88
II.7	Bibliographie du chapitre II.....	90

II.1 Introduction

La dégradation d'un composé sous l'effet de la température s'accompagne très fréquemment d'un changement de coordinence ou de la modification du degré d'oxydation des cations présents dans la structure. On peut observer une évolution de la régularité du polyèdre de coordination qui se traduira par une modification du champ cristallin s'exerçant sur le cation. On peut également noter une évolution de la covalence et de la position de la bande de transfert de charge lors de la dégradation thermique. S'il s'avère que ce cation possède des orbitales d partiellement remplies et des phénomènes de transfert de charge impliquant des absorptions dans le domaine visible, alors les dégradations chimiques en température peuvent être mises en évidence par un changement de la coloration.

Le cobalt II peut occuper des sites de symétrie différente et les colorations induites par la présence de cobalt II dans ces sites de symétrie distincte sont différenciables à l'œil nu. Par ailleurs, le cobalt III stabilisé uniquement en site octaédrique signe sa présence par une bande de transfert de charge se traduisant par une coloration brune. Les composés comportant du cobalt II et III présentent une couleur noire, imputable au mécanisme d'intervalence. Ainsi le cobalt apparaît comme un élément de choix pour mettre en évidence ces dégradations en température d'un point de vue colorimétrique.

Dans ce chapitre, nous étudierons la dégradation du composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ et des matrices calcite CaCO_3 , apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, et hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dopées par du cobalt en fonction de la température. Pour cela des techniques comme la diffraction des rayons X, la réflexion diffuse et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour étudier les mécanismes de dégradation, la modification de la couleur en fonction de la température, et corrélérer la modification de la couleur aux évolutions structurales.

II.2 Propriété thermochrome de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$

II.2.1 Introduction

L'hydroxyde de cobalt est un solide rose isomorphe de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Il peut être représenté à partir d'une maille hexagonale en adoptant le groupe d'espace P-3m1 [1-3]. Il s'agit d'un composé à structure lamellaire très utilisé dans l'industrie des accumulateurs comme formateur de réseau conducteur pour palier au caractère isolant électrique du matériau actif $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [1-5]. La structure de l'hydroxyde de cobalt est présentée à la figure 1.

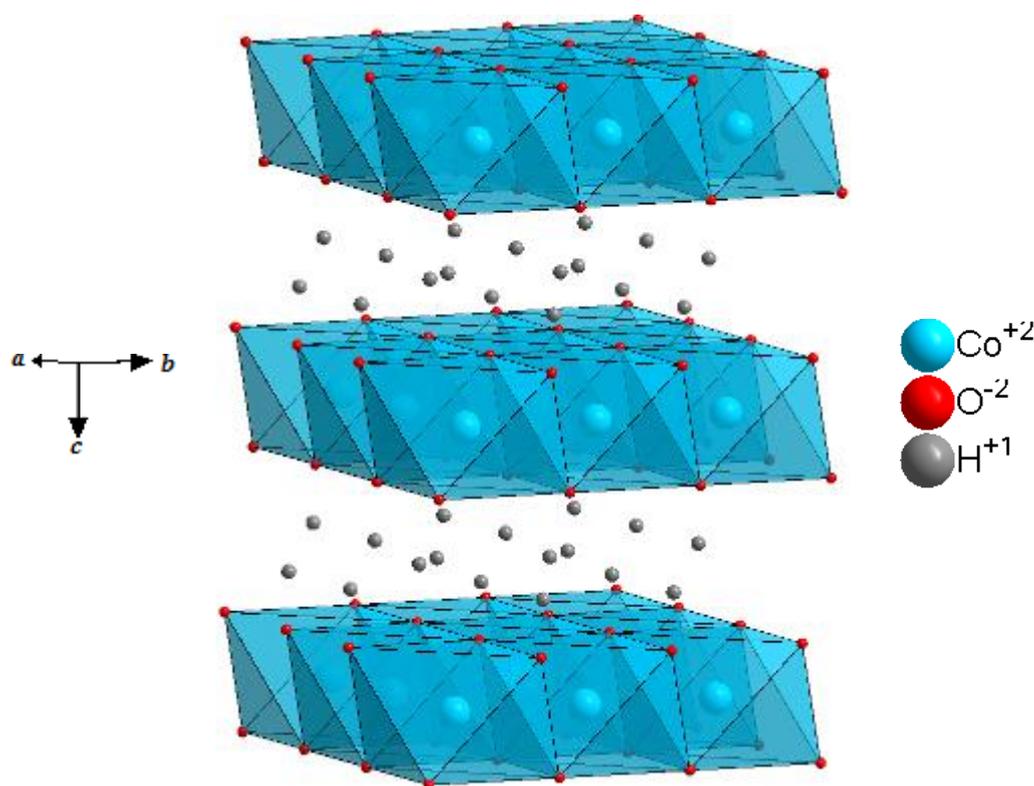
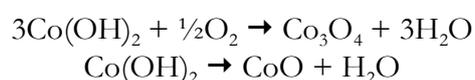
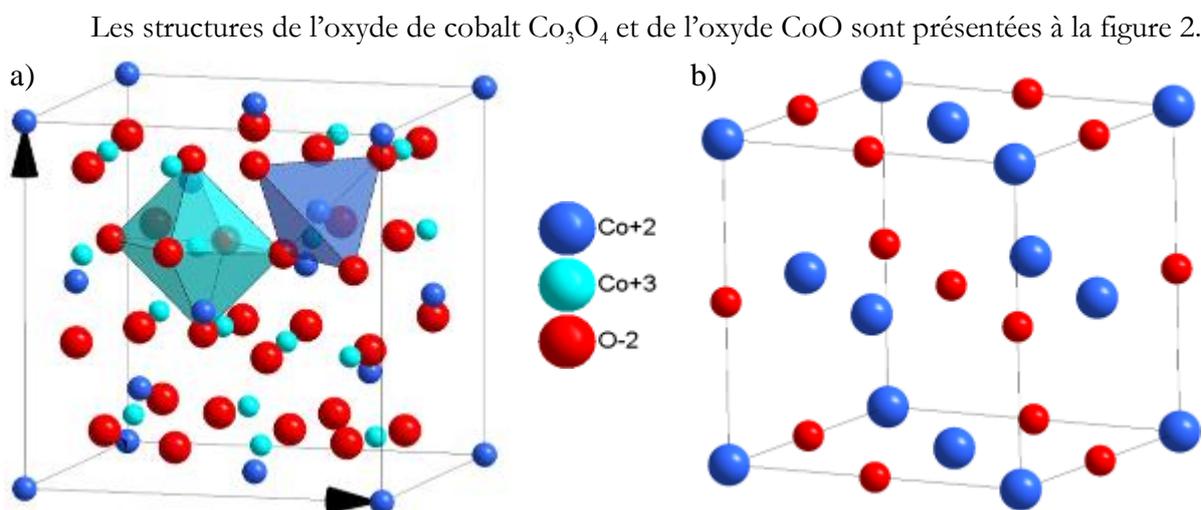


Figure 14 : Structure de l'hydroxyde de Cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ [6]

Dans cette structure, le cation divalent noté M^{2+} , occupe un site octaédrique MO_6 parfaitement régulier. Les octaédres à arêtes communes s'organisent sous la forme de feuillets dans le plan (a,b) de composition $[\text{MO}_2]_n^{2n-}$ qui se répètent à l'infini suivant l'axe c. L'excès de charge négative est compensé par des protons H^+ présents dans l'espace inter-feuillets. D'après la littérature, lors de la déshydratation sous air de l'hydroxyde de cobalt, de l'oxyde de cobalt de formule Co_3O_4 est obtenu à des températures de l'ordre de 200°C [1, 3, 4]. Sous atmosphère inerte c'est la formation de l'oxyde de cobalt CoO qui est observée [3]. Les réactions de déshydratation sous air et sous atmosphère neutre sont présentées ci-dessous.





Le composé Co_3O_4 adopte la structure spinelle directe, qui dérive du réseau cfc de type NaCl par un ordre cationique et une occupation partielle des sites octaédrique et tétraédrique. Ainsi le cobalt II se trouve en site tétraédrique parfaitement régulier et le cobalt III en site octaédrique peu distordu [7]. Cet oxyde de cobalt est noir et cette couleur s'explique par un mécanisme d'intervalence dû à la présence d'ions Co^{2+} et Co^{3+} [9]. L'oxyde de cobalt CoO adopte un réseau cfc de type NaCl. Les cations sont aux nœuds d'un réseau cfc et les anions occupent un même réseau cfc décalé de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Le cobalt occupe un site octaédrique parfaitement régulier dans la structure ce qui laisse présager une couleur rose pour ce composé [7, 9]. Cependant, une faible oxydation du Co^{2+} en Co^{3+} se traduit par un noir profond dû au mécanisme d'intervalence. Ainsi la déshydratation à 200°C de l'hydroxyde $\text{Co}(\text{OH})_2$ s'accompagne d'un changement de couleur du rose vers le noir. Ce composé possède donc intrinsèquement des propriétés thermochromes pour les basses températures.

II.2.2 Synthèse et analyse par DRX

La synthèse des composés s'opère en milieux aqueux, par ajout brutal d'une solution de nitrate de cobalt à une solution de soude à 40% massique en très large excès [3, 11-13]. Un précipité bleu est d'abord obtenu. Il s'agit de la phase hydratée métastable notée $\alpha\text{Co}(\text{OH})_2$ et de formule $\text{Co}(\text{OH})_{2-x}(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y$ [10, 14]. Cette phase se déshydrate rapidement et se transforme en un composé rose de formule $\text{Co}(\text{OH})_2$ encore notée $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$. Ce précipité rose est récupéré et lavé par centrifugation jusqu'à obtenir un surnageant peu trouble. Cependant, la synthèse de l'hydroxyde de cobalt est délicate car ce composé s'oxyde assez rapidement en oxyhydroxyde de cobalt de formule CoOOH lors d'un séjour prolongé dans l'eau [2]. Le temps total incluant la synthèse et les lavages par centrifugation ne doit pas excéder 15 minutes. Le séchage du composé obtenu doit se faire impérativement à température ambiante pour minimiser

l'oxydation du produit. À l'issue de la synthèse, un composé rose et pur est obtenu. Le diffractogramme du composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ est présenté à la figure 3.

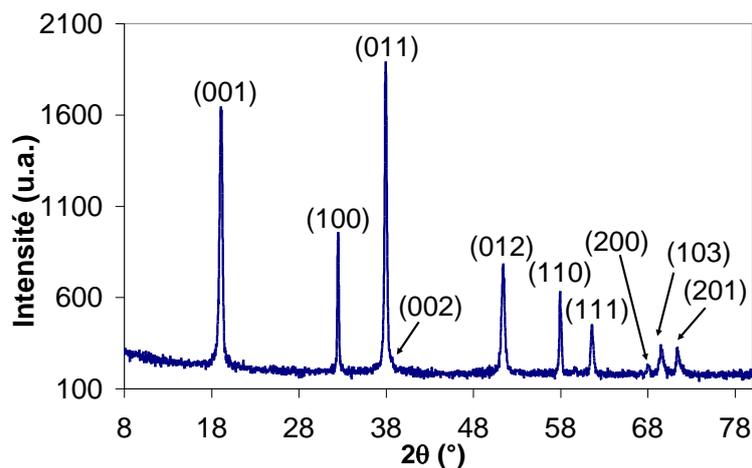


Figure 16 : Diffractogramme du composé $\text{Co}(\text{OH})_2$

Le composé est pur, relativement bien cristallisé, et l'analyse du diffractogramme montre des évolutions normales des largeurs à mi-hauteur et des pics symétriques. Cela atteste d'un matériau sans défaut d'empilement alors que l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, synthétisé par le même protocole, présente des fautes d'empilement des feuillets [15].

Toutefois une analyse fine du diffractogramme montre que la largeur du pic (100) est plus faible que celles des raies (001) et (011) ce qui atteste d'une anisotropie des cristallites dont la morphologie serait proche d'une plaquette perpendiculaire à l'axe c . Pour trancher sans ambiguïtés sur la présence d'anisotropie de forme des grains, nous avons réalisé des affinements de profil en deux temps. Tout d'abord, nous avons affiné la largeur des raies avec la fonction de Cagliotti, soit un modèle adapté à l'affinement de profil de raies pour des domaines de cohérence isotropes. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé la fonction de Thomson-Cox-Hastings qui est adaptée aux cristallites anisotropes dans la mesure où il est possible d'affecter une largeur à mi-hauteur spécifique à une famille de plan (hkl) . Le programme Fullprof® permet par la suite de remonter à des dimensions de domaines de cohérence suivant des directions particulières. Dans ce dernier cas, nous avons choisi comme hypothèse de travail, des plaquettes présentant un perpendiculaire à l'axe c . La figure 4 présente les deux affinements de profil réalisés sur la base des modèles isotropes et anisotropes ainsi que les facteurs de reliabilité associés.

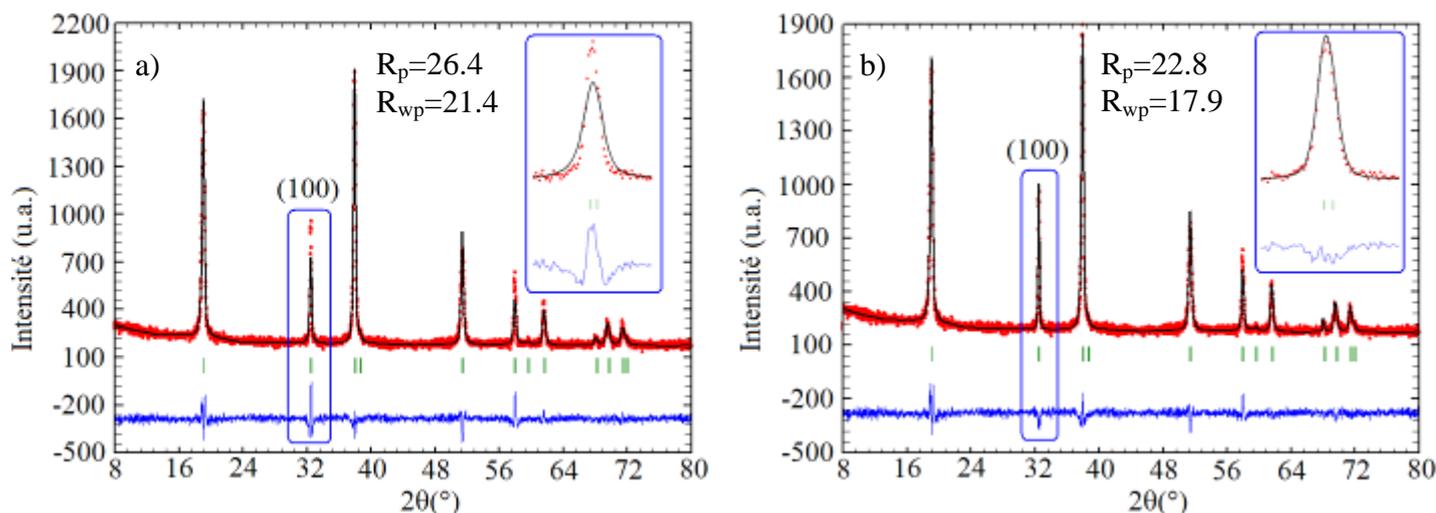


Figure 17 : Aperçus des affinements de profil avec (b) et sans (a) prise en compte de l'anisotropie et facteurs de reliabilité associés

Il apparaît que le modèle prenant en considération une anisotropie de la forme de la cristallite est le plus satisfaisant. En effet, la fonction différence en bleu est moins chaotique et la forme de la raie (100) est mieux affinée. A l'issue de ces affinements, nous avons pu extraire les dimensions des domaines de cohérence suivant les directions [100] et [001] qui valent respectivement 54 et 22nm, il s'agit donc bien de plaquettes.

Après une semaine de stockage sous air, le composé subit une oxydation partielle, sa couleur évoluant du rose au marron. Ce problème d'oxydation est connu et peut être supprimé par l'ajout d'un antioxydant comme l'acide ascorbique. Par la suite nous étudierons donc un hydroxyde de cobalt industriel et stable à l'air de la société Tanaka (référence KTF 75B, lot Co40248-04). Le diffractogramme du composé est présenté à la figure 5.

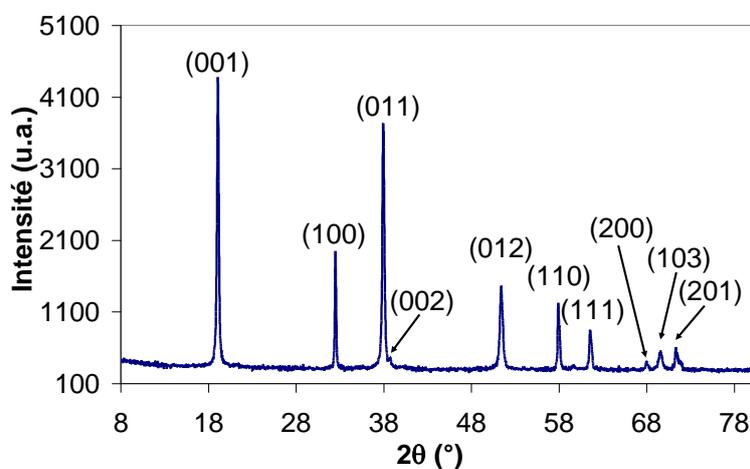


Figure 18 : Diffractogramme du composé étudié

On remarque que le composé est parfaitement pur. Par la même méthode que précédemment, nous avons calculé les tailles de domaines de cohérence suivant les directions [100] et [001] qui valent respectivement 73 et 31nm. Il y a une anisotropie de la forme des cristallites avec la même géométrie plaquettaire.

II.2.3 Propriétés optiques

Après la synthèse du composé nous nous sommes intéressés à l'origine de sa couleur. Pour cela nous avons caractérisé les propriétés colorimétriques du composé par réflexion diffuse sur la gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge au proche ultraviolet. Par la suite, nous avons utilisé l'équation de Kubelka-Munk qui permet de transformer mathématiquement les spectres de réflexion diffuse en spectre d'absorption. La diffusion étant minimisée, il est alors possible d'avoir accès aux intensités relatives d'absorption. Pour appliquer pleinement la relation de Kubelka-Munk, il faut que les grains de la poudre aient une dimension au moins cinq fois supérieure à la longueur d'onde d'étude, afin que le coefficient de diffusion du matériau étudié soit indépendant de la longueur d'onde.

Cela n'est pas le cas pour ce composé dans la mesure où la voie de synthèse utilisée conduit à l'obtention de plaquettes d'environ 30nm d'épaisseur pour une largeur comprise d'environ 70nm. La loi de Kubelka-Munk ne permet pas de discuter des intensités relatives des absorptions. En revanche, la position en énergie ne sera que très peu affectée par des tailles de grains trop faibles.

Pour déterminer précisément les énergies des absorptions observées sur les spectres de réflexion diffuse, nous avons déconvolué les différentes contributions des absorptions observées, sur la base des travaux de Jorgensen [16]. Ainsi, nous avons choisi comme hypothèse de travail des absorptions indépendantes ayant un profil purement gaussien dont l'allure et l'équation sont présentées à la figure 6.

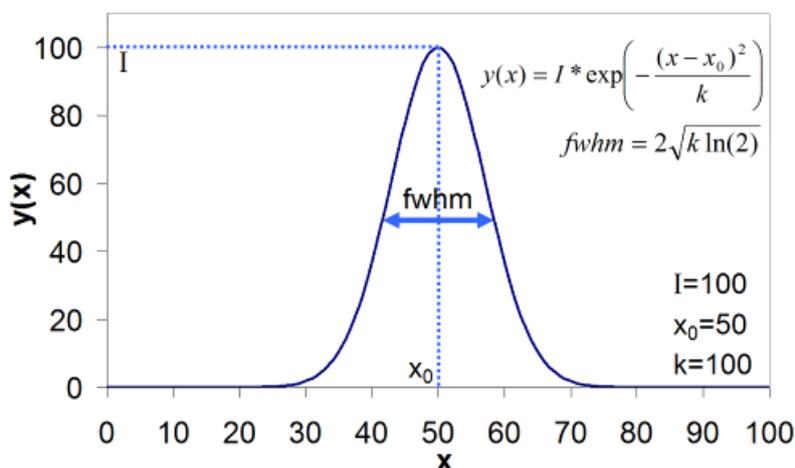


Figure 19 : Allure et équation de la gaussienne utilisée pour les déconvolutions

Le paramètre I est l'intensité d'absorption, x_0 est la position en eV et k est un paramètre proportionnel à la largeur à mi-hauteur. Si l'on note $fw\text{hm}$ la largeur à mi-hauteur, nous avons la relation $fw\text{hm} = 2\sqrt{k \ln(2)}$. Cette déconvolution a été effectuée à l'aide du logiciel Excel® en utilisant le critère de minimisation dit des moindres carrés sur les spectres de réflexion diffuse transformés par la relation de Kubelka-Munk. La minimisation porte sur la différence entre le signal calculé qui est la somme de toutes les composantes gaussiennes et le signal expérimental. Les paramètres à affiner sont les positions, les largeurs à mi-hauteur et les intensités des contributions gaussiennes nécessaires à la simulation complète du signal expérimental.

Les données structurales indiquent que le cobalt II se trouve en site octaédrique. Nous pouvons donc utiliser comme hypothèse de travail un spin de 3/2 équivalent à la configuration spin fort, soit le cas le plus répandu pour le cobalt II dans les oxydes [17]. En suivant cette hypothèse et d'après les diagrammes de Tanabe-Sugano, nous savons que la couleur est la conséquence de trois absorptions dues aux transitions permises de spin ($\Delta S=0$) ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ d'énergies respectives E_1 , E_2 et E_3 .

Le spectre de réflexion diffuse transformé par la relation de Kubelka-Munk est présenté à la figure 7.

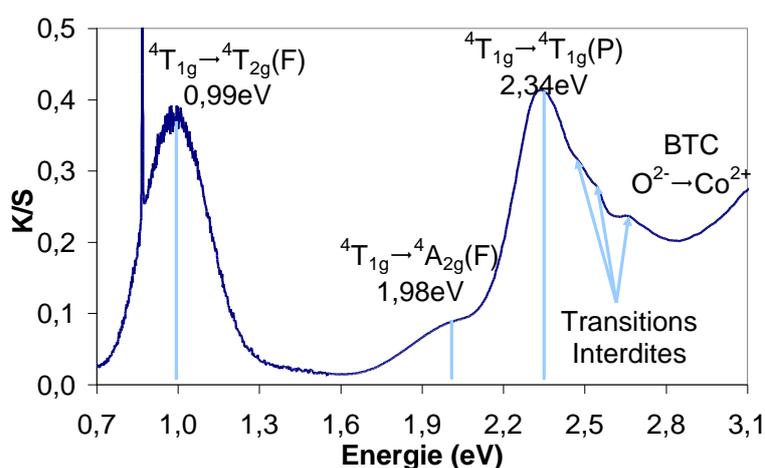


Figure 20 : Spectre de réflexion diffuse corrigé par la relation de Kubelka-Munk du composé $\text{Co}(\text{OH})_2$

Sur le spectre de réflexion diffuse, nous pouvons observer à première vue 3 transitions. Une dans l'infrarouge vers 1eV et deux dans le domaine visible vers 2 et 2.35eV. Les déconvolutions ont permis de mettre en évidence que l'absorption dans l'infrarouge est en fait la somme de deux contributions situées à 0.94 et 1.07eV. Le travail de déconvolution dans le domaine visible met en évidence 5 contributions à 1.98, 2.34, 2.50, 2.55 et 2.64eV. Ainsi c'est un total de 7 absorptions qui ont été détectées alors que la théorie n'en prévoit que trois. Il y a donc forcément la présence de transitions interdites violant la règle de Laporte et celle du spin. On

remarque un pic d'absorption très fin centré sur 0.87eV. Compte tenu de la finesse de cette absorption, la seule explication possible est un effet du composé organique ajouté pour limiter l'oxydation de l'hydroxyde. La figure 8 présente un aperçu des déconvolutions et le tableau 1 présente l'ensemble des données issues des déconvolutions dans l'infrarouge (IR) et le visible (Vis).

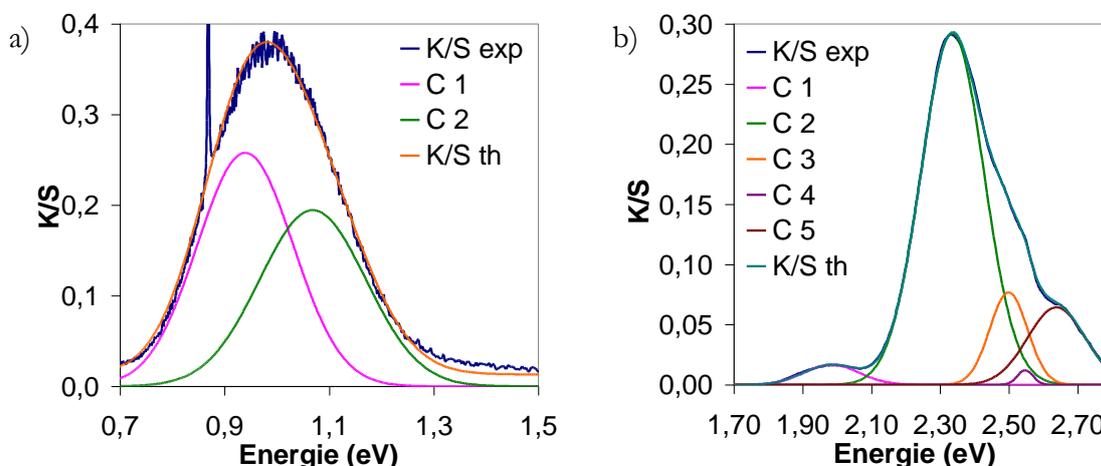


Figure 21 : Aperçu des déconvolution des spectres de réflexion diffuse dans l'infrarouge (a) et le visible (b)

Paramètres	C ₁ (IR)	C ₂ (IR)	C ₁ (Vis)	C ₂ (Vis)	C ₃ (Vis)	C ₄ (Vis)	C ₅ (Vis)
x ₀ (eV)	0,939	1,068	1,984	2,335	2,499	2,547	2,638
I	0,258	0,194	0,017	0,292	0,077	0,012	0,064
k	0,017	0,021	0,013	0,017	0,006	0,001	0,014
Chi ²	0,85		0,49				

Tableau 2 : Grandeurs énergétiques issues de la réflexion diffuse

En combinant les diagrammes de Tanabe-Sugano et les données de la littérature [18-19], nous savons que la transition permise ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ et la transition interdite ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E(G)$ donnent lieu à des absorptions dans l'infrarouge. Les déconvolutions dans le domaine infrarouge montrent que l'intensité de l'absorption à 0.94eV est plus importante que celle présente à 1.07eV. Nous savons aussi que l'énergie de la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ est inférieure à celle de la ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E(G)$ pour des rapports Δ_0/B inférieurs à 11.2. Or ce rapport est généralement de 10 pour le cobalt dans les oxydes [18-19]. Nous pouvons donc attribuer l'absorption à 0.94eV à la transition permise ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$. L'absorption à 1.07eV peut être attribuée à la transition interdite ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E(G)$ ou à un éclatement du terme ${}^4T_{2g}(F)$ en sous niveaux à cause du couplage spin-orbite. L'analyse de cette transition supplémentaire comme résultant d'une transition interdite est conforme aux études de Ravikumar et al. [18] mais il est cependant très inhabituel qu'une transition interdite ait une intensité comparable à celle d'une transition permise. L'interprétation

la plus pertinente reste donc des transitions vers des sous niveaux résultants de l'éclatement du terme ${}^4T_{2g}(F)$ sous l'effet du couplage spin-orbite.

Bien que la déconvolution de ce signal dans l'infrarouge avec deux gaussiennes soit la plus correcte, une simulation du signal avec une unique gaussienne donne un résultat satisfaisant avec une transition centrée sur 0.99eV. Compte tenu de la proximité des deux transitions et de l'impossibilité de trancher en toute rigueur sur des comparaisons d'intensité (nos particules ne respectent pas le critère taille pour appliquer pleinement la relation de Kubelka-Munk), il est difficile de conclure définitivement sur l'existence de deux ou d'une seule transition électronique dans l'infrarouge. Dans la mesure où la présence de deux transitions dans l'infrarouge a déjà été identifiée par Ravikumar et al. et que ce type de déconvolution donne le meilleur résultat, mais surtout qu'il existe deux interprétations dont une très plausible à l'existence de cette transition supplémentaire, nous avons choisi d'utiliser les données issues des simulation avec deux gaussiennes pour la suite de notre étude.

La littérature indique que les rapports des énergies E_2 et E_1 varient entre 2.01 à 2.20 [18-19]. De ce fait nous pouvons attribuer l'absorption à 1.98eV à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$. L'absorption suivante à 2.34eV est alors attribuable à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Sur la base de l'attribution des transitions permises, nous pouvons alors calculer le champ cristallin et le paramètre de Racah. L'ensemble de ces données est présenté dans le tableau 2.

Transitions		Paramètres	
${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	0,94 eV	Δ_0	1.04 eV
${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	1,98 eV	B	0.100 eV
${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	2,34 eV	Δ_0/B	10.4

Tableau 3 : Grandeurs énergétiques calculées à partir des spectres de réflexion diffuse

Le champ cristallin de 1.04eV est plutôt fort pour un ion Co^{2+} et peut s'expliquer par la parfaite régularité du site octaédrique [16]. Les trois absorptions supplémentaires à 2.50, 2.55 et 2.64eV sont explicables par des transitions interdites entre états quadruplet et états doublet issues des termes 2G , 2H , 2P , 2D [19] ainsi que des transitions entre états résultant de l'éclatement du terme ${}^4T_{1g}(P)$ du fait du couplage spin-orbite.

II.2.4 Propriétés thermochromes

II.2.4.1 Réflexion diffuse en température

Nous savons que l'hydroxyde de cobalt noircit avec la température pour donner sous air de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . Pour mettre en évidence ce noircissement, nous avons suivi l'évolution des spectres de réflexion diffuse sous air, en fonction de la température de 20 à 350°C en augmentant la température de 10°C par minute (cinétique imposé par l'appareil). L'évolution

du spectre de réflexion diffuse en fonction de la température pour le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ est présentée à la figure 9.

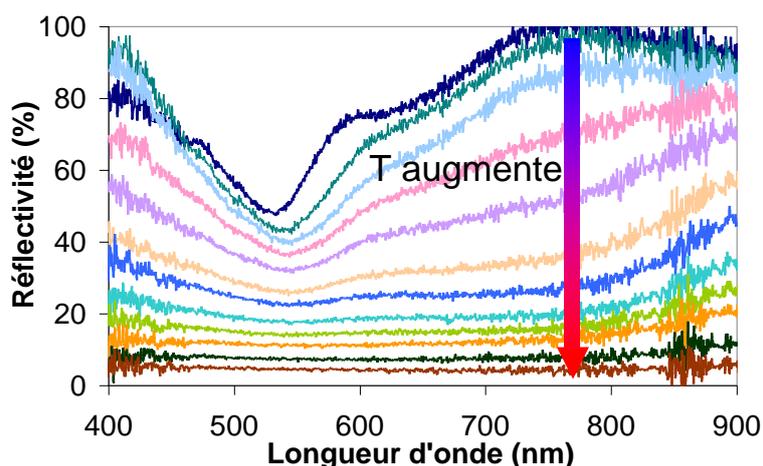


Figure 22 : Evolution des spectres de réflectivité du composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ en fonction de la température pour des température comprises entre 20 et 350°C

Sur le graphe précédent on voit que les raies d'absorptions d-d du Cobalt II centrées autour de 550nm sont de plus en plus noyées dans une composante absorbante (intervalence) affectant l'ensemble du spectre visible. Pour mieux mettre en évidence la transition colorimétrique associée, nous avons tracé la différence entre le maximum et le minimum des courbes de réflexion diffuse sur la gamme de longueur d'onde allant de 450 à 750nm. Cette transformation permet d'obtenir des courbes en « S » que l'on peut interpoler à l'aide d'une sigmoïde dont l'équation et l'allure générale sont présentées à la figure 10

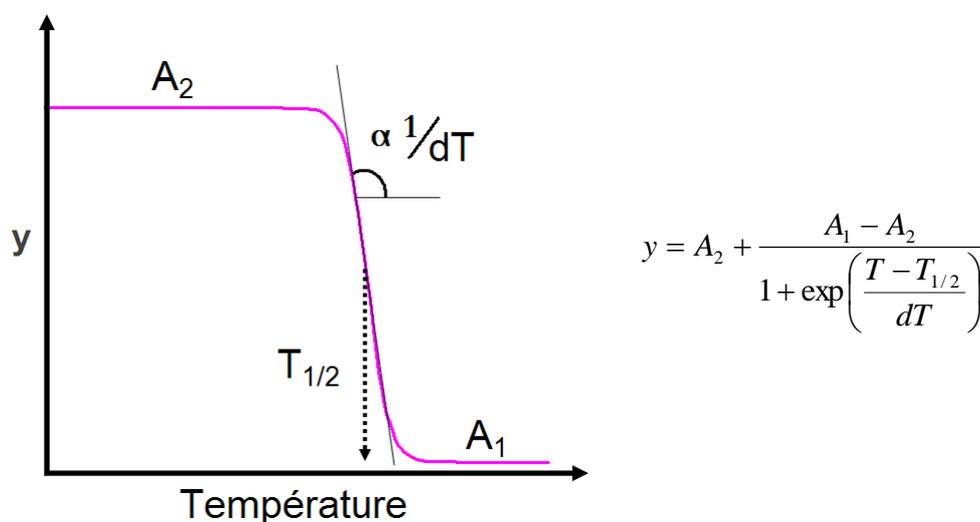


Figure 23 : Equation et allure générale d'une sigmoïde

Il est ainsi possible de remonter à la température critique $T_{1/2}$ définie comme le point d'inflexion de la courbe en « S » obtenue. Le paramètre dT est inversement proportionnel à la pente de la tangente à la courbe au point d'inflexion et homogène à une température. Ce paramètre donne accès à la brutalité de la déshydratation. Ainsi par définition, plus il est proche

de 0 et plus la déshydratation est brutale. Les paramètres A_1 et A_2 sont les valeurs des deux plateaux constants encadrant la zone contenant le point d'inflexion de la courbe. Les courbes expérimentale et interpolée ainsi obtenues pour le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ sont présentées à la figure 11.

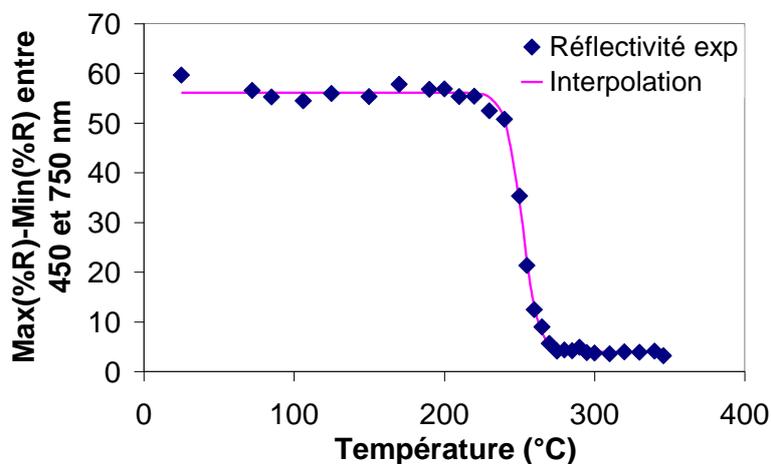


Figure 24 : Evolution en fonction de la température, de la différence entre le maximum et le minimum de la réflectivité sur la gamme de longueur d'onde comprises entre 450 et 750nm et interpolation par une sigmoïde des données obtenues

L'interpolation des données expérimentales par une sigmoïde nous a permis de calculer la température critique de changement colorimétrique, qui vaut 252°C . Cette température est plus élevée que celles relevées dans la littérature (de l'ordre de 200°C) [1-3] et ce décalage s'explique par la montée en température 10 fois plus rapide lors des expériences de réflexion diffuse en température. Le paramètre dT calculé est de -5, ce qui traduit bien la brutalité de la déshydratation. Après l'expérience de réflexion diffuse en température nous avons réalisé de la diffraction des rayons X sur le produit recuit. Le diffractogramme obtenu est présenté à la figure 12.

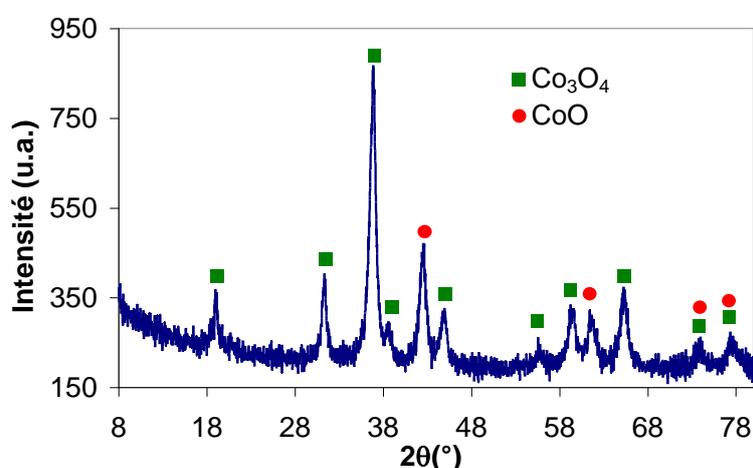


Figure 25 : Diffractogramme après traitement thermique de $\text{Co}(\text{OH})_2$

Nous pouvons voir que les phases en présence après recuit sont les oxydes de cobalt Co_3O_4 et CoO . L'oxyde Co_3O_4 est nettement majoritaire. Il est assez inhabituel d'obtenir de l'oxyde simple de cobalt lors de la déshydratation de l'hydroxyde de cobalt sous air. Cela n'est normalement possible que sous atmosphère réductrice [3]. L'oxyde simple CoO se trouve sans doute au cœur des particules, protégé par une couche de passivation de Co_3O_4 .

II.2.4.2 Test en tube à induction

En plus de la réflectivité à haute température, nous avons calciné des échantillons du composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ dans un four à induction pendant 5 minutes pour des températures comprises entre 180 et 220°C avec un pas de 10°C. À l'aide d'un colorimètre à visée, les paramètres colorimétriques L, a et b dans le système CIE-lab 1976 (voir annexe 3) ont été mesurés pour chaque composé recuit. Nous pouvons alors calculer les contrastes optiques ΔE (sans prise en compte du paramètre L) offerts par la déshydratation, dans des conditions proches des tests moteurs de Turboméca. Ce paramètre ΔE permet de quantifier mathématiquement la différence de coloration entre deux couleurs à l'aide de leurs paramètres L, a et b respectifs. Les résultats des relevés des couleurs en fonction de la température ainsi que les contrastes optiques successifs pour le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ sont compilés dans le tableau 3.

Produits	180°C	ΔE	190°C	ΔE	200°C	ΔE	210°C	ΔE	220°C
$\text{Co}(\text{OH})_2$		1		15		3		2	

Tableau 4 : Couleurs et contrastes optiques entre 190 et 220°C pour le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$

La cinétique de déshydratation étant rapide, la couleur évolue sur une plage de températures extrêmement restreinte entre 190 et 200°C, associée à un contraste optique de 15. Le paramètre colorimétrique le plus influencé par la dégradation de l'hydroxyde est la luminance L du fait du noircissement concomitant à la déshydratation. La température marquée (190-200°C) par le cycle thermique proche des tests moteurs de Turboméca est de 50°C inférieure à celle obtenue par mesure de réflectivité dynamique en température pour une vitesse de montée de 10°C/min. Cette observation met en évidence le fort impact du temps de palier de 5 minutes utilisé dans les conditions de test moteur.

II.2.5 Conclusion

Il apparaît que l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ est un composé thermochrome efficace à basse température sur une gamme de températures très peu étendue car comprise entre 190 et 200°C. Ce court étalement de la transformation colorimétrique permet un marquage précis de cette température avec des contrastes optiques compatibles avec notre cahier des charges.

Cependant, nous avons mis en évidence une extrême sensibilité de la température marquée à la durée de test en température. Cette durée de chauffe des moteurs devra donc être rigoureusement contrôlée.

II.3 Propriétés thermochrome de calcite de formule $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{CO}_3$

II.3.1 Introduction

La calcite est un des trois polymorphes du carbonate de calcium CaCO_3 avec l'aragonite et la vaterite [20-22]. C'est l'un des minéraux les plus répandus sur l'écorce terrestre surtout connu comme le composant majoritaire du calcaire. On retrouve également la calcite dans les tests de nombreux composants du phytoplancton et dans nos os en compagnie de l'apatite [21, 23, 24-25]. La calcite est très utilisée en tant que pigment blanc dans les peintures, comme charge ainsi que comme agent opacifiant dans le papier [23]. La calcite est également exploitée industriellement en vue de la production de la chaux vive CaO et de la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$, élément essentiel pour la confection du mortier ou du ciment. D'un point de vue cristallographique le terme calcite fait référence à un type structural regroupant les carbonates de Magnésium, Calcium, Manganèse, Fer, Cobalt, Nickel, Cuivre, Zinc et de Cadmium [26]. Ces composés cristallisent dans le système rhomboédrique et adoptent le groupe R-3c. La structure de la calcite est présentée à la figure 13.

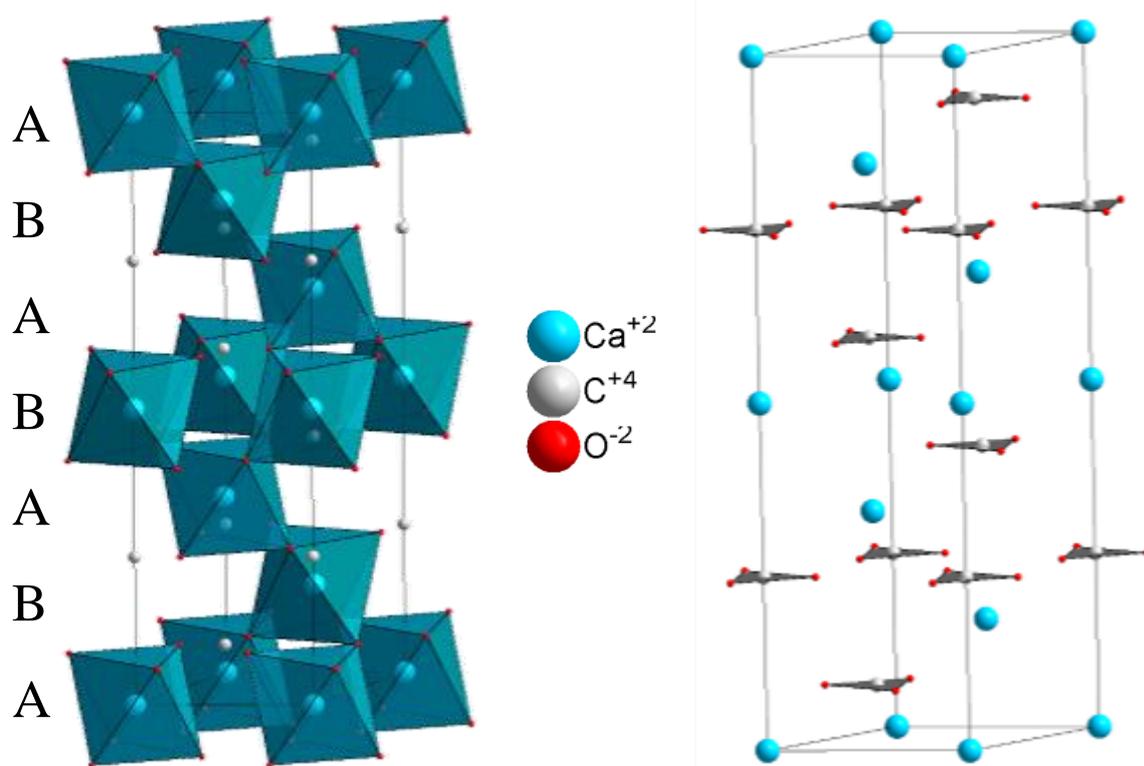


Figure 26 : Structure de la calcite [27]

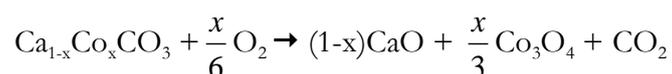
Dans cette structure, les atomes de calcium occupent le centre d'octaèdres CaO_6 parfaitement réguliers. Ces octaèdres forment des plans A et B de même nature mais se distinguant par l'orientation des octaèdres les composant. Ces plans se succèdent alternativement

suivant la direction c sachant qu'au sein de chaque plan A ou B, les octaèdres CaO_6 sont isolés les uns des autres. Chaque octaèdre d'un plan A est connecté par les sommets à 3 octaèdres d'un plan B vers le haut et trois autres octaèdres d'un autre plan B mais vers le bas. Les ions CO_3^{2-} sont exactement à l'interface entre les plans A et B, assurant la jonction simultanée entre 3 octaèdres d'un plan A et 3 octaèdres d'un plan B. Ainsi chaque oxygène de la structure est commun à un ion carbonate, un octaèdre du plan A et un octaèdre du plan B.

La calcite se dégrade aux alentours de 1000°C en formant de la chaux vive selon la réaction suivante [28-29].



Cette température très élevée, ouvre la perspective d'un marquage des très hautes températures en tirant parti de la dégradation de la calcite. Cependant cette décarbonatation est achromatique, car tous les produits en résultant sont blancs. Pour exploiter la dégradation de la calcite d'un point de vue colorimétrique, nous devons la doper par un chromophore et nous avons choisi le cobalt II. En effet le composé CoCO_3 est isomorphe de la calcite, il existe dans la nature des composés de type $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{CO}_3$ et des études ont montré que le cobalt se substitue facilement au calcium dans la calcite [30-35]. Cela ouvre la possibilité d'un dopage aisé en laboratoire. En termes de dégradation, nous nous attendons à des réactions du type :



Or, le composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{CO}_3$ est rose [26], alors que le produit Co_3O_4 est noir. Ainsi, le dopage de la calcite par du cobalt pourra permettre a priori d'associer un phénomène thermochrome à sa décarbonatation.

II.3.2 Synthèse

Les calcites de formule $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{CO}_3$, sont préparées par coprécipitation à température ambiante en milieu aqueux [20]. Une solution de nitrate de cobalt et de calcium (respectivement hexa et tétrahydratés) est ajoutée goutte après goutte à une solution d'hydrogénocarbonate d'ammonium de formule NH_4HCO_3 , quatre fois en excès. La réaction se traduit par la formation d'un précipité rose violacé et pour s'assurer d'avoir un produit exempt des deux autres polymorphes qui sont la vaterite et l'aragonite, un mûrissement de 2 heures à température ambiante et sous agitation magnétique doit suivre la précipitation.

II.3.3 Etude par diffraction des rayons X

Afin de s'assurer de la pureté des échantillons obtenus et pour étudier les paramètres de maille des composés synthétisés, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur

l'ensemble des composés de l'étude. Le diffractogramme de la calcite CaCO_3 obtenue suivant les spécifications indiquées dans la partie II.3.2, est présenté à la figure 14.

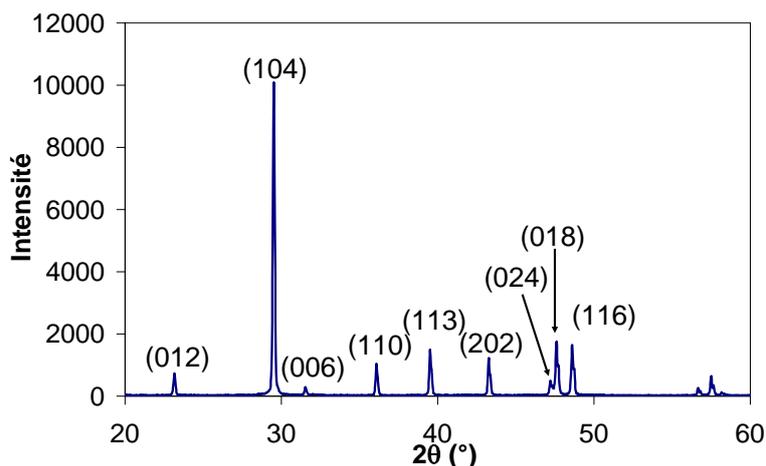


Figure 27 : Diffractogramme de la calcite pure obtenue par coprécipitation à température ambiante

A l'issue des synthèses un produit pur et très bien cristallisé est obtenu. Quel que soit le taux de cobalt, le surnageant est parfaitement incolore ce qui indique que le cobalt se trouve uniquement dans la phase solide. La figure 15, montre l'allure des raies (110), (104) et (202) en fonction du taux de cobalt pour quatre calcites diversement dopées en cobalt.

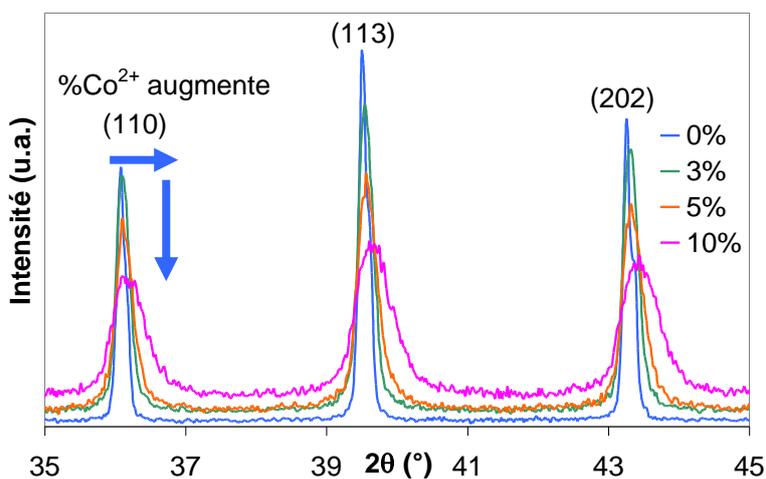


Figure 28 : Effet du taux de cobalt sur l'allure des raies (110), (113) et (202) pour les calcites dopées

Nous pouvons voir sur la figure 15 que l'augmentation du taux de cobalt se traduit par une diminution de l'intensité de diffraction ainsi qu'une augmentation de la largeur de raie et un décalage du pic vers les grands angles. Les deux premiers effets indiquent une baisse de la cristallinité des composés. Cela indique que le cobalt déstabilise la structure et défavorise l'étape de croissance des cristallites lors du murissement [31-35]. Le décalage des raies de diffraction vers les grands angles traduit une diminution des paramètres de maille. Pour mettre cet effet en évidence de façon plus rigoureuse, nous avons tracé l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de cobalt, calculés par affinement de profil selon la méthode Le Bail.

L'évolution des deux paramètres de maille en fonction du taux de cobalt est présentée à la figure 16.

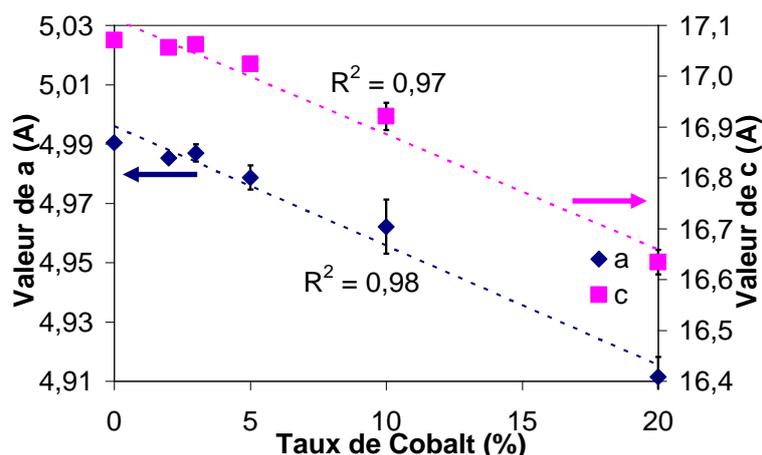


Figure 29 : Evolution des paramètres de mailles de la calcite en fonction du taux de cobalt

La figure 16 montre que les deux paramètres a et c diminuent linéairement avec le taux de cobalt : Cette décroissance s'explique par le plus faible rayon ionique de l'ion Co^{2+} en comparaison du cation Ca^{2+} . Nous pouvons donc considérer qu'une solution solide est obtenue au moins jusqu'à des taux de 20% de cobalt en substitution du calcium.

II.3.4 Propriétés optiques

Avant d'analyser les propriétés thermochromes des calcites dopées, nous avons discuté de l'origine de la couleur dans le composé $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$. La figure 17 présente le spectre de réflexion diffuse transformé par la relation de Kubelka-Munk du composé $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$.

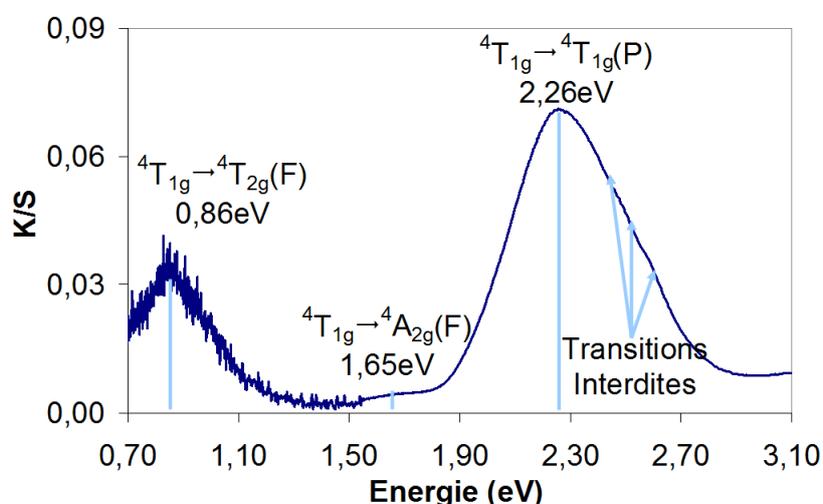


Figure 30 : Spectre de réflexion diffuse, transformé par la relation de Kubelka-Munk, du composé $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$

Le travail de déconvolution a permis de mettre en évidence, 6 absorptions dont une dans l'infrarouge à 0,86eV et cinq dans le domaine visible à 1,65, 2,26, 2,49, 2,57 et 2,66 eV. La faible intensité du signal ne permet pas de mettre en évidence la présence d'une ou deux transitions

dans l'infrarouge. Les données structurales indiquent que le cobalt doit se trouver en site octaédrique entouré de six oxygènes. Nous pouvons donc considérer que les ions Co^{2+} sont dans un état spin fort ($S=3/2$). Compte tenu des résultats que nous avons obtenus sur le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$, nous pouvons affirmer que les absorptions à 2.49, 2.57 et 2.66eV sont dues à des transitions interdites et proposer à partir des trois transition permises, les indexations et les paramètres Δ_0 et B présentés dans le tableau 4.

Transitions		Paramètres	
${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	0,86 eV	Δ_0	0.79 eV
${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$	1,65 eV	B	0.089 eV
${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	2,26 eV	Δ_0/B	8.9

Tableau 5 : Grandeurs remarquables issues de la réflexion diffuse

Le champ cristallin est plus faible que dans le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$. Pourtant, le cobalt est au centre d'octaèdre parfaitement régulier ce qui devrait concourir à un fort champ cristallin. Les ions Co^{2+} subissent donc via les groupements CO_3^{2-} un champ plus faible que dans le l'hydroxyde $\text{Co}(\text{OH})_2$, à la fois du fait de la modification des distances moyennes cobalt-oxygène et du champs de ligands.

II.3.5 Propriétés thermochromes

II.3.5.1 Analyse thermogravimétrique

Maintenant que nous nous sommes assurés de la pureté des composés synthétisés, leur pouvoir thermochrome peut être étudié. Avant toute chose, nous avons procédé à des analyses thermogravimétriques dans le but de connaître la température de dégradation de la calcite. Le thermogramme du composé $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$ est présenté à la figure 18.

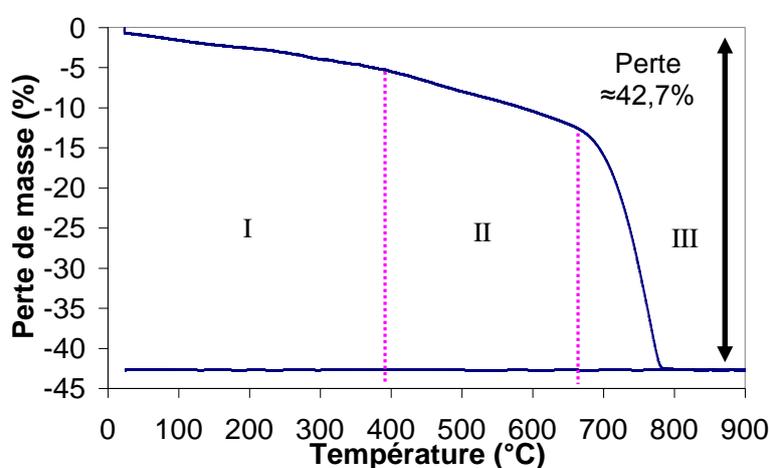


Figure 31 : Perte de masse en fonction de la température mesurée par ATG pour le composé $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$ sous atmosphère d'oxygène

Le thermogramme présenté à la figure 18 comporte trois régions, une première très graduelle entre la température ambiante et 400°C correspondant à une perte de masse de 5.4%. On observe une perte de masse plus rapide de 7.4% entre 400 et 670°C pour la deuxième région. Enfin entre 670 et 780°C, une perte de masse très brutale de 29.9% est observée pour la troisième région. Au total la perte de masse vaut 42.7% ce qui correspond à la réaction de décarbonatation qui donne une perte de masse théorique de 42.4%. La calcite pure se dégrade à des températures de l'ordre de 1000°C [28-29]. Pour le composé contenant 20% de cobalt en substitution du calcium, une température de 670°C suffit à amorcer la dégradation et pour des températures supérieures à 780°C, la décarbonatation est totale. Ces analyses mettent également en évidence le rôle déstabilisant du cobalt quand il est présent dans la structure de la calcite.

II.3.5.2 Analyses colorimétriques

Pour effectuer les analyses colorimétriques, nous avons calciné pendant cinq minutes l'ensemble des échantillons à des températures croissantes, comprises entre 300 et 900°C. Ensuite, l'ensemble des composés a été analysés par réflexion diffuse et les paramètres colorimétriques des produits ainsi traités ont été mesurés. La figure 19 présente les spectres de réflexion diffuse du composé $\text{Ca}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{CO}_3$ obtenue après différents recuits.

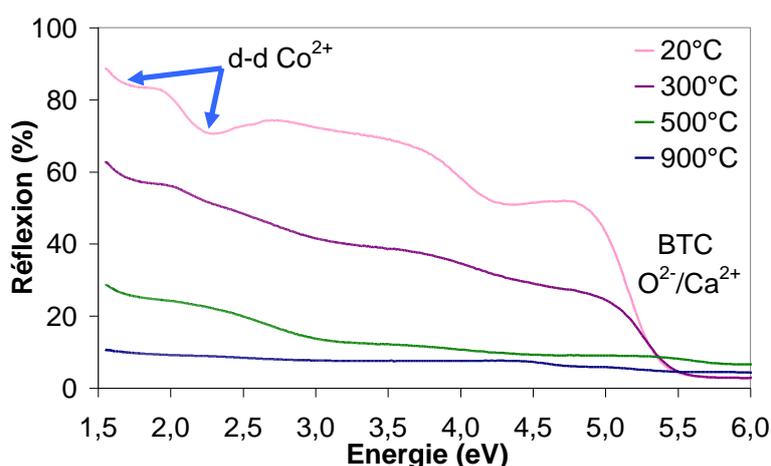


Figure 32 : Evolution des spectres de réflexion diffuse du composé $\text{Ca}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{CO}_3$

A 20°C, le spectre de réflexion diffuse est composé des absorptions dues aux transitions entre niveau d du cobalt dans le domaine visible et à la présence d'une bande de transfert de charge à haute énergie dans l'UV. Nous pouvons observer à la figure 19 que le composé testé voit sa couleur évoluer continuellement du rose violacé vers le noir et ce dès 300°C du fait de l'apparition d'une composante absorbante affectant l'ensemble spectre. Le composé a donc bel et bien des capacités thermochromes. Cette évolution de la couleur est très précoce, nous nous attentions à l'observer pour des températures d'au moins 700°C compte tenu des données issues de l'analyse thermogravimétrique.

Pour calculer les contrastes optiques associés à la dégradation de la calcite, nous avons relevé les paramètres colorimétriques dans le système CieLab, à l'aide d'un colorimètre à visée, pour trois composés dopés comportant 3, 5 et 20% de cobalt en substitution du calcium, après chaque recuit. Un aperçu de la couleur après recuit et les contrastes optiques associés sans prise en compte de la luminance L, sont présentés dans le tableau 5.

%Co	20°C	ΔE	300°C	ΔE	500°C	ΔE	700°C	ΔE	900°C
3%		12		2		4		4	
5%		13		3		5		2	
20%		21		1		8		2	

Tableau 6 : Couleurs et contrastes optiques en fonction de la température pour trois calcites différemment dopées par du cobalt

Pour tous les composés, l'évolution la plus importante de la couleur se fait entre la température ambiante et 300°C. Ces évolutions colorimétriques sont associées à des contrastes optiques compatibles avec le cahier des charges imposé. On remarque que les contrastes optiques augmentent avec le taux de cobalt. Au delà de 300°C les contrastes optiques sont très faibles, la couleur n'évoluant pas significativement. On assiste essentiellement à une diminution de la luminance. Ainsi, le paramètre colorimétrique L est la composante permettant de mieux mettre en évidence la transition continue du violet vers le noir. La figure 22 présente l'évolution du paramètre L en fonction de la température pour les produits contenant 3, 5 et 20% de cobalt.

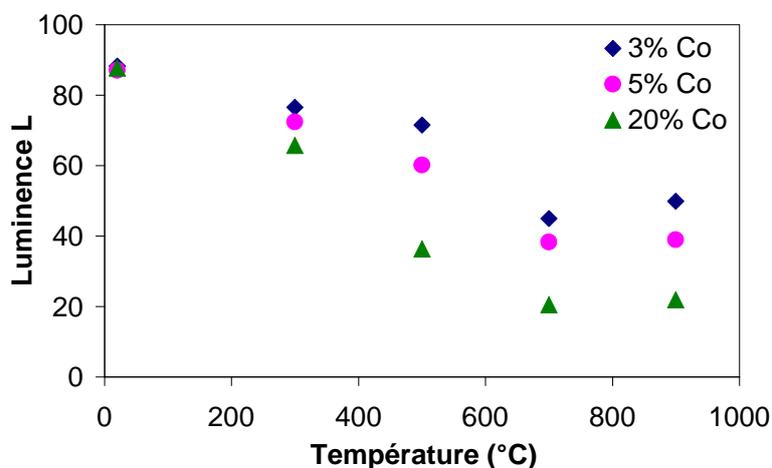


Figure 33 : Evolution du paramètre L en fonction de la température pour trois calcites dopées

L'effet du cobalt est clairement mis en évidence sur cette figure. Plus ce taux augmente et plus le noircissement est prononcé.

II.3.5.3 Analyse par DRX

Le composé $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$ recuit à 200, 300 et 500°C a été analysé par diffraction des rayons X. Aucune phase nouvelle n'apparaît en plus de la calcite sur ce domaine de température. Le noircissement n'est donc pas lié à la dégradation complète de la calcite et à la formation de Co_3O_4 cristallisé. Cependant la position et l'intensité des raies (largeur à mi-hauteur) du diffractogramme sont affectées par l'élévation de la température. Les diffractogrammes sur un domaine angulaire réduit centré sur le pic (104), à 200, 400 et 500°C sont présentés à la figure 21.

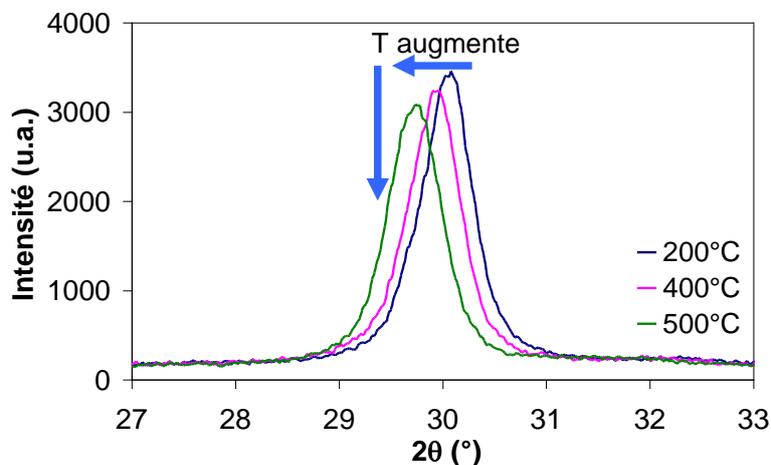


Figure 34 : Evolution de l'allure du pic (104) en fonction de la température pour le composé $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$

Les trois diffractogrammes superposés montrent que la cristallinité diminue légèrement avec la température. Nous pouvons aussi constater que le pic (104) se décale vers les bas angles, signe que les paramètres de maille augmentent. Pour s'en convaincre, nous avons calculé les paramètres de maille par affinement de profil sur l'ensemble des raies de diffraction. L'évolution du paramètre de maille c , en fonction de la température est présentée à la figure 22.

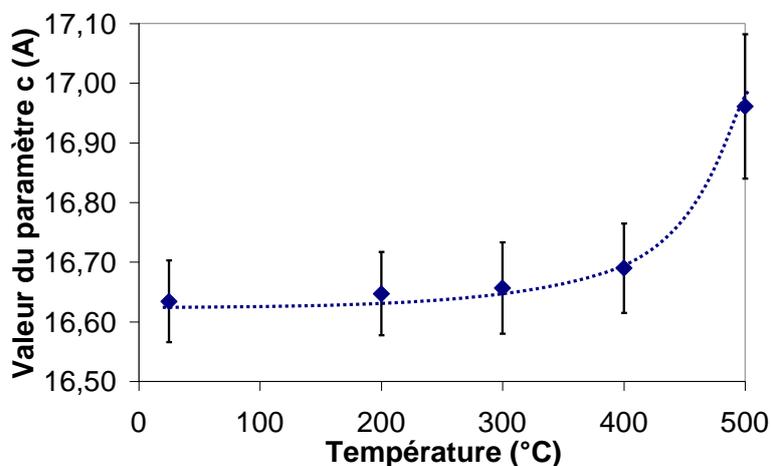


Figure 35 : Evolution du paramètre de maille c en fonction de la température pour le composé $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$

Sur la figure 22, nous pouvons constater que le paramètre de maille c augmente avec la température et cette augmentation est d'autant plus importante que la température est élevée. Le rayon ionique du cobalt étant inférieur à celui du calcium, l'accroissement des paramètres de maille des calcites dopées avec la température, ainsi que le noircissement des échantillons convergent vers une expulsion du cobalt de la structure de la calcite et cela sans détérioration majeure de la matrice hôte. Le cobalt se retrouve vraisemblablement sous la forme d'un produit mal cristallisé proche de Co_3O_4 , ce qui explique le noircissement des poudres à des températures très largement inférieures à la température de dégradation de la calcite.

II.3.5.4 Analyse par microscopie électronique

L'expulsion du cobalt, n'a été mise en évidence que de façon indirecte par l'ensemble des données acquises. Pour prouver cette expulsion du cobalt, nous avons effectué de la microscopie électronique en transmission et des cartographies élémentaires par EDX. Les images associées aux cartographies EDX obtenues sur les échantillons brutes et recuits à 300°C, de composition $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$ ainsi que l'évolution du taux de cobalt en fonction de la distance en suivant la direction symbolisée par les flèches blanches des figures 23c à 23d sont présentées à la figure 23.

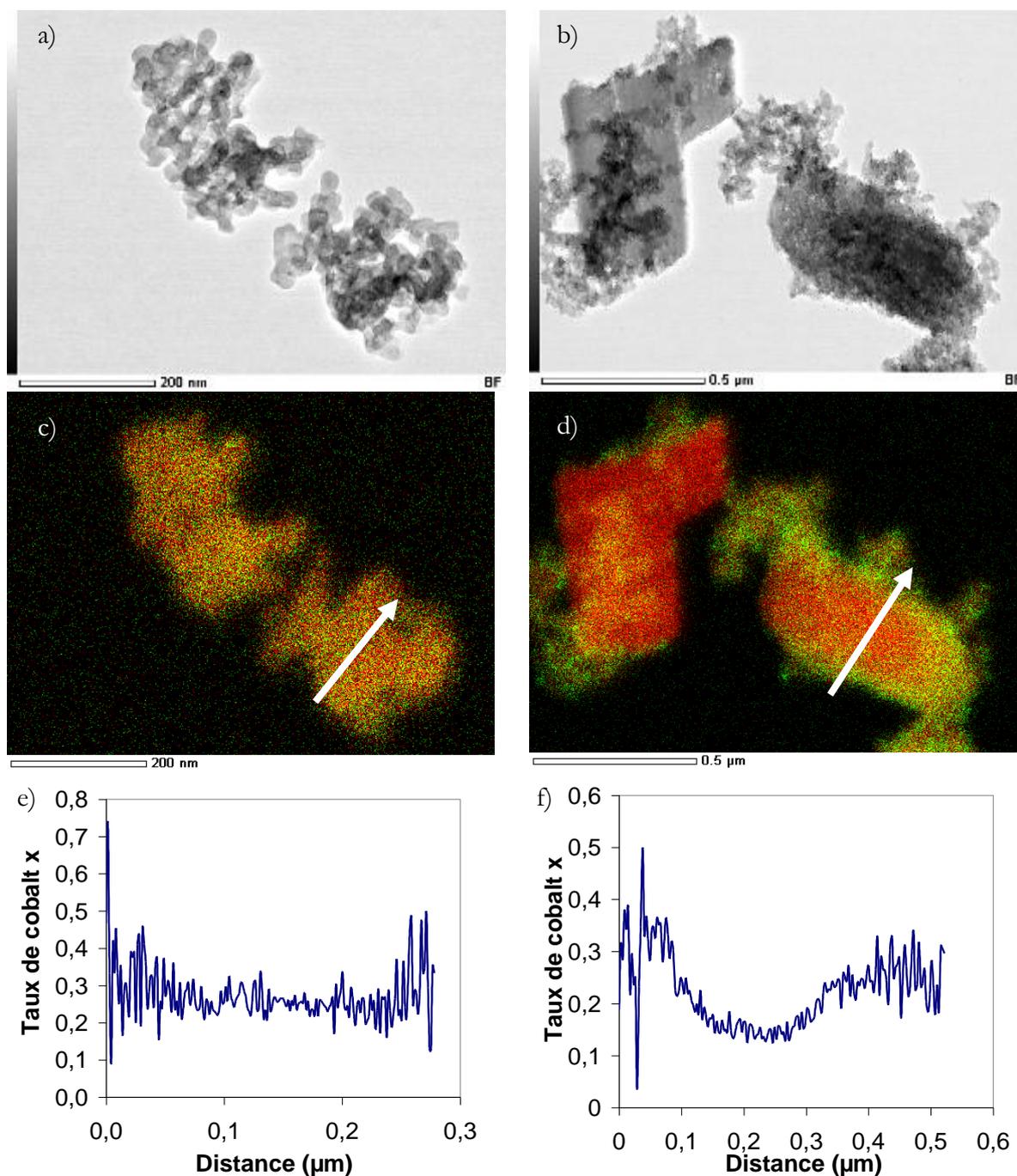


Figure 36 : Particules de $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$ à 20°C (a) et 300°C (b), Cartographies élémentaires du calcium (rouge) et du cobalt (vert) à 20 (c) et 300°C (d), Evolution du taux de cobalt en fonction de la distance pour les composés $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$ à 20°C (e) et 300°C (f)

Au niveau morphologique, les micrographies montrent des lots de particules de tailles homogènes d'environ 20nm sur l'échantillon de départ alors que l'échantillon calciné présente une distribution clairement bimodale. En effet, ce dernier échantillon présente au coté des particules d'environ 20nm, des particules beaucoup plus grosses de plusieurs centaine de nm. Cette micrographie met aussi en évidence un frittage partiel (en cours d'avancement) des particules initiales entre-elles.

Sur les cartographies élémentaires, le calcium est en rouge et le cobalt en vert. On remarque une répartition homogène des deux atomes dans les particules synthétisées à température ambiante, alors qu'il y a une ségrégation nette du cobalt sur les bords des particules microniques recuites à 300°C.

Nous observons sur la figure 23e que le taux de cobalt est globalement constant le long de la direction symbolisée par la flèche blanche sur la figure 23c et le taux de cobalt vaut environ 0.25 ce qui est proche du taux théorique de 0.2. La distribution de l'ion cobalt est totalement différente au sein des particules recuite à 300°C en cours de frittage, comme présenté sur la figure 23f. En effet, les taux de cobalt sur les bords de la particule sont plus importants qu'au cœur de celle-ci. L'expulsion du cobalt est donc clairement mise en évidence par cette technique et semble concomitante à l'agrégation par frittage des particules entre elle.

II.3.6 Conclusion

Nous avons réalisé la synthèse de composés de formule $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{CO}_3$ par coprécipitation et il s'avère que la solution solide est totale sur toute la gamme de compositions synthétisées. Les produits ont bien des capacités thermochromes se traduisant par un noircissement progressif du produit avec l'augmentation de la température. Nous pouvons de plus contrôler l'intensité de noircissement en ajustant le taux de cobalt. L'évolution de la couleur pourra permettre de marquer des températures entre l'ambiante et 500°C environ. Dans cet axe de recherche, nous avons démontré à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique en transmission que le thermochromisme est dû à l'expulsion du cobalt très certainement sous une forme amorphe de composition proche du spinelle Co_3O_4 et sans altération de la matrice hôte CaCO_3 .

II.4 Propriétés thermochromes d'apatite de formule $\text{Ca}_{10-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

II.4.1 Introduction

L'apatite est un phosphate de calcium de composition variable $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{Cl},\text{F})_2$. C'est un minéral que l'on trouve à l'état naturel et qui est l'un des constituants majoritaires des os et des dents [36-37]. Du point de vue cristallographique, le terme apatite désigne un groupe de 10 minéraux naturels de formule générale $\text{A}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{M}_2$, cristallisant dans le système hexagonal et adoptant le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ [26]. A est un cation divalent pouvant être du calcium, du plomb ou du strontium. X un est cation pentavalent pouvant être du phosphore, du vanadium ou de l'arsenic. M est un anion monovalent pouvant être du chlore, du fluor ou des ions hydroxyles. Les minéraux où $\text{A}=\text{Ca}^{2+}$ et $\text{X}=\text{P}^{5+}$ forment le sous-groupe de l'apatite qui est une famille de composés résistants à de très hautes températures [38]. On trouve dans ce sous-groupe la chlorapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, la fluorapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et l'hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Seule l'hydroxyapatite se dégrade à 1300°C pour donner naissance à de l'orthophosphate de calcium (β -TCP), de la chaux vive et de l'eau comme le montre la réaction ci-dessous [38] :



Les polyèdres de coordination du calcium dans l'hydroxyapatite et la structure de l'hydroxyapatite projetée suivant l'axe c, sont présentés à la figure 24 et 25.

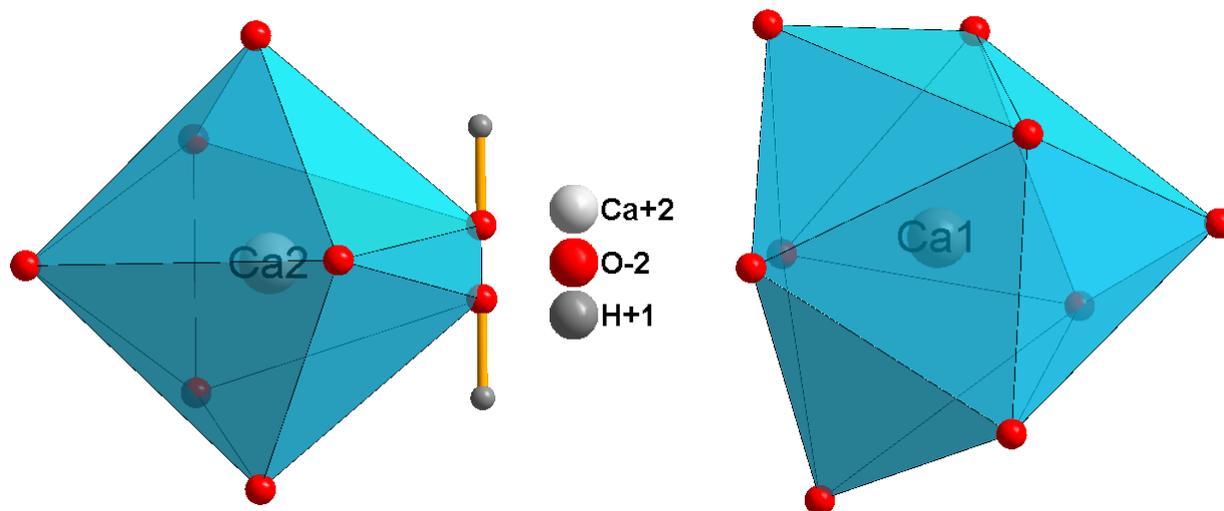


Figure 37 : Polyèdres de coordination du calcium dans la structure de l'apatite
a) site $\text{CaO}_6(\text{OH})_2$ b) site CaO_9 [39]

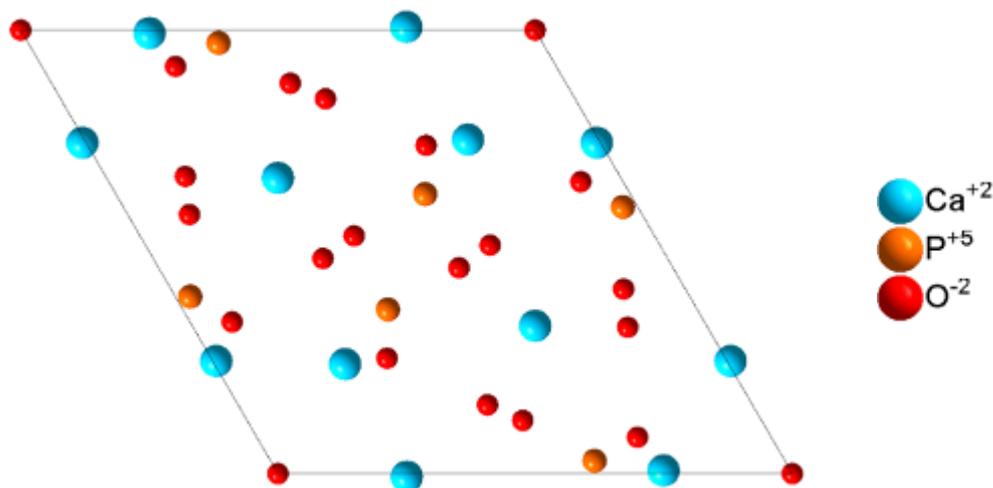


Figure 38 : Projection de la structure de l'apatite suivant l'axe c [39]

La structure de l'apatite est relativement complexe. Elle est constituée d'un enchaînement de polyèdres $\text{CaO}_6(\text{OH})_2$ et CaO_9 , très peu symétriques et de tétraèdres PO_4 . Le tableau 7, présente les coordinences du calcium, et longueurs moyennes des liaisons calcium-oxygène dans l'hydroxyapatite et les composés issus de sa dégradation à 1300°C .

Composés	Coordinnence	$d_{\text{mov}} (\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-})$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	[8] et [9]	2.498 Å [39]
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	[6], [7] et [8]	2.450 Å [40]
CaO	[6]	2.404 Å [41]

Tableau 7 : Coordinences du calcium, et longueurs moyennes de liaison $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$ dans l'HAP et les composés issus de sa dégradation en température

Nous pouvons voir que les coordinences du calcium dans les trois structures sont distinctes. Ainsi à l'aide d'un chromophore bien choisi, la dégradation de l'apatite peut être mise en évidence d'un point de vue colorimétrique par la modification du champ cristallin ressenti par le chromophore. La température de dégradation très importante de l'hydroxyapatite en fait de plus un composé de choix pour marquer les hautes températures.

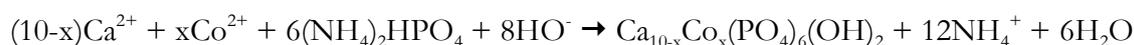
L'hydroxyapatite présente l'avantage d'être facilement dopée par de nombreux cations et anions. En effet, des études menées sur cette structure ont montré qu'il était possible de substituer au calcium des éléments comme le plomb [42], le cadmium [42-43], le zinc [42-43], le magnésium [42-49], le baryum [42], le strontium [42, 50-52] ou encore le manganèse [53]. Au niveau du groupement anionique PO_4^{3-} , des substitutions par les groupements anioniques AsO_4^{3-} [42], VO_4^{3-} [54-55] et CO_3^{2-} [42, 47, 49-50] sont reportées dans la littérature.

Ces possibilités de dopage par un cation divalent comme le magnésium sont très intéressantes pour notre étude. Par analogie avec l'étude précédente sur la calcite, il est a priori possible de substituer du cobalt au calcium. Par ailleurs, la littérature mentionne la synthèse du composé $\text{Ca}_9\text{Co}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ce qui indique fortement que la substitution du cobalt au calcium est

envisageable dans l'équivalent hydroxylé. D'autre part, la substitution d'un élément plus électronégatif au calcium, comme le magnésium ou le zinc s'accompagne d'une baisse importante de la température de dégradation de l'hydroxyapatite qui passe de 1300 à 700°C [44]. Cela indique que le taux de dopant permet d'assurer un contrôle de la température de dégradation. Sur la base de toutes ces considérations, comme pour l'étude de la calcite dopée, nous avons choisi le cobalt comme chromophore.

II.4.2 Synthèse

La synthèse de l'hydroxyapatite dopée par du cobalt se fait par coprécipitation en milieu aqueux. Les composés sont obtenus en mélangeant, une solution de nitrate de cobalt et de calcium de formules respectives $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, à une solution d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ qui constitue le pied de cuve. La formation de l'apatite dopée se fait suivant la réaction suivante :



Ces synthèses sont réalisées à 85°C avec un contrôle du pH qui doit être impérativement maintenu au-delà de 9 par l'ajout d'ammoniac afin d'éviter la précipitation d'apatite déficitaire en calcium. Hormis l'ammoniac qui se trouve quatre fois en excès, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques et l'ajout des solutions contenant les précurseurs se fait goutte après goutte. On obtient au début un précipité bleu qui devient violet au bout d'une dizaine de minute. Après un mûrissement de 2 heures à 85°C, le précipité violet est extrait et lavé par centrifugation. Il est par la suite séché dans une étuve à 100°C pendant 15 heures. Nous noterons par la suite les hydroxyapatites contenant un taux x de cobalt en substitution du calcium de la façon suivante : HA-X%Co, avec $X\% = 10x$.

II.4.3 Etude par diffraction des rayons X

Nous avons synthétisé de l'apatite dopée à 0, 2, 5, 10 et 20% de cobalt. Pour s'assurer de la pureté des composés obtenus à l'issue des synthèses, nous avons effectué de la diffraction des rayons X sur l'ensemble des composés. Le diffractogramme de l'apatite sans cobalt que nous avons synthétisée est présenté à la figure 26.

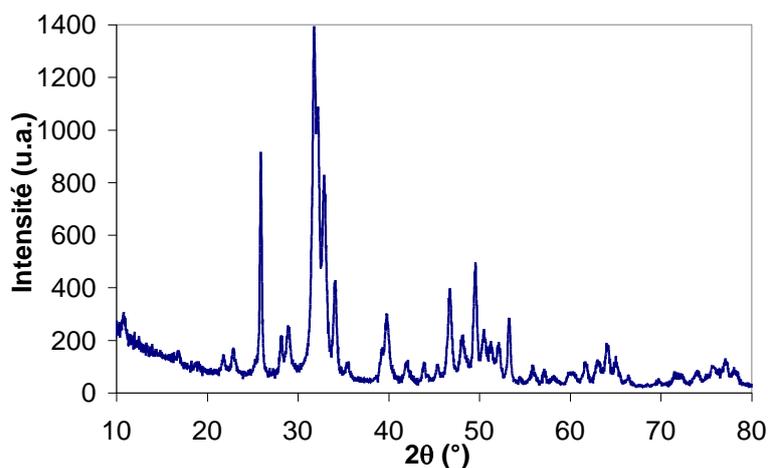


Figure 39 : Diffractogramme du composé HA-0%Co

Il apparaît que le composé synthétisé est pur et cela est le cas pour l'ensemble des produits de cet axe d'étude. Pour un taux de 20% de cobalt, un composé totalement amorphe est obtenu. Il ne sera pas étudié par la suite. Nous observons un effet du taux de cobalt sur l'allure des diffractogrammes. Cela est illustré par la figure 27 qui présente l'allure du pic (002) en fonction du taux de cobalt.

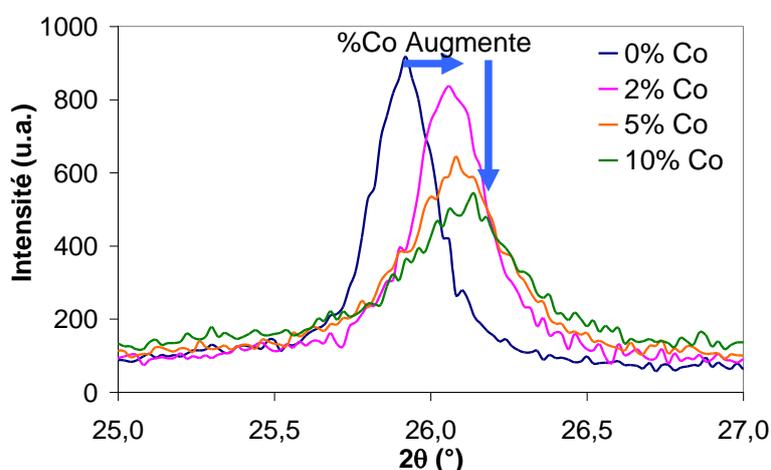


Figure 40 : Allure du pic (002) en fonction du taux de cobalt

Nous pouvons voir que l'intensité de pic de diffraction diminue avec le taux de cobalt. Nous voyons également que la position du pic (002) est décalée vers les grands angles quand le taux de cobalt augmente. Ce décalage est le signe d'une diminution des paramètres de maille et s'explique par la substitution du cobalt au calcium. Rappelons en effet que le rayon de l'ion Co^{2+} est 28% plus petit que l'ion Ca^{2+} quand ces deux ions sont présents en site octaédrique [56]. La baisse de l'intensité du pic de diffraction (002) en fonction du taux de cobalt est imputable à une baisse de la cristallinité. Nous observons le même phénomène que pour les calcites dopées au cobalt.

Afin de mettre rigoureusement en évidence l'effet du cobalt sur les paramètres de maille nous avons affiné les profils de raie en suivant la méthode Le Bail. L'analyse fine des diffractogrammes des composés synthétisés a montré que les raies (002) et (004) étaient systématiquement plus étroites que les autres. Or dans la nature l'apatite cristallise sous forme de prismes à section hexagonale présentant un allongement plus important suivant la direction [001]. Les cristaux de ce composé présentent donc naturellement une anisotropie de forme. Ainsi, la différence de largeur de raie observée peut être interprétée comme une anisotropie de la forme des cristallites.

Pour trancher sans ambiguïtés sur la présence d'anisotropie de forme des particules, nous avons réalisé des affinements de profil en deux temps sur la base du protocole utilisé sur le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$: un affinement en considérant des domaines de cohérence isotropes et un autre prenant en considération une anisotropie de ces domaines. Dans ce dernier cas, nous avons choisi comme hypothèse de travail, des aiguilles allongées suivant l'axe c. La figure 28 présente les deux affinements de profil réalisés sur la base des modèles isotropes et anisotropes ainsi que les facteurs de reliabilité associés pour le composé HA-0%Co.

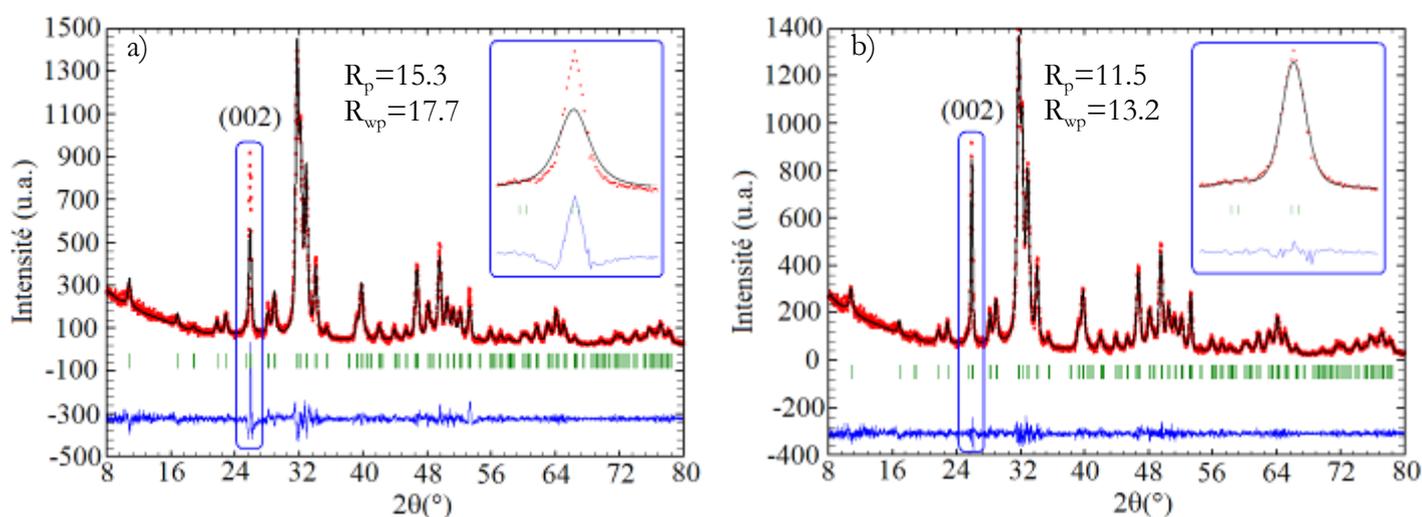


Figure 41 : Aperçu des affinements de profil avec (b) et sans (a) prise en compte de l'anisotropie et facteur de reliabilité associés pour le composé HA-0%Co

Il apparaît que le modèle prenant en considération une anisotropie de la forme de la cristallite est nettement plus satisfaisant. La fonction différence en bleu est moins chaotique et la forme du pic (002) est bien mieux affinée. Cette amélioration de la qualité de l'affinement est flagrante en comparant les facteurs de reliabilité qui diminuent de quatre points en passant de l'affinement sur la base d'un modèle de cristallites isotropes à des cristallites de forme anisotrope. A l'issue de ces affinements, nous avons pu extraire les tailles de domaines de cohérence suivant les directions [010] et [001] et les rapports d'aspect (noté [010]/[001]) qui sont présentés dans le tableau 7.

Composés	Directions [010]	Directions [001]	[010]/[001]
HA-0%Co	15nm	38nm	2,53
HA-2%Co	10nm	32nm	3,17
HA-5%Co	7nm	22nm	3,14
HA-10%Co	5nm	19nm	3,56

Tableau 8 : Taille des domaines de cohérence suivant les directions [010] et [001] et rapport d'aspect ($[010]/[001]$) pour tous les composés de l'étude.

L'analyse des tailles de domaine de cohérence calculées montre qu'il y a une anisotropie de la forme des cristallites. Ces valeurs montrent entre autre que le cobalt gêne la cristallisation des apatites car la taille des cristallites diminue significativement avec le taux de cobalt. Ainsi, nous confirmons les observations faites sur l'allure du pic (002).

De plus une analyse fine du rapport d'aspect $[010]/[001]$ met en évidence un nouvel effet du cobalt que l'observation simple des diffractogrammes ne laissait pas présager. Il s'avère que le rapport d'aspect, c'est à dire l'anisotropie particulière, augmente avec le taux de cobalt : plus le taux de cobalt est important, plus les cristallites d'apatite sont aciculaires. Nous n'avons pas d'explication à ce phénomène.

Après la mise en évidence et la prise en compte de l'anisotropie dans ces affinements structuraux, nous avons extrait les paramètres de maille des divers composés. Les évolutions des paramètres de maille a et c en fonction du taux de cobalt sont présentées à la figure 29.

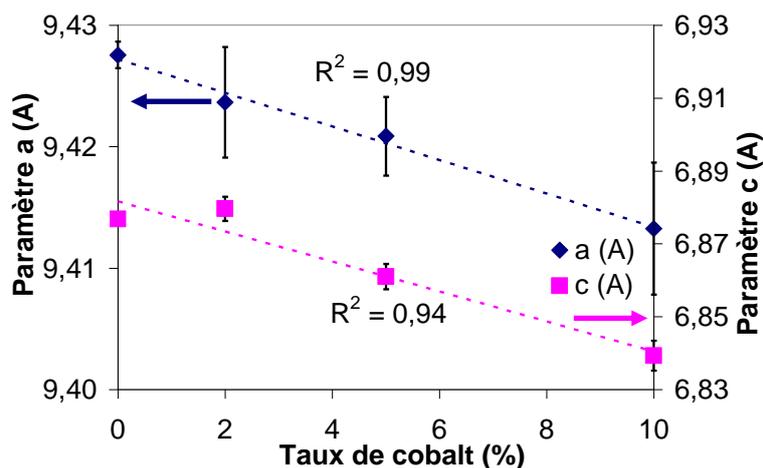


Figure 42 : Evolution des paramètres a et c en fonction du taux de cobalt

Les deux paramètres a et c diminuent linéairement avec le taux de cobalt sur toute la gamme de composition. Cela atteste d'une solution solide pour des taux de cobalt compris entre 0 et 10% en substitution du calcium.

II.4.4 Analyse chimique par ICP

Quand le pH de la solution présente dans le pied de cuve n'est pas suffisamment basique, des apatites déficitaires en calcium de formule $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-2x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_2$ sont obtenues [57].

Or il n'est pas possible de mettre en évidence cette sous-stœchiométrie du calcium par DRX, mais surtout, il apparaît d'après la littérature que ces apatites déficitaires sont thermiquement moins stables que les apatites parfaitement stœchiométriques [44]. Nous avons alors effectué des analyses chimiques par ICP-OES pour étudier les taux cibles en cobalt et aussi vérifier la bonne stœchiométrie entre cation divalent et phosphore pour toutes les apatites dopées par du cobalt. Ces données sont présentées dans le tableau 8.

Composé	%Co		n(Ca+Co)/n(P)	
	Cible	Réel	Cible	Réel
HA-2%Co	2%	2.0%	1.67	1.67
HA-5%Co	5%	4.9%	1.67	1.70
HA-10%Co	10%	9.9%	1.67	1.67

Tableau 9 : Taux de cobalt et stœchiométrie des cations divalents par rapport au phosphore comparé aux valeurs cible

Les analyses ICP montrent que les taux cibles en cobalt et en calcium sont atteints et que les apatites contenant 2 et 10% de cobalt sont parfaitement stœchiométriques. Pour le composé contenant 5% de cobalt, on note une très légère sur-stœchiométrie de 1.8% des cations divalents par rapport au phosphore. La solution solide est complète sur toute la gamme de compositions synthétisées et les apatites ne sont pas sous-stœchiométriques en calcium.

II.4.5 Propriétés optiques

Avant de nous intéresser aux propriétés thermochromes, nous avons analysé la couleur des produits par réflexion diffuse et par mesure des paramètres colorimétriques avec un colorimètre à visée. Le spectre de réflexion diffuse corrigé par la relation de Kubelka-Munk, du composé HA-10%Co dans le domaine visible est présenté à la figure 30.

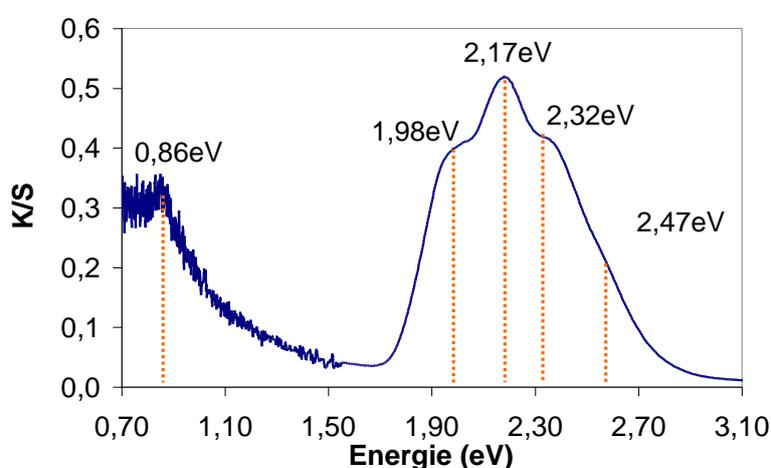


Figure 43 : Spectre de réflexion diffuse corrigée par la relation de Kubelka-Munk, du composé HA-10%Co

Le spectre de réflexion diffuse montre 5 absorptions à 0.86, 1.98, 2.17, 2.32 et 2.47eV. Sur la base des résultats obtenus pour les composés $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{CO}_3$, les énergies de

transition sont compatibles avec du cobalt divalent en configuration haut spin dans un site octaédrique. Ainsi, nous pouvons attribuer l'absorption à 0.86eV à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, l'absorption à 1.98eV à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ et l'absorption à 2.17eV correspond à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Nous pouvons alors calculer le paramètre de Racah et le champ cristallin qui valent respectivement 0.105eV et 1.12eV. La valeur plus élevée du champ cristallin par rapport à celui de 1.04eV dans $\text{Co}(\text{OH})_2$ ou de 0.74eV dans le carbonate, traduit très probablement l'accroissement du champ de ligand lié au groupement PO_4^{3-} . Les absorptions à 2.32 et 2.47eV seraient explicables par des transitions interdites sur la base des résultats obtenus dans la partie II.2.3.

L'attribution du signal optique à la présence d'ions Co^{2+} en site octaédrique, bien que permettant d'expliquer l'ensemble des transitions observées, n'est pas entièrement satisfaisante. En effet, l'intensité de l'absorption à 1.98eV due à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ est particulièrement importante. Plus en détail, pour les deux autres composés de nos précédentes études, les rapports d'intensité des absorptions dues aux transitions ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ n'excèdent pas 6%, or cette fois, le rapport d'intensité est de l'ordre de 80%. Nous remarquons également que l'absorption dans l'infrarouge n'a pas la forme d'une gaussienne alors que cela a toujours été le cas jusqu'à maintenant (dans la calcite et l'hydroxyde de cobalt). L'allure des absorptions dans le visible est par ailleurs plus évocatrice de cobalt présent en site tétraédrique. En effet, les absorptions sont très semblables au classique triplet de transitions à 1.94, 2.10 et 2.30eV dans les spinelles [58]. Nous pouvons alors proposer de nouvelles indexations sur la base de ces considérations.

D'après les diagrammes de Tanabe-Sugano, pour le cobalt II en site tétraédrique (diagramme pour un ion d^3 en site octaédrique), trois transitions sont permises : il s'agit des transitions ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$. La littérature indique que le triplet observé dans le visible est dû à la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$, l'absorption dans l'infrarouge est due à la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ et la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$ a lieu à trop basse énergie pour être observée [58]. Maintenant que nous connaissons l'origine des absorptions, nous pouvons nous intéresser à la détermination du champ cristallin Δ_t s'exerçant sur le cobalt en site tétraédrique et du paramètre de Racah B.

Nous connaissons le rapport entre l'énergie des transitions dans l'infrarouge et le visible qui vaut en l'occurrence 2.5. Ainsi, à l'aide du diagramme de Tanabe-Sugano le paramètre Δ_t/B permettant d'avoir ce rapport de 2.5 pour les énergies de transition peut être déterminé et est égal à 5. Nous avons maintenant suffisamment d'information pour calculer le paramètre de Racah et le champ cristallin Δ_t qui valent respectivement 0.1 et 0.5eV. Avec ces paramètres nous pouvons

prédire l'énergie de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$ qui a lieu vers 0.5eV à la limite de la gamme d'énergie observable.

La présence de cobalt en site octaédrique et tétraédrique comme suggéré par la réflexion diffuse, est très difficile à comprendre car il n'existe pas de tels sites dans la structure de l'apatite. Cependant la littérature mentionne des environnements octaédriques pour le manganèse et le cobalt dans les chlorapatites pour lesquelles, il apparaît que le site du calcium substitué est exclusivement le site CaO_6Cl_2 alors déficitaire de ses ions Cl⁻ [59-62].

La présence de site tétraédriques pourrait s'expliquer par du cobalt non plus en substitution du calcium mais présent dans des sites interstitiels. On peut également invoquer la présence d'une phase amorphe et donc indétectable par DRX avec du cobalt présent en site tétraédrique. Malheureusement la faible taille des domaines de cohérence ne nous permet pas de mener à bien une analyse structurale fine permettant de statuer précisément sur la position du cobalt dans la maille ainsi que la nature et la symétrie de son environnement.

Les paramètres colorimétriques et un aperçu des couleurs des composés synthétisés sont présenté dans le tableau 9.

%Co	Paramètres Colorimétriques			Aperçu
	L	a	b	
0%	95.3	-0.3	-0.2	
2%	84.9	6.0	-14.3	
5%	83.6	6.9	-16.0	
10%	68.9	13.2	-29.7	

Tableau 10 : Paramètres colorimétriques et aperçus des couleurs des apatites synthétisées

Nous pouvons voir que les paramètres L et b diminuent quand le taux de cobalt augmente alors que le paramètre a augmente. Les vignettes colorées montrent un foncement progressif des composés qui va dans le sens de la solution solide mise en évidence par l'étude des paramètres de maille.

II.4.6 Propriétés thermochromes

Les propriétés thermochromes des composés de l'étude ont été mises en évidence en calcinant les apatites à des températures allant de 400 à 900°C tous les 100°C dans un four tubulaire pendant 5 minutes. Un aperçu des couleurs obtenues après un recuit à différentes température et le contraste optique ΔE entre les couleurs obtenues pour deux températures successives, sans prise en compte du paramètre L, sont présentés dans le tableau 10.

%Co	25°C	ΔE	400°C	ΔE	500°C	ΔE	600°C	ΔE	700°C	ΔE	800°C	ΔE	900°C
2%		1		9		3		3		9		15	
5%		5		9		4		2		1		2	
10%		13		18		1		1		2		4	

Tableau 11 : Couleur des apatites et contraste optique en fonction de la température de recuit

Nous pouvons voir sur le tableau que les apatites présentent deux comportements colorimétriques distincts avec la température.

Pour le composé HA-2%Co on peut noter une évolution de la couleur entre 400 et 500°C se traduisant par un passage du bleu au violet. On note par la suite une nouvelle évolution de la couleur entre 700 et 800°C se traduisant par un passage du violet au bleu. Enfin entre 800 et 900°C la couleur passe du bleu au gris. Toutes ces évolutions de la couleur sont caractérisées par des contrastes optiques supérieurs à 6 ce qui est conforme avec notre cahier des charges.

Pour le composé HA-10%Co, on note deux fortes évolutions de la couleur entre 25 et 500°C se traduisant par un passage du bleu-violet au gris. Cette modification de la couleur est associée à un contraste optique total de 31. Par la suite, aucune évolution significative de la couleur n'est observée sur l'ensemble de la gamme de température de recuit. Le comportement du composé HA-5%Co est intermédiaire à celui des deux compositions extrêmes.

Afin d'interpréter l'origine du thermochromisme, nous avons effectué de la diffraction des rayons X des composés HA-5%Co et HA-10%Co recuits à 900°C. La figure 31 présente les diffractogrammes partiels à 900°C des composés HA-5%Co et HA-10%Co.

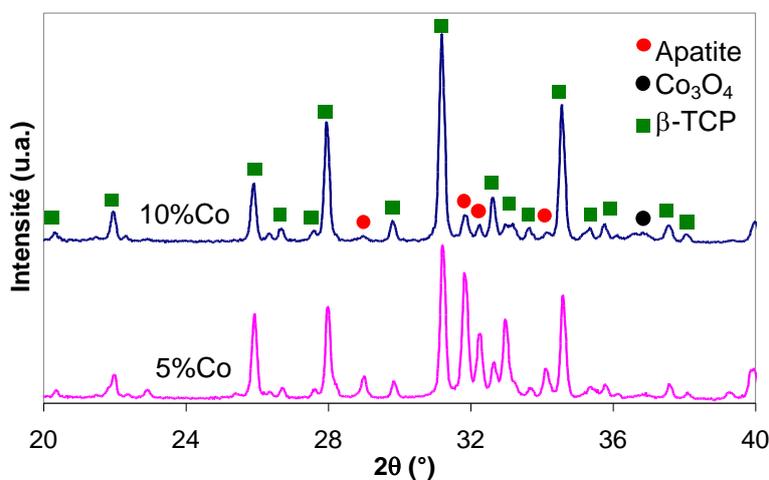


Figure 44 : Diffractogrammes partiels à 900°C des composés contenant 5 et 10% de cobalt en substitution du calcium

Nous pouvons voir sur la figure 31 qu'à 900°C, le composé HA-10%Co s'est presque intégralement transformé en phosphate de calcium β -TCP de formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. On note la présence d'oxyde de cobalt Co_3O_4 et de quelques traces résiduelles d'apatite.

Pour le composé HA-5%Co, les mêmes phases sont détectées à 900°C, hormis le produit Co_3O_4 sans doute indétectable du fait de sa faible proportion dans le mélange. On note que la quantité d'apatite présente à 900°C est 4 fois plus importante pour le composé HA-5%Co que pour le composé HA-10%Co. Cela démontre que le cobalt déstabilise fortement la structure de l'apatite et donc favorise la transformation en phosphate de calcium anhydre à plus basse température.

Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeux lors de la dégradation de l'apatite, nous avons effectué de la diffraction des rayons X sur le composé HA-5%Co entre 700 et 1000°C tous les 100°C. L'évolution des diffractogrammes du composé HA-5%Co en fonction de la température est présentée à la figure 32.

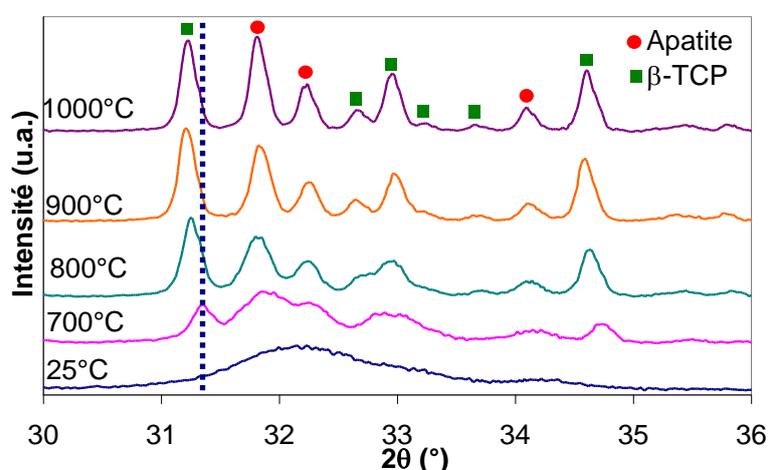


Figure 45 : Evolution des diffractogrammes du composé HA-5%Co en fonction de la température

On remarque sur ce diffractogramme que les pics de l'apatite et ceux de l'orthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ qui apparaît dès 700°C, deviennent de plus en plus fins et de plus en plus intenses quand la température augmente. On remarque également un décalage des pics de diffraction vers les bas angles. On peut l'interpréter similairement à la calcite, par une expulsion du cobalt de la structure sous la forme de Co_3O_4 , de façon simultanée à la déshydratation et la cristallisation des composés.

Le scénario complet expliquant le thermochromisme est maintenant connu : l'apatite expulse le cobalt de sa structure et se déshydrate de façon simultanée en composé $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$. La formation de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 explique la perte de luminosité de la poudre et le cobalt en substitution du calcium en site octaédrique dans le composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3$ formé, explique la couleur violette obtenue. Dans la même gamme de température le composé $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$

formé, expulse lui aussi le cobalt de sa structure, ce qui se traduit par un noircissement de la poudre. Le bleuissement du composé à 800°C peut être expliqué par la présence d'ion Co^{2+} résiduel en site tétraédrique interstitiel. Il y a donc un point commun comportemental entre la calcite et l'apatite dopées par du cobalt quand ces deux composés sont recuits : nous assistons à une expulsion du cobalt. Cependant dans le cas de la calcite, cette expulsion se fait sans dégradation de la matrice hôte, alors que nous assistons à une déshydratation de l'apatite simultanément à l'expulsion du cobalt. L'ensemble des réactions expliquant le thermochromisme et les couleurs associées sont présentés à la figure 33.

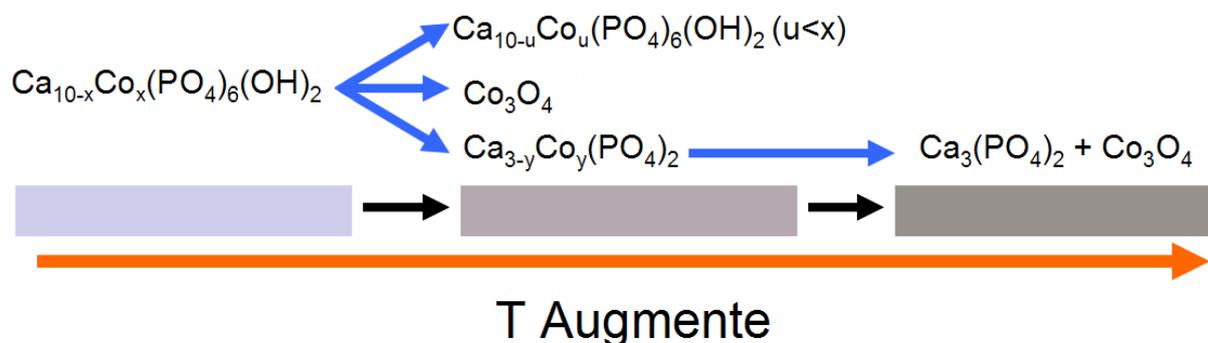


Figure 46 : L'ensemble des réactions expliquant le thermochromisme et les couleurs associées

La calcite et l'apatite sont des structures présentant des liaisons Ca-O très ioniques, alors que la covalence des liaisons Co-O est plus élevée. C'est ce désaccord entre l'ionocovalence des liaisons des deux atomes avec l'oxygène qui diminue la stabilité de la calcite et de l'apatite et qui explique l'expulsion du cobalt lorsque de la température augmente.

II.4.7 Conclusion

Nous avons synthétisé des hydroxyapatites dopées par du cobalt par coprécipitation et ces composés apparaissent comme utilisables en vue de la synthèse de nouveaux matériaux thermosensibles. En effet, le taux de cobalt permet de contrôler la température de changement de coloration et ces matériaux donnent accès à des contrastes optiques successifs compatibles avec notre cahier des charges pour des températures comprises entre 500 et 900°C. Comme dans le cas de la calcite, le thermochromisme est dû à l'expulsion du cobalt sous la forme de Co_3O_4 .

II.5 Thermochromisme d'hopéite de formule $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$

II.5.1 Introduction

L'hopéite est un minéral naturel assez peu commun de la famille des phosphates. Il s'agit d'un orthophosphate de zinc tétrahydraté orthorhombique, adoptant le groupe d'espace Pnma et de formule $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [63]. Ce matériau ne présente aucun intérêt économique en tant que minerai et sa relative rareté dans la nature impose d'utiliser de l'hopéite synthétique pour les applications liées au produit. C'est un composé particulièrement utile dans l'industrie sidérurgique en tant que matériau de prétraitement en vue du dépôt de peintures sur les métaux [64-65]. La couche d'hopéite déposée en surface réagit avec le métal pour former de la phosphophyllite de formule $Zn_2Fe(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ce qui permet de protéger le métal de la corrosion [63]. Pour cette raison, l'hopéite a remplacé le chromate de plomb et le chromate de zinc qui sont des agents anticorrosion particulièrement toxiques [63]. La littérature mentionne également des utilisations en tant que ciment dentaire, grâce à son excellente biocompatibilité [66-67]. Des applications en tant que luminophore sont également présentes dans la littérature [68].

Le composé $Zn_3(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ existe sous deux formes allotropiques α et β de groupe d'espace Pnma, de paramètres de maille et de structures cristallines extrêmement proches. Les seules différences étant la position des atomes d'hydrogène qui induisent une biréfringence et des charges de surface distinctes pour les deux composés [63, 26]. Cependant, quelle que soit la forme allotropique, l'hopéite a une stabilité limitée en température, en effet le matériau commence à se déshydrater dès 70°C [63]. Les hopéites de forme α et β ont exactement les mêmes mécanismes de déshydratation aux mêmes températures [63]. La première étape débute vers 70°C et a pour température critique $T_{1/2}$ 120°C. Elle se traduit par la perte de deux molécules d'eau pour obtenir un produit de formule $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. La dernière étape autour de 300°C est due à la perte des deux dernières molécules d'eau pour obtenir un produit anhydre de formule $Zn_3(PO_4)_2$ [63, 69-71]. La structure de l'hopéite et les détails des polyèdres de coordination du zinc dans la structure sont présentés à la figure 34.

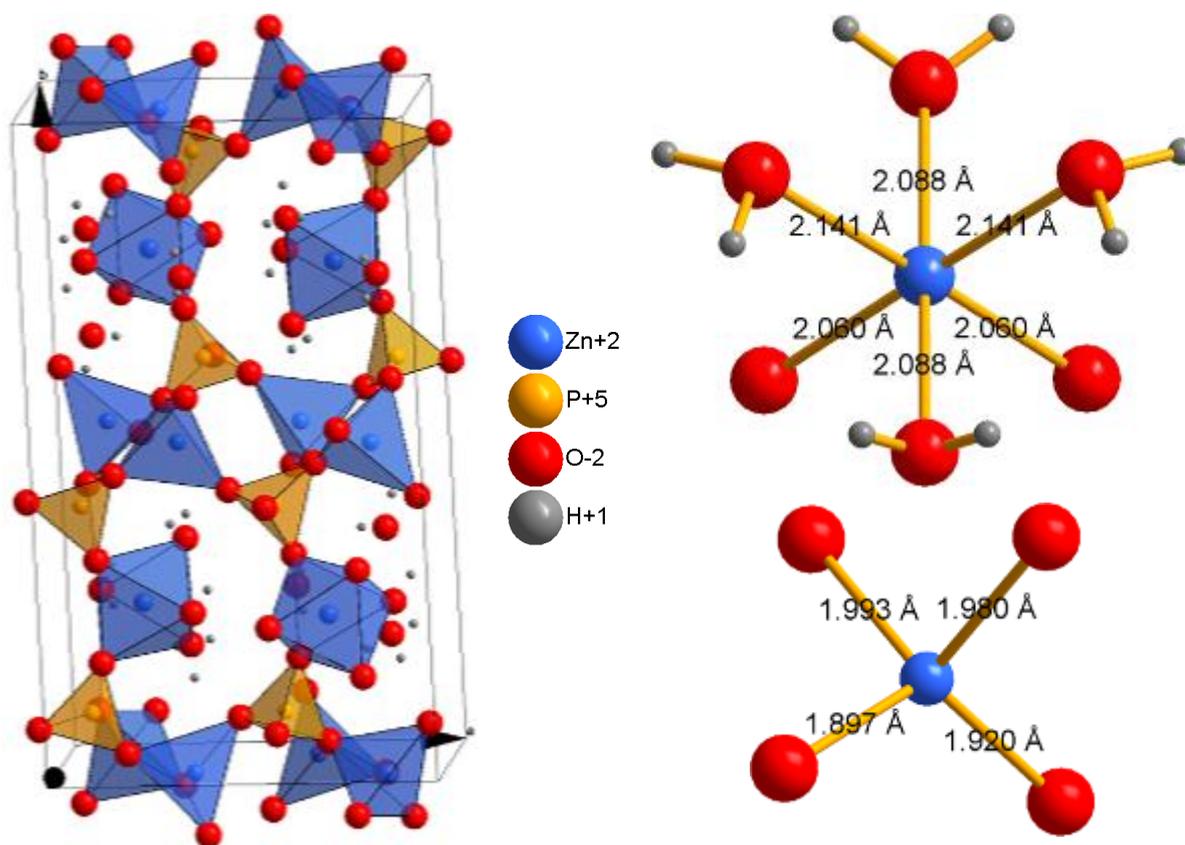


Figure 47 : Structure de l'hopéite α [63]

L'hopéite est constituée d'enchaînement de tétraèdres $[\text{ZnO}_4]$ et $[\text{PO}_4]$ et d'octaèdres $[\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. On peut se représenter la structure comme l'alternance de trois plans respectivement constitués d'octaèdres $[\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (noté O) de tétraèdre $[\text{ZnO}_4]$ (noté Z) et $[\text{PO}_4]$ (noté P) suivant la direction b, par répétition du motif O-P-Z-P. Les paramètres de maille des hopéites α et β et du produit dihydraté obtenu après la première déshydratation sont présentés dans le tableau 11.

Paramètres	$\alpha\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
G.E.	Pnma	Pnma	$\text{P}2_1/\text{c}$
a (Å)	10.629(2)	10.6060(4)	10.451(7)
b (Å)	18.339(3)	18.2946(5)	5.036(3)
c (Å)	5.040(1)	5.0266(2)	31.437(15)
Angle β	90°	90°	92.46°

Tableau 12 : Paramètres de maille de l'hopéite α [72] et β [63] et du composé $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [65]

Lors de la déshydratation, on assiste à un abaissement de symétrie en passant du système cristallin orthorhombique au système monoclinique. Néanmoins les deux structures présentent des similitudes fortes. Les paramètres a des deux composés présentent 1.5% d'écart et les paramètres c de l'hopéite et b du phosphate dihydraté sont proches à 0.5% près. On assiste cependant à un doublement de la maille après déshydratation et si l'on ramène le paramètre c doublé à celui de l'hopéite (paramètre b), on observe une contraction de 14% du paramètre de

maille c lors de la déshydratation. Ainsi, la structure du phosphate dihydraté de formule $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, dérive directement de celle de l'hopéite, car la déshydratation se traduit par la transformation des sites octaédriques $[ZnO_2(H_2O)_4]$ en sites tétraédriques $[ZnO_2(H_2O)_2]$ [65]. Cependant il n'existe pas d'étude fine de la structure du composé $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Toutefois, nous savons qu'il y a évolution des polyèdres de coordination du zinc lors de la déshydratation ce qui est fondamental pour la suite de notre étude.

Pour des températures supérieures à $300^\circ C$, l'hopéite se déshydrate entièrement et un orthophosphate anhydre de formule $Zn_3(PO_4)_2$ est obtenu. Ce composé, sans équivalent naturel, a une température de fusion de $1060^\circ C$ [73]. L'orthophosphate de zinc présente d'après la littérature trois variétés allotropiques toutes monocliniques α , β et γ [73-77] et c'est le polytype α qui est obtenu après déshydratation [64]. A température ambiante deux phases sont stables, il s'agit de la phase α et γ . La phase α transite réversiblement vers la phase β à $965^\circ C$ [73] et il est à noter que la phase β n'est observable à température ambiante qu'après une trempe rapide [73]. La phase γ , isomorphe au composé $Co_3(PO_4)_2$, est stable jusqu'à $900^\circ C$ mais le produit obtenu après calcination à des températures supérieures à $900^\circ C$ n'est pas mentionné dans la littérature, il s'agit très certainement de la phase β . La littérature mentionne également que les phases α et β sont instables en présence d'éléments 3d. Pour des taux de dopage de l'ordre de 2%, la phase obtenue après synthèse par voie solide est de type γ [73]. Le groupe d'espace et les paramètres de maille des trois structures α , β et $\gamma Zn_3(PO_4)_2$ sont présentés dans le tableau 12. Les structures cristallines des phases sont présentées en figure 35. Les polyèdres de coordination du zinc sont représentés en vert, ceux du phosphore en violet.

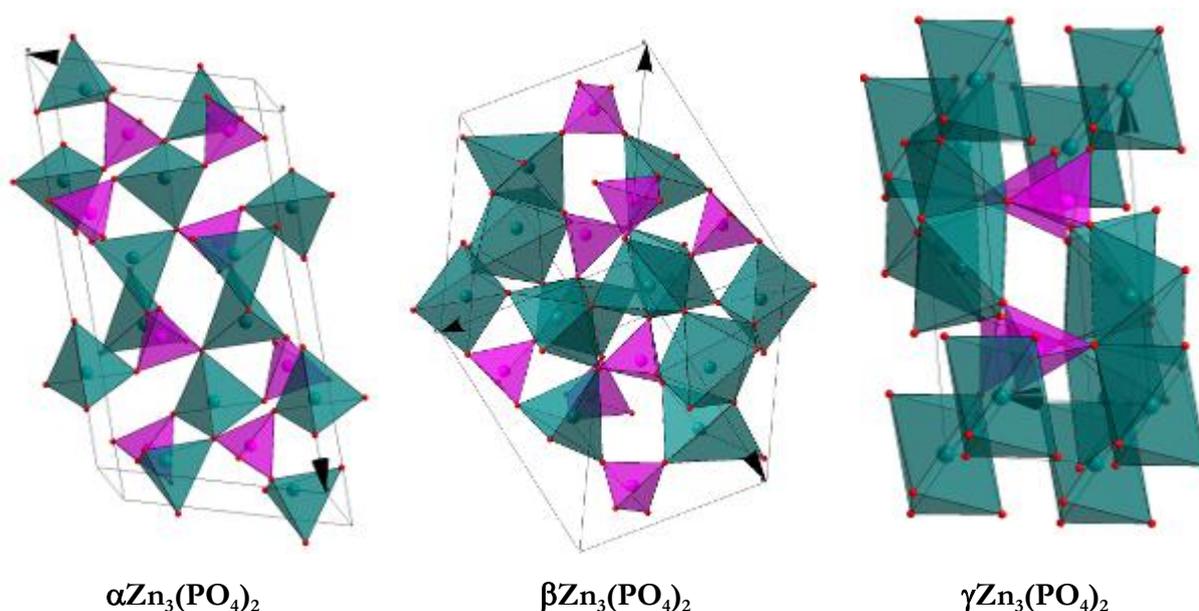


Figure 48 : Structure cristalline des phases α [78], β [79] et $\gamma Zn_3(PO_4)_2$ [80]

Phase	G. E.	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å ³)	V/Z (Å ³)
α	C2/c	4	8,183	5,635	15,006	105,00°	668,37	167,09
β	P2 ₁ /c	4	9.393	9.170	8.686	125.73°	607,34	151,83
γ	P2 ₁ /c	2	5.074	8.469	8.766	120.51°	324,53	162,27

Tableau 13 : Groupe d'espace et paramètres de maille des trois structures α [78], β [79] et γ Zn₃(PO₄)₂ [80]

Les polyèdres de coordination du zinc dans les trois polymorphes de l'orthophosphate de zinc sont présentés dans le tableau 13.

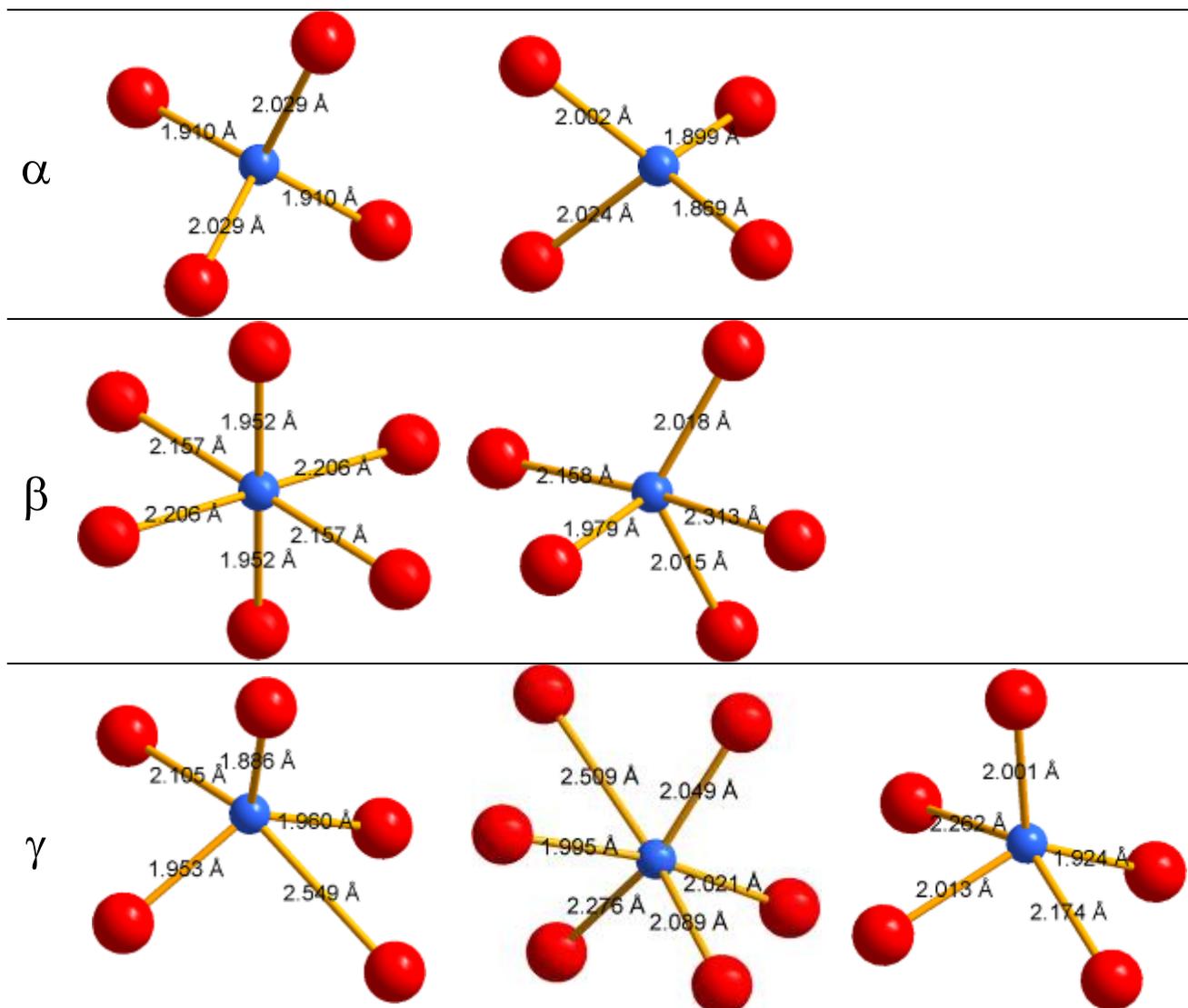


Tableau 14 : Détails des polyèdres de coordination du zinc dans les trois polymorphes de l'orthophosphate de zinc Zn₃(PO₄)₂

Dans la phase α , tous les cations ont une coordinance tétraédrique, on note de plus la présence de tétraèdres de zinc à arrêtes communes, ce qui est peu fréquent du fait des fortes répulsions électrostatiques naissant de la proximité des deux atomes centraux. Pour les phases β et γ , deux sites sont accessibles au zinc, à savoir des sites octaédriques et des sites de coordinance

pentavalente. On note cependant une différence géométrique dans ces sites de coordinance 5 entre les phases β et γ . Pour la phase γ , le site 5 est une pyramide à base carrée distordue, et pour la phase β il s'agit d'une bipyramide à base triangulaire distordue. Dans ces deux derniers polymorphes, le phosphore reste en coordinance tétraédrique.

Nous avons donc vu que la première déshydratation de l'hopéite conduit à un changement de la coordinance du zinc. Ainsi l'hopéite possède intrinsèquement une capacité thermochrome à basse température qui est exploitable en substituant un chromophore bien choisi aux atomes de zinc. Après déshydratation totale de l'hopéite, le produit $\alpha\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ est obtenu et ce composé n'offre que des coordinances tétraédriques au zinc alors que les phases β et γ obtenues à haute température, offrent des coordinances 6 et 5 au zinc. L'orthophosphate de zinc « métastable » de type α possède donc lui aussi des capacités thermochromes.

La matrice $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ étant blanche, il reste à choisir le chromophore le plus efficace pour mettre en évidence les modifications structurales en température. Sachant que les rayons ioniques du cobalt et du zinc sont sensiblement identiques et que les couleurs résultant transition entre niveaux d dues au cobalt en site tétraédrique et octaédrique sont différenciables à l'œil nu, le cobalt apparaît naturellement comme le chromophore le plus intéressant.

II.5.2 Synthèse

Pour synthétiser l'hopéite, nous nous sommes orientés vers la coprécipitation en milieu aqueux [63-64, 69-70, 81-82]. La synthèse s'effectue par ajout goutte à goutte d'une solution d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ à une solution de nitrate de zinc hexahydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La réaction est effectuée sous agitation magnétique vigoureuse, la solution de nitrate de zinc étant utilisée comme pied de cuve. Pour synthétiser les composés où le cobalt est substitué au zinc, une partie du nitrate de zinc est remplacé par du nitrate de cobalt.

Les synthèses ont été effectuées à température ambiante (25°C) et à 85°C. Lors de la synthèse, il apparaît que le pH du pied de cuve est acide en début de synthèse (pH=4) et on observe la précipitation d'un produit rose dès que le pH atteint la valeur de 3. A la fin de l'ajout du précurseur de phosphore, le pH est aux alentours de 2.5. Le rendement de synthèse est de l'ordre de 60% quelle que soit la température et la composition du milieu réactionnel ce qui est en accord avec la littérature [70]. Le rendement de réaction n'étant pas de 100%, nous avons dosé les taux de cobalt et de zinc par ICP-OES. La figure 36 présente l'évolution du taux de cobalt réel dans le précipité en fonction du taux cible, ceci pour les deux températures de précipitation testées.

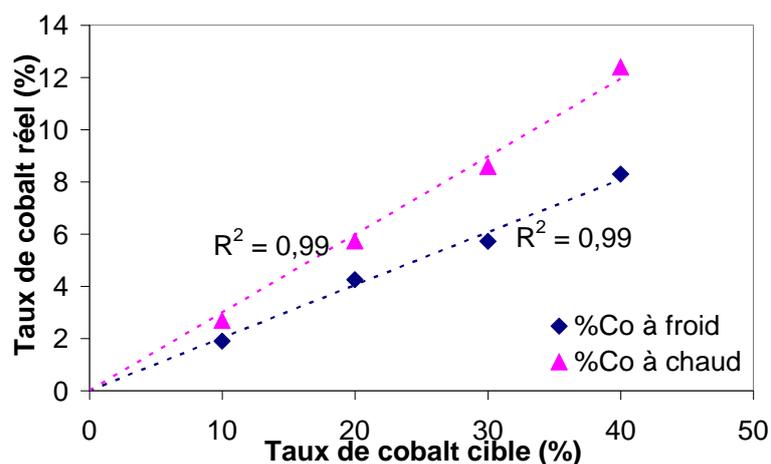


Figure 49 : Taux de cobalt réel en fonction du taux cible

On remarque sur le graphe la linéarité de l'évolution du taux réel de cobalt en fonction du taux cible. Mais surtout, il y a une importante différence entre taux réels introduits et taux cibles. A 25°C les taux réels sont cinq fois plus bas que les taux cibles. Quand la synthèse s'effectue à 85°C, le taux de cobalt substitué au zinc est 1.5 fois plus important qu'à 25°C. Nous noterons par la suite 4HP-X% les hopéites où X% de cobalt est substitué au zinc (taux réel). Les phosphates dihydratés, résultant de la déshydratation partielle de l'hopéite et où X% de cobalt est substitué au zinc seront notés 2HP-X%. Les phases anhydres avec X% de cobalt en substitution du zinc seront notées P-X%.

Dans la suite de cette étude, nous avons dans un premier temps étudié les propriétés structurales et optiques de l'hopéite puis dans un deuxième temps nous étudierons le comportement en température d'un produit particulier : le 4HP-9%, en couplant l'analyse par DRX, ATG et analyses colorimétriques. L'extension de l'étude à des taux de cobalt variables, nous permettra de conclure quant à l'influence du taux de cobalt sur les mécanismes de dégradations thermiques successifs de l'hopéite.

II.5.3 Analyse structurale par DRX sur poudre du composé 4HP-19%

Dans le but de vérifier la pureté phasique des composés synthétisés, nous avons effectué de la diffraction des rayons X sur les poudres issues des synthèses. Le diffractogramme du composé 4HP-19% est présenté à la figure 37. Ce composé a été synthétisé par coprécipitation à chaud par la société Marion technologie. Il est à noter que le taux de cobalt dosé par ICP est beaucoup plus élevé que ceux obtenus en laboratoire.

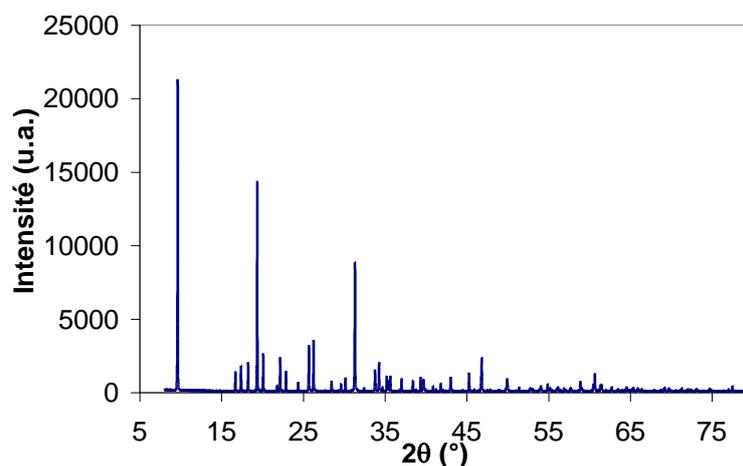


Figure 50 : Diffractogramme du composé 4HP-19%

L'analyse par DRX montre que l'on obtient de façon systématique, quelle que soit la température de synthèse et quel que soit le taux cible de cobalt, un produit rose, bien cristallisé et isomorphe de l'hopéite sans décalage significatif des paramètres de maille. Cette indépendance est tout à fait normale, compte tenu de la proximité des rayons ioniques du cobalt et du zinc. L'étude des paramètres de maille montre qu'il s'agit de la phase α de l'hopéite. Le produit étant pur et coloré nous savons que le cobalt est bien en substitution du zinc. La couleur rose oriente vers une occupation exclusive des sites octaédriques.

Des affinements structuraux par diffraction des rayons X sur poudre, sur le composé le plus riche en cobalt : 4HP-19%, ont été réalisés dans le but de statuer sur le site occupé par le cobalt. Dans un premier temps, l'affinement a été effectué sans placer les atomes d'hydrogène de la structure en utilisant les positions atomiques de Heschke et al [63] comme référence. Le taux de cobalt total introduit a été fixé à 19%, la seule variable d'affinement étant la distribution du cobalt entre le site tétraédrique et le site octaédrique de l'hopéite. Les coefficients de déplacement thermiques isotropes, le taux de cobalt par site et le facteur de reliabilité R_{Bragg} sont présentés dans le tableau 14.

Sites	Wyckoff	Coordonnées	Biso (\AA^2)	Taux de cobalt (%)	R_{Bragg}
Tétraédrique	4c	(x,1/4,z)	1.72(7)	47.0(7)	6.9%
Octaédrique	8d	(x,y,z)	0.60(3)	53.0(7)	

Tableau 15 : Coefficients de déplacement thermiques isotropes, taux de cobalt par site et facteur de reliabilité R_{Bragg} obtenus à l'issue de l'affinement structural

Les résultats découlant de ces affinements montrent une distribution aléatoire du cobalt dans les deux sites cationiques, ce qui est incohérent avec les propriétés optiques (coloration rose vif) du composé. De plus les coefficients de déplacement thermique isotropes très différents entre les deux sites et notamment pour le site de plus petite taille, semblent indiquer une qualité d'affinement médiocre.

Dans un second temps, nous avons pris en compte les atomes d'hydrogène manquants en considérant les positions atomiques statuées dans la littérature. Ces positions seront gardées fixes et ne seront donc pas affinées. Comme précédemment, le taux de cobalt total introduit a été fixé à 19% et la seule variable d'affinement demeure la distribution du cobalt entre les deux sites accessibles. Les coefficients de déplacement thermiques isotropes, le taux de cobalt par site et le facteur de reliabilité R_{Bragg} sont présentés dans le tableau 16.

Sites	Wyckoff	Coordonnées	Biso (\AA^2)	Taux de cobalt (%)	R_{Bragg}
Tétraédrique	4c	(x,1/4,z)	1.00(7)	-17.2(9))	6.7%
Octaédrique	8d	(x,y,z)	0.95(7)	117.2(9)	

Tableau 16 : Coefficients de déplacement thermiques isotropes, le taux de cobalt par site et le facteur de reliabilité R_{Bragg} obtenus à l'issue de l'affinement structural

Cette deuxième stratégie donne lieu à une occupation exclusive des sites octaédriques par le cobalt. Cela s'accompagne d'une diminution du facteur R_{Bragg} de 0.2 point et les coefficients de déplacement thermiques isotropes sont proches. Cette occupation exclusive des sites octaédrique par le cobalt, est conforme à la littérature [83]. Dans la mesure où le cobalt est moins polarisable que le zinc, sa préférence relative pour des sites de plus haute coordinence est importante. On peut rappeler ici que les oxydes simples ZnO et CoO présente des coordinences respectivement tétraédriques et octaédriques pour le zinc et le cobalt : l'oxyde ZnO est de structure wurtzite, l'oxyde CoO est de structure NaCl [8, 84]. Cette ségrégation du cobalt en site octaédrique explique qualitativement l'origine de la couleur rose et par la même, l'absence de composante bleu dans la coloration des composés.

Cependant, la distribution des atomes de cobalt reste sujette à caution car il apparaît que celle-ci est extrêmement sensible à la présence des atomes d'hydrogène, atomes trop légers pour que leur positionnement soit affiné dans la structure par diffraction des rayons X sur poudre.

II.5.4 Analyse colorimétrique de l'hopéite 4HP-19%

Pour aller plus loin dans l'analyse de la couleur dans l'hopéite, nous avons effectué des expériences de réflexion diffuse sur la gamme infrarouge visible, dans le but d'indexer les transitions responsables de la coloration des hopéites dopées. La figure 38 présente le spectre de réflexion diffuse du composé 4HP-19%.

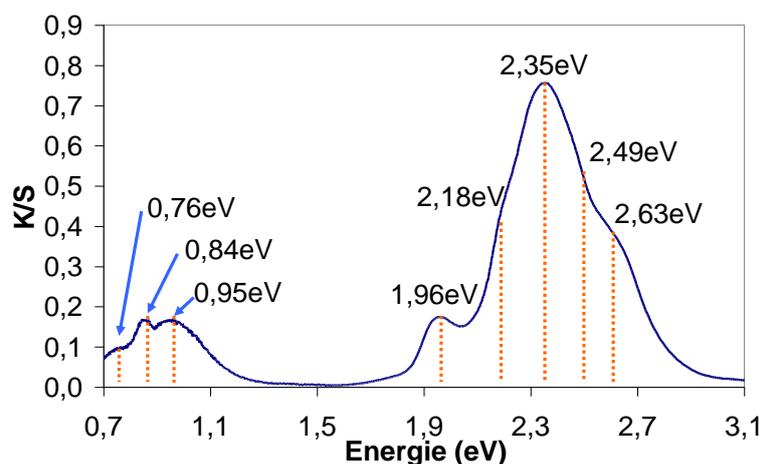


Figure 51 : Spectre de réflexion diffuse du composé 4HP-19%

Sur ce spectre de réflexion diffuse, nous pouvons voir 3 absorptions dans l'infrarouge à 0,76, 0,84 et 0,95 eV et 5 absorptions dans le domaine visible à 1,96, 2,18, 2,35, 2,49 et 2,63 eV. La diffraction sur poudre semble indiquer que le cobalt II se trouve uniquement en site octaédrique. Nous pouvons alors considérer une configuration haut spin, champ faible ($S=3/2$).

Le travail d'indexation des différentes absorptions s'avère délicat car il y a cette fois trois transitions dans l'infrarouge. Cependant en suivant la même démarche que dans la partie II.2.3, nous pouvons attribuer l'absorption à 0,84 eV à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ et celle à 0,95 eV à la transition interdite ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E(G)$ ou à des transitions vers des sous niveaux résultants de l'éclatement du terme ${}^4T_{2g}(F)$ sous l'effet du couplage spin-orbite. Cette dernière interprétation expliquerait l'origine de la transition à 0,76 eV. De même l'absorption à 2,35 eV est due à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Les absorptions restantes sont dues à des transitions interdites d'état quadruplet vers état doublet. Nous pouvons notamment attribuer l'absorption à 2,18 eV à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}(F)$. Le tableau 16 présente les transitions optiques associées aux paramètres énergétiques issus de la réflexion diffuse.

Transitions		Paramètres	
${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	0,84 eV	Δ_0	1,12 eV
${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	1,96 eV	B	0,119 eV
${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	2,35 eV	Δ_0/B	9,4

Tableau 17 : Transitions optiques, énergies associées, valeur du champ cristallin et paramètre de Racah pour le produit 4HP-19%

Le champ cristallin est particulièrement fort comme dans l'apatite et le paramètre de Racah est également très proche de la valeur de l'ion libre ce qui doit traduire le champ plus fort imposé par les groupements PO_4^{3-} et les molécules d'eau.

Les données de la réflexion diffuse indiquent que la couleur rose de l'hopéite dopée s'explique du fait d'une occupation exclusive des sites octaédriques par le cobalt. Ce résultat est

tout à fait conforme à notre étude par DRX sur poudre et aux données de la littérature [83]. Il est à noter que les ions Mg^{2+} et Ni^{2+} en substitution du zinc se retrouvent aussi exclusivement en site octaédrique d'après la littérature [64, 85].

II.5.5 Comportement en température de l'hopéite 4HP-9%

II.5.5.1 Analyse thermique gravimétrique

Des ATG sur le composé 4HP-9% de cobalt en substitution du zinc ont été entreprises afin d'étudier les températures et la cinétique de déshydratation. Le diagramme ATG du composé 4HP-9% est présenté en figure 39. Les vitesses de montée ont été fixées ici à $1^{\circ}C$ par minutes.

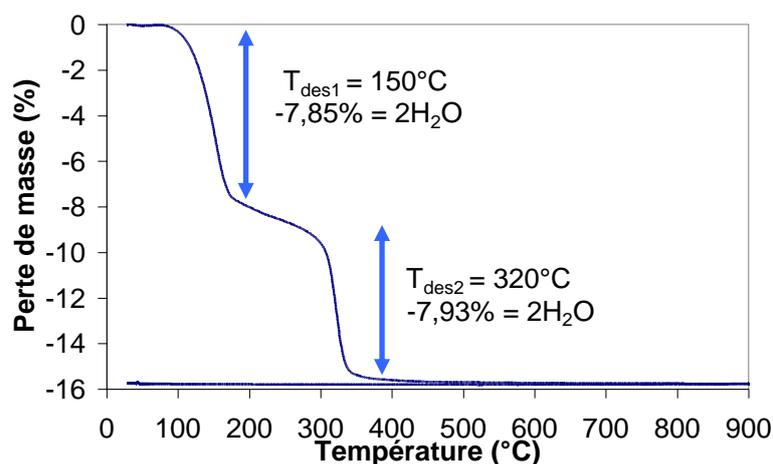


Figure 52 : Courbe ATG sous air du produit 4HP-9%

Ces courbes ATG permettent de mettre en évidence une déshydratation complète en deux étapes, consistant en la perte successive de deux molécules d'eau. La première étape de déshydratation démarre vers $100^{\circ}C$ et a pour température critique $T_{1/2}$ la valeur de $150^{\circ}C$. La deuxième étape de déshydratation démarre vers $290^{\circ}C$ a pour température critique la valeur $320^{\circ}C$, elle se termine vers $400^{\circ}C$. Le nombre d'étape du mécanisme de déshydratation ainsi que les températures mesurées sont compatibles avec les données de la littérature [62, 69-71]. Cependant on note que les deux températures de déshydratation sont plus élevées pour le composé dopé que pour le composé pur qui valent respectivement pour les deux étapes 120 et $300^{\circ}C$ [62, 69-71]. Ainsi le cobalt stabilise les phases hydratées au détriment de la forme anhydre, probablement lié à l'occupation des sites octaédriques par des ions Co^{2+} avec des ligands aquo stabilisant la forme hydratée.

II.5.5.2 Diffraction des rayons X en température

Nous avons effectué par la suite des analyses par diffraction des rayons X en température pour mettre en évidence l'ensemble des transformations structurales sur la gamme de températures comprises entre 25 et $900^{\circ}C$ et ainsi corrélérer les pertes de masses observée par

ATG aux phases en présence. Les diagrammes successifs à 25°C puis entre 100 et 900°C tous les 100°C sont présentés à la figure 40.

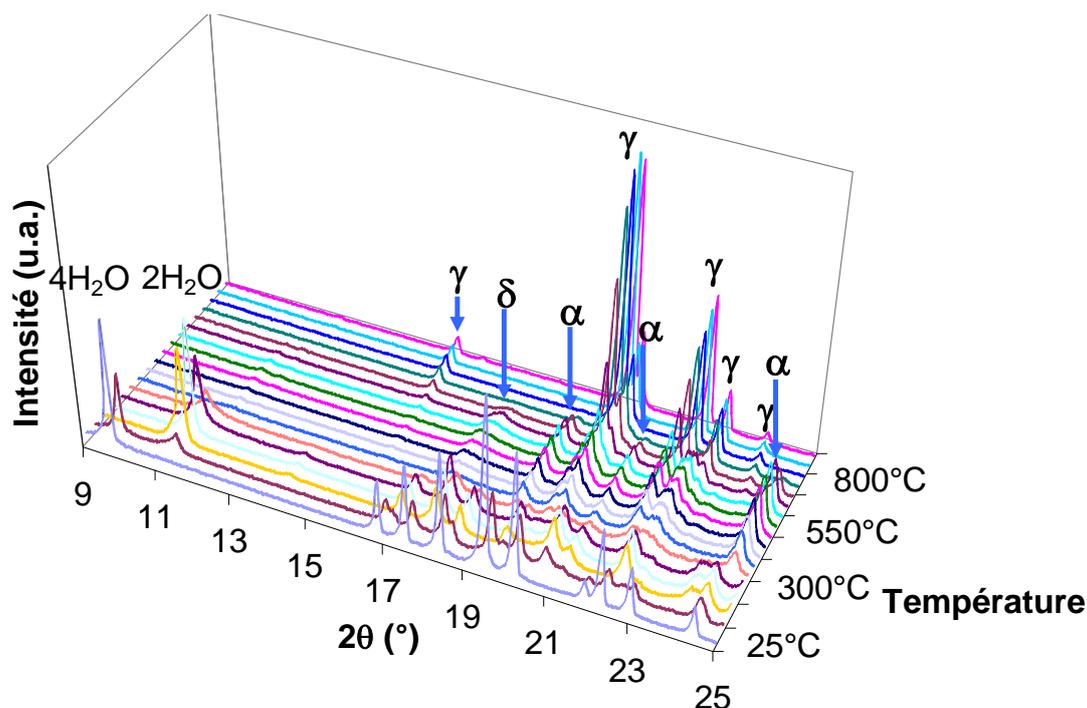


Figure 53 : DRX en température de l'hopéite dopée par 9% de cobalt

Nous pouvons voir sur le schéma précédent que l'hopéite 4HP-9% (noté 4H₂O) commence à se déshydrater dès 100°C avec l'apparition du produit 2HP-9% (noté 2H₂O). Nous pouvons constater que le produit 2HP-9% commence à disparaître à 300°C et est totalement absent à 400°C ou des produits anhydres sont obtenus. Ainsi les données de la diffraction des rayons X en température sont en parfait accord avec les phénomènes observés par ATG.

Après disparition du composé 2HP-9%, des phases de type α , et γ isomorphes de Zn₃(PO₄)₂ sont détectées. Cependant on note la présence de raies pouvant être indexées comme une phase supplémentaire que nous avons noté δ , isomorphe du composé Zn₃(P_{0.75}V_{0.25}O₄)₂ synthétisée par Indler et al [86]. Cette phase δ est à notre connaissance non répertoriée dans la littérature, du moins sans la présence de vanadium. Les trois phases α , δ et γ coexistent sur le domaine 400-700°C, puis les phases α et δ disparaissent, tandis que les raies de la phase γ gagnent en intensité. A terme, vers 900°C, la phase γ est la seule phase présente. Après refroidissement cette phase est stable à température ambiante.

Pour mieux mettre en évidence la transformation des phases, nous avons relevé les intensités des pics non convolués de chaque phase sur tout le domaine de température. Puis nous avons normalisé ces intensités par rapport à l'intensité maximale respective de chaque phase. Ainsi il est possible de rendre compte facilement de l'apparition, de la disparition et de

l'augmentation de la cristallinité d'une phase. Ces évolutions pour l'hopéite 4HP-9% (4H), le composé 2HP-9% (2H), et les phases α , δ et γ P-9% sont présentées à la figure 41.

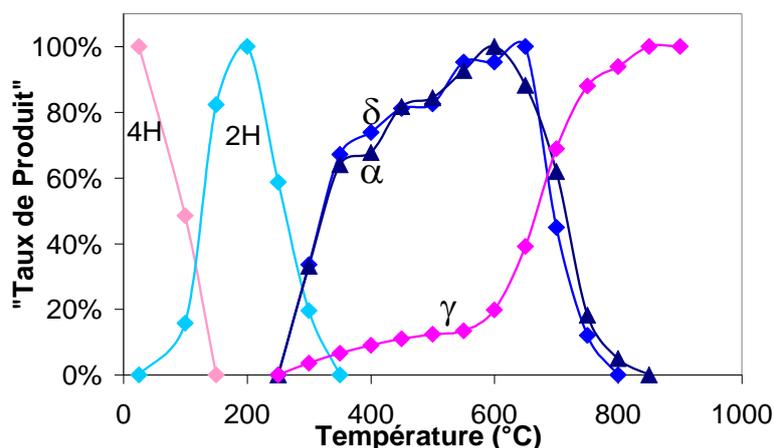


Figure 54 : Taux relatif de phases issues de la décomposition de l'hopéite dopée par 9% de cobalt lors de l'expérience de DRX en température

Le diagramme permet de préciser le scénario des transformations ébauché plus haut. Tout d'abord, entre 25 et 150°C l'hopéite se déshydrate pour former le composé 2HP-9%. Ce dernier composé s'amorphise à 250°C et donne naissance vers 300°C à des phases α , δ et γ P-9%. A 350°C plus aucune trace du composé 2HP-9% n'est observée, et ne subsiste que les phases α , δ et γ P-9%. Entre 350 et 600°C on observe une évolution quasi linéaire du taux relatif de phase α , δ et γ , et cela correspond à une augmentation de la cristallinité des composés. Dans un premier temps la phase γ reste très minoritaire, puis entre 650°C et 900°C, alors que les taux relatifs de phase α et δ diminuent on observe parallèlement une augmentation du taux relatif de phase γ . Cela signifie que les phases α et δ se convertissent intégralement en phase γ , et ceci de manière parfaitement concomitante.

Les résultats de la diffraction des rayons X en température confirment les résultats de l'ATG. Nous avons de plus mis en évidence la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. A l'aide de la diffraction des rayons X en température, nous connaissons l'ensemble des transformations de l'hopéite et de l'orthophosphate de zinc dopé par du cobalt sur une gamme de température allant de 25 à 900°C.

II.5.5.3 Propriétés thermochromes

II.5.5.3.1 Gamme de températures 25-250°C

Comme pour le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$, nous avons étudié l'évolution des spectres de réflexion diffuse en fonction de la température entre 25 et 350°C. Cette évolution entre 25 et 250°C est présentée à la figure 42. De plus sur les composés à 25°C et obtenus après recuit à 250°C, des analyses colorimétriques à l'aide du colorimètre à visée ont été effectuées afin de proposer les couleurs réelles des deux échantillons ainsi que le contraste optique entre ces deux échantillons. Ces données sont également présentées à la figure 42.

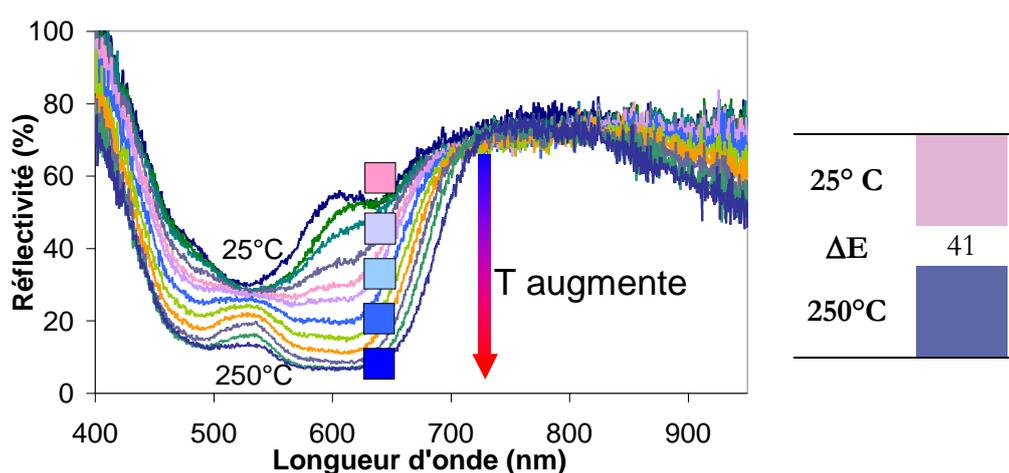


Figure 55 : Spectre de réflexion diffuse de l'hopéite dopée par 9% de cobalt en fonction de la température entre 25 et 250°C, aperçu des couleurs réelles et contraste optique

Il apparaît sur ces spectres que les absorptions dues aux transitions entre niveaux d du cobalt, changent de forme à la faveur d'une augmentation de la température. Quand la température augmente, la fenêtre de réflexion diminue, seules les teintes bleues et le proche infrarouge sont réfléchis. Le produit initialement rose devient progressivement bleu. Cette coloration bleue est expliquée par le changement de coordinence du cobalt qui passe d'un site octaédrique dans le composé 4HP-9% à un site tétraédrique dans le composé 2HP-9%. Pour mesurer la température de changement de couleur, nous avons tracé la réflectivité normalisée à 640nm en fonction de la température. Cette courbe est présentée à la figure 43.

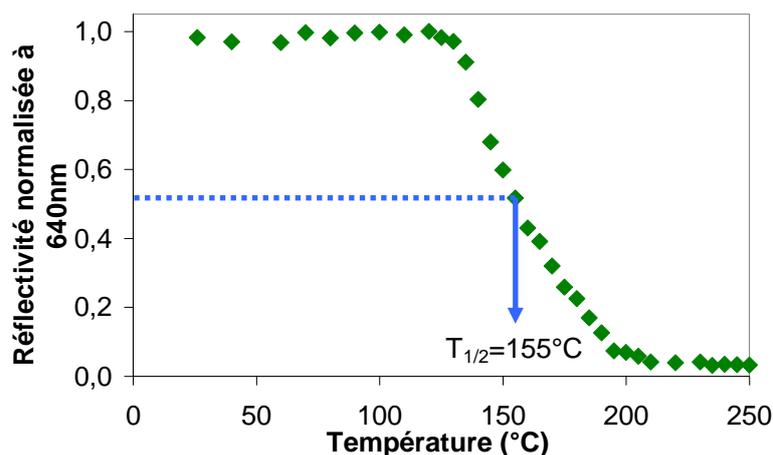


Figure 56 : Réflectivité normalisée à 640nm en fonction de la température pour l'hopéite dopée par 9% de cobalt en fonction de la température

Sur la gamme de température 100-250°C, la courbe obtenue présente une allure générale proche d'une sigmoïde. D'un point de vue colorimétrique, la première déshydratation de l'hopéite débute à 130°C, la température critique $T_{1/2}$ vaut 160°C et la déshydratation est terminée à 200°C. Cela est en accord avec les données issues des ATG et de la DRX en température. Entre 200 et 300°C, il n'y a aucune évolution de la couleur, il s'agit d'après les ATG et la DRX en température du domaine de stabilité thermique du composé 2HP-9%.

II.5.5.3.2 Gamme de températures 250-350°C

Les figures 44 et 45 présentent respectivement les spectres de réflexion diffuse en fonction de la température entre 250 et 350°C et la réflectivité normalisée à 475nm en fonction de la température pour l'hopéite dopée par 9% de cobalt en fonction de la température.

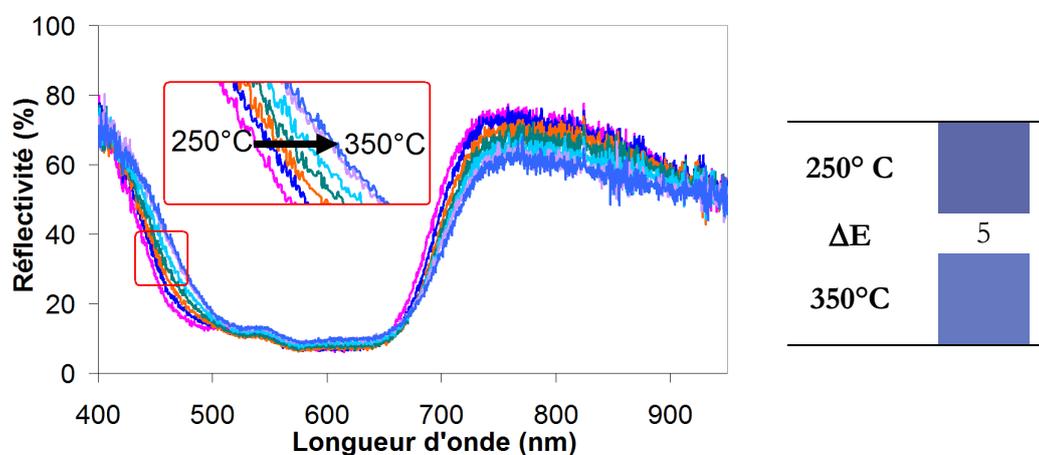


Figure 57 : Spectre de réflexion diffuse de l'hopéite dopée par 9% de cobalt en fonction de la température entre 250 et 350°C

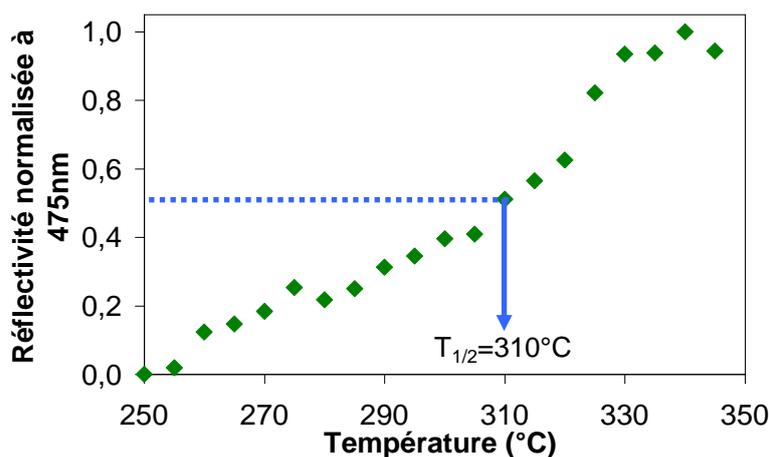


Figure 58 : Réflectivité à 475nm normalisée en fonction de la température pour l'hopéite dopée par 9% de cobalt en fonction de la température

A l'aide des figures 44 et 45, nous pouvons voir une nouvelle évolution de la couleur pour les températures supérieures à 250°C. Cette modification de la couleur se traduit par un léger décalage des bandes d'absorption dues au cobalt et une légère diminution de la largeur de la bande de longueurs d'onde absorbées. Cette modification coïncide avec l'apparition de la deuxième déshydratation qui conduit à un mélange de phases anhydres α , δ et γ . Or d'après la littérature, les coordinences du zinc dans les deux phases α et δ sont tétraédriques [73, 86], ainsi l'apparition de ces deux phases ne peut être à l'origine du changement de coloration. Cependant la phase γ isomorphe de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ présente uniquement des coordinences octaédriques et pentavalentes pour les cations divalents. Nous pouvons donc maintenant expliquer le changement de couleur observé entre 250 et 330°C par l'apparition de la phase γ consécutive à la déshydratation totale du composé 2HP-9%. Le faible contraste optique ($\Delta E=5$) associé à la deuxième déshydratation, s'explique par le faible pourcentage de phase γ au sein du mélange α , δ et γ obtenu après déshydratation.

II.5.5.3.3 Au delà de 350°C

La technique précédente de réflexion diffuse en température étant limitée aux températures inférieures à 350°C, nous avons calciné le composé 4HP-9% à diverses températures entre 350 et 800°C pour l'étude du comportement thermochromique au delà de 350°C. Après chaque traitement thermique nous avons relevé la couleur des composés recuits à l'aide du colorimètre à visée, ce qui nous a permis de calculer les contrastes optiques successifs et de proposer un aperçu de la couleur réelle du composé après recuit. L'ensemble de ces données en fonction de la température est présenté dans le tableau 17.

350°C	ΔE	400°C	ΔE	500°C	ΔE	600°C	ΔE	650°C
	9		7		2		5	
650°C	ΔE	700°C	ΔE	750°C	ΔE	800°C		
	24		9		1			

Tableau 18 : Couleur et contraste optique en fonction de la température de l'hopéite dopée par 9% de cobalt

Les informations tirées des mesures colorimétriques montrent que la déshydratation est caractérisée par un contraste optique total de 46 entre l'ambiante et 350°C. On remarque un très léger éclaircissement de la couleur entre 350 et 400°C due à l'apparition de la phase γ consécutive à la déshydratation totale du composé 2HP-9%. Entre 400 et 650°C la teinte bleue évolue peu, nous sommes en effet, d'après la DRX en température, dans une zone de température où les intensités relatives des phases α , δ et γ restent stables. Enfin, entre 650 et 700°C le contraste optique de 24 indique une forte évolution de la couleur que l'on peut imputer sans ambiguïté aux transformations $\alpha/\delta \rightarrow \gamma$.

II.5.5.3.4 Conclusion

En confrontant l'ensemble des résultats que nous avons rassemblés grâce aux trois techniques de caractérisation de cet axe d'étude (DRX, ATG et analyses colorimétriques), nous pouvons proposer la séquence complète des transformations, les températures de transformation et les changements de couleur associés. Ces données sont présentées à la figure 46.

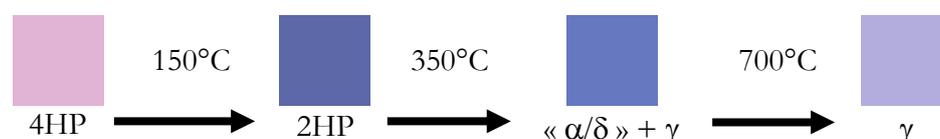


Figure 59 : Séquence complète de transformations et couleurs associées suivant la gamme de température pour le composé $(Zn_{0.91}Co_{0.09})_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

L'hopéite 4HP-9% permet de marquer, grâce à une déshydratation, des températures basses de l'ordre de 150°C avec un changement de couleur du rose au bleu. Après déshydratation complète, des températures comprises entre 650 et 750°C peuvent être marquées par un changement de couleur du bleu au violet par le biais de deux transitions de phases simultanées de type $\alpha \rightarrow \gamma$ et $\delta \rightarrow \gamma$. L'hopéite est donc un pigment thermochrome « multivirage » particulièrement efficace.

II.5.6 Effet du taux de cobalt sur les propriétés thermochromes des hopéites

Dans la partie précédente, nous avons démontré qu'il était possible de mettre en évidence la déshydratation de l'hopéite d'un point de vue colorimétrique par le biais d'un dopage au cobalt.

Nous avons aussi montré que nous pouvions mettre en évidence la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ d'un point de vue colorimétrique. Il nous reste à étudier l'effet du taux de cobalt sur les températures de transition et sur la couleur des composés. Nous avons indiqué en effet que le taux de cobalt a nécessairement une influence sur ces paramètres, le composé 4HP-9% étudié présentant un comportement différent du composé non dopé. La partie qui suit propose d'en quantifier rigoureusement les effets.

II.5.6.1 Analyse thermogravimétrique

Tout d'abord, nous avons effectué des ATG pour étudier l'influence du taux de cobalt sur les températures de déshydratation. La figure 47 présente les deux températures de déshydratation successive (T_{des1} et T_{des2}) en fonction du taux de cobalt des hopéites dopées.

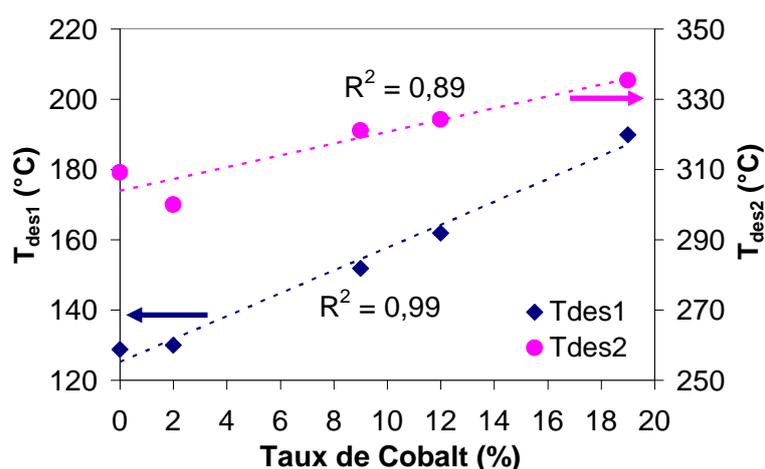


Figure 60 : Température de première et deuxième déshydratation de l'hopéite en fonction du taux de cobalt

On remarque que les deux températures de déshydratation augmentent linéairement avec le taux de cobalt d'environ 60°C pour la première déshydratation et 20°C pour la deuxième. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le cas du magnésium [64]. Nous constatons également que la variation de température de première déshydratation est trois fois plus importante que celle de la seconde. Le changement de degré de ionocovalence des liaisons associé à un dopage par le cobalt en passant d'un site octaédrique à tétraédrique lors de la première étape peut expliquer ces décalages de la température de déshydratation avec le taux de cobalt.

II.5.6.2 Propriétés thermochromes

II.5.6.2.1 Etude des deux déshydratations successives de l'hopéite

Les spectres de réflexion diffuse en fonction de la température ont été relevés par la même technique et dans les mêmes conditions que pour le produit 4HP-9% et cela pour les deux

phosphates hydratés 4HP-2% et 4HP-19%. L'évolution des spectres de réflexion diffuse en fonction de la température pour les composés 4HP-2% et 4HP-19% est grossièrement semblable à celle du composé 4HP-9%. Pour mettre en évidence des différences de comportement, nous avons suivi l'évolution de la réflectivité normalisée à 640nm en fonction de la température pour les trois composés. La figure 48 montre ces trois évolutions en fonction de la température, ainsi qu'un aperçu des couleurs des composés et contrastes optiques entre 25 et 350°C.

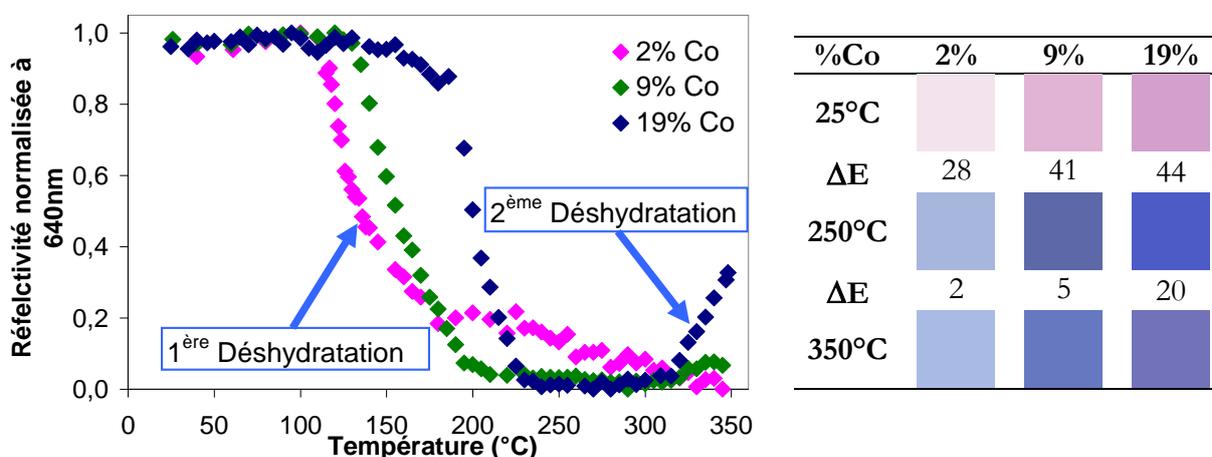


Figure 61 : Réflectivité normalisée à 640nm en fonction de la température, aperçu des couleurs des composés et contrastes optiques entre 25 et 350°C pour les hopéites 4HP-2%, 4HP-9% et 4HP-19%

Globalement les deux nouvelles courbes ont des allures similaires à des sigmoïdes sur la gamme 100, 250°C. Sur ce graphe on peut observer une première transition colorimétrique à basse température et suivant le taux de cobalt, une transition colorimétrique à plus haute température vers 320°C. En corrélation directe aux données de l'ATG, nous pouvons affirmer que ces transitions colorimétriques sont dues respectivement à la première et à la deuxième déshydratation. L'augmentation du taux de cobalt se traduit par un décalage vers les hautes températures de la première déshydratation de l'hopéite. Le taux de cobalt permet donc de contrôler le domaine de température où s'observe le changement de couleur du rose au bleu.

Entre 300 et 350°C, nous pouvons observer trois comportements distincts suivant le taux de cobalt. Quand ce taux est faible, aucune évolution de la couleur n'est observée à haute température, alors que pour le taux le plus fort, une indéniable évolution de la couleur est observée à partir de 320°C. Le composé contenant 9% de cobalt est intermédiaire aux deux comportements avec une évolution faible de la couleur entre 300 et 350°C. En confrontant les différentes données récoltées jusqu'à maintenant, nous pouvons affirmer sans ambiguïtés que les composé $(Zn,Co)_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, ainsi que le mélange de phases α et δ $(Zn,Co)_3(PO_4)_2$ ont la même couleur sinon une transition colorimétrique serait observé à 300°C pour le composé 4HP-

2%. En fait l'augmentation du taux de cobalt, diminue la stabilité des phases α et δ au profit de la phase γ qui apparaît alors à plus basse température, directement après la deuxième déshydratation. Ce résultat a été confirmé par des études de diffraction non reportées ici. Aussi un thermochromisme bleu→violet est associée à la deuxième déshydratation pour les taux de cobalt les plus élevés. Le contraste optique est d'autant plus important que la quantité de phase γ formée est importante, c'est-à-dire que le taux de cobalt est important.

II.5.6.2.2 Etude des transformations $\alpha/\delta \rightarrow \gamma$ pour les taux de cobalt faibles

Dans le but d'avoir accès aux colorations des produits sur une gamme de température plus importante, nous avons calciné des échantillons d'hopéite contenant 2 et 9% de cobalt en substitution du zinc dans un four tubulaire pendant 5 minutes sur une gamme de températures allant de 350 à 1000°C. Les résultats des relevés des couleurs en fonction de la température, ainsi que les contrastes optiques successifs sont compilés dans les tableaux 18 et 19.

%Co	350°C	ΔE	400°C	ΔE	500°C	ΔE	600°C	ΔE	650°C
2%		6		3		3		3	
9%		9		7		11		5	

Tableau 19 : Couleur et contraste optique en fonction de la température pour les composés contenant 2 et 9% de cobalt

%Co	650°C	ΔE	700°C	ΔE	800°C	ΔE	900°C	ΔE	1000°C
2%		1		4		18		2	
9%		24		10					

Tableau 20 : Couleur et contraste optique en fonction de la température pour les composés contenant 2 et 9% de cobalt

Sur ce tableau on peut constater que tous les contrastes optiques entre 350°C et 800°C augmentent avec le taux de cobalt, l'intensité de coloration étant proportionnelle au taux de chromophore. Le thermochromisme bleu→violet a lieu entre 800 et 900°C pour le composé 4HP-2%, entre 600 et 700°C pour le composé 4HP-9%. L'augmentation du taux de cobalt se traduit par un décalage de la température de transformation $\alpha/\delta \rightarrow \gamma$ vers les basses températures. Le taux de cobalt permet donc de contrôler les deux températures de déshydratation et la température de transformation $\alpha/\delta \rightarrow \gamma$.

Au vu des cinétiques d'apparition et de disparition parfaitement concomitantes des phases α et δ $Zn_3(PO_4)_2$ en sortie de la double déshydratation de l'hopéite, il semble peu

probable que ces deux phases ne soient pas imbriquées, en intercroissance, au sein des mêmes grains.

Un tel phénomène d'intercroissance présupposerait une filiation structurale forte entre les deux phases, permettant une adaptation des deux structures entre-elles aux interfaces.

Les deux formes sont proposées comme ayant le même groupe d'espace $C2/c$ par Calvo et Idler dans deux publications distinctes [73, 86]. Cependant le jeu des paramètres de maille proposés : $a = 8.14 \text{ \AA}$, $b = 5.63 \text{ \AA}$, $c = 15.04 \text{ \AA}$ et $\beta = 108.13^\circ$ pour la forme alpha, et $a = 15.94 \text{ \AA}$, $b = 5.314 \text{ \AA}$, $c = 8.265 \text{ \AA}$ et $\beta = 106.96^\circ$ pour la forme delta, laisse supposer que ces mailles sont effectivement très proches mais qu'une transposition est nécessaire afin de pouvoir directement les comparer. Pour obtenir des jeux de paramètres se recouvrant au mieux, nous avons choisi de transposer la forme δ dans une maille équivalent $I2/a$. La figure 49 illustre les matrices de passage qui ont permis de calculer les nouveaux jeux de paramètres et de coordonnées atomiques de chaque atome à partir de la maille δ initialement reportée dans la littérature [86]. L'angle β' de la maille $I2/a$ a été déterminée grâce aux relations liant angle et longueur de triangles quelconques ; cet angle calculé est de $104,6^\circ$.

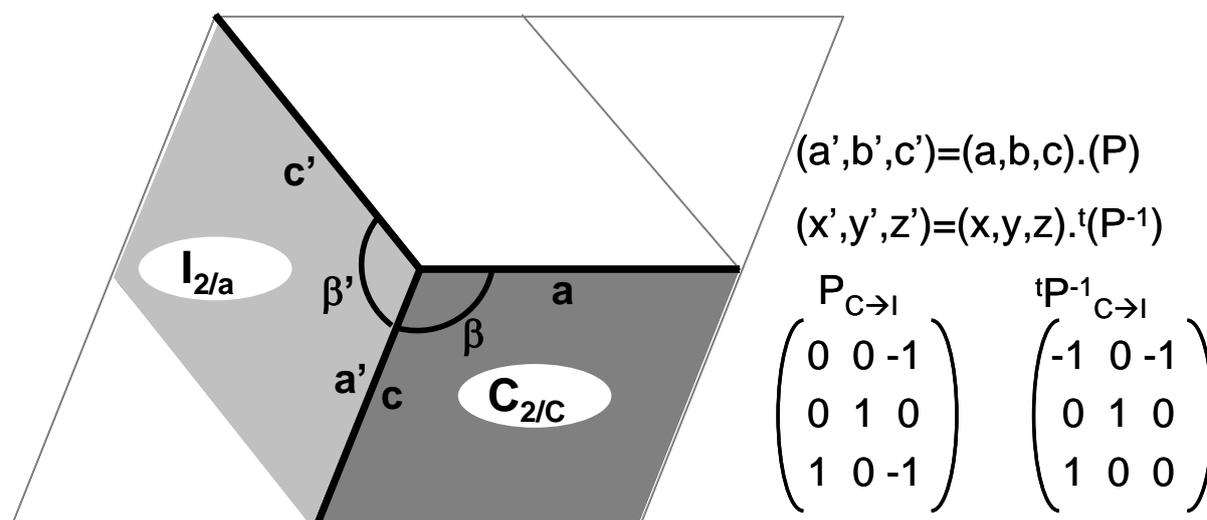


Figure 62 : Transposition d'une maille $C2/c$ à une maille $I2/a$. Matrices de passage des paramètres de maille et des coordonnées atomiques

La figure 52 reporte une illustration des deux mailles représentées en projection suivant la direction b et faisant apparaître les polyèdres de zinc et de phosphore.

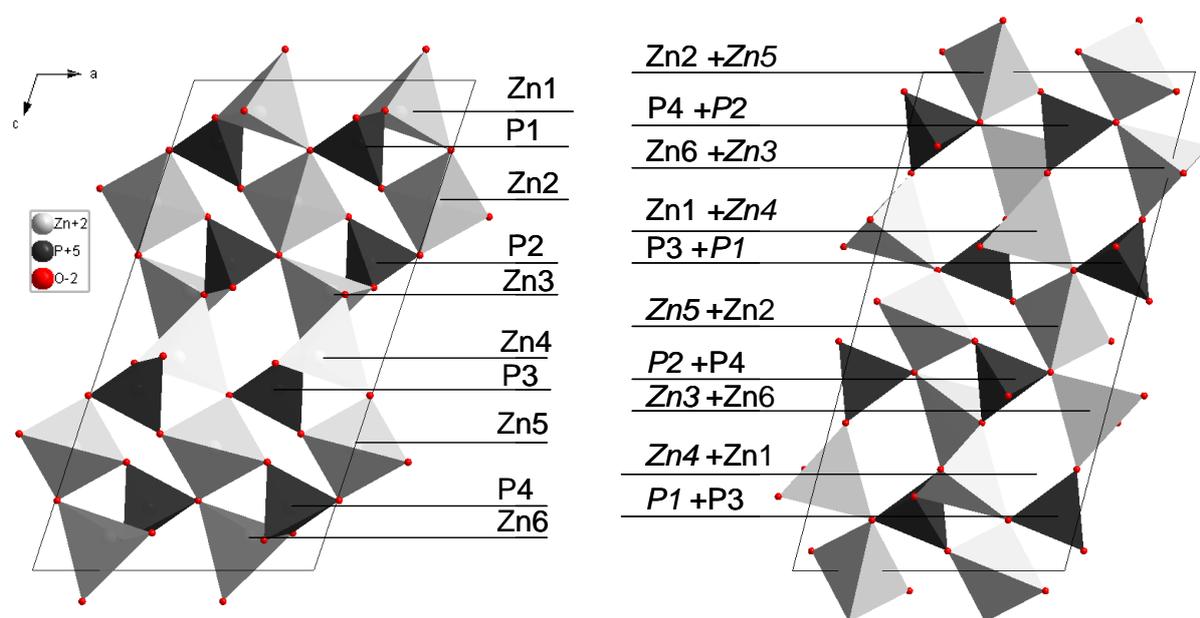


Figure 63 : Projection suivant b des deux mailles α - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ et δ - $\text{Zn}_3([\text{P},\text{V}]\text{O}_4)_2$. Mise en évidence de la filiation structurale entre les deux formes

La maille α présente dix couches successives de polyèdres suivant l'axe c : 4 couches de tétraèdres de phosphore et 6 couches de tétraèdres de zinc. Les tétraèdres présentent au sein d'une même couche une orientation spatiale identique, toutes les couches ont par contre une orientation particulière. Ainsi, 6 types de tétraèdres de zinc et quatre types de tétraèdres de phosphore peuvent être distingués. Il est à noter que les deux couches Zn3 et Zn4 directement consécutives de tétraèdres de zinc, assurant la stœchiométrie avec 6 atomes de zinc pour 4 atomes de phosphore, sont jointes par mise en commun d'une arête des tétraèdres.

La maille δ présente elle aussi dix couches successives de polyèdres suivant l'axe c, avec là aussi 4 couches constituées d'atomes de phosphore, 6 couches constituées d'atomes de zinc, dont deux sont directement consécutives : Zn3, Zn6 et Zn4, Zn1. Dans cette dernière maille, les deux couches consécutives de tétraèdres de zinc sont liées uniquement par la mise en commun d'un sommet de leurs tétraèdres respectifs. Hormis cette différence, une filiation structurale est déjà nettement mise en évidence. Mais, les ressemblances entre les deux phases ne s'arrêtent pas là. Nous pouvons remarquer que les quatre orientations distinctes des tétraèdres de phosphore et les six orientations distinctes des tétraèdres de zinc présentes dans la maille α se retrouvent toutes dans la forme δ . La maille est construite à partir des dix mêmes tétraèdres de zinc+phosphore. Dans la maille δ , les couches sont constituées non pas d'un seul type de tétraèdres mais d'un panachage de deux types de tétraèdres (présentant deux orientations distinctes), avec une succession régulière 1-2-1-2 dans cette couche correspondant aux orientations 1 et 2 des deux tétraèdres. A la sixième couche, les dix types de tétraèdres ayant été « utilisés » dans la construction des cinq premières couches, la sixième couche présente la structuration de la couche

1 mais avec une succession 2-1-2-1 pour les orientations des tétraèdres au sein d'une même couche. Le même algorithme logique gouverne la construction des quatre couches suivantes.

Les fortes similitudes entre les deux formes permettent de supposer une intercroissance des deux phases pour former de larges domaines cohérents fautés dont la structure est un mélange aléatoire des deux formes. Ainsi, il peut être aisément imaginé que les couches de tétraèdres décrites ici, suivant la famille de plans (001), présenteraient en tant qu'interfaces de jonction entre les deux formes, un abaissement d'énergie assez faible et peu déstabilisant. Des investigations par microscopie électronique à transmission, que nous n'avons pas eu le temps d'entreprendre, pourront certainement permettre de caractériser formellement un tel arrangement microstructural.

II.5.7 Conclusion

L'hopéite apparaît comme un composé particulièrement intéressant au vue de ses propriétés thermochromes après dopage par du cobalt. En effet, ce composé permet de marquer des températures comprises entre 25 et 1000°C à l'aide de deux changements de couleurs : un premier du rose vers le bleu et un second du bleu vers le violet à plus haute température. Remarquablement, le taux de cobalt permet de contrôler les deux températures de changement de couleur. Quand celui-ci augmente, la température relative au changement rose/bleu augmente et la température de changement bleu/violet diminue. Le composé contenant 19% de cobalt apparaît comme particulièrement efficace au vue des contrastes optiques calculés et présente deux virages intenses sur la gamme de températures comprises entre 150 et 500°C. Les composés à faibles taux de cobalt présentent des contrastes optiques entre deux températures successives plus faibles, mais sont efficaces sur une gamme de températures plus large, allant de 100 jusqu'à 900°C.

D'un point de vue plus fondamental, cette étude nous a permis de montrer que dans l'hopéite, le cobalt substitué au zinc est très préférentiellement situé dans les sites octaédriques de la structure. Aussi, la phase anhydre de type δ est ici pour la première fois associée à des compositions chimiques de type $A_3(PO_4)_2$. Une filiation structurale entre la phase δ et la phase α - $A_3(PO_4)_2$ a été évaluée. De par la proximité structurale des deux formes et leur cinétique d'apparition/disparition en température (concomitante), il semble que le taux de cobalt génère des cristallites présentant une intercroissance des types structuraux α et δ après déshydratation complète de l'hopéite.

II.6 Conclusion

Les dégradations chimiques en température nous ont permis de marquer des températures comprises entre 100 et 1000°C à l'aide d'un couplage d'analyses colorimétriques, thermogravimétriques et structurales (diffraction des rayons X).

Notre première étude a porté sur la déshydratation du composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ pour former le produit Co_3O_4 . Ce produit se déshydrate entre 190 et 200°C et cela se traduit par un changement de couleur franc du rose au noir. Le thermochromisme est expliqué par l'oxydation partielle du cobalt II en cobalt III. Plus précisément, les absorptions dans le domaine visibles dues à des transitions entre orbitales d dégénérées (Co^{2+} dans un champ octaédrique faible, $S=3/2$), laissent la place à un mécanisme d'intervallence $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{3+}$.

Les calcites et les apatites contenant du cobalt substitué au calcium, ont permis de marquer des températures plus élevées. Les calcites permettent un marquage continu de la température entre 300 et 700°C et les apatites entre 400 et 900°C. Le mécanisme est cette fois totalement différent. Il s'agit d'une expulsion du cobalt des matrices hôtes sous la forme de Co_3O_4 du fait d'une incompatibilité entre la covalence des liaisons cobalt-oxygène et l'ionicité des liaisons calcium-oxygène. Cette considération explique pourquoi le taux de cobalt permet de contrôler la température et l'intensité de changement de couleur. Il existe cependant une différence entre les deux familles de composés. Le thermochromisme de la calcite a lieu sans que la matrice hôte ne se dégrade, par contre pour les apatites, une déshydratation est concomitante à l'expulsion du cobalt pour conduire à la formation de phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Les hopéites contenant du cobalt substitué au zinc, se sont révélées être des composés particulièrement intéressants en vue de la synthèse de nouveaux pigments thermosensibles « bi-virages » efficaces. Un premier changement de couleur du rose au bleu est observé entre 100 et 250°C. Ce changement de couleur est concomitant à la déshydratation partielle de l'hopéite et s'explique par la modification de la coordinence du cobalt qui passe d'un site octaédrique à tétraédrique. La déshydratation totale n'est pas détectable d'un point de vue colorimétrique, cependant elle permet d'obtenir des produits qui sont eux aussi thermosensibles : il s'agit des phases métastables (α/δ) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Cette fois-ci le thermochromisme entre 350 et 1000°C est expliqué par une transition de phase du premier ordre entre les phases (α/δ) et la phase γ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. La modification du polyèdre de coordination autour du cobalt entraîne un changement de couleur du bleu vers le violet. Le taux de cobalt permet également de contrôler les températures de transition. Au final, une augmentation du taux de cobalt, décale la

température de déshydratation vers les hautes températures, mais diminue la température des transformations $\alpha/\delta \rightarrow \gamma$ permettant ainsi de marquer une large gamme de températures.

II.7 Bibliographie du chapitre II

- [1] Selective and Controlled Synthesis of α - and β -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets, Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, No. 40, **2005**, 13869 – 13874
- [2] High-Yield Preparation of Uniform Cobalt Hydroxide and Oxide Nanoplatelets and Their Characterization, Y. Hou, H. Kondoh, M. Shimojo, T. Kogure, and T. Ohta, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, Vol. 109, 19094 – 19098
- [3] Oxidation mechanism of cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide, V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, B. Gerand and J-M. Tarascon, *J. Mater. Chem.*, Vol. 9, **1999**, 955 – 960
- [4] A Facile Hydrothermal Route to Flower-Like Cobalt Hydroxide and Oxide, L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, L. Li, L. Zhang, H. Tong, W.-W. Wang, G.-F. Cheng, and J.-F. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4787 – 4792
- [5] Microwave-assisted synthesis of β -Co(OH)₂ and Co₃O₄ nanosheets via a layered precursor conversion method, Z.-H. Liang, Y.-J. Zhu, G.-F. Cheng, Y.-H. Huang, *Can. J. Chem.*, Vol. 84, **2006**, 1050 – 1053
- [6] Density functional theory study of the decomposition of Mg(OH)₂: a lamellar dehydroxylation model, A.V.G. Chizmeshya, M.J. McKelvy, R. Sharma, R.W. Carpenter, H. Bearat, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 77, **2002**, 416 – 425
- [7] Characterization of solid-solid interactions and physico-chemical properties of copper-cobalt mixed oxides and Cu_xCo_{3-x}O₄ spinels, W.M. Shaheen, A.A. Ali, *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, **2001**, 1703 – 1716
- [8] Wurtzite-to-rocksalt structural transformation in nanocrystalline CoO, J.-F. Liu, S. Yin, H.-P. Wu, Y.W. Zeng, X.R. Hu, Y.W. Wang, G.L.; Lv, J.Z. Jiang, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 43, **2006**, 21588 – 21592
- [9] The physics and chemistry of colors, The fifteen causes of Color, Kurt Nassau, Second edition (2001), Wiley Interscience, ISBN 0-471-39106-9
- [10] Electrodeposition of α - and β -cobalt hydroxide thin films via dilute nitrate solution reduction Jeffrey R. S. Brownson and Claude Lévy-Clément, *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 245, No. 9, **2008**, 1785 – 1791
- [11] Thermal evolution of cobalt hydroxides: a comparative study of their various structural phases, Z.P. Xu, H.C. Zeng, *J. Mater. Chem.*, Vol. 8(11), **1998**, 2499 – 2506
- [12] Low-temperature conversion synthesis of M(OH)₂ (M=Ni, Co, Fe) nanoflakes and nanorods, X. L. Li, J. F. Liu, Y. D. Li, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 80, **2003**, 222 – 227
- [13] The Solubility of Cobalt Hydroxide, Co(OH)₂, in Solutions of Hydrochloric Acid and Sodium Hydroxide at 25°C, K. H. Gayer and A. B. Garrett, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 72 (9), **1950**, 3921 – 3923
- [14] The Colors of Cobaltous Hydroxide, C. K. Stillwell, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 33 (8), **1929**, 1247 – 1272
- [15] Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: A rationale of its high electrochemical activity, C. Delmas, C. Tessier, *Journal of Materials Chemistry*, Volume 7, Issue 8, **1997**, 1439 – 1443

- [16] Studies of Absorption Spectra III. Absorption Bands as Gaussian Error Curves, CHR. K. Jorgensen, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol 8, **1954**, 1495 – 1501
- [17] Studies in physical and theoretical chemistry, Inorganic Electronic Spectroscopy (second edition), A.B.P. Lever, Edition Elsevier, ISBN 0-444-4289-3
- [18] Spectroscopic studies of transition metal doped sodium phosphate glasses, R.V.S.S.N. Ravikumar, A.V. Chandrasekhar, L. Ramamoorthy, B.J. Reddy, Y.P. Reddy, Jun Yamauchi, P.S. Rao, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 364, **2004**, 176 – 179
- [19] ESR and optical absorption spectra of Co^{2+} ions in $\text{LiF-B}_2\text{O}_3$ and $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$ glasses, B. Sreedhar, Ch. Sumalatha, H. Yamada, K. Kojima, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 203, **1996**, 172 – 175
- [20] Synthesis of All Crystalline Phases of Anhydrous Calcium Carbonate, A. Sarkar and S. Mahapatra, *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, No. 5, **2010**, 2129 – 2135
- [21] Incorporation of Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} and Zn^{2+} into aragonite and comparison with calcite, M. Menadakis, G. Maroulis, P. G. Koutsoukos, *J. Math. Chem.*, Vol. 46, **2009**, 484 – 491
- [22] Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior, Y. Ben Amora, L. Bousselmib, B. Tribollet, E. Triki, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, **2010**, 4820 – 4826
- [23] Synthesis and characterization of calcite and aragonite in polyol liquids: Control over structure and morphology, S. D. Škapin, I. Sondi, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 347, **2010**, 221 – 226
- [24] EPR theoretical study of local lattice structure on Mn^{2+} ion doped in calcite and differences between single crystal and fresh water snail, *Pila globosa*, F. Cheng-Guo, K. Xiao-Yu, W. Hui, Y. Xiong, T. Xiao-Ming, *Chemical Physics Letters*, Vol. 423, **2006**, 297 – 301
- [25] Transformation of novel morphologies and polymorphs of CaCO_3 crystals induced by the anionic surfactant SDS, Z. Chen, C. Li, Q. Yang, Z. Nan, Z. Chenetal, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 123, Issue 2-3, **2010**, 534 – 539
- [26] Dana's New Mineralogy: The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, R. V. Gaines, H. Catherine, W. Skinner, E. E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig, Wiley-Interscience; 8 edition (October 1997), ISBN-10 0471193100, ISBN-13 978-0471193104
- [27] The vibrational spectrum of calcite (CaCO_3): an ab initio quantum-mechanical calculation note: Theoretically derived structure, M. Prencipe, F. Pascal, C.M. Zicovich-Wilson, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *Physics and Chemistry of Minerals (Germany)*, Vol. 31, **2004**, 559 – 564
- [28] Thermal behavior of selected Czech marble samples, E. Plevova, A. Kozusnikova, L. Vaculikova, G. S. Martynkova, *J. Therm. Anal. Calorim.*, DOI 10.1007/s10973-010-0907-5
- [29] Kinetic study of calcite particle (powder) thermal decomposition: Part I, A. Escardino, J. Garcia-Ten, C. Feliu, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, **2008**, 3011 – 3020
- [30] Co (II) sorption at the calcite-water interface: I. X-ray photoelectron spectroscopic study, N. Xu, M. F. Hochella Jr., G. E. Brown Jr., And G A. Parks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 15, **1996**, 2801 – 2815
- [31] Co-crystallization of Co(II) with calcite : Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments, D. Katsikopoulos, Á. Fernández-González, A. C. Prieto, M. Prieto, *Chemical Geology*, Vol. 254, **2008**, 87 – 100

- [32] The Effect of Cobalt Ion on Nucleation Of Calcium-Carbonate Polymorphs, D. M. Barber, P. G. Malone And R. J. Larson, *Chemical Geology*, Vol. 16, **1975**, 239 – 241
- [33] The interactions of Co, Mn and water with calcite surfaces, D. L. Blanchard Jr., and D.R. Baer, *Surface Science*, Vol. 276, **1992**, 27 – 39
- [34] The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations, L. Fernandez-Diaz, J.M. Astilleros, C.M. Pina, *Chemical Geology*, Vol. 225, **2006**, 314 – 321
- [35] Nanoscale observations of the effect of cobalt on calcite growth and dissolution, S.J. Freija, A. Putnisa, J.M. Astillerosa, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 267, **2004**, 288 – 300
- [36] The material bone: Structure mechanical function relations, S. Weiner, H. D. Wagner, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 28, **1998**, 271 – 298
- [37] Dental Enamel - Formation to Destruction, C. Robinson, J. Kirkham, R. C. Shore, CRC Press: Boca Raton, FL, 1995
- [38] Improvement in sinterability and phase stability of hydroxylapatite and partially stabilized zirconia composites, Z. Evis, M. Usta, I. Kutbay, *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 29, **2009**, 621 – 628
- [39] Structural disorder in hydroxyapatite, A.T. Saenger, W.F. Kuhs, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, Vol. 199, **1992**, 123 – 148
- [40] Crystal structure analysis of beta-tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, by neutron powder diffraction, M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 175, **2003**, 272 – 277
- [41] Stability of the layered $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ structure in $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, R. Ganguly, V. Siruguri, I.K. Gopalakrishnan, J.V. Yakhmi, , *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2000**, Vol. 12, 1683 – 1689
- [42] Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite, T. S. B. Narasaju, D. E. Phebe, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, **1996**, 1 – 21
- [43] Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. I. Structure and microstructure, C. Ergum, T. Webster, R. Bizios, R. H. Doremus, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 59, **2002**, 305 – 311
- [44] Synthesis and thermal stability of Hydroxyapatite - β -tricalcium phosphate composites with cosubstituted sodium, magnesium and fluorine, S. Kannan, J. M. F. Ferreira, *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 1, **2006**, 198 – 203
- [45] Magnesia-doped HA/ β -TCP ceramics and evaluation of their biocompatibility, H.S. Ryu, K. S. Hong, J.K. Lee, D. J. Kim, J. H. Lee, B.S. Chang, D. Lee., H.K. Lee, S.S. Chung, *Biomaterials*, Vol. 25, **2004**, 393 – 401
- [46] The role of ammonium citrate washing on the characteristics of mechanochemical-hydrothermal derived magnesium-containing apatites, C.W. Chen, W. L. Suchanek, P. Shuk, K. Byrappa, C. Oakes, R. E. Riman, K. Brown, K. S. TenHuisen, V. F. Janas, *Journal of Materials Science : Materials Medicine*, Vol. 18, **2007**, 143 – 1421
- [47] Magnesium-containing carbonate apatites, I. Mayer, R. Schlam, J. D. B. Fatherstone, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 66, **1997**, 1 – 6
- [48] Synthesis and characterisation of magnesium substituted biphasic mixtures of controlled hydroxylapatite/ β -tricalcium phosphate ratios, S. Kannan, I. A. F. Lemos, J.H.G. Rocha, J.M.F Ferreira, *Journal of Solid States Chemistry*, Vol. 178, **2005**, 3190 – 3196

- [49] Biomimetic Mg- and Mg₂CO₃-substituted hydroxyapatites : synthesis, characterisation and in vitro behaviour, *Journal of European Ceramic Society*, **2006**, Vol. 26, 2593 – 2601
- [50] Development of Sr and CO₃ co-substituted hydroxyapatites for biomedical applications, E. Landi, S. Sprio, M. Sandri, G. Celotti, A. Tampieri, *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, **2008**, 656 – 663
- [51] Structural analysis of a series of strontium-substituted apatites, M.D. O'Donnell, Y. Fredholm, A. De Rouffignac, R.G. Hill, *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, **2008**, 1455 – 1464
- [52] Synthesis, Characterisation and antibacterial property of strontium half and totally substituted hydroxyapatite nanoparticules. Y. Lin, Z. Yang, J. Cheng, L. Wang, *Journal of Wuban University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Vol. 23, No. 4, **2008**, 473 – 479
- [53] TEM study of the morphology of Mn²⁺-doped calcium hydroxylapatite and β-tricalcium phosphate, I. Mayer, F.J.G. Cuisinier, S. Gdalya, I. Popov, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 102, **2008**, 311 – 317
- [54] Physicochemical aspect of calcium vanadate apatite, S. K. Gpta, P. V. R. Rao, T. S. B. Narasaju, *Journal of Materials Science*, Vol. 21, **1986**, 161 – 164
- [55] Determination of solubility products of phosphate and vanadate apatites of calcium and their solid solutions, S. K. Gpta, P. V. R. Rao, G. George, T. S. B. Narasaju, *Journal of Materials Science*, Vol. 22, **1987**, 1286 – 1290
- [56] Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallographica*, B41, **1985**, 244 – 247
- [57] A Method Of Preparation And Characterization Of Magnesium-Apatites, S. V. Chiranjeevirao, J. Hemmerle, J. C. Voegel And R. M. Frank, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 67, **1982**, 183 – 187
- [58] Synthesis Temperature Effect on the Structural Features and Optical Absorption of Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄ Oxides, M. Gaudon, A. Apeceixborde, M. Ménétrier, A. Le Nestour, and A. Demourgues, *Inorg. Chem.*, Vol. 48, **2009**, 9085 – 9091
- [59] Cobalt speciation in cobalt oxide-apatite materials: structure–properties relationship in catalytic oxidative dehydrogenation of ethane and butan-2-o conversion, K. El Kabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, A. Ensuque, J.-Y. Piquemal and F.Bozon-Verduraz, *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, **2006**, 2453 – 2463
- [60] Cobalt-Exchanged Hydroxyapatite Catalysts: Magnetic Studies, Spectroscopic Investigations, Performance in 2-Butanol and Ethane Oxidative Dehydrogenations, K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad A, S. Ammar, Bozon-Verduraz, *Journal of Catalysis*, Vol. 226, **2004**, 16 – 24
- [61] The Crystal Structure of Cobalt-Substituted Calcium Chlorapatite, J. B. Anderson and E. Kostiner, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 66, **1987**, 343 – 349
- [62] The structural location and role of Mn²⁺ partially substituted for Ca²⁺ in fluorapatite, P. R. Suitch, J. L. Lacout, A. Hewat, And R. A. Young, *Acta Cryst. Sect. B*, Vol. 41, **1969**, 173
- [63] The role of hydrogen bonding in the crystal structures of zinc phosphate hydrates, L. Herschke, V. Enkelmann, I. Lieberwirth, G. Wegner, *Chem. Eur. J.*, **2004**, Vol. 10, 2795 – 2803
- [64] Structure and properties of Hopeites (Mg_xZn_{1-x})₃(PO₄)₂·4H₂O, S. Haussühl, B. Middendorf, M. Dörfel, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 93, **1991**, 9 – 16

- [65] Study Of Hopeite Coatings I. Pure Hopeite Thermal Dehydration: Dihydrate, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, Structure Conformation, Y. Arnaud, E. Sahakian, M. Romand, J.C. Charbonnier, *Applied Surface Science*, Vol. 32, **1988**, 281 – 295
- [66] Zinc Phosphate as Versatile Material for Potential Biomedical Applications Part 1, L. Herschke, J. Rottstegge, I. Lieberwirth, G. Wegner, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 17, **2006**, 81 – 94
- [67] Zinc Phosphate as Versatile Material for Potential Biomedical Applications Part II, L. Herschke, I. Lieberwirth, G. Wegner, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 17, **2006**, 95 – 104
- [68] Hydrothermal synthesis, controlled microstructure, and photoluminescence of hydrated $Zn_3(PO_4)_2:Eu^{3+}$ nanorods and nanoparticles, Bing Yan and Xiuzhen Xiao, *J. Nanopart. Res.*, **2009**, Vol. 11, 2125 – 2135
- [69] Dehydration kinetics of zinc phosphates tetrahydrate $\alpha Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ nanoparticle, A.Q. Yuan, J. Wu, Z.Y. Huang, Z.G. Zhou, Y.X. Wen, Z.F. Tong, *Journal of Chemistry*, Vol. 25, **2007**, 857 – 862
- [70] Synthesis and characterization of α -hopéite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, O. Pawling, R. Trettin, *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, Nos. 12/13, **1999**, 1956 – 1966
- [71] Room temperature metathetic synthesis and characterization of α -hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, P. Parhi, V. Manivannan, S. Kohli, P. McCurdy, *Materials Research Bulletin*, Vol. 43, **2008**, 1836–1841
- [72] The Crystal Structure of Hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, A. Wittaker, *Acta Cryst.*, B31, **1975**, 2026 – 2035
- [73] The crystal structure of $\alpha Zn_3(PO_4)_2$, C. Calvo, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 43, **1965**, 436 – 445
- [74] The crystal structure of $\beta Zn_3(PO_4)_2$, J. S. Stephens and C. Calvo, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 45, **1967**, 2303 – 2316
- [75] The crystal structure and luminescence of γ -Zinc orthophosphate, C. Calvo, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 24, **1963**, 141 – 149
- [76] Etude du polymorphisme des orthophosphates de lithium et de zinc, A. Elfakir, M. Quarton, B. Monnaye et R. Bouaziz, *Journal of thermal analysis*, Vol. 35, **1989**, 1561 – 1569
- [77] Orthophosphates and diphosphates containing Zinc and Copper and Zinc and Cobalt, C. E. Bamberger, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, **1998**, 252 – 256
- [78] *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, **1979**, Monogr. 25, Vol. 16, page 80
- [79] *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, **1979**, Monogr. 25, Vol. 16, page 81
- [80] *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, **1979**, Monogr. 25, Vol. 16, page 83
- [81] Precipitation of Zinc phosphate from solutions of sodium Ortho-, Pyro- and Triphosphate, O. T. Quimby and H. W. McCune, *Anal. Chem.*, **1952**, Vol. 29 (2), 248 – 253
- [82] The kinetics of crystallization of hopéite, L. Perez, G.H. Nancollas, *Journal of Crystal Growth*, **1984**, Vol. 66, 412 – 418
- [83] $CoZn_2(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$, a cobalt-doped modifications of hopéite, W.Y. Wu, X.Q. Liang, Y.Z. Li, *Acta Cryst.*, Vol. E61, **2005**, 105 – 107

- [84] Green Coloration of Co-Doped ZnO Explained from Structural Refinement and Bond Considerations, M. Gaudon, O. Toulemonde, and A. Demourgues, *Inorg. Chem.*, Vol. 46, **2007**, 10996 – 11002
- [85] $\text{NiZn}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a nickel-doped modifications of hopéite, W.Y. Wu, X.Q. Liang, Y.Z. Li, *Acta Cryst.*, Vol. E61, **2005**, 108 – 110
- [86] Crystal structure of $\text{Zn}_3\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_8$, K. L. Idler, C. Calvo, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 53, **1975**, 3665 – 3668

Chapitre III

Propriétés optiques, thermochromes et piézochromes de molybdates de formule $\text{Co}_{1-x}(\text{Mg},\text{Ni},\text{Zn})_x\text{MoO}_4$

III.1	Introduction.....	99
III.2	Les molybdates d'éléments divalents de formule générale AMoO_4	100
III.3	Choix du pigment de l'étude.....	103
III.4	Etude de CoMoO_4	104
III.4.1	Synthèse.....	104
III.4.2	Etude structurale des deux formes α et β à température ambiante.....	105
III.4.3	Origine de la couleur.....	118
III.4.4	Etude des transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$	123
III.5	Nouveaux composés thermosensibles : étude des composés $\text{Co}_{1-x}(\text{Mg},\text{Ni},\text{Zn})_x\text{MoO}_4$	138
III.5.1	Etude du système $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$	139
III.5.2	Etude du système $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$	148
III.5.3	Etude du système $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$	152
III.6	Le piézochromisme des molybdates d'éléments divalents.....	167
III.6.1	Protocole expérimental.....	167
III.6.2	Application d'une pression isostatique.....	170
III.6.3	Application d'une pression uniaxiale.....	174
III.6.4	Conclusion.....	178
III.7	Conclusion.....	179
III.8	Bibliographie du chapitre III.....	181

III.1 Introduction

Le molybdène est un métal de transition découvert par Carl Wilhelm Scheele et isolé en 1782 par Peter Jacob Hjelm. Il est notamment caractérisé par une température de fusion particulièrement élevée de l'ordre de 2700°C [1-3]. Ce métal a longtemps été confondu avec le plomb et ces dérivés, ce qui explique le nom de métal qui vient du grec « molybdos » qui signifie plomb. C'est un élément rare dont les minéraux les plus courants sont la powellite de formule CaMoO_4 , la wulfénite de formule PbMoO_4 et la molybdénite un sulfure de formule MoS_2 qui est son principal minéral. Dans près de 90% des espèces minérales naturelles, le molybdène est associé à l'oxygène et se trouve au centre d'octaèdres ou de tétraèdres distordus qui sont la base de la grande famille des molybdates.

Les molybdates se répartissent en deux catégories. La première est celle des molybdates simples qui sont constitués d'enchainements de tétraèdres MoO_4^{2-} et donc de formule générale $\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ avec n pouvant aller de 1 à 6 [4-8] bien qu'il existe des groupements anioniques complexes de formule $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [9-11]. La deuxième catégorie est celle des polyoxométallates, qui sont des assemblages relativement complexes de molybdène VI présents à la fois en site octaédrique et tétraédrique. Ces assemblages tridimensionnels complexes présentent des propriétés oxydoréductrices très particulières qui trouvent des applications dans le domaine de la catalyse [12-14], ou comme pigment électrochrome [15]. Des utilisations comme pigments photochromes sont également répertoriées [16-17]. Nous ne nous intéresserons pas à cette dernière famille de composés et nous nous focaliserons sur les molybdates les plus simples.

Les molybdates simples forment une grande famille de composés utilisés dans l'industrie et faisant l'objet de recherche tant dans le domaine des sciences appliquées que celui des sciences fondamentales. Ainsi les molybdates incolores CaMoO_4 , MgMoO_4 et ZnMoO_4 intrinsèquement luminescents [18-19], sont dopés par des terres rares comme l'euporium trivalent en vue de la synthèse de luminophores [20-22]. Les molybdates simples d'éléments divalents de formule AMoO_4 avec $A=\text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , sont très étudiés en tant que catalyseur sélectif de l'oxydation de composés organiques [23-28]. Par ailleurs, ces derniers molybdates, hormis celui au manganèse, présentent un polymorphisme avec une phase stable à basse pression et haute température notée β et une autre stable à haute pression et basse température notée α . Il est possible de transformer la phase α en phase β et inversement en augmentant ou en diminuant la température [29-31]. Il est à noter que l'étude des systèmes $(\text{Co},\text{Ni})\text{MoO}_4$ [32-35] et $(\text{Co},\text{Fe})\text{MoO}_4$ [36-38] a été menée avec un accent particulier sur les transitions de phase $\alpha \rightarrow \beta$.

La catalyse n'est pas le seul champ d'étude ouvert aux molybdates d'éléments divalents. De récentes études sur le molybdate de cuivre dopé au tungstène de formule $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ où le tungstène est substitué au molybdène montrent que le taux de tungstène – qui doit être inférieur à 10% pour qu'il y ait solution solide – permet de contrôler la température et la pression de transition entre polymorphes α et γ [39-42]. Or ces deux polymorphes ont des couleurs différentes, respectivement vert et ocre. Il est donc possible d'envisager l'utilisation de ce pigment comme marqueur de pression ou de température.

III.2 Les molybdates d'éléments divalents de formule générale AMoO_4

Les molybdates d'éléments divalent sont des composés présentant de nombreuses variétés structurales et surtout, des polymorphismes avec des transitions de phase. Le tableau 1 présente pour l'ensemble des molybdates d'éléments divalents stables, les groupes d'espace, les rayons ioniques des cations divalents en site octaédriques, les types structuraux connus et l'existence d'un polymorphisme à pression ambiante.

Composés	G. E.	$r(\text{A}^{2+})$ (Å)	Type	Polymorphisme
MgMoO_4	C2/m	0.699	β	–
MnMoO_4	C2/m	0.796	β	–
FeMoO_4	C2/m	0.740	α - β	Oui
CoMoO_4	C2/m	0.689	α - β	Oui
NiMoO_4	C2/m	0.660	α - β	Oui
CuMoO_4	P-1	0.685	γ - α	Oui
ZnMoO_4	P-1	0.710	α	–
CaMoO_4	$\text{I4}_1/\text{a}$	0.973	Scheelite	–
SrMoO_4	$\text{I4}_1/\text{a}$	1.124	Scheelite	–
BaMoO_4	$\text{I4}_1/\text{a}$	1.291	Scheelite	–
CdMoO_4	$\text{I4}_1/\text{a}$	0.910	Scheelite	–
PbMoO_4	$\text{I4}_1/\text{a}$	1.118	Scheelite	–

Tableau 21 : Groupe d'espace, rayon ionique des cations divalents, type structural et polymorphisme des molybdates de formule $\text{A}^{2+}\text{MoO}_4$

Le tableau 1 permet de se rendre compte qu'il existe 5 structures stables accessibles aux molybdates d'éléments divalents. Les phases β des composés monocliniques et α des composés tricliniques sont obtenues à haute température et sont stables à basse pression. Les phases α des composés monocliniques et γ des composés tricliniques sont stables à haute pression et basse température. Il est à noter que les molybdates monocliniques et tricliniques admettent des phases monocliniques métastables de groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$, isomorphes de la structure wolframite de composition $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$. Ces phases peuvent être stabilisées lorsque les composés sont soumis simultanément à des pressions et températures élevées [29, 31, 43-44]. Ces derniers composés métastables adoptent à nouveau la symétrie monoclinique C2/m d'origine lorsqu'ils sont soumis

à de hautes températures à faible pression [29-31]. L'ensemble des structures des molybdates d'éléments divalents décrits sont présentées à la figure 1 avec en bleu le cation divalent, en gris le molybdène VI et en rouge l'oxygène.

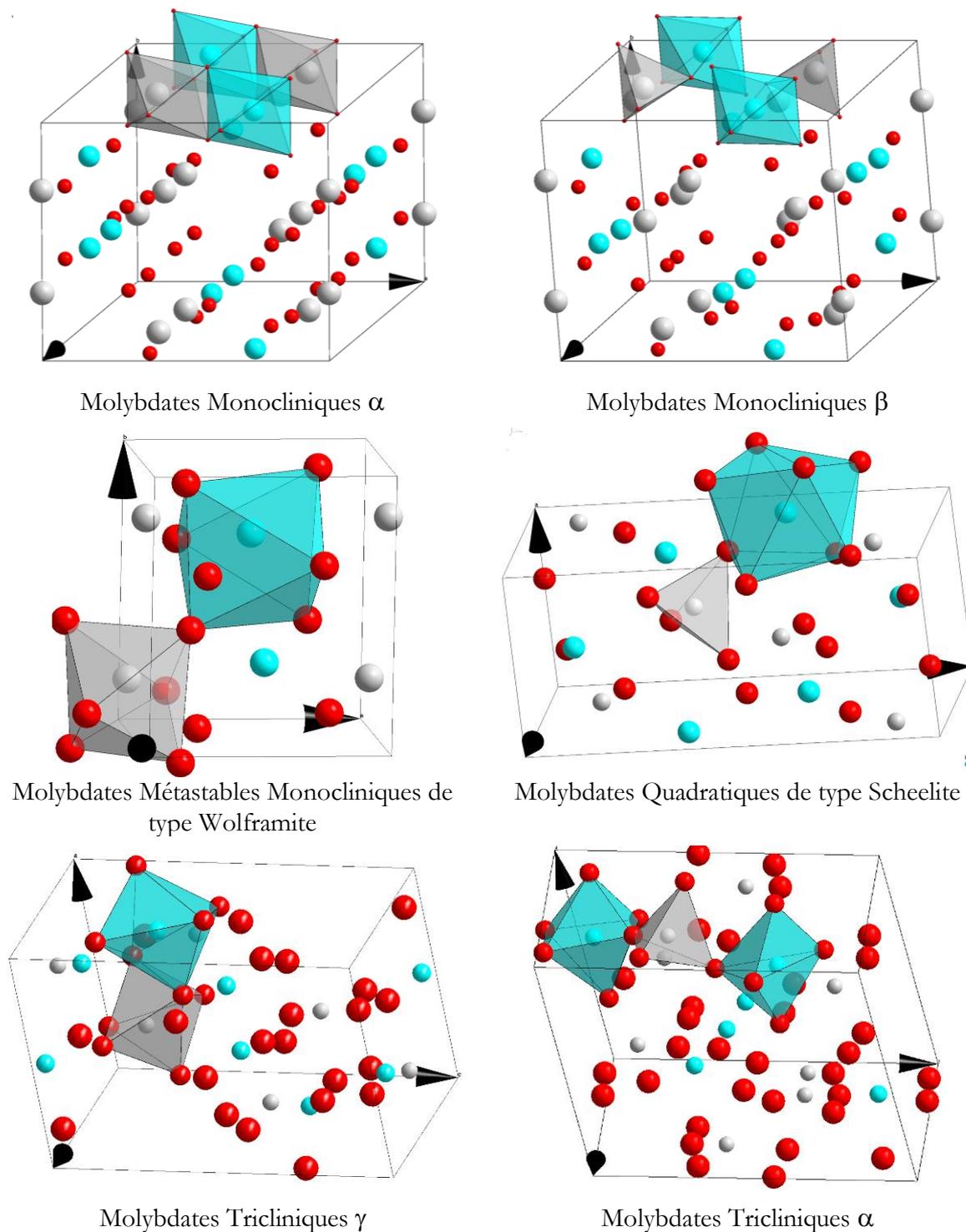


Figure 64 : Types structuraux adoptés par les molybdates d'éléments divalents

Pour les molybdates monocliniques de groupe d'espace $C2/m$ dans le polymorphe α , tous les cations sont en coordinence octaédrique, alors que dans la phase β , le cation divalent

reste en site octaédrique tandis que le molybdène voit sa coordinence évoluer vers un site tétraédrique [29]. La coordinence de tous les cations est octaédrique pour les molybdates de type wolframite [43]. Dans les molybdates quadratiques de type scheelite, le molybdène est au centre de sites tétraédriques tandis que le cation divalent est au centre d'un antiprisme d'Archimède très distordu [45]. Au sein des molybdates tricliniques, tous les cations occupent des sites octaédriques dans la phase γ . Dans la phase α le molybdène occupe des sites tétraédriques et le cation divalent (Zn^{2+} ou Cu^{2+}) occupe des sites octaédriques et des bipyramides à base triangulaire [44].

Le tableau 1 montre qu'avant tout, c'est la taille du cation divalent qui impose la structure cristalline. Pour les cations dont la taille est supérieure à 0.8\AA , la structure cristalline de type scheelite – composé naturel de formule CaWO_4 – est adoptée. Quand les cations divalents ont un rayon ionique inférieur à 0.8\AA , les composés cristallisent dans la symétrie triclinique ou monoclinique. Il apparaît dans ce dernier cas que la taille du cation divalent n'a pas de réelle influence sur le type structural adopté. En effet le magnésium, le cobalt, le cuivre et le zinc ont des rayons ioniques très proches pourtant les molybdates de ces cations divalents ont des structures distinctes. Effectivement, le molybdate de magnésium n'existe que sous la forme β sans aucun polymorphe α . Le molybdate de cobalt présente lui un polymorphisme α/β . Les molybdates de cuivre et de zinc sont tricliniques, le premier présentant un polymorphisme α/γ mais pas le second. Le tableau 2 présente les composés monocliniques et tricliniques, les groupes d'espaces, les types structuraux, les électronégativités des éléments divalents, les températures de transition et la stabilité à température ambiante des phases obtenues à haute température.

Composés	G. E.	Type	E_{neg}	Transition	Stabilité
MgMoO_4	C2/m	β	1.31	Aucune	
MnMoO_4	C2/m	β	1.55	Aucune	
FeMoO_4	C2/m	$\alpha-\beta$	1.83	$\alpha \rightarrow \beta$ (400°C)	β stable à 25°C
CoMoO_4	C2/m	$\alpha-\beta$	1.88	$\alpha \rightarrow \beta$ (500°C)	β stable à 25°C
NiMoO_4	C2/m	$\alpha-\beta$	1.91	$\alpha \rightarrow \beta$ (700°C)	β instable à 25°C
CuMoO_4	P-1	$\gamma-\alpha$	1.90	$\gamma \rightarrow \alpha$ (-10°C)	α stable à 25°C
ZnMoO_4	P-1	α	1.64	Aucune	

Tableau 22 : Groupe d'espace, type structural, électronégativité de Pauling des éléments, transition de phase et stabilité des phases transitées [29]

Pour les molybdates monocliniques, la présence ou l'absence d'un polymorphisme est en parfaite corrélation avec l'augmentation de l'électronégativité des cations divalents associées à leur caractère polarisant. Quand celle-ci est faible comme pour le magnésium ou le manganèse, seule la phase β est observée. Cela peut s'expliquer également par un effet de liaison concurrentielle : la plus grande différence d'électronégativité entre le cation A^{2+} et l'oxygène implique des liaisons plus ioniques avec le magnésium ou le manganèse qu'avec le fer, le cobalt ou le nickel. Ces

liaisons plus ioniques vont donc accroître la stabilité du site du molybdène présentant les liaisons les plus covalentes, c'est-à-dire le site tétraédrique.

En suivant ce raisonnement, plus les liaisons cation A^{2+} -oxygène sont covalentes et plus la stabilité du site le plus ionique du molybdène est importante. Ainsi s'explique l'instabilité de la phase β -NiMoO₄, car les liaisons Ni-O plus covalentes que toutes les autres stabilisent fortement le site le plus ionique du molybdène, c'est-à-dire le site octaédrique.

Ce mécanisme de liaisons concurrentielles permet donc de rendre compte du type structural et de l'existence du polymorphisme des molybdates monocliniques. Cependant il n'est pas suffisant pour expliquer l'existence de molybdates tricliniques ainsi que le polymorphisme de CuMoO₄. L'existence de ces molybdates tricliniques est très certainement due à la grande polarisabilité du cuivre II et du zinc II qui les autorise à être aux centres de polyèdres de coordination très distordus. De plus, le cuivre est un élément Jahn-Teller qui pour des raisons de configuration électronique va se trouver préférentiellement dans des environnements très distordus. Cela est très certainement le moteur de la transition $\gamma \rightarrow \alpha$ de CuMoO₄ avec le passage du cuivre en site octaédrique à une pyramide trigonale.

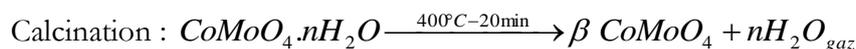
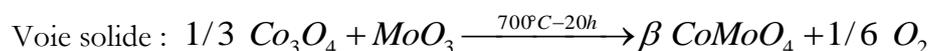
III.3 Choix du pigment de l'étude

Notre objectif est de mettre au point des composés thermosensibles dans une gamme de températures comprises entre 100 et 1300°C. L'intérêt de ces composés est de présenter un changement de couleur irréversible du fait de l'existence d'une transition de phase consécutive à l'augmentation de la température. De ce fait les composés MnMoO₄, MgMoO₄, ZnMoO₄ et les produits adoptant le type structural scheelite ne sont pas utilisables car ils ne présentent aucun polymorphisme. Le composé CuMoO₄ et ses dérivés de formule CuMo_{1-x}W_xO₄ ne sont pas intéressants car les températures de transition sont comprises entre de -10°C et 80°C [40]. La phase β du composé NiMoO₄ est inobservable à température ambiante car elle se convertit entièrement en phase de type α en dessous de 200°C [26]. Il reste donc les composés FeMoO₄ et CoMoO₄ qui présentent des transformations de type $\alpha \rightarrow \beta$ pour des températures supérieures à 300°C et dont les deux types structuraux sont stables à température ambiante. Le dernier paramètre important est le contraste optique, c'est-à-dire la capacité de différencier à l'œil nu les phases α et β . Or la littérature indique que le produit FeMoO₄ est ocre dans ses deux polymorphes [46] alors que la phase α du composé CoMoO₄ est verte tandis que la phase β est violette [46]. Ces deux couleurs sont facilement différenciables, nous allons donc concentrer notre étude sur ce dernier composé qui présente les propriétés les plus prometteuses.

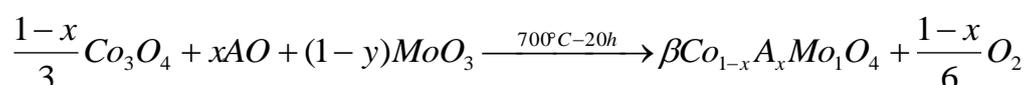
III.4 Etude de CoMoO_4

III.4.1 Synthèse

Les molybdates de symétrie monoclinique adoptant le groupe d'espace $C2/m$ peuvent être obtenus par calcination à haute température de mélanges d'oxydes pris en quantité stœchiométrique (voie solide) [29-45]. A l'issue de cette méthode, un mélange de phases α et β , avec la phase β majoritaire, est obtenu. Il est également possible de synthétiser le composé CoMoO_4 par coprécipitation de sels suivie d'une calcination à 400°C [47]. Cette dernière méthode de synthèse consiste à faire précipiter dans l'eau un molybdate hydraté, à partir d'acétate, de nitrate ou de chlorure du cation divalent et d'un précurseur de molybdène qui peut être H_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ou encore $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La réaction est optimale à pH 5, pour une température de l'ordre de 50°C . L'hydrate obtenu sera calciné aux alentours de 400°C pendant une vingtaine de minutes permettant d'obtenir une phase β pure. Les réactifs utilisés et les équations bilans des réactions sont présentés ci-dessous :



La voie de synthèse par coprécipitation permet d'obtenir le composé CoMoO_4 à l'échelle nanométrique, cependant, il n'a pas été possible de synthétiser des solutions solides par cette voie. Les composés de formule $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x\text{MoO}_4$ avec $\text{A}=(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn})$ sont élaborés par voie solide comme suit :



La phase α CoMoO_4 , qui présente la transition de phase irréversible $\alpha \rightarrow \beta$ souhaitée, peut être obtenue pure par deux méthodes. La première consiste à plonger la phase β dans un récipient contenant de l'azote liquide pendant 5 minutes ; la seconde consiste à appliquer une pression sur la phase β par le biais d'une presse hydraulique ou d'un broyage dans un mortier en agate. A ce stade il a été remarqué que la pression nécessaire à la transformation de la phase β en phase α pour des grains nanométriques obtenus par la voie par coprécipitation est plus importante que pour le composé obtenu à l'échelle micrométrique par voie solide. Ces observations empiriques, laissent entrevoir un important effet de la taille des grains sur les propriétés piézochromes du composé CoMoO_4 .

III.4.2 Etude structurale des deux formes α et β à température ambiante

Nous avons entrepris d'étudier la structure cristalline des deux polymorphes α et β par le biais d'affinement structuraux avec la méthode Rietveld. Pour cela des analyses par diffraction des rayons X au sein du laboratoire et de diffraction neutronique à l'institut Paul Scherrer ont été effectuées.

III.4.2.1 Etude par diffraction des rayons X

Seule l'analyse de la phase α sera abordée dans cette partie dédiée à l'étude par diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé pour cette étude est décrit en annexe (voir annexe 1). Un filtre de fluorescence X a dû être utilisé du fait de la présence de cobalt et de l'usage d'une anticathode au cuivre. Les affinements de profil et des positions atomiques ont été effectués en prenant pour base les travaux de Smith et al. [48]. L'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'angle est modélisée par une fonction permettant de prendre en compte les orientations préférentielles. Les sites occupés par le cobalt, le molybdène et l'oxygène sont présentés dans le tableau 3. Les taux d'occupation sont tous de 100%.

Atomes	Sites	Coordonnées
Mo1	4i	(x,0,z)
Mo2	4g	(0,y,0)
Co1	4i	(x,0,z)
Co2	4h	(0,y,1/2)
O1	8j	(x,y,z)
O2	8j	(x,y,z)
O3	8j	(x,y,z)
O4	4i	(x,0,z)
O5	4i	(x,0,z)

Tableau 23 : Position de Wyckoff et coordonnées des atomes dans la maille du composé α CoMoO_4

Les affinements réalisés montrent que la phase α présente des orientations préférentielles avec notamment la famille de plans réticulaires (110). Ces orientations préférentielles sont dues au clivage des grains du fait du broyage nécessaire à la préparation des échantillons. La morphologie plaquettaire des particules de phase α obtenue après broyage répété, caractérisée par microscopie électronique à balayage est présentée en figure 2.

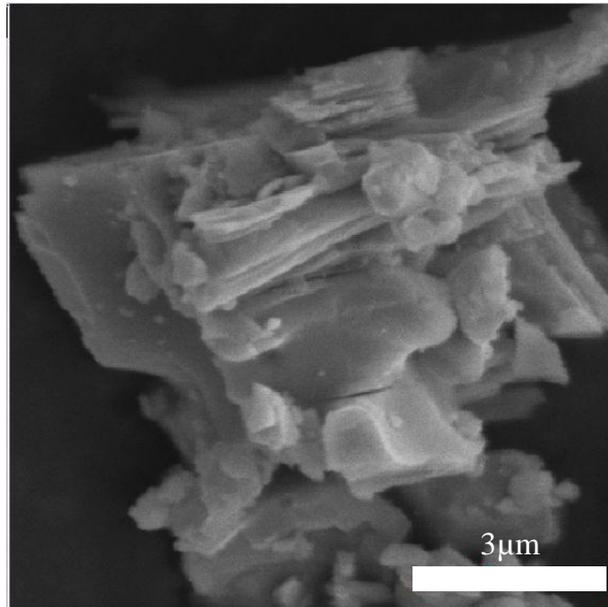


Figure 65 : Agrégat de plaquettes de phase α CoMoO_4 obtenue après broyage du composé β CoMoO_4

La morphologie plaquettaire des cristallites observées par MEB recouvre a priori une anisotropie structurale en mettant en évidence des plans de clivage correspondant à la famille de plans réticulaire $\{110\}$.

Les affinements des positions atomiques sont conduits avec des facteurs d'agitation thermiques isotropes. Avec un coefficient d'agitation thermique commun pour tous les atomes de molybdène, un autre pour tous les atomes de cobalts et un dernier pour tous les atomes d'oxygène. La figure 3 montre les diffractogrammes expérimentaux (en rouge) et calculé (en noir) ainsi que la fonction différence (en bleu) pour le composé α CoMoO_4 . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

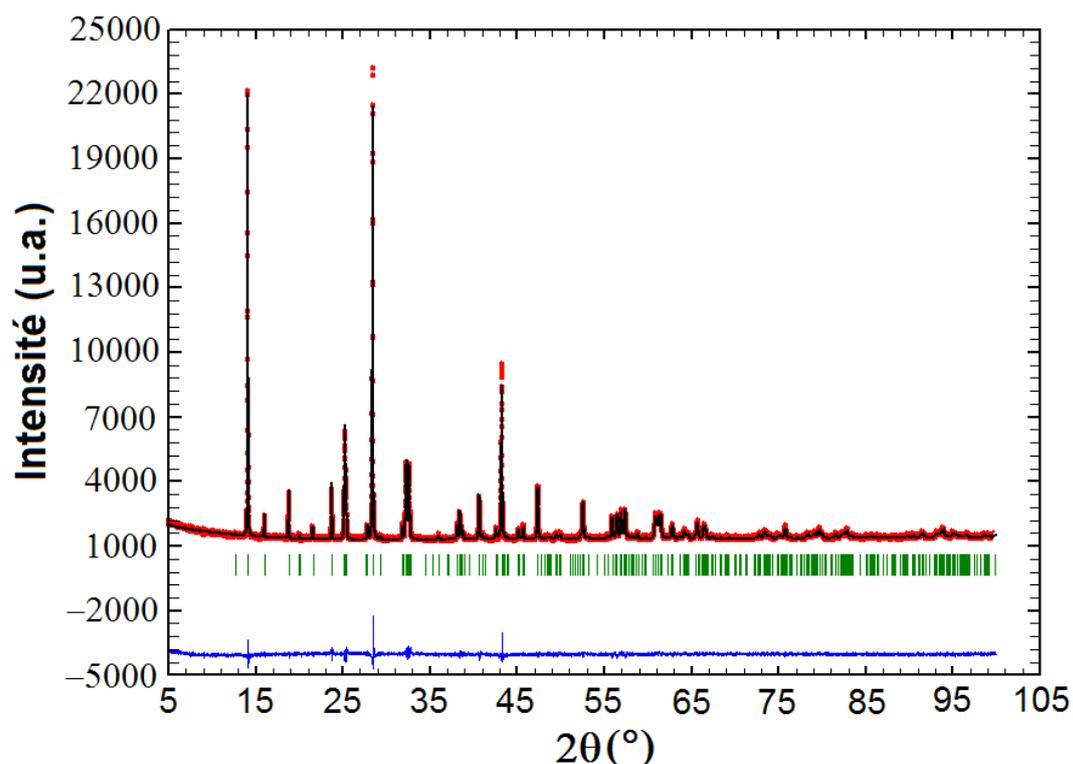


Figure 66 : Diffractogrammes expérimental (rouge) et théorique (noir) et fonction différence (bleu) obtenue à l'issue des affinements des paramètres structuraux

On remarque par le biais de la fonction différence que les pics présents à 15° , 27° et 41° sont mal pris en compte. Ils correspondent respectivement aux réflexions (110), (220) et (330), dont l'intensité est exacerbée par le phénomène d'orientation préférentielle. La prise en compte partielle de l'orientation préférentielle provient certainement de la mauvaise gestion lors de l'affinement d'une large distribution de forme des cristallites, ce dernier élément étant illustré à la micrographie de la figure 2 qui montre que les plaquettes n'ont pas une morphologie homogène.

Les paramètres de maille, le taux d'orientation préférentielle (le taux 1.00 représentant l'absence d'orientation) et les facteurs de reliabilité obtenus pour la phase α sont présentés dans les tableaux 4 et 5.

$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	Orientation pref
9,7157(2)	8,8637(2)	7,6691(1)	114,05(9)	603,12(2)	0.850(1)

Tableau 24 : Paramètres de maille et taux d'orientation préférentielle

R_p	R_{wp}	R_{exp}	R_{Bragg}
18,3%	12,4%	10,46%	6,3%

Tableau 25 : Facteurs de reliabilité

Les paramètres de maille sont proches des données de la littérature [48], le facteur R_{Bragg} de l'ordre de 6% indique un affinement de bonne qualité. Les positions atomiques ainsi que les facteurs de déplacement isotropes (Biso) sont présentés dans le tableau 6.

Atomes	Sites	x/a	y/b	z/c	Biso (Å ²)
Mo1	4i	0,2844(7)	0	0,6376(9)	-0,04(9)
Mo2	4g	0	0,2854(7)	0	-0,04(9)
Co1	4i	0,310(1)	0	0,155(2)	-0,3(2)
Co2	4h	0	0,308(1)	1/2	-0,3(2)
O1	8j	0,505(3)	0,154(2)	0,231(4)	0,7(2)
O2	8j	0,152(2)	0,165(2)	0,071(3)	0,7(2)
O3	8j	0,163(2)	0,149(2)	0,576(3)	0,7(2)
O4	4i	0,349(3)	0	0,446(4)	0,7(2)
O5	4i	0,338(4)	0	0,899(5)	0,7(2)

Tableau 26 : Positions atomiques et facteur de déplacement isotropes pour la phase α CoMoO₄

On peut voir sur le tableau 6 que les incertitudes sur le positionnement des atomes augmentent quand la masse molaire diminue. Cela est attendu compte tenu des facteurs de diffusion atomique des divers éléments présents. On remarque aussi que les coefficients d'agitation thermique du molybdène et du cobalt sont négatifs tandis que ceux de l'oxygène sont positifs. Cela traduit un positionnement peu correct des atomes qui sera discuté par la suite. Les tableaux 7 et 8 présentent les distances interatomiques entre anion et cation premier voisin dans la phase α .

Distances Mo1 – Oxygène		Distances Mo2 – Oxygène	
Ligands	d (Å)	Ligands	d (Å)
O1	2,319(9)	O1	1,831(13)
O1	2,319(9)	O1	1,831(13)
O3	1,706(7)	O2	1,720(8)
O3	1,706(7)	O2	1,720(8)
O4	1,816(15)	O5	2,388(8)
O5	1,855(13)	O5	2,388(8)

Tableau 27 : Distance entre molybdène et oxygène premiers voisins dans la phase α CoMoO₄

Distances Co1 – Oxygène		Distances Co2 – Oxygène	
Ligands	d (Å)	Ligands	d (Å)
O1	2,213(10)	O1	2,111(14)
O1	2,213(10)	O1	2,111(14)
O2	2,028(8)	O3	2,018(8)
O2	2,028(8)	O3	2,018(8)
O4	2,104(14)	O4	2,176(8)
O5	2,089(16)	O4	2,176(8)

Tableau 28 : Distance entre cobalt et oxygène premiers voisins dans la phase α CoMoO₄

Les polyèdres de coordination du cobalt sont relativement isotropes. Les polyèdres de coordination du molybdène sont plus distordus. L'octaèdre MoO₆ est constitué de quatre liaisons courtes de l'ordre de 1.80Å et de deux liaisons très longues de l'ordre de 2.30 Å.

Les distances interatomiques entre premiers voisins permettent de calculer la valence totale d'un ion à l'aide du modèle ionique de Brown et Altermatt [49]. Cette valence est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$V_i = \sum_{j=1}^n \exp\left(\frac{r_0 - r_{ij}}{B}\right)$$

Avec V_i la valence totale, r_0 est la distance moyenne entre l'ion i et l'ion j (valeur tabulée), r_{ij} est la distance entre l'ion i et l'ion j . Le paramètre B est empirique et vaut 0.37 pour les oxydes. Pour des composés ioniques, quand un affinement propose un modèle cristallographiquement acceptable, la valence de site est sensiblement proche de la charge du cation/anion au centre de son site. Le tableau 9 présente les valences de site des cations de la phase α .

Atomes	d_{moyenne} (Å)	V_{site}
Mo1	1,954(10)	6,53
Mo2	1,980(10)	6,32
Co1	2,113(11)	1,98
Co2	2,102(10)	2,02
Valence totale		16,85

Tableau 29 : Distance moyenne et valence de site pour les atomes de cobalt et de molybdène dans la phase α CoMoO₄

L'affinement structural conduit à des distances moyennes molybdène oxygène trop courtes, ce qui donne des valences de site supérieures d'environ 10% à la charge réelle du molybdène. Les valences de site du cobalt sont très proches de 2, signe que les distances calculées sont correctes. Cependant, les coefficients de Debye Willer négatifs ainsi que la valeur trop élevée de la valence totale indiquent que ce modèle n'est pas acceptable en l'état.

On peut attribuer la médiocre qualité des affinements à plusieurs causes : la présence d'orientations préférentielles avec la famille de plan [110], la fluorescence X du cobalt qui bien que filtrée ne peut être totalement soustraite et surtout, la difficulté à bien positionner les éléments légers par diffraction des rayons X. Des facteurs d'agitation thermiques aberrants et des valences de sites incorrectes, sont aussi rencontrées lors de l'affinement de la phase β qui néanmoins ne présente pas de phénomène d'orientation préférentielle. Pour contourner les difficultés rencontrées, nous avons effectué une étude par diffraction neutronique sur les deux polymorphes. En effet grâce à cette technique, la méthode d'analyse en transmission permet d'éliminer tout phénomène d'orientation préférentielle. Compte tenu des longueurs de Fermi des trois éléments (O : $5.80 \cdot 10^{-14}$ m, Mo : $6.71 \cdot 10^{-14}$ m, Co $2.49 \cdot 10^{-14}$ m), les contributions des atomes d'oxygène (noyau) au phénomène de diffraction des neutrons est plus important que dans le cas des rayons X.

III.4.2.2 Etude par diffraction de neutron

Les diagrammes de diffraction neutronique ont été réalisés à l'institut Paul Scherrer (PSI) dans des porte-échantillons en vanadium transparents aux neutrons. Les paramètres de mesures sont reportés en annexe.

La poudre de la phase α a été broyée et plongée 5 minutes dans de l'azote liquide afin de s'assurer de l'obtention d'une phase α parfaitement pure. La phase β est obtenue après chauffage à 530°C pendant 3 heures de la phase α précédente suivi d'un refroidissement lent. Ces deux phases sont donc étudiées et comparées à température ambiante.

Les paramètres de maille et positions atomiques initiaux de la phase α sont toujours basés sur les travaux de Smith et al. [50]. Ceux de la phase β proviennent des travaux d'Ehrenberg et al. [38] avec modification du repère (a,b,c) pour faire correspondre les deux repères descriptif des phases α et β . Cette transformation permet de discuter de l'évolution des positions atomiques entre les deux phases et donc de la transformation des polyèdres de coordination pendant la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$. Concernant les paramètres de l'affinement de profil, nous avons considéré des particules isotropes, ne présentant pas d'orientation préférentielle. La robustesse des affinements a permis d'affiner séparément les coefficients de déplacement isotrope distincts pour chacun des atomes. Les aperçus des affinements par la méthode de Rietveld pour les phases α et β sont présentés en figure 4 et 5.

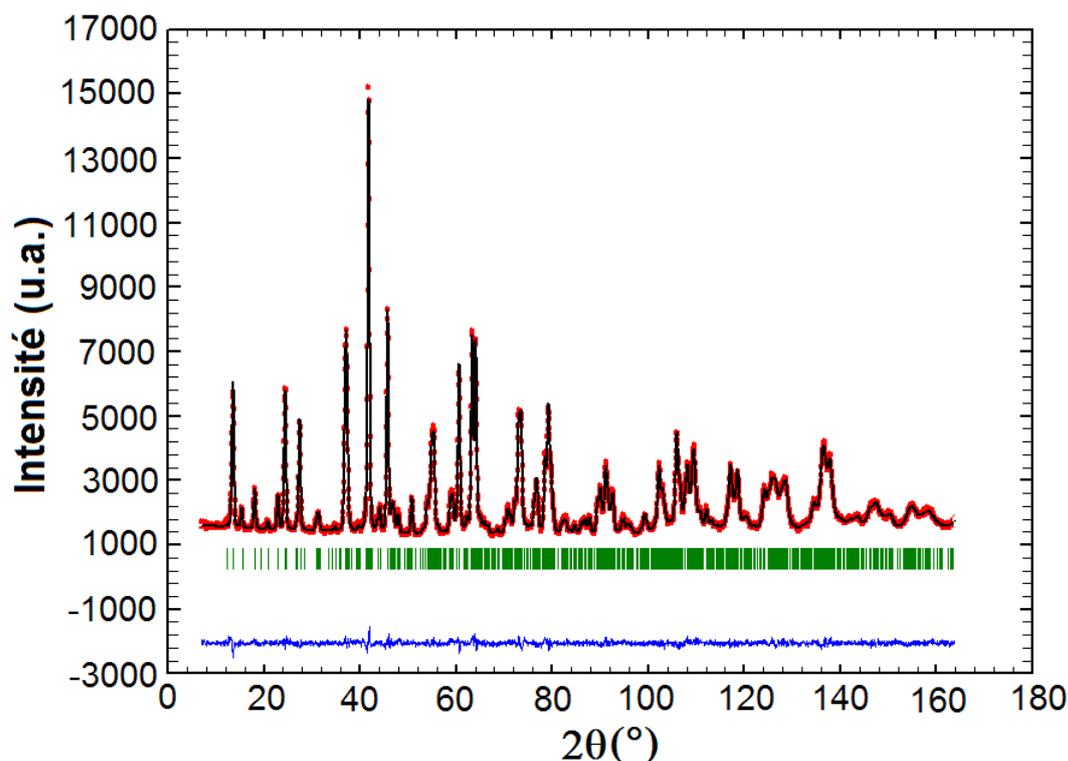


Figure 67 : Diffractogrammes expérimental (rouge) et théorique (noir) et fonction différence (bleu) obtenue à l'issu des affinement des positions atomiques pour la phase α .

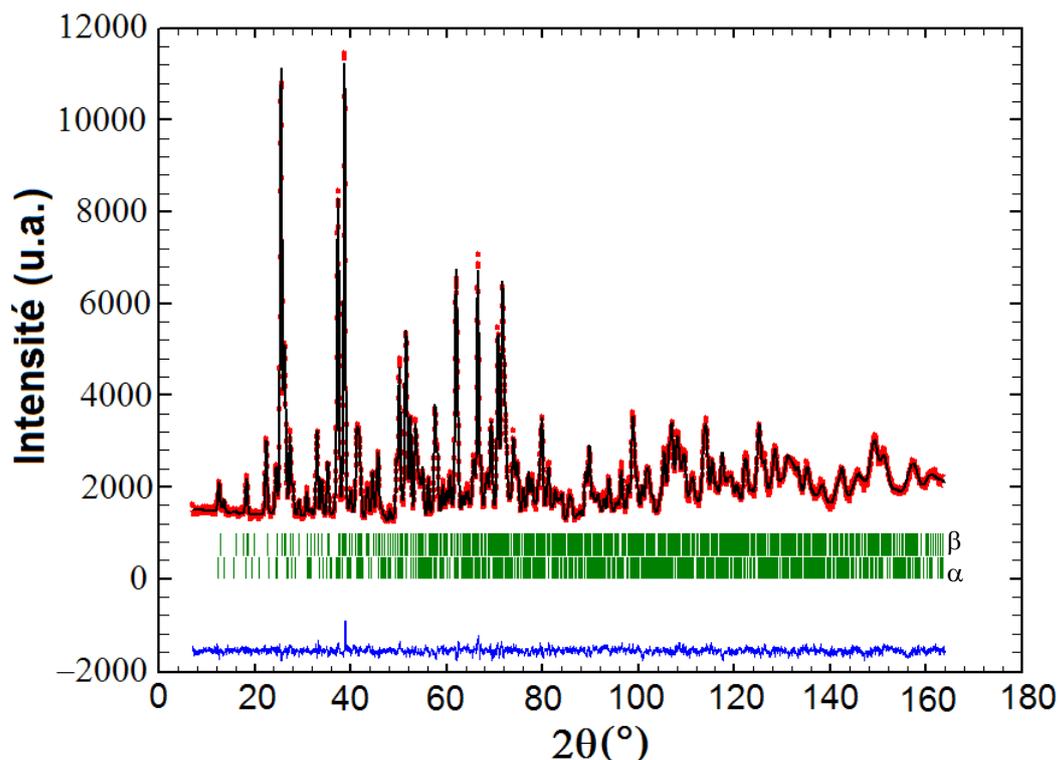


Figure 68 : Diffractogrammes expérimental (rouge) et théorique (noir) et fonction différence (bleu) obtenue à l'issu des affinements des positions atomiques pour la phase β

On remarque que la phase α est parfaitement pure tandis que la phase β contient environ 3% de phase α d'après les affinements. Les paramètres de maille obtenus ainsi que l'écart entre les paramètres respectifs des phases α et β ($\Delta_{\alpha-\beta}$) sont présentés dans le tableau 10.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (Å)	V(Å ³)
Phase α	9,7217(2)	8,8705(2)	7,6747(1)	114,055(1)	604,36(2)
Phase β	10,2529(2)	9,2951(2)	7,0464(1)	106,968(1)	642,30(2)
$\Delta_{\alpha-\beta}$	5,18%	4,57%	-8,92%	-6,63%	5,91%

Tableau 30 : Paramètres de maille des phases α et β et écart entre paramètres des phases α et β

Il y a un très bon accord entre les paramètres de maille issus des affinements de profil et ceux disponibles dans la littérature [29, 48]. On remarque lors du passage $\alpha \rightarrow \beta$ une augmentation de 5.2% du paramètre a, de 4.6% du paramètre b et de 5.9% du volume. Pour les paramètres c et l'angle β une contraction de respectivement 8.9% et 6.6% est observée. Les facteurs de reliabilité des affinements des positions atomiques par la méthode Rietveld sont présentés dans le tableau 11.

	R_p	R_{wp}	R_{exp}	R_{Bragg}
α	5,78%	6,14%	1,55%	1,65%
β	5,02%	5,69%	4,58%	1,65%

Tableau 31 : Facteur de reliabilité après affinement des positions atomiques pour les phases α et β

Les valeurs de ces facteurs montrent que les affinements structuraux sont de bonne qualité. Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes pour les phases α et β sont présentés dans les tableaux 12 et 13. Les facteurs de Debye-Waller sont tous positifs et n'excèdent pas la valeur de 2. Cela confirme que les affinements structuraux sont de bonne qualité. On notera toutefois la valeur trop faible du coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes O5 de la phase α .

Atomes	Sites	x/a	y/b	z/c	Biso (Å ²)
Co1	4i	0,311(2)	0	0,154(2)	0,3(2)
Co2	4g	0	0,309(2)	1/2	0,4(3)
Mo1	4i	0,2851(7)	0	0,638(8)	0,11(9)
Mo2	4h	0	0,2850(7)	0	0,2(1)
O1	8j	0,504(6)	0,1498(4)	0,2401(7)	0,39(7)
O2	8j	0,1537(6)	0,1651(6)	0,0757(6)	0,46(8)
O3	8j	0,1645(6)	0,1543(6)	0,5826(8)	0,68(8)
O4	4i	0,3471(8)	0	0,4353(9)	0,5(1)
O5	4i	0,3477(7)	0	0,9130(8)	0,07(9)

Tableau 32 : Tableau des positions atomiques et des coefficients de déplacement isotrope pour la phase α

Atomes	Sites	x/a	y/b	z/c	Biso (Å ²)
Co1	4i	0,302(1)	0	0,146(2)	0,5(2)
Co2	4g	0	0,321(1)	1/2	0,2(2)
Mo1	4i	0,2290(4)	0	0,596 (6)	0,14(7)
Mo2	4h	0	0,2493(4)	0	0,43(7)
O1	8j	0,4592(3)	0,1530(4)	0,1971(5)	0,55(6)
O2	8j	0,1423(4)	0,1430(4)	0,1084(5)	1,11(7)
O3	8j	0,1324(3)	0,1551(4)	0,5266(6)	0,99(7)
O4	4i	0,3572(5)	0	0,4611(4)	0,28(8)
O5	4i	0,2991(6)	0	0,8564(8)	1,4(1)

Tableau 33 : Tableau des positions atomiques et des coefficients de déplacement isotrope pour la phase β

On remarque que l'incertitude sur le positionnement des atomes de cobalt est la plus importante de toute et cela s'explique par le fait que la longueur de Fermi du cobalt est la moins élevée des trois atomes et que la contribution du cobalt au phénomène de diffraction est la plus faible. Le passage de la phase α à la phase β se traduit par une modification de l'ensemble des positions atomiques. Cependant, cette modification des positions atomiques n'a pas la même ampleur suivant l'atome étudié. Pour s'en convaincre, nous avons calculé la distance qui sépare les deux positions d'un même atome dans la phase α et la phase β , après avoir converti les coordonnées réduites en coordonnées cartésiennes. Ces déplacements en angström sont présentés dans le tableau 14.

Atomes	Déplacement (Å)	Moyenne (Å)
Co1	0,12	0,20
Co2	0,28	
Mo1	0,62	0,42
Mo2	0,21	
O1	0,42	0,45
O2	0,24	
O3	0,59	
O4	0,29	
O5	0,70	

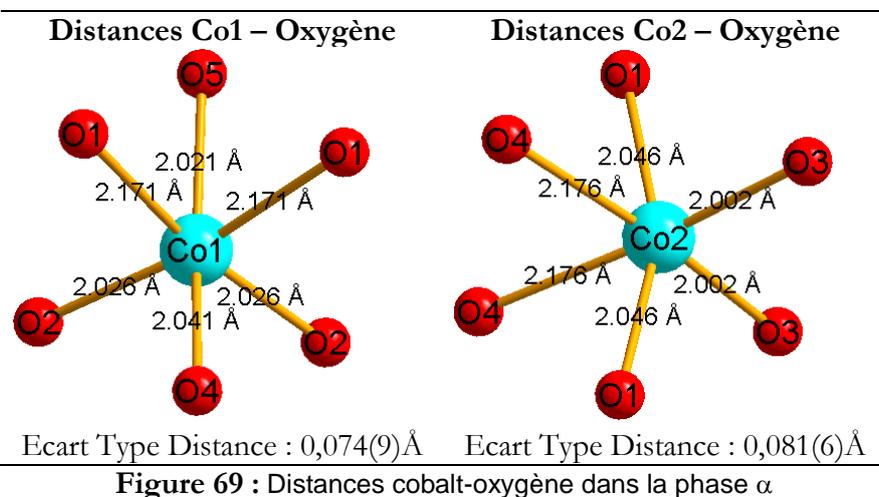
Tableau 34 : Ecart entre les positions atomiques des phases α et β

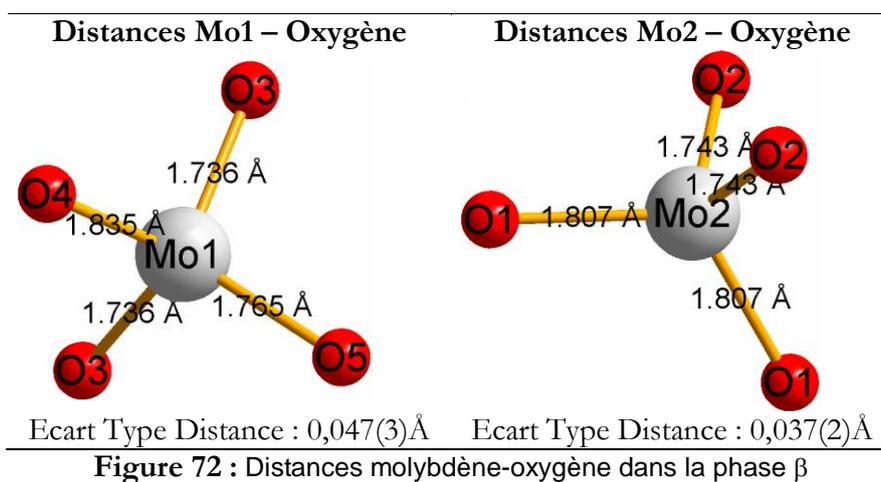
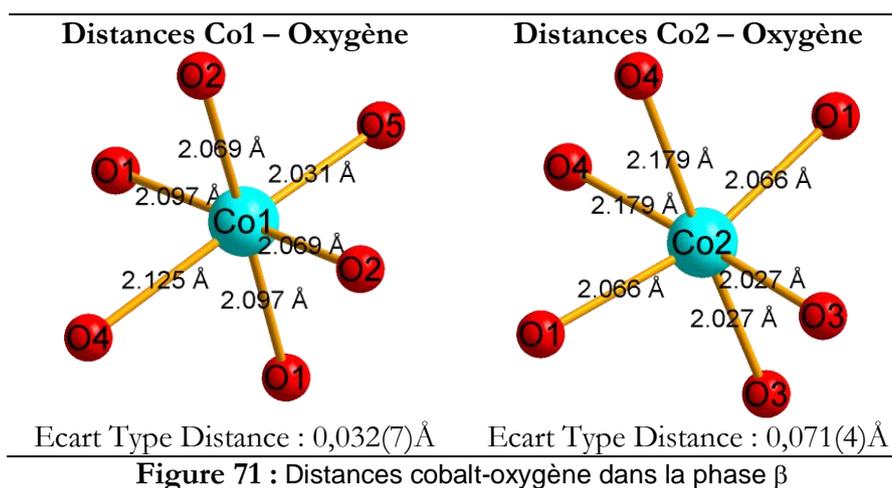
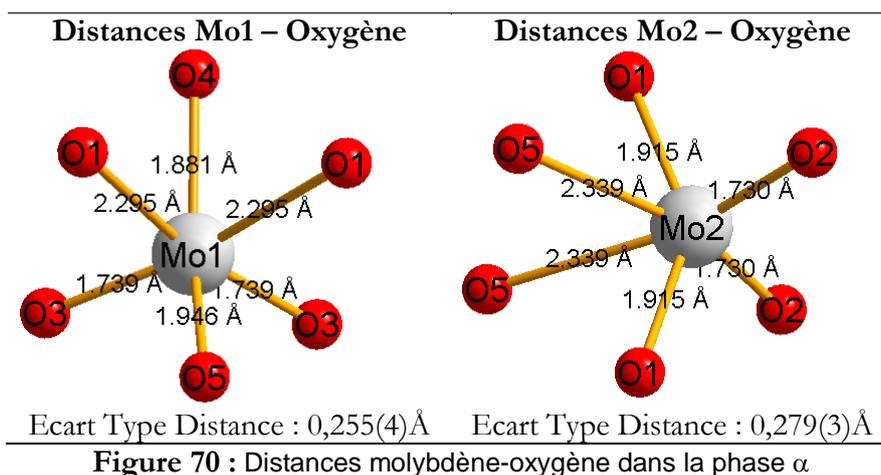
Les données du tableau 14 montrent que les positions atomiques du cobalt sont faiblement affectées. Par contre, nous pouvons noter un déplacement important sur les atomes de molybdène en particulier pour Mo1. Les positions atomiques des atomes d'oxygène sont elles aussi fortement perturbées avec une modification importante des coordonnées des sites O1, O3 et O5 et moindre pour les positions O2 et O4.

Les distances interatomiques entre premiers voisins cobalt-oxygène et molybdène-oxygène, pour les phases α et β sont présentées dans les figures 6, 7, 8 et 9. Ces figures comportent également les écarts-types entre longueur de liaison qui permettent de comparer le degré de distorsion des polyèdres de coordination. L'écart type σ est ici défini par la formule

suivante :
$$\sigma = \frac{1}{n-1} \sqrt{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}$$
 avec n le nombre de liaisons, d_i la distance numéro i et \bar{d} la

distance moyenne. L'incertitude est de l'ordre de celle déterminée pour la distance interatomique.





Comme nous l'avions indiqué lors de l'affinement structural par diffraction des rayons X, il apparaît que le polyèdre de coordination du molybdène dans la phase α est un octaèdre très distordu comportant quatre liaisons courtes et deux liaisons longues. On note dans la phase α que les polyèdres MoO_6 sont plus distordus que les polyèdres CoO_6 , les écarts types calculés étant 3 fois plus importants sur les sites du molybdène. Dans la phase β le polyèdre le plus distordu est

l'octaèdre du cobalt Co2. Les autres polyèdres MoO₄ et CoO₆ ont une distorsion globalement équivalente.

La comparaison des deux structures montre que les polyèdres de coordination du cobalt et du molybdène dans la phase α sont plus distordus que ces mêmes polyèdres dans la phase β . Il y a donc augmentation globale de la régularité des polyèdres de coordination du molybdène et du cobalt lors du passage $\alpha \rightarrow \beta$. Il est à noter que le molybdène Mo2 dans la phase β est lié aux oxygènes O1 et O2. Or les distances Mo2-O1 et Mo2-O2 constituent les quatre distances molybdène-oxygène les plus courtes de l'octaèdre Mo2O₆ dans la phase α . Ainsi, d'une certaine manière, le tétraèdre MoO₄ de la phase β préexiste dans la phase α avec une nette perturbation des atomes O1 par rapport à O2 lors du passage $\alpha \rightarrow \beta$. Pour l'autre site Mo1, les oxygènes O3 et O4 sont moins perturbés que les oxygènes O5 lors du passage $\alpha \rightarrow \beta$. Le tableau 15 présente les valences de site et valences totales des phases α et β calculées à l'aide du modèle de Brown et Altermatt et des distances interatomiques issues des affinements.

Atomes	Alpha		Beta	
	d_{moyenne} (Å)	V_{site}	d_{moyenne} (Å)	V_{site}
Mo1	1,983(4)	5,82	1,768(3)	5,86
Mo2	1,995(3)	5,81	1,775(2)	5,74
Co1	2,087(9)	2,19	2,091(7)	2,13
Co2	2,054(6)	2,20	2,081(4)	2,10
Valence totale		16,02		15,83

Tableau 35 : Distance moyenne entre cation et oxygène premier voisin et valence de site des cations pour les phases α et β

Les valences de site pour le molybdène sont légèrement sous estimées dans les deux phases alors que la tendance inverse est observée pour le cobalt. Cela rend compte de distances molybdène-oxygène trop longues et des distances cobalt-oxygène trop courtes. Cependant, la somme des valences totales est en assez bon accord avec la valence totale théorique de 16, ce qui souligne la bonne qualité des affinements. Le fait de trouver des valences respectivement sous-estimées et surestimées pour les sites du molybdène et du cobalt pourrait s'expliquer par un léger désordre cationique Mo⁶⁺-Co²⁺ dans les deux phases, à l'instar du désordre observé dans de nombreuses phases spinelles AB₂O₄, entre les cation des sites tétraédriques A et octaédriques B [51]. Néanmoins il semble aussi difficile de contraindre les ions Co²⁺ à occuper des sites de traile aussi faible que ceux des ions Mo⁶⁺ et vice-versa.

L'agencement des polyèdres de coordination dans les phases α et β est relativement complexe. La figure 10 présente l'arrangement des polyèdres de coordination dans la phase α .

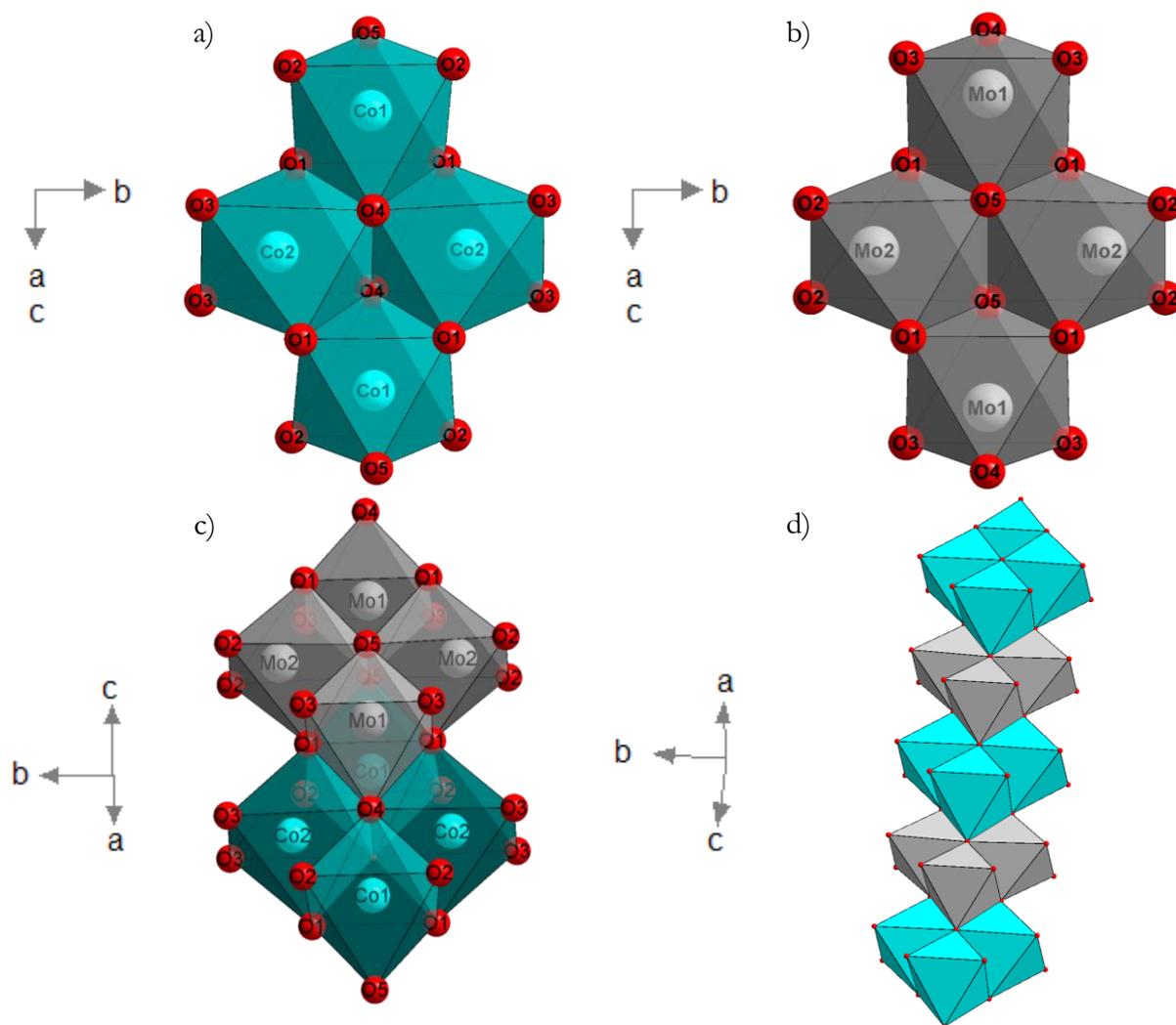


Figure 73 : Organisation des polyèdres de coordination dans la phase α

Les figures 10a et 10b montrent que les octaèdres CoO_6 et MoO_6 s'organisent en tétramères qui sont des groupes de quatre octaèdres à arêtes communes de formule Co_4O_{16} et Mo_4O_{16} . On remarque sur la figure 10b que la grande distorsion du site octaédrique des molybdènes est liée à un éloignement des molybdènes du centre du tétramère Mo_4O_{16} , c'est-à-dire un éloignement des centres métalliques les uns des autres. Ainsi la forte distorsion des sites octaédriques semble provenir de la répulsion électronique des molybdènes d'un même groupement de tétramère. Les tétramères de cobalt et de molybdènes sont respectivement isolés les uns des autres et forment des plans alternativement constitués de tétramères de cobalts puis de tétramères de molybdènes. La figure 10c montre que les tétramères Co_4O_{16} se connectent aux tétramères Mo_4O_{16} par les arêtes pour former un motif $\text{Co}_4\text{Mo}_4\text{O}_{28}$ en mettant en commun deux oxygènes O1, un oxygène O4 appartenant aux polyèdres de coordination du cobalt Co1 et du molybdène Mo1 et un oxygène O5 des polyèdres des atomes Mo2 et Co1. La répétition de la connexion par les arêtes donne des chaînes infinies de formule $\text{Co}_4\text{Mo}_4\text{O}_{20}$. Ces chaînes infinies s'interconnectent (figure 10d), en mettant en commun les oxygènes O3 des polyèdres de

coordination des cobalts Co2 et des molybdènes Mo1 et par mise en commun des oxygènes O2 des polyèdres de coordination des molybdènes Mo2 et des cobalts Co1. Les oxygènes O2 et O3 étant partagés entre deux chaînes infinies, on aboutit alors à la composition $\text{Co}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ soit CoMoO_4 .

La figure 11 présente l'arrangement des polyèdres de coordination dans la phase β .

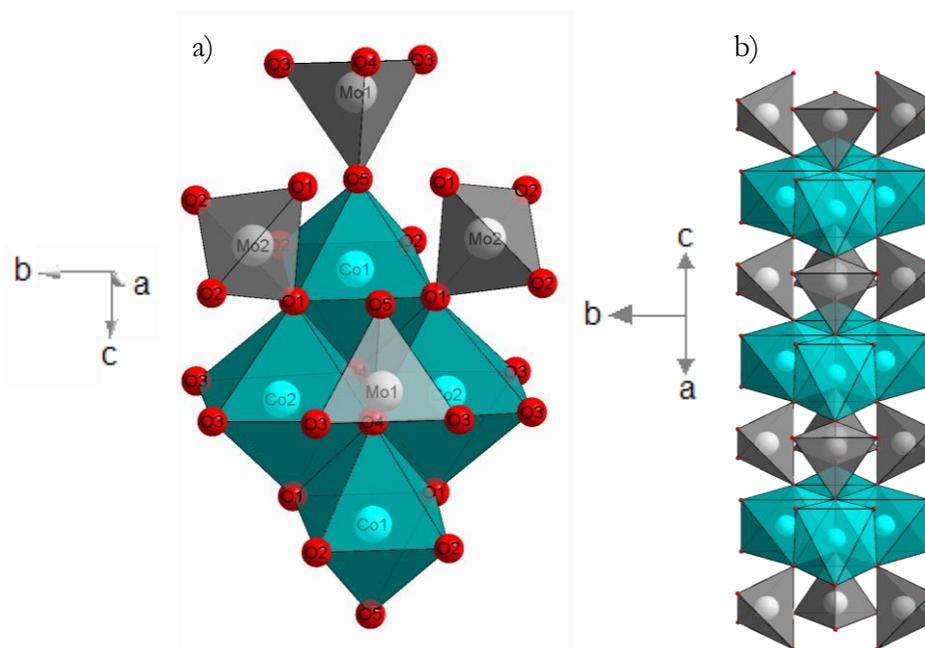


Figure 74 : Organisation des polyèdres de coordination dans la phase β

Dans la phase β , les atomes de cobalt restent groupés en tétramères isolés de formule Co_4O_{16} qui forment des plans de tétramères isolés exactement comme dans la phase α . L'organisation des atomes de molybdène est par contre profondément bouleversée, les tétramères Mo_4O_{16} laissant la place à quatre tétraèdres MoO_4 isolés les uns des autres.

La figure 11a montre que les tétramères Co_4O_{16} , mettent en commun les oxygènes O4 et O5 des polyèdres de coordination des molybdènes Mo1 et des cobalts Co1. Il y a aussi mise en commun des oxygènes O1 des polyèdres de coordination des cobalts Co2 et des molybdènes Mo2. De manière similaire à la structure de la phase α , ces unités s'interconnectent en chaîne (figure 11b), qui s'interconnectent elles mêmes entre elles par l'intermédiaire des même oxygènes que précédemment.

On remarque alors que le schéma de reconstruction des phases α et β à partir des polyèdres de coordination reste rigoureusement identique alors que la nature des polyèdres de coordination du molybdène est totalement bouleversée. En comparant les figures 10c et 11a montrant les liaisons entre polyèdres de coordination du cobalt et du molybdène dans les deux phases, nous pouvons constater que les atomes d'oxygène du fait du réarrangement du polyèdre

de coordination autour du molybdène sont les plus affectées. Les positions atomiques du cobalt sont les moins affectées car le cobalt conserve son organisation quelle que soit la phase.

Les fortes similitudes entre les phases α et β sont illustrées dans la figure 12 qui présente une projection suivant la direction b et suivant la direction a de quatre mailles accolées des phases α (figures 12a et 12c) et β CoMoO_4 (figures 12b et 12d).

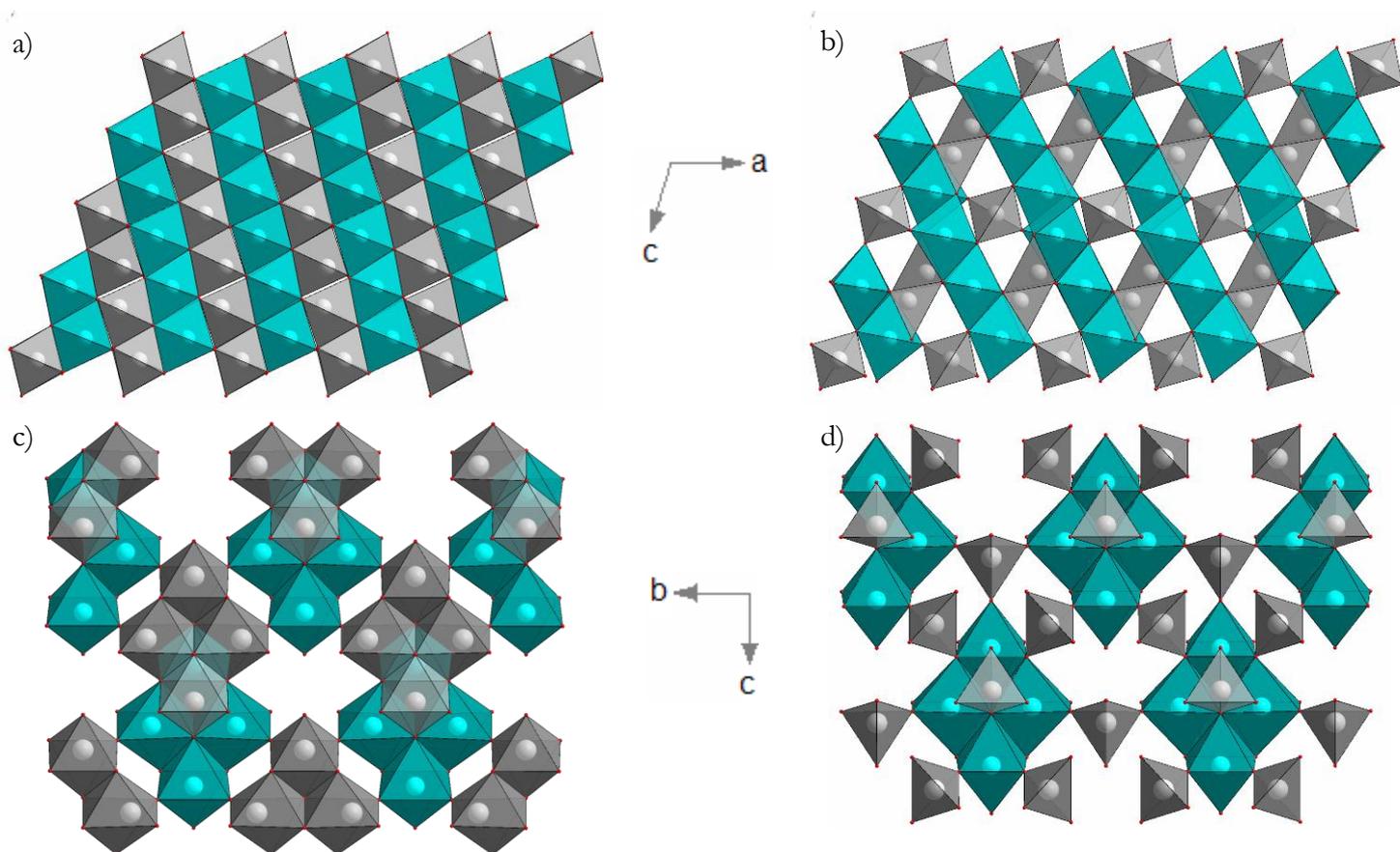


Figure 75 : Organisation des polyèdres de coordination dans les phases α et β

Ces figures montrent que la structure globale est en fait très peu changée lors du passage $\alpha \rightarrow \beta$ malgré le changement de coordination du molybdène. L'organisation tétramères/chaines des atomes de cobalt et de molybdène est conservée après transition.

III.4.3 Origine de la couleur

Pour comprendre les mécanismes à l'origine de la couleur et du thermochromisme dans le composé CoMoO_4 , nous avons réalisé des spectres de réflexion diffuse des deux phases α et β synthétisées par voie solide. La figure 13 permet d'apprécier les couleurs des phases α (a) et β (b).



Figure 76 : Photographie de lits de poudre de phase α (a) et β (b)

Des mesures ont été effectuées sur le spectrophotomètre UV-Visible-IR double faisceau (voir annexe) pour une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 2500nm. Les spectres des deux polymorphes pour la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800nm sont présentés dans la figure 14.

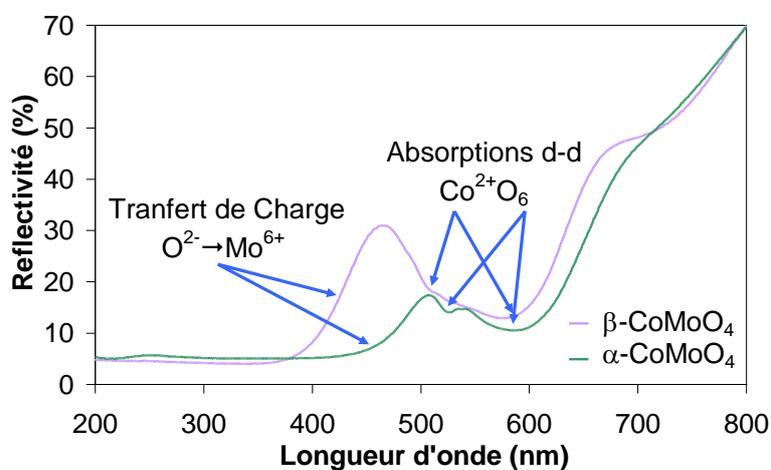


Figure 77 : Spectre de réflexion diffuse des phases α et β CoMoO₄

Sur ces spectres de réflexion diffuse, nous voyons que la couleur verte de la phase α CoMoO₄ est due à deux composantes : les transitions d-d fonction du champ cristallin s'exerçant sur les ions cobalt se trouvant en site octaédrique déformé et à une bande de transfert de charge dans le visible attribuable aux transferts de charge O²⁻ → Mo⁶⁺ (2p⁶ → 4d⁰) ou O²⁻ → Co²⁺ (2p⁶ → 3d⁷). Pour la phase β CoMoO₄, la couleur perçue (violette) est uniquement due aux transitions d-d affectées par le champ cristallin s'exerçant sur les ions cobalt se trouvant en site octaédrique déformé, la bande de transfert de charge étant observée à la frontière UV-visible.

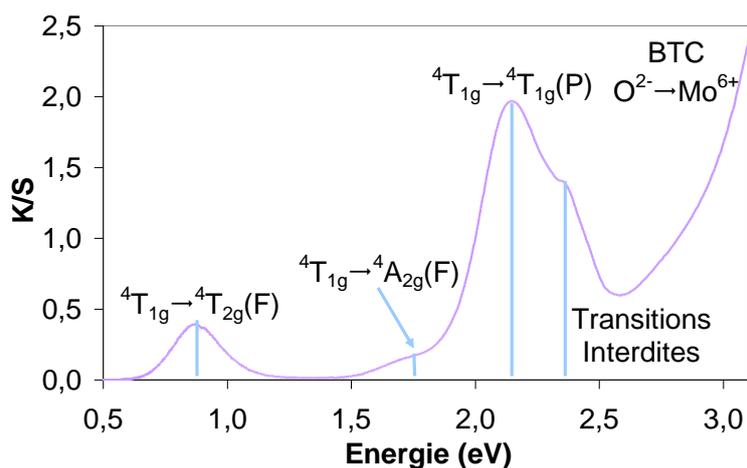
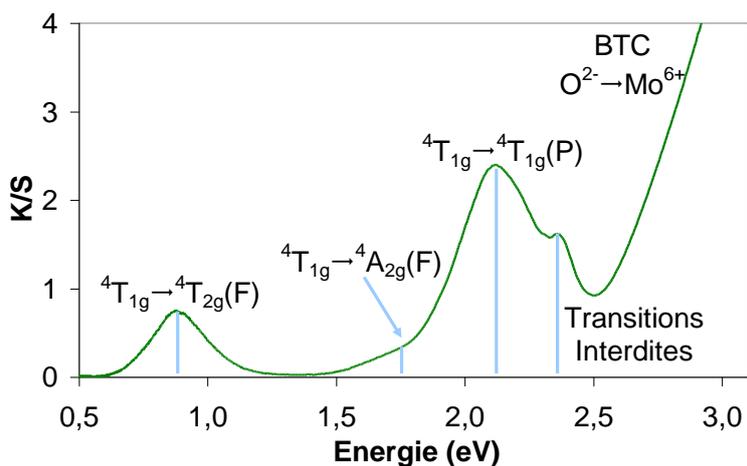
L'attribution de ce transfert de charge à une transition électronique de l'oxygène vers le molybdène : O²⁻ → Mo⁶⁺ (2p⁶ → 4d⁰) ou à une transition électronique de l'oxygène vers le cobalt :

$O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$ ($2p^6 \rightarrow 3d^7$), requiert de calculer la position des niveaux d'énergie associés aux orbitales moléculaires mises en jeu. Néanmoins compte tenu des énergies d'ionisation du molybdène et du cobalt, il s'agit très probablement d'une bande de transfert de charge impliquant les ions Mo^{6+} uniquement. En effet le molybdène VI est plus facilement réductible en molybdène V que le cobalt II en cobalt I [1]. D'autre part, nous savons que le molybdène voit sa coordinence évoluer, passant d'un site octaédrique à tétraédrique, lors de la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$. Lors de ce changement de coordinence, le nombre de liaisons oxygène-molybdène diminue et donc la charge échangée par liaison augmente : elle est de 1 en site octaédrique et passe à 1.5 en site tétraédrique. Or, l'énergie nécessaire à un transfert de charge – sans changement de la nature du ligand ni du degré d'oxydation du métal – augmente avec la charge échangée [40]. On peut aussi énoncer que les liaisons au sein d'un tétraèdre sont plus covalentes que les liaisons au sein d'un octaèdre. Ainsi, l'analyse des spectres de réflexion diffuse nous permet d'affirmer sans ambiguïtés que le thermochromisme est dû au déplacement de la bande de transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ ($2p^6 \rightarrow 4d^0$) vers les grandes énergies.

Nous avons cherché à indexer les différentes transitions électroniques entre niveau d du cobalt en partie responsables de la couleur et à déterminer la valeur du champ cristallin ainsi que le paramètre de Racah pour les deux polymorphes α et β . Pour cela, nous avons étendu la gamme de longueur d'onde au domaine 200-2500nm.

Les données structurales indiquent que le cobalt II se trouve en site octaédrique. L'ion Co^{2+} est dans un état spin fort (champ faible) et adopte une configuration $3d^7$ dont le terme fondamental est un triplet orbital : 4T_1 . Il donne lieu aux trois transitions permises de spin ($\Delta S=0$) ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$.

Les spectres de réflexion diffuse sur le domaine de longueur d'onde allant de 0.5 à 3.1eV et corrigés par la relation de Kubelka-Munk avec les énergies associées aux transitions et leurs indexations sont présentés aux figures 15 et 16.

Figure 78 : Spectre transformé de la phase β CoMoO_4 Figure 79 : Spectre transformé de la phase α CoMoO_4

Comme pour le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ dans le chapitre II, une analyse fine des spectres de réflexion diffuse des composés α et β CoMoO_4 montre qu'il y a en fait deux contributions proches en énergie qui explique l'asymétrie du pic dans l'infrarouge. Ces deux contributions ainsi que les spectres expérimental et théorique pour le composé α - CoMoO_4 sont présentés à la figure 17.

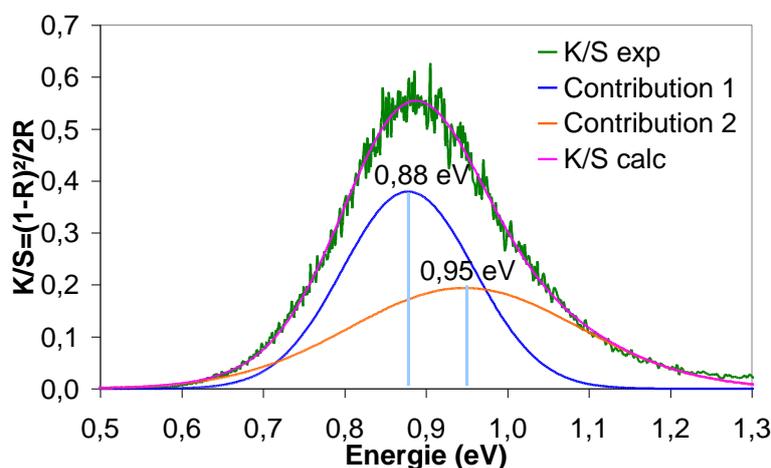


Figure 80 : Déconvolution des absorptions dans l'infrarouge du composé α CoMoO₄

En se basant sur les diagrammes de Tanabe-Sugano nous pouvons conclure que l'absorption à 0,88 eV est due à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ et que l'absorption à 0,95 eV est due à la transition interdite de spin ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E(G)$ [52-53]. Le tableau 16 récapitule les énergies des trois transitions permises de spin et les valeurs du paramètre de Racah et du champ cristallin pour les deux polymorphes α et β .

Transitions	Phase α	Phase β	Paramètres	Phase α	Phase β
${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	0,88 eV	0,84 eV	Δ_0	0,87 eV	0,92 eV
${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(P)$	1,75 eV	1,76 eV	B	0,082 eV	0,091 eV
${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	2,12 eV	2,13 eV	Δ_0/B	10,6	10,1

Tableau 36 : Energie des transitions optiques, valeur du paramètre de Racah et du champ cristallin pour les phases α et β

On remarque lors du passage $\alpha \rightarrow \beta$ que le champ cristallin et le paramètre de Racah sont peu affectés. On note la présence de transitions supplémentaires vers 2,30 et 2,40 eV sur les spectres de réflexion diffuse pour les deux polymorphes α et β . Conformément aux travaux présentés dans le chapitre II, ces transitions supplémentaires sont imputables à des transitions interdites en état quadruplet et état doublet liées au couplage spin-orbite J [53].

Les paramètres colorimétriques dans le système CIELab ont été mesurés à l'aide du colorimètre à visée. Les contrastes optiques avec et sans prise en compte de la luminance respectivement $\Delta E(L)$ et ΔE ainsi que les couleurs des produits sont présentés dans le tableau 17.

Produits	L	a	b	Couleur	$\Delta E(L)$	ΔE
α CoMoO ₄	42,44	-5,09	19,38		42.50	41.79
β CoMoO ₄	50,14	11,17	-19,12			

Tableau 37 : Paramètres colorimétriques dans le système CIELab contraste optique et couleurs associées

Les deux contrastes optiques calculés entre la phase α et β sont 7 fois supérieurs à la contrainte imposée par le cahier des charges des pigments thermochromes de l'étude. Cette transition colorimétrique est donc détectable à l'œil nu sans la moindre difficulté. On note que la luminance a une faible influence sur le calcul du fait qu'elle évolue peu lors de la transition de phase.

III.4.4 Etude des transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$

Il existe très peu d'études sur les transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ des molybdates monocliniques dans la littérature. Brito et al. [25-26] ont étudié in situ la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du composé NiMoO_4 par diffraction des rayons X issus de rayonnement synchrotron et absorption XANES. Il apparaît de cette étude que la cinétique de transformation est du premier ordre avec une énergie d'activation de l'ordre de 79.9kJ/mol.

Ponceblanc et al. [36] ont étudié in situ la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du composé $\text{Fe}_{0.12}\text{Co}_{0.88}\text{MoO}_4$ par diffraction des rayons X en température, analyse thermique différentielle et par des mesures de conductimétrie. Leur étude démontre que la transition de phase est initiée en surface puis se propage vers le cœur des grains.

Aucune étude structurale fine mettant en évidence des déplacements atomiques associés à cette transition de phase n'avait été entreprise. Aussi, dans cette partie, nous étudierons les transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ respectivement par dilatométrie et par réflexion diffuse à basse température. Dans un deuxième temps, nous étudierons les transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ par diffraction neutronique en température pour suivre l'évolution des paramètres de maille et des positions atomiques avec la température pour les deux phases. L'évolution des énergies réticulaires des deux phases, calculées à partir des paramètres structuraux en considérant un modèle ionique, fera l'objet d'une discussion.

III.4.4.1 Etude de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ par dilatométrie

La transition à haute température $\alpha \rightarrow \beta$ s'accompagne d'une dilatation volumique de la maille de l'ordre de 6.0% ce qui permet de caractériser cette transformation par dilatométrie. Les expériences ont été menées avec un dilatomètre Netzsch DIL 402C sur une pastille non frittée de αCoMoO_4 de 5mm de diamètre. La gamme de températures est située entre la température ambiante et 500°C avec une rampe de 1°C/min. Notre objectif étant uniquement de caractériser la température de transition des produits testés, les mesures de dilatométrie ont été réalisées sans étalonnage. Les courbes de dilatométrie présentées seront donc normalisées ce qui permet de définir la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ comme étant la température où le paramètre $\Delta L/L_0$

normalisé vaut 0.5. La courbe de dilatométrie sur pastille obtenue sur un échantillon de αCoMoO_4 est présentée dans la figure 18.

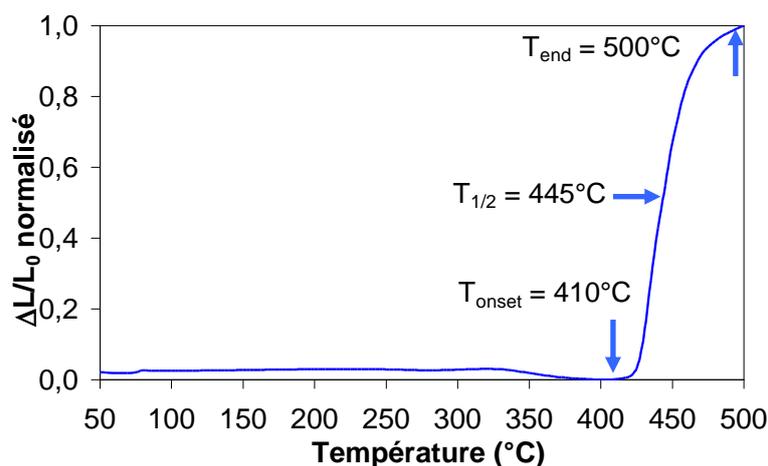


Figure 81 : Courbe de dilatométrie d'une pastille de αCoMoO_4 de 20 à 500°C

Après une contraction de la pastille entre 40 et 80°C probablement due à la présence d'eau, on observe un régime linéaire entre 80 et 370°C, causé par l'augmentation des paramètres de maille due à la dilatation thermique. Puis cette dilatation est compensée par le frittage de la poudre entre 370 et 400°C. Entre 400 et 500°C on observe la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ accompagnée d'une violente augmentation de volume de la pastille. Nous pouvons déterminer la température de transition $T_{1/2}$ qui correspond à la transformation de la moitié de la phase α en phase β et qui vaut 445°C. L'étalement de la transition est de l'ordre de 100°C et peut être a priori relié à la dispersion de tailles de grains constituant la poudre.

III.4.4.2 Etude de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par réflexion diffuse

La transition $\beta \rightarrow \alpha$ ne peut pas être caractérisée par notre appareillage de dilatométrie car la température de transition est largement inférieure à 20°C. Dans la mesure où cette transition s'accompagne d'un changement de couleur du composé, nous avons choisi de caractériser cette transition $\beta \rightarrow \alpha$ via l'intensité de réflectivité de la poudre en fonction de la température. Cette intensité est mesurée à 500nm et 680nm. Le choix de ces deux longueurs d'onde a été établi afin de mettre en évidence respectivement le décalage de la bande de transfert de charge oxygène molybdène vers les hautes énergies et la légère modification des transitions d-d dues au cobalt. La réflectivité a été étudiée entre la température ambiante et -260°C, avec une diminution de la température de 1°C/min. Les résultats de la mesure de la réflectivité en température sont présentés à la figure 19.

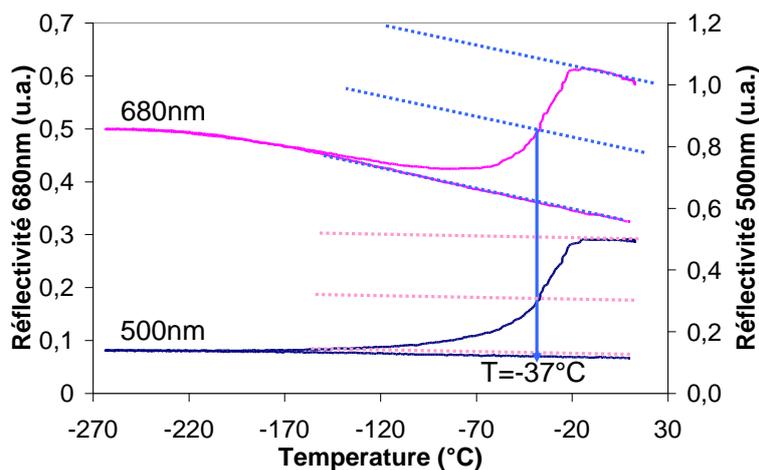


Figure 82 : Réflectivité à 500 et 680 nm de β CoMoO₄ en fonction de la température

Sur ces courbes nous constatons que la transition débute vers -20°C , la température $T_{1/2\downarrow}$ c'est à dire la température ou la moitié de la poudre a transité est de -37°C . L'étalement de la transition est d'environ 140°C . La transition $\beta \rightarrow \alpha$ est plus étalée de 40°C que la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Nous avons préalablement attribué l'étalement de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ à la dispersion granulométrique de la poudre de départ. Conséquemment, il semble que cet impact de la granulométrie est plus important lors de la transition $\beta \rightarrow \alpha$.

Pour s'en convaincre, nous avons synthétisé des grains nanométriques de phase β -CoMoO₄ en passant par la voie coprécipitation et nous avons effectué de la réflexion diffuse à basse température sur ce produit. Il s'avère qu'aucune transition de phase n'est observée. Il faut un recuit à 600°C pendant 1h pour faire grossir les grains suffisamment et alors mesurer une température de transition par réflexion diffuse de l'ordre de -140°C . Dans le cas extrême d'une croissance granulaire à 800°C pendant 10 heures, en sortie de four, une phase alpha pure est obtenue ce qui implique que la transition $\beta \rightarrow \alpha$ peut avoir lieu pour des températures supérieures à la température ambiante. Ainsi, la taille des grains a une très grande influence sur la température de transition. Nous pensons que la stabilisation de la phase β pour les grains nanométriques s'explique par un taux important d'atomes sous-coordinés en surface concourant à une stabilisation de la phase présentant les coordinences les plus faibles (tétraédriques) soit la phase β . De plus, la déstabilisation de la phase β au profit de la phase α , quand les grains sont de tailles supérieures au micromètre, peut s'expliquer par l'existence de contraintes mécaniques additionnelles stockées par le matériau au cours du frittage des grains. Dans tous les cas, il y a compétition entre l'énergie de surface et l'énergie réticulaire des composés qui contribue à la stabilisation ou à la déstabilisation des phases α et β .

III.4.4.3 Etude des transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ par diffraction des neutrons

Nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille et des positions atomiques dans les phases α et β du composé CoMoO_4 en fonction de la température, à l'aide de la diffraction neutronique en température. Les paramètres structuraux permettent ensuite de calculer l'énergie réticulaire d'une phase à une température donnée et nous avons étudié l'évolution de l'énergie réticulaire des phases α et β en fonction de la température.

Les expériences de diffraction neutronique en température ont été effectuées sur deux appareillages distincts. Le premier permet de travailler à haute température jusqu'à 530°C et le second à basse température jusqu'à -230°C . Nous avons ainsi pu étudier la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ sur une gamme de température allant de 30 à 530°C avec une mesure tous les 100°C jusqu'à 380°C et tous les 50°C jusqu'à 530°C . La phase β obtenue à haute température est étudiée à 30°C (après refroidissement) et 530°C . Dans un deuxième temps nous avons étudié la transition $\beta \rightarrow \alpha$ tous les 30°C , en partant de 30°C jusqu'à -230°C . Les conditions opératoires, hormis la température, sont identiques à celles de l'étude structurale à température ambiante.

III.4.4.3.1 Etude de la transition $\alpha \rightarrow \beta$

Sur la gamme de températures allant de 30 à 380°C aucune évolution structurale n'est observée, le domaine est monophasé. La transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ débute à 430°C et est terminée à 530°C , ce qui est en accord avec les données de la dilatométrie. La figure 20 présente les diffractogrammes partiels obtenus entre 380 et 530°C pour une gamme d'angles 2θ compris entre 10 et 50° .

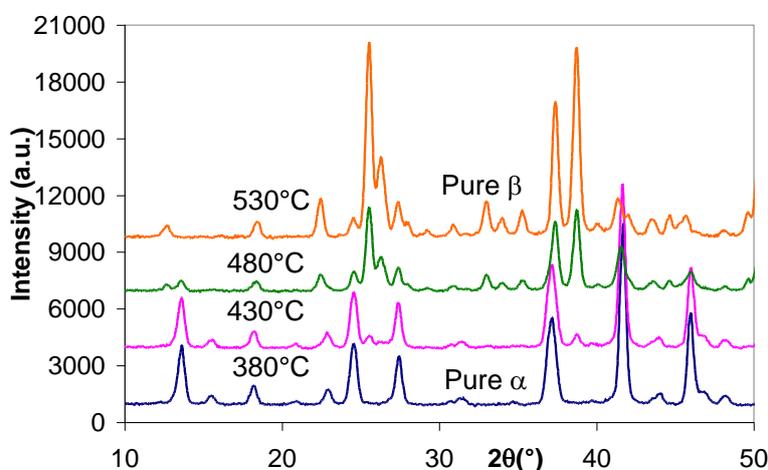


Figure 83 : Evolution des diagrammes de diffraction neutronique en fonction de la température entre 380 et 530°C

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température pour la phase α dans le domaine monophasé est présentée à la figure 21. Les évolutions de tous les paramètres de

maille sont linéaires, ainsi une régression linéaire permet de remonter à la pente et à l'ordonnée à l'origine de la droite qui interpole tous les points du graphique. Le rapport entre la pente et l'ordonnée à l'origine de chaque droite permet de calculer les coefficients de dilatation thermique suivant chaque axe de la maille de la phase α . Si on note $\Delta a/\Delta T$ la pente de la courbe et a_0 l'ordonnée à l'origine, le coefficient de dilatation thermique (CDT) est donné par la relation :

$$CDT = \frac{\Delta a}{a_0 \Delta T}$$

Le tableau 18 présente les paramètres de maille des phases α et β à 30°C, l'écart entre les paramètres de maille et les coefficients de dilatation thermique calculés sur le domaine monophasé pour la phase α .

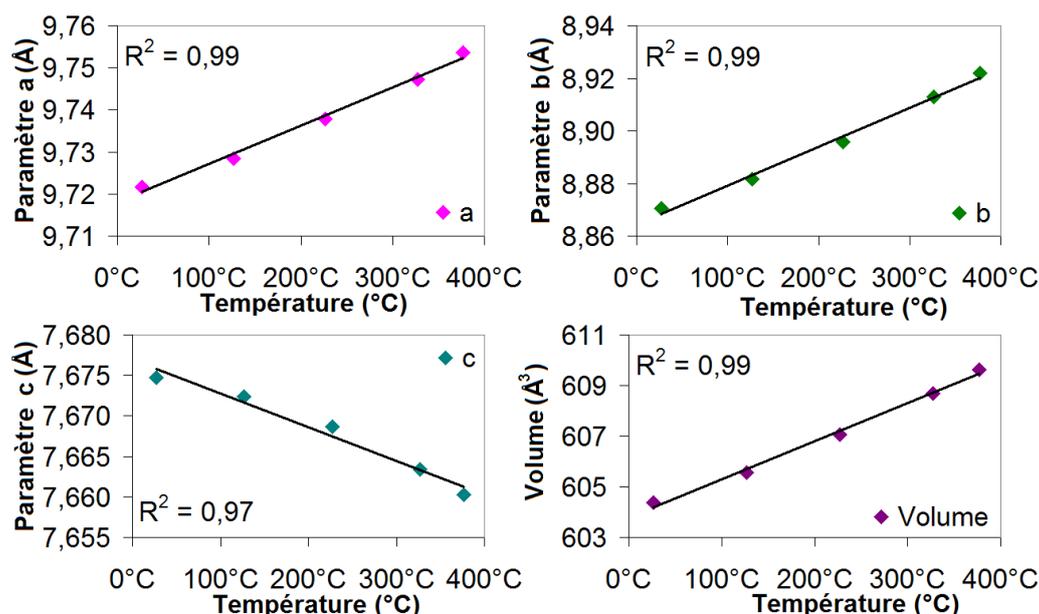


Figure 84 : Evolution des paramètres de maille de la phase α en fonction de la température dans le domaine monophasé

Paramètres	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)
Phase α (30°C)	9,7217(2)	8,8705(2)	7,6747(1)	114,055(1)	604,36(2)
Phase β (30°C)	10,2529(2)	9,2951(2)	7,0464(1)	106,968(1)	642,30(2)
$\Delta_{\text{maille}}(\alpha-\beta)$	5,18%	4,57%	-8,92%	-6,63%	5,91%
CDT α (K ⁻¹)	9,393E-06	1,676E-05	-5,397E-06	-	-

Tableau 38 : Paramètres de maille, écart entre les paramètres de maille des phases α et β et coefficients de dilatation thermique (CDT) de la phase α

En passant de la phase α à la phase β il y a dilatation des paramètres de maille a et b respectivement de 5.2 et 4.6%. Pour la phase α , les CDT suivant les directions a et b sont positifs et le CDT suivant la direction b est plus important que suivant la direction a. Lors du passage $\alpha \rightarrow \beta$ il y a contraction du paramètre c et le CDT suivant la direction c pour la phase α est négatif. Les coefficients de dilatation thermiques de la phase α sont du même signe que les

variations des paramètres de maille des phases α et β . L'évolution des paramètres de la phase α aménage, en quelque sorte, la transition $\alpha \rightarrow \beta$.

Les facteurs de reliabilité obtenus à l'issue des affinements des positions atomiques par la méthode Rietveld sont présentés dans le tableau 19.

T (°C)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	R _{Bragg}
30°C	5,78	6,14	4,93	1,65
380°C	8,14	8,25	6,81	2,32

Tableau 39 : Facteurs de reliabilité à l'issue de l'affinement des paramètres structuraux pour la phase α à 30 et 380°C

Les facteurs de reliabilité sont très bas et attestent d'affinement de bonne qualité. Seule la position O5 pour la phase α possède un facteur de Debye-Willer trop faible. Les positions atomiques pour la phase α à 30 et 380°C sont présentées dans les tableaux 20 et 21.

Name	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
Co1	0,311(2)	0	0,154(2)	0,3(2)
Co2	0	0,309(2)	0,5	0,4(3)
Mo1	0,2851(7)	0	0,6377(8)	0,10(9)
Mo2	0	0,2850(7)	0	0,15(9)
O1	0,5044(6)	0,1498(4)	0,2401(7)	0,39(7)
O2	0,1537(6)	0,1651(6)	0,0757(6)	0,46(8)
O3	0,1645(6)	0,1546(6)	0,5826(8)	0,68(8)
O4	0,3471(8)	0	0,4353(8)	0,5(1)
O5	0,3477(7)	0	0,9130(8)	0,07(9)

Tableau 40 : Positions atomiques et facteurs de déplacement thermique isotrope pour la phase α à 30°C

Name	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
Co1	0,310(3)	0	0,155(3)	0,7(3)
Co2	0	0,312(2)	0,5	0,6(4)
Mo1	0,2825(9)	0	0,6372(9)	0,6(1)
Mo2	0	0,2839(8)	0	0,7(1)
O1	0,5031(7)	0,1501(6)	0,2382(9)	0,9(1)
O2	0,1528(7)	0,1634(7)	0,0752(9)	1,4(1)
O3	0,1647(8)	0,1531(7)	0,581(1)	1,6(1)
O4	0,347(1)	0	0,434(1)	1,3(2)
O5	0,347(1)	0	0,913(1)	1,1(2)

Tableau 41 : Positions atomiques et facteurs de déplacement thermique isotrope pour la phase α à 380°C

Il apparaît que les coordonnées des positions atomiques sont très peu influencées par la température. Cependant, la constance des positions atomiques couplée à une dilatation anisotrope de la maille de la phase α va induire des déformations non négligeables des polyèdres de coordination.

Lors des affinements dans les domaines biphasés, nous avons effectué des dosages semi-quantitatifs des phases α et β par l'intermédiaire des facteurs d'échelle données par l'affinement simultané des deux phases. L'évolution du taux de phase α en fonction de la température (carrés bleus) et l'interpolation de ces points par une sigmoïde (en fushia) sont présentées à la figure 22.

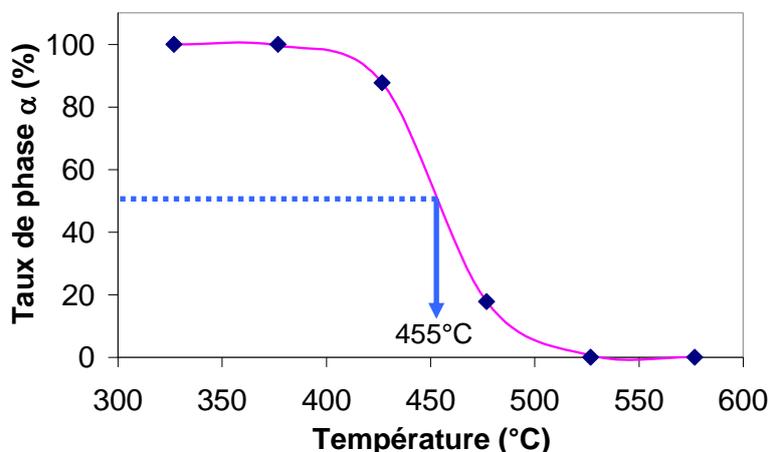


Figure 85 : Evolution du taux de phase α en fonction de la température

L'interpolation nous a permis de calculer une température de transition de 455°C, à comparer aux 445°C issus de la dilatométrie.

Les distances interatomiques cobalt-oxygène et molybdène-oxygène pour la phase α , en fonction de la température et dans le domaine monophasé, sont présentées dans les tableaux 22 et 23. Les écarts types de longueurs calculées entre les six liaisons (« Oh ») et les quatre liaisons les plus courtes (« Td »), sont également reportés. Les écarts type sont calculés avec la formule présentée dans la partie III.4.2.2.

Ligands	Distances Mo1 Oxygène en Å				
	30°C	130°C	230°C	330°C	380°C
O1	2.295(4)	2.292(6)	2.321(6)	2.326(6)	2.337(6)
O1	2.295(4)	2.292(6)	2.321(6)	2.326(6)	2.337(6)
O3	1.739(3)	1.733(5)	1.724(6)	1.724(6)	1.724(5)
O3	1.739(3)	1.733(5)	1.724(6)	1.724(6)	1.724(5)
O4	1.881(7)	1.875(9)	1.881(9)	1.880(10)	1.896(9)
O5	1.946(5)	1.946(7)	1.956(7)	1.945(7)	1.948(7)
Ecart type « Oh »	0,255(4)	0,256(6)	0,273(7)	0,276(7)	0,280(6)
Ecart type « Td »	0,104(6)	0,107(7)	0,116(7)	0,112(7)	0,116(7)

Tableau 42 : Distances entre Molybdène Mo1 et oxygènes premiers voisins en fonction de la température et écart type pour la phase α

Ligands	Distances Mo2 Oxygène en Å				
	30°C	130°C	230°C	330°C	380°C
O1	1.915(3)	1.912(5)	1.902(5)	1.906(5)	1.906(5)
O1	1.915(3)	1.912(5)	1.902(5)	1.906(5)	1.906(5)
O2	1.730(3)	1.732(5)	1.741(6)	1.741(6)	1.735(5)
O2	1.730(3)	1.732(5)	1.741(6)	1.741(6)	1.735(5)
O5	2.339(4)	2.351(5)	2.343(5)	2.367(6)	2.364(5)
O5	2.339(4)	2.351(5)	2.343(5)	2.367(6)	2.364(5)
Ecart type « Oh »	0,279(3)	0,285(5)	0,279(5)	0,290(6)	0,291(5)
Ecart type « Td »	0,107(5)	0,104(5)	0,093(6)	0,095(6)	0,099(5)

Tableau 43 : Distances entre Molybdène Mo2 et oxygènes premiers voisins en fonction de la température écart type pour la phase β

Aucune modification particulière des polyèdres CoO_6 n'est observée hormis une dilatation des liaisons imputable à la température. A température ambiante, les polyèdres de coordination du molybdène sont des octaèdres déformés avec quatre liaisons courtes entre 1.74 et 1.95Å et deux liaisons longues entre 2.30 et 2.34Å pour les deux sites. Lors de l'augmentation de la température, on constate que les deux liaisons longues se dilatent alors que les quatre liaisons courtes n'évoluent guère. Ainsi la distorsion de l'octaèdre augmente avec la température. L'écart type qui permet de quantifier la distorsion de l'octaèdre Mo1O_6 augmente de 10% entre 30 et 380°C et de 5% pour Mo2O_6 . Les polyèdres MoO_6 perdent en régularité avec la température, le polyèdre le plus déformé est l'octaèdre Mo2O_6 mais celui qui subit les plus fortes évolutions avec la température est l'octaèdre Mo1O_6 . L'écart type entre les quatre liaisons les plus courtes – noté écart type « Td » – est moins important qu'entre les six liaisons de l'octaèdre et il est difficile de dégager une tendance.

D'une manière complémentaire aux observations établies sur l'évolution des paramètres de maille, l'évolution de la géométrie des sites de coordination des atomes de molybdène, atteste d'une accommodation de la structure de la phase α vers la structure de la phase β lors d'une élévation de température avec toutefois une faible évolution des paramètres structuraux de la phase α avec la température.

La phase β a été étudiée à 530°C après que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ soit complète et à 30°C après refroidissement, c'est à dire aux températures extrêmes du domaine monophasé β . Les paramètres de maille à ces deux températures, l'écart entre les paramètres de maille et les coefficients de dilatation thermique sont présentés dans le tableau 24.

Paramètres	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)
Phase β (30°C)	10,2529(2)	9,2951(2)	7,0464(1)	106,968(1)	642,30(2)
Phase β (530°C)	10,284(1)	9,342(1)	7,0562(8)	106,894(8)	642,7(1)
Δ_{maille}	0,30%	0,50%	0,14%	-0,07%	0,06%
CDT (K ⁻¹)	6,067E-06	1,009E-05	2,782E-06	-	-

Tableau 44 : Paramètres de maille à 30 et 530°C, écart entre les paramètres et coefficients de dilatation thermique de la phase β

Les paramètres de maille a, b et c s'accroissent avec la température entre 30 et 530°C, celui augmentant le moins étant le paramètre c et on observe une légère diminution de l'angle β . Les positions atomiques ont été affinées pour ces deux températures, les coefficients de reliabilité sont présentés dans le tableau 25.

T (°C)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	R _{Bragg}
30°C	5,02	5,69	4,58	1,65
530°C	8,81	8,74	6,43	4,18

Tableau 45 : Facteurs de reliabilité à 30 et 530°C après affinement des positions atomiques pour la phase β

Ces facteurs de reliabilité sont faibles et attestent d'affinement de bonne qualité. Les positions atomiques ainsi que les coefficients de déplacements atomiques isotropes à 30 et 530°C sont présentés dans les tableaux 26 et 27.

Atomes	Sites	x/a	y/b	z/c	Biso (Å ²)
Co1	4i	0,302(1)	0	0,146(2)	0,5(2)
Co2	4g	0	0,321(1)	1/2	0,2(2)
Mo1	4i	0,2290(4)	0	0,596 (6)	0,14(7)
Mo2	4h	0	0,2493(4)	0	0,43(7)
O1	8j	0,4592(3)	0,1530(4)	0,1971(5)	0,55(6)
O2	8j	0,1423(4)	0,1430(4)	0,1084(5)	1,11(7)
O3	8j	0,1324(3)	0,1551(4)	0,5266(6)	0,99(7)
O4	4i	0,3572(5)	0	0,4611(4)	0,28(8)
O5	4i	0,2991(6)	0	0,8564(8)	1,4(1)

Tableau 46 : Positions atomiques et coefficients de déplacements isotropes à 30°C pour la phase β

Atomes	Sites	x/a	y/b	z/c	Biso (Å ²)
Co1	4i	0,304(2)	0	0,157(3)	1,7(4)
Co2	4g	0	0,318(2)	1/2	1,6(4)
Mo1	4i	0,2288(7)	0	0,597(1)	1,0(1)
Mo2	4h	0	0,2492(7)	0	0,9(1)
O1	8j	0,4596(6)	0,1534(6)	0,198(1)	1,6(1)
O2	8j	0,1415(7)	0,1433(7)	0,109(1)	2,7(2)
O3	8j	0,1328(6)	0,1527(7)	0,530(1)	2,6(1)
O4	4i	0,3545(8)	0	0,460(1)	0,8(1)
O5	4i	0,299(1)	0	0,857(1)	2,7(2)

Tableau 47 : Positions atomiques et coefficients de déplacements isotropes à 30°C pour la phase β

Comme nous l'avons observé pour la phase α , les positions atomiques ne varient pas significativement avec la température, hormis pour la composante z du cobalt Co1. On remarque que les coefficients d'agitation thermique sont cohérents ce qui souligne encore la bonne qualité des affinements malgré la présence d'un résidu de phase α .

III.4.4.3.2 Etude de la transition $\beta \rightarrow \alpha$

Après avoir étudié la transition $\alpha \rightarrow \beta$ à l'aide d'un dispositif chauffant, nous avons suivi la transition $\beta \rightarrow \alpha$ avec un cryostat permettant d'effectuer des expériences de diffraction neutronique entre 30°C et -230°C. Les affinements simultanés des deux phases ont permis comme pour l'étude de la transition $\alpha \rightarrow \beta$, d'effectuer des dosages semi-quantitatifs des phases α et β dans le domaine biphasé $\beta \rightarrow \alpha$. Les facteurs de fiabilité en fonction de la température et le taux de phase β sont présentés dans le tableau 28.

Température (°C)	-230	-200	-170	-140	-110	-80	-50	-20	30
% β	24%	26%	29%	34%	42%	53%	65%	78%	94%
R_p	4,5	4,56	5,69	5,07	5,12	4,93	5,7	5,4	5,02
R_{wp}	5,24	5,28	6,59	5,85	5,95	5,75	6,57	6,24	5,69
R_{exp}	4,22	4,02	5,13	4,66	4,8	4,96	5,15	5,19	4,58
χ^2	1,54	1,72	1,65	1,58	1,54	1,35	1,62	1,45	1,55
$R_{Bragg}(\alpha)$	1,19	1,36	1,53	1,39	1,42	1,3	1,57	1,55	3,19
$R_{Bragg}(\beta)$	1,41	1,53	1,67	1,49	1,46	1,3	1,56	1,57	2,21

Tableau 48 : Facteurs de fiabilité pour les phases α et β et taux de phase β en fonction de la température

La figure 23 présente le taux de phase β en fonction de la température (carrés bleus) ainsi que l'allure de la sigmoïde (en fuchsia) utilisée pour l'interpolation.

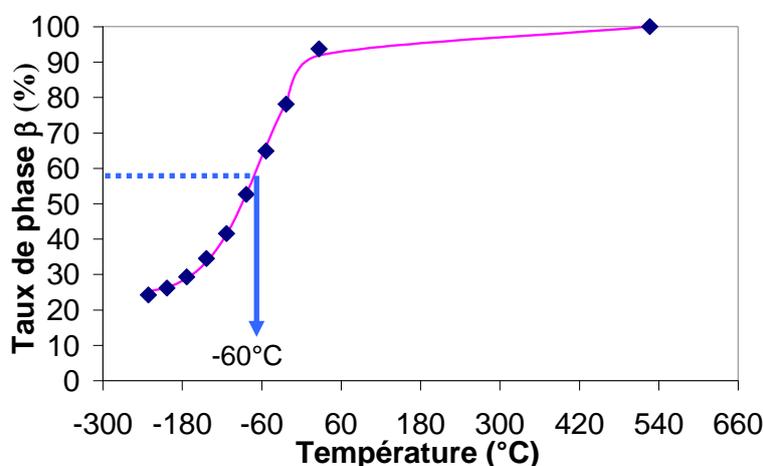


Figure 86 : Evolution du taux de phase β en fonction de la température

La température de transition $T_{1/2}$ est d'environ -60°C, ce qui est 23°C en dessous de la température de transition mesurée par réflexion diffuse. On remarque qu'il reste encore 24% de

phase β à -230°C , ce qui était inattendu dans la mesure où la réflexion diffuse à basse température montrait une fin de transformation vers -160°C . Une extrapolation de la courbe obtenue par une loi sigmoïdale conduit à déterminer un taux final de phase β à 0K de 23.8%. La transformation est donc quasiment terminée à -230°C alors qu'il reste encore de la phase β qui vraisemblablement ne se transformera pas en phase α . La présence de phase β résiduelle peut être expliquée par une différence entre les conditions de refroidissement (phénomènes cinétiques) et les quantités de matière lors des expériences de diffraction neutronique et de réflexion diffuse en température.

Ces résultats expérimentaux impliquent un étalement de la transition de plus de 200°C , soit un étalement plus important de 60°C comparé aux données issues de la réflexion diffuse en température. Il est toutefois difficile de comprendre ces différences car les paramètres remarquables de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ (étalement, température de transition) sont sensiblement les mêmes par dilatométrie et diffraction neutronique. Nous pouvons aussi noter une différence de sensibilité des techniques pour expliquer cette différence d'étalement. Il est en effet probable que le capteur de l'expérience de réflexion diffuse en température, ne soit pas capable de différencier une phase α pure et un mélange constitué de 80% de phase α et 20% de phase β donnant de fait un étalement réduit.

La compilation des données structurales obtenues par diffraction des neutrons en température permet de reconstituer la boucle d'hystérèse complète de la transformation du premier ordre $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ du composé CoMoO_4 . Cette hystérèse est présentée à la figure 24.

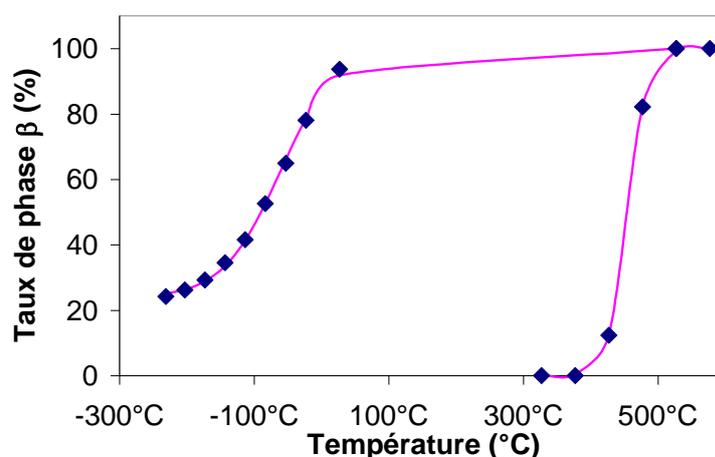


Figure 87 : Evolution des paramètres de maille de la phase α en fonction de la température

L'étalement de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est indubitablement plus important que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, les résultats obtenus dans les parties III.4.4.1 et III.4.4.2 le montraient déjà.

La largeur d'hystérèse, définie comme la différence entre les deux températures $T_{1/2}$ est de 515°C environ.

III.4.4.3 Conclusion sur la diffraction neutronique

La diffraction neutronique nous a permis de suivre l'évolution des paramètres de maille des deux formes allotropiques α et β en fonction de la température et ainsi calculer les coefficients de dilatation thermique des phases. Il ressort de cette étude que ces coefficients sont anisotropes, avec un coefficient de dilatation thermique négatif suivant la direction c pour la phase α . Nous avons constaté que les positions atomiques n'évoluent pas significativement avec la température, c'est la dilatation anisotrope de la maille qui déforme les polyèdres de coordination du molybdène et induit la transition de phase. Dans les domaines de transition biphasé, nous avons pu doser les phases α et β et calculer les températures et l'étalement des deux demi-transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$. Il apparaît que la transition $\alpha \rightarrow \beta$ est moins étalée que la transition $\beta \rightarrow \alpha$ ce qui conforte les résultats de nos précédentes études. Le cycle d'hystérèse complet a aussi pu être établi avec précision.

III.4.4.3.4 Calcul des énergies réticulaires par la méthode d'Ewald

L'énergie réticulaire ou énergie de stabilité du cristal, est l'énergie libérée quand des ions placés à l'infini se rejoignent pour former un cristal ou encore l'énergie à fournir pour décomposer un édifice ionique solide en entités gazeuses chargées. Cette énergie réticulaire est constituée de deux termes, un terme répulsif et un terme attractif. Dans notre cas, à l'aide des positions atomiques et des paramètres de maille, nous avons calculé cette énergie sur toute la plage de température à l'aide d'un programme basé sur la méthode d'Ewald associé à un modèle purement ionique de charges ponctuelles [54]. L'évolution de cette énergie réticulaire ainsi calculée en fonction de la température pour les deux phases est présentée à la figure 25. Il est clair que ce modèle ionique surestime ces valeurs et qu'un terme répulsif traduisant le recouvrement orbitalaire doit être pris en compte.

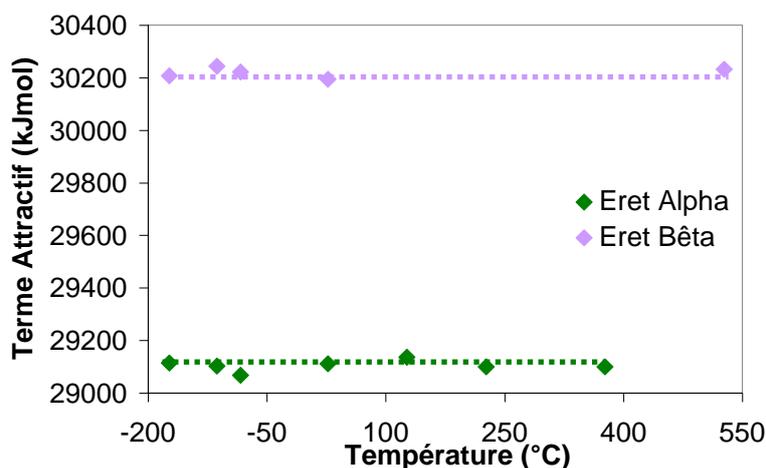


Figure 88 : Evolution de l'énergie réticulaire calculée par la méthode d'Ewald en fonction de la température

Du fait de la mise en évidence d'une transition de phase du premier ordre entre type α et β , nous nous attendions à l'issue des calculs à observer un croisement des énergies avec une phase β apparaissant stable à haute température et une phase α stable à basse température. Or l'énergie calculée de la phase α vaut environ 97% de celle de la phase β sur toute la gamme de températures. Cette évolution ne décrit pas la possibilité de transition car la phase β apparaît comme l'unique phase stable sur toute la gamme de températures.

Dans la mesure où l'algorithme de calcul basé sur un modèle purement ionique ne prend en compte que partiellement les répulsions électrostatiques, par analogie avec l'équation de Born-Landé, nous avons multiplié les énergies calculées par un terme correctif de la forme $(1-1/n)$ qui modélise ces répulsions. La répulsion électrostatique est corrélée au recouvrement orbitalaire or les distances interatomiques dans la phase α sont plus importantes que dans la phase β . Cela implique des répulsions électrostatiques moins importantes dans la phase α que dans la phase β . Ainsi la déstabilisation de la structure due aux répulsions dans la phase β sera plus importante que dans la phase α , ce qui induit un paramètre n plus petit dans la phase β que dans la phase α . A l'aide des données de coefficients tabulés par éléments chimique, nous pouvons calculer un paramètre n théorique de 6.67 pour les deux phases α et β [55]. En fixant ce paramètre comme référence pour une des deux phases : ici la phase β , nous avons ensuite déterminé un paramètre n pour la phase α permettant d'avoir un croisement, ou du moins, une égalisation des énergies réticulaires des deux phases vers -60°C , soit la température correspondant à la transition $\beta \rightarrow \alpha$ déterminée plus haut. Pour la phase α ce paramètre vaut alors 8.52. L'évolution de l'énergie réticulaire en fonction de la température pour les deux phases est présentée à la figure 26.

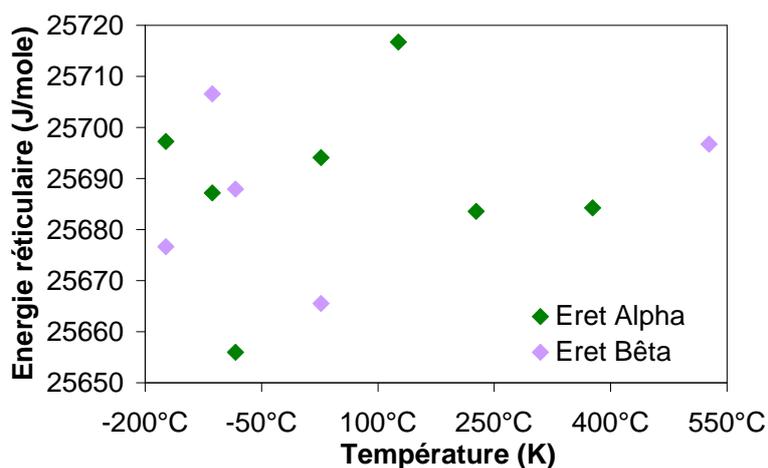


Figure 89 : Evolution de l'énergie réticulaire corrigée par les facteurs $(1-1/n)$ respectifs des phases α et β en fonction de la température

L'évolution des énergies réticulaires en fonction de la température est très faible pour les deux phases. La précision des positionnements atomiques est suffisante pour évaluer la valeur globale des énergies réticulaires α et β , mais insuffisante semble t'il pour décrire leur évolution avec la température. La difficulté vient probablement de la prise en compte du recouvrement orbitalaire et de la détermination d'un terme répulsif. Dans l'expression de Born-Landé, le facteur n est lié à la composition chimique des phases. Or il apparaît que ce terme n doit être très différent (d'environ 15%) entre les deux formes allotropiques pour que les énergies réticulaires des deux termes s'équivalent. Une analogie peut être ici faite avec le modèle de Born-Mayer qui propose un terme répulsif dépendant du facteur de compressibilité ρ et de la distance anion-cation moyenne dans la structure r_0 , le terme répulsif étant de la forme $(1-\rho/r_0)$. Il est clair que la phase haute température, de grand volume et de masse volumique plus faible, possède un coefficient de compressibilité supérieur à la forme basse température. De plus, la phase haute température, de coordinence moyenne plus faible que la phase basse température (site tétraédrique en forme β , site octaédriques en forme α), présente un paramètre r_0 inférieur à la forme basse température. Ainsi, le terme ρ/r_0 doit être logiquement beaucoup plus élevé pour la phase β que pour la phase α . Finalement, la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$, qui s'explique avant tout par des énergies réticulaires très proches pour les deux phases, provient de la combinaison d'une énergie réticulaire calculée sur la base d'un modèle ionique et d'un terme répulsif tous deux plus élevés pour la phase haute température, dont les différences se compensent parfaitement en comparaison avec la forme basse température.

III.4.4.3.5 Discussion

Prenons trois composés isomorphes : NiMoO_4 , CoMoO_4 et MgMoO_4 . Les rayons ioniques de Mg^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} sont très voisins avec des écarts de l'ordre de 1%. Cela implique des paramètres de maille et des distances interatomiques identiques dans ces trois phases isomorphes. De ce fait, tous les calculs d'énergie réticulaire basés sur les modèles de Born prédisent une énergie réticulaire quasi identique pour ces trois composés.

Cependant à température et pression ambiante, le composé MgMoO_4 est monoclinique et isomorphe au type β du composé CoMoO_4 . Mais aucune phase α n'est mentionnée pour ce composé et par voie de conséquence, il ne présente aucun polymorphisme contrairement au composé CoMoO_4 . D'autre part, le composé NiMoO_4 présente une unique phase stable à température ambiante qui est isomorphe au type α du composé CoMoO_4 , le cycle d'hystérèse α/β se situant à très haute température. Notre démarche de calcul des énergies réticulaire, ne permet pas de rendre compte des différences de comportement en température pour une même famille de composés isomorphes. Nous pouvons donc noter à ce stade, que les stabilités relatives des phases α et β et donc des températures de transition sont corrélées à des évolutions sensibles des énergies réticulaires en fonction de la température.

III.5 Nouveaux composés thermosensibles : étude des composés $\text{Co}_{1-x}(\text{Mg},\text{Ni},\text{Zn})_x\text{MoO}_4$

La transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ du composé CoMoO_4 s'étale sur une centaine de degrés autour de 450°C d'après les données de la dilatométrie. Seule une plage restreinte de températures peut être marquée à l'aide de ce pigment.

Nous avons vu dans le paragraphe III.2 que la stabilité des phases α et β dépend intrinsèquement de la nature de la liaison cation divalent oxygène. En effet, par le biais du mécanisme de la liaison concurrentielle il est possible de stabiliser le molybdène en coordinence tétraédrique ou octaédrique. Ainsi, plus la liaison cation-oxygène est ionique et plus la phase β haute température est stabilisée. Cela induit une température moins élevée nécessaire à l'obtention de la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$. A l'inverse une liaison cation-oxygène plus covalente se traduit par une phase alpha plus stable et donc une température nécessaire à l'obtention de la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ plus importante.

Sur la base de ces considérations, nous envisageons une substitution du magnésium au cobalt dans le but d'augmenter la ionicité de la liaison cation-oxygène et donc stabiliser la phase β . Dans un second temps, nous étudierons la substitution du nickel au cobalt pour obtenir l'effet inverse.

Le pilotage de la température de transition peut aussi s'envisager en tirant partie de l'électronégativité assez faible du zinc, dans un mécanisme assez similaire à la substitution du magnésium au cobalt. Cependant le composé ZnMoO_4 n'étant pas isomorphe au composé CoMoO_4 , l'existence des phases $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ fera l'objet d'une étude détaillée.

III.5.1 Etude du système $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$

III.5.1.1 Etude structurale

Comme pour le chef de famille CoMoO_4 , tous les produits de compositions $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ de cette étude ont été élaborés par voie solide à 700°C selon la méthode présentée dans la partie III.4.1. Pour cette étude, nous avons synthétisé tous les membres de la série de CoMoO_4 à MgMoO_4 en incrémentant x de 0.1 en 0.1, ce qui constitue un total de 11 composés.

Ces produits adoptent le type α ou β des molybdates d'éléments 3d divalents monocliniques du groupe d'espace $C2/m$ selon s'ils sont uniquement refroidis à température ambiante ou additionnellement broyés. Les paramètres de maille issus d'affinements de profil par la méthode Le Bail sont présentés dans les tableaux 29 et 30.

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (Å)	V(Å ³)
0,0	9.716(1)	8.864(1)	7.6769(8)	114.048(7)	603.1(1)
0.3	9.712(3)	8.871(3)	7.657(2)	113.94(3)	602.9(3)
0.5	9.708(7)	8.876(7)	7.649(4)	113.84(5)	602.9(7)
0.7	9.72(1)	8.874(9)	7.648(7)	113.84(8)	603(1)
1.0	Pas de phase α				

Tableau 49 : Paramètres de maille des composés $\alpha\text{-Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (Å)	V(Å ³)
0.0	10.251(1)	9.294(1)	7.0452(9)	106.962(8)	642.0(2)
0.3	10.2572(6)	9.2911(5)	7.0371(4)	106.949(3)	641.51(6)
0.5	10.2632(4)	9.2922(4)	7.0344(3)	106.949(2)	641.72(5)
0.7	10.2702(6)	9.2919(6)	7.0313(4)	106.918(2)	641.95(7)
1.0	10.2727(4)	9.2905(4)	7.0262(3)	106.888(2)	641.87(4)

Tableau 50 : Paramètres de maille des composés $\beta\text{-Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$

En site octaédrique, les rayons ioniques du cobalt II et du magnésium II valent tous les deux 0.7Å [49]. Les rayons ioniques étant très proches, les paramètres de maille des deux phases ne présentent pas d'évolution significative en fonction de la composition. Les paramètres de maille n'évoluant que très peu, la différence de volume entre les deux variétés allotropiques reste constante et vaut environ 6%. Les incertitudes plus importantes sur les paramètres de maille de la phase α s'expliquent par le fait que cette phase n'est pas obtenue parfaitement pure après broyage mais en mélange avec la phase β .

Si l'on observe les paramètres de maille de la phase β avec une attention particulière, il apparaît une faible augmentation du paramètre a et une faible diminution du paramètre c quand le taux de magnésium augmente. Ce phénomène est en faveur de l'existence d'une solution solide totale entre les composés CoMoO_4 et MgMoO_4 , la faible ampleur du phénomène ne permettant pas de conclure définitivement. Une analyse fine des réflexions les plus intenses des composés β

CoMoO_4 , $\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{MoO}_4$ et MgMoO_4 montre que les positions des pics (220) et (002) sont les plus dépendantes de la composition. En effet, ces deux pics sont convolués pour le composé CoMoO_4 , séparés pour le composé $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{MoO}_4$ et encore plus éloignés pour le composé MgMoO_4 comme le montre la figure 27 où sont présentés les raies (220) et (002) pour les composés β CoMoO_4 , $\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{MoO}_4$ et MgMoO_4 .

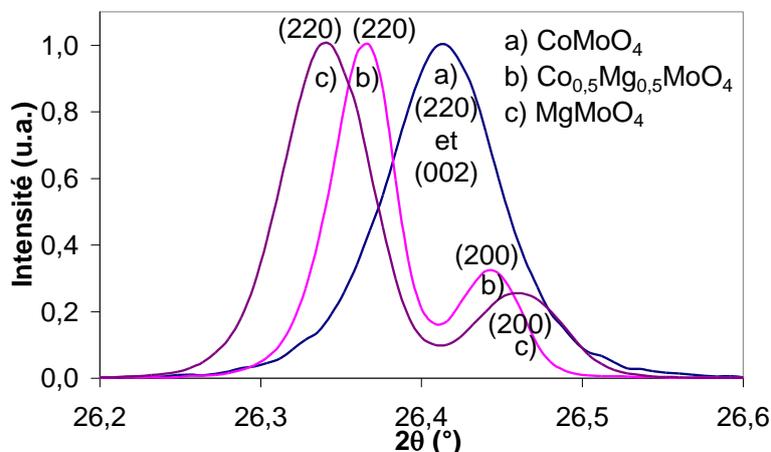


Figure 90 : Allures des pics (220) et (002) pour les phases β des composés CoMoO_4 , $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{MoO}_4$ et MgMoO_4

La figure 28 présente l'évolution de la différence entre les deux distances inter-réticulaires des plans (220) et (002) en fonction de la composition. Ces distances inter-réticulaires sont issues des affinements des diffractogrammes des diverses compositions.

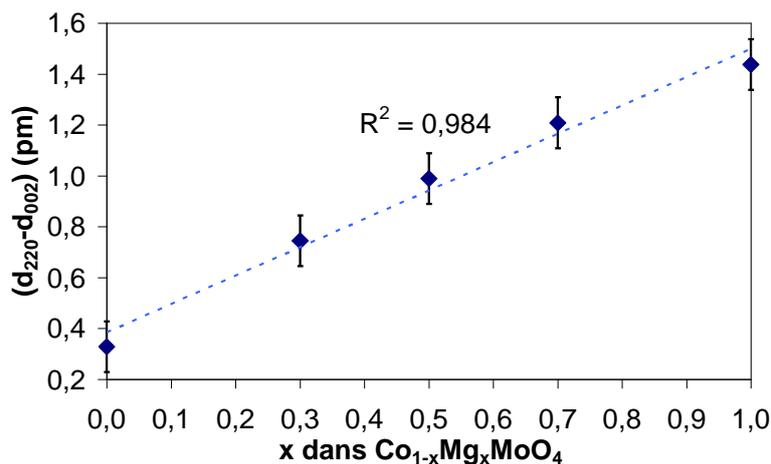


Figure 91 : Variation de la distance réticulaire entre les plans (220) et (200) en fonction du taux de magnésium

On remarque sur la figure 28 que la différence de distance inter-réticulaire évolue linéairement avec le taux de magnésium avec un coefficient de corrélation proche de 1 ce qui constitue une parfaite signature pour conclure sur l'existence d'une solution solide totale entre les composés CoMoO_4 et MgMoO_4 .

III.5.1.2 Etude des propriétés optiques UV-Visible

Les spectres de réflexion diffuse de divers composés de la famille $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ ont été mesurés et sont présentés sur la figure 29.

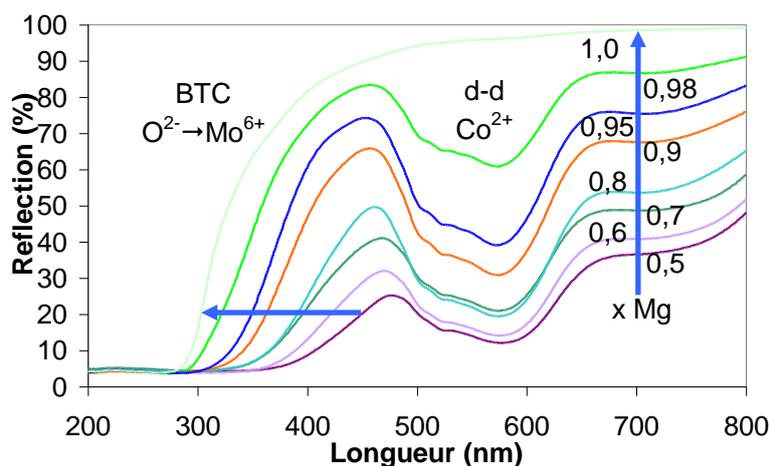


Figure 92 : Spectre de réflexion diffuse des composés $\beta\text{-Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ avec $0.5 \leq x \leq 1.0$

Les spectres de réflexion diffuse montrent que l'intensité des absorptions dues aux transitions d-d du cobalt diminue quand le taux de cobalt diminue, l'intensité des bandes d'absorption étant corrélés à la concentration en chromophore. Nous voyons aussi que la position de la bande de transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ se déplace vers les hautes énergies quand le taux de magnésium augmente. Ce phénomène peut être expliqué en première approximation par le changement de polarisation du réseau dû à l'augmentation croissante du taux de magnésium. Plus précisément, les liaisons magnésium oxygène sont plus ioniques que les liaisons cobalt oxygène, ainsi sur la base du modèle de la liaison concurrentielle, les liaisons molybdène oxygène voient leur covalence augmenter. Cela va alors se traduire par un transfert de charge à une énergie plus élevée.

Dans un deuxième temps nous avons analysé précisément la dépendance de la position de cette bande de transfert de charge en fonction du taux de magnésium. Des transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse ont été effectuées, puis nous avons tracé l'évolution de la position du point d'inflexion (CT_2), du début (CT_1) et de la fin (CT_3) de la bande de transfert de charge. Nous avons choisi trois points d'étude pour s'affranchir d'éventuelles erreurs systématiques dues à la convolution des absorptions d-d du cobalt avec la bande de transfert de charge. Le point CT_2 est déterminé comme le minimum de la dérivée des courbes obtenues après transformée de Kubelka-Munk, les points CT_1 et CT_3 sont déterminés graphiquement comme présenté dans la figure 30.

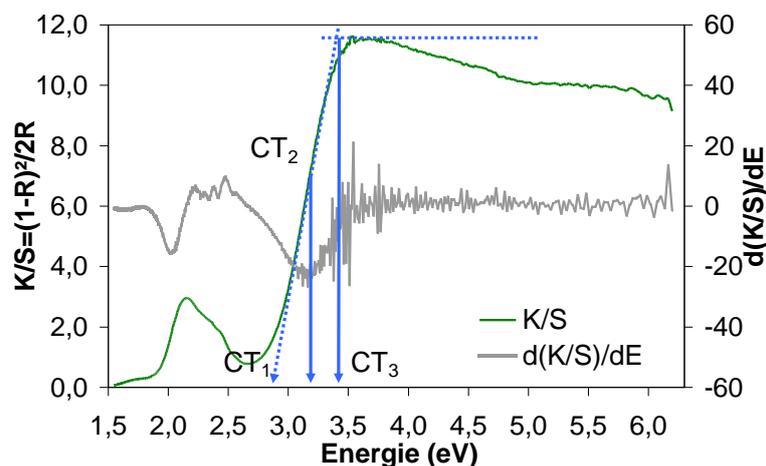


Figure 93 : Illustration de la détermination des points CT_1 , CT_2 and CT_3 sur un spectre transformé par la relation de Kubelka-Munk

La figure 31 présente l'évolution de l'énergie des points CT_1 , CT_2 et CT_3 de la bande de transfert de charge en fonction de l'énergie.

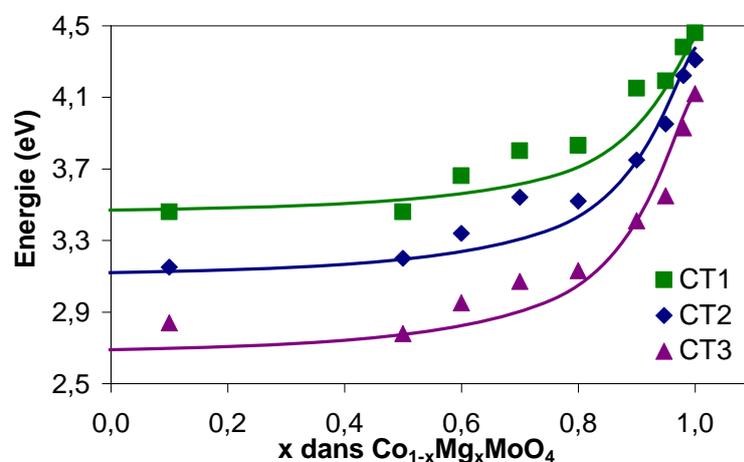


Figure 94 : Positions de la bande de transfert de charges (CT_1 , CT_2 and CT_3) en fonction du taux de magnésium pour les composés β - $Co_{1-x}Mg_xMoO_4$

Les trois positions CT_1 , CT_2 et CT_3 montrent le même comportement quand le taux de magnésium diminue, à savoir une décroissance asymptotique de l'énergie de transfert de charge. On peut attribuer cette évolution non linéaire à une combinaison de phénomènes influençant la polarisation globale du réseau.

La troisième énergie d'ionisation du cobalt permet d'envisager le transfert électronique $Co^{2+}-O^- \rightleftharpoons Co^{3+}-O^{2-}$ assistant le transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ conduisant à l'équilibre $Mo^{6+} + Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + Mo^{5+}$. Ainsi cette évolution non linéaire peut être due à la superposition des effets de changement de polarisation selon le taux de magnésium et la présence de cobalt II qui du fait de sa faible troisième énergie d'ionisation assiste le transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$.

III.5.1.3 Etude des transformations $\beta \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \beta$

Comme pour le chef de famille CoMoO_4 , la transition $\beta \rightarrow \alpha$ a été mise en évidence par réflexion diffuse à basse température. La figure 32 présente la réflectivité à 500nm pour le composé intermédiaire $\beta\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{MoO}_4$ et illustre la méthode de détermination de la température de transition $T_{1/2\downarrow}$. La figure 33 présente l'évolution de la température $T_{1/2\downarrow}$ en fonction du taux de magnésium.

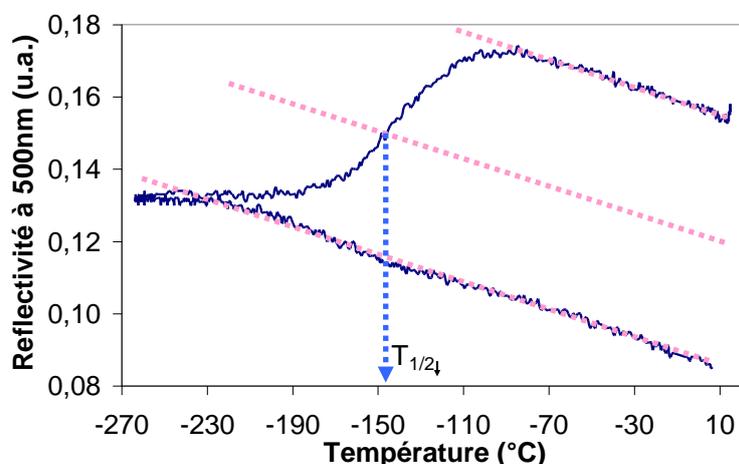


Figure 95 : Variation de la réflectivité à 500nm en fonction de la température et extraction de la température $T_{1/2\downarrow}$ pour le composé $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{MoO}_4$

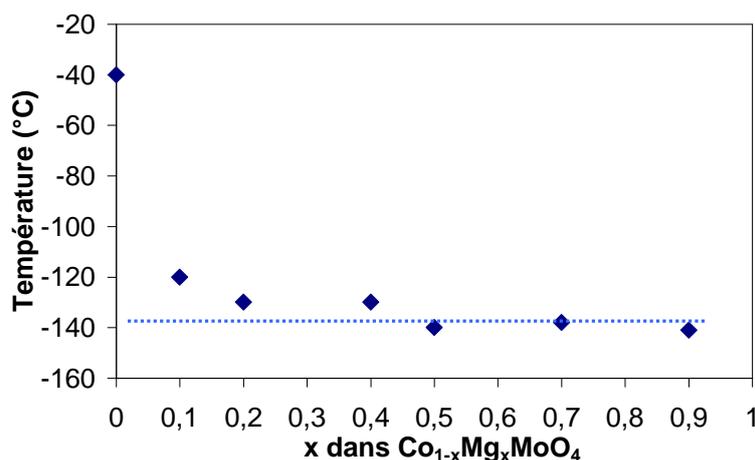


Figure 96 : Variation de la température $T_{1/2\downarrow}$ en fonction du taux de magnésium

Il apparaît que l'évolution de la température $T_{1/2\downarrow}$ en fonction du taux de magnésium ne suit pas une loi linéaire. La température de transition chute de -40 à -120°C en passant de CoMoO_4 à $\text{Co}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{MoO}_4$. Par la suite la température de transition tend vers -140°C pour les plus forts taux en magnésium.

Les températures de transition $\alpha \rightarrow \beta$ ont été mesurées par dilatométrie en suivant le même protocole que pour le composé CoMoO_4 . Comme pour l'étude précédente, nous avons normalisé les courbes entre 0 et 1 et défini la température de transition comme étant la

température ou le paramètre $\Delta L/L_0$ vaut 0.5. La figure 34 présente la courbe de dilatométrie du composé $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{MoO}_4$ et la figure 35 montre l'évolution de la température $T_{1/2\uparrow}$ en fonction du taux de magnésium.

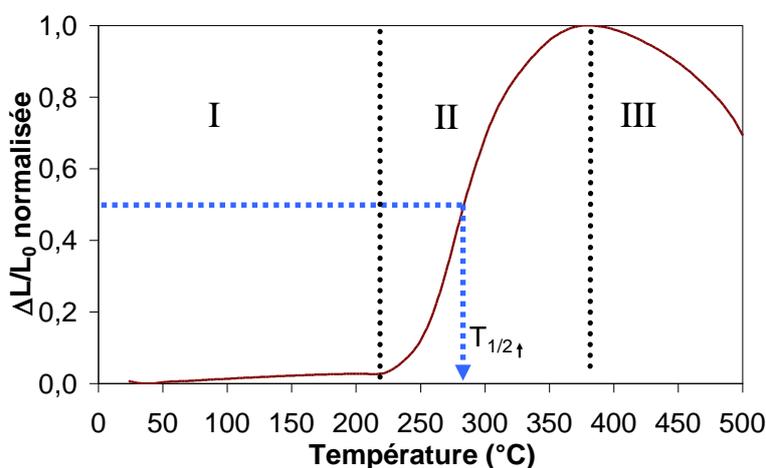


Figure 97 : Courbe de dilatométrie et extraction de la température $T_{1/2\uparrow}$ pour une pastille de composé $\alpha\text{-Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{MoO}_4$

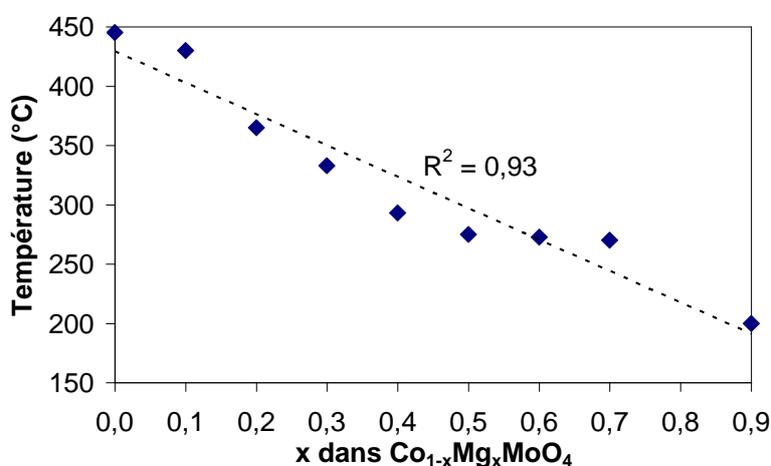


Figure 98 : Variation de la température $T_{1/2\uparrow}$ en fonction du taux de magnésium

La courbe de dilatométrie est constituée de trois domaines. Le premier (noté I) montre une augmentation linéaire du paramètre $\Delta L/L_0$ qui résulte de la dilatation thermique de l'échantillon. La deuxième section (notée II) montre une augmentation rapide et brutale du paramètre $\Delta L/L_0$ qui s'explique par la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$. La dernière phase (notée III) se traduit par une diminution du paramètre $\Delta L/L_0$ qui s'explique par une contraction de la pastille due au frittage des grains. Contrairement à la température $T_{1/2\downarrow}$, la température $T_{1/2\uparrow}$ diminue linéairement avec le taux de magnésium comme le montre la figure 35. Le tableau 31 contient l'ensemble des températures de transition $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ ainsi que la largeur d'hystérèse $\Delta T_{1/2}$ calculée comme la différence entre ces deux précédentes températures. La figure 36 présente schématiquement les hystérèses des composés CoMoO_4 et $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{MoO}_4$.

$x(\text{Mg})$	$T_{1/2\downarrow}(\text{°C})$	$T_{1/2\uparrow}(\text{°C})$	$\Delta T_{1/2}(\text{°C})$
0.0	-40	445	485
0.1	-120	430	550
0.2	-130	365	495
0.4	-130	293	423
0.5	-140	275	415
0.7	-138	270	408
0.9	-141	200	341
1.0	Pas de transition $\beta \rightarrow \alpha$		

Table 51 : $T_{1/2\downarrow}(\text{°C})$ et $T_{1/2\uparrow}(\text{°C})$ et largeur d'hystérèse pour quelques composés de la solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$

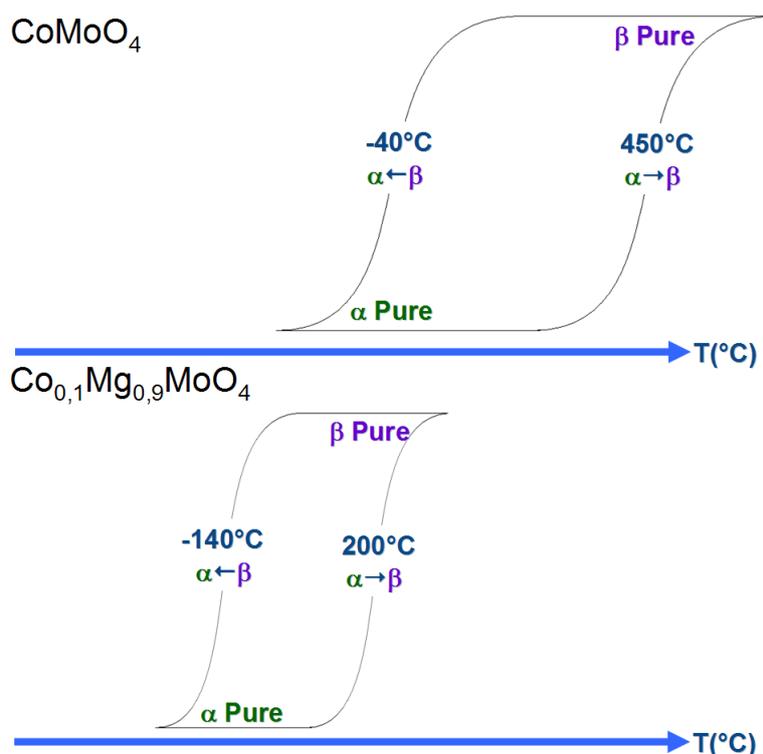


Figure 99 : Hystérèse des composés CoMoO_4 and $\text{Mg}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{MoO}_4$

Le comportement différent des évolutions de $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ en fonction du taux de magnésium : asymptotique ou linéaire selon les cas, est délicat à interpréter. En effet les données thermodynamiques comme l'énergie de Madelung, l'énergie interfaciale α/β , l'énergie de surface des deux formes, les contraintes dues au décalage des paramètres de maille entre les deux phases ont, au moment de la transition de phase, une influence a priori identique sur les passages $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$. Ces observations sont également totalement différentes de celles du composé $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ où les deux températures $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ diminuent linéairement avec le taux de tungstène [39-40].

Les évolutions de la température de transition en fonction du taux de magnésium dans la solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ ne peuvent pas être expliquées en prenant uniquement en

considération la variation de la polarisation des liaisons du réseau cristallin selon la composition. L'évolution asymptotique des températures $\beta \rightarrow \alpha$ est notamment difficile à interpréter. Un mode de propagation particulier spécifique à la transition $\beta \rightarrow \alpha$ doit être proposé.

En première approximation, cette variation inhabituelle de la température de transition en fonction de la composition chimique peut être comparée au cas des transitions cristal \leftrightarrow verre ou ordre \leftrightarrow désordre où les mêmes comportements d'origine cinétique apparaissent. Sur la base de ces considérations, il est possible d'imaginer une variation non linéaire de la température de transition en fonction de la composition chimique.

Dans notre cas, l'absence d'électron d pour l'ion Mg^{2+} comparé à l'ion Co^{2+} ($3d^7$) contribue à une forte modification de la distorsion locale autour de ce cation. En effet les ions Mg^{2+} ont une forte préférence pour les environnements octaédriques réguliers comme dans la phase β plutôt que dans la phase α (cf. partie III.4.2.2). Quand le magnésium est substitué au cobalt, la probabilité d'affecter des atomes de molybdène seconds voisins augmente rapidement, car un atome de magnésium est entouré de six atomes de molybdène. La température de transition $\beta \rightarrow \alpha$ chute drastiquement vers les basses températures dès les faibles taux de magnésium car il devient plus difficile de distordre l'environnement constitué des premiers et seconds voisins du magnésium (accommodation d'un désordre local). Cependant, l'effet inverse conduisant à une augmentation de l'ordre stabilisant pour les ions Mg^{2+} lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ ne semble pas suivre cette loi exponentielle de probabilité de voisinage des ions Mg^{2+} et Mo^{6+} et la température de transition évolue linéairement en fonction de la polarisation du réseau. Ainsi les différences de comportement entre les températures de transition $T_{1/2\downarrow}$ ($\beta \rightarrow \alpha$) et $T_{1/2\uparrow}$ ($\alpha \rightarrow \beta$) peuvent être expliquées sur la base d'un comportement différent entre la propagation d'une distorsion ou d'un désordre au sein du cristal et une mise en ordre.

Le tableau 32 montre l'évolution de la couleur des composés CoMoO_4 et $\text{Co}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{MoO}_4$ ainsi que les contrastes optiques ΔE sans prise en compte de la luminance, en fonction de la température.

xMg	300	ΔE	350	ΔE	400	ΔE	450	ΔE	500	ΔE	550	ΔE	600
0.4		6,3		9,8		9,4		10,8					
0.0						6,5		16,8		18,3		0,2	

Table 52 : Evolution de la couleur et du contraste optique ΔE des composés CoMoO_4 et $\text{Co}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{MoO}_4$ en fonction de la température

Le composé contenant 40% de magnésium en substitution du cobalt débute sa transition entre 300 et 350°C alors que le composé CoMoO_4 ne présente une transition structurale qu'entre

400 et 450°C. On remarque que malgré le taux élevé de magnésium le contraste optique entre 300 et 500°C est de 36 contre 42 pour le composé CoMoO_4 . Le magnésium, n'ayant aucune absorption dans le visible, perturbe peu la couleur des polymorphes α et β .

III.5.1.4 Conclusion

Les molybdates de formule $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ forme une solution solide totale qui ont la particularité de présenter des transitions de phase du premier ordre $\alpha \rightarrow \beta$, irréversibles et accompagnées d'un changement de couleur détectable à l'œil nu. Ces transitions de phase ont lieu à des températures comprises entre 160 et 430°C et le taux de magnésium permet de contrôler cette température de transition. Ces composés sont donc très intéressants en vue d'application comme pigment thermosensible afin, par exemple, de marquer une large gamme de températures par combinaison de plusieurs compositions.

III.5.2 Etude du système $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$

Le système $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$ a été étudié par au moins quatre équipes de chercheurs [32-35], dans le but de stabiliser la phase haute température qui présente les rendements les plus importants dans l'oxydation ménagée des alcools et des alcanes [34]. Get'man et Marchenko [32] ont étudié la solution solide complète et mis en évidence que la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ évolue linéairement avec le taux de cobalt, soit un comportement fortement similaire à la solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$. Néanmoins dans cette nouvelle famille, une diminution du taux de cobalt se traduit par une augmentation de la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$. Cette évolution de la température va dans le sens de l'argumentaire que nous avons développé au début de la partie III.5, à savoir que l'augmentation progressive de la covalence de la liaison cation-oxygène se traduit par une stabilisation du site du molybdène présentant les liaisons les plus ioniques, à savoir la phase α ou le molybdène occupe un site octaédrique.

La littérature indique que la phase β est instable à température ambiante quand le taux de nickel est supérieur à 50% [32]. Or nous cherchons des composés thermochromes irréversibles, il faut donc impérativement que la phase β soit stable à température ambiante. Nous avons choisi d'étudier uniquement le composé limite $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$ qui nous permettra d'évaluer la gamme maximale de températures mesurables. Ce produit n'a pas été synthétisé à l'aide des précurseurs cités dans la partie III.4.1 à savoir Co_3O_4 et NiO . En effet un résidu de NiO était systématiquement détecté par DRX à l'issue des synthèses. Nous avons alors choisi d'utiliser un hydroxyde nanométrique comme précurseur de cobalt et de nickel de formule $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2$. Ce précurseur est synthétisé en suivant le protocole de la partie II.1. Le temps et les températures de recuit restent inchangés par rapport au protocole standard.

III.5.2.1 Etude de la transformation phase $\alpha \rightarrow \beta$ par dilatométrie

La figure 37 présente le diffractogramme du composé $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$ broyé puis recuit pendant 30 secondes à 700°C .

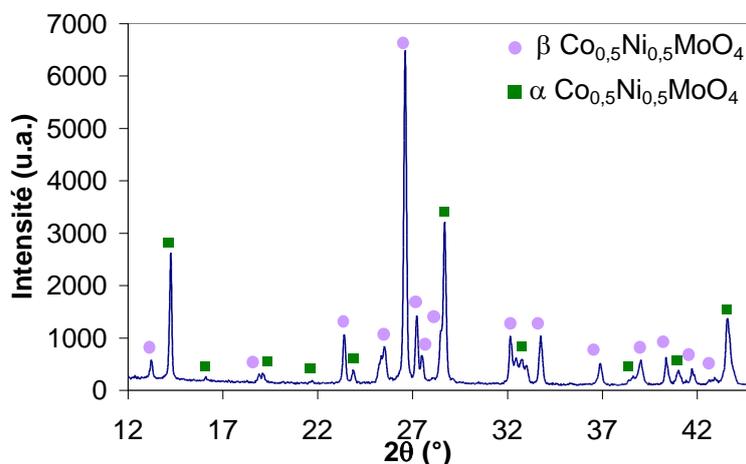


Figure 100 : Diffractogramme du composé $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$ broyé puis recuit pendant 30 secondes à 700°C

La phase majoritaire présente sur ce diffractogramme est la phase β , on note cependant la présence de près de 40% de phase α qui apparaît inmanquablement lors de la préparation des compteurs pour DRX. Cette phase apparaît donc comme particulièrement piézosensible. Ce diffractogramme confirme que la phase β $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$ peut être stabilisée à température ambiante. Comme pour le composé CoMoO_4 , la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ pour le composé $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$ est mesurée par dilatométrie. Les courbes de dilatométrie des composés $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$ et CoMoO_4 sont présentées à la figure 38.

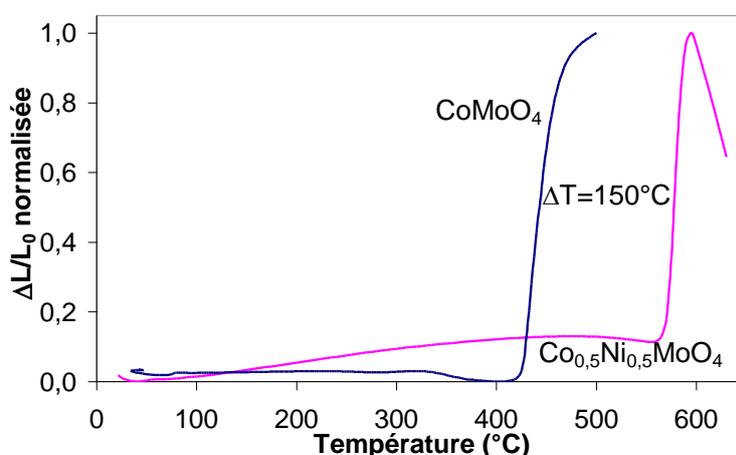


Figure 101 : Courbes de dilatométrie des composés CoMoO_4 et $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$

Cette transition de phase débute à 560°C puis est masquée par le frittage de la pastille aux alentours de 600°C . La température de transition estimée à partir de cette courbe est d'environ

580°C. On remarque que l'étalement de la transition semble plus faible que pour le composé CoMoO_4 .

Pour le composé CoMoO_4 la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ mesurée précédemment au laboratoire par dilatométrie est d'environ 445°C, la littérature indique pour NiMoO_4 une température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ voisine de 700°C. La température théorique attendue, en considérant une simple loi de mélange, est de l'ordre de 573°C. Cette température théorique est très proche de la température de transition mesurée, confirmant une évolution des températures de transition linéaire avec le taux de nickel.

III.5.2.2 Etude de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par réflexion diffuse en température

La température de transition $\beta \rightarrow \alpha$ a été extraite à l'aide de la réflexion diffuse à basse température. Les courbes de l'évolution de la réflectivité à 500 et 680nm en fonction de la température sont présentées à la figure 39.

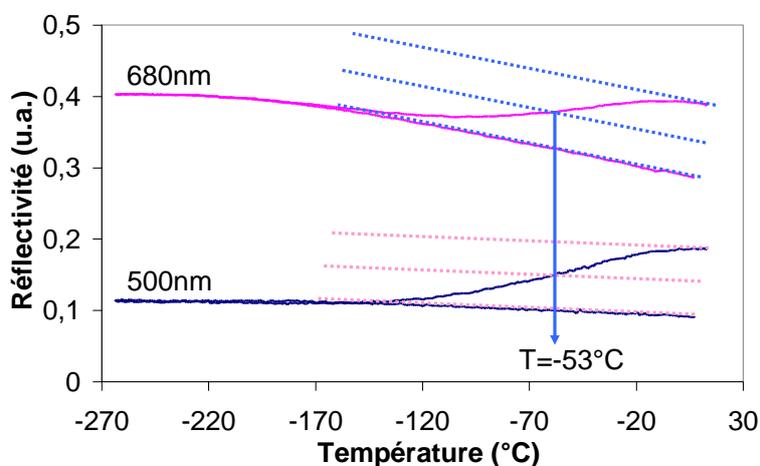


Figure 102 : Réflectivité à 500 et 680 nm de $\beta \text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MoO}_4$ en fonction de la température

On remarque que la transition débute dès 10°C et se termine vers -120°C avec une température $T_{1/2}$ d'environ -53°C. Paradoxalement, la température de transition est plus basse que pour CoMoO_4 . Ce phénomène peut provenir de différences de tailles de grains entre les poudres des composés dopés nickel et non dopés. En effet, nous avons montré précédemment, que la taille des grains impactait de manière non négligeables sur les températures de transition $\beta \rightarrow \alpha$.

Cependant, le comportement du composé est similaire à celui de CoMoO_4 , le principal point commun étant que l'étalement de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est largement plus important que la transition $\alpha \rightarrow \beta$.

III.5.2.3 Paramètres colorimétriques des deux phases

Le tableau 33 présente les paramètres colorimétriques des composé α et β $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$, deux vignettes permettant de visualiser la couleur à partir des relevés colorimétriques des composés et le contraste optique avec et sans prise en compte de la luminance (ΔE_{1976} et ΔE) entre les deux formes allotropiques.

Produits	L	a	b	Couleur	ΔE_{1976}	ΔE
$\alpha \text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$	41,8	-5,2	11,7		16,5	10,7
$\beta \text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$	54,4	1,2	3,1			

Tableau 53 : Paramètres colorimétriques, aperçus des couleurs et contraste optique

La substitution du nickel au cobalt se traduit par une diminution d'un facteur 4 du contraste optique entre phase α et β du composé $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$ par rapport à CoMoO_4 . Les contrastes optiques sont cependant toujours conformes au cahier des charges imposé. La diminution du contraste optique est due à la teinte grisâtre de la phase β au lieu de la couleur violette habituelle. Cette teinte grise est le résultat de la somme des contributions colorimétriques du cobalt et du nickel.

III.5.2.4 Conclusion

Les composés de la solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$, permettent de marquer des températures supérieures à celles de CoMoO_4 . Avec cette nouvelle famille de composés, les températures comprises entre 450 et 600°C sont désormais accessibles mais cela au dépend du contraste optique diminué d'un facteur 4 pour $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$. Ainsi en combinant les propriétés des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ et $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$, la gamme totale de températures qui peuvent être couvertes par les molybdates est comprise entre 160 et 600°C.

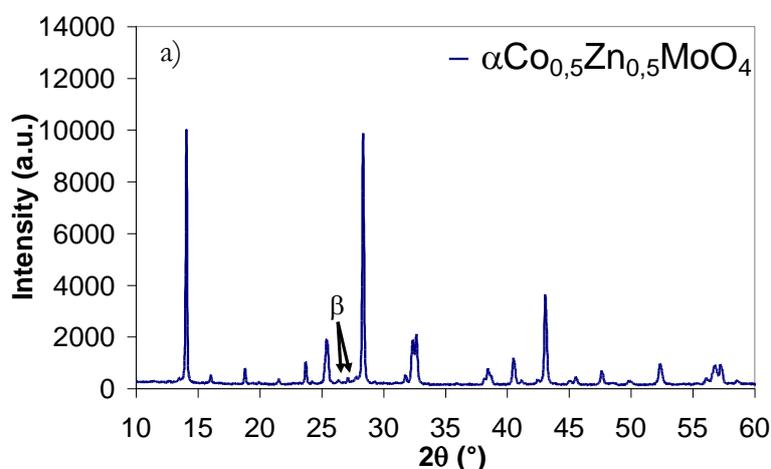
III.5.3 Etude du système $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$

L'étude des effets du magnésium sur les températures de transitions relatives aux transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ nous a permis de mettre au point une famille de composés de formule $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ afin de faire évaluer les températures de transition de 200 à 450°C. Dans le but de créer d'autres pigments thermosensibles dont la température de transition est modulée par la composition chimique, nous avons étudié les composés de formule générale $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$. En effet les liaisons zinc-oxygène sont plus ioniques que les liaisons cobalt oxygène, ainsi sur la base des résultats obtenus avec le magnésium une modulation de la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est attendue en substituant le zinc au cobalt.

III.5.3.1 Le diagramme de phase $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$

Comme pour le chef de famille CoMoO_4 , les composés de formule $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ ont été élaborés par voie solide mais cette fois à 800°C au lieu des 700°C habituels. Pour cette étude, nous avons synthétisé tous les membres de la famille en passant de CoMoO_4 à ZnMoO_4 en incrémentant x de 0.1 en 0.1.

Pour des taux de zinc inférieurs ou égaux à 50%, la phase obtenue après synthèse est isomorphe de CoMoO_4 (groupe d'espace C2/m). Ces composés peuvent présenter également deux polymorphes α et β respectivement vert et violet. Pour des taux supérieur ou égaux à 80% en zinc, une phase triclinique isomorphe du composé ZnMoO_4 et présentant une très vive couleur bleue est obtenue. Les diffractogrammes des composés $\alpha\text{-Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{MoO}_4$ et $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{MoO}_4$ sont présentés aux figures 40a et 40b.



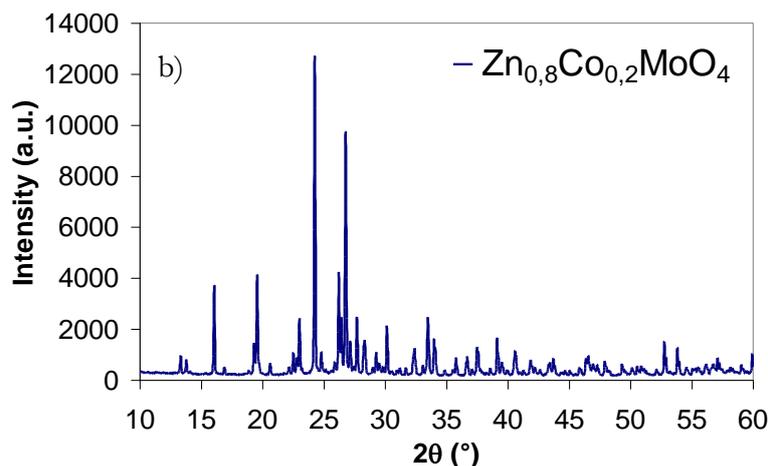


Figure 103 : Diffractogrammes des composés purs α - $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{MoO}_4$ (a) et $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{MoO}_4$ (b)

Une lacune de miscibilité est observée pour des taux compris entre 50 et 80% de zinc, soit pour les compositions globales $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{MoO}_4$ et $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{MoO}_4$, avec la coexistence des phases monocliniques (α et β) et triclinique. La largeur effective de la lacune de miscibilité a été calculée en remontant aux compositions en phase monoclinique et triclinique, par le biais de dosages semi-quantitatifs obtenus par affinement par la méthode Rietveld. Les conditions expérimentales et les affinements ont été réalisés conformément aux spécifications présentées dans la partie III.4.2.1. Un broyage assidu des mélanges a été effectué afin de n'obtenir que la forme α pour le type structural CoMoO_4 . Les positions atomiques pour la phase monoclinique sont celles de la phase αCoMoO_4 de la partie III.4.2.1. Les positions atomiques de la phase triclinique sont tirées des travaux de Reichelt et al (56). Pour les affinements, nous avons substitué 50% de cobalt au zinc dans la phase monoclinique et 20% de cobalt au zinc dans la phase triclinique correspondant aux deux compositions limites. Les compositions obtenues sont présentées dans le tableau 34.

Composition globale	C2/m (α)	P-1
$\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{MoO}_4$	52%	48%
$\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{MoO}_4$	3%	97%

Table 54 : Composition calculée à partir des dosages semi quantitatif par la méthode Rietveld

A partir de ces compositions et de la loi des segments inverses nous pouvons calculer les paramètres x_1 et x_2 qui sont les limites réelles en taux de zinc de la lacune de miscibilité. La formulation de la loi des segments inverses pour les compositions globales $x=0.6$ et 0.7 est présentée ci-dessous :

$$\begin{cases} \frac{0.7 - x_1}{x_2 - x_1} = \%T_{x=0.7} \\ \frac{0.6 - x_1}{x_2 - x_1} = \%T_{x=0.6} \end{cases}$$

Avec $\%T_{x=0.6}$ et $\%T_{x=0.7}$ étant les taux de phase triclinique calculés par dosage semi-quantitatif pour $x=0.6$ et $x=0.7$. Ces deux relations permettent de calculer x_1 et x_2 comme suit :

$$\begin{cases} x_1 = \frac{0.6 * \%T_{x=0.7} - 0.7 * \%T_{x=0.6}}{\%T_{x=0.7} - \%T_{x=0.6}} \\ x_2 = \frac{0.6 * (\%T_{x=0.7} - 1) - 0.7 * (\%T_{x=0.6} - 1)}{\%T_{x=0.7} (\%T_{x=0.6} - 1) - \%T_{x=0.6} (\%T_{x=0.7} - 1)} \end{cases}$$

Les résultats du tableau 34 permettent de calculer les valeurs $x_1=0.48$ et $x_2=0.71$. Un diagramme de phase « simplifié » des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ joignant les valeurs limites de lacune de miscibilité est présenté à la figure 41.

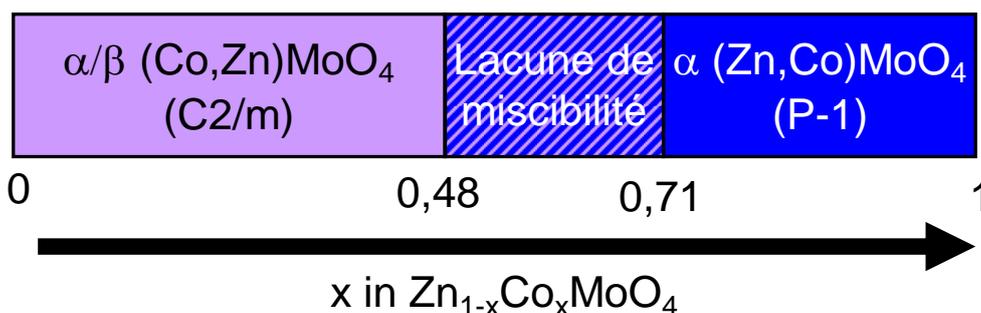


Figure 104 : Diagramme de phase à 800°C du système $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$

III.5.3.2 Etude des composés de symétrie monoclinique

III.5.3.2.1 Etude structurale

Par le biais d'affinement de profil suivant la méthode Le Bail, nous avons déterminé les paramètres de maille des 6 composés monocliniques se trouvant avant la limite de solubilité. L'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'angle est modélisée par une fonction de Cagliotti. Les paramètres de maille sont présentés dans le tableau 35 et la figure 42 présente l'évolution du paramètre c en fonction du taux de zinc.

$x(\text{Zn})$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0,0	9,7111(8)	8,8609(8)	7,6658(6)	114,068(5)	602,28(6)
0,1	9,7269(7)	8,8758(6)	7,6658(5)	113,981(5)	604,69(7)
0,2	9,723(2)	8,873(2)	7,652(2)	114,00(2)	603,1(2)
0,3	9,728(1)	8,877(1)	7,645(1)	113,95(1)	603,3(1)
0,4	9,738(3)	8,886(2)	7,643(2)	113,96(3)	604,4(3)
0,5	9,736(1)	8,892(1)	7,629(8)	113,83(7)	604,1(1)

Table 55 : Paramètres de maille des composés de type $\alpha\text{-Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$

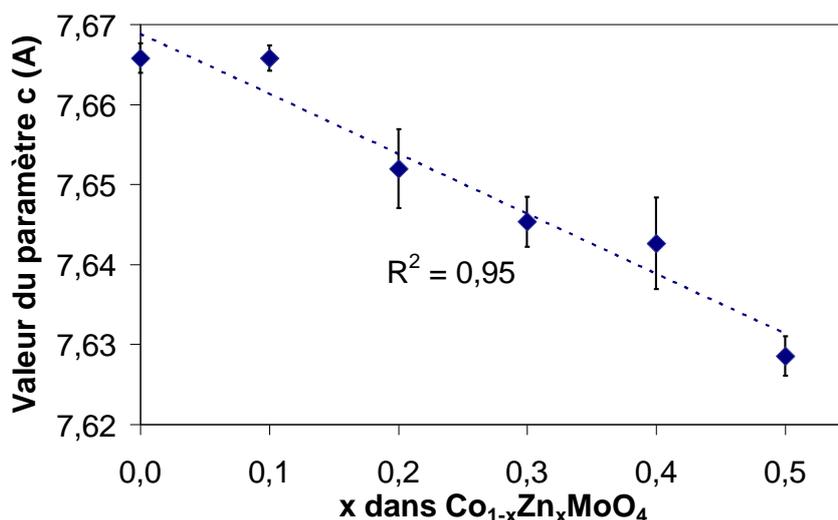


Figure 105 : Evolution du paramètre c en fonction du taux de zinc

L'augmentation du taux de zinc se traduit par un accroissement des paramètres a et b ainsi qu'une contraction du paramètre c et de l'angle β . Comme l'évolution présentée pour le paramètre c, les variations des paramètres a et b sont linéaires avec le taux de zinc. Cela confirme le domaine de solution solide jusqu'à $x=0.5$. Ces fortes évolutions des paramètres de maille sont inattendues dans la mesure où le zinc et le cobalt ont des rayons ioniques identiques ; on peut d'ailleurs noter que le volume des mailles est invariant. Cette évolution de la distorsion des mailles marque a priori une distorsion des sites du zinc différente de celle des atomes de cobalt.

III.5.3.2.2 Etude des transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$

Comme pour le composé CoMoO_4 et les composés $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$, nous avons effectué des expériences de dilatométrie et de réflexion diffuse à basse température pour étudier respectivement les transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$. Les courbes de dilatométrie des composés $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{MoO}_4$ et CoMoO_4 sont présentées à la figure 43.

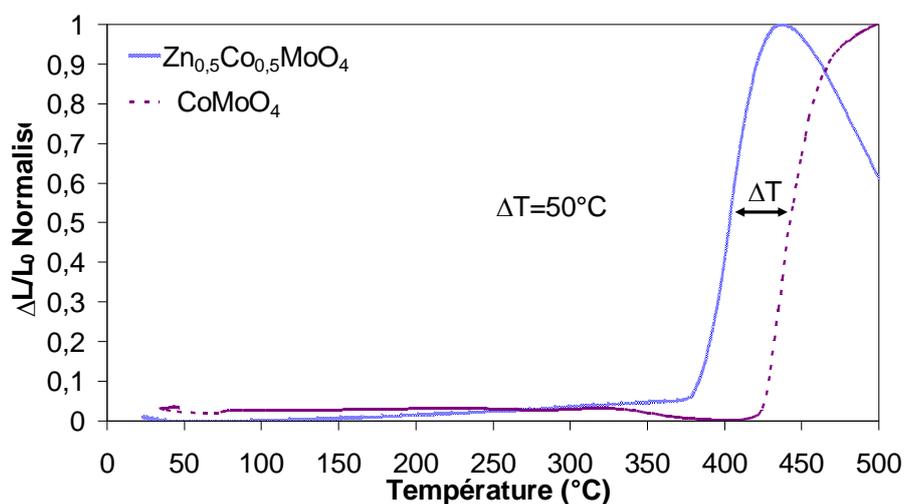


Figure 106 : Courbes de dilatométrie des composés $\alpha\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{MoO}_4$ and αCoMoO_4

Comme attendu une diminution faible de l'ordre de 50°C de la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est observée, liée au caractère plus covalent des ions Zn^{2+} par rapport aux ions Mg^{2+} . En effet, à taux équivalent le magnésium provoque un abaissement de température de presque 200°C. Etant donné que le taux maximal de zinc pouvant être substitué au cobalt dans le système monoclinique est de 50%, la substitution au zinc ne sera pas retenue en tant que pigment thermosensible.

III.5.3.3 Etude des composés de symétrie triclinique

III.5.3.3.1 Etude structurale

Par le biais d'affinements de profil suivant la méthode Le Bail, nous avons déterminé les paramètres de maille des composés de symétrie triclinique $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{MoO}_4$, $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{MoO}_4$, $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{MoO}_4$ et ZnMoO_4 . Les paramètres de maille sont présentés dans le tableau 36.

x(Zn)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V(Å ³)
0,7*	8,3645(9)	9,6763(7)	6,9652(5)	106,791(6)	101,722(7)	96,560(5)	519,38(7)
0,8	8,3625(6)	9,6798(6)	6,9638(4)	106,823(4)	101,727(5)	96,621(3)	519,14(8)
0,9	8,3672(6)	9,6877(5)	6,9653(4)	106,842(4)	101,724(4)	96,684(4)	519,78(5)
1.0	8,3693(7)	9,6929(7)	6,9647(5)	106,856(4)	101,737(4)	96,750(4)	519,93(6)

Table 56 : Paramètres de maille des composés tricliniques

* La poudre étudiée contient 3% de phase αCoMoO_4

Le seul paramètre de maille présentant une évolution significative est le paramètre b qui augmente avec le taux de zinc. Les autres paramètres de maille restent globalement constants dans la mesure où le zinc et le cobalt ont même rayon ionique.

Nous avons cherché à déterminer la distribution du cobalt dans la structure parmi les trois sites qui lui sont accessibles : une bipyramide trigonale et deux sites octaédriques (notés ci-après 1, 2 et 3). Pour cela nous effectués des affinements des positions atomiques par la méthode Rietveld sur les composés $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{MoO}_4$ et $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{MoO}_4$.

A priori une différenciation du cobalt et du zinc par diffraction des rayons X sur poudre est délicate car les facteurs de forme atomique du zinc et du cobalt sont très proches [57-58] comme nous l'avons vu dans le paragraphe associé à l'affinement des hopéites dopées au cobalt.

Nous avons donc élaboré une méthodologie nous permettant de statuer sur la possibilité d'étudier la distribution du cobalt dans la structure. Pour cela, nous avons effectués les affinements structuraux en deux temps. Dans un premier temps les affinements sont menés sans prise en compte du cobalt. Dans un deuxième temps du cobalt est substitué au zinc en laissant un degré de liberté total sur le taux de cobalt dans chaque site A^{2+} de la structure. Pour statuer sur la

position du cobalt, nous comparerons les facteurs d'agitation thermique moyens par site cristallographique et type d'ions (A^{2+} , Mo^{6+} , O^{2-}) calculés avec ou sans taux d'occupation partiel du cobalt et surtout le taux de cobalt affiné au taux de cobalt réel.

Le tableau 37 présente les coefficients d'agitation thermique suivant le type d'affinement sur les deux compositions étudiées.

Biso (\AA^2)	$Zn_{0.8}Co_{0.2}MoO_4$		$Zn_{0.7}Co_{0.3}MoO_4$	
	Zn^{2+}	$Zn^{2+}\&Co^{2+}$	Zn^{2+}	$Zn^{2+}\&Co^{2+}$
Mo^{6+}	0.15(3)	0.30(3)	-0.11(3)	0.02(3)
$(Zn/Co)^{2+}$	1.10(4)	0.66(7)	0.64(4)	0.21(6)
O^{2-}	0.90(9)	1.09(9)	0.13(8)	0.49(8)

Tableau 57 : Coefficients d'agitation thermique suivant le type d'affinement

On remarque que les coefficients de déplacements isotropes obtenus dans l'affinement sans cobalt sont aberrants pour les deux essais menés. En effet, les coefficients des cations divalents sont systématiquement plus importants que ceux de l'oxygène. En revanche ces coefficients deviennent acceptables quand le cobalt est pris en compte dans les affinements. Dans ce cas de figure, les coefficients d'agitation thermique de l'oxygène sont supérieurs à ceux des cations divalents, eux-mêmes supérieurs à ceux du molybdène dont la valeur est toutefois proche de 0 pour la composition $Zn_{0.7}Co_{0.3}MoO_4$ qui n'est pas pure. Le tableau 38 présente le taux de cobalt affiné par site et le taux de cobalt global dans la structure.

Site	$Zn_{0.8}Co_{0.2}MoO_4$		$Zn_{0.7}Co_{0.3}MoO_4$	
	Zn^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}
1 $M^{2+}O_5$	0.87(3)	0.13(3)	0.93(3)	0.07(3)
2 $M^{2+}O_6$	0.81(3)	0.19(3)	0.65(3)	0.35(3)
3 $M^{2+}O_6$	0.64(3)	0.36(3)	0.57(3)	0.43(3)
Zn	0.77(3)		0.72(3)	
$Zn + Co$				

Table 58 : Taux de cobalt affiné par site

L'affinement du taux de cobalt dans les deux compositions étudiées montre que ce dernier occupe tous les sites de la structure avec une occupation plus importante du site 3 suivit du 2 et enfin du 1. Cependant 20% du cobalt ($0.04 Co^{2+}$) du composé $Zn_{0.8}Co_{0.2}MoO_4$ occupe le site 1 alors que cette proportion n'est que de 8% ($0.024 Co^{2+}$) pour le composé $Zn_{0.7}Co_{0.3}MoO_4$. Cette comparaison pointe certainement une difficulté à différencier le cobalt du zinc et une assez grande incertitude dans les distributions proposées. Mais, chose remarquable, le taux global de cobalt est très proche du taux de cobalt cible pour les deux compositions, ce qui constitue un résultat significatif. Ainsi l'ensemble des résultats obtenus montrent que le cobalt occupe tous les sites A^{2+} mais avec une préférence pour les deux sites octaédriques.

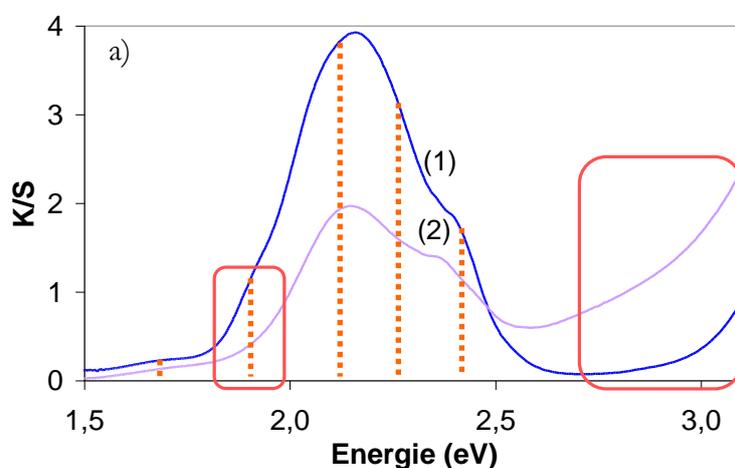
III.5.3.3.2 Propriétés optiques

Les composés de symétrie triclinique ayant du cobalt en substitution du zinc présentent une très intense couleur bleue. Une photographie de la poudre du composé $Zn_{0.8}Co_{0.2}MoO_4$ est présentée à la figure 44.



Figure 107 : Photographie de la poudre du composé $Zn_{0.8}Co_{0.2}MoO_4$

Il n'est pas surprenant d'obtenir une couleur bleue avec du cobalt. En effet, le composé $CoAl_2O_4$ est un pigment bleu particulièrement répandu qui doit sa couleur à des absorptions entre niveaux d du cobalt présent en site tétraédrique [57-58]. L'origine de la couleur bleue se trouve ici très probablement liée à la distribution du cobalt à la fois dans les sites de coordinance 5 et 6 comme nous venons de le montrer par diffraction des rayons X. Des expériences de réflexion diffuse sur une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 2500nm (IR-Visible-UV) ont été entreprises. Les transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse du composé $Zn_{0.8}Co_{0.2}MoO_4$ superposées au spectre transformé de $\beta CoMoO_4$, par comparaison, sont présentés sur la figure 45.



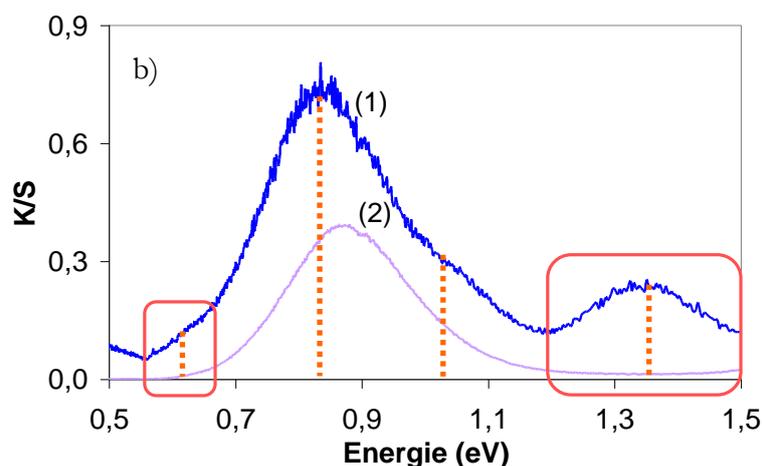


Figure 108 : Spectre de réflexion diffuse des composés γ - $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{MoO}_4$ (1) et β - CoMoO_4 (2) dans le domaine visible (a) et l'infrarouge (b)

Dans la partie visible du spectre (entre 1.6 et 3.1 eV) pour le composé $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{MoO}_4$, on note la présence d'absorption à 1.68, 1.90, 2.12, 2.26 et 2.42 eV. Par comparaison avec le produit CoMoO_4 , le composé $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{MoO}_4$ présente une absorption supplémentaire dans le rouge à 1.90 eV. On remarque également la présence d'une bande de transfert de charge oxygène molybdène à plus haute énergie dans le composé $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{MoO}_4$ que dans le composé β - CoMoO_4 . Ce déplacement à plus haute énergie peut s'expliquer en termes de liaisons antagonistes : le zinc présente des liaisons plus ioniques que le cobalt qui vont augmenter la covalence des liaisons molybdène oxygène. Cela se traduit par un transfert de charge à plus haute énergie qui implique une absorption plus faible dans le bleu et le violet. Ainsi, en première approximation et par comparaison avec la couleur violette de la phase β - CoMoO_4 , la bande de transfert de charge à plus haute énergie et l'absorption plus importante du rouge grâce à une absorption supplémentaire, explique cette couleur bleue intense.

Dans l'infrarouge (entre 0.5 et 1.55 eV, figure 45b) on note la présence de transitions à 0.62, 0.83, 1.03, et 1.36 eV. Sur la base des résultats obtenus sur le composé CoMoO_4 et en comparant les deux spectres des figures 45a et 45b, il est possible d'indexer les transitions observées et de calculer le champ cristallin Δ_0 ainsi que le paramètre de Racah B. Les composantes à 0.83 et 1.03 eV sont dues à des transitions entre niveaux d du cobalt en site octaédrique. L'absorption à 0.83 eV est due à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ et celle à 1.03 eV est due à la transition interdite de spin ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E(G)$. Les absorptions situées à 1.68 et 2.12 eV sont respectivement dues aux transitions ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Par analogie avec l'étude du composé CoMoO_4 nous pouvons attribuer les transitions autour de 2.26 eV à des transitions interdites entre états quadruplets et doublets. Le tableau 39 présente les énergies de transitions permises de spin, les valeurs de Δ_0 et B et le rapport Δ_0/B .

Polyèdre	Transitions	Energie	Paramètres	Energie
CoO ₆ Symétrie O _h	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	0,83 eV	Δ_0	0,85 eV
	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(P)$	1,68 eV	B	0,087 eV
	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	2,12 eV	Δ_0/B	9.8

Tableau 59 : Energie des transitions optiques, paramètre de Racah et valeur du champ cristallin pour le cobalt présent en site octaédrique dans le composé Zn_{0,8}Co_{0,2}MoO₄

Les paramètres Δ_0 et B sont très proches de ceux calculés pour la phase β -CoMoO₄ bien que l'ionité du réseau soit légèrement plus importante. Les absorptions supplémentaires dans le rouge à 1.9eV et dans l'infrarouge à 0.62 et 1.35eV ne sont pas explicables par des absorptions dues à des transitions électroniques entre niveau d du cobalt présent en site octaédrique. Les travaux de Rojo et al. portant sur les produits Co₂(AsO₄)OH et Mg_{2-x}Co_x(AsO₄)OH nous ont permis d'indexer ces transitions supplémentaires comme étant consécutives à des absorptions entre niveau d du cobalt présent dans un site dont la symétrie est proche d'une bipyramide à base triangulaire de symétrie D_{3h} correspondant ici à la fraction de site pentacoordinée [59-60]. Les énergies et les indexations des transitions issues des travaux de Rojo et al. et de notre étude sont présentées dans le tableau 40.

Polyèdre	Transitions	Co ₂ (AsO ₄)OH	(Mg,Co) ₂ (AsO ₄)OH	Zn _{0,8} Co _{0,2} MoO ₄
CoO ₅ Symétrie D _{3h}	${}^4A'_2 \rightarrow {}^4A''_1, {}^4A''_2$	0,62 eV	0,62 eV	0.62 eV
	${}^4A'_2 \rightarrow {}^4E''$	0,78 eV	0,80 eV	0.83 eV
	${}^4A'_2 \rightarrow {}^4E'$	1,35 eV	1,35 eV	1.36 eV
	${}^4A'_2 \rightarrow {}^4A'_2(P)$	1,99 eV	2,00 eV	1.90 eV
	${}^4A'_2 \rightarrow {}^4E''_2(P)$	2,46 eV	2,48 eV	2.42 eV

Tableau 60 : Comparaison des énergies des transitions d-d du cobalt en symétrie D_{3h} dans les composés Co₂(AsO₄)OH, (Co,Mg)₂(AsO₄)OH et Zn_{0,8}Co_{0,2}MoO₄

Ainsi, la présence de cobalt dans ce site plutôt inhabituel est en partie responsable de la couleur bleue du composé Zn_{0,8}Co_{0,2}MoO₄. Il apparaît que la transition observée à 2.42eV peut être également attribuée à la présence de cobalt dans une bipyramide trigonale. La figure 46 présente les déconvolutions des spectres dans le domaine infrarouge et le domaine visible pour le composé Zn_{0,8}Co_{0,2}MoO₄ et entre crochet la coordinence du cobalt responsable de la transition observée est reportée.

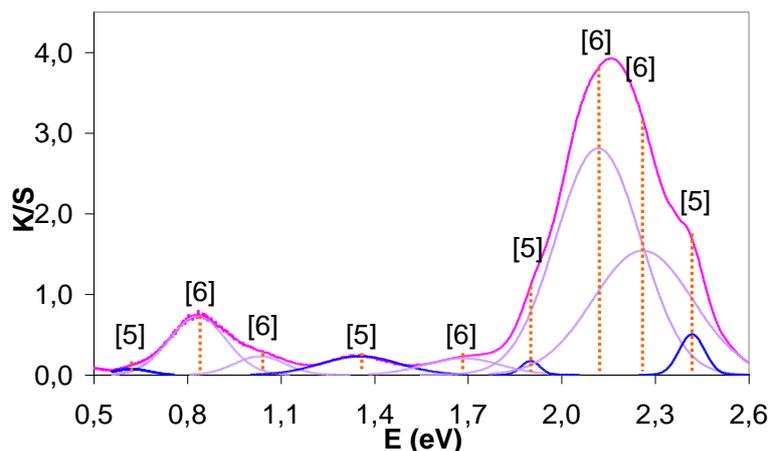


Figure 109 : Déconvolution du spectre de réflexion diffuse du composé $\gamma\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{MoO}_4$ pour les domaines de l'infrarouge et du visible

Une étude fine des spectres de réflexion diffuse corrobore les données issues de la diffraction des rayons X à savoir la présence effective d'une partie du cobalt en coordination 5. La figure 47 présente les spectres de réflexion diffuse des composés $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{MoO}_4$ (contenant 3% de phase α monoclinique) $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{MoO}_4$, $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{MoO}_4$ et ZnMoO_4 sur une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 800nm.

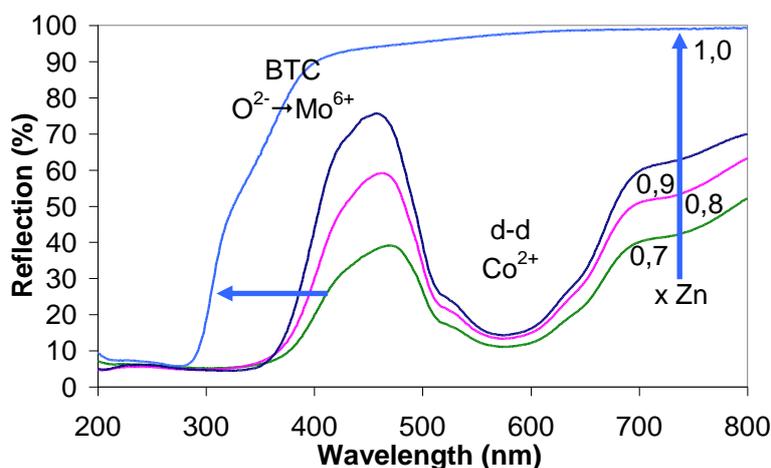


Figure 110 : Spectre de réflexion diffuse des composés $\gamma\text{-Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ avec $0,7 \leq x \leq 1,0$

Ces spectres sont constitués de la convolution des absorptions dues au cobalt dans le domaine visible et d'une bande de transfert de charge oxygène molybdène à la frontière UV-visible. La position de la bande de transfert de charge dépend de la composition. La diminution du taux de cobalt se traduit par un décalage de la bande de transfert de charge vers les hautes énergies, ce phénomène ayant pour origine les mêmes causes que dans la solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ précédemment discutée.

Le tableau 41 présente les paramètres L a et b des pigments bleus $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ avec $x=0,1, 0,2$ et $0,3$.

Pigments	L	a	b
Zn _{0.7} Co _{0.3} MoO ₄	50.4	5.33	-32.4
Zn _{0.8} Co _{0.2} MoO ₄	52.2	12.7	-45.7
Zn _{0.9} Co _{0.1} MoO ₄	58.1	13.9	-50.4

Tableau 61 : Paramètres L a et b des pigments bleus Zn_{1-x}Co_xMoO₄ avec x=0.1, 0.2 et 0.3

Les valeurs du paramètre b très élevées couplées à de faibles composantes sur l'axe rouge-vert (a faible), traduisent la « qualité » des pigments élaborés en vue d'une application comme pigment bleu.

III.5.3.3.3 Comportement magnétique des ions Co²⁺ dans Zn_{1-x}Co_xMoO₄ (x=0,1 et x=0,2) et étude RPE (T=5K ; x=0.005 et x=0,02)

Les variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température (champ magnétique appliqué de 2000Oe) pour les deux composés Zn_{0.8}Co_{0.2}MoO₄ et Zn_{0.9}Co_{0.1}MoO₄ sont représentées respectivement aux figures 48a et 48b. Les évolutions du moment magnétique effectif avec la température $\mu_{\text{eff}} = (3k\chi T / N\beta^2)^{1/2}$ pour les deux composés précédents sont représentées respectivement aux figures 49a et 49b.

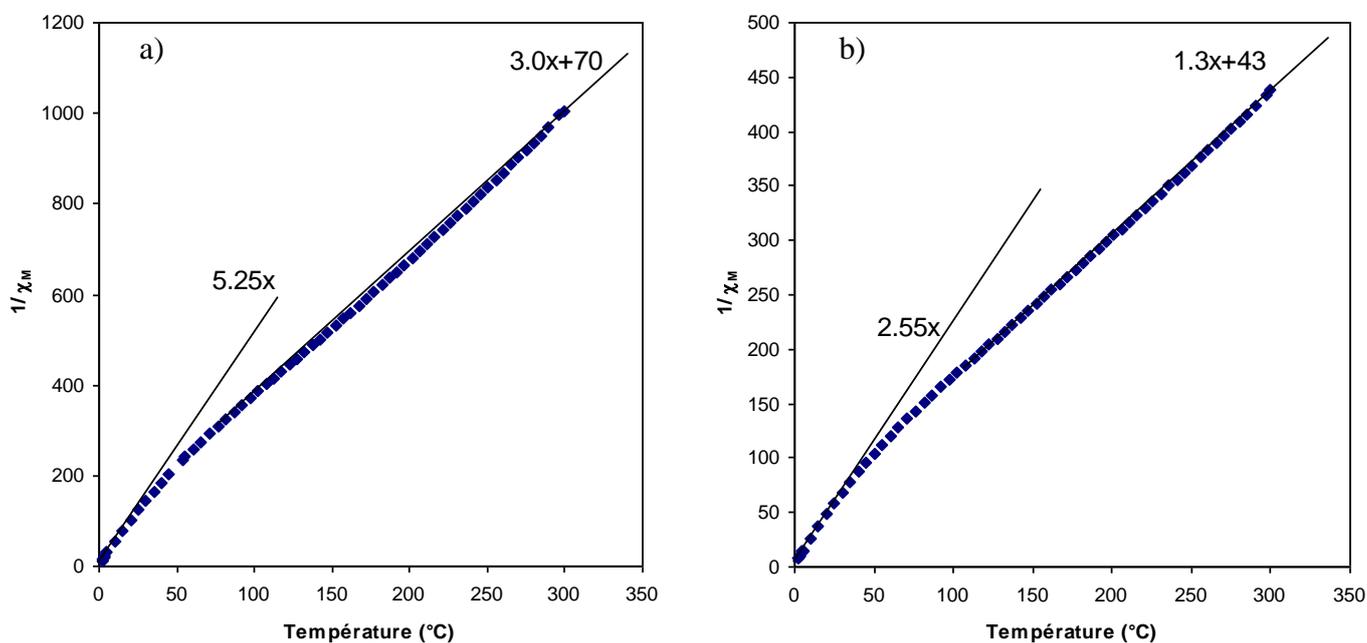


Figure 111 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité avec la température des composés Zn_{0,9}Co_{0,1}MoO₄ (a) et Zn_{0,8}Co_{0,2}MoO₄ (b) (champ appliqué : 2000Oe)

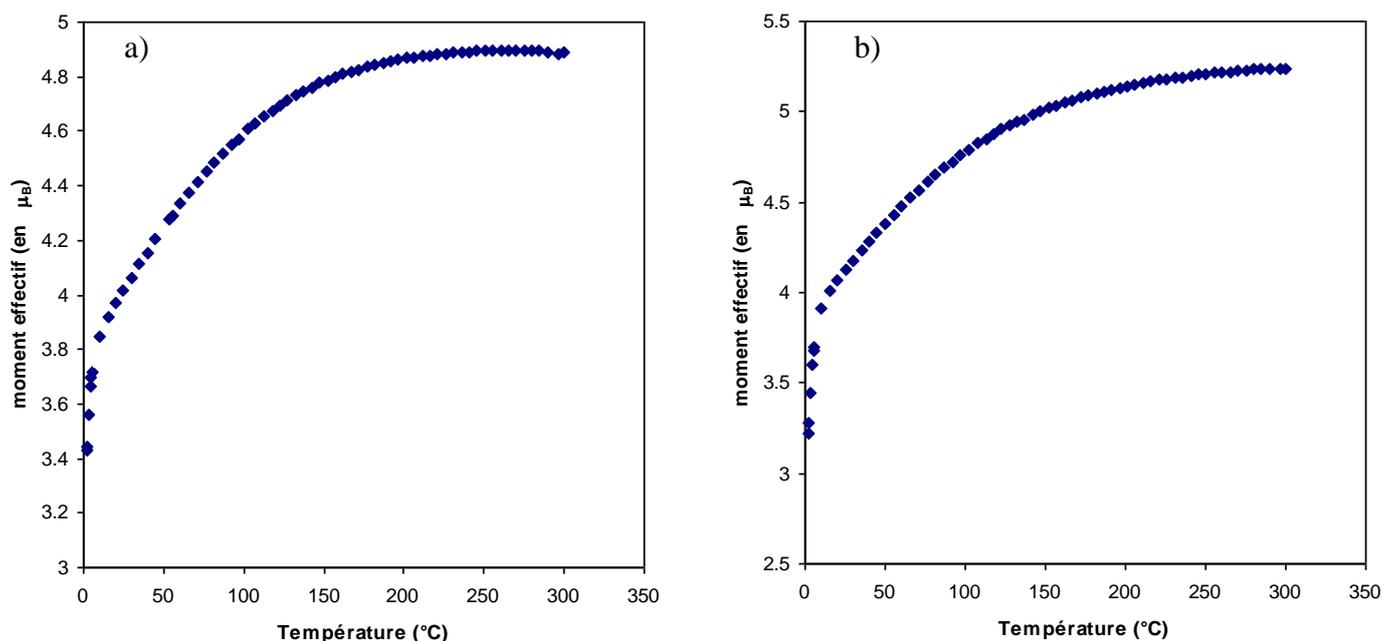


Figure 112 : Variation du moment effectif en fonction de la température des composés $Zn_{0.9}Co_{0.1}MoO_4$ (a) et $Zn_{0.8}Co_{0.2}MoO_4$ (b). (champ appliqué : 2000Oe)

Le cation Co^{2+} de configuration $3d^7$ en champ octaédrique faible ($t_2^3e^2$, $S= 3/2$) est associé au terme fondamental 4T_1 . Pour les ions dont le terme fondamental est un triplet orbital (T_1 ou T_2) comme l'ion Co^{2+} , le comportement magnétique s'éloigne d'une loi de Curie-Weiss. En effet, compte tenu du couplage spin-orbite, 3 états $J=5/2$ (sextuplet), $J=3/2$ (quadruplet) et $J=1/2$ (doublet) doivent être pris en compte avec un état fondamental et des états excités où la constante de couplage spin-orbite λ est négative (niveaux d plus qu'à moitié remplis). A chaque niveau ou état d'énergie est associé un moment magnétique prenant en compte des interactions du premier et du second ordre (coefficients Zeeman) avec un champ magnétique externe. Ainsi la susceptibilité ne suit plus la loi de Curie-Weiss mais la loi de Van-Vleck car le moment magnétique effectif évolue avec la température dans la mesure où l'occupation (distribution de Boltzmann) des différents niveaux du fondamental aux états excités change avec la température.

Néanmoins à haute température entre 100K et 300K, l'inverse de la susceptibilité évolue linéairement avec la température et il est alors possible d'extraire un moment magnétique effectif pour chaque composé. L'exploitation des figures 48a et 48b permettent de calculer des moments effectifs de 5,44 μ_B ($x=0,2$) et 5,25 μ_B ($x=0,1$) proche de 5,2 μ_B . Ces valeurs de correspondant à une contribution orbitalaire $L=3$ et un spin $S=3/2$ et sont calculées par application de la relation $\mu_{eff} = \mu_B \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$. De même à basse température en dessous de 50 K, l'évolution linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température nous conduit à extraire un moment magnétique effectif de 3,96 μ_B et 3,90 μ_B proche de la valeur de 3,87 μ_B correspondant

alors à une contribution orbitale nulle $L=0$ et un état de spin $S=3/2$ ou bien un même état orbitalaire $L=3$ mais avec un spin $S=1/2$ plus faible. Cette évolution de la contribution orbitale avec la température traduit bien le peuplement des différents états : $J=1/2$, $J=3/2$ et $J=5/2$ et le fait que le moment magnétique effectif varie avec la température. Toutefois à très basse température, les figures 49a et 49b mettent en évidence une forte chute du moment magnétique effectif qui pourrait rendre compte d'une transition de spin : les ions Co^{2+} évoluant de l'état $S=3/2$ vers l'état $S=1/2$ lorsque la température devient inférieure à 10K.

Afin de mieux appréhender ce comportement magnétique notamment à très basse température et d'identifier les sites des ions Co^{2+} dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ ($x=0,005$ et $x=0,02$) une analyse RPE ($T=5\text{K}$) a été entreprise. Les signaux RPE en fonction de la température du composé $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{MoO}_4$ sont présentés à la figure 50. Les signaux RPE à 5K du composé $\text{Zn}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{MoO}_4$ et les simulations pour chaque site (b, c) ainsi que la simulation globale (d) sont présentés à la figure 51.

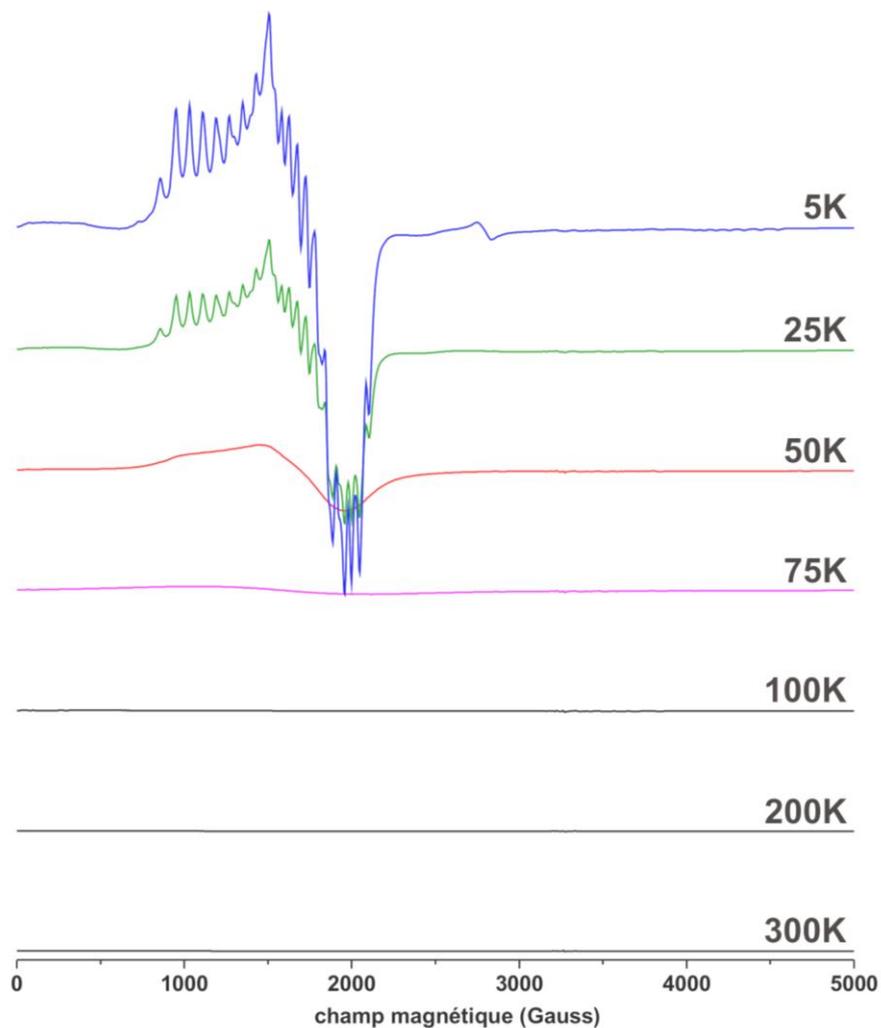


Figure 113 : Spectres RPE ($\nu=9,45$ GHz, $P=10$ mW, Amplitude de la modulation en champ magnétique $AM=6\text{G}$, résolution ~ 5 G/pt) enregistrés à différentes températures pour le composé $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ ($x=0,02$)

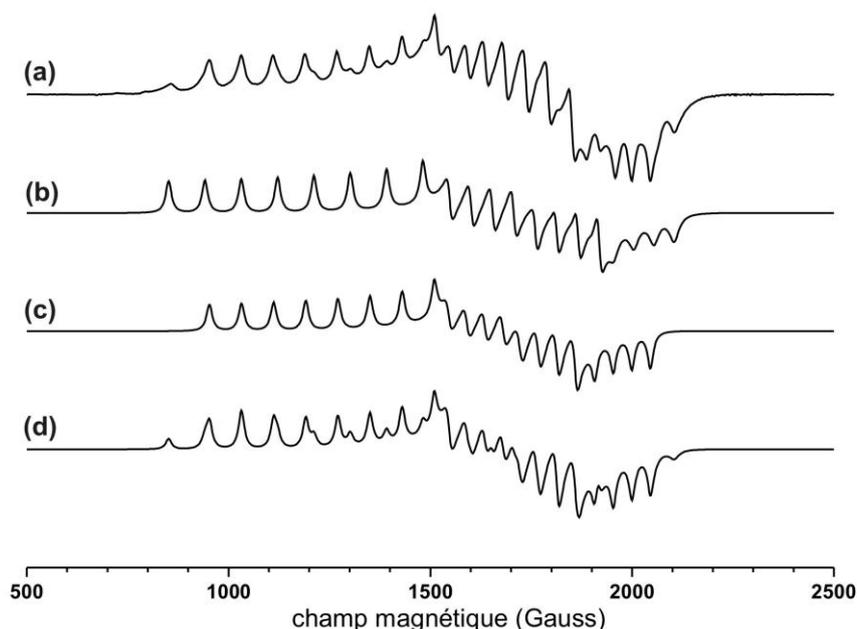


Figure 114 : Spectre RPE expérimental (a) ($\nu=9,45$ GHz, $P=0,1$ mW, Amplitude de la modulation en champ magnétique $AM=6$ G, résolution ~ 2 G/pt) obtenu à 5 K pour le composé $Zn_{1-x}Co_xMoO_4$ avec $x=0,005$. Le spectre calculé (ou simulé) (d) correspond à la somme de deux signaux (b) et (c) avec un rapport d'intensités de $1/3 : 2/3$

Dans un champ cristallin purement octaédrique, le niveau de plus basse énergie pour l'ion Co^{2+} haut-spin est un triplet quadruplement dégénéré. D'après Abragam et Pryce [61-62] lorsque le cobalt occupe un site octaédrique présentant des distorsions tétraogonales ou trigonales ce niveau éclate en six doublets de Kramer ; l'éclatement en l'absence de champ magnétique appliqué étant déterminé par le couplage spin-orbite. En RPE, seule la résonance correspondant au doublet de plus basse énergie ($S_{eff}=1/2$) est observée et est caractérisée par une forte anisotropie du facteur g .

Les caractéristiques et l'évolution en fonction de la température des signaux RPE obtenus pour les composés $x=0,005$ et $x=0,02$ (figures 50 et 51) indiquent la présence d'ions cobalt divalents haut-spin occupant plusieurs sites octaédriques ou dérivés et présentant une distorsion orthorhombique.

Le temps de relaxation spin-réseau des ions Co^{2+} haut-spin en site octaédrique étant très court, aucun signal n'est observé à des températures supérieures à 75 K (Figure 50). Les signaux les plus intenses et les mieux résolus sont obtenus à très basses températures (4-5 K).

Pour les différents échantillons analysés à la température de l'hélium liquide, les spectres RPE présentent à champs faibles un signal complexe qui apparaît en fait constitué d'au moins deux signaux orthorhombiques, caractérisés par trois valeurs du facteur g (g_{xx} , g_y et g_{zz} avec $\langle g \rangle \sim 4,3$). On observe également une structure hyperfine, qui rend compte de l'interaction existant entre le spin électronique et le spin nucléaire du cobalt ($I=7/2$ pour ^{59}Co , abondance

naturelle 100%) ; elle est constituée de $2I+1=8$ raies pour chacune des trois composantes des signaux détectés. Les paramètres caractéristiques tels que les facteurs g et les constantes de couplage hyperfin dans les 3 directions de l'espace et pour chaque site ont été estimés par simulation des spectres RPE (en considérant un spin effectif $S_{\text{eff}}=1/2$) à l'aide du logiciel SIMFONIA et sont reportés dans le tableau 42 ci-dessous.

Site	Intensité Occupation	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx} (G)	A_{yy} (G)	A_{zz} (G)
1	1/3	3,5	3,9	5,8	50	53	90
2	2/3	3,6	4,0	5,5	46	45	79

Tableau 62 : Paramètres RPE obtenus par simulation à partir du spectre de $\text{Zn}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{MoO}_4$ (T=5K) A = constante de couplage hyperfin

Ainsi, on aboutit à 2 jeux de paramètres qui rendent compte de deux sites distincts dont l'occupation où l'intensité est proche d'un ratio 1/3 : 2/3 en accord avec les 3 sites présents dans ce composé : deux sites octaédriques et 1 site penta-coordonné par maille cristalline sont disponibles au peuplement par les ions cobalt. Ainsi le premier signal, avec une anisotropie plus marquée du facteur g et de la constante de couplage hyperfin (A) et des valeurs de A plus élevées, pourrait correspondre au site de coordination 5 qui présente de plus fortes distorsions orthorhombiques et une covalence plus marquée. Les autres valeurs de g et de couplage hyperfin associées correspondent aux 2 sites octaédriques proches en termes de distorsion et de covalence.

III.5.3.4 Conclusion

Les membres de la série de compositions $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ ne forment pas une solution solide totale. En effet pour des taux compris entre 50 et 80% en zinc, les phases monocliniques α et β coexistent au coté d'une phase triclinique isomorphe de ZnMoO_4 . Les composés monocliniques présentent une transition de phase entre polymorphe α et β , cependant l'abaissement de température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ constaté pour le composé monoclinique le plus riche en cobalt est insuffisant pour son utilisation en tant que pigment thermosensible. Les composés tricliniques se trouvant de l'autre coté de la lacune de miscibilité arborent une intense couleur bleue. Par le biais de mesures de réflexion diffuse et d'affinements structuraux nous avons été en mesure d'affirmer sans ambiguïtés que cette couleur bleue est due à la présence de cobalt à la fois au centre d'octaèdre et au centre d'une bipyramide trigonale.

III.6 Le piézochromisme des molybdates d'éléments divalents

Nous avons vu que le molybdate de formule CoMoO_4 présentait des évolutions structurales en température avec une transition $\alpha \rightarrow \beta$ à haute température et une transition $\beta \rightarrow \alpha$ à basse température. Il est apparu de nos études que la phase α peut être obtenue en broyant le composé β , ce dernier apparaissant comme piézosensible. Cette propriété n'est pas anecdotique dans la mesure où de nombreuses applications industrielles peuvent découler d'un comportement piézosensible. Le composé CuMoO_4 présente lui aussi des évolutions structurales quand la pression augmente [42, 63-64]. Cette transition piézo-induite montre que la pression agit comme un abaissement de température. Il existe donc une analogie entre la pression et la température, une basse température et une haute pression concourant à la stabilisation de la même variété : à savoir celle de haute coordinence, soit la phase α .

Après avoir synthétisé l'oxyde sous la forme β « nanométrique » par la voie de synthèse de coprécipitation, nous nous sommes rendu compte de façon empirique, par broyage dans un mortier en agate, que la pression nécessaire à la transition $\beta \rightarrow \alpha$ est plus importante que celle nécessaire à la transition $\beta \rightarrow \alpha$ pour la phase β « micrométrique » synthétisée par voie solide. Nous en avons déduit qu'il existe une influence de la taille des grains sur la pression de transition.

Il apparaît aussi que la pression nécessaire à la transition $\beta \rightarrow \alpha$ pour les composés de formule $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ est plus importante que pour le composé CoMoO_4 . Dans ce chapitre nous étudierons le comportement piézochrome des composés $\text{Co}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{MoO}_4$ et CoMoO_4 , ainsi que l'influence de la taille des grains de la poudre, pour deux types d'application de la pression : une application isostatique et une autre uniaxiale.

III.6.1 Protocole expérimental

III.6.1.1 Préparation des poudres

Nous avons testé l'effet de taille de grains sur le composé CoMoO_4 ayant subi des broyages s'échelonnant entre 5 et 120 minutes dans un broyeur planétaire. Les poudres de différentes tailles de grains sont obtenues en plaçant une masse d'environ 10g de produit dans une jarre en agate contenant 12 billes en agate de 10mm de diamètre soit en assurant le demi remplissage de la jarre. L'effet de composition sera évalué sur des poudres synthétisées par voie solide ayant subi un broyage de cinq minutes. Les compositions choisies pour cette étude sont CoMoO_4 et $\text{Co}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{MoO}_4$.

III.6.1.2 Modes d'application de la pression

Pour mettre en évidence rigoureusement les tendances constatées empiriquement, nous avons entrepris de mesurer les pressions de transition en collaboration avec A. Largeteau à l'aide de la presse hydraulique du centre de ressource haute pression du laboratoire. L'utilisation de cette presse hydraulique impose de placer les poudres séparément dans des sachets en polymère inerte. Le sachet contient environ 0.3g de poudre non dispersée et 4ml d'un solvant qui sert de vecteur de pression et qui peut être de l'éthanol ou de l'acétone. Le sachet est ensuite scellé hermétiquement en prenant soin d'y enlever toute bulle d'air. Les sachets préparés sont ensuite placés dans une cage en acier que l'on dispose dans une chambre au centre de la presse hydraulique. Le fluide piézopporteur est un mélange d'eau et de glycol et l'utilisation de ce fluide piézopporteur permet d'obtenir une pression isotrope et identique sur l'ensemble des grains de poudre. L'augmentation de la pression dans l'enceinte est la résultante de la compression du liquide piézopporteur due à l'avancée progressive d'un vérin. Les échantillons ainsi préparés ont été soumis à des pressions comprises entre 500 et 6000 bars pendant 5 minutes.

Dans le cadre du mode d'application isostatique il existe des paramètres extrinsèques qui peuvent faire varier la pression de transition mesurée. En effet, des expériences sur le composé CuMoO_4 ont montré que la nature du solvant mais aussi le pH avaient une influence sur la transition de phase [65-66]. De plus, la concentration massique de poudre au sein des sachets tests peut aussi avoir une influence.

Pour mettre en évidence d'éventuels biais expérimentaux dus à une forte influence du solvant, nous avons comparé les résultats obtenus sur la composition CoMoO_4 en fonction de la pression, pour des concentrations en poudre distinctes et pour des solvants comme l'éthanol et l'acétone. Il apparaît de ces études que ni le solvant ni la concentration en poudre n'ont d'influence sur la pression de transition. Pour la suite nous avons travaillé avec 4mL d'acétone et environ 1g de poudre par sachet.

Nous avons également entrepris de tester un autre mode d'application anisotrope de la pression en utilisant un dispositif permettant d'appliquer une pression suivant une direction unique. Dans ce second procédé, les échantillons de poudre sont placés au sein d'une pastilleuse de 8mm de diamètre et la masse de poudre est choisie afin d'obtenir des pastilles de 2mm d'épaisseur après application de la pression. Il s'agit d'un levier, constitué d'un pivot équipé d'une masse à son extrémité et d'un élément coulissant le long de la barre du pivot. C'est cet élément coulissant qui permet de communiquer la pression au piston de la pastilleuse et sa position détermine la valeur de la pression appliquée. Dans ce cas de figure, la pression appliquée peut simplement être calculée comme le rapport entre la force ressentie par le piston de la pastilleuse

et le diamètre de la pastilleuse. La force ressentie est le rapport entre la distance séparant l'élément coulissant de l'articulation du pivot (x) et la longueur totale du bras du pivot (L) multiplié par le poids soit $m.g$ avec m la masse de l'objet au bout du bras du pivot et g l'accélération de la pesanteur (9.81 m.s^{-2}). La masse du bras du pivot est prise en compte dans le calcul de la pression exercée sur la surface de la pastille. Dans le cadre du mode d'application uniaxial de la pression, la présence de contacts grains-grains peut aussi fausser la pression de transition. La pression est homogène à une force par unité de surface, or si l'on assimile les grains à des sphères parfaites, la pression exercée quelle que soit la force appliquée au contact entre deux sphères est infinie car la surface de contact entre deux sphères est nulle (ponctuelle). Cet effet dit « d'enclume » pourra être à l'origine de grandes différences entre la pression de transition calculée par normalisation de la force appliquée à la surface de la pastille et la pression de transition réelle exercée sur le matériau pulvérulent. La figure 52 présente les deux appareillages utilisés pour les tests en pression.

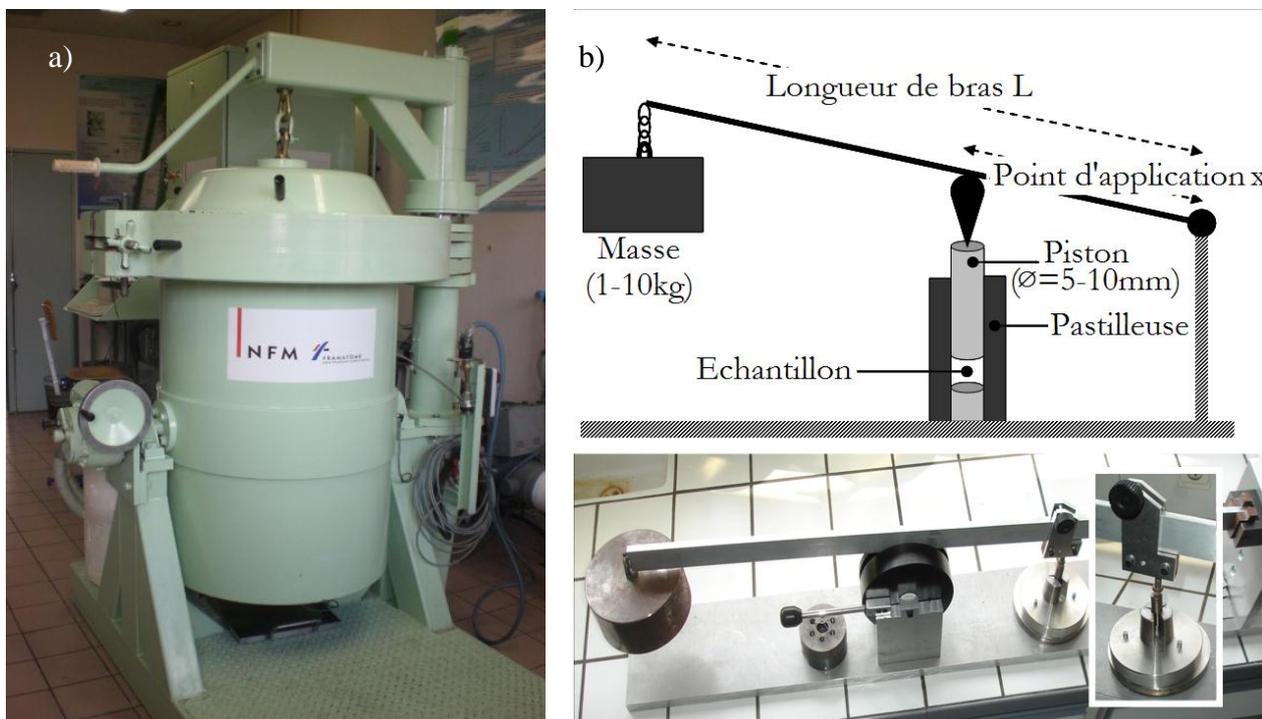


Figure 115 : Photographies de la presse hydrostatique (a) et uniaxiale (b)

III.6.1.3 Mesure de la pression de transition

Pour mesurer la pression de transition $\beta \rightarrow \alpha$, dans le cadre de l'application d'une pression isostatique, nous avons récupéré le contenu des sachets que nous avons placé dans des boîtes de Pétri, dans une étuve à 100°C pendant 10 à 15 minutes. Après évaporation complète du solvant, la poudre se trouvant au fond de la boîte de Pétri a été délicatement grattée pour éviter de la faire transiter. Nous avons ensuite mesuré les paramètres colorimétriques dans le système CieLab à l'aide du spectrophotomètre portable. Cette méthodologie a été employée car il n'est pas possible

d'effectuer des mesures colorimétriques fiables à travers les sachets en plastique. En effet, la phase α obtenue sous pression est mieux dispersée dans le solvant que la phase β , qui elle reste au fond du sachet.

Dans le cas de l'application d'une pression uniaxiale, les pastilles obtenues sont dispersées dans de l'acétone. La poudre dispersée dans l'acétone est placée dans une boîte de Pétri et le protocole suivi est alors le même que celui énoncé plus haut.

En connaissant les paramètres colorimétriques des phases α et β pures et sur la base d'une évolution linéaire des paramètres colorimétrique entre les deux phases α et β , il est possible de suivre l'évolution de la transition de phase en déduisant le taux de phase β (ou α).

III.6.2 Application d'une pression isostatique

III.6.2.1 Etude de l'effet de la taille des grains sur la pression de transition

Après les étapes de broyages, des expériences de diffraction des rayons X ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons dans le but de mesurer les largeurs à mi hauteur des pics de diffraction qui sont inversement proportionnelles à la taille des domaines cohérents. L'allure de la raie de diffraction (220) de la phase α en fonction du temps de broyage, obtenue par diffraction des rayons X, est présentée à la figure 53.

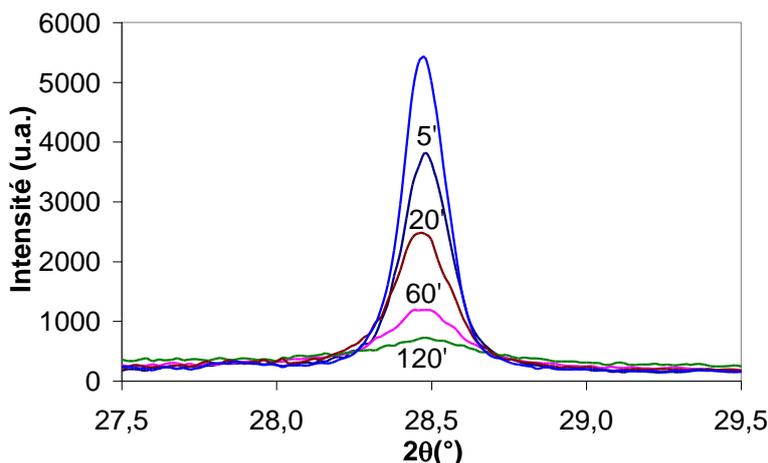


Figure 116 : Pic de diffraction (220) de la phase α en fonction du temps de broyage, obtenue par DRX

L'intensité de la réflexion (220) diminue avec le temps de broyage, parallèlement à un élargissement du pic. Cela traduit une diminution de la taille des domaines cohérents. Les tailles des cristallites en fonction du temps de broyage, calculées par la formule de Scherrer et corrigées par la fonction instrumentale, sont présentées à la figure 54.

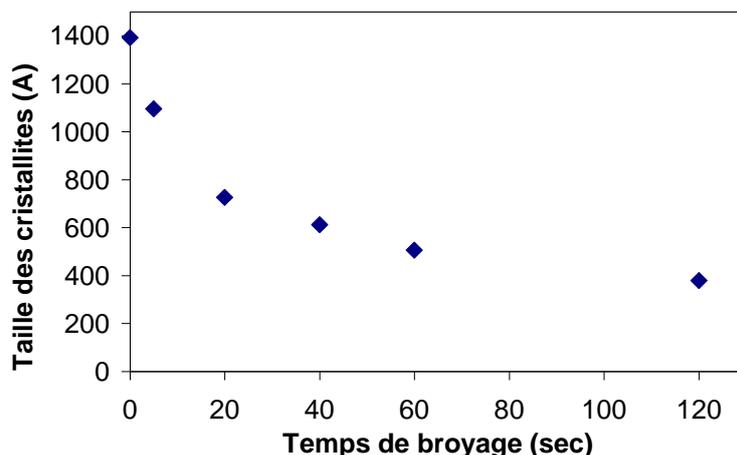


Figure 117 : Tailles de cristallites en fonction du temps de broyage, calculées par la formule de Scherrer et corrigées par la fonction instrumentale

La taille des cristallites diminue de manière asymptotique et tend vers une valeur de l'ordre de 400Å. Les temps de broyages croissants concourent bien à une diminution de la taille des grains. En illustration du phénomène, les clichés de microscopie électronique à balayage à haute résolution des produits broyés pendant 5 et 60 minutes sont présentés à la figure 55.

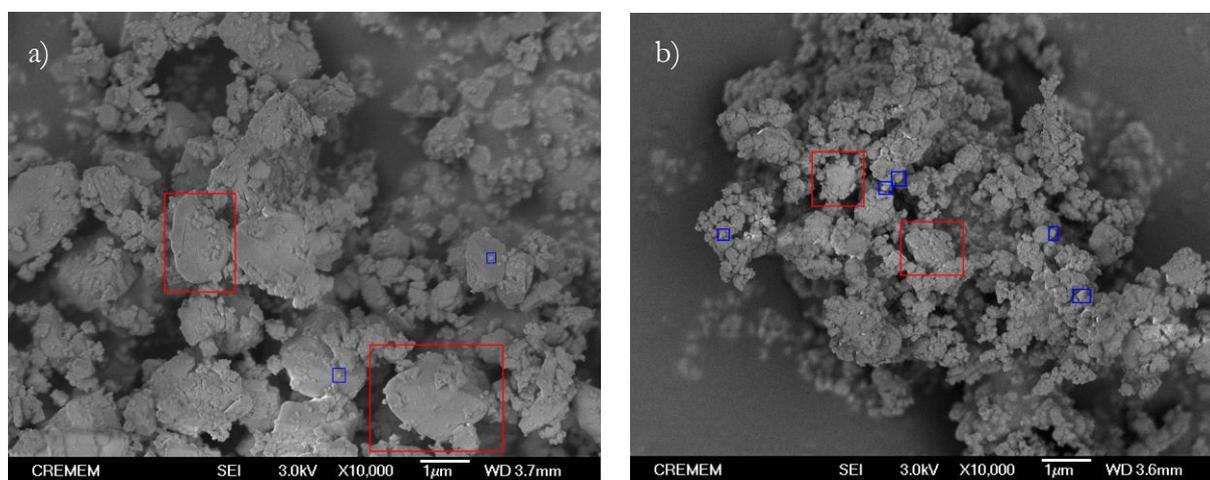


Figure 118 : Micrographie MEB d'une poudre du composé $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$ broyé pendant 5 minutes (a) et 60 minutes (b)

Sur les clichés MEB, les carrés rouges entourent les plus grosses particules et les carrés bleus les plus petites. Ces images soulignent la grande dispersion en taille des particules dans la poudre et montrent que le broyage réduit cette dispersion en brisant les particules les plus grosses. L'évolution de la composition en phase β en fonction de la pression pour toute la série de poudre ainsi broyée est présentée à la figure 56.

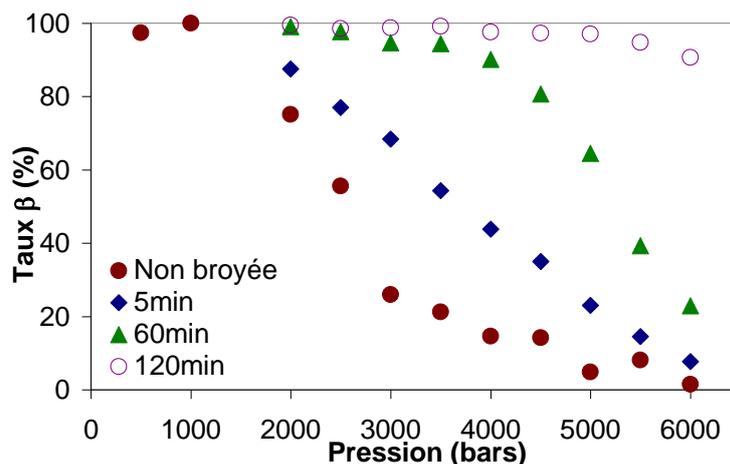


Figure 119 : Evolution de la composition en phase β en fonction de la pression et du temps de broyage

On remarque que l'augmentation du temps de broyage se traduit par un décalage de la pression de transition vers les hautes pressions et ce dès 5 minutes de broyage. On observe aussi que l'étalement en pression de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ devient de plus en plus faible quand le temps de broyage augmente. Il est possible de relier cet étalement à la dispersion en taille des particules dans la poudre : les grosses particules transitent les premières suivies des particules plus petites. Quand la répartition en taille se resserre, l'étalement diminue car toutes les particules transitent dans une gamme de pressions plus proches. Quand le temps de broyage excède 60 minutes, la pression de 6000 bars est insuffisante à faire transiter l'ensemble des particules. Pour un broyage de 120 minutes, seulement 10% des particules transitent à 6000bars. Un fort effet de la taille des grains est donc maintenant mis en évidence. Cet effet peut être expliqué soit par la présence de contraintes dans les grains les plus gros qui facilitent la transition $\beta \rightarrow \alpha$, soit par l'augmentation du nombre d'atomes sous-coordinés en surface avec la diminution de la taille des grains qui stabilise la phase β qui présente les coordinences du molybdène les plus basses.

III.6.2.2 Etude de l'effet de la composition chimique sur la pression de transition

Après l'étude de l'influence de la taille des grains sur la pression de transition, nous nous sommes intéressés à l'influence de la composition chimique sur la pression de transition. La figure 57 présente l'évolution du taux de phase β en fonction de la pression isostatique pour les composés CoMoO_4 et $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$ non broyés.

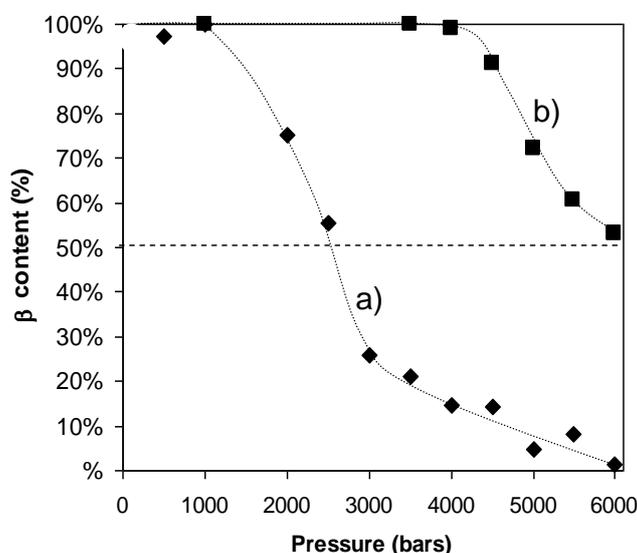


Figure 120 : Taux de phase β en fonction de la pression isostatique appliquée pour les composés CoMoO_4 (a) et $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$ (b)

On peut voir sur la figure 57 que la présence de magnésium en substitution du cobalt se traduit par une augmentation de la pression de transition. Alors que le composé CoMoO_4 montre une pression de transition critique (50% de la phase β a transité) autour de 2500bars, le produit $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$ a une pression de transition critique de 6000bar environ. Ce décalage de la transition vers les hautes pressions quand du magnésium est substitué au cobalt, peut s'expliquer par le mécanisme de la liaison antagoniste, sur la même base que l'explication de la diminution de la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ dans la partie III.5.1.3 : la substitution du magnésium au cobalt entraîne la stabilisation de la phase présentant les liaisons oxygène-molybdène les plus covalentes soit la phase β .

III.6.3 Application d'une pression uniaxiale

L'étude des propriétés piézochromes avec l'application d'une pression uniaxiale a été menée de manière similaire à l'axe d'étude où la pression est appliquée de façon isotrope. Ainsi nous avons étudié tout d'abord l'influence de la taille des grains et, par la suite, l'influence de la composition chimique. Mais avant toute chose, il convient de comparer les pressions de transition obtenues par les deux méthodes. La figure 58 présente le taux de phase β en fonction de la pression uniaxiale appliquée pour le composé CoMoO_4 et l'illustration du même phénomène à l'aide d'une échelle logarithmique.

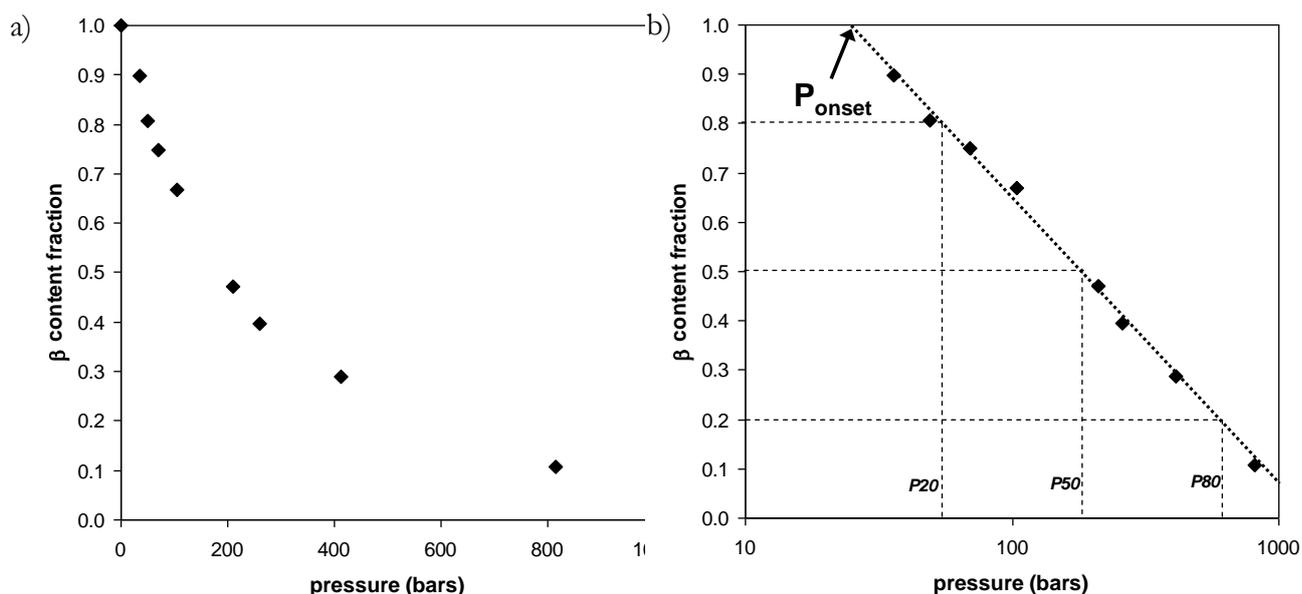


Figure 121 : a) Taux de phase β en fonction de la pression uniaxiale appliquée pour le composé CoMoO_4 b) Illustration du même phénomène à l'aide d'une échelle logarithmique

Quand le mode d'application de la pression est isostatique, la pression critique de transition est de l'ordre de 2500bars contre 200bars quand le mode d'application de la pression est uniaxial. Cette diminution drastique de la pression de transition s'explique par l'existence de contacts grains-grains qui augmente la pression ressentie par chaque grain comme énoncé précédemment. Alors que l'évolution du taux de phase β en fonction de la pression lors d'une application isostatique présente une allure similaire à une sigmoïde, cette fois-ci l'allure de la courbe est de type exponentielle décroissante. La figure 58b permet de s'en convaincre, puisque l'évolution du taux de phase β en fonction de la pression est parfaitement linéaire quand la pression est placée sur une échelle logarithmique.

Il est difficile à savoir si les transitions induites sous pression isostatique, étudiées avec peu de points de mesure qui permettait uniquement d'obtenir le pourcentage de phase β en

fonction de la pression comme présentant une allure sigmoïdale, ne présentait pas le même phénomène.

Cette évolution est sans doute due à l'augmentation exponentielle de la surface de contact entre grains quand la pression augmente. Les effets d'enclumes auraient alors tendance à dominer de manière exponentielle.

Une deuxième hypothèse serait que la transformation de phase sous pression réponde à une loi statistique de Weibull, le nombre de points étudiés ici, permettant de mettre en évidence le phénomène. En assimilant le pourcentage de phase β à la probabilité de survie à la transformation de phase induite par pression, la loi de transformation peut alors s'écrire :

$\text{Ln}\beta = (-V/V_0)[(P-P_{\text{onset}})/P_0]^m$, avec V/V_0 décrivant la variation de volume en cours de transformation, P_{onset} la contrainte seuil à appliquer pour avoir une probabilité de survie non égale à 1, et P_0 une pression caractéristique « moyenne » descriptive du phénomène, et m le coefficient de Weibull. Dans la littérature, la transformation de phase de type martensitique induite par contrainte des céramiques ZrO_2 (de la forme quadratique à la forme monoclinique) a déjà été reportée comme répondant à des lois de Weibull [67].

Afin d'estimer si la transition de phase piezochrome de CoMoO_4 sous contrainte uniaxiale répondait à une loi de Weibull, la transformation de phase a été tracée en coordonnées dites de Weibull, soit la dépendance de $\text{Ln}(-\text{Ln}(\beta))$ en fonction de $\text{Ln}(\text{Pression exercée})$, la courbe obtenue est reportée sur la figure 59.

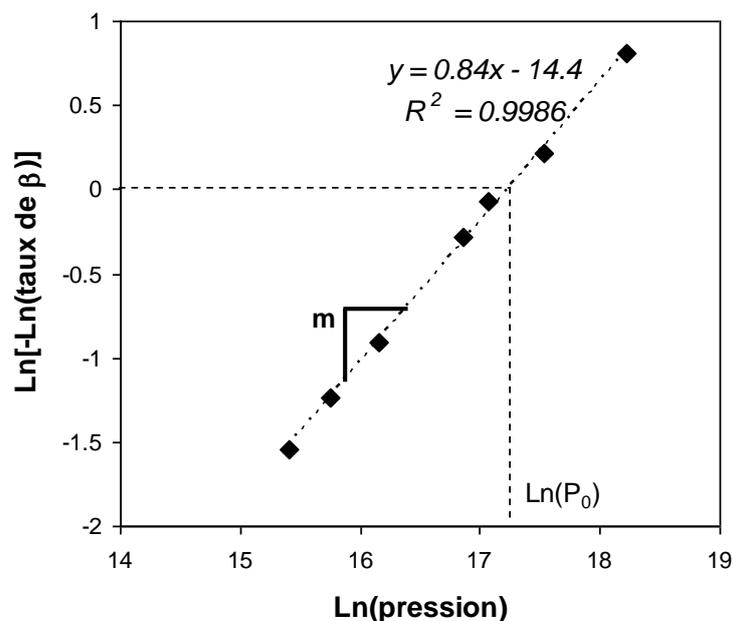


Figure 122 : Suivi de la transformation de phase en coordonnées de Weibull

Une droite est obtenue, montrant ainsi que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ en fonction de la pression normalisée répond bien à une loi de Weibull. Premièrement, il peut en être déduit que la

pression exercée sur chaque grain est directement reliée de manière proportionnelle à la pression normalisée : les modifications d'effets d'enclume sont donc négligeables au cours de la transformation. Dans un second temps, le coefficient de Weibull ici calculée ($m=0.84$) est inférieur à 1. Cela signifie que le taux de transformation avec la contrainte n'est pas stationnaire, mais décroissant avec celle-ci. Par analogie avec l'étude du taux de mortalité d'une population avec le temps, cela signifierait que la population présente une forte mortalité « infantile ». En contre-exemple, la rupture d'éprouvette sous contraintes présente pour les matériaux métalliques et céramiques des coefficients de Weibull très supérieurs à 1, ce qui s'explique par la fragilisation des éprouvettes par la création dans un premier temps de fissures et dislocations. Ici, l'effet des contraintes sur la transformation de phase semble donc amorti. La pression s'accompagne d'une compression d'épaisseur des pastilles. Une explication peut être avancée à l'existence d'un coefficient de Weibull ici inférieur à 1 : la diminution du volume des grains lorsque ceux-ci transitent de la forme β à la forme α permet un « relâchement » local des contraintes exercées.

Le phénomène décrit joint aux interprétations avancées est, à notre connaissance, pour la première fois énoncé ici.

Par la suite, les transformations de phase en fonction de la pression pour les diverses compositions et taille de grains étudiées seront directement présentées en fonction du logarithme de la pression.

III.6.3.1 Etude de l'effet de la taille des grains sur la pression de transition

La figure 60 présente l'évolution du taux de phase β en fonction de la pression uniaxiale appliquée pour le composé $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$ non broyé et après 30 et 120 minutes de broyage.

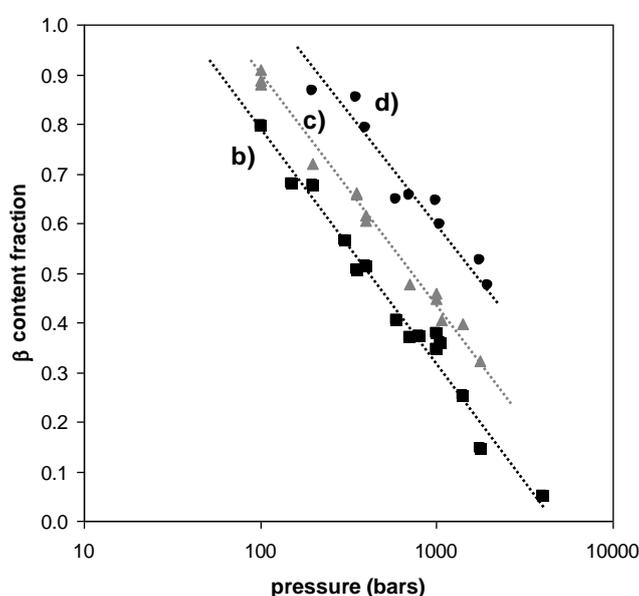


Figure 123 : Taux de phase β en fonction de la pression uniaxiale appliquée pour le composé $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$ non broyé (b) et après 30 (c) et 120 minutes (d) de broyage

Comme dans le cas de l'application d'une pression isostatique, nous remarquons que l'augmentation du temps de broyage et donc la diminution de la taille des grains, se traduit par un décalage de la pression de transition vers les hautes pressions. Les mécanismes à l'origine de cet effet sont a priori les mêmes ici que dans le cas d'une pression isostatique. Il peut s'agir soit de la stabilisation de la phase β quand les grains sont suffisamment petits du fait de la présence plus importante d'atomes de molybdène sous-coordonnés en surface ou de l'absence de contraintes additionnelles dans les petits grains ; ces deux contributions pouvant agir de concert.

III.6.3.2 Etude de l'effet de la composition chimique sur la pression de transition

Nous avons par la suite étudié l'effet de la composition chimique sur la pression de transition quand celle-ci est uniaxiale. La figure 61 présente le taux de phase β en fonction de la pression pour les composés CoMoO_4 et $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$.

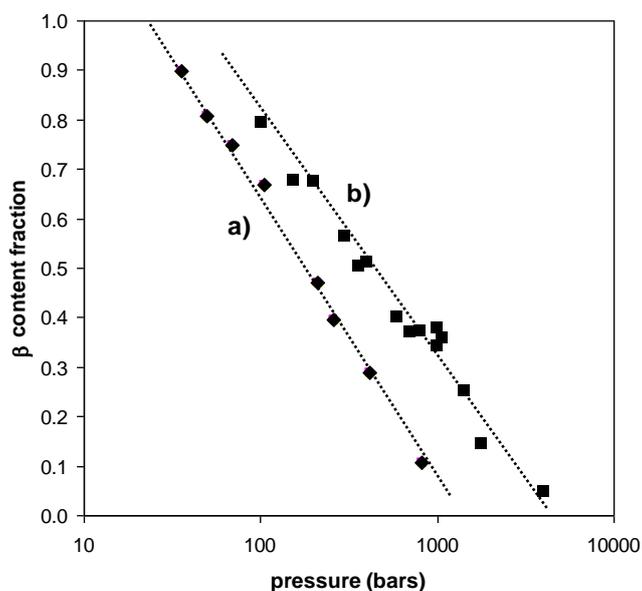


Figure 124 : Taux de phase β en fonction de la pression uniaxiale appliquée pour les composés CoMoO_4 (a) et $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$ (b)

Quand on passe du composé CoMoO_4 à $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$, on remarque que la pression de transition augmente. Nous observons donc les mêmes effets que lorsque la pression appliquée est isostatique, l'interprétation de ce phénomène est encore une fois la même que précédemment, à savoir la stabilisation du site du molybdène présentant les liaisons les plus covalentes quand le magnésium est substitué au cobalt.

III.6.4 Conclusion

Les propriétés piézochromes de nouveaux oxydes ont été évaluées à l'aide de deux méthodes d'application de la pression : isostatique à l'aide d'un fluide piézoporteur ; uniaxiale sur des poudres sèches dans une pastilleuse. Nous avons pu mettre en évidence deux paramètres importants permettant de contrôler la pression de transition et ce quel que soit le mode d'application de la pression. En effet, la diminution de la taille de grain ou la présence de magnésium en substitution du cobalt se traduisent par une augmentation de la pression de transition. Ainsi, la composition chimique et la morphologie de la poudre apparaissent comme deux paramètres clés permettant de contrôler la pression de transition ; des applications comme marqueurs de pression ou détecteurs de choc peuvent être proposées.

Il apparaît de nos études que la pression de transition lors de l'application d'une pression uniaxiale est dix fois plus faible que lorsque la pression est isostatique. L'évolution du taux de phase β en fonction de la pression a permis de démontrer que la probabilité de transformation de la phase $\beta \rightarrow \alpha$ suit une statistique de Weibull avec un coefficient m inférieur à 1. D'un point de vue fondamental, ce résultat très original s'explique par un relâchement local des contraintes lors de la transformation dû à une diminution de la taille des grains qui transitent.

III.7 Conclusion

A l'issue de cette étude, il s'avère que les molybdates d'éléments divalents de formule générale $A^{2+}MoO_4$ et plus particulièrement les composés $CoMoO_4$, $Co_{1-x}Mg_xMoO_4$ et $Co_{1-x}Ni_xMoO_4$, sont remarquablement intéressants en vue d'une utilisation comme pigments thermosensibles. En effet, le composé $CoMoO_4$ présente une transition de phase irréversible $\alpha \rightarrow \beta$ à haute température aux alentours de $430^\circ C$, accompagnée d'une forte évolution de la couleur détectable à l'œil nu : le composé initialement vert devient violet. Nous avons analysé cette transition de phase par dilatométrie afin de déterminer précisément la température de transition mais aussi par diffraction de neutron en température dans le but de mettre en lumière l'ensemble des déplacements atomiques ayant lieu lors de cette transformation. Il apparaît que les polyèdres de coordination du molybdène subissent des distorsions qui accommodent la transition de phase. L'étude du composé $CoMoO_4$ a également été l'occasion d'une analyse poussée autour de l'origine de la couleur ainsi qu'une étude structurale mettant en évidence les profondes similitudes structurales entre les deux polymorphes stables à haute et basse température.

Des raisonnements de chimie du solide basés sur le concept de la liaison antagoniste, nous ont permis de proposer de nouveaux pigments thermosensibles dérivant du composé $CoMoO_4$ et dont la température de transition est contrôlable à loisir, dans une certaine gamme, via la composition chimique. Ainsi, nous avons synthétisé et caractérisé les composés de la solution solide de formule $Co_{1-x}Mg_xMoO_4$ qui sont des pigments thermosensibles efficaces dans une gamme de températures comprises entre 200 et $450^\circ C$ suivant le taux de magnésium. Les composés de la solution solide $Co_{1-x}Ni_xMoO_4$ permettent de marquer des températures comprises entre 450 et $580^\circ C$. Le pouvoir thermosensible complet des molybdates couvre donc la gamme de températures comprises entre 200 et $580^\circ C$.

Outre l'étude de la transition de phase irréversible $\alpha \rightarrow \beta$ à haute température voulue pour l'application, nous avons également caractérisé la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ ayant lieu à basse température pour tous les composés. Cette étude a été menée à l'aide de la réflexion diffuse à basse température dans le but de déterminer précisément les températures de transition et ainsi les largeurs des hystérèses de chaque composé. Il ressort de ces analyses que des applications en tant que pigments thermosensibles, mais cette fois à basses températures, sont également envisageables.

L'intérêt tant scientifique qu'applicatif des molybdates d'éléments divalents ne s'arrête pas au volet du thermochromisme. En effet ces composés recèlent d'autres propriétés qui les rendent attractifs pour d'autres domaines. Nos études nous ont permis de découvrir un nouveau pigment

bleu de formule $Zn_{1-x}Co_xMoO_4$ dont nous avons expliqué l'origine de la couleur à l'aide de la réflexion diffuse et d'affinements structuraux. Il s'agit d'une synergie entre la bande de transfert de charge oxygène molybdène décalée vers les hautes énergies et des transitions d-d traduisant la présence de cobalt à la fois au sein d'une bipyramide à base triangulaire et d'octaèdres distordus. A l'heure actuelle, l'obtention d'une couleur bleu à base de cobalt sans que celui ne soit présent en coordinence tétraédrique est tout à fait inédite et des applications en tant que pigment bleu sont envisageables.

Il s'avère enfin que les composés $CoMoO_4$ et $Co_{1-x}Mg_xMoO_4$ possèdent des capacités piézosensibles qui dépendent du mode d'application et qui sont contrôlables par la taille des grains de poudre et la composition chimique. Ainsi des applications de ces pigments comme marqueurs de pression ou détecteurs de choc sont là aussi envisageables.

III.8 Bibliographie du chapitre III

- [1] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e edition, ISBN 978-1-420-09084-0
- [2] Oxidation and Fatigue Crack Propagation In The Range of Low Stress Intensity Factor in Relation to The Microstructure in P122 Cr–Mo Steel, S.Y. Bae, H.G. Kang, H.S. Yun, C.W. Kim, D.B. Lee, B.S. Lim, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 499, **2009**, 262 – 266
- [3] Christine Ockrent, Comte de Marenches, Dans le secret des princes, Edition Stock, **1986**
- [4] Crystal structure of potassium tetramolybdate, $K_2Mo_4O_{13}$, and its relationship to the structures of other univalent metal polymolybdates, B. M. Gatehouse and P. Leverett, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2107 – 2112,
- [5] Synthesis and characterization of the dimolybdate ion, $Mo_2O_7^{2-}$, V.W. Day, M.F. Fredrich, W.G. Klemperer, and W. Shum, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 99, Issue 18, **1977**, 6146
- [6] Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Anhydrous Ethylenediamine Trimolybdate $(C_2H_{10}N_2)[Mo_3O_{10}]$, G.Ferey, N.Guillou, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 132, Number 1, **1997**, 224 – 227
- [7] Crystal Structure of Anilinium Pentamolybdate from Powder Diffraction Data. The Solution of the Crystal Structure by Direct Methods Package POWSIM, W. Lasocha and H. Schenk, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 30, **1997**, 909 – 913
- [8] The crystal and molecular structure of bis(tetramethylammonium) hexamolybdate(VI), S. Ghammami, *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 38, **2003**, 913
- [9] Greenwood, N. Norman, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements (2nd ed.), Edition Oxford Butterworth-Heinemann, **1997**, ISBN 0080379419
- [10] Crystal structure of the heptamolybdate(VI)(paramolybdate) ion, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, in the ammonium and potassium tetrahydrate salts H. T. E. Jun., B. M. Gatehouse and P. Leverett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 505 – 514
- [11] Trinuclear oxothiomoalybdates from the reductive cleavage of $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ with hexamethyldisilthiane, Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, Vol. 24, Issue 18, **1985**, 2827 – 2832
- [12] Oxidative dehydrogenation of isobutyric acid with cupric salts of molybdovanadophosphoric acid $(Cu_xH_{4-2x}PVMo_{11}O_{40})$. Investigation of catalyst activation and deactivation, E. Blouet-Crusson, M. Rigole, M. Fournier, A. Aboukaïs, F. Daubrege, G. Hecquet, M. Guelton, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 178, **1999**, 69 – 83
- [13] Oxidative dehydrogenation of isobutyric acid on $H_4PVMo_{11}O_{40}$, $Na_xH_{4-x}PVMo_{11}O_{40}$ and $Cu_yH_{4-2y}PVMo_{11}O_{40}$ heteropolyacid catalysts supported on silica, A. Aboukaïs, D. Ghousoub, E. Blouet-Crusson, M. Rigole and M. Guelton, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 111, Issue 2, **1994**, 109 – 118
- [14] Redirection of Oxidation Reactions by a Polyoxomolybdate: Oxydehydrogenation Instead of Oxygenation of Alkanes with tert-Butylhydroperoxide in Acetic Acid, A. M. Khenkin and R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, Issue 26, **2001**, 6437 – 6438

- [15] Microscopic in situ diffuse reflectance spectroelectrochemistry of solid state electrochemical reactions of particles immobilized on electrodes, U. Schroder, F. Scholz, *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 1, **1997**, 62 – 67
- [16] Synthesis of novel photochromic material in the violet color region: composite 1-hexadecylammonium-polyoxomolybdate thin films, Z. Chen, H. Boon, L.Y. Ma, Y. Cao, T. He, W. Yang and J. Yao, *Materials Research Bulletin*, Vol. 39, Issues 7-8, **2004**, 1167 – 1173
- [17] Photochromic Langmuir–Blodgett films based on polyoxomolybdate and gemini amphiphiles, Min Jiang, Tifeng Jiao and Minghua Liu, *New J. Chem.*, Vol. 32, **2008**, 959 – 965,
- [18] Optical and luminescence studies of ZnMoO_4 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation, V.B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, H. Ehrenberg and M.S. Mykhaylyk, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Vol. 562, Issue 1, **2006**, 513 – 516
- [19] Radiative decay of self-trapped excitons in CaMoO_4 and MgMoO_4 crystals, V. B. Mikhailik, H. Kraus, M. Itoh, D. Iri and M Uchida, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 17, **2005**, 7209 – 7218
- [20] A potential red phosphor $\text{ZnMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for light-emitting diode application, L.-Y. Zhou, J.-S. Wei, F.-Z. Gong, J.-L. Huang, L.-H. Yi, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 181, **2008**, 1337 – 1341
- [21] A promising red phosphor $\text{MgMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for white light emitting diodes, L.-Y. Zhou, J.-S. Wei, L.-H. Yi, F.-Z. Gong, J.-L. Huang and W. Wang, *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, Issue 6, **2009**, 1411 – 1414
- [22] Enhanced red emission of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor by structural adjustment for white light-emitting diodes application, Z. H. Zhang, Q. Huang, X. Zhao, Z. L. Huang, *Phys. Status Solidi A*, Vol. 206, No. 12, **2009**, 2839 – 2843
- [23] Effect of phase composition of the oxidic precursor on the HDS activity of the sulfided molybdates of Fe(II), Co(II) and Ni(II), J. L. Brito, A. L. Barbosa, *Journal of catalysis* 171, **1997**, 467 – 475
- [24] Solid solutions of Ni and Co molybdates in silica-dispersed and bulk catalysts prepared by sol-gel and citrate methods, A. Maione and M. Devillers, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, **2004**, 2239 – 2349
- [25] Electronic Properties and Phase Transformation in CoMoO_4 and NiMoO_4 : XANES and Time-Resolved Synchrotron XRD Studies, J. A. Rodriguez, S. Chatuvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, J L. Brito, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, **1998**, 1347 – 1355
- [26] Phase transformation and electronic properties in mixed-metal oxides : Experimental and theoretical studies on the behaviour of NiMoO_4 and MgMoO_4 , J. A. Rodriguez, S. Chatuvedi, J. C. Hanson, A. Maiti, J. L. Brito, *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, No. 2, **2000**, 935 – 945
- [27] Comparative study of β -nickel molybdate phase obtained by conventional precipitation and the sol-gel method, A. Kaddouri, E. Tempestil, C. Mazzochia, *Materials Research Bulletin*, Vol. 39, **2004**, 695 – 706
- [28] A correlation between crystal structure and catalytic activity in the solid solution $\text{CdMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$. M. Daturi, L. Savary, G. Costentin. J. C. Lavalley, *Catalysis Today*, Vol. 61, **2000**, 231 – 236
- [29] Transition metal molybdate of the type AMoO_4 , A.W. Sleight, B. L. Chamberland, *Inorg. Chem.*, Vol. 7, No. 8, **1968**, 1672 – 1675

- [30] Electronic Properties and Phase Transformation in CoMoO_4 and NiMoO_4 : XANES and Time-Resolved Synchrotron XRD Studies, J. A. Rodriguez, S. Chatuvedi, J. C. Hanson, A. Alborno, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, **1998**, 1347 – 1355
- [31] Magnetic, Mössbauer, and structural studies on Three Modification of FeMoO_4 , A. W. Sleight, B. L. Chamberland and J. F. Weiher, *Inorg. Chem.*, Vol. 7, No. 6, **1968**, 1093 – 1098
- [32] Equilibrium Diagrams of Systems Containing Iron III, Cobalt and Nickel Molybdates, E.I. Get'man and V.I. Marchenko, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, No 25, Vol. 7, **1980**, 1072 – 1074
- [33] Preparation of simple and mixed nickel and cobalt molybdates using hybrid precursors made from an ordered polymer matrix and inorganic salts, F. Rullens, M. Devillers, A. Laschewsky, *Journal of Chemistry Materials*, Vol. 14, **2004**, 3421 – 3426
- [34] Influence of the preparation conditions on the structure of the active phase and catalytic properties of Ni-Co molybdate propane oxyhydrogenation catalyst, M. M. Barsan, A. Maione, F.C. Thyron, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 143, **2002**, 1063 – 1072
- [35] Solid solutions of Ni and Co molybdates in silica-dispersed and bulk catalyst prepared by sol-gel and citrate methods, A. Maioine, M. Devillers, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, **2004**, 2339 – 2349
- [36] Comparative Study of Polymorphic Phase Transition by Differential Thermal Analysis, High Temperature X-ray Diffraction, and Temperature Programmed Electrical Conductivity Measurements. Case Study of Mixed Iron and Cobalt Molybdate, H. Ponceblanc, J. M. M. Millet, G. Thomas, J.M. Herrmam, and J. C. Védrine, *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, **1992**, 9466 – 9469
- [37] Solid-Solid Phase Equilibria In the Binary System CoMoO_4 - FeMoO_4 and Effect of FeIII on the Phase Equilibria, H. Ponceblanc, J.M.M. Millet, G. Coudurier, O. Legendre, and J. C. Vedrine, *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, **1992**, 9462 – 9465
- [38] A mixed transition metal molybdate, β - $(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{MoO}_4$, H. Ehrenberg, I. Svoboda, M. Wiesmann and H. Weitzel, *Acta Cryst.*, C55, **1999**, 1383 – 1384
- [39] Adaptable thermochromism in $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 0.1$) : A behaviour related to a first order phase transition temperature depending on x. M. Gaudon, C. Carbonera, A. Demourgues, P. Deniard, C. Payen, J-F Létard and S. Jobic, *Inorg. Chem.*, Vol. 46, **2007**, 10200 – 10207
- [40] Unprecedented “one-finger-push” induced phase transition with a drastic color change in an inorganic material, M. Gaudon, P. Deniard, A. Demourgues, A. E. Thiry, C. Carbonera, A. Le Nestour, A. Largeteau, J. F. Létard, S. Jobic, *Adv. Matter.*, Vol. 19, **2007**, 3517 – 3519
- [41] On the cyclability of the thermochromism in CuMoO_4 and its tungsten derivatives $\text{CoMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$, A. E. Thiry, M. Gaudon, C. Payen, N. Daro, J. F. Létard, S. Gorse, P. Deniard, X. Roquefelte, A. Demourgues, M. H. Whangbo, S. Jobic, *Chem. Mater.*, Vol. 20, **2008**, 2075 – 2077
- [42] Characterization of the piezochromic behaviour of some of the $\text{CoMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ series, M. Gaudon, A. E. Thiry, A. Largeteau, P. Deniard, S. Jobic, J. Majimel, A. Demourgues, *Inorg. Chem.*, Vol. 47, **2008**, 2404 – 2410
- [43] Solution process for the synthesis of the “high-pressure” phase CoMoO_4 and X-Ray single crystal resolution, C. Livage, A. Hynaux, J. Marrot, M. Nogues, G. Férey, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 12, **2002**, 1423 – 1425

- [44] P-T Phase Diagram of CuMoO_4 , M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Mische, T. Peun, H. Weitzel, and H. Fuess, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 132, **1997**, 88-97
- [45] Accurate cell dimension for ABO_4 molybdates and tungstates, A.W. Sleight, *Acta Crystallographica*, B28, **1972**, 2899 – 2902
- [46] Effect of phase composition of the oxidic precursor on the HDS activity of the sulfided molybdates of Fe(II), Co(II) and Ni(II), J. L. Brito, A. L. Barbosa, *Journal of catalysis*, Vol. 171, **1997**, 467 – 475
- [47] Preparation and Structure of Manganese Molybdates, A. Clearfield, A. Moini, P. R. Rudolf, *Inorg. Chem.*, Vol. 24, **1985**, 4606 – 4609
- [48] The crystal structure of cobalt molybdate, CoMoO_4 , G.W. Smith, J.A. Ibers, *Acta Crystallographica*, 19, **1965**, 269 – 275
- [49] Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallographica*, B41, **1985**, 244 – 247
- [50] The crystal structure of cobalt molybdate, CoMoO_4 , G.W. Smith, J.A. Ibers, *Acta Crystallographica*, Vol. 19, **1969**, 269 – 275
- [51] Structural defects in AFe_2O_4 (A = Zn, Mg) spinels, M. Gaudon, N. Pailhé, A. Wattiaux, A. Demourgues, *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, **2009**, 479 – 484
- [52] Spectroscopic studies of transition metal doped sodium phosphate glasses, R.V.S.S.N. Ravikumar, A.V. Chandrasekhar, L. Ramamoorthy, B.J. Reddy, Y.P. Reddy, Jun Yamauchi, P.S. Rao, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 364, **2004**, 176 – 179
- [53] ESR and optical absorption spectra of Co^{2+} ions in $\text{LiF-B}_2\text{O}_3$ and $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$ glasses, B. Sreedhar, Ch. Sumalatha, H. Yamada, K. Kojima, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 203, **1996**, 172 – 175
- [54] Alain Demourgues, Intercalation électrochimique de l'oxygène dans des réseaux d'oxydes dérivés de la perovskite : corrélation structure-propriétés électroniques. Thèse de doctorat de chimie, Université de Bordeaux 1, 1992
- [55] Inorganic Chemistry : principles of structure and reactivity, J. E. Huhey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Edition Deboeck Université ISBN 2-8041-2112-7
- [56] Mischkristallbildung im System $\text{CuMoO}_4\text{-ZnMoO}_4$, W. Reichelt, T. Weber, T. Soehnel, S. Daebritz, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 626, **2000**, 2020 – 2027
- [57] Synthesis Temperature Effect on the Structural Features and Optical Absorption of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ Oxides, M. Gaudon, A. Apeceixborde, M. Ménétrier, A. Le Nestour, and A. Demourgues, *Inorg. Chem.*, Vol. 48, **2009**, 9085 – 9091
- [58] Green Coloration of Co-Doped ZnO Explained from Structural Refinement and Bond Considerations, M. Gaudon, O. Toulemonde, and A. Demourgues, *Inorg. Chem.*, Vol. 46, **2007**, 10996 – 11002
- [59] Structural and Spectroscopic Study of the $(\text{Mg,Ni})_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ Arsenates, J. M. Rojo, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, and T. Rojo, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 132, **1997**, 107 – 112
- [60] A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy. *Elsevier Science*, Amsterdam, **1984**
- [61] Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals, A. Abragam and M.H.L. Pryce, *Proc. R. Soc., A* 205, **1951**, 135 – 153

- [62] The Theory of Paramagnetic Resonance in Hydrated Cobalt Salts, A. Abragam and M.H.L. Pryce, Proc. R. Soc., A 206, **1951**, 173 – 191
- [63] Optical study of the piezochromic transition in CuMoO_4 by pressure spectroscopy, F. Rodriguez, D. Hernandez, J. Garcia-Jaca, H. Ehrenberg and H. Weitzel, *Physical Review B*, Vol. 61, Number 24, **2000**, 16497 – 16501
- [64] Pressure-dependence on the absorption spectrum of CuMoO_4 : study of the green to brownish-red piezochromic phase transition at 2.5 kbar, D. Hernandez, F. Rodriguez, J. Garcia-Jaca, H. Ehrenberg, H. Weitzel, *Physica B*, Vol. 265, **1999**, 181 – 185
- [65] Rapport de Stage, Y. Fauqué, rapport de stage d'A. Turpain et rapport de C. Rimel, Université de Bordeaux I
- [66] Investigation of the chromic phase transition of $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ induced by surface protonation. M. Gaudon, C. Rimel, A. Turpain, C. Labrugère, M.H. Delville, Chem. Matter, submitted, submitted ID cm-2010-01824d
- [67] Some special characteristics of stress-induced martensitic transformations predicted by a statistical model, B. Wang, *Acta. Matter.*, Vol. 45, No. 4, **1996**, 1551 – 1556

Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude, nous avons préparé et caractérisé des pigments thermosensibles présentant un changement de coloration pour des gammes de températures comprises entre 100 et 1000°C en exploitant deux mécanismes : les dégradations chimiques et les transitions de phases.

Ainsi, nous avons tiré parti de la déshydratation de l'hydroxyde de cobalt divalent donnant du spinelle Co_3O_4 à une température de l'ordre de 200°C. Plus précisément, ce composé permet de marquer les températures comprises entre 190 et 220°C, avec un changement de couleur allant du rose (transition d-d de l'ion Co^{2+} en coordinence 6) au noir (mécanisme d'intervalence) et associé à un contraste optique total de 20.

Pour des températures plus importantes, de l'ordre de 300°C à 700°C, nous avons exploité la dégradation de calcites dopées au cobalt. Les composés voient leur couleur évoluer graduellement du violet (Co^{2+} en site octaédrique dans un champ faible) au noir en passant par le gris sous l'effet de la température. Ces évolutions de la couleur sont associées à des contrastes optiques compris entre 20 et 30 suivant le taux de cobalt. Le thermochromisme est dû à l'expulsion du cobalt de la structure mais sans dégradation de celle-ci, dès 300°C sous forme de Co_3O_4 amorphe. Cette transformation s'explique par la trop grande covalence des liaisons cobalt-oxygène par rapport aux liaisons calcium-oxygène qui déstabilise la matrice hôte.

L'hydroxyapatite dopée au cobalt apparaît comme un composé thermochrome car ce produit permet de marquer des températures comprises entre 400 et 900°C par un mécanisme de déshydratation. Pour les faible taux de cobalt (2-5%), la couleur évolue du bleu-violet vers le parme, puis du parme au gris. Il faut noter l'incertitude sur le site des ions Co^{2+} , l'interprétation des spectres optiques ne permettant pas de conclure sur des environnements tétraédriques et/ou octaédriques. Quand le taux de cobalt devient important (10%), le composé est thermosensible sur la gamme de température allant de 400 à 500°C, avec un changement de couleur allant du bleu au gris foncé. Ces changements de couleur sont associés à des contrastes optiques de l'ordre de 30 et le mécanisme du thermochromisme est similaire à celui de la calcite : il s'agit d'une expulsion du cobalt sous la forme de Co_3O_4 . Cette fois, la dégradation de la matrice est concomitante à l'expulsion du cobalt et il s'avère que le produit de dégradation $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,

contenant du cobalt en site octaédrique (origine de la couleur parme), est lui aussi thermosensible et responsable de la dernière évolution de la couleur de violet à noir à cause de la formation de Co_3O_4 .

Le mécanisme de déshydratation a aussi été exploité au sein d'hopéites de formule $(\text{Zn,Co})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Il s'agit de composés roses dont la déshydratation complète s'effectue en deux étapes résultant en la perte successive de 2 molécules d'eau. Après la première déshydratation, un composé bleu est obtenu. L'évolution de la coloration est expliquée par le changement de coordinance du cobalt. En effet, nos études ont montré que l'ion Co^{2+} est uniquement présent en site octaédrique dans l'hopéite de départ, alors que seules des coordinances tétraédriques sont accessibles aux cations dans le composé $(\text{Zn,Co})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ issu de la première déshydratation. Ainsi la déshydratation de l'hopéite dopée au cobalt, permet de marquer des températures comprises entre 25 et 250°C avec un changement de couleur allant du rose au bleu et associé à des contrastes optiques de l'ordre de 40. Il apparaît de nos études que le taux de cobalt permet de contrôler la température de déshydratation en jouant sur l'évolution de l'ionité ou de la covalence des liaisons $(\text{Zn,Co})-\text{O}$. Cependant l'intérêt des composés ne s'arrête pas à cette déshydratation à basse température. En effet, le composé anhydre $\alpha(\text{Zn,Co})_3(\text{PO}_4)_2$ présente une transition de phase irréversible et du premier ordre vers le type $\gamma(\text{Zn,Co})_3(\text{PO}_4)_2$ accompagné d'un changement de couleur du bleu au violet. Le taux de cobalt permet également de contrôler la température de transition toujours en faisant évoluer l'ionité de la liaison $(\text{Zn,Co})-\text{O}$. Ainsi les températures comprises entre 350 et 900°C peuvent être marquées par un changement de couleur allant du bleu au violet. Cette étude a été l'occasion de la mise en évidence d'une nouvelle phase notée $\delta(\text{Zn,Co})_3(\text{PO}_4)_2$ dont le comportement en température est en tout point identique à celui de la phase α . Une filiation structurale entre phase α et δ , permettant d'invoquer un mécanisme d'intercroissance des phases α et δ a été proposée dans le but d'expliquer ces similitudes.

Le mécanisme de transition de phase a été pleinement exploité autour de dérivés du composé CoMoO_4 de formules $\text{Co}_{1-x}(\text{Ni,Mg,Zn})_x\text{MoO}_4$. Le composé CoMoO_4 adopte deux polymorphes α et β respectivement vert et violet et une évolution de la couleur autour de 450°C, associé à un contraste optique de l'ordre de 30, peut être observée du fait d'une transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ du premier ordre. Cette transition se traduit au niveau structural par une évolution de la coordinance du molybdène qui passe d'octaédrique dans la phase α à tétraédrique dans la phase β .

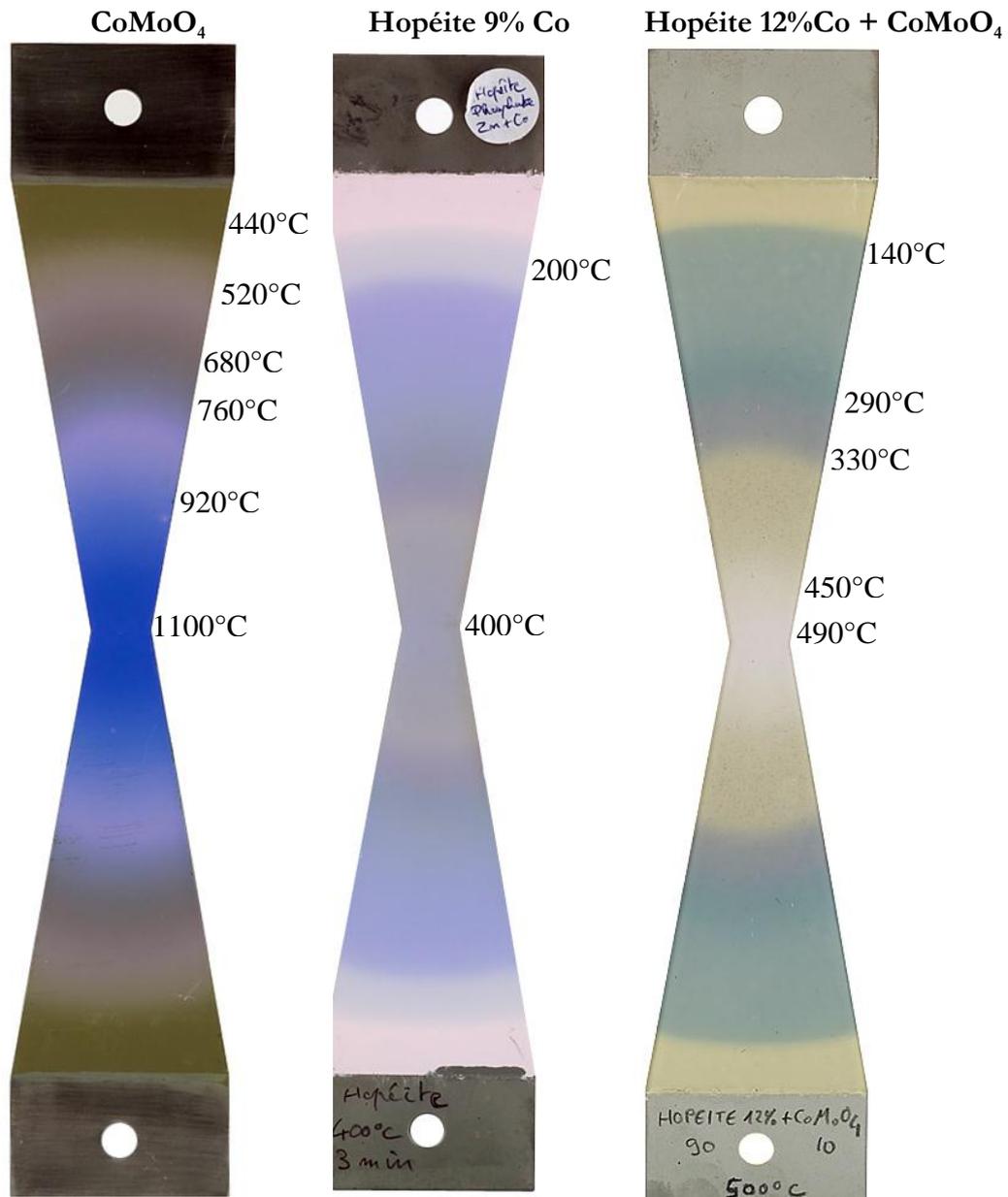
La couleur est ici liée à deux phénomènes, à savoir un transfert de charge oxygène-molybdène convoluée à des transitions d-d dues à du cobalt présent en site octaédrique. Le thermochromisme est imputable au déplacement de la bande de transfert de charge oxygène-molybdène du visible vers l'UV (blue-shift). L'origine de la couleur, la filiation structurale entre phase α et β , les températures des transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ ainsi que le mécanisme de transition ont été pleinement explorés et expliqués grâce notamment à des analyses par réflexion diffuse et par diffraction neutronique en température.

Par la suite les composés de formule $(\text{Co,Mg})\text{MoO}_4$ et $(\text{Co,Ni})\text{MoO}_4$ ont été étudiés et conduisent respectivement à un abaissement et une augmentation de la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$. Cette dépendance de la température de transition en fonction de la composition est expliquée grâce au mécanisme de liaison antagoniste. En effet les liaisons magnésium-oxygène plus ioniques que les liaisons cobalt-oxygène stabilisent le site présentant les liaisons molybdène-oxygène les plus covalentes (site tétraédrique, phase β) et les liaisons nickel-oxygène légèrement plus covalentes que les liaisons cobalt-oxygène, aboutissent à la stabilisation du site présentant les liaisons molybdène-oxygène les plus ioniques (site octaédrique, phase α).

Alors que la transition $\alpha \rightarrow \beta$ s'observe à haute température, l'application d'une pression permet d'opérer la transition inverse $\beta \rightarrow \alpha$. Ces propriétés piézochromes ont été caractérisées sur les composés CoMoO_4 et $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{MoO}_4$. Il s'avère que la pression nécessaire à la transition est dépendante de son mode d'application, de la composition chimique et de la taille des grains. En effet, une diminution de la taille des grains, une augmentation du taux de magnésium ou l'application d'une pression isostatique préférentiellement à une pression uniaxiale concourent à une augmentation de la pression de transition. Ainsi, des applications comme marqueurs de pression ou de choc peuvent être alors proposées.

Cette étude sur les molybdates a permis de découvrir un nouveau pigment bleu de formule $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ ($x \geq 0.8$). L'origine de la coloration bleue due en partie à la présence de cobalt divalent en coordinence 5 a été pleinement expliquée à l'aide d'analyse par réflexion diffuse, par affinement structural suivant la méthode Rietveld (DRX sur poudre) et par RPE.

Toutes les compositions thermosensibles identifiées, synthétisées et caractérisées à l'ICMCB ont été préparées avec succès par l'entreprise Marion technologie à l'échelle industrielle. Une partie de ces composés a été intégrée séparément ou en mélange à des peintures puis testée par Turboméca sur des éprouvettes. Les résultats de ces tests sont présentés ci-dessous :



Il reste à travailler sur le contraste des peintures et l'étalement des transitions colorimétriques qui est important. Cependant, les voies de synthèse utilisées sont compatibles avec des méthodes industrielles et les pigments thermochromes élaborés montrent clairement leur efficacité après intégration dans une peinture.

I Annexe 1 : Analyses structurales

I.1 Principe de la diffraction des rayons X et de Neutrons

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation physico-chimique qui permet de rendre compte de l'organisation de la matière. Elle est très largement utilisée pour la caractérisation des solides cristallisés, bien que des études par DRX soient menées sur des verres et même des liquides. Cette technique permet de remonter à des informations sur la structure des composés cristallisés comme le groupe d'espace, les paramètres de maille, la taille et forme des cristallites mais aussi les positions des atomes dans la maille.

La méthode repose sur l'interaction entre le rayonnement X et la matière. En effet ce rayonnement provoque un déplacement du nuage électronique autour du noyau qui va induire une réémission d'une onde électromagnétique de même nature par le biais de la diffusion Rayleigh. Ces ondes réémises interféreront entre elles de manière destructive ou constructive suivant des directions de diffraction données par la relation de Braag : $2d_{hkl}\sin(\theta)=n\lambda$. Avec d_{hkl} la distance entre deux plans cristallographiques, θ est la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le détecteur, n est l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

La diffraction de neutron repose exactement sur le même principe que la diffraction des rayons X. Cependant, alors que la diffraction des rayons X est sensible au nuage électronique (plus un élément sera lourd plus on aura d'information sur lui), la diffraction de neutron est sensible au noyau atomique. Ainsi, par cette méthode, les éléments légers tels l'hydrogène, le lithium, ou l'oxygène sont plus facilement mis en évidence. Outre la possibilité de distinction isotopique, cela accroît le degré de précision sur le positionnement de ces atomes dans la maille.

I.2 Méthodes

Dans cette thèse, les paramètres de maille et la taille et forme des domaines de cohérence ont été déterminés à l'aide d'affinement de profil suivant la méthode Le Bail. Les positions atomiques, ont été affinées par la méthode Rietveld.

I.2.1 Affinement de profil par la méthode Le Bail

La méthode de Le Bail permet d'affiner les paramètres de maille ainsi que la fonction de profil moyenne des pics de diffraction. Ce type d'affinement nécessite de connaître, au préalable, le groupe d'espace du composé et d'avoir une bonne estimation des paramètres de maille. Au sein d'un diffractogramme de poudre, les raies apparaissent au-dessus d'un fond continu qui est généralement approché par un polynôme d'ordre 5. Pour rendre compte de la forme des pics de

diffraction, la fonction analytique la plus utilisée est la fonction Pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G) et d'une fonction Lorentzienne (L) :

$$PV = \eta L + (1-\eta)G$$

Dans le programme FULLPROF, les fonctions n°5 (Pseudo-Voigt « classique ») et n°7 (Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings) ont été utilisées pour réaliser les affinements présentés dans cette thèse.

I.2.1.1 Utilisation de la fonction n°5 de FULLPROF

La fonction n°5 est utilisée dans le cas où les domaines de cohérence sont sphériques. Dans cette situation, l'évolution de la largeur à mi-hauteur H en fonction de l'angle de Bragg provient principalement de 3 contributions : l'instrument de mesure, la taille des domaines cohérents et les micro-contraintes. La largeur à mi-hauteur s'exprime alors de la manière suivante :

$$H^2 = H_{ins}^2 + H_L^2 + H_d^2$$

La contribution instrumentale est donnée par la loi de Caglioti :

$$U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

Où U , V et W sont les valeurs affinées

I.2.1.2 Utilisation de la fonction n°7 de FULLPROF

La fonction n°7 est plus appropriée dans le cas de particules présentant une anisotropie (plaquette, bâtonnet). En effet, cette fonction permet de prendre en compte les contributions gaussiennes et lorentziennes associées à chaque source d'élargissement de pic (taille des cristallites, micro-contraintes). La largeur à mi-hauteur s'exprime alors à partir de deux relations :

$$H_g^2 = H_{ins,g}^2 + H_{L,g}^2 + H_{d,g}^2 = H_{ins,g}^2 + IG/\cos^2(\theta) + DST^2 \tan^2(\theta)$$

$$H_l = H_{ins,l} + H_{L,l} + H_{d,l} = H_{ins,l} + Y/\cos(\theta) + X \tan(\theta)$$

Les contributions instrumentales gaussiennes $H_{ins,g}$ et lorentziennes $H_{ins,l}$ sont obtenues à partir d'un diffractogramme d'un composé de référence. Dans le cadre de cette étude il s'agit du composé LaB_6 .

I.2.2 Affinement structurale par la méthode Rietveld

La méthode de Rietveld est une technique tenant compte des contraintes structurales. Ce type d'affinement permet d'obtenir des informations sur les positions atomiques, les taux d'occupation des sites cristallographiques ainsi que sur les coefficients de déplacement isotrope. Outre la nécessité, tout comme pour l'affinement Le Bail, de connaître au préalable les

paramètres de maille et le groupe d'espace, la nature des atomes constituant la maille doit être également connue. Afin de juger de la qualité de l'affinement, différents facteurs de confiance sont mis à disposition :

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |y_{i,obs} - y_{ic}|}{\sum_{i=1}^n |y_{i,obs} - y_f|} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{i,obs} - y_{ic}}{\sigma_i} \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{i,obs} - y_{if}}{\sigma_i} \right)^2}} \quad R_{Bragg} = \frac{\sum_{i=1}^n |I_{i,obs} - I_{i,cal}|}{\sum_{i=1}^n I_{i,obs}}$$

Avec :

- i : numéro du pas de mesure
- n : nombre de mesures
- $y_{i,obs}$: nombre de coups observés au pas i
- y_{ic} : nombre total de coups calculés au pas i
- y_{if} : nombre de coups de fond calculés au pas i
- σ_i : écart-type sur y_i
- i : indice de la réflexion considérée
- $I_{i,cal}$: intensité calculée de la raie i (surface du pic théorique)
- $I_{i,obs}$: intensité « observée » estimée de la raie k

Les valeurs R_p et R_{wp} , calculées sans le fond continu, sont les plus significatives de la validité des paramètres de forme de raies. Quant au facteur R_{Bragg} , il est considéré comme le meilleur indicateur « cristallographique », c'est-à-dire le plus sensible aux paramètres structuraux.

I.3 Conditions expérimentales

I.3.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de routine sur poudre utilisés pour la reconnaissance de phase ont été enregistrés sur un appareillage Philips PW 1820 équipé d'une anticathode au cuivre $K_{\alpha_1}/K_{\alpha_2}$. La collection des données se fait tous les 0.02° (en 2θ) sur un domaine angulaire allant de 8 à 80° et un temps de comptage de dix secondes. Pour les caractérisations structurales, les jeux de données ont été récoltés à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'PERT PRO équipé d'un monochromateur permettant de travailler à la longueur d'onde de 1.54056\AA . La source de rayons X est également une anticathode au cuivre. Le domaine angulaire, le pas et le temps de comptage varient d'un échantillon à l'autre.

I.3.2 Diffraction des rayons X en température

Les expériences de diffraction des rayons X en température ont été menées sur une diffractomètre de poudre Philips X'Pert, muni d'une chambre haute température 1800 K et équipé d'une anticathode au cuivre $K_{\alpha_1}/K_{\alpha_2}$. La collection des données est effectuée entre 5 et 100° avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 5 secondes. L'étude a été menée entre 100 et 900°C avec une acquisition tous les 50°C . Avant chaque acquisition, une pause de trente minutes est effectuée, elle permet de s'assurer de la stabilité de la température de consigne.

I.3.3 Diffraction des Neutrons en température

Les expériences de diffraction neutronique en température ont été menées à l'institut Paul Scherrer à Villingen en Suisse au sein de l'installation SINO avec le détecteur courbe haute résolution HRPT. Le flux de neutrons thermiques (vitesse de $2200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) est généré par le mécanisme de spallation d'atomes de plomb percutés par des protons provenant de l'accélérateur à particules SLS. Les poudres pulvérulentes sont placées au sein d'un porte échantillon au vanadium transparent aux neutrons. Les données sont récoltées en 3 heures, entre 4.05 et 164.9° , avec un pas de 0.05° et à une longueur d'onde de 1.494\AA . Pour les températures comprises entre 30 et 530°C , les échantillons sont placés dans un four à rayonnement tandis qu'un cryostat à hélium est utilisé pour la collection des données entre -230 et 30°C .

II Annexe 2 : Analyses par microscopie électronique

II.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil de laboratoire qui permet d'avoir des images détaillées (à l'échelle de la dizaine de nanomètre) d'un échantillon sur une grande profondeur de champ. Le principe de l'appareillage repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Du fait du bombardement électronique, la matière réémet des particules qui peuvent être des photons X ou des électrons secondaires, rétrodiffusés ou Auger, suivant la nature de l'interaction électron-matière. La détection de ces particules permet d'accéder à de multiples informations. La plus commune est bien évidemment une image de l'échantillon grâce à la collection des électrons secondaires. Les photons X et les électrons rétrodiffusés ou Auger donnent quant à eux des informations sur la nature chimique de l'échantillon étudié.

La source d'électron peut être un filament de tungstène, un cristal de LaB_6 ou un canon à effet de champ. La focalisation et le balayage du faisceau d'électron sont assurés par des lentilles « électroniques », jouant le même rôle que les lentilles optiques pour la lumière dans un microscope optique. Plus précisément, les lentilles sont des bobines parcourues par du courant.

Schématiquement, un microscope électronique à balayage est généralement constitué d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire un faisceau fin d'électron parcourant l'échantillon. L'équipement contient une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon à l'issue du balayage. Pour assurer la durée de vie du canon à électron et la qualité du faisceau, toute colonne doit être maintenue sous vide poussé.

L'appareillage utilisé pour les observations au MEB est un microscope Hitachi 4500-I équipé d'un canon à effet de champ travaillant à une tension d'accélération de 3kV.

II.2 Microscopie électronique en transmission haute résolution (TEM-HR)

Ce procédé a été mis au point dans les années 30 par Max Knoll et son doctorant Ernst Ruska : un faisceau cohérent d'électron, interagit fortement avec l'échantillon mais cette fois dans l'épaisseur contrairement au MEB. Cette pénétration dans l'échantillon induit de fortes perturbations et de nombreux phénomènes, comme la diffusion d'électrons par les atomes constituants l'échantillon. De manière schématique, nous pouvons résumer les divers processus mis en jeu de la manière suivante : le microscope électronique en transmission utilise des électrons comme rayonnement qui sont obtenus à partir d'une source telle qu'un cristal LaB_6 . Par la suite un système de lentilles magnétiques permet de dévier ou focaliser le faisceau d'électrons.

En réglant le microscope de manière à imager sur son écran le plan focal de la lentille objectif, il est alors possible de visualiser la figure d'interférence, qui correspond à la figure de diffraction (mode diffraction). Si les réglages préalablement réalisés permettent au contraire d'imager sur l'écran le plan image de la lentille objectif, nous aurons alors accès à la projection 2D de l'objet 3D étudié (mode image). Ainsi, en mode image, une détermination morphologique et dimensionnelle des cristallites est réalisable tandis qu'en mode diffraction ce sont la structure et l'orientation de ces cristallites qui deviennent accessibles.

Une étude complémentaire par microscopie électronique en transmission haute résolution peut être réalisée. Les phénomènes physiques mis en jeu restent les mêmes, mais l'augmentation de la résolution est due à l'utilisation d'un faisceau d'électrons fortement accélérés. L'augmentation de la résolution en jouant sur la tension d'accélération du microscope peut être comprise grâce à la loi de Broglie dans l'hypothèse relativiste. D'après cette loi, la longueur d'onde d'un électron peut être calculée comme suit :

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU \left(1 + \frac{eU}{2E_0}\right)}}$$

Avec h , e , m_0 et $E_0 = m_0 c^2 = 511 \text{ keV}$ qui sont respectivement la constante de Planck, la charge, la masse et l'énergie au repos de l'électron et U la tension d'accélération. Il en résulte alors les résultats suivants :

U (kV)	λ_e (pm)
100	3,70
300	1,97
1000	0,87

Ainsi grande tension d'accélération du microscope permet d'accéder à un mode haute résolution. Il est alors possible de visualiser la matière à l'échelle atomique et ainsi, de déterminer

directement sur les clichés images la nature des plans présents et, par voie de conséquence, la détermination exacte des plans aux interfaces est alors envisageable.

Le microscope électronique en transmission utilisé est un instrument TECNAI F20 avec une vitesse d'accélération de 200kV (résolution 0.24nm) équipé d'un canon à effet de champ. Il s'agit d'un microscope à balayage équipé d'un détecteur EDS permettant de réaliser des cartographies élémentaires et de l'analyse semi quantitative. Les échantillons sont préparés en dispersant quelques milligrammes de poudre dans l'éthanol puis en déposant une goutte de la solution ainsi préparée sur une grille Formavar en carbone et en cuivre.

III Annexe 3 : Analyses colorimétriques

III.1 Le système CIE lab

Il existe une multitude d'espaces et de modèles colorimétriques permettant de coder une couleur à partir de trois paramètres : Rouge Vert Bleu (RVB), Teinte Saturation Luminosité (TSL), Cyan Magenta Jaune (CMJ) etc. Cependant, aucun de ces modèles ne permet de rendre compte de la perception de la couleur par l'être humain. Ces espaces sont en effet non uniformes, c'est-à-dire que l'écart entre deux couleurs dans ces espaces ne correspond pas à l'écart de perception chez l'Homme. De plus la vision de la couleur par l'être humain est basée sur la théorie des opposants : notre perception de la couleur (traitement par le cerveau) oppose le vert au rouge et le bleu au jaune. Les précédents espaces ne rendent pas non plus compte de la réponse logarithmique à la luminosité. Pour remédier à ces divers défauts des autres systèmes colorimétriques, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a mis au point en 1976 le système CIE Lab appelé plus rigoureusement par les colorimétriciens « 1976 CIE $L^*a^*b^*$ ». Ce système tridimensionnel est constitué de trois axes perpendiculaires : un axe rouge-vert : l'axe a, un axe jaune-bleu : l'axe b un dernier axe L (luminance) assure le rendu de la luminosité. La figure 1 présente une vue schématique de l'espace CIE lab.

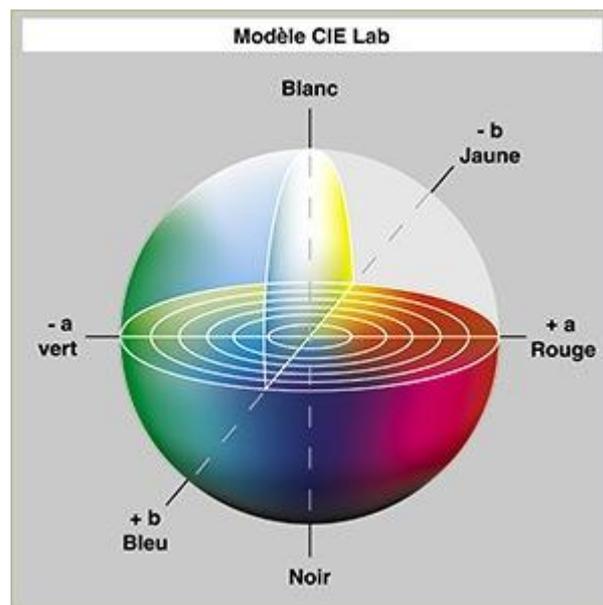


Figure 125 : Représentation de l'espace Cie Lab

A partir des paramètres colorimétriques de deux couleurs respectivement (L_1, a_1, b_1) et (L_2, a_2, b_2) , il est possible de calculer le contraste optique ΔE qui permet de rendre compte mathématiquement de la différence de coloration. Le contraste optique peut être calculé avec ou sans prise en compte de la luminance ; ces contrastes optiques sont notés respectivement ΔE et

$\Delta E(-L)$. Pour que l'œil humain puisse détecter une différence de coloration, il faut que le contraste optique entre les deux couleurs soit supérieur ou égal à 6. Les deux contrastes optiques sont calculés comme suit :

$$\Delta E = \sqrt{(a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 + (L_1 - L_2)^2}$$

$$\Delta E(-L) = \sqrt{(a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

III.2 Analyse des poudres par réflexion diffuse

III.2.1 Colorimètre à visée

Le colorimètre à visée est un spectrophotomètre portable Konica Minolta CM-700d équipé d'une hémisphère d'intégration permettant une mesure des paramètres colorimétriques d'une couche plane de poudre dans le système CIE Lab. La lumière blanche est émise par une lampe au Xenon équipé d'un filtre UV, la séparation spectrale est effectuée à l'aide d'un réseau de diffraction et la collection des données se fait par l'intermédiaire de deux photorécepteurs en silicium. L'illuminant de l'étude est le D65 équivalent à la lumière solaire reçue aux tropiques à midi et nous avons choisi un mode de mesure permettant de s'affranchir de la réflexion spéculaire (SCE). L'intégration se fait entre 400 et 700nm avec une bande passante de 10nm.

III.2.2 Réflexion diffuse à température ambiante

La réflexion diffuse à température ambiante a été réalisée entre 200 et 2500nm (0.5 et 6.2eV) sur un spectrophotomètre Cary 5000E équipé d'une sphère d'intégration. Les échantillons de poudre sont placés dans une cellule munie d'une fenêtre en quartz. La sphère d'intégration est recouverte d'un polymère analogue au PTFE dont quelques groupements fluorures ont été remplacés par du chlore (Halon). Chaque spectre de réflexion diffuse est corrigé par le spectre du halon alors utilisé comme blanc car réfléchissant presque 100% de la lumière sur la gamme de longueurs d'onde citées plus haut.

III.2.3 Réflexion diffuse à basse température

Un appareillage mis au point au laboratoire est utilisé pour les analyses par réflexion diffuse à basse température. Il s'agit d'une tige supportant un porte échantillon en verre au dessus de laquelle est placée une fibre optique qui permet l'éclairage de l'échantillon avec une source de lumière blanche et la collection des données acheminées jusqu'à un photomultiplicateur. La descente en température est assurée par la course du porte échantillon dans une bouteille contenant de l'hélium liquide. Un thermocouple permet de mesurer la température. Le dispositif

permet de mesurer des spectres de réflexion diffuse entre 500 et 800nm, il permet aussi de mesurer précisément la réflectivité à deux longueurs d'onde distinctes. La gamme de température accessible va de 10 à 300K et la vitesse de descente en température est de $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.



Figure 126 : Dispositif expérimentale de réflexion diffuse à basse température

III.2.4 Réflexion diffuse à haute température

Les expériences de réflexion diffuse à haute température ont été réalisées sur un dispositif mis au point au laboratoire. Cet équipement est constitué d'un four tubulaire asservi dans lequel plonge une fibre optique relié à une lampe et un photomultiplicateur. Cet appareillage permet de mesurer des spectres de réflexion diffuse avec un pas de 1 nm de la température ambiante à 350°C. La vitesse de montée en température maximale accessible au dispositif et toujours utilisée lors de nos études est de l'ordre de 10°C.min⁻¹.



Figure 127 : Dispositif expérimentale de réflexion diffuse à haute température

IV Annexe 4 : Autres analyses

IV.1 Analyses Dilatométriques

Les études dilatométriques sont utilisées pour étudier la dilatation d'un matériau en fonction de la température. L'échantillon peut être une pastille de poudre agglomérée par frittage ou par simple compression, ou un échantillon massif monocristallin. L'appareillage est constitué d'un bras mobile exerçant une contrainte constante sur l'échantillon, le tout étant placé dans l'enceinte d'un four dont il est généralement possible de contrôler l'atmosphère. Le déplacement du bras en fonction de la température permet de remonter à la dilatation de l'échantillon en température.

Les études dilatométriques ont été réalisées sur des pastilles de poudre non frittée : l'agglomération des particules de poudre est assurée par la compression de la poudre dans une pastilleuse de 6mm de diamètre. Le dilatomètre est un appareillage électronique Netzsch DIL 402C. Ce dilatomètre permet d'étudier en continu, la variation relative de la longueur des échantillons en fonction de la température ($T_{\max}=1500^{\circ}\text{C}$).

IV.2 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La RPE est une technique mise au point par le physicien soviétique Yevgeny Zavoisky en 1944. Elle permet de caractériser des espèces possédant des électrons non appariés comme les radicaux, les éléments de transition, les défauts de structures... La méthode repose sur l'effet Zeeman : sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, il s'opère une levée de dégénérescence des états d'énergie de spin ; les niveaux d'énergie d'un spin S donnent naissance à $2S+1$ niveaux distincts.

Pour une espèce ne possédant qu'un unique électron célibataire ($S=1/2$), la présence d'un champ magnétique extérieur se traduira par l'émergence de 2 états ($m_s=+1/2$ et $m_s=-1/2$). L'énergie associée à chaque état est notée $m_s g \beta B_0$. Avec g le facteur de Landé, β est le magnéton de Bohr et B_0 le champ extérieur appliqué. Il est possible de provoquer une transition entre les deux états par absorption d'une onde électromagnétique dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux : soit $E=h\nu=g\beta B_0$, c'est la condition de résonance. D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S=0$ et $\Delta m_s=\pm 1$.

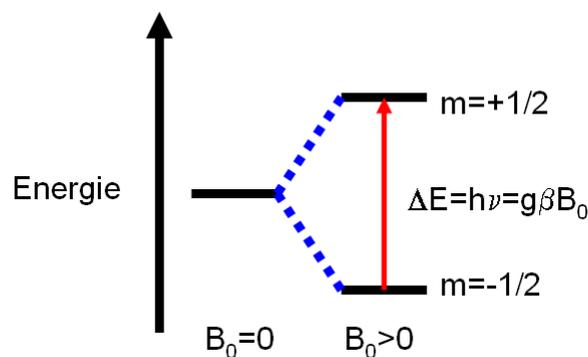


Figure 128 : Principe schématique de l'effet Zeeman où g est le facteur de Landé, B_0 le champ appliqué, β le magnéton de Bohr, h la constante de Planck et ν la fréquence

La valeur du champ de résonance est dépendante de l'orientation du champ par rapport aux axes x , y et z d'un cristal. De ce fait, dans un système isotrope le champ ressenti est le même dans les trois directions $B_{0x}=B_{0y}=B_{0z}$ et par voie de conséquence il n'y a qu'un seul facteur g . La situation est différente quand le système est anisotrope. En effet la valeur du champ résonnant est dépendante de l'orientation du cristal, ce qui va induire des valeurs de g différentes. Dans ce cas de figure, deux situations sont envisageables. Une symétrie axiale pour laquelle il existe deux valeurs de g appelées $g_{//}$ et g_{\perp} et une symétrie orthorhombique pour laquelle il existe trois valeurs de g telles que $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$. Ainsi, une modification des valeurs de g mesurées va permettre une caractérisation de l'environnement de l'électron.

Comme nous l'avons énoncé, la principale signature obtenue en RPE résulte de l'interaction entre le spin électronique et un champ magnétique externe. Cependant d'autres interactions peuvent intervenir entre l'électron non apparié et son environnement. Il s'agit notamment de l'interaction entre spin électronique et spin nucléaire, autrement appelée interaction hyperfine. Si le système étudié présente des noyaux possédant un spin nucléaire non nul, la réponse RPE va s'en trouver modifiée. En effet, le spin nucléaire se comporte comme un aimant, il va générer un champ magnétique B_1 qui peut soit s'opposer soit s'ajouter au champ B_0 . Cela va se traduire par l'apparition de raies supplémentaires telles que si $I=n$, le signal comportera alors $2n+1$ niveaux énergétiques. Dans ce cas-là les règles de sélection régissant les transitions entre ces niveaux sont les suivantes : $\Delta M_s = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$. Cette interaction est représentée à la figure 5.

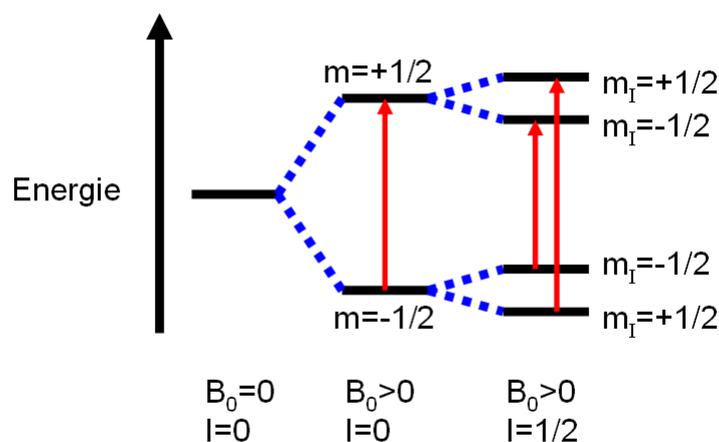


Figure 129 : Effet d'un spin nucléaire $I=1/2$ sur une transition Zeeman électronique seule

Pour conclure sur le principe général de la RPE, nous allons décrire brièvement les deux autres types d'interactions à savoir les interactions fines correspondant à des interactions faibles. Si deux électrons non appariés sont suffisamment proches, une interaction dipôle-dipôle peut être générée, ce qui va se traduire par un éclatement des niveaux à champ nul. Cette interaction a pour conséquence majeure un élargissement des raies du signal. En effet, plus la concentration en espèces paramagnétiques augmente, plus le couplage dipolaire est intense et devient non négligeable.

Lors de cette thèse, la préparation des échantillons consiste en l'introduction d'une centaine de milligrammes de poudre dans un tube RPE. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Bruker EMX opérant en bande X ($\nu=9,45$ GHz) et équipé d'un cryostat-hélium liquide Oxford ESR-900 permettant de réaliser des expériences à très basses températures (jusqu'à 4 K). Fréquence de la modulation en champ magnétique = 100 kHz.

IV.3 Mesures magnétiques par SQUID

Le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est un interféromètre quantique supraconducteur utilisé comme détecteur de flux magnétique dans les magnétomètres. Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones de faible épaisseur (de l'ordre du nanomètre), appelées jonctions Josephson. Le principe de la mesure repose sur la variation périodique d'un courant dit d'écrantage né de transition périodique entre l'état conducteur et supraconducteur du matériau de l'anneau.

Plus en détail, quand un matériau supraconducteur est soumis à un champ magnétique, il apparaît un courant d'écrantage, qui circule à la surface du matériau, générant un champ magnétique qui annule exactement le champ appliqué suivant le principe de l'induction magnétique. Si le courant d'écrantage dépasse le courant critique, le matériau supraconducteur transite vers son état conducteur normal. Le flux magnétique pénètre alors dans l'espace délimité

par l'anneau et le courant d'écrantage diminue en-dessous de sa valeur critique : le matériau redevient supraconducteur. Ainsi, le courant d'écrantage apparaît comme une fonction périodique du flux magnétique appliqué ($T.m^{-2}$), de période $\phi_0=2,07.10^{-7} G.cm^{-2}$, flux quantique élémentaire. Pour de faibles variations de flux magnétiques externes, le courant d'écrantage varie linéairement, ce qui permet de mesurer de très faibles variations de flux.

L'appareil utilisé lors de cette thèse est un appareil commercial Quantum Design, modèle MPMS-5. Les acquisitions ont été réalisées en Zero-Field Cooled (ZFC), la gamme de température analysée variant de 2 à 300K avec un champ maximal de 50 kOe (pas de 5000 Oe). Les mesures sont réalisées en plaçant environ 100mg de composés dans une gélule pharmaceutique disposée dans une paille en plastique, qui sera suspendue au bout d'une tige. L'ensemble est placé dans l'appareillage de façon à ce que la gélule se trouve entre les bobines du détecteur.

IV.4 Analyses Thermogravimétrique

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) est une technique qui permet d'étudier la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Les ATG ont été réalisées sous air, sous oxygène ou sous argon avec un appareillage Setaram TAG24.

IV.5 Analyse chimique par ICP-OES

L'analyse chimique par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse chimique très sensible qui permet de doser simultanément et en quelques minutes, la quasi-totalité des éléments existants. La solution contenant les éléments à titrer est portée dans une chambre de nébulisation puis les très fines gouttelettes obtenues sont amenées dans une chambre où un plasma à 8000K permet d'ioniser les éléments présents. Lors du retour à l'état fondamental, les éléments émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques et l'intensité de ces émissions est alors comparée à celle obtenue lors de l'étalonnage de l'appareillage permettant ainsi de calculer les concentrations élémentaires.

Les analyses chimiques ont été réalisées sur un appareillage Varian 720 ES avec une torche à plasma Argon, le détecteur est une caméra CCD. Les échantillons sont préparés en dissolvant 5 à 20mg de solide dans 10ml d'acide chlorhydrique à 37%. La solution est alors transvasée dans une fiole jaugée de 100mL et de l'eau distillée est rajoutée jusqu'au trait de jauge.