

## Synthèse et modification de pigments inorganiques pour affichage électrophorétique en couleurs

Béatrice Serment

### ► To cite this version:

Béatrice Serment. Synthèse et modification de pigments inorganiques pour affichage électrophorétique en couleurs. Matériaux. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT: 2019BORD0453 . tel-03363421

## HAL Id: tel-03363421 https://theses.hal.science/tel-03363421

Submitted on 4 Oct 2021

**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.



### THÈSE PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

## ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Par Béatrice SERMENT

### SYNTHESE ET MODIFICATION DE PIGMENTS INORGANIQUES POUR AFFICHAGE ELECTROPHORETIQUE EN COULEURS

Sous la direction de : Manuel Gaudon et Cyril Brochon

Soutenue le 03/10/2019

Membres du jury :

Mme. Elodie BOURGEAT-LAMI
M. Thierry GACOIN
Mme. Maryline GUILLOUX-VIRY
M. Thierry LE MERCIER
M. Benoit PICHON
M. Mario MAGLIONE
M. Alain DEMOURGUES
M. Georges HADZIIOANNOU
M. Manuel GAUDON
M. Cyril BROCHON

Directrice de recherche, C2P2-CPE Lyon Directeur de recherche, LPMC Paris Professeur, CSM, Rennes Directeur de laboratoire, SOLVAY Maître de conférence, IPCMS Directeur de recherche, ICMCB Directeur de recherche, ICMCB Professeur, LCPO, Bordeaux Maitre de conférence, ICMCB Maitre de conférence, LCPO Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Président Membre invité Directeur de thèse Directeur de thèse

« Rêve ta vie en couleurs, c'est le secret du bonheur » Walt Disney

# Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein de l'Institut de Chimie de la matière Condensée de Bordeaux et du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques. Je tiens pour cela à remercier Monsieur Mario Maglione et Monsieur Sébastien Lecommandoux, directeurs des laboratoires, pour m'avoir permis d'y réaliser mes travaux de recherche, où j'ai pu profiter d'excellentes conditions de travail.

Je tiens ensuite à remercier, Madame Elodie Bourgeat-Lami, directrice de recherche au Laboratoire C2P2 de Lyon et Monsieur Thierry Gacoin, Directeur de recherche à l'institut Polytechnique de Paris, d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse ainsi que les autres membres du jury, Mme Maryline Guilloux Viry, Mr Benoit Pichon et Mr Thierry Lemercier, pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse et pour les échanges intéressants que l'on a pu avoir pendant la soutenance.

Un énorme merci à mes directeurs de thèse Manuel Gaudon, Cyril Brochon, Alain Demourgues et Georges Hadziioannou, sans qui cette thèse n'aurait pu avoir lieu. Sans vous ces trois années de thèse n'auraient pas eu la même saveur. Merci pour votre écoute, pour ces discussions scientifiques animées et pour votre confiance durant ces trois années. Manu, je te remercie pour ton implication et toutes les idées éclairantes que tu as pu avoir autour des pigments. Merci également pour ces petites histoires bien marrantes pendant les repas, attention à ne pas perdre tes clefs ! Cyril, merci beaucoup pour ta patience et ta formation concernant les polymères, tu as su me faire découvrir ce domaine de façon claire et concise. Merci beaucoup pour tes remarques constructives et je compte sur toi pour améliorer ce temps au marathon ! Alain, tu as pris part à ce projet comme un directeur de thèse officiel, pour cela je voulais te remercier grandement. Ta passion pour ton métier rend les discussions tellement vivantes, ce fut un énorme plaisir de travailler à tes cotés. Georges, je voulais vous remercier pour m'avoir accueillie dans votre équipe dans le bâtiment B8. Nous n'avons pas eu l'occasion de beaucoup échanger durant ces trois ans mais j'ai apprécié votre bienveillance et votre honnêteté lors des réunions. Je suis fière de vous avoir eu tous les 4 en tant que directeurs de thèse, merci à vous de m'avoir fait grandir scientifiquement parlant !

Un grand merci à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer dans ce laboratoire, pour leur aide apportée durant ces trois années, notamment Mathieu, merci pour les mesures de RPE, Sonia, pour les images TEM, MEB et les analyses EELS, Olivier, pour les mesures VSM et SQUID,

même si les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit, Etienne, pour les ATG et pour la découverte du château Rivalan, Fabien, Cyril et William pour les problèmes informatiques, Stéphane, pour les recherches bibliographiques, Eric et Stan pour les caractérisations par DRX et la formation sur les affinements, Phillipe Legros pour les images MEB. Merci également à Loic Constantin, Yohan Biecher, Sophie Tencé, Etienne Gaudin, Maël Pontoreau, Maria, Issam, Louisiane, Jean-Marc Bassat (Go ASSE), Aurélien Flura, Guillaume Aubert et Seb Fourcade pour les moments passés ensemble aux pauses café, en conférence ou tout simplement pour les discussions au milieu du couloir. Enfin, un petit mot pour toi Nicoco, merci pour ta bonne humeur quotidienne, reste comme tu es et attention aux excès de nourriture !

Je tenais également à remercier l'ensemble du corps professoral de l'Université de Bordeaux qui m'ont accompagné durant ces trois années en tant que monitrice et les techniciens de laboratoire du bâtiment A22 pour l'aide apportée durant les séances de travaux pratiques.

Un grand merci aux services administratifs et à l'infrastructure des deux laboratoires, votre aide n'est pas retranscrite dans ce manuscrit mais grâce à vous, il a été possible de partir en mission et d'avoir des locaux propres et entretenus.

Je remercie chaleureusement mes deux stagiaires Lou Corucho et Benoit Miller qui ont contribués à ces travaux de recherche, vous avez été top !

Je souhaite également remercier mes deux groupes de recherche, j'ai passé d'excellents moments avec vous que ce soit au laboratoire ou en dehors. Je suis ravie d'avoir fait votre connaissance et d'avoir pu travailler parmi vous. Les B8ers du LCPO, merci à vous pour votre accueil chaleureux à chacun de mes passages, je n'oublierai pas ce petit weekend à Lisbonne. Je voulais notamment remercier : Cindy, Florian, Naser, Camille, Lauriane, Kosta, Amélie, Geoffrey, Ségolène, Tommaso, Ariana, Alberto, Nicoletta, Alizée, Solène, Guillaume, Nils, Eric, Karim, Mélanie, Aude, Guillaume, Eleni, Gilles, Rim, Muriel, Dominique et Benjamin. Concernant le groupe 3 de l'ICMCB, merci à vous de m'avoir supporté pendant ces 3 années et j'espère, ne pas vous avoir fait trop grossir avec mon planning strict des gâteaux. Donc un grand merci à Guillaume (Inspecteur Goudget), Vincent (Bradou), Guillaume Salek, Uli, Maxime (Allez Agen), Etienne, Téa, Rémy, Inès, Julia, David, Simon K, Sylvain, Sandrine, Véronique, Thierry, Alain (Tressaud et Garcia), Evelyne, Benoit, Yannick, Alex, Théo, Marie, Florian, Said et Shian.

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans les fabuleux Pelos : Bapt (Fartman), Simon GG (le meilleur de nous tous), Tiphou (la co-bureau du love), J-C (le dinosaure !), Fan Zhang

(Ah je suis fatigué), Djadja (Y a pas moyen), Laura (Maitre Gims est fier de toi), Antho (Chiron d'amour), Nico (Biscotte basque), Mathias (Mister Mafiosa), Céline Tang, Antoine Cohadon, Marie Claverie, Thomas Voisin, Lara, Elise, Cyril et Romain Futsch. Tous ces moments partagés avec vous furent tout simplement inoubliables : La guinguette, les quizz au Sherlock, le city, BBQ de la coupe du monde de foot, la fameuse fête de la morue, les sorties avec le bike squad, les afterwork plage et plein d'autres encore.

Le sport a également rythmé cette thèse notamment par la réalisation de défis que je ne pensais jamais faire, comme la traversée de la Garonne à la nage et le marathon du médoc. Le cap hostens avec les Totally Spies et Oggy et les cafards, Antoine entraine toi à la boussole ! Les trails, merci à ceux qui m'ont motivé pour aller courir, Jacob, Damien, Clément, Lionel et Simon ! Les foots en salle, (oui je suis nulle), merci Manu pour tes mails tous les mercredis. Et pour finir je tiens à remercier Mon petit Gazon d'animer les pauses cafés du lundi matin même si je n'ai jamais remporté un championnat, l'important c'est de participer !

Un grand merci à mes amis en dehors du laboratoire, qui permettent de décompresser et qui auront toujours le petit mot pour me remonter le moral, je pense notamment à Inès, 23 ans plus tard et toujours là et Emily, depuis le fameux cours de Mme Pellet qui m'avait prédit un avenir sans science ! Merci à Ju Maza, Antoine, Molinié, Loup, Sabrina et Léa (loin des yeux mais près du cœur).

Et finalement, je remercie ma famille et Tigrou qui ont toujours été là, dans les bons comme dans les mauvais moments. J'ai la chance de vous avoir avec moi et même si je vous le dis rarement je vous aime fort.

# Liste des abréviations

4-VP	4-vinylpyridine
AC	Acide citrique
ATG (TGA)	Analyse thermogravimétrique
ATR-IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée Blocbuilder <sup>®</sup> (acide 2-méthyl-2-[N-tert-butyl-N-
BB	(diéthoxyphosphoryl-2,2- diméthylpropyl)aminoxy]propionique)
BTC (CTB)	Bande de transfert de charge
CCA	Contrôleur de charge
CES (SEC)	Chromatographie d'exclusion stérique
CFC	Cubique faces centrées
CHNS	Carbone-Hydrogène-Azote-Soufre
СМС	Concentration micellaire critique
СМУ	Cyan Magenta Jaune
Ð	Dispersité
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DRX	Diffraction des rayons X
DTS	n-dodécyltriméthoxysilane
EDS (EDX)	Energy dispersive x-ray spectroscopy
EELS	Electron energy loss spectroscopy
EG	Ethylène glycol
$\mathbf{E}_{\mathbf{g}}$	Energie de gap
EPID	Electrophoretic image displays
HDTS	Hexadécyltrimethoxysilane
ICP	Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif
IR	Infrarouge
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K-M	Kubelka Munk
L*a*b*	Paramètres chromatiques dans le système CIE
LCD	Afficheur à cristaux liquides
Ma(LA-SG1)	Macro-amorceur poly(acrylate de lauryle) terminé par SG1

MEB	Microscopie électronique à balayage
MMA	Métacrylate de méthyle
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
Mw	Masse molaire moyenne en masse
NMP	Polymérisation controlée par les nitroxydes
NMRP	Polymérisation radicalaire controlee par les nitroxydes
Oh ou []	Site octaédrique
OLED	Diode electroluminescente organique
OTS	Octyltriméthoxysilane
PAA	Acide Polyacrylique
PIE	Point isoélectrique
Pigment@SiO <sub>2</sub>	Pigment encapsulé par du dioxyde de silicium
Pigment@SiO <sub>2</sub> -OTS	Pigment encapsulé par du dioxyde de silicium modifié avec des groupements octyl
Pigment-Hyd-OTS	Pigment hydrolysé modifié avec des groupements octyl
Pigment-OTS	Pigment modifié avec des groupements octyl
Pigment-x%OTS-MMA	Pigment modifié avec x v/v% d'OTS et avec 10 v/v% de MMA
PMMA	Polymétacrylate de méthyle
$\mathbf{R}_{\mathrm{B}}, \mathbf{R}_{\mathrm{f}}, \mathbf{R}_{\mathrm{p}}$	Facteurs de fiabilités pour un affinement de poudre
RGB	Rouge Vert Bleu
RMN (NMR)	Résonance magnétique nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
SG1	N-tert-butyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl
STEM	Microscopie électronique à transmission à balayage
<b>Td ou</b> ()	Site tétraédrique
TEM	Microscopie électronique à transmission
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
THF	Tétrahydrofurane
T-S	Tanabe Sugano
UV-VIS	Ultraviolet - visible
v/v	Volume pour volume

## Table des matières

Remerciements	7
LISTE DES ABREVIATIONS	11
TABLE DES MATIERES	13
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIOUE	21
······································	
I.1. Contexte de l'étude	22
I.2. Les pigments inorganiques colorés	25
I.2.1. La couleur	25
I.2.1.1. L'origine de la couleur	25
I.2.1.2. Mécanisme intra-atomique	26
I.2.1.2.1. Les règles de sélection des transitions	26
I.2.1.2.2. La théorie du champ cristallin	27
I.2.1.3. Mécanisme inter-atomique	31
I.2.2. Les pigments	32
I.2.2.1. Généralité sur les pigments	32
I.2.2.2. Les pigments cyan – bleu	34
I.2.2.3. Les pigments magenta – rose – violet	39
I.2.2.4. Les pigments jaunes	44
I.3. Les encres électrophorétiques	46
I.3.1. Les dispositifs d'affichage électrophorétique	46
I.3.1.1. Principe de fonctionnement	47
I.3.1.2. Les points forts et les points faibles du dispositif électrophorétique	48
I.3.1.3. Milieu électrophorétique	49
I.3.1.4. Les dispositifs colorés	51
I.3.2. Formulation de l'encre	54
I.3.2.1. Choix des particules	54
I.3.2.2. Les particules organiques	54
I.3.2.3. Les particules hybrides	57
I.3.3. Charger une encre en milieu apolaire	61
I.3.3.1. Stabilité stérique	62
I.3.3.2. Stabilité électrostatique	62
I.3.3.3. Généralités sur les charges en milieu apolaire	64
I.3.3.4. Mécanisme de charge : interaction acido-basique	65
I.4. Objectifs de la thèse	67

## 

II.1.	Introduction	2
II.2.	Les pigments avec une structure spinelle : du bleu au cyan	3
II.2.	. Etude du degré d'oxydation du cobalt dans le composé CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ou comment	
obte	nir des pigments bleus nanométriques à température inférieure à 1000°C	3
II	2.1.1. Les voies de synthèse étudiées	3
II	2.1.2. Vers des pigments bleus ou noirs en fonction du traitement thermique 8	6
II	2.1.3. Pigments bleus nanométriques : approche Top-down	6
I.1.1	1. Pigments bleus nanométriques : approche Bottom-up9	8
II	2.1.4. Discussion	2
II.2.	Etude de la distribution cationique dans le composé $Ni_{1-x}Al_{2+2x/3} \square_{x/3}O_{4,,1}$	4
II	2.2.1. Synthèse d'une phase pure $Ni_{1-x}Al_{2+2x/3}O_4$	4
	II.2.2.1.1. Analyse structurale10	5
	II.2.2.1.2. Analyse spectroscopique10	7
	II.2.2.1.3. Analyse morphologique10	9
II	2.2.2. Etude par affinement Rietveld de la distribution cationique dans le compos	é
av	ec un ratio Ni/Al = 0,4 11	0
II	2.2.3. Conclusion	2
II.2.	8. Regard croisé sur les composés spinelles, NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 11	3
II.3.	Les pigments avec une structure olivine : du magenta vers le jaune11	5
II.3.	. Synthèse par voie solide11	6
II.3.	Les composés Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , NaCoPO <sub>4</sub> et LiCoPO <sub>4</sub> : du rose au violet11	6
II.3.	Etude de la solution solide $LiCo_xMg_{1-x}PO_4$ : vers un pigment plus lumineux	•
		0
II.3.	Etude du dopage par des ions métaux de transition du composé	
LiCo	$_{x}M_{1-x}PO_{4}$ (M = Mn, Cu, Ni ou Fe)	2
II.3.	Etude de la solution solide LiCoPO <sub>4</sub> - LiNiPO <sub>4</sub> : Du magenta vers le jaune 12	3
II.3.	5. Conclusion	9
<b>II.4</b> .	Les pigments avec une structure rutile : autour des composés Cassiterite SnO <sub>2</sub>	
dopés	u chrome de couleur mauve13	1
II.4.	. Synthèse par co-précipitation des composés $Sn_{1-x}Cr_xO_2$	1
II.4.	2. Etude structurale par DRX et TEM	2
II.4.	Etude spectroscopique : vers la présence de Cr <sup>4+</sup> et d'interactions Cr-Cr 13	7
II.4.	Caractérisations par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) des	
diffé	rents composés : mise en évidence de la présence d'ions Cr <sup>3+</sup> et de clusters	
ferro	magnétiques et antiferromagnétiques14	3
II.4.	5. Conclusion partielle	8
II.5.	Conclusion15	1

ЕСТРОР		1
LECTROP	HORE TIQUES COLOREES	······ <b>1</b>
II.1. Intro	oduction	
II.2. Les	bigments utilisés et leurs caractéristiques	
III.2.1.	Surface des pigments : spectroscopie par transformée de Fourier d	lans l'Infi
rouge		
III.2.2.	Mesure du point isoélectrique par Zétamétrie	
III.2.3.	Analyse de la morphologie : microscopie électronique à balayage	et à
transmiss	on	1
III.2.4.	Calculs de la densité et de l'indice de réfraction	
III.2.5.	Force de teinte : spectroscopie par réflexion diffuse	
II.3. Mét	10dologies expérimentales	
III.3.1.	Modification de la surface des pigments inorganiques par voie sol-	-gel :
silanisatio	n avec de l'OTS, DTS et HDTS	
III.3.2.	Polymérisation en dispersion contrôlée par les nitroxydes appliqué	ée à nos
pigments		
II.4. Synt	hèse de particules hybrides pour les encres électrophorétiques	
III.4.1.	Les dispersions bleues à partir du pigment CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
III.4.1.	Pigments CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> non broyés	
III.4	1.1.1. Modification de la surface des pigments CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
III.4	1.1.2. Synthèse de particules hybrides de CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> par polym	iérisation
dispe	rsion organique du MMA	
III.4.1.	2. Pigments CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> broyés	
III.4	1.2.1. Modification de la surface des pigments CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> broyés	
III.4	1.2.2. Synthèse de particules hybrides de CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> brovées obt	tenues ai
silan	isation et polymérisation en dispersion du MMA	
III.4.1.	3. Conclusion sur le passage des pigments bleus aux dispersions	s organic
bleues		
III.4.2.	Les dispersions cyan à partir des pigments NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
III.4.2.	. Modification de la surface des pigments NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
III.4.2.	2. Synthèse de particules hybrides de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> obtenues après si	lanisatio
polymé	risation en dispersion du MMA	
III.4.3.	Les dispersions magenta à partir des pigments LiCoPO <sub>4</sub>	
III.4.3.	. Modification de la surface des pigments LiCoPO <sub>4</sub> broyés modif	fiés
III.4.3.	2. Synthèse de particules hybrides de LiCoPO <sub>4</sub> broyées par polyn	nérisation
dispers	on organique du MMA	
III.4.4.	Les dispersions jaunes à partir de pigments LiNiPO <sub>4</sub>	
III.4.4.	1. Modification de la surface des pigments LiNiPO <sub>4</sub>	
III.4.4.	2. Synthèse de particules hybrides de LiNiPO4 broyées obte	enues ap
silanisa	tion et polymérisation en dispersion du MMA	
II.5. Disp	ositif d'affichage électrophorétique à deux couleurs bleu / blanc	2 1
III.5.1.	Dispersion de pigments blancs	
III.5.2.	Mise en place d'un dispositif EPID bleu/blanc	
II.6. Con	clusion	, 

V – ANNEXES	215
IV.1. Synthèses	
IV.1.1. Voie polyol	
IV.1.2. Voie solvothermale	
IV.1.3. Voie tartrate	
IV.1.4. Hydrolyse des pigments	
IV.1.5. Encapsulation des pigments : méthode Stöber	
IV.1.6. Polymérisation en dispersion : polymérisation radicalaire contrôlée	par les
nitroxydes (NMRP)	
IV.1.7. Cryo-distillation du monomère	
IV.1.8. Synthèse du macroamorceur	
IV.2. Caractérisations	
IV.2.1. Analyses structurales	
IV.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X	
IV.2.1.2. Conditions expérimentales	
IV.2.1.3. Méthodes	
IV.2.1.3.1. Affinement de profil par la méthode Le Bail	
IV.2.1.3.2. Affinement structural par la méthode Rietveld	
IV.2.2. Analyses optiques	
IV.2.2.1. Réflexion diffuse	
IV.2.2.2. Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-FTIR)	
IV.2.2.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	
IV.2.2.4. Mesures de la mobilité électrophorétique et du potentiel zêta pa	r diffusion
électrophorétique de la lumière	
IV.2.2.5. Turbiscan	
IV.2.3. Analyse colorimétrique	
IV.2.3.1. Le système CIE Lab	
IV.2.4. Analyses par microscopie électronique	
IV.2.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	
IV.2.4.2. Microcopie électronique à transmission (MET)	
IV.2.4.3. Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)	
IV.2.5. Analyse chimique par ICP-OES	
IV.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	
IV.2.7. Mesures magnétiques	
IV.2.7.1. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	
IV.2.7.1.1. Quantification du Cr <sup>3+</sup> isolé	

## **Introduction générale**

Depuis le début des années 2000, la numérisation des fonds des bibliothèques s'accélère sous l'impulsion de la société américaine Google. En effet, sur 174 millions d'ouvrages recensés dans le monde, Google en a numérisé plus de 20 millions depuis 2004. Cette analyse permet de distinguer deux grandes catégories d'afficheur permettant de retranscrire l'information : les afficheurs non réinscriptibles d'une part et d'autre part, ceux permettant de changer leur contenu. La première catégorie concerne le papier, qui est vraisemblablement né vers la fin du III<sup>ème</sup> siècle avant J.-C. en Chine sous le règne de l'empereur Chiuangdi. Quelques siècles plus tard, l'art du papier s'est propagé dans le monde arabe (VIIIème siècle) puis à l'occident (XVème siècle) avec l'invention du système d'impression par Johan Gutenberg, Johann Furst et Peter Schöffer. A partir de cette période, l'information diffusée par l'usage des livres a débuté sur notre continent. C'est un moyen d'affichage fonctionnant grâce à la réflexion de la lumière extérieure sur sa surface ce qui lui permet d'avoir certaines caractéristiques optiques telles qu'un bon contraste (possibilité de lire l'information sous n'importe quel angle de vue), et un confort de lecture au niveau visuel, même après un certain temps de lecture (sous des conditions adéquates de lumière). Il possède d'autres points positifs comme son faible coût de fabrication, sa flexibilité et son poids. Cependant le papier a comme principal défaut le fait de ne pouvoir changer son contenu une fois l'inscription faite. C'est à partir du XX<sup>ème</sup> siècle que les afficheurs de types réinscriptibles ont connu un vaste essor avec les technologies dites émissives. Ces technologies (LCD, OLED...) génèrent leur propre lumière éliminant la nécessité d'un éclairage externe, comme pour les téléviseurs, ordinateurs, tablettes. Dans le cas du LCD (Liquid Crystal Display), des cristaux sont confinés entre deux électrodes et vont s'organiser et orienter la lumière sous l'application d'un champ électrique. Dans le cas des OLEDs (Organic Light Emitting Diode), une structure en multicouches organiques va permettre, toujours sous l'application d'un champ électrique, de créer des excitons in situ et d'émettre la lumière. Ces technologies possèdent des similitudes, comme la capacité de changer l'information à la surface de l'afficheur en quelques millisecondes, voire même en centaines de microsecondes pour les écrans OLEDs. Cependant, des défauts sont à mettre en avant, comme un mauvais contraste à la lumière du jour, un angle de visibilité peu élevé, un besoin constant d'être alimenté en énergie, un coût élevé de fabrication et leur fragilité. L'idée de mettre en synergie ces deux types d'afficheurs a permis de créer le papier électronique. Le papier électronique idéal doit combiner les caractéristiques optimales du papier imprimé et des écrans à luminophores : haut contraste et large angle de vue (technologie non émissive), flexibilité, légèreté, capacité d'avoir un contenu réinscriptible et fabrication à faible coût. Cette idée s'est développée dans les années 70 avec un afficheur utilisant des encres dites électrophorétiques [1]. Ces encres sont constituées de particules chargées dispersées dans un milieu liquide et vont sous l'action d'un champ électrique se déplacer. L'afficheur « Gyricon » développé par le centre de recherche Xerox et développé par Nicholas Sheridon est le premier afficheur à avoir vu le jour dans ces temps modernes [2]. Il utilise des particules janus bicolores qui pivotent sous l'application d'un champ électrique. Ces particules sont supportées par des cavités en verre ou dans des films polymères solubilisés dans des huiles. Cette technologie n'a pu être développée faute d'investissement. Il a fallu attendre 1998 pour voir naître le premier papier électronique à base d'une encre électrophorétique encapsulée. Cette technologie a été développée par Jacobson et al. à l'institut de technologie du Massachusetts aux Etats-Unis [3]. Elle présente un des aspects les plus positifs du livre imprimé, à savoir la « bistabilité », ou le fait de conserver l'image affichée sans utiliser d'énergie et un bon contraste. L'essor de la société E-ink a lancé le développement des recherches autour de cette technologie et a permis la commercialisation de liseuses bicolores (noires et blanches) telles que Kobo, Kindle ou encore Pocketbook. A ce jour les écrans de liseuses électrophorétiques sont restreints principalement au noir et blanc. L'effort de recherche se concentre dans l'intégration de couleurs dans cette technologie à partir des trois couleurs primaires pour un système dit soustractif : le Cyan, le Magenta et le Jaune.

L'élaboration d'une nouvelle génération de pigments inorganiques, de coloration les plus proches possibles des trois primaires et leur modification en vue de leur formation au sein d'encres en milieu apolaire est l'objectif principal de cette thèse. Pour ce faire, le projet regroupe deux laboratoires de l'université de Bordeaux, l'ICMCB (Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux) et le LCPO (Laboratoire de chimie des polymères organiques). Le premier chapitre permet de remettre l'étude dans son contexte et présente l'état de l'art d'une part des mécanismes permettant les variations de coloration dans les solides inorganiques cristallisés et d'autre part des dispositifs électrophorétiques colorés existant. Le principe de fonctionnement, les points forts et faibles de ceux-ci seront présentés, en détaillant la technologie utilisant les particules hybrides inorganiques/organiques. Pour finir le cahier des charges et les objectifs de cette thèse seront évoqués.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des matériaux inorganiques de structure spinelle  $NiAl_2O_4$  (cyan) et  $CoAl_2O_4$  (bleu), de structure olivine  $LiCoPO_4$  (magenta) et  $LiNiPO_4$  (jaune) et de structure rutile  $Sn_xCr_{1-x}O_2$  (violet). La synthèse par des voies adaptées à l'application

recherchée des pigments inorganiques (chimie douce, co-précipitation, voie solide...) ainsi que la caractérisation/optimisation des propriétés colorimétriques de ces nouveaux pigments inorganiques seront étudiées à l'ICMCB.

Le troisième chapitre portera sur la fonctionnalisation de surface des pigments par silanisation où les conditions expérimentales seront modulées et sur la formulation d'encres électrophorétiques par polymérisation en dispersion avec du méthacrylate de méthyle. Les propriétés des dispersions colorées seront étudiées afin de rendre compte des conditions de synthèses optimales pour chaque système hybride. Finalement, un premier dispositif à deux couleurs bleu/blanc a été réalisé. Cette troisième partie a été effectuée au LCPO.

### REFERENCES

- [1] I. Ota, J. Ohnishi, and M. Yoshiyama, "Electrophoretic image display (EPID) panel," *Proc. IEEE*, vol. 61, no. 7, pp. 832–836, 1973.
- [2] N. K. Sheridon, "The Gyricon rotating ball display," *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 7, no. 2, pp. 141–144, 1999.
- [3] B. Cosmikey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, "An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays.," *Nature*, vol. 394, no. 6690, pp. 253–255, 1998.

# **CHAPITRE I**

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



### I.1. Contexte de l'étude

Dans notre société, tournée vers le numérique, les dispositifs d'affichages réinscriptibles et bon marché, également nommés « papier électronique » sont en plein essor. Une étude effectuée en 2018 par le syndicat national de l'édition (SNE) montre une hausse des ventes de 9 % des livres électroniques par rapport à 2017. Depuis que la population est passée aux livres électroniques, 26 % des lecteurs lisent plus qu'avant (contre 21 % en 2017) et 20 % d'entre eux achètent plus de livres qu'auparavant (contre 16 % en 2017). En parallèle à cette habitude qui s'intensifie, les lecteurs de livres numériques sont de plus en plus technophiles et multiplient les supports de lecture [1]. Selon la **Figure I-1**, près de la moitié des lecteurs déclarent avoir lu un même livre sur différents appareils. La tablette est le support privilégié, suivi des smartphones et ordinateurs portables. Les liseuses sont en quatrième position du classement. Notons d'emblée que les liseuses sont les seuls supports électroniques non émissifs (pas de source interne de lumière). Cela constitue leur énorme avantage, la lecture sur liseuse étant beaucoup moins fatigante voire nocive pour nos yeux que sur les autres supports numériques.



**FIGURE I-1** – Les supports de lecture les plus utilisés pour lire des livres numériques en 2018 selon la SNE [1].

La **Figure I-2**, montre néanmoins que l'utilisation de la liseuse se fait à 82 % pour la lecture de livres numériques en comparaison avec les autres supports. C'est le support privilégié pour cette utilisation spécifique. Afin de rendre concurrentielle la liseuse électronique, il devient alors essentiel de pouvoir afficher des livres et des fichiers en couleur sur ce support.



**FIGURE I-2** – Usage pour la lecture de livres numériques en fonction des différents supports en 2018 selon la SNE [2].

#### Introduction

Parmi les différentes technologies utilisées en tant que papiers électroniques, les afficheurs EPIDs (ElectroPhoretic Image Displays) sont les plus répandus sur le marché avec des liseuses comme Kobo, Kindle, Cybook, etc. Ces dispositifs sont composés d'une encre électrophorétique bicolore encapsulée au milieu de deux électrodes transparentes. L'image s'affiche à la surface des électrodes grâce à la réflexion diffuse de la lumière externe sur cette dernière. C'est une caractéristique qui permet de différencier ces dispositifs d'affichage par rapport aux dispositifs fonctionnant par émission, tels que les écrans à base de cristaux liquides (LED) et ceux à base de diodes organiques électroluminescentes (OLED), où la lumière provient du dispositif en lui-même. L'idée du « papier électronique » s'est développée dans les années 70 avec la création de deux types d'encres dites électrophorétiques. La première développée par Ota et al. [3] dans les laboratoires de recherche de Matsushita Electronic (devenu maintenant Panasonic), est constituée de pigments chargés et dispersés dans un milieu huileux coloré. L'encre est confinée entre deux électrodes, l'application d'un champ électrique fait migrer les particules constituant l'encre sur l'électrode de surface ou sur l'électrode de fond en fonction de leur charge. On aura alors apparition du contraste entre ligne de texte et fond de texte, avec une réversibilité lorsque le pigment est en surface ou sur l'électrode de fond (Figure I-3).



**FIGURE I-3** – Dispositifs électrophorétiques expérimentaux (gauche). Structure d'un dispositif (droite) [3].

La deuxième a été mise au point par Nicholas Sheridon chez Xerox, et a donné naissance au premier papier électronique, le Gyricon [4]. Elle est constituée de particules Janus bicolores pivotant sous l'application d'un champ électrique dans les cavités en verre ou des films de polymère. Cette technique n'a pu être développée par manque de subvention (**Figure I-4**).



*Figure I-4* – *Afficheur Gyricon de XEROX* [4]. A gauche, une image TEM des pixels et à droite la description du dispositif.

C'est à partir des années 90 que Jacobson et son équipe [5] ont développé, à l'Institut de Technologie du Massachussetts, un afficheur à base d'encres électrophorétiques encapsulées. Ces encres sont constituées de deux lots de particules de couleurs et de charges différentes qui sont insérées dans des microcapsules transparentes de 30 à 40  $\mu$ m, constituant chacune un « pixel ». Ce concept conserve la caractéristique principale du papier électronique, la bistabilité. Une fois que l'application du champ électrique permettant de faire migrer les particules à la surface de l'électrode et donc d'afficher une image est effectué, les particules restent dans leur état jusqu'à la nouvelle application de ce champ. Ainsi, le principal avantage de cette technologie par rapport à celle développée par Ota, est l'économie d'énergie et donc l'augmentation de l'autonomie de l'appareil électronique. En effet, une liseuse peut tenir jusqu'à deux mois sans être chargée quand une tablette (fonctionnement par émission) peut tenir chargée une semaine. Ceci a permis à la société E-ink de se développer et de pouvoir grâce à cette technologie commercialiser, à grande échelle, les premiers livres électroniques noir et blanc (**Figure I-5**).



**FIGURE I-5** – Affichage d'E-ink (<u>www.eink.com</u>). A gauche, la couleur blanche est observée à la surface de l'écran, au centre la couleur noire et à droite un mélange des deux couleurs.

### I.2. Les pigments inorganiques colorés

### I.2.1. La couleur

### I.2.1.1. L'origine de la couleur

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'origine de la couleur dans les matériaux inorganiques. La couleur du latin « color » peut-être définie comme étant « la qualité de la lumière que renvoie un objet et qui permet à l'œil de le distinguer des autres objets, indépendamment de sa nature et de sa forme ». Elle est donc typiquement issue de la réflexion par la matière d'une partie d'une source vers le détecteur (exemple de notre œil), mais peut être également issue d'un processus émissif où la matière est en elle-même la source de la couleur. La couleur peut avoir deux origines qui vont dépendre de la source et du type d'interaction rayonnement-matière présent. Une source de lumière (processus émissif) peut être dite « primaire » comme pour le soleil par exemple et « secondaire », comme la lune qui ne fait que réfléchir une partie de l'éclat solaire. Les phénomènes responsables d'émission dite primaire, sont l'incandescence (ampoule) et la luminescence (processus émissif « chimique »). Pour les sources « secondaires », lorsque la lumière provenant d'une source atteint la matière, deux types de collisions matière-rayonnement peuvent être observés : les collisions élastiques responsables d'une couleur « physique » et celles inélastiques liées à la couleur « chimique » (**Figure I-6**).



**FIGURE I-6** – Représentation des phénomènes de coloration « physiques » et « chimiques » suivant leur origine.

Les couleurs « physiques » sont liées à la structuration du matériau, en effet il n'y a alors pas d'échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. La composition chimique du matériau n'entre donc pas en jeu sur sa coloration (ou plus précisément d'une manière indirecte via l'indice de réfraction de la matière). Les différents phénomènes que l'on peut retrouver peuvent être l'interférence (ou la diffraction), dans ce cas-là les dimensions de structure ou de taille du matériau seront du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière. On peut retrouver ce phénomène sur les bulles de savon et la couleur des ailes papillons par exemples. Les phénomènes de dispersion de Mie et de diffusion de Rayleigh peuvent être observés lorsque la structuration du matériau est de dimension respectivement supérieure ou inférieure aux longueurs d'ondes de la lumière. Ces phénomènes expliquant la couleur blanche des nuages ou la couleur bleue du ciel. Enfin, la lumière peut être décomposée par double réfraction, comme dans le phénomène de l'arc-en-ciel.

Inversement à la couleur « physique », la couleur « chimique » va être étroitement liée à la nature chimique du matériau. Ce processus est en lien direct avec la nature quantique de la distribution spatiale et énergétique des électrons de la matière et met en jeu le mouvement des électrons au sein du matériau ; on y retrouve des phénomènes d'absorption et d'émission plus ou moins intenses. Le matériau présentera une « couleur », si le phénomène d'absorption ou d'émission se produit pour des longueurs d'onde comprises dans le domaine du visible, soit de 400 à 800 nm. Dans tous les cas, l'interaction entre le rayonnement et la matière est caractérisée par des transitions électroniques avec absorption d'un photon. Ces transitions électroniques peuvent être intra-atomiques, c'est-à-dire une transition entre deux niveaux d'un même élément chimique et inter-atomiques, où la transition est accompagnée d'un transfert de charge entre deux atomes. Ces transitions provoquent toujours la transition d'un niveau fondamental à un niveau excité (absorption) et parfois la désexcitation : transition « retour » du niveau préalablement excité vers le niveau fondamental, est radiative (émission).

Dans la partie suivante, les deux types de transitions électroniques d'absorption : intra/interatomiques, c'est-à-dire celles qui nous intéressent car responsables de la couleur des pigments, seront abordées plus en détails. Les règles de sélection qui traduisent la probabilité d'une transition électronique sous une irradiation seront notamment discutées.

#### I.2.1.2. Mécanisme intra-atomique

#### I.2.1.2.1. Les règles de sélection des transitions

Pour commencer, pour les transitions, intra-atomiques, la probabilité du passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre est régie par quelques règles de sélection des transitions. La probabilité de transition P est proportionnelle à  $|\langle\psi i|\mu|\psi f\rangle|^2$ , avec  $\psi i$  et  $\psi f$  correspondant aux fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final du système étudié et  $\mu$  le moment d'interaction dipolaire qui dépend des moments dipolaires magnétiques et électriques.

On rappelle que chaque électron est défini par quatre nombres quantiques qui sont le nombre quantique principal, n ; le nombre quantique azimutal, l ; le nombre quantique magnétique m et le nombre de spin  $m_s$  ou s.

Les règles de Laporte permettent de définir les conditions de non nullité de la probabilité de transition. Une transition est interdite entre état de même parité, ce qui signifie que  $\Delta L$  doit être non nul, avec L le moment orbital total. Les orbitales d'arrivée et de départ doivent donc être différentes. Les transitions d-d et f-f sont interdites et les transitions s-p et d-f autorisées. La règle de spin impose qu'une transition entre fonctions d'onde est autorisée seulement quand il n'y a pas changement de nombre de spin ( $\Delta S$  doit être nul, avec S le moment de spin total).

Il est cependant possible d'observer des transitions interdites par ces règles, comme les transitions d-d et f-f. L'intensité de ces transitions est cependant moins intense par rapport à celles autorisées car leur probabilité d'occurrence est faible. Ainsi, ces types de transition intraatomiques sont rendues possibles grâce à une absence temporaire du centre d'inversion autour de l'élément concerné, qui favorise ainsi le mélange d'orbitales de parité opposée, (il y a alors une certaine levée de l'interdiction de la première règle de Laporte).

#### I.2.1.2.2. La théorie du champ cristallin

Il s'agit d'un modèle purement électrostatique prenant en compte la répulsion entre les électrons d du centre métallique et les électrons des ligands. Quand un ion métal de transition est dit « libre » cela signifie qu'il n'est pas entouré de ligands, les six orbitales atomiques (dx, dy, dz, dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> et dz<sup>2</sup>) sont alors à la même énergie (dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales d). Lorsque des ligands se rapprochent du centre métallique, il y a apparition de l'attraction électrostatique entre les noyaux et les nuages électroniques qui permet d'assurer la stabilité du complexe créé. Mais, concomitamment, la répulsion exercée par les électrons des ligands entraine une déstabilisation des orbitales d du métal de transition, avec une intensité de déstabilisation différente selon les orbitales, ce qui provoque une levée de dégénérescence des orbitales atomiques. Celle-ci va dépendre de différents paramètres :

- La nature des ligands : série spectrochimique I<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < S<sup>2-</sup> <SCN<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < O<sup>2-</sup>
   H<sub>2</sub>O < CN<sup>-</sup> < CO). Les champs seront plus forts dans les matrices oxygénées que dans les matrices halogénées.</li>
- La configuration électronique du métal : degré d'oxydation. L'électronégativité augmentera d'autant plus que le métal sera chargé positivement, ce qui impliquera un rapprochement des ligands et un champ plus fort.

- La symétrie du polyèdre de coordination : octaédrique ou tétraédrique, par exemples. Le champ de symétrie tétraédrique ( $\Delta_t$ ) est plus faible que le champ octaédrique ( $\Delta_o$ ) car l'effet de la répulsion des ligands sur les orbitales d est plus homogène d'une orbitale à l'autre, pour un champ tétraédrique. Il est montré que  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ .

Pour aller plus loin dans la description des champs dits tétraédrique et octaédrique il y aura une faible déstabilisation des orbitales, lorsque celles-ci ne pointent pas en direction des ligands : on parle des orbitales  $dz^2$  et  $dx^2 - y^2$  appelées également e pour un champ cristallin tétraédrique et dxy, dyz et dxz appelées  $t_{2g}$  pour un champ cristallin octaédrique. Les orbitales seront fortement déstabilisées lorsqu'elles pointeront en direction des ligands. Cela concerne les orbitales dxz, dxy et dyz ( $t_2$ ) en champ tétraédrique et les orbitales dz<sup>2</sup> et dx<sup>2</sup> - y<sup>2</sup> ( $e_g$ ) en champ octaédrique (**Figure I-7**). Les configurations à spin faible sont donc rarement observées dans les complexes tétraédriques car les énergies de champ cristallin ne sont en général pas suffisamment élevées pour forcer les électrons à s'apparier.



**FIGURE I-7** - Levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie tétraédrique et octaédrique [6].

L'apparition de la couleur des complexes de coordination se fait par absorption d'un photon de la lumière du visible. Il y aura transfert électronique entre les orbitales d des différents niveaux uniquement si l'énergie associée au photon le permet. Ces transitions d-d sont interdites par les règles de sélection et sont alors associées à des colorations peu intenses. La couleur observée sera alors la couleur complémentaire de la lumière absorbée. Par exemple, pour obtenir un pigment magenta, une bande d'absorption dans le vert (530 nm) sera observée (**Figure I-8**). Les probabilités de transitions vont dépendre du site de coordination du cation. En effet, si le cation se situe dans un site octaédrique ou plan carré qui peut être décrit comme un site centrosymétrique, la probabilité de transition sera plus faible que lorsque le cation se situe dans un site non centro-symétrique comme les sites tétraédriques. La coloration plus intense des

pigments dont les chromophores sont situés en site tétraédrique peut s'expliquer par ce phénomène.



Figure I-8 – Cercle trichromatique des couleurs.

La théorie du champ cristallin permet d'expliquer qualitativement l'origine de la couleur et l'influence de la symétrie du polyèdre de coordination de la plupart des pigments à base d'éléments de transition. En associant de manière quantitative les configurations électroniques des états excités (avec différent remplissage des niveaux d) à la valeur du champ cristallin, elle permet aussi de prédire l'allure complète des spectres d'absorption ou d'émission des éléments de transition. La **Figure I-9** qui représente les spectres d'absorption de complexes composés d'ions Co<sup>2+</sup> en site tétraédrique et en site octaédrique, montre que plusieurs bandes sont présentes sur les spectres, ce qui traduit la possibilité de transition entre plusieurs configurations [7].



*FIGURE I-9* – Spectre d'absorption du cobalt II en site tétraédrique (haut) et octaédrique (bas) [7].

Ces différents états fondamentaux et excités de l'ion libre sont représentés sur les diagrammes de Tanabe-Sugano en fonction du rapport entre l'énergie du champ cristallin  $\Delta = 10$  Dq et du

paramètre de Racah B (traduit les répulsions inter-électroniques) (**Figure I-10**). Ces diagrammes vont varier en fonction du nombre d'électrons présents dans la sous-couche d du métal de transition. Ces diagrammes peuvent être utilisés pour les coordinations tétraédrique et octaédrique, en considérant une configuration électronique d<sup>10-n</sup> dans le cas d'une symétrie tétraédrique. Ainsi, pour le cobalt (II) de configuration 3d<sup>7</sup>, les diagrammes de Tanabe Sugano à considérer seront celui donné pour une configuration d<sup>7</sup> pour une symétrie octaédrique et celui donné pour la configuration d<sup>3</sup> pour une symétrie tétraédrique (**Figure I-10**). Dans l'exemple du cobalt, 120 micro-états peuvent être calculés et rangés en 8 termes spectroscopiques. Ces termes notés <sup>2S+1</sup>L, où L est le moment orbital total, S le moment de spin total et 2S+1 la multiplicité de spin, décrivent les différentes configurations électroniques accessibles de l'ion libre. On retrouve alors la série complète de termes <sup>2S+1</sup>L suivante : <sup>4</sup>F, <sup>4</sup>P, <sup>2</sup>H, <sup>2</sup>G, <sup>2</sup>F, <sup>2</sup>P, <sup>2</sup>D, <sup>2</sup>P. <sup>4</sup>F est considéré comme le terme fondamental (ion libre). Ces termes spectroscopiques vont subir un éclatement supplémentaire induit par la présence du champ de ligands. Des niveaux d'énergie de symétries différentes sont alors formés. Si on regarde le terme <sup>4</sup>F pour une symétrie tétraédrique (d<sup>3</sup>), les trois termes induits sont <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>2</sub> et <sup>4</sup>T<sub>1</sub>.



**FIGURE I-10** – Diagrammes de Tanabe-Sugano pour les éléments  $d^3$  (gauche) et  $d^7$  (droite) [8]–[11].

Les différentes bandes d'absorption de la **Figure I-9** peuvent être expliquées à partir de ces diagrammes de Tanabe Sugano [8]–[11]. En effet, les transitions permises par la règle de

spin sont les transitions  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ ,  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$  et  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P)$  dans le cas de la symétrie tétraédrique et  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ ,  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P)$  et  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{4}A_{2}$  pour une symétrie octaédrique. Les premières transitions correspondent aux bandes de basse énergie sur les spectres d'absorption. Non seulement ces diagrammes permettent donc une indexation des différentes bandes d'absorption observées, mais par réciprocité, ces diagrammes permettent également de remonter à la valeur du paramètre de Racah B et donne accès à la valeur de l'éclatement du champ cristallin  $\Delta$ . Cela permet de comparer le caractère covalent d'une liaison par rapport à une autre grâce au paramètre néphélauxétique. Le paramètre néphélauxétique  $\beta$ , est égal au rapport entre le paramètre de Racah du métal complexé et de l'ion libre ( $\beta \leq 1$  et plus  $\beta$  est faible plus l'effet néphélauxétique est dit important). Plus le paramètre de Racah du métal complexé est faible (plus le paramètre néphélauxétique s'écarte de l'unité), plus une liaison sera dite covalente. On observe expérimentalement que l'effet néphélauxétique dépend de la nature des ligands ; la liste ci-dessous les classe par effet croissant :

$$F^- < H_2O < NH_3 < en < [NCS]^- < Cl^- < CN^- < Br^- < N_3^- < S^{2-} \approx I^-$$

Cette série montre qu'un ligand fluoré a tendance à former une liaison ionique avec les métaux alors qu'un ligand à base d'iode formera une liaison covalente.

#### I.2.1.3. Mécanisme inter-atomique

Dans ces mécanismes on retrouve les transferts de charge cation/cation, anion/anion ou cation/anion. Le positionnement des bandes de transfert de charge en énergie est dépendant de l'électronégativité du métal et du ligand, de la distance métal-ligand et du polyèdre de coordination [12] ; trois paramètres corrélés entre-eux. Elles sont caractérisées par de larges bandes d'absorption.

Les transferts cation/anion permettent d'expliquer la couleur des cristaux ioniques semiconducteurs. Dans un solide ionique, un réseau périodique d'anions et de cations conduit à la formation d'un potentiel périodique et à la création de bandes d'énergies plus ou moins discrètes associées aux orbitales moléculaires. Elles sont appelées bande de valence et bande de conduction et sont séparées par un écart énergétique nommé Gap. Les photons d'énergie supérieure au Gap vont permettre une excitation électronique avec passage de la bande de valence et de la bande de conduction. Ils vont alors être absorbés par la matière. Cet écart interbandes est donc directement lié à la couleur du matériau. Dans les matériaux de type oxyde métallique typiquement, les dernières orbitales moléculaires remplies, constituant le haut de la bande de valence, ont un caractère principal issu des orbitales atomiques de l'anion oxygène, alors que les premières orbitales moléculaires vides ont un caractère principal issu des orbitales atomiques des métaux, constituant le bas de la bande de conduction. Ainsi, par abus de langage, ce transfert est assimilé au déplacement d'un électron de l'anion vers le cation (**Figure I-11**).



FIGURE I-11 – Rapport entre la bande de transfert de charge du matériau et sa couleur [13].

### I.2.2. Les pigments

#### I.2.2.1. Généralité sur les pigments

L'origine du mot pigment provient du latin « pigmentum » et dans l'antiquité, il peut être défini comme étant toute matière colorée (Larousse). Au 20<sup>ème</sup> siècle, le mot pigment désigne une matière constituée de petites particules insolubles dans un milieu et qui est utilisée pour ses propriétés colorimétriques. Les pigments sont caractérisés à l'aide de leur composition chimique et leurs propriétés optiques et techniques. Un pigment peut être d'origine organique ou inorganique. Les pigments organiques sont les plus courants, ils sont constitués majoritairement de carbone auxquels les éléments chimiques comme l'azote et l'hydrogène se rajoutent. Ils peuvent être d'origine animale, végétale ou synthétique. Par exemple, la phtalocyanine est un pigment organique bleu, la quinacridone, dans les teintes rouges et l'alizarine plutôt jaune. Quant aux pigments inorganiques, ils sont caractérisés par la présence de liaisons iono-covalentes entre anions et cations métalliques comme dans les fluorures ou les oxydes. Leur nombre est plus restreint et le spectre de couleurs accessible est limité. Ils peuvent également se trouver dans leur forme naturelle ou synthétique. Les plus connus, d'utilisation très ancienne, sont le bleu de cobalt, le blanc de titane et les jaunes-rouge de cadmium. Les pigments organiques et inorganiques se différencient aussi par leurs propriétés physiques. Les pigments inorganiques seront plutôt mats et opaques alors que les pigments organiques seront brillants et transparents. La floculation de ces derniers sera plutôt faible, permettant la formulation aisée d'une suspension homogène alors qu'un pigment inorganique aura tendance à sédimenter en milieu liquide. La formulation d'encres à partir de pigments inorganiques présentera donc des difficultés supplémentaires par rapport à la formulation de pigments organiques.

Dans notre cas nous nous intéresserons aux pigments inorganiques pour leur capacité à avoir un fort pouvoir opacifiant qui permettra d'avoir un bon contraste de couleur à la surface du livre électronique et également pour leur bonne résistance chimique. Leur pouvoir opacifiant provient de leur haut indice de réfraction ; en première approximation, le phénomène de diffusion à l'origine de ce pouvoir opacifiant étant proportionnel à cet indice de réfraction de la particule rencontrée par le rayonnement.

Dans le cadre de cette thèse, les couleurs visées pour ces pigments sont le Bleu, le Cyan, le Magenta et le Jaune qui sont, pour les trois dernières, les couleurs primaires pour un système soustractif (source secondaire) : lorsque, pour rappel, l'absorption d'une part de la lumière d'une source primaire créée l'apparition d'une couleur perçue par l'œil après réflexion diffuse du pigment. En effet, les industriels spécialisés dans ce domaine (Philips, Canon, Xerox, Eink etc.) ont démontré que la solution la plus efficace pour permettre un affichage couleur avec un bon contraste et la gamme de coloration la plus étendue est celle des systèmes à base de particules électrophorétiques Cyan, Magenta et Jaune [14]–[18].



FIGURE I-12 – Espaces Rouge-Vert-Bleu (RGB) et Cyan-Magenta-Jaune-Noir (CMYK).

Il est intéressant de noter qu'en fonction de l'espace colorimétrique dans lequel on définit les couleurs cyan, magenta et jaune, les paramètres colorimétriques L\*a\*b\* (coordonnées dans l'espace colorimétrique que nous utiliserons comme espace de travail), ne seront pas les mêmes (**Figure I-13**). En effet, deux espaces peuvent être définis : RGB, adapté pour les descriptions colorimétriques dans un système additif (le blanc est la résultante de l'addition des trois primaires) ou CMYK, adapté pour les descriptions colorimétriques dans un système soustractif

(le noir est la résultante de l'addition des trois primaires) (**Figure I-12**). Etant donné que l'objectif est de formuler des encres pour application dans des livres électroniques (système soustractif), l'espace utilisé sera le Cyan-Magenta-Yellow-Key. **En annexe page 230**, une partie « analyse colorimétrique » descriptive des quantifications colorimétriques dans différents espaces colorimétriques est présentée.



**FIGURE I-13** – Paramètres L\*a\*b\* des couleurs cyan, magenta et jaune dans les espaces RGB et CMYK.

#### I.2.2.2. Les pigments cyan – bleu

La coloration bleue (ou cyan) est au niveau de pigments inorganiques toujours obtenue à l'aide d'un chromophore ou une combinaison de chromophores parmi les éléments de transition à couche 3d partiellement remplie (Co, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) soumis au champ cristallin.

Les pigments bleus comptent parmi eux les plus anciens pigments inorganiques naturels. Les premiers obtenus par voie chimique à partir de matériaux minéraux sont, le bleu égyptien, CaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (3600 av. JC) **Figure I-14a**, le bleu Han, BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, (800 av. JC) **Figure I-14b**, le bleu ultramarine, (Na,Ca)<sub>8</sub>(AlSiO<sub>12</sub>)(S,SO<sub>4</sub>,Cl), (800 av. JC) **Figure I-14c** et le bleu maya, (Mg,Al)<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>(O,OH,H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub> (400 ap. JC) **Figure I-14d** [19].



**FIGURE I-14** – Images des premiers pigments inorganiques minéraux bleus découverts : a) le bleu égyptien, CaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, b) le bleu Han, BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, c) le bleu ultramarine,  $(Na,Ca)_8(AlSiO_{12})(S,SO_4,Cl)$ , et d) le bleu maya,  $(Mg,Al)_4Si_8(O,OH,H_2O)_{24}$  [19].

Plus récemment (à partir du XVIII<sup>ème</sup> siècle), de nombreuses recherches ont été effectuées afin de synthétiser des pigments bleus de nouvelle génération, où des propriétés innovantes leur sont conférées. Différents éléments métalliques possèdent des transitions intra-atomiques qui

peuvent être à l'origine de la couleur bleue. Nous avons décidé d'en évoquer trois dans cette partie.

Smith et al ont montré que des pigments bleus peuvent exister dans la plupart des solutions solides YIn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>[20], [21] tout comme l'équipe de recherche de Reddy [22]. La substitution de l'ion Mn<sup>3+</sup> dans les sites de l'indium permet d'obtenir une couleur bleue grâce à une transition d-d. Le chromophore  $Mn^{3+}$  se trouve alors en site bipyramide trigonale. (Figure I-15a). Ils ont également montré qu'un taux de dopage de 5 % de Mn<sup>3+</sup> permet d'obtenir cette couleur même dans d'autres compositions chimiques (Figure I-15b) pour peu que le chromophore se retrouve dans le même type de site. L'utilisation du cobalt en tant qu'ion chromophore pour obtenir des pigments bleus est également très répandue. Le site cristallographique le plus courant pour le cobalt (II) de configuration d<sup>7</sup> est le tétraèdre dans la plupart des oxydes inorganiques. La Figure I-15c montre une photographie du composé LiZn<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>BO<sub>3</sub> avec des tétraèdres (Zn/Co)O<sub>4</sub> distordus et une symétrie ponctuelle plus proche de C<sub>3v</sub> que de T<sub>d</sub> [23]. Le cobalt, substitué au magnésium dans des composés de type MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de structure type spinelle, amène également à une coloration bleue. Le cobalt localisé dans un site octaédrique est moins couramment rencontré. Il a été étudié par Woodward [24] (Figure I-15e) avec le composé CoWO<sub>4</sub> et dans notre groupe de recherche, à l'ICMCB par Robertson (Figure I-15d) sur le composé Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub> [25]. Dans le premier cas, il s'agit d'une structure wolframite, où les cations de cobalt (II) et de tungstène (VI) sont entourés de six ligands oxygène dans un octaèdre très distordu. Le second cas présente comme sites de coordination du cobalt (II) un panachage de sites bipyramides à base trigonale et de sites octaédriques très distordus. Mais dans ce dernier cas, des études par RPE ont montré une localisation préférencielle du cobalt (II) pour les sites octaédriques. Finalement, on retrouve des pigments basés sur la structure du bleu Egyptien où la couleur provient de l'ion chromophore cuivre (II) en site plan carré. Feng et son équipe ont remplacé le métal alcalin par du strontium afin d'obtenir un pigment dans les teintes dites cyan [26] (Figure I-15g) et l'équipe de Reddy a étudié la solution solide Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Cu<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, avec x et y étant égaux et variant de 0 à 0,5 [27] (Figure I-15f). Notre groupe à l'ICMCB a également mis en évidence la couleur cyan pour des pigments SrCuP<sub>2</sub>PO<sub>7</sub> qui adoptent une structure monoclinique de groupe d'espace P21/m où le cuivre, ion chromophore, est en site pyramide base carrée [28] (Figure I-15h).


**FIGURE I-15** – Images des pigments bleu-cyan existant dans la littérature. a)  $YIn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ [20]; b)  $LuGa_{0,95}Mn_{0,05}O_4$ ; c)  $LiZn_{0,9}Co_{0,1}BO_3$  [23]; d)  $Zn_{0,8}Co_{0,2}MoO_4$  [25]; e)  $CoWO_4$  [24]; f)  $La_{0,2}Sr_{0,8}Cu_{0,8}Li_{0,2}Si_4O_{10}$  [27]; g)  $BaCuSi_4O_{10}$  [26]; h)  $SrZn_{0,5}Cu_{0,5}P_2PO_7$  [28].

Dans cette thèse les pigments bleus/cyan étudiés dériveront de la structure spinelle de motif unitaire AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> où A et B sont des cations pouvant se trouver dans leur état divalent et trivalent [29], [30]. La maille élémentaire de ces oxydes est une maille cubique de groupe d'espace Fd- 3m où coexistent 32 sites octaédriques (Oh) et 64 tétraédriques (Td), ce qui permet *a priori* d'obtenir une grande gamme de couleurs.



**FIGURE I-16** – Structure d'une spinelle directe CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en bleu sont représentés les oxygènes, en vert les cations cobalt +II et en rose les cations aluminium +III.

La maille spinelle peut être décrite comme un réseau cubique à faces centrées, formé par les oxygènes de la maille élémentaires, au sein duquel les cations divalents et trivalents sont distribués entre sites tétraédriques et octaédriques. Ainsi, les composés spinelles constitués de cations divalents (A<sup>2+</sup>) et trivalents (B<sup>3+</sup>) peuvent adopter différents arrangements cationiques ; cet arrangement peut être sous sa forme directe, aléatoire ou inverse, selon si ce sont les cations divalents, trivalents ou des deux types qui occupent les sites tétraédriques. Dans le **tableau I- 1**, on peut retrouver la description de ces différentes formes.

	I	Α		B	Formula	
	DO	Site	DO	Site		
Directe	II+	Td	III+	Oh	$A_{Td}B_{2\ Oh}O_4^{2-}$	
Aléatoire	II/III+	Td/Oh	II/III+	Td/Oh	$A_{Td}B_{Td}A_{Oh}B_{Oh}O_4^{2-}$	
Inverse	II+	Oh	III+	Td/Oh	$B_{Td}A_{oh}B_{Oh}O_4^{2-}$	

**TABLEAU I-1** – Liste des différents types de spinelles en fonction de l'environnement des éléments métalliques di/trivalents.

Le pigment bleu spinelle le plus connu et étudié reste CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Il a été dopé à l'aide de métaux de transition (Mg, Zn) afin de changer sa couleur [31], [32]. Malgré le grand nombre d'études autour du pigment CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, certains points, comme l'impact de l'histoire thermique sur la couleur du pigment, restent à éclaircir [33]–[39]. Il est acté que le pigment CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possède une couleur bleue roi après avoir subi un traitement thermique à haute température alors qu'il se présente comme un pigment noir voire verdâtre lorsqu'une synthèse à plus basse température est effectuée [33]–[37]. Différentes hypothèses sont alors avancées concernant ces changements de couleur, mais aucune n'est définitivement validée. Celles-ci sont listées ci-dessous :

- La présence de carbone amorphe dans le réseau après préparation à basse température ;
- L'existence de phases d'impureté Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Co<sup>3+/2+</sup>) / Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> (Co<sup>3+</sup>) ayant un paramètre de maille proche de celui de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Co<sup>2+</sup>). Notons que comme de plus, les rayons ioniques du Co<sup>3+</sup> en bas spin et de l'Al<sup>3+</sup> en site octaédrique sont également comparables [33], [35], [38], [40], [41], la mise en évidence de telles impuretés est délicate ;
- L'influence de la taille de grain, en prenant en compte l'influence de la diffusion de ces derniers [39], [42] ;
- La distribution du Co<sup>2+</sup> dans le réseau entre les sites tétraédriques et octaédriques
  [43]–[47].

En reprenant le travail autour de tels pigments en vue d'élaborer des pigments bleus, la première partie du chapitre 2 permettra de remettre en lumière ces différentes hypothèses et de trouver une explication, fondée sur des caractérisations spectroscopiques, morphologiques et structurales, quant à l'origine des différentes colorations observées pour cette phase spinelle CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La deuxième partie du chapitre 2 portera sur l'étude des oxydes de nickel d'aluminium, eux aussi de structure spinelle. La littérature fait état de la couleur cyan de ces pigments, avec une structure partiellement inverse où le Ni<sup>2+</sup> et l'Al<sup>3+</sup> sont aléatoirement localisés dans les sites octaédriques et tétraédriques. Les pigments ont été synthétisés par diverses voies, comme la voie sol gel [48], [49], la voie solide [50], la synthèse micro-onde [30], [51], la synthèse Pechini [52], la décomposition thermique des complexes malates polynucléaires [53], la synthèse mécano-chimique [54] et l'auto-combustion [55], [56]. Cependant, le principal problème retrouvé dans ces publications est la difficulté à synthétiser un pigment NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stœchiométrique. En effet, même si la stœchiométrie 1 : 1 entre les réactifs de départ NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est respectée, un système biphasique NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est obtenu au final même après des traitements longs à haute température [57].



**FIGURE I-17** – Effet de la température de recuit (a), du temps de broyage à 1573 K (b) et du temps de recuit (c) des poudres NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et des phases secondaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO [56].

Han et son équipe [56], ont étudié l'effet de différents paramètres, à savoir la température, le temps de broyage et le temps de recuit sur la pureté de ce composé. La **Figure I-17**, montre qu'en augmentant la température, l'impureté en NiO a tendance à diminuer et l'impureté d'oxyde d'aluminium à disparaitre. La température de recuit choisie pour étudier les autres paramètres est de 1573 K. L'étude du temps de recuit (**Figure I-17c**) montre une augmentation en intensité des pics de diffraction des impuretés de NiO et l'étude du temps de broyage montre une disparition des impuretés de NiO avec le temps de broyage. De cette étude, nous pouvons noter une obtention réussie de phase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pure mais avec cependant un broyage de 168 h et des recuits à 1300°C, ce qui ne semble pas être une solution efficace, industriellement (synthèse de coût énergétique très élevé).

Nous verrons dans la deuxième partie du chapitre 2, comment une phase pure NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peut être obtenue, en utilisant une voie de synthèse simple et un couple de paramètres température/temps de synthèse plus approprié pour une application à visée industrielle.

#### I.2.2.3. Les pigments magenta – rose – violet

Comme pour la coloration bleue, les pigments pourpres (magenta-rose-violet) ont des propriétés optiques découlant principalement de transitions intra-atomiques d'un chromophore parmi les éléments de transition à couche 3d partiellement remplie (Co, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) soumis au champ cristallin.

Les pigments inorganiques de couleur magenta ne sont pas ceux les plus étudiés, surtout pour des applications dans les encres électrophorétiques. La plupart des pigments colorés mentionnés dans la littérature sont rose, couleur qui possède des paramètres colorimétriques L\*a\*b\* relativement éloignés de la teinte magenta (les roses sont notamment plus clairs que les magentas, avec un paramètre L\* plus élevé).

La première utilisation clairement reportée des pigments violet/rose minéraux (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn) date de 25 000 avant Jésus-Christ, où ils étaient utilisés dans l'art pariétal présent dans certaines grottes préhistoriques [19], [58]. Comme pour les pigments bleus, l'exploitation à grande échelle de pigments roses minéraux remonte à 800 avant J-C, avec le composé nommé « violet de Han », BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Vient ensuite l'utilisation du cobalt (II) en site octaédrique dans les composés Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, de groupe d'espace P12<sub>1</sub>/c1 et de structure monoclinique et où le cobalt (II) est en site octaédrique [59], [60]. De nos jours, les composés, LiCoPO4 et Co<sub>11</sub>Li[(OH)<sub>5</sub>O](PO<sub>3</sub>OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> dont l'origine de la coloration provient aussi du chromophore cobalt (II) en site octaédrique, sont largement utilisés et seront plus longuement décrits dans la suite de cette partie, Figure I-18e [61]. Concernant ces deux derniers composés, obtenus par précipitation en solution aqueuse, l'obtention de l'un ou l'autre est contrôlée par une simple variation de pH de travail. On peut également retrouver cette configuration cristallographique autour du cobalt dans des composés à base de borate, CoxMg2-xB2O5, où un dopage à 5 % atomique de cobalt permet d'obtenir un pigment de couleur rose pâle (Figure I-18c) [62]. Les cations Mg<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> sont alors entourés de six oxygènes et permettent de faire la connexion entre les groupements pyroborates  $(B_2O_5^{4-})$  qui forment le squelette de cette structure. Toujours dans la famille des borates, le composé LiZn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>BO<sub>3</sub>, qui est constitué d'un enchainement de bipyramides trigonales (Figure I-18d), exhibe une couleur rose/magenta grâce à ses sites de coordination particuliers (la coordinence 5 est relativement rare en cristallographie) et, de plus, très distordus [23]. Les ions métalliques sont donc entourés de cinq oxygènes, avec des liaisons métal-oxygène variables (3\*M-O  $\approx$  1,93 Å ; 1\*M-O = 2,14 Å ; 1\*M-O = 2,98 Å).

De plus, des travaux précédents de notre équipe à l'ICMCB [28] ont montré qu'il était possible d'obtenir des pigments de teinte rose avec du cobalt (II) en coordination pyramide plan carré,

où la couleur provient toujours des transitions intra-atomiques d-d. Le composé étudié était le polyphosphate  $Sr_{0,8}Ca_{0,2}CoP_2O_7$  qui cristallise dans une structure monoclinique, où le calcium est substitué au strontium afin de faire varier la ionicité de la liaison  $Co^{2+}$  O<sup>2-</sup> par effet de liaison antagoniste. Un pigment violet/rose peut alors être obtenu [28] (**Figure I-18b**).

Récemment, des études initiées par Tamilarasan [63] et approfondies par Subramanian [64] ont porté sur la substitution par différents chromophores des métaux au sein de la structure hexagonale  $Y(X,M)O_3$ . Dans cette structure, des bipyramides trigonales  $(X, M)O_5$  (avec X = Ga ou In et M = Mn, Ti, Zn) relient des octaèdres YO<sub>6</sub>. Les premiers composés étudiés par Tamilarasan sont basés sur la substitution du gallium par du manganèse (III). L'étude montre que les longueurs de liaison M-O (M = In, Ga, Al et Mn) dans le plan basal sont à peu près les mêmes (2,02 Å - 2,13 Å). Cependant les distances M-O dans le plan apical sont, quant à elles variables en fonction du métal (Ga-O = 1,84 Å; Mn-O = 1,86 Å; In-O = 2,09 Å), ce qui permet de pouvoir jouer sur l'effet de la liaison antagoniste et donc de faire varier le champ cristallin afin de faire varier la couleur. En effet, plus la liaison apicale sera petite, plus le champ du ligand autour du métal sera grand, plus la bande d'absorption sera décalée vers les hautes énergies. La Figure I-18h-i montre également l'effet de la quantité de chromophore dans la matrice ; en effet, plus le composé est riche en manganèse, plus ce pigment devient violet foncé. Subramanian et son équipe [64] se sont basés sur cette étude et ont considéré la matrice YIn<sub>1-x-2y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>3</sub> pour obtenir des poudres allant du bleu au violet. Les rayons ioniques de Mn<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Ti<sup>4+</sup> étant plus petits que celui de In<sup>3+</sup>, la formation d'une solution solide sur toute la gamme de compositions chimiques imaginables dans ce système est alors accessible. La Figure I-18f (composé x = 0,005 et y = 0,3) et la Figure I-18g (composé x = 0,01 et y = 0,2) montrent des pigments rose/ magenta.

Pour finir avec ces exemples de pigments dans la gamme des rose/violet, la substitution de l'étain (IV) par du Cr (III/IV) dans des composés comme la malayaite Ca(Sn,Cr)SiO<sub>5</sub> (**Figure I-18a**) a été étudiée dans le but de remplacer les pigments à base de cadmium dans les industries de la poterie [65]–[74]. Différentes études ont montré que le chrome était sous une forme  $Cr^{3+}$  ou  $Cr^{4+}$  et se situait dans les sites octaédriques de  $Sn^{4+}$  et tétraédriques de  $Si^{4+}$  de cette structure ; les ions  $Cr^{4+}$  étant pointés comme à l'origine de la couleur rosée des malayaites dopées.



**FIGURE I-18** – Images des pigments rose-violet de la littérature. a)  $Ca(Sn,Cr)SiO_5$  [68]; b)  $Sr_{0,8}Ca_{0,2}CoP_2O_7$  [28]; c)  $Co_{0,05}Mg_{1,95}B_2O_5$  [62]; d)  $LiZn_{0,95}Ni_{0,05}BO_3$  [23]; e)  $Co_{11}Li[(OH)_5O](PO_3OH)(PO_4)_5$  [61]; f)  $YIn_{1-x-2y}Mn_xTi_yZn_yO_3$  avec x = 0,005 et y = 0,3 [64]; g)  $YIn_{1-x-2y}Mn_xTi_yZn_yO_3$  avec x = 0,01 et y = 0,2 [64]; h)  $YGa_{0,98}Mn_{0,02}O_3$  [63]; i)  $YGa_{0,95}Mn_{0,05}O_3$  [63].

Dans cette étude deux types de structures cristallines seront étudiées : deux séries de phosphates de métaux de transition qui cristallisent dans des mailles de type olivine, de groupe d'espace Pnma pour les premiers, et de type rutile de groupe d'espace  $C2_1/c$ , pour les seconds.

Les pigments phosphates ont des propriétés physico-chimiques directement ou indirectement associées aux liaisons très covalentes P-O constituant dans les tétraèdres PO4<sup>3-</sup>.

Les structures cristallines à base de tétraèdres  $PO_4^{3-}$  peuvent être classées dans différents groupes en fonction du nombre de tétraèdres liés. On peut différencier, les orthophosphates (uniquement constitués de tétraèdres phosphates de formule  $PO_4^{3-}$  isolés), les pyrophosphates (basés sur l'association de deux tétraèdres phosphates liés de formule  $P_2O_7^{4-}$ ) et les polyphosphates (plus de deux tétraèdres liés constituent alors les unités phosphates) [75]. Les principaux atouts des structures phosphates, sont leur stabilité chimique à haute température, leur résistance à l'oxydation et ces minéraux courants sont moins chers que la plupart des autres composés inorganiques [76]. De plus, les phosphates ont une grande capacité à former des solutions solides et à stabiliser un grand nombre des ions métaux de transition dans leur réseau, ce qui permet d'accéder à des pigments de colorations variées [76]–[81]. Par ailleurs, le fait d'accéder à cette grande gamme de couleur est dû à la grande diversité de nature géométrique des sites de coordination présents dans les phosphates : sites centro-symétriques mais également nombreux sites asymétriques induisant une forte coloration du pigment qui est liée à la forte probabilité de transition électronique entre orbitales du chromophore en leur sein.

Dans cette catégorie de matériaux inorganiques de coloration magenta / violet, les matériaux les plus connus sont : (i) les phosphates de cobalt de type  $Co_3(PO_4)_2$ , qui cristallisent en symétrie monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/n$  (comme les composés  $Mg_3(PO_4)_2$ ) où les ions cobalt II sont situés en site octaédrique distordu et en coordinence cinq, (ii) les pyrophosphates de type  $CoKZr_2(PO_4)_3$  [82]–[84]. Ces derniers ont une structure dérivant de la structure type

NASICON NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, où les ions Na<sup>+</sup> occupent un site octaédrique régulier et où les ions  $Co^{2+}$  sont aussi en coordinence 6 [85].

Les pigments de structure type olivine cristallisent dans un réseau orthorhombique et ont un groupe d'espace Pnma. Ils sont constitués de chaines organisées selon l'axe b d'octaèdres de lithium et de cobalt en alternance. Des ions P<sup>5+</sup> sont situés dans des sites tétraédriques isolés (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) séparant ces chaines d'octaèdres de centre métallique (**Figure I-19**).



**FIGURE I-19** – Représentation du composé LiCoPO<sub>4</sub> à partir des paramètres extraits des affinements Rietveld et octaèdre distordu du cobalt en site 4c.

La structure LiCoPO<sub>4</sub> est connue pour être de couleur rose/magenta, elle est cependant plus étudiée dans le domaine de l'énergie en tant qu'électrode pour batterie au lithium que comme pigment. En effet, du fait de sa structure en couche, le phénomène utilisé dans les cycles charge/décharge des batteries, d'intercalation/désintercalation des ions lithium, peut se faire aisément [85], [86]. Ce composé possède plusieurs formes allotropiques qui sont stables à différentes températures. Ludwig [61] a montré que le composé LiCoPO<sub>4</sub> adopte un groupe d'espace Cmcm lorsqu'il est recuit jusqu'à 575°C et exhibe une couleur rose pâle. Lorsque la température de recuit se situe entre 575°C et 675°C, la phase LiCoPO<sub>4</sub> Pnma est alors atteinte et affiche une couleur rose magenta. Une poudre bleue est observée lorsque le recuit dépasse les 675°C, qui laisse apparaître la structure Pna2<sub>1</sub> (**Figure I-20**).

Dans cette thèse, la substitution de cette matrice (via principalement la substitution de l'ion cobalt) par différents ions métaux de transition sera étudiée afin de faire varier le champ cristallin autour du ligand pour pouvoir obtenir un composé de la couleur magenta la plus franche possible.



**FIGURE I-20** – Poudres microcristallines des trois polymorphes de LiCoPO<sub>4</sub> et images MEB montrant la morphologie des cristaux [61].

La deuxième structure étudiée dans cette partie de manuscrit dévolue aux pigments de couleur rose/violet est la structure type rutile  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ , également connue sous la dénomination de cassiterite [70], [87]–[89]. La structure est composée d'octaèdres (Sn,Cr)O<sub>6</sub> peu distordus, reliés par leurs sommets (**Figure I-21**). Dans cette matrice, l'origine de la couleur lie de vin est controversée et plusieurs publications ont porté sur l'étude du degré d'oxydation du chrome ainsi que de son environnement, sans conclure sur un seul et même résultat. Différentes hypothèses sont avancées :

- Les pigments obtenus sont en fait composés de particules d'oxyde de chrome (III) finement divisées et déposées sur la surface d'un grain SnO<sub>2</sub> [90];
- Les ions Sn(IV) de la matrice SnO<sub>2</sub> sont substitués par les ions Cr(III) et forment une solution solide. Les lacunes anioniques compensent la différence de charge induite par la substitution aliovalente [72], [91]–[93];
- Les pigments contiennent à la fois du chrome (IV) en substitution à l'étain (IV) et du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [94];
- Les pigments sont constitués exclusivement d'une solution solide SnO<sub>2</sub>/CrO<sub>2</sub> [95] ;
- Les pigments sont constitués de la seule solution solide  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  mais avec la présence d'ions  $Cr^{3+}$  et de clusters d'ions  $Cr^{4+}$  au sein de la solution solide  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  [70].

Lors de cette thèse, nous avons essayé de comprendre l'origine de cette coloration pour ces composés, en faisant varier le ratio molaire Sn/Cr ainsi que les conditions de traitement thermique. La solution solide cible  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  a été étudiée avec x = 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,005 et 0 après préparation sous différentes atmosphères, à différents temps et températures de recuit.



**FIGURE I-21** – Représentation du composé  $SnO_2$  à partir des paramètres extraits des affinements Rietveld.

#### I.2.2.4. Les pigments jaunes

Les pigments jaunes sont actuellement ceux qui offrent le plus grand nombre de variétés de composés chimiques. En effet, d'après la littérature, différents éléments chimiques (strontium, chrome, cadmium, zinc, fer, bismuth, molybdate...) permettent de synthétiser ces pigments colorés [96], [97]. Parmi les plus connus, on peut retrouver les pigments jaunes commerciaux à base de praséodyme ( $ZrSiO_4 : Pr$ ) ainsi que ceux à base de cadmium (CdS) et de chrome (PbCsO<sub>4</sub>). Contrairement aux colorations exposées précédemment (bleu et pourpre), les pigments jaunes ont des propriétés optiques découlant principalement de transitions interatomiques, entre l'oxygène et un des métaux dans le cas des oxydes inorganiques. La majeure partie des pigments jaunes sont donc des semi-conducteurs avec un Gap de l'ordre de 2 - 3 eV.



**FIGURE I-22** – Photos représentant des pigments jaunes. a)  $Bi_{1,75}Y_{0,25}Ce_2O_7$  [98]; b)  $Ce_{0,36}Si_{0,31}Bi_{0,33}O_{1,835}$  [99]; c)  $Sm_2Ce_{1,92}Mo_{0,08}O_{7+\delta}$  [100]; d)  $Sr_2Tb_1O_4$  [101]; e)  $Na_{0,66}Ce_{0,33}TiO_3$ .

Lorsque la synthèse de pigments jaunes est abordée, l'utilisation du cérium comme matrice de base est largement employée. Le cérium qui est un métal de transition peut adopter le degré d'oxydation Ce<sup>3+</sup> ou Ce<sup>4+</sup>. Il peut donner la couleur jaune à des pigments grâce à des transitions 4f à 5d en raison d'un transfert de charge anion-cation. En effet, le Ce<sup>3+</sup> sur sa couche 4d a un électron célibataire et son niveau 5d est le plus faible en énergie parmi les terres rares. De plus, l'énergie de transfert de charge de l'oxygène vers l'ion Ce<sup>4+</sup> est relativement faible, et correspond donc à des photons du visible, car ce dernier a tendance à se réduire en Ce<sup>3+</sup>. La

Figure I-22, montre que des pigments basés sur l'oxyde de cérium peuvent effectivement donner des poudres de couleur jaune ou orange lorsqu'ils sont dopés avec des ions métaux de transition ou des lanthanides à partir de CeO<sub>2</sub>. Le dopage de CeO<sub>2</sub> avec du bismuth permet de renforcer l'absorption de la lumière du visible de par la création d'une transition d'une orbitale hybride composée du niveau 6s du Bi<sup>3+</sup> et de la 2p de l'oxygène vers la bande de conduction 4f du cérium (transition interatomique, mais entre deux des cations du réseau cristallographique). La Figure I-22a, montre le pigment  $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$  avec x = 0,25, où une partie du bismuth est substituée par de l'yttrium (Y<sup>3+</sup>) [98]. Le pigment a été synthétisé par voie solide et adopte une structure type fluorite de groupe d'espace Fm3m. La substitution du Bi<sup>3+</sup> par des ions Y<sup>3+</sup> permet d'accroitre la concentration des ions Ce<sup>4+</sup>, permettant à l'énergie de transfert de charge d'atteindre un niveau inférieur (provoquant un « red-shift » contrôlé permettant l'obtention d'une palette plus ou moins chaude de jaunes orangés). Le gap diminue avec ce dopage entre 2,49 eV lorsqu'il n'y a pas d'ytterbium et 2,19 eV lorsque x = 1,5. Avec les mêmes éléments de base, **la Figure I-22b**, illustre le pigment Ce<sub>0,36</sub>Si<sub>0,31</sub>Bi<sub>0,33</sub>O<sub>1,835</sub>, de même structure type où le dopage avec du Si<sup>4+</sup> permet la formation de niveaux d'énergie intermédiaires [99]. Les **Figures I-22c-d** représentent les pigments  $Sm_2Ce_{2-x}Mo_xO_{7+\delta}$  avec x = 0.08 qui cristallisent aussi dans une structure de type fluorite et  $Sr_2Ce_{1-x}Tb_xO_4$  avec x = 1 de structure orthorhombique. La première structure consiste en une substitution en site 8 du Ce4+ (r = 0.097 nm) par du Mo<sup>6+</sup> (r = 0.059 nm). Le dopage provoque un décalage du gap de 450 nm ( $E_g = 2,76$  eV) à 490 nm ( $E_g = 2,52$  eV), gap associé à la transition de transfert de charge O<sub>2v</sub>-Mo<sub>4d</sub>. Quant à la deuxième structure, les octaèdres de CeO<sub>6</sub> sont liés aux ions Sr<sup>2+</sup> et substitués par des ions Tb<sup>4+</sup> ce qui induit un décalage de la bande de transfert de charge vers les hautes longueurs d'onde permettant d'introduire un niveau électronique supplémentaire entre la bande de valence de l'oxygène et la bande de conduction du cérium. Pour finir, le pigment de la Figure I-22e a été développé dans notre groupe de recherche à l'ICMCB. Il s'agit d'un composé dont le chromophore est l'ion cérium tétravalent stabilisé dans un site dodécaédrique, le réseau dérivant de la structure pérovskite, avec pour formule globale du composé :  $Na_{0.66}Ce_{0.33}TiO_3$ . La coloration de cette poudre est due de manière standard à la bande de transfert de charge  $2p(O) \rightarrow 4f$  (Ce).

Enfin, pour des applications comme pigments jaunes, des matrices orthophosphates de cérium CePO<sub>4</sub> ont été dopées avec du calcium pour former une solution solide, où le cérium adopte une valence mixte (3+/4+) et où le calcium est stabilisé en coordination 9, [102]. De plus, comme pigment jaune, on peut retrouver le composé FePO<sub>4</sub>, qui existe sous différentes formes allotropiques comme la berlinite de structure type AlPO<sub>4</sub> de symétrie hexagonale avec un

groupe d'espace P321 ou l'olivine, qui cristallise selon une symétrie orthorhombique avec un groupe d'espace Pnma. Le Fe<sup>3+</sup> ( $3d^5$ ) se situe en site tétraédrique dans le premier cas, le pigment présente alors une couleur jaune terne ; en revanche, l'ion fer (III) est en site octaédrique distordu dans la seconde forme allotropique, avec une couleur jaune plus intense pour le composé. Pour finir avec cette vue synthétique des phosphates de métaux de transition utilisés dans la littérature comme pigments jaunes, notons aussi l'utilisation du composé SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dopé avec du nickel. Il s'agit cette fois d'une structure di-phosphate (basés sur des groupements P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>), préparée par voie céramique conventionnelle où la couleur jaune est due à des transitions intra-atomiques des cations chromophores Ni<sup>2+</sup> [28]. Dans ce réseau, les ions Ni<sup>2+</sup> ( $3d^8$ ) sont en coordinance 5 avec les oxygènes.

En se basant sur ces travaux de bibliographie, notre étude s'est portée sur l'incorporation d'ions Ni<sup>2+</sup> dans une structure de type olivine de groupe d'espace Pnma basée sur un squelette constitué de groupement phosphates PO<sub>4</sub>. La matrice d'étude est donc identique à celle qui sera utilisée pour la préparation de pigments magenta, (**Figure I-19**). Dans notre cas, nous allons nous intéresser à des pigments de la gamme des orthophosphates (à base de tétraèdres isolés de phosphates), qui permettent d'obtenir des pigments colorés en jouant sur les effets de la liaison antagoniste du fait du fort caractère covalent de ce groupement.

# I.3. Les encres électrophorétiques

## I.3.1. Les dispositifs d'affichage électrophorétique

Les dispositifs d'affichage d'images électrophorétiques (EPID) sont architecturés en trois couches distinctes. La couche active, composée des électrodes transparentes de surface et de fond au milieu desquelles est encapsulé le milieu électrophorétique. L'encre électrophorétique est elle-même constituée d'un milieu dispersant apolaire et transparent dans lequel sont dispersées des particules colorées de charges opposées. En dessous de cette couche se trouve la couche d'adressage électronique qui va permettre de contrôler de manière individuelle chaque pixel constituant le dispositif. De manière plus générale cette couche contrôle la couche active. Pour finir on retrouve les composants additionnels du dispositif qui font partie intégrante de l'appareil comme le disque dur, la puce wi-fi, le rétro-éclairage, etc (**Figure I-23**) [103].

Lors de cette thèse nous allons travailler sur une seule partie de ce dispositif, à savoir le milieu électrophorétique qui constitue la couche active et sera décrit dans les parties suivantes.



FIGURE I-23 – Schéma d'un dispositif électrophorétique (EPID)

## I.3.1.1. Principe de fonctionnement

L'EPID fonctionne grâce au principe de l'électrophorèse, qui permet de déplacer des ions ou des particules chargées sous l'effet d'un champ électrique. Lorsque celui est appliqué au dispositif, les particules migrent vers les électrodes en fonction de leur charge de départ. Les particules chargées positivement migreront vers l'électrode négative et vice-versa. Une fois la migration terminée, un contraste de couleur fera son apparition à la surface de l'EPID (Etape 2). Afin de changer l'image à la surface de l'EPID, une nouvelle impulsion de champ électrique sera nécessaire. Une fois l'alimentation électrique stoppée, les particules vont rester dans leur état de par leur caractère bistable (Etape 3). Cette caractéristique permet à l'EPID de consommer peu d'énergie et d'avoir une grande autonomie (**Figure I-24**).



**FIGURE I-24** – Fonctionnement d'un dispositif EPID et représentation schématique de la surface d'une liseuse.

#### I.3.1.2. Les points forts et les points faibles du dispositif électrophorétique

Le développement des livres électroniques est lié aux atouts propres à l'EPID [104]. On peut tout d'abord citer le fait que ce dispositif fonctionne par réflexion d'une source de lumière secondaire, ce qui permet l'utilisation de cet appareil sans rétro-éclairage arrière et une lecture de l'écran à la lumière du jour, sous les faisceaux de soleil et sous n'importe quel angle sans avoir de problème de reflets. Ce paramètre permet également d'avoir un très bon contraste, proche de celui d'un livre, ce qui limite la fatigue visuelle du lecteur en comparaison avec un écran LCD. Le papier électronique est également facile à produire à l'échelle industrielle et peu couteux, il est léger, peut être flexible, s'adapte à différentes formes et est réinscriptible. Cependant, l'EPID possède également des points négatifs qui limitent encore son développement vis-à-vis des tablettes ou des smartphones. En premier lieu, les livres électroniques actuellement commercialisés sont toujours constitués de deux couleurs, une noire et une blanche. Dans la partie suivante, nous verrons que des dispositifs « en couleur » sont en cours de développement mais ne sont pas encore assez optimisés pour pouvoir concurrencer les tablettes. Le deuxième point négatif est la durée élevée du temps de réponse des encres. Il est de l'ordre de quelques millisecondes pour les liseuses déjà dans le commerce alors qu'il est de l'ordre de la centaine de microsecondes pour des afficheurs LCD [104]. Ce problème est directement lié à la vitesse de sédimentation des particules hybrides et donc à la différence de densité entre les particules et le solvant et à la viscosité du solvant. Pour finir, on peut citer, avec le vieillissement des systèmes, un problème dit d' « ombrage », qui est caractérisé par la persistance d'une ombre de l'image précédente à la surface de la liseuse superposée avec la nouvelle image.

#### I.3.1.3. Milieu électrophorétique

Le milieu électrophorétique est une dispersion de particules chargées et colorées dans un milieu apolaire, est isolant. L'effet du milieu dispersant a été étudié par Antoine Charbonnier dans ses travaux de thèse [103]. Ce milieu doit satisfaire à quelques contraintes. La première est le fait qu'il ne doit pas être conducteur car la couche active se comporte comme un condensateur et doit permettre de faire migrer les particules en se servant de la charge des électrodes actives. Si ce milieu était conducteur, des fuites de charge à travers le milieu feront que le dispositif aura du mal à tenir la charge ; ce qui mettrait à mal un des meilleurs atouts du livre électronique. Le milieu dispersant devra donc avoir une conductivité allant de 10<sup>-12</sup> à 10<sup>-14</sup> S/m [105]. La viscosité, la densité et la volatilité de celui-ci devront également être contrôlées. En effet, le solvant devra avoir une viscosité suffisamment faible pour éviter de ralentir les particules en mouvement et donc le temps de réponse du dispositif.

$$V = \frac{2}{9} \left[ \frac{\rho_{particule} - \rho_{fluide}}{\eta_{fluide}} \right] a^2 g$$
 Equation 1

L'équation 1 qui décrit la vitesse de sédimentation V d'une particule dans une encre fluide montre qu'elle suit une loi cinétique qui est fonction de la densité de la particule et du fluide  $\rho$ , de la viscosité du fluide  $\eta$ , du rayon *a* des particules et de la gravité *g*. Quant à la densité, elle devra être proche de celles des particules pour également limiter la sédimentation de ces dernières. Pour limiter le vieillissement prématuré de ce milieu, le solvant ne devra pas être volatile.

Les caractéristiques de différents fluides pour encres électrophorétiques ont été comparés dans le **tableau I-2**. A. Charbonnier a montré que l'utilisation du Marcol 52 et du Dow 200, qui sont des milieux à viscosité élevée, permet d'obtenir des vitesses de sédimentation relativement faibles tout comme le tétrachloroéthylène qui permet malgré sa faible viscosité d'atteindre des vitesses de sédimentation quasiment nulles. L'Isopar G quant à lui, du fait de sa densité et viscosité peu élevées, conduit à des vitesses de sédimentation plus prononcées. En revanche, l'Isopar G permet des temps d'affichage les plus courts. En effet, en étudiant la vitesse des particules en mouvement avec la mesure de la mobilité électrophorétique, les temps de réponse

sont plus longs pour des solvants comme le Marcol 52 et le Dow 200. Le tétrachloroéthylène paraît être le meilleur choix en tant que solvant, cependant sa haute toxicité limite son utilisation pour des applications dans des produits pouvant être commercialisés. L'Isopar G reste donc le meilleur candidat compte tenu aussi du fait que sa viscosité peut être par ailleurs contrôlée par des additifs thixotropes dans sa formulation commerciale ; l'Isopar G présente donc le meilleur compromis entre vitesse de sédimentation et vitesse des particules en mouvement. Cette huile hydrocarbonée composée de chaines alcanes allant de 10 à 15 atomes de carbone (C10-C15) sera donc utilisée pour la formulation des encres de cette thèse [103], [106].

TABLEAU I-2 – Comparatif des propriétés de	es différents	solvants	pouvant	être	utilisés	comme
milieu dispersant électrophorétique [103].						

	ISOPAR G	MARCOL 52	Dow 200	TETRACHLOROETHYLENE
Nature chimique	Iso-paraffine	Iso-paraffine	Silicone	Hydrocarbure halogéné
Densité	0,749	0,830	0,915	1,6
Viscosité (mPa.s)	1,49	9	5,5	0,89
Constante diélectrique	1,99	2,03	1,96	2,24
Indice de réfraction	1,42	1,457	1,40	1,507
Point d'ébullition (°C)	166	316	> 35	121



**FIGURE I-25** – Evolution de la vitesse de sédimentation en fonction de la fraction massique de polymère pour différents solvants [103].

#### I.3.1.4. Les dispositifs colorés

Les années 2011-2012 ont vu s'étendre la promesse de dispositifs colorés bientôt commercialisés, mais malgré les différents prototypes présentés, aucun ne l'a encore été réellement au niveau mondial. Les écrans des liseuses électrophorétiques actuelles sont restreints principalement aux couleurs noires et blanches. Un nouvel enjeu dans l'avancée du papier électronique est le passage en couleurs de celui-ci. Pour cela, une nouvelle génération d'encres électrophorétiques cyan, magenta et jaune doit voir le jour. En 2011, l'équipe de Wey [107] a mis en place un dispositif combinant l'utilisation des encres électrophorétiques et des filtres colorés, (Figure I-26b). Ce dispositif est constitué comme un EPID, avec des particules blanches chargées positivement et des particules noires chargées négativement dispersées dans un solvant apolaire. Au-dessus de ce dispositif, des filtres colorés RGB sont positionnés et permettent d'afficher une image colorée, chaque filtre jouant le rôle de pixel. Ce dispositif est déjà commercialisé et est assez facile à mettre en œuvre. Sur le même mécanisme la société Eink a développé en 2013, un dispositif EPID en couleur, la E-ink Triton<sup>™</sup> qui est actuellement sur le marché, (Figure I-27b) [108]. Il est également constitué de filtres colorés et permet d'afficher 4096 couleurs et 16 niveaux de gris. Le principal problème de ce type de dispositif est le fait que les filtres absorbent 70 % de la lumière reçue ce qui entraine un ternissement des contrastes colorés à la surface du dispositif avec surtout une détérioration de la pureté de l'état blanc. De plus les filtres colorés, permettent uniquement de combiner les couleurs primaires côte à côte, ce qui a pour conséquence de diminuer encore la résolution, la saturation de la couleur et la luminosité du dispositif.

Jablonski a montré en 2016 [109], que des colorants cyan, magenta et jaune, pouvaient être greffés de façon covalente par hydrosilylation sur des nanoparticules de silice pout obtenir un EPID avec une meilleure luminosité de la couleur. La **Figure I-26a**, illustre les différents colorants CMY utilisés et le contraste de couleur observé sur le dispositif. Cependant, il reste du travail de recherche concernant les colorants jaunes comme encre électrophorétique et l'assemblage d'un dispositif à trois couleurs.



**FIGURE I-26** – Dispositifs électrophorétiques colorés a) à partir de particules de colorants [109]et b) avec des filtres colorés [107].

L'industriel qui a le monopole dans la recherche et le développement de livres électroniques est E-ink. On peut voir sur son site internet, que ses recherches sont également orientées vers le développement de dispositifs colorés. Cependant peu de détails sont développés quant aux types de pigments, voies de synthèse et solvants utilisés pour la formulation de leurs encres électrophorétiques. Les deux principaux systèmes actuellement développés par cette société sont détaillés ci-dessous.



**FIGURE I-27** – Dispositifs électrophorétiques colorés, contenant des pigments organiques/inorganques, développés par la société E-ink. a) Eink Spectra<sup>TM</sup> [108], b) Eink Triton<sup>TM</sup>, et c) Advanced Color ePaper<sup>TM</sup> [110] (<u>www.eink.com</u>).

Les **Figures I-27a et I-28**, montrent le premier livre électronique commercialisé (E-ink Spectra<sup>TM</sup>) [108], constitué de trois pigments, blanc, noir et rouge ou jaune. Il est actuellement utilisé, pour les affichages commerciaux. Les propriétés de contraste, lisibilité au soleil et faible consommation d'énergie sont identiques aux liseuses en noir et blanc. Ce dispositif est basé sur le concept d'une valeur seuil qui permet de contrôler la mobilité des particules [108], [111]. Le dispositif est constitué de deux électrodes transparentes ainsi qu'un milieu électrophorétique où sont dispersés ensembles trois types de pigment. La principale différence avec un dispositif à

deux pigments est l'utilisation de Microcups<sup>®</sup> [112] « à étage » remplies de liquide contenant les pigments colorés. Lors de l'application d'un champ électrique positif, les Microcups<sup>®</sup> contenant l'encre blanche vont faire apparaître une image blanche à la surface du dispositif (**Figure I- 28b**) alors qu'un champ électrique négatif fera migrer les pigments rouges vers la surface (**Figure I-28c**). Une nouvelle augmentation de charge (champ plus négatif) permet de faire apparaître les pigments noirs à la surface du dispositif (**Figure I-28d**).



**FIGURE I-28** – Fonctionnement d'un dispositif contenant une encre électrophorétique avec trois pigments (<u>www.eink.com</u>).

La **Figure I-29a**, montre le prototype Advanced Colore Paper (ACeP<sup>TM</sup>) [110], concept plus théorique que commercial, qui permettrait d'afficher les huit couleurs « de base » en utilisant des pigments colorés permettant de reproduire la gamme complète de couleurs. Cette technologie permettrait d'avoir une image plus nette, car à la différence des technologies actuelles où chaque pixel est associé à une couleur, chaque pixel peut être commuté en n'importe quelle couleur. Le dispositif est constitué d'une seule couche électrophorétique, contenant trois pigments (cyan, magenta, jaune) colorés et transparents (dans le sens « non diffusant ») et un pigment blanc diffusant la lumière. Deux des pigments sont chargés positivement et les deux autres négativement. Le pigment blanc étant le seul à diffuser la lumière, tous les pigments situés sous lui n'influenceront pas la couleur observée. En effet, pour faire apparaitre une couleur, il faut que ce pigment se situe au dessus du pigment blanc. De ce fait, la **Figure I-29b** fera apparaitre une image magenta, la **Figure I-29c**, une image violette (cyan + magenta) et la **Figure I-29d** une image verte (cyan + jaune).



**FIGURE I-29** – Fonctionnement d'un dispositif à quatre pigments : Advanced Color ePaper  $(ACEP^{TM})$  [110] (www.eink.com).

## I.3.2. Formulation de l'encre

## I.3.2.1. Choix des particules

Différents types de particules peuvent être utilisés pour obtenir des encres électrophorétiques. Ces particules doivent répondre à un certain cahier des charges, défini à partir de critères optiques et de critères physico-chimiques.

Ainsi, les particules colorées devront :

- Présenter des couleurs saturées avec un fort pouvoir diffusant permettant l'obtention de contrastes importants en affichage ;
- Etre chargées aisément dans le milieu dispersant apolaire afin de formuler des encres bistables ;
- Avoir une couleur stable au cours du temps ;
- Avoir une taille de particules allant de 250 nm à 2 μm et avoir une densité proche de celle du milieu dispersant pour limiter la sédimentation.

On peut distinguer deux types de particules, les particules à base de matière organique et les particules hybrides inorganiques-organiques.

## I.3.2.2. Les particules organiques

Dans la catégorie des particules organiques, on peut distinguer les particules à base de colorants [113]–[123] (colorant encapsulé par une écorce de polymère pour former des nano-composites colorés et chargés grâce à l'ajout d'un agent contrôleur de charge) et celles à base de pigment organique [124]–[138] (particules organiques dispersées dans un liquide) (**Figure I-30**). Les principales qualités des particules organiques sont la grande disponibilité de couleur avec une quasi-absence de diffusion (absorption pure) et leur densité avoisinant celle du milieu électrophorétique du fait de l'utilisation de matière peu dense comme des polymères et des molécules organiques. Comme ces particules sont peu diffusantes, elles devront obligatoirement être associées à des pigments inorganiques blancs diffusant.



**FIGURE I-30** – Différents types de particules électrophorétiques à partir de particules organiques. A gauche, les particules sont à base de colorants, à droite les particules sont à base de pigments organiques (architecture cœur-couronne et cœur-écorce-couronne).

#### Introduction

Les particules à base de colorant peuvent être synthétisées par différents types de polymérisation. Les polymérisations en dispersion [113], [114], [117]-[119], [139] et en miniémulsion [117], [120]–[123] sont favorisées pour ce type de particules car le colorant est ajouté directement dans le milieu hétérogène. Le fait que le colorant soit soluble dans le milieu de synthèse, pour les premières et dans les gouttelettes pour les secondes, facilite la formulation de particules colorées. De plus, le colorant peut être utilisé en tant qu'agent hydrophobe et peut ainsi être incorporé in situ dans les particules. Holder et son équipe [139] ont montré la synthèse d'encres électrophorétiques à partir de colorants cyan, magenta et rouge modifiés par polymérisation en dispersion avec du méthacrylate de méthyle, où le colorant est directement encapsulé dans une particule de polymère. Il est donc facile d'obtenir des encres colorées et stables grâce à ces voies de synthèse et à l'utilisation de colorant. Il faut cependant relever le fait que la couleur de ces encres s'estompe dans le temps (les pigments organiques étant moins stables que les pigments inorganiques) ce qui détériore le contraste de surface et la durée de lisibilité des livres électroniques. Aussi, les faibles interactions entre la particule et le colorant induisent un relargage de ce dernier dans le milieu dispersant et donc une diminution du spectre de réflexion à 30% [113].

Dans le cas des particules à base pigment organique, de nombreux exemples de formulation d'encres colorées sont présents dans la littérature. Tout comme les particules à base de colorant, les encres à base de pigments organiques sont principalement obtenues par polymérisation en dispersion et mini-émulsion. Deux types de particules sont utilisées pour obtenir des particules stables dans un milieu apolaire : particules architecturées cœur-écorce [129], [132]–[137] et cœur-couronne [124]–[131], où le cœur est constitué de pigment organique et la couronne (ou l'écorce) de polymère (**Figure I-30**). Dans la géométrie cœur-couronne le pigment organique reste en interface avec le milieu dispersant alors que l'écorce est dense et sépare le pigment du dispersant.

Des particules cœur-couronnes stables rouges, ont été obtenues par Hou [128], où des pigments organiques ont été modifiés en surface avec de l'octadecylamine pour améliorer leur charge de surface et leur dispersion dans le milieu organique (**Figure I-31-3**). Cependant, la formulation d'encre à partir de particules cœur – couronnes colorées stables est moins courante que celle avec des cœur – écorce. En effet, le principal problème retrouvé avec les pigments organiques, est la faible connaissance de la chimie de surface de ces derniers, ce qui rend leur stabilisation difficile. C'est pour cela que l'encapsulation du pigment organique par une écorce polymère de

chimie de surface maitrisée est souvent privilégiée. Il faut tout de même faire attention à ce que les propriétés optiques ne soient pas détériorées suite à cette encapsulation.

L'équipe de Zhang, a par exemple formulé des encres jaunes électrophorétiques et a comparé l'influence des polymères utilisés lors de l'encapsulation en « écorce ». Un pigment jaune 181 a donc été encapsulé par polymérisation en dispersion avec du polyéthylène (Figure I-31-2A) et un pigment jaune 110 a été encapsulé avec du polystyrène par polymérisation en mini-émulsion (Figure I-31-2B) [134]. L'encre obtenue dans le deuxième cas a un contraste plus élevé et une vitesse de réponse plus rapide. L'équipe de F. Tang a obtenu des encres rouge, verte et bleue par polymérisation en mini-émulsion avec du styrène et des pigments vert (Heliogen ® Green K 8730), bleu (Heliogen ® Blue K 7090) et rouge (Paliogen ® Red K 3911 HD) (Figure I-31-4) [132]. La figure I-31-1 montre des encres formulées à partir de pigments organiques cyan (phtalocyanine), magenta (pigment rouge 48 : 2) et jaune (pigment jaune 13) [129]. Ces derniers ont été encapsulés par polymérisation en dispersion avec du polyéthylène et par une polyméthacrylate de méthyle, une procédure de sédimentation avec du polyéthylène et par une polymérisation en mini-émulsion avec du polyéthylène et par une polymérisation en mini-émulsion avec du polyéthylène et par une polyméthacrylate de méthyle, une procédure de sédimentation avec du polyéthylène et par une polymérisation en mini-émulsion avec du polyéthylène et par une polymérisation en mini-émulsion avec du polyéthylène et par une polymétisation en mini-émulsion avec du polyéthylène et par une polymérisation en mini-émulsion avec du polyéthylène et par une polymétisation en mini-émulsion avec du polyéthylène et par une polymérisation en mini-émulsion avec du polyéthylène et par une polymérisation en mini-émulsion avec du polyéthylène.



**FIGURE I-31** – Dispositifs électrophorétiques utilisant des pigments organiques colorés. **1)** Images du prototype clock MC-EPD avec des encres bleue et blanche, rouge et blanche et jaune et blanche [129]; **2)** Images des cellules électrophorétiques sous l'application d'un champ positif (gauche) et négatif (droite) des pigments jaunes 181 (A) et 110 (B) [134]; **3)** Suspension d'encre rouge dans un dispositif électrophorétique en fonction du champ électrique appliqué à l'électrode de surface. A- Sous champ négatif et B- Sous champ positif [128]; **4)** Cellules du dispositif électrophorétique remplies avec les encres bleues, vertes et rouges de Tang soumises à un champ électrique ; A- positif et B- négatif [132].

Ces différents exemples d'encres formulées à partir de particules organiques montrent qu'il est possible d'obtenir des encres électrophorétiques avec des couleurs variées. De plus, nous avons pu voir que ces encres étaient déjà bien étudiées dans la littérature.

#### I.3.2.3. Les particules hybrides

La seconde catégorie de particules colorées concerne les particules hybrides. Elles sont composées d'une partie organique et d'une autre partie inorganique. Ici, c'est le cœur inorganique des particules hybrides qui est responsable de la coloration. Les pigments inorganiques présentent une meilleure stabilité thermique, une meilleure résistance aux UV et une plus grande inertie chimique que leurs homologues organiques. Parmi les plus utilisés, on retrouve le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la silice (SiO<sub>2</sub>). Ces matériaux possèdent des propriétés optiques appropriées pour une utilisation en tant qu'encre électrophorétique. En effet, ils possèdent un indice de réfraction élevé, leur permettant de bien diffuser la lumière ( $nTiO_2 = 2,61$ ;  $nFe_2O_3 = 2,94$ ;  $nSiO_2 = 1,46$ ). La loi de Gladstone-Dale  $(n-1 = K\rho)$  avec n l'indice de réfraction d'un gaz,  $\rho$ , la masse volumique et K, une constante permet de constater que l'indice de réfraction et la masse volumique sont intimement liés. Or, lorsque nous avons un haut indice de réfraction, la masse volumique sera elle aussi élevée ce qui est un problème pour l'application demandée. Le dioxyde de titane a une densité allant de 3,8 à 4,23 (densité qui dépend du polymorphe du dioxyde de titane), celle du dioxyde de fer est de 5,24 et celle de la silice de 2,65. Ces densités élevées accélèrent les phénomènes de sédimentation. De plus, une haute densité de pigment a tendance à amener à une floculation en milieu organique et à une adhésion aux électrodes sous l'effet du champ électrique. Ces pigments inorganiques sont également connus pour posséder un grand nombre de groupement hydroxyles en surface, ce qui leur confère un caractère hydrophile indésirable.

L'utilisation de polymères en tant que modifiants de surface aura donc deux fonctions :

- Diminuer la densité du pigment inorganique ;
- Rendre le pigment dispersable et stable dans un solvant apolaire (qui est le milieu électrophorétique).

Contrairement aux particules organiques, les particules inorganiques ont généralement une surface hydrophile, or les polymères organiques ont un caractère plutôt hydrophobe. Il est donc essentiel d'introduire des groupements fonctionnels à la surface des particules inorganiques afin de favoriser la formation d'une particule hybride. La littérature fait état de deux types de méthodologies afin de lier ces groupements réactifs, à savoir : (i) l'utilisation d'agents de couplage de type organo-silanes ou titanates greffés de manière covalente, (ii) ou l'utilisation

de voies complexes de chimie supramoléculaire, en utilisant des liaisons faibles [140]–[142]. Une fois que la surface des particules est rendue plus hydrophobe, deux stratégies de polymérisation peuvent alors être envisagées afin de synthétiser des particules hybrides :

- Les polymérisations radicalaires en milieu hétérogène où une écorce de polymère autour du pigment est formée pour obtenir une particule cœur-écorce [115], [116], [129], [143]–[156].
- Le greffage de polymères à la surface du pigment afin de former des particules cœurcouronne. Il peut se faire notamment par polymérisation à partir d'un amorceur greffé sur la surface du pigment [157]–[166].

Dans le cadre de notre étude autour des encres électrophorétiques, nous nous focaliserons uniquement sur la synthèse de particules hybrides par polymérisation en milieu hétérogène permettant de diminuer plus amplement la densité des particules hybrides.

Les polymérisations en milieu hétérogène les plus étudiées sont : la polymérisation en émulsion, la polymérisation en suspension et la polymérisation en dispersion. Ces voies de polymérisation sont principalement effectuées en voie aqueuse, mais nous allons voir que des colloïdes nanocomposites ont également été élaborés à partir d'un milieu organique (milieu qui nous intéresse).

La polymérisation en émulsion ainsi que les différentes variantes (miniémulsion, microémulsion, etc.) sont les plus utilisées pour la synthèse de nano-composites colloïdaux [119], [123], [147], [167]–[173]. Ce procédé de polymérisation commence par l'émulsion d'un monomère non miscible dans la phase continue, suivie de l'introduction d'un amorceur radicalaire, puis de la diffusion du macro-radical dans une micelle, dans le cas où la concentration en tensio-actifs est au-dessus de la CMC, afin de synthétiser des particules de polymère de taille colloïdale. Bourgeat Lami et son équipe [174] ont par exemple élaboré des colloïdes nano composites à base de silice et de Laponite par polymérisation en émulsion avec un organosilane polymérisable d'une part et un macro-monomère terminé par un méthacrylate de méthyle d'autre part, afin de surmonter le caractère hydrophile des pigments inorganiques et de favoriser la croissance de polymère sur leur surface. A la différence de la polymérisation en émulsion « directe », la synthèse de particules hybrides à partir de la polymérisation en émulsion « inverse » (phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse) est beaucoup moins répandue. Ye [175] a par exemple synthétisé des particules hybrides Nano-TiO<sub>2</sub>/PMMA par cette voie de polymérisation.

#### Introduction

La polymérisation en suspension consiste en la dispersion en grosses gouttes dans une phase aqueuse d'un monomère hydrophobe contenant un amorceur organo-soluble. Duguet et son équipe [176] ont utilisé la polymérisation en suspension aqueuse pour encapsuler une alumine submicronique avec du PMMA. Notre équipe de recherche au LCPO, a quant à elle, obtenue des particules cœur-écorce TiO<sub>2</sub>@PAA à partir d'une polymérisation en micro-suspension inverse en milieu organique [150].

La polymérisation en dispersion, pour laquelle les pigments sont généralement encapsulés avec du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou du PS est également très répandue que ce soit en milieu aqueux ou organique (polaire) [114], [145], [149], [166], [177]-[180]. La polymérisation du monomère à l'aide d'un amorceur hydrophobe débute en solution dans une phase continue organique et devient hétérogène rapidement lorsque le polymère précipite sous forme de particules. Par exemples, l'encapsulation de particules de silice par du styrène en milieu aqueux (eau/éthanol) avec de la PVP comme stabilisant a été décrite par Bourgeat-Lami [178] et dans notre groupe de recherche, la synthèse de particules hybrides par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes NMRP en milieu apolaire a été décrite par Noel [166]. L'utilisation de tensioactifs est la plupart du temps requise afin de stabiliser la dispersion colloïdale [181]. Les molécules de tensioactifs peuvent migrer dans le matériau final et ainsi modifier les propriétés visées. Afin de s'affranchir de l'utilisation de tensio-actif et d'éviter aux particules encapsulées de s'agréger lorsqu'elles sont dispersées dans le milieu électrophorétique, l'utilisation d'un macro-amorceur peut aussi être envisagée [166], [181], [182]. Cette macromolécule, permet à la fois d'amorcer la réaction de polymérisation et de stabiliser des latex en dispersion organique de manière in situ tout en contrôlant leurs tailles [179].

Suite aux recherches bibliographiques effectuées et en se basant sur le savoir-faire issu des travaux de thèses effectuées antérieurement au LCPO, nous avons fait le choix d'orienter nos recherches vers une voie de polymérisation par NMRP en dispersion en milieu organique apolaire. L'utilisation de cette voie de polymérisation est de plus en plus courante, car elle permet d'obtenir des particules de taille micrométrique et de bien contrôler la formation de particules électrophorétiques. Par ailleurs, elle permet de s'affranchir des problèmes d'émulsification des monomères, du fait qu'elle se déroule en une étape dans des milieux apolaires et homogènes.

L'étude bibliographique sur des particules hybrides utilisées dans des applications telles que les encres électrophorétiques a permis de constater qu'un tel domaine d'étude était encore peu

développé. Le principal défaut demeure la densité trop élevée de ces particules hybrides. Les recherches préalables constituant nos meilleures références sont celles effectuées dans le groupe de recherche du professeur Hadziioannou [164], [166] qui traitent d'essais avec différents pigments inorganiques, tels que l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et les spinelles de cobalt (Co(Al,Cr,Ti,Zn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces différents pigments ont été modifiés par greffage sol-gel avec différents types d'alkylsilanes afin de les rendre dispersables en milieu apolaire. La taille des chaines alkyles aura une influence directe sur les propriétés électrophorétiques du pigment. En effet, plus la taille des chaines alkyles est élevée, plus la charge du pigment sera élevée. Ces pigments sont ensuite polymérisés par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMRP) avec du méthacrylate de méthyle (MMA) ou de la 4-Vinyl pyridine (4-VP) en dispersion. L'utilisation de la 4-VP doit être au maximum limitée, du fait de son caractère hydrophile. En effet, une évolution délétère de la charge au cours du temps a été observée pour ces pigments modifiés par de la 4-VP alors que dans le cas du MMA, aucune évolution n'a été observée. Ces encres ont été testées dans des écrans commerciaux afin d'évaluer leur temps de réponse et les contrastes obtenus. Il a été observé qu'elles avaient des propriétés supérieures à celles obtenues avec des pigments organiques ou d'autres pigments inorganiques. La Figure I- 32, montre des encres bicolores comprenant deux pigments TiO<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés avec du dodecyltrimethoxysilane (DTS) et de l'octyltrimethoxysilane (OTS) respectivement, et polymérisés par NMRP avec de la 4-VP.



**FIGURE I-32** – Cellule remplie avec de l'encre électrophorétique sous différence de potentiel positive et négative. Images TEM des particules hybrides de  $Fe_2O_3$  (rouge) et TiO<sub>2</sub> (blanche) [166].

#### Introduction

On observe sur les images obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM) que le polymère (en contraste clair), est bien positionné sur la surface du pigment (contraste foncé) sous la forme de petites boules. Lorsqu'un champ électrique positif est appliqué, la couleur blanche est observée à la surface du dispositif et lorsqu'un champ négatif est appliqué, la couleur rouge est alors observée. Cela signifie que les particules blanches (TiO<sub>2</sub>) sont chargées positivement alors que les particules rouges (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont chargées négativement [166].

Lors de cette thèse, le choix de la synthèse d'encres électrophorétiques avec des particules hybrides organique-inorganique constituait un point de départ. En effet, de telles encres peuvent laisser espérer atteindre d'excellentes propriétés optiques, une bonne résistance vis-à-vis des UV et une grande stabilité dans le temps en comparaison avec les particules organiques. La dispersion dans un milieu organique de ces particules hybrides semble plus facile du fait de la connaissance de la surface des particules. L'objectif de cette partie réside principalement dans la bonne stabilisation de ces pigments inorganiques dans un solvant apolaire, grâce à une encapsulation dans une écorce de polymère suffisamment contrôlée.

## I.3.3. Charger une encre en milieu apolaire

Nous venons de voir qu'un dispositif électrophorétique fonctionnait grâce à la migration des particules chargées dans un milieu apolaire vers les électrodes sous l'application d'un champ électrique. Il est donc important de comprendre le mécanisme de charge de ces particules qui vont également jouer le rôle de stabilisant pour ces dispersions colloïdales.

L'encre électrophorétique peut être décrite comme une dispersion de particules chargées dans un milieu hydrophobe. La stabilité de ces dispersions colloïdales est essentielle dans l'application visée. En effet, la dispersion doit avoir une stabilité supérieure au temps d'utilisation d'une liseuse. L'énergie libre de ces dispersions colloïdales est supérieure à zéro, le système est donc thermodynamiquement instable. Deux types d'instabilités sont présentes :

- Les instabilités gravitationnelles, qui entraînent la sédimentation des particules ;
- Les instabilités de surface, qui provoqueront la formation de particules de taille plus importante afin de réduire l'excès d'énergie produit par la présence d'une grande quantité d'interfaces.

Dans le but de stabiliser ces particules, deux stratégies impliquant des interactions répulsives peuvent être envisagées. La stabilisation stérique et la stabilisation électrostatique.

### I.3.3.1. Stabilité stérique

La stabilisation stérique consiste à tenir des particules à distance par recouvrement de longues molécules solubilisées dans un bon solvant, formant alors une couche diffuse. Pour assurer la stabilité des particules, il faut que l'épaisseur de la couche diffuse soit telle que l'énergie d'interaction soit inférieure à l'énergie thermique  $k_BT$  afin d'éviter la coagulation. Dans le cadre des encres électrophorétiques, afin de privilégier énergétiquement les interactions chaines-solvant, le choix de macromolécules hydrophobe est à considérer, comme les macro-amorceurs, par exemple.

## I.3.3.2. Stabilité électrostatique

La stabilisation électrostatique, quant à elle, a lieu lorsque la pression osmotique des couches d'ions en contact (présents à la surface des particules) est supérieure à la celle de la solution, induisant alors une résistance aux recouvrements.

La stabilisation électrostatique sera privilégiée dans notre cas du fait qu'elle implique la présence de charges de surface. D'après le modèle de Stern-Gouy-Chapman (**Figure I-33**), les particules possèdent une double couche, où la première représente la couche de Stern (couche rigide) et la deuxième la couche de Gouy-Chapman (ou couche diffuse) [183]. La couche de Stern est celle où les contre-ions sont adsorbés à la surface de la particule. La couche diffuse va elle permettre de neutraliser la surface chargée. La charge des particules va être écrantée par les ions présents dans la couche diffuse. Ceci aura un impact direct sur le potentiel électrique de la particule. En effet, ce potentiel sera important à la surface de la particule pour ensuite diminuer de manière asymptotique au travers la couche jusqu'à une valeur réelle.

#### Introduction



**FIGURE I-33** – Représentation schématique de l'arrangement ionique en double couche autour d'une particule chargée négativement et évolution du potentiel électrique de la surface de la particule vers la solution.

La charge de la particule peut être déterminée par sa mobilité électrophorétique  $\mu_e$  et par son potentiel zéta  $\zeta$ . Ce dernier correspond à la différence de potentiel entre la solution et le potentiel du plan de cisaillement (correspondant à la surface fictive de la « super-particule »). Selon l'équation de Poisson Boltzmann, le potentiel électrique peut être défini comme suit :

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i n_i z_i eexp(-\frac{z_i e\Psi}{k_B T})$$
 Equation 2

Avec  $\Psi$  (V) le potentiel électrique,  $z_i$  la valence de l'ion (sans unité),  $n_i$  (mol) la concentration en ion i dans la zone neutre,  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_r$  les constantes diélectriques du vide (C<sup>2</sup>.N<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) et la constante diélectrique relative (sans unité),  $k_B$  la constante de Boltzmann (J.K<sup>-1</sup>), T la température (K) et e (C<sup>2</sup>) la charge élémentaire.

Ainsi pour un milieu électrophorétique on aura  $\Psi < 25$ mV, ce qui permet de faire l'approximation de Debye-Hückel suivante :

$$\Psi(x) = const. \exp(-\kappa x)$$
 Equation 3

Avec  $\kappa^{-1} = \lambda_D$  la longueur de Debye (m) permettant de faire une estimation de la portée de la répulsion électrostatique, définie par la longueur de la couche diffuse selon la relation suivante :

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}} \quad avec \ \kappa^{-1} = 0.43 \times I^{-1/2}$$
 Equation 4

avec I, la force ionique du milieu.

On peut alors en conclure que dans le cas de l'encre électrophorétique, la combinaison d'une faible constante diélectrique et d'une faible présence d'ions implique une importante portée de répulsion électrostatique.

La mobilité électrophorétique peut être définie par la vitesse limite  $v_e$  que va atteindre une particule chargée lors du phénomène d'électrophorèse (sous l'application d'un champ électrique E). Elle est décrite selon l'équation suivante :

$$\mu_e = \frac{v_e}{E}$$
 Equation 5

Ces deux paramètres sont reliés entre eux par l'équation d'Henry ci-dessous :

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} f(\kappa R)$$
 Equation 6

où  $\zeta$  représente le potentiel zéta,  $\eta$  la viscosité du milieu,  $\kappa^{-1}$  la longueur de la couche diffuse, R le rayon de la particule et *f* la fonction d'Henry qui dépend de la taille et de la forme des particules, de la force ionique et des propriétés électriques des particules. Lorsque :

- $f(\kappa R) = 1,5$ ; l'approximation de Smoluchowski sera considérée. Elle est généralement utilisée pour décrire des milieux aqueux.
- *f*(κR) = 1 ; l'approximation de Hückel sera utilisée dans ce cas-là afin de décrire un milieu possédant une faible constante diélectrique tel que celui où sont dispersées les particules électrophorétiques.

La détermination du potentiel zéta pourra alors être effectuée par le modèle de Hückel en mesurant la mobilité électrophorétique des particules à l'aide de la technique PALS (Phase Analasing Light Scattering).

#### I.3.3.3. Généralités sur les charges en milieu apolaire

Des études sur le contrôle de la création de charge en milieu apolaire ont été effectuées depuis plusieurs années. Les prémices de ces recherches remontent aux années 50 lorsque les industries pétrolières ont essayé de trouver un moyen d'empêcher les explosions électrocinétiques [184]–[186]. Suite à cela, de nombreuses applications nécessitant le contrôle de charge en milieu apolaire ont vu le jour. On peut citer notamment les nouveaux matériaux cristallins [187], les huiles de moteur contenant des particules de carbone [188], [189] et les liseuses électrophorétiques [3], [5]. Récemment des études sur le moyen de créer des charges en solvant apolaire ce sont multipliées du fait de la difficulté de ce processus. En effet, ce processus requiert une grande quantité d'énergie pour séparer les charges dans un milieu à faible constante

diélectrique [190], [191]. A la différence d'un milieu polaire où la création de charge est évidente, le milieu apolaire possède une faible constante diélectrique (ie :  $\varepsilon_{eau} = 80$ ;  $\varepsilon_{solvant apolaire}$ = 2). Cela signifie qu'il est difficile de dissocier les particules dans ce milieu et donc de les stabiliser par répulsion statique. Cette difficulté peut être quantifiée par le biais du calcul de la longueur de Bjerrum  $\lambda_B$ :

$$\lambda_B = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}$$
 Equation 7

Cette longueur est définie comme étant la distance entre deux charges (avec e la charge élémentaire) pour laquelle l'énergie d'interaction électrostatique vaut k<sub>B</sub>T, (é**quation 7**). Autrement dit, il s'agit de la distance de séparation de charge nécessaire pour que les particules soient stables, or cette longueur dépend de la constante diélectrique du milieu considéré  $\varepsilon$ . On remarque que plus la constante diélectrique du milieu est faible, plus la barrière électrostatique à franchir pour surmonter les attractions coulombiennes et donc la longueur de Bjerrum sont élevées. En effet, si on compare la longueur de Bjerrum d'un milieu polaire ( $\lambda_{B;eau} = 0,7$  nm) et celle d'un milieu apolaire ( $\lambda_{B;solvant apolaire} = 28$  nm), on observe que cette dernière est beaucoup plus élevée, ce qui induira une dissociation d'ions libres dans le milieu moins probable.

La méthode actuelle la plus courante pour charger des particules dans un milieu apolaire, est l'utilisation de contrôleur de charge (CCA) [113], [116], [125]–[129], [133], [135], [146], [148], [150], [152], [157], [163], [164]. L'addition de CCA dans un système colloïdal permet d'augmenter la conductivité ionique et la constante diélectrique, cependant le mécanisme de charge des particules reste complexe. En effet, il va dépendre de différents paramètres, comme l'addition de tensioactif, la réaction acido-basique avec les CCA, la nature des particules et la nature des CCA. Dans la partie suivante nous allons développer ce mécanisme de charge par les interactions acido-basiques [192].

#### I.3.3.4. Mécanisme de charge : Interaction acido-basique

En 1983, Fowkes et son équipe ont permis de démontrer que le caractère acido-basique d'une particule dépendait fortement de la polarité ainsi que de l'amplitude de la charge de celle-ci [188].

Le mécanisme de charge acido-basique permet d'obtenir des particules électrophorétiques chargées positivement ou négativement par le biais d'un transfert de protons à une autre particule avec ajout de contrôleur de charge dans le milieu.

Le caractère acido-basique des pigments peut être déterminé en mesurant le point isoélectrique (ou point de charge nulle PZC) de ces derniers. Pour cela les pigments sont dispersés dans de

l'eau et le pH de la dispersion est ajusté avec des solutions d'acide chlorhydriques et de soude afin d'obtenir différents échantillons tamponnés à des pH allant de 2 à 12. La mobilité électrophorétique des solutions est alors mesurée avec un Zetasizer Nano ZS. Le point isoélectrique correspond alors au pH à partir duquel la mobilité électrophorétique des pigments est nulle. Lorsqu'une particule a un point isoélectrique inférieur à 7, elle sera dite « acide » et elle sera « basique » lorsque le PIE sera supérieur à 7. En fonction du caractère acide ou basique des particules, celles-ci seront chargées négativement ou positivement (**Figure I-34**).

La surface des pigments aura un grand intérêt. En effet, la présence de groupements hydroxyles en surface de la particule favorisera les échanges de protons avec la solution et permettra de leur octroyer une charge positive ou négative. Le caractère acido-basique de pigments inorganiques connus tels que l'oxyde de titane, l'oxyde de silice et l'oxyde de fer a été déterminé dans la littérature par ce mécanisme de charge [193]–[197] et à partir de ces pigments chargés, des encres ont pu être formulées avec l'ajout de contrôleur de charge [115], [166] **Tableau I-3**.



**FIGURE I-34** – Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH afin de déterminer le point isoélectrique (PIE) des particules et détermination de leur caractère acido-basique.

**TABLEAU I-3** – Points isoélectriques des principaux matériaux inorganiques étudiés pour la synthèse de particules hybrides [140].

Matériaux inorganiques	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Point isoélectrique	6	9,1	9	7-8	2,2

L'enjeu actuel réside dans la formulation d'encres électrophorétiques sans ajout de contrôleur de charge. Des résultats encourageants ont été obtenu dans le groupe de recherche du professeur Hadziioannou où des particules hybrides colorées et des particules de TiO<sub>2</sub> ont été mélangées

dans un solvant apolaire (Isopar G) en proportion 4 :1 sans aucun agent contrôleur de charge. Les particules se chargent alors mutuellement grâce à la différence des points isoélectriques des pigments inorganiques modifiés. Lors de l'application de la différence de potentiel, le phénomène d'électrophorèse des particules a été observé et un contraste suffisant entre les zones soumises à deux champs électriques de signes opposés est mesuré (**Figure I-35**).



**FIGURE I-35** – Encres électrophorétiques blanche/verte, blanche/bleue et blanche/rouge dans un dispositif contrôlé par le logiciel Arduino<sup>®</sup>.

# I.4. Objectifs de la thèse

Cette thèse comporte en définitive deux grands axes.

Le premier, qui concernera le chapitre 2 porte sur la synthèse de pigments colorés, de couleur cyan, magenta et jaune. Pour cela, l'étude de l'origine de la couleur au travers différentes structures cristallines développées lors de ce chapitre sera effectuée. Des caractérisations structurales, spectroscopiques et morphologiques constitueront le squelette de ces recherches. Le chapitre sera sous-divisé en trois parties, chacune centrée sur un seul type de réseau cristallin : soient les structures spinelle, rutile et olivine. Les différents objectifs à satisfaire dans ce chapitre sont la préparation de pigments :

- de taille de grain sub-micronique ;
- de couleur cyan-magenta et jaune ;
- avec des groupements hydroxyles en surface ;
- avec une stabilité de leur couleur après modification et dans le temps ;
- de faible densité ;
- d'indice de réfraction élevé.

Le deuxième axe se concentrera sur la partie polymère de cette thèse, à savoir la dispersion des pigments synthétisés au chapitre 2 dans un solvant apolaire en passant de particules

inorganiques à des particules hybrides cœur-écorce de charge de surface contrôlée. Dans cette partie, les encres seront caractérisées selon leur stabilité, leur charge et leur morphologie. Le chapitre est sous divisé en trois sous parties, la modification des pigments, l'encapsulation grâce à une NMRP en dispersion organique et la mise en dispositif de ces encres. Le cahier des charges comprend plusieurs points clefs :

- Obtenir des hybrides de faible densité ;
- Disperser des pigments en milieu apolaire en gardant une charge de surface suffisante ;
- Effectuer une synthèse de faible coût « one pot » ;
- Stabiliser les caractéristiques des dispersions dans le temps (couleur, stabilité colloïdale, charge, etc.) ;
- Réaliser un dispositif deux couleurs, valant preuve de concept.

## REFERENCES

- [1] Syndicat national de l'édition, "La lecture de livres numériques : des habitudes qui se confirment." 2017.
- [2] Syndicat national de l'édition, "Baromètre sur les usages du livre numérique." 2018.
- [3] I. Ota, J. Ohnishi, and M. Yoshiyama, "Electrophoretic image display (EPID) panel," *Proc. IEEE*, vol. 61, no. 7, pp. 832–836, 1973.
- [4] N. K. Sheridon, "The Gyricon rotating ball display," J. Soc. Inf. Disp., vol. 7, no. 2, pp. 141–144, 1999.
- [5] B. Comiskey, J. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, "An electrophoretic ink for allprinted reflective electronic displays," *Nature*, vol. 394, no. 6690, pp. 253–255, 1998.
- [6] L. Cornu, "Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés," 2014.
- [7] M. Hunault, "Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres : application aux vitraux du moyen âge," PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [8] Y. Tanabe and H. Kamimura, "On the absorption spectra of complex ions IV," J. Phys. Soc. Jpn., vol. 13, no. 4, pp. 394–411, 1958.
- [9] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the absorption spectra of complex ions III," J. Phys. Soc. Jpn., vol. 11, no. 8, pp. 864–877, 1956.
- [10] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the absorption spectra of complex ions II," J. Phys. Soc. Jpn., vol. 9, no. 5, pp. 766–779, 1954.
- [11] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the absorption spectra of complex ions I," J. Phys. Soc. Jpn., vol. 9, no. 5, pp. 753–766, 1954.
- [12] H. Yamamoto, W. Yen, and S. Chionoya, *Phosphor Handbook second edition*. CRC Press, 2007.
- [13] L. Robertson, "Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II," PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2010.
- [14] S. D. Ahn, S. Y. Kang, C. A. Kim, I. K. You, J. Y. Oh, K. H. Baek and K. S. Suh., "Color electrophoretic display," Jul-2009.
- [15] N. Chopra, J. H. Daniel, G. Iftime, P. M. Kazmaier, and R. A. Street, "Color electrophoretic display device," Mar-2010.
- [16] Kishi, "US7382351 B2," 2008.
- [17] M. T. Johnson, L. J. M. Schlangen, P. J. Baesjou, and G. Zhou, "Fast full color electrophoretic display with improved driving,"2008.
- [18] F. J. DiSanto, D. A. Krusos, and W.-H. Hou, "Multi-color electrophoretic image display,"2007.
- [19] H. Berke, "The invention of blue and purple pigments in ancient times," *Chem Soc Rev*, vol. 36, no. 1, pp. 15–30, 2007.
- [20] A. E. Smith, H. Mizoguchi, K. Delaney, N. A. Spaldin, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, "Mn<sup>3+</sup> in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore," J. Am. Chem. Soc., vol. 131, no. 47, pp. 17084–17086, Dec. 2009.
- [21] A. E. Smith, M. C. Comstock, and M. A. Subramanian, "Spectral properties of the UV absorbing and near-IR reflecting blue pigment, YIn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>," *Dyes Pigments*, vol. 133, pp. 214–221, Oct. 2016.
- [22] S. Jose, A. Jayaprakash, S. Laha, S. Natarajan, K. G. Nishanth, and M. L. P. Reddy, "YIn<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>-ZnO nano-pigment exhibiting intense blue color with impressive solar reflectance," *Dyes Pigments*, vol. 124, pp. 120–129, Jan. 2016.

- [23] S. Tamilarasan, M. L. P. Reddy, S. Natarajan, and J. Gopalakrishnan, "Developing Intense Blue and Magenta Colors in α-LiZnBO<sub>3</sub>: The Role of 3d-Metal Substitution and Coordination," *Chem. - Asian J.*, vol. 11, no. 22, pp. 3234–3240,2016.
- [24] S. Dey, R. A. Ricciardo, H. L. Cuthbert, and P. M. Woodward, "Metal-to-Metal Charge Transfer in AWO<sub>4</sub> (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) Compounds with the Wolframite Structure," *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 9, pp. 4394–4399,2014.
- [25] L. Robertson, M. Duttine, M. Gaudon, and A. Demourgues, "Cobalt–Zinc Molybdates as New Blue Pigments Involving Co<sup>2+</sup> in Distorted Trigonal Bipyramids and Octahedra," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 9, pp. 2419–2427, May 2011.
- [26] Y. Chen, M. Shang, X. Wu, and S. Feng, "Hydrothermal synthesis, hierarchical structures and properties of blue pigments SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> and BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 24, pp. 5418–5423, 2014.
- [27] S. Jose and M. L. Reddy, "Lanthanum-strontium copper silicates as intense blue inorganic pigments with high near-infrared reflectance," *Dyes Pigments*, vol. 98, no. 3, pp. 540–546,2013.
- [28] A. El Jazouli, B. Tbib, A. Demourgues, and M. Gaudon, "Structure and colour of diphosphate pigments with square pyramid environment around chromophore ions (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)," *Dyes Pigments*, vol. 104, pp. 67–74, May 2014.
- [29] C. O. Areán, M. P. Mentruit, A. L. López, and J. B. Parra, "High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 180, no. 3, pp. 253–258, 2001.
- [30] P. Jeevanandam, Y. Koltypin, and A. Gedanken, "Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 90, pp. 125–132, 2002.
- [31] R. Ianoş, R. Lazău, and P. Barvinschi, "Synthesis of Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> blue pigments via combustion route," *Adv. Powder Technol.*, vol. 22, no. 3, pp. 396–400, May 2011.
- [32] D. Visinescu, C. Paraschiv, A. Ianculescu, B. Jurca, B. Vasile, and O. Carp, "The environmentally benign synthesis of nanosized Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> blue pigments," *Dyes Pigments*, vol. 87, no. 2, pp. 125–131, Oct. 2010.
- [33] S. Meseguer, M. A. Tena, C. Gargori, J. A. Badenes, M. Llusar, and G. Monrós, "Structure and colour of cobalt ceramic pigments from phosphates," *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 5, pp. 843–849, Jul. 2007.
- [34] C. Angeletti, F. Pepe and P. J. Porta, "Structure and catalytic activity of Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel solid solutions. Part 1. Cation distribution of cobalt (2+) ions," *J. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 12, pp. 1972–82, 1977.
- [35] M. Zayat and D. Levy, "Blue CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles Prepared by the Sol–Gel and Citrate–Gel Methods," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 2763–2769, 2000.
- [36] P. G. Casado and I. Rasines, "The series of spinels Co<sub>3-s</sub>Al<sub>s</sub>O<sub>4</sub> (0< s< 2): Study of Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>," J. Solid State Chem., vol. 52, no. 2, pp. 187–190, 1984.
- [37] Monari G. and Mandefrini T., Ceram Eng Sci Proc, vol. 17, no. 1, pp. 102–110, 1996.
- [38] R. Pozas, V. M. Orera, and M. Ocaña, "Hydrothermal synthesis of Co-doped willemite powders with controlled particle size and shape," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 13, pp. 3165–3172, Aug. 2005.
- [39] W. Li, J. Li, and J. Guo, "Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powder by low temperature combustion," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 13, pp. 2289–2295, Dec. 2003.
- [40] N. Ouahdi, S. Guillemet, J. J. Demai, B. Durand, L. Er Rakho, R. Moussa and A. Samdi, "Investigation of the reactivity of AlCl<sub>3</sub> and CoCl<sub>2</sub> toward molten alkali-metal nitrates in order to synthesize CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 2–3, pp. 334–340, Feb. 2005.

- [41] C. Wang, S. Liu, L. Liu, and X. Bai, "Synthesis of cobalt–aluminate spinels via glycine chelated precursors," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 2–3, pp. 361–370, Apr. 2006.
- [42] D. M. A. Melo, J. D. Cunha, J. D. G. Fernandes, M. I. Bernardi, M. A. F. Melo, and A. E. Martinelli, "Evaluation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as ceramic pigments," *Mater. Res. Bull.*, vol. 38, no. 9–10, pp. 1559–1564, Sep. 2003.
- [43] H. C. O'Neill, "Temperature dependence of the cation distribution in CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel," *Eur. J. Mineral.-Ohne Beih.*, vol. 6, no. 5, pp. 603–610, 1994.
- [44] A. Nakatsuka, Y. Ikeda, Y. Yamasaki, N. Nakayama, and T. Mizota, "Cation distribution and bond lengths in CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel," *Solid State Commun.*, vol. 128, no. 2–3, pp. 85– 90, 2003.
- [45] S. Salem, "Effect of calcination temperature on colorant behavior of cobalt-aluminate nano-particles synthesized by combustion technique," J. Ind. Eng. Chem., vol. 20, no. 3, pp. 818–823, May 2014.
- [46] R. Franco, F. Tielens, M. Calatayud, and J. M. Recio, "Cation distributions on CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> spinels: pressure and temperature effects," *High Press. Res.*, vol. 28, no. 4, pp. 521–524, 2008.
- [47] S. Salem, S. H. Jazayeri, F. Bondioli, A. Allahverdi, M. Shirvani, and A. M. Ferrari, "CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano Pigment Obtained by Combustion Synthesis," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 9, no. 5, pp. 968–978, 2012.
- [48] C. Y. Li, H. J. Zhang, and Z. Q. Chen, "Reaction between NiO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts probed by positronium atom," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 266, pp. 17–21, Feb. 2013.
- [49] M. M. Amini and L. Torkian, "Preparation of nickel aluminate spinel by microwave heating," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 3, pp. 639–642, 2002.
- [50] R. D. Peelamedu, R. Roy, and D. K. Agrawal, "Microware-induced reaction sintering of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Mater. Lett.*, vol. 55, pp. 234–240, 2002.
- [51] L. Gama, M. A. Ribeiro, B. S. Barros, R. H. A. Kiminami, I. T. Weber, and A. C. F. M. Costa, "Synthesis and characterization of the NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels by the polymeric precursors method," *J. Alloys Compd.*, vol. 483, no. 1–2, pp. 453–455, Aug. 2009.
- [52] E. Leal, A. C. F. de Melo Costa, N. L. de Freita, H. de Lucena Lira, R. H. G. A. Kiminami, and L. Gama, "NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 9, pp. 1409–1413, Sep. 2011.
- [53] C. Suciu, L. Patron, I. Mindru, and O. Carp, "Nickel aluminate spinel by thermal decomposition of polynuclear malate complexes," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 51, no. 5, p. 385, 2006.
- [54] M. K. Nazemi, S. Sheibani, F. Rashchi, V. M. Gonzalez-DelaCruz, and A. Caballero, "Preparation of nanostructured nickel aluminate spinel powder from spent NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by mechano-chemical synthesis," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 6, pp. 833– 838, Nov. 2012.
- [55] R. F. Cooley and J. S. Reed, "Equilibrium cation distribution in NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, no. 8, pp. 395–398, 1972.
- [56] Y. S. Han, J. B. Li, X. S. Ning, X. Z. Yang, and B. Chi, "Study on NiO excess in preparing NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 369, no. 1–2, pp. 241–244, Mar. 2004.
- [57] R. Subramanian, M. Higuchi, and R. Dieckman, "Growth of nickel aluminate single crystals by the floating zone method," J. Cryst. Growth, vol. 143, no. 3–4, pp. 311–316, 1994.
- [58] H. Berke, "Chemistry in ancient times: the development of blue and purple pigments," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 14, pp. 2483–2487, 2002.
- [59] A. G. Nord, "Note on the crystal structure of Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>," *Acta Chem. Scand. A*, vol. 28, pp. 150–152, 1974.
- [60] A. G. Nord and T. Stefanidis, "Structure refinements of Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. A note on the reliability of powder diffraction studies," *Acta Chem. Scand. A*, vol. 37, pp. 715–721, 1983.
- [61] J. Ludwig and T. Nilges, "Recent progress and developments in lithium cobalt phosphate chemistry- Syntheses, polymorphism and properties," *J. Power Sources*, vol. 382, pp. 101–115, Apr. 2018.
- [62] T. Mimani and S. Ghosh, "Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink," *Curr. Sci.*, pp. 892–896, 2000.
- [63] S. Tamilarasan, D. Sarma, M. L. P. Reddy, S. Natarajan, and J. Gopalakrishnan, "YGa<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>: A novel purple inorganic pigment," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 10, p. 3199, 2013.
- [64] J. Li, S. Lorger, J. K. Stalick, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, "From Serendipity to Rational Design: Tuning the Blue Trigonal Bipyramidal Mn<sup>3+</sup> Chromophore to Violet and Purple through Application of Chemical Pressure," *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 19, pp. 9798–9804, Oct. 2016.
- [65] R. S. Pavlov, V. B. Marzá, and J. B. Carda, "Electronic absorption spectroscopy and colour of chromium-doped solids," *J Mater Chem*, vol. 12, no. 9, pp. 2825–2832, 2002.
- [66] R. Muñoz, N. Maso, B. Julian, F. Marquez, H. Beltran, P. Escribano and E. Cordoncillo, "Environmental study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> green ceramic pigment synthesis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 7, pp. 2087–2094, Jun. 2004.
- [67] M. Kato and M. Takahashi, "Synthesis of Cr-doped NdAlO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reddish pink pigment," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 20, no. 5, pp. 413–414, 2001.
- [68] G. Costa, M. J. Ribeiro, J. A. Labrincha, M. Dondi, F. Matteucci, and G. Cruciani, "Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge," *Dyes Pigments*, vol. 78, no. 2, pp. 157–164, Aug. 2008.
- [69] G. Cruciani, M. Dondi, M. Ardit, T. S. Lyubenova, J. B. Carda, F. Matteucci and A. L. Costa, "Malayaite ceramic pigments: A combined optical spectroscopy and neutron/X-ray diffraction study," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 8, pp. 1778–1785, Aug. 2009.
- [70] E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, V. Orera, F. Lázaro, and M. Ocaña, "Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 8, pp. 2371–2381, May 2003.
- [71] N. Yongvanich, N. Wangwanich and N. Phomwana, "Sol-gel Synthesis and Optical Properties of Malayaite Ceramic Colour Pigments," *Sains Malays.*, vol. 47, no. 3, pp. 581–587, Mar. 2018.
- [72] A. M. Heyns and P. M. Harden, "Evidence for the existence of cr(IV) in chromiumdoped malayaite Cr<sup>4+</sup>: CaSnOSiO<sub>4</sub> a resonance raman study," *J. Phys. Chem. Solids*, no. 60, pp. 277–284.
- [73] L. Zhang, Z. Pi, C. Yang, X. Tian, and S. Zhang, "Synthesis of Chromium-Doped Malayaite Pigments from Wastewater Containing Low Chromium(VI)," J. Air Waste Manag. Assoc., vol. 60, no. 10, pp. 1257–1261, Oct. 2010.
- [74] V. Harisanov, R. S. Pavlov, I. T. Marinova, V. Kozhukharov, and J. B. Carda, "Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigments," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 3, pp. 429–435, 2003.
- [75] A. K. Cheetham, G. Ferey, and T. Loiseau, "Open-Framework Inorganic Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 38, pp. 3268–3292, 1999.
- [76] C. Ding, A. Han, M. Ye, Y. Zhang, L. Yao, and J. Yang, "Hydrothermal synthesis and characterization of novel yellow pigments based on V<sup>5+</sup> doped BiPO<sub>4</sub> with high nearinfrared reflectance," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 35, pp. 19690–19700, 2018.
- [77] T. K. Ghorai, D. Dhak, A. Azizan, and P. Pramanik, "Investigation of phase formation temperature of nano-sized solid solution of copper/cobalt molybdate and chromium-

phosphate (M1<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>) [M1=Co, Cu]," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 121, no. 3, pp. 216–223, Aug. 2005.

- [78] R. El ouenzerfi, G. Panczer, C. Goutaudier, M. T. Cohen-Adad, G. Boulon, M. TrabelsiAyedi and N. Kbir-Ariguib, "Relationships between structural and luminescence properties in Eu<sup>3+</sup> doped oxyphosphate silicate apatite," *Opt. Mater.*, vol. 16, pp. 301–310, 2001.
- [79] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, V. Brandel, R. Podor, and P. Le Coustumer, "Synthesis and characterization of low-temperature precursors of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate solid solutions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 335, no. 3, pp. 397–409, Dec. 2004.
- [80] S. N. Achary, O. D. Jayakumar, A. K. Tyagi, and S. K. Kulshresththa, "Preparation, phase transition and thermal expansion studies on low-cristobalite type Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (x=0.0, 0.20, 0.50, 0.80 and 1.00)," *J. Solid State Chem.*, vol. 176, no. 1, pp. 37–46, Nov. 2003.
- [81] A. A. Belik, A. P. Malakho, B. I. Lazoryak, and S. S. Khasanov, "Synthesis and X-ray Powder Diffraction Study of New Phosphates in the Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> System: Sr<sub>1.9</sub>Cu<sub>4.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>Cu(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, and Sr<sub>9.1</sub>Cu<sub>1.4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 163, no. 1, pp. 121–131, Jan. 2002.
- [82] N. Gorodylova, V. Kosinová, Ž. Dohnalová, P. Bělina, and P. Šulcová, "New purpleblue ceramic pigments based on CoZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>," *Dyes Pigments*, vol. 98, no. 3, pp. 393– 404, Sep. 2013.
- [83] N. Gorodylova, V. Kosinová, Ž. Dohnalová, P. Šulcová, and P. Bělina, "A comparative study of the influence of mineralisers on the properties of CoZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-based pigments," *Dyes Pigments*, vol. 111, pp. 156–161, Dec. 2014.
- [84] L. Shengyi, L. Yingchun, Z. Rongbo, L. Hongguang, and D. Wensi, "Study on Co-KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Type Crystalline Purple Ceramic Pigments," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 34– 35, pp. 790–794, 2010.
- [85] C. Delmas, "The nasicon- type titanium phosphate ATi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(A=Li,Na) as electrode materials," *Solid State Ion.*, vol. 28–30, pp. 419–423, 1988.
- [86] M. S. Whittingham, "Lithium Batteries and Cathode Materials," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4302, Oct. 2004.
- [87] A. Doménech, F. J. Torres, E. Ruiz de Sola, and J. Alarcón, "Electrochemical Detection of High Oxidation States of Chromium (IV andV) in Chromium-Doped Cassiterite and Tin-Sphene Ceramic Pigmenting Systems," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2006, no. 3, pp. 638–648, Feb. 2006.
- [88] A. Doménech, F. J. Torres, E. Ruiz de Sola, and J. Alarcón, "Structural and magnetic properties of Cr doped SnO<sub>2</sub> nanopowders prepared by solid state reaction," *Mech. Mater. Sci. Eng.*, vol. 9, 2017.
- [89] M. A. Tena, S. Meseguer, C. Gargori, A. Forés, J. A. Badenes, and G. Monrós, "Study of Cr-SnO<sub>2</sub> ceramic pigment and of Ti/Sn ratio on formation and coloration of these materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 1, pp. 215–221, Jan. 2007.
- [90] J. W. Mellor, "The chemistry of chrome tin colours," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, vol. 44, p. 16, 1937.
- [91] L. Tcheichvili and W. A. Weyl, "The synthesis of ceramic pigments," *Glass Ind*, vol. 44, p. 234, 1963.
- [92] M. Kato, H. Unuma, and M. Takahashi, "Color modification of chromium-tin pik pigment by substitution of Ti for Sn," J. Ceram. Soc. Jpn., vol. 108, no. 5, pp. 478–481, 2000.
- [93] P. Escribano, M. Guillem, and C. Guillem, "Study of the SnO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 82, no. 6, pp. 208–210, 2017.

- [94] F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, and K. Fujiyoshi, "Chromium-based ceramic colors," *Ceram. Bull.*, vol. 71, no. 5, pp. 759–764, 2003.
- [95] S. C. York, M. W. Abee, and D. F. Cox, "Alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10-12): surface characterization and oxygen adsorption," *Surf. Sci.*, vol. 437, pp. 386–396, 1999.
- [96] N. Pailhé, M. Gaudon, and A. Demourgues, "(Ca<sup>2+</sup>, V<sup>5+</sup>) co-doped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yellow pigment," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 8, pp. 1771–1777, Aug. 2009.
- [97] Wendusu, K. Ikawa, T. Masui, and N. Imanaka, "Novel Environment-friendly Yellow Pigments Based on (Bi, La)VO<sub>4</sub>," *Chem. Lett.*, vol. 40, no. 8, pp. 792–794, Aug. 2011.
- [98] A. K. V. Raj, P. P. Rao, T. S. Sreena, and T. R. A. Thara, "Pigmentary colors from yellow to red in Bi<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by rare earth ion substitutions as possible high NIR reflecting pigments," *Dyes Pigments*, vol. 160, pp. 177–187, Jan. 2019.
- [99] N. Imanaka, T. Masui, and S. Furukawa, "Novel nontoxic and environment-friendly inorganic yellow pigments," *Chem. Lett.*, vol. 37, no. 1, pp. 104–105, 2007.
- [100] V. S. Vishnu, G. George, and M. L. P. Reddy, "Effect of molybdenum and praseodymium dopants on the optical properties of Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tuning of band gaps to realize various color hues," *Dyes Pigments*, vol. 85, no. 3, pp. 117–123, May 2010.
- [101] A. K. V. Raj, P. P. Rao, S. Sameera, V. James, and S. Divya, "Synthesis of Novel Nontoxic Yellow Pigments: Sr<sub>2</sub>Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>4</sub>," *Chem. Lett.*, vol. 43, no. 7, pp. 985–987, Jul. 2014.
- [102] N. Imanaka, T. Masui, and M. Itaya, "Synthesis of an environmentally friendly and nontoxic new pigment based on rare earth phosphate," *Chem. Lett.*, vol. 32, no. 4, pp. 400–401, 2003.
- [103] A. Charbonnier, "Synthèse et caractérisation d'encres électrophorétiques pour la réalisation de papier électronique couleur," PhD Thesis, Université deBordeaux, 2012.
- [104] J. Heikenfeld, P. Drzaic, J.-S. Yeo, and T. Koch, "Review Paper: A critical review of the present and future prospects for electronic paper," J. Soc. Inf. Disp., vol. 19, no. 2, p. 129, 2011.
- [105] Naveen.C, "US7417787B2," 2008.
- [106] S. Balko, A. Goenaga, P. J. Valianatos, C. H. Honeyman, E. M. Gates, and M. A. King, "Electrophoretic media and processes for the production thereof," Jun-2010.
- [107] C.-M. Lu and C.-L. Wey, "A Controller Design for Color Active-Matrix Displays Using Electrophoretic Inks and Color Filters," J. Disp. Technol., vol. 7, no. 9, pp. 482–489, Sep. 2011.
- [108] M. Wang, C. Lin, H. Du, H. Zang, and M. McCreary, "Electrophoretic Display Platform Comprising B, W, R Particles," in *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2014, vol. 45, pp. 857–860.
- [109] C. Jablonski, G. Grundler, U. Pieles, S. Stebler, R. Oehrlein, and Z. Szamel, "Synthesis and Electrophoretic Properties of Novel Nanoparticles for Colored Electronic Ink and e-Paper Applications," *Chim. Int. J. Chem.*, vol. 70, no. 5, pp. 366–368, May 2016.
- [110] S. J. Telfer and M. D. McCreary, "A Full-Color Electrophoretic Display," in SID Symposium Digest of Technical Papers, 2016, vol. 47, pp. 574–577.
- [111] N. Hiji et al., "Distinguished Paper: Novel Color Electrophoretic E-Paper Using Independently Movable Colored Particles," in SID Symposium Digest of Technical Papers, 2012, vol. 43, pp. 85–87.
- [112] R. C. Liang, J. Hou, H. Zang, J. Chung, and S. Tseng, "Microcup® displays: Electronic paper by roll-to-roll manufacturing processes," J. Soc. Inf. Disp., vol. 11, no. 4, pp. 621– 628, 2003.
- [113] S. W. Oh, C. W. Kim, H. J. Cha, U. Pal, and Y. S. Kang, "Encapsulated-Dye All-Organic Charged Colored Ink Nanoparticles for Electrophoretic Image Display," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 48, pp. 4987–4991, Dec. 2009.

- [114] D.-G. Yu, J. H. An, J.-Y. Bae, S. D. Ahn, S.-Y. Kang, and K.-S. Suh, "Negatively Charged Ultrafine Black Particles of P(MMA- co -EGDMA) by Dispersion Polymerization for Electrophoretic Displays," *Macromolecules*, vol. 38, no. 17, pp. 7485–7491, Aug. 2005.
- [115] M. Badila, A. Hébraud, C. Brochon, and G. Hadziioannou, "Design of Colored Multilayered Electrophoretic Particles for Electronic Inks," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 3, no. 9, pp. 3602–3610, Sep. 2011.
- [116] D.-G. Yu, S.-H. Kim, and J.-H. An, "Preparation and characterization of electronic inks encapsulation for microcapsule-type electrophoretic displays (EPDs)," J. Ind. Eng. Chem., vol. 13, no. 3, pp. 438–443, 2007.
- [117] D. Polpanich, U. Asawapirom, R. Thiramanas, and P. Piyakulawat, "Self-colored nanoparticles containing naphthalene-bisimide derivatives: Synthesis and protein adsorption study," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 1–2, pp. 495–500, Sep. 2011.
- [118] K. Fang and B. Ren, "A facile method for preparing colored nanospheres of poly(styreneco-acrylic acid)," *Dyes Pigments*, vol. 100, pp. 50–56, Jan. 2014.
- [119] D.-G. Yu, J.-H. An, J.-Y. Bae, D.-J. Jung, S. Kim, S.-D. Ahn, S.-Y. Kang and K.-S. Suh, "Preparation and Characterization of Acrylic-Based Electronic Inks by In Situ Emulsifier-Free Emulsion Polymerization for Electrophoretic Displays," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, pp. 4693–4698, Nov. 2004.
- [120] X. Meng, T. Wen, L. Qiang, J. Ren, and F. Tang, "Luminescent Electrophoretic Particles via Miniemulsion Polymerization for Night-Vision Electrophoretic Displays," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, no. 9, pp. 3638–3642, May 2013.
- [121] M. Takasu, T. Shiroya, K. Takeshita, M. Sakamoto, and H. Kawaguchi, "Preparation of colored latex containing oil-soluble dyes with high dye content by mini-emulsion polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 282, no. 2, pp. 119–126, Dec. 2003.
- [122] M. Takasu, T. Shiroya, K. Takeshita, M. Sakamoto, and H. Kawaguchi, "Improvement of the storage stability and photostability of colored latex prepared by miniemulsion polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 282, no. 7, pp. 740–746, May 2004.
- [123] M. Takasu and H. Kawaguchi, "Preparation of colored latex with polyurea shell by miniemulsion polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 283, no. 7, pp. 805–811, Apr. 2005.
- [124] P. Jenkins, S. Basu, R. I. Keir, J. Ralston, J. C. Thomas, and B. M. Wolffenbuttel, "The electrochemistry of nonaqueous copper phthalocyanine dispersions in the presence of a metal soap surfactant: a simple equilibrium site binding model," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 211, no. 2, pp. 252–263, 1999.
- [125] W. Qin, G. Wu, P. Yin, and H. Chen, "Partially crosslinked P(SMA-DMA-St) copolymer in situ modified RGB tricolor pigment particles for chromatic electrophoretic display," J. Appl. Polym. Sci., vol. 130, no. 1, pp. 645–653, Oct. 2013.
- [126] J. Y. Kim, J.-Y. Oh, and K.-S. Suh, "Voltage switchable surface-modified carbon black nanoparticles for dual-particle electrophoretic displays," *Carbon*, vol. 66, pp. 361–368, Jan. 2014.
- [127] K. U. Lee, K. J. Park, O. J. Kwon, and J. J. Kim, "Carbon sphere as a black pigment for an electronic paper," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 2, pp. 419–424, Mar. 2013.
- [128] X.-Y. Hou, S.-G. Bian, J.-F. Chen, and Y. Le, "High charged red pigment nanoparticles for electrophoretic displays," *Opt. Mater.*, vol. 35, no. 2, pp. 201–204, Dec. 2012.
- [129] C. Sun, Y-Q. Feng, B. Zhang, X-G. Li, J-Z. Shao, J-J. Han and X. Chen, "Preparation and application of microcapsule-encapsulated color electrophortic fluid in Isopar M system for electrophoretic display," *Opt. Mater.*, vol. 35, no. 7, pp. 1410–1417, May 2013.

- [130] P. Yin, G. Wu, H. Chen, and M. Wang, "Preparation and characterization of carbon black/acrylic copolymer hybrid particles for dual particle electrophoretic display," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 15–16, pp. 1456–1462, Aug. 2011.
- [131] M. M. Gacek and J. C. Berg, "Effect of synergists on organic pigment particle charging in apolar media: General," Electrophoresis, vol. 35, no. 12–13, pp. 1766–1772, Jul. 2014.
- [132] T. Wen, X. Meng, Z. Li, J. Ren, and F. Tang, "Pigment-based tricolor ink particles via mini-emulsion polymerization for chromatic electrophoretic displays," J. Mater. Chem., vol. 20, no. 37, p. 8112, 2010.
- [133] H. Guo and X. Zhao, "Preparation of a kind of red encapsulated electrophoretic ink," *Opt. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 297–300, Aug. 2004.
- [134] J. Han, X. Li, Y. Feng, and B. Zhang, "Preparation and encapsulation of white/yellow dual colored suspensions for electrophoretic displays," *Opt. Mater.*, vol. 37, pp. 419– 424, Nov. 2014.
- [135] D. Li, Y. Le, X.-Y. Hou, J.-F. Chen, and Z.-G. Shen, "Colored nanoparticles dispersions as electronic inks for electrophoretic display," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 13–14, pp. 1270– 1275, Jul. 2011.
- [136] Z. Wen *et al.*, "Fabrication of diarylide yellow pigments/modified SiO<sub>2</sub> core–shell hybrid composite particles for electrophoretic displays," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 1, pp. 259–265, Jan. 2012.
- [137] P. Yin, G. Wu, W. Qin, X. Chen, M. Wang, and H. Chen, "CYM and RGB colored electronic inks based on silica-coated organic pigments for full-color electrophoretic displays," *J Mater Chem C*, vol. 1, no. 4, pp. 843–849, 2013.
- [138] Y. Fang, J. Wang, L. Li, Z. Liu, P. Jin, and C. Tang, "Preparation of chromatic composite hollow nanoparticles containing mixed metal oxides for full-color electrophoretic displays," J. Mater. Chem. C, vol. 4, no. 24, pp. 5664–5670, 2016.
- [139] K. E. Belsey, C. Topping, L. D. Farrand, and S. J. Holder, "Inhibiting the Thermal Gelation of Copolymer Stabilized Nonaqueous Dispersions and the Synthesis of Full Color PMMA Particles," *Langmuir*, vol. 32, no. 11, pp. 2556–2566, Mar. 2016.
- [140] J. Daniel and C. Pichot, Les latex synthétiques, Tec & Doc. 2006.
- [141] A. Van Herk and K. Landfester, Hybrid Latex Particles, Springer. 2010.
- [142] E. Bourgeat-Lami and M. Lansalot, Organic/Inorganic composite latexes: the marriage of emulsion polymerization and inorganic chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [143] J. Lee, J. Hong, D. W. Park, and S. E. Shim, "Microencapsulation and characterization of poly(vinyl alcohol)-coated titanium dioxide particles for electrophoretic display," *Opt. Mater.*, vol. 32, no. 4, pp. 530–534, Feb. 2010.
- [144] I. B. Jang, J. H. Sung, H. J. Choi, and I. Chin, "Synthesis and characterization of titania coated polystyrene core-shell spheres for electronic ink," *Synth. Met.*, vol. 152, no. 1–3, pp. 9–12, Sep. 2005.
- [145] J. Wang, Y. Feng, J. Guo, Y. Li, and X. Li, "Preparation and characterization core-shell particles and application for E-Ink," J. Appl. Polym. Sci., vol. 104, no. 2, pp. 1195–1199, Apr. 2007.
- [146] J. Li, L. Deng, J. Xing, A. Dong, and X. Li, "Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>cationic hybrid nanoparticles as electrophoretic particles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 3152–3157, Jan. 2012.
- [147] M. Badila, C. Brochon, A. Hébraud, and G. Hadziioannou, "Encapsulation of TiO<sub>2</sub> in poly(4-vinyl pyridine)-based cationic microparticles for electrophoretic inks," *Polymer*, vol. 49, no. 21, pp. 4529–4533, Oct. 2008.

- [148] M. K. Kim, C. A. Kim, S. D. Ahn, S.-R. Kang, and K. S. Suh, "Microcapsules as an electronic ink to fabricate color electrophoretic displays," *Synth. Met.*, vol. 151, no. 3, pp. 181–185, Aug. 2005.
- [149] M. K. Kim, C. A. Kim, S. D. Ahn, S.-R. Kang, and K. S. Suh, "Density compatibility of encapsulation of white inorganic TiO<sub>2</sub> particles using dispersion polymerization technique for electrophoretic display," *Synth. Met.*, vol. 146, no. 2, pp. 197–199, Oct. 2004.
- [150] M. P. L. Werts, M. Badila, C. Brochon, A. Hebraud, and G. Hadziioannou, "Titanium Dioxide- Polymer Core-Shell Particles Dispersions as Electronic Inks for Electrophoretic Displays," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 1292–1298, 2008.
- [151] X. Fang, H. Yang, G. Wu, W. Li, H. Chen, and M. Wang, "Preparation and characterization of low density polystyrene/TiO<sub>2</sub> core-shell particles for electronic paper application," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 755–759, Jul. 2009.
- [152] B. J. Park, S. Y. Hong, H. H. Sim, H. J. Choi, and Y. S. Yoon, "Effect of charge control agent on electrophoretic characteristics of polymer encapsulated titania nanoparticle," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 259–263, Aug. 2012.
- [153] J. H. Park, M. A. Lee, B. J. Park, and H. J. Choi, "Preparation and electrophoretic response of poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles for electronic paper application," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 7, no. 4, pp. 349–351, May 2007.
- [154] D.-G. Yu and J. H. An, "Preparation and characterization of titanium dioxide core and polymer shell hybrid composite particles prepared by two-step dispersion polymerization," *Polymer*, vol. 45, no. 14, pp. 4761–4768, Jun. 2004.
- [155] K. J. Park, K. U. Lee, M. H. Kim, O. J. Kwon, and J. J. Kim, "Preparation of PS/TiO<sub>2</sub> as a white pigment for electrophoretic displays," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 7, pp. 1231– 1236, Sep. 2013.
- [156] S. Liu, G. Wu, H.-Z. Chen, and M. Wang, "Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> particles for dual-particle electrophoretic display," *Synth. Met.*, vol. 162, no. 1–2, pp. 89–94, Feb. 2012.
- [157] P.-P. Yin, G. Wu, R.-Y. Dai, W.-L. Qin, M. Wang, and H.-Z. Chen, "Fine encapsulation of dual-particle electronic ink by incorporating block copolymer for electrophoretic display application," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, no. 1, pp. 67–73, Dec. 2012.
- [158] S. Poovarodom and J. C. Berg, "Effect of particle and surfactant acid–base properties on charging of colloids in apolar media," J. Colloid Interface Sci., vol. 346, no. 2, pp. 370– 377, Jun. 2010.
- [159] S. Poovarodom and J. C. Berg, "Effect of alkyl functionalization on charging of colloidal silica in apolar media," J. Colloid Interface Sci., vol. 351, no. 2, pp. 415–420, Nov. 2010.
- [160] M. Gacek, G. Brooks, and J. C. Berg, "Characterization of Mineral Oxide Charging in Apolar Media," *Langmuir*, vol. 28, no. 5, pp. 3032–3036, Feb. 2012.
- [161] R. Tadmor, E. Hernández-Zapata, N. Chen, P. Pincus, and J. N. Israelachvili, "Debye Length and Double-Layer Forces in Polyelectrolyte Solutions," *Macromolecules*, vol. 35, no. 6, pp. 2380–2388, Mar. 2002.
- [162] M. Gacek, D. Bergsman, E. Michor, and J. C. Berg, "Effects of Trace Water on Charging of Silica Particles Dispersed in a Nonpolar Medium," *Langmuir*, vol. 28, no. 31, pp. 11633–11638, Aug. 2012.
- [163] C.-J. Chung and J.-H. Jean, "Dispersion of Titania Powder in an Electronic Ink for Electrophoretic Display," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 11, pp. 3490–3495, Nov. 2007.
- [164] A. Noël, D. Mirbel, A. Charbonnier, E. Cloutet, G. Hadziioannou, and C. Brochon, "Tridodecylamine, an efficient charge control agent in non-polar media for electrophoretic inks application," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 428, pp. 870–876, Jan. 2018.

- [165] S. Sun, X. Su, L. Qiang, X. Meng, and F. Tang, "Dispersion and stability of nanoparticles in electrophoretic displays," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 1, pp. 382–391, Jan. 2013.
- [166] A. Noël, D. Mirbel, A. Charbonnier, E. Cloutet, G. Hadziioannou, and C. Brochon, "Synthesis of charged hybrid particles via dispersion polymerization in nonpolar media for color electrophoretic display application" *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 55, no. 2, pp. 338–348, Jan. 2017.
- [167] X. Cheng, Q. Zhao, Y. Yang, S. C. Tjong, and R. K. Y. Li, "A facile method for the synthesis of ZnS/polystyrene composite particles and ZnS hollow micro-spheres," J. *Mater. Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 777–782, Feb. 2010.
- [168] T. Tan, S. Wang, S. Bian, and X. Li, "Polymer-induced generation and characterization of electrophoretic properties of hollow TiO<sub>X</sub> nanospheres for electronic paper," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 17–18, pp. 1739–1743, Sep. 2009.
- [169] E. Bourgeat-Lami, G. A. Farzi, L. David, J.-L. Putaux, and T. F. L. McKenna, "Silica Encapsulation by Miniemulsion Polymerization: Distribution and Localization of the Silica Particles in Droplets and Latex Particles," *Langmuir*, vol. 28, no. 14, pp. 6021– 6031, Apr. 2012.
- [170] E. Bourgeat-Lami, I. Tissot, and F. Lefebvre, "Synthesis and Characterization of SiOH-Functionalized Polymer Latexes Using Methacryloxy Propyl Trimethoxysilane in Emulsion Polymerization," *Macromolecules*, vol. 35, no. 16, pp. 6185–6191, Jul. 2002.
- [171] K. Li, P.-Y. Dugas, E. Bourgeat-Lami, and M. Lansalot, "Polymer-encapsulated γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared via RAFT-mediated emulsion polymerization," *Polymer*, vol. 106, pp. 249–260, Dec. 2016.
- [172] S.-W. Zhang, S.-X. Zhou, Y.-M. Weng, and L.-M. Wu, "Synthesis of SiO<sub>2</sub> /Polystyrene Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization," *Langmuir*, vol. 21, no. 6, pp. 2124–2128, Mar. 2005.
- [173] D. G. Yu and J. H. An, "Preparation and characterization of titanium dioxide core/polymer shell hybrid composite particles prepared by emulsion polymerization," J. Appl. Polym. Sci., vol. 92, no. 5, pp. 2970–2975, 2004.
- [174] E. Bourgeat-Lami *et al.*, "Designing Organic/Inorganic Colloids by Heterophase Polymerization," *Macromol. Symp.*, vol. 248, no. 1, pp. 213–226, Feb. 2007.
- [175] C. Ye, K. Li, H. Li, X. Lai, H. Xie, and X. Zeng, "Preparation and Characterization of Nano-TiO<sub>2</sub>/poly (methyl methacrylate) Hybrid Latex by Reverse Microemulsion Method and In-Situ Polymerization," J. Macromol. Sci. Part A, vol. 50, no. 8, pp. 836–843, 2013.
- [176] E. Duguet, M. Abboud, F. Morvan, P. Maheu, and M. Fontanille, "PMMA encapsulation of alumina particles through aqueous suspension polymerisation process," *Macromol. Symp.*, vol. 151, pp. 365–370, 2000.
- [177] B. J. Park, J. Y. Lee, J. H. Sung, and H. J. Choi, "Microcapsules containing electrophoretic suspension of TiO<sub>2</sub> modified with poly(methyl methacrylate)," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 4, pp. 632–635, Jul. 2006.
- [178] E. Bourgeat-Lami and J. Lang, "Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 2. Effect of silica size and concentration on the morphology of silica-polystyrene composite particles," J. Colloid Interface Sci., vol. 210, no. 2, pp. 281–289, 1999.
- [179] E. Bourgeat-Lami and A. Guyot, "Thiol-ended polyethylene oxide as reactive stabilizer for dispersion polymerization of styrene," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 275, no. 8, p. 716, 1997.
- [180] E. Bourgeat-Lami and J. Lang, "Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 1. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene," J. *Colloid Interface Sci.*, vol. 197, no. 2, pp. 293–308, 1998.

- [181] X. G. Qiao et al., "Nitroxide-Mediated Polymerization-Induced Self-Assembly of Block Copolymers at the Surface of Silica Particles: Toward New Hybrid Morphologies," *Macromolecules*, vol. 50, no. 10, pp. 3796–3806, May 2017.
- [182] X. G. Qiao, Z. Zhou, X. C. Pang, M. Lansalot, and E. Bourgeat-Lami, "Nitroxidemediated polymerization of methacrylates in the presence of 4-vinyl pyridine as controlling comonomer," *Polymer*, vol. 172, pp. 330–338, May 2019.
- [183] E. Gongadze, S. Petersen, U. Beck, and U. van Rienen, "Classical Models of the Interface between an Electrode and an Electrolyte," in *COMSOL Conference*, 2009, pp. 14–16.
- [184] A. Klinkenberg, *Electrostatics in the Petroleum Industry: The Prevention of Explosion Hazards. A Royal Dutch-Shell Research and Development Report*, Elsevier. 1958.
- [185] G. Touchard, "Flow electrification of liquids," J. Electrost., vol. 51, pp. 440-447, 2001.
- [186] V. A. Tolpekin, D. van den Ende, M. H. G. Duits, and J. Mellema, "Flow Electrification in Nonaqueous Colloidal Suspensions, Studied with Video Microscopy," *Langmuir*, vol. 20, no. 20, pp. 8460–8467, Sep. 2004.
- [187] M. E. Leunissen *et al.*, "Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles," *Nature*, vol. 437, no. 7056, pp. 235–240, Sep. 2005.
- [188] R. J. Pugh, T. Matsunaga, and F. M. Fowkes, "The dispersibility and stability of carbon black in media of low dielectric constant.," *Colloids Surf.*, vol. 7, pp. 183–207, 1983.
- [189] R. J. Pugh and F. M. Fowkes, "The dispersibility and stability of carbon black in media of low dielectric constant. 2. Sedimentation volume of concentrated dispersions, adsorption and surface calorimetry studies," *Colloids Surf.*, vol. 9, no. 1, pp. 33–46, 1984.
- [190] J. Lyklema, "Principles of the stability of lyophobic colloidal dispersions in non-aqueous media," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 67–114, 1968.
- [191] P. C. Van der Hoeven and J. Lyklema, "Electrostatic stabilization in non-aqueous media," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 42, pp. 205–277, 1992.
- [192] M. M. Gacek and J. C. Berg, "The role of acid-base effects on particle charging in apolar media," Adv. Colloid Interface Sci., vol. 220, pp. 108–123, Jun. 2015.
- [193] M. E. Labib and R. Williams, "An experimental comparison between the aqueous pH scale and the electron donicity scale," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 264, no. 6, pp. 533–541, 1986.
- [194] R. I. Keir, Suparno, and J. C. Thomas, "Charging Behavior in the Silica/Aerosol OT/Decane System," *Langmuir*, vol. 18, no. 5, pp. 1463–1465, Mar. 2002.
- [195] P. G. Smith, W. Ryoo, and K. P. Johnston, "Electrostatically Stabilized Metal Oxide Particle Dispersions in Carbon Dioxide," J. Phys. Chem. B, vol. 109, no. 43, pp. 20155– 20165, Nov. 2005.
- [196] P. G. Smith, M. N. Patel, J. Kim, T. E. Milner, and K. P. Johnston, "Effect of Surface Hydrophilicity on Charging Mechanism of Colloids in Low-Permittivity Solvents," J. Phys. Chem. C, vol. 111, no. 2, pp. 840–848, Jan. 2007.
- [197] D. D. Mysko and J. C. Berg, "Mechanisms influencing the stability of a nonaqueous phosphor dispersion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 5, pp. 854–858, 1993.

## **CHAPITRE 2**

# **SYNTHESE DE PIGMENTS**

### **INORGANIQUES BLEU/CYAN**

### **MAGENTA/MAUVE ET JAUNE**



### **II.1.** Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était essentiel d'identifier des pigments colorés cyan, magenta et jaune dans le but de formuler des particules hybrides colorées permettant de reconstruire l'ensemble du spectre des couleurs (synthèse soustractive). La synthèse des pigments ainsi que la compréhension des mécanismes amenant à leurs couleurs feront l'objet de ce chapitre. Ce chapitre sera sous divisé en trois parties, qui correspondent chacune à une famille de composés avec une des structures cristallines décrites dans le chapitre 1.

La première partie concernera la structure spinelle, où les composés  $CoAl_2O_4$  et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seront étudiés respectivement pour leur couleur bleu et cyan. On a pu voir que le composé  $CoAl_2O_4$ était déjà très étudié pour sa couleur bleue obtenue à très haute température de recuit à l'air. Cependant, pour des applications comme les encres électrophorétiques, une taille de cristallite nanométrique (ou du moins sub-micrométrique) de pigment est un paramètre requis. Il est donc primordial avant tout, de comprendre l'origine de la coloration noire de ces pigments synthétisés à basse température afin de trouver un moyen de contourner le problème. Pour cela, deux approches seront étudiées : Une approche « Bottom-up », qui consiste à obtenir cette teinte bleue à plus basse température directement et une approche « Top-down » qui consiste à l'issu d'un broyage, à diminuer la taille des particules obtenues après un recuit à haute température. Le composé NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, lui est beaucoup moins utilisé en tant que pigment et est très difficilement obtenu à l'état monophasé. Dans cette étude, les conséquences de la synthèse effectuée avec un excès d'aluminium par rapport à la stechiométrie théorique (rapport Ni/Al = 0,5) seront étudiées par exemple au niveau de la distribution cationique entre les sites octaédriques, tétraédriques et lacunaires.

La deuxième partie portera sur des phosphates métalliques de structure olivine en soulignant les filiations structurales avec la variété spinelle, la structure olivine (basse pression) adoptant à hautes pressions un réseau de type spinelle (haute pression). L'influence de la liaison antagoniste dans la série de composés de départ Li/NaMPO<sub>4</sub> et la substitution par des ions métalliques M<sup>2+</sup> différents, seront étudiés afin de faire varier la couleur du pigment. Pour finir, l'étude de la solution solide complète LiCoPO<sub>4</sub>-LiNiPO<sub>4</sub> permettant l'accès à une large gamme de coloration sera discutée.

La dernière partie concernera le dopage de l'oxyde d'étain par du chrome trivalent et/ou tétravalent, dopage qui sera associé à l'analyse de l'environnement local et du degré

d'oxydation du chrome dans cette matrice, en fonction du taux de dopage et des conditions de recuits.

Dans les trois parties, les techniques de caractérisations structurales par DRX suivi d'affinements de type « Le Bail » et « Rietveld » seront effectuées. Les poudres seront caractérisées par réflexion diffuse, afin de pouvoir indexer les transitions responsables de la couleur dans les matériaux et de pouvoir remonter aux couleurs expérimentales des pigments en calculant les paramètres colorimétriques L\*a\*b\*. La morphologie ainsi que la taille des particules ont été analysées par microscopie électronique à transmission et des mesures plus spécifiques comme la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectroscopie par perte d'énergie d'électrons (EELS) ont été utilisées afin de déterminer le degré d'oxydation des cations, dans le cas échéant.

# II.2. Les pigments avec une structure spinelle : du bleu au cyan

### II.2.1. Etude du degré d'oxydation du cobalt dans le composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou comment obtenir des pigments bleus nanométriques à température inférieure à 1000°C

### II.2.1.1. Les voies de synthèse étudiées

Il existe de nombreuses voies de synthèse permettant l'obtention de composés cristallins de type spinelle. Dans cette partie, le composé  $CoAl_2O_4$  a été synthétisé de cinq manières différentes afin d'étudier l'influence de la voie de synthèse et de la température de recuit sur la couleur et la pureté du pigment (**Annexe IV.1**). La voie la plus classique est la voie solide et il s'agit d'un mélange homogène de précurseurs (oxydes simples de cobalt et d'aluminium) recuits à très haute température afin, que grâce à la diffusion des éléments, un mélange intime des cations soit obtenu, conduisant à la cristallisation de l'oxyde mixte. C'est une voie de synthèse facile à mettre en œuvre. Cependant les hautes températures utilisées rendent la morphologie des poudres obtenues (taille et forme des grains) difficile à contrôler. Afin d'avoir un meilleur contrôle de la morphologie, les voies en solution sont favorisées. Il en existe deux types, celles qui passent par la formation de chaines carbonées comme la voie Pechini et celles qui reposent sur la formation d'un précipité par les étapes de germination/croissance, comme les voies solvothermale, polyol et tartrate. Toutes ces dernières présentent une première étape commune : à savoir le mélange de plusieurs cations dans une solution aqueuse, mais le moteur

de la précipitation sera différent. En ce qui concerne la voie solvothermale, il s'agit de l'augmentation de la pression et de la température de la solution dans un milieu confiné, pour la voie polyol, il s'agit de la diminution de la constante diélectrique du solvant par l'augmentation de la température et la voie tartrate consiste en une complexation des cations par l'acide tartrique. Quant à la voie pechini, elle peut être définie comme le passage d'une solution (sol) à un solide (gel) en passant par une réaction d'estérification. Cette voie de synthèse sera décrite plus en détail à la fin de cette partie (Figure II-3). Les différentes poudres obtenues par les voies en solution comme par voie solide ont été recuites à 600°C, 800°C et 1000°C sous air afin d'obtenir le composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cristallisé. Des caractérisations par diffraction des rayons X ont été effectuées et les diffractogrammes sont présentés en Figure II-1. Tous les diffractogrammes des poudres calcinées à 800°C et 1000°C sous air sont caractéristiques d'une seule phase qui cristallise dans une structure cubique de type spinelle et de groupe d'espace Fd-3m. En effet, tous les pics de diffraction ont pu être identifiés grâce aux fiches JCPDS relative à ce composé de type spinelle. La largeur des raies qui traduit les domaines de cohérence ou la taille de cristallite évolue en fonction de la voie de synthèse et de la température de recuit. On observe un composé bien cristallisé (raies fines) pour les voies tartrate et pechini à 800°C alors que pour les autres voies les raies sont plus larges, ce qui montre une cristallisation moins nette. A 1000°C, on observe une homogénéisation des profils de raie pour les différentes voies de synthèse.



**FIGURE II-1** – Diffractogrammes des rayons X du composé  $CoAl_2O_4$  synthétisé par différentes voies de synthèses et recuit à 800°C sous air (a) et 1000°C sous air (b). Les plans hkl sont annotés sur les pics de diffraction du composé obtenu par voie solide.

A partir des spectres de réflexion diffuse de ces différents composés, il est possible de remonter aux couleurs expérimentales des pigments et aux paramètres colorimétriques L\*a\*b\*.

L\* représente la luminosité de la poudre, a\* et b\* sont les paramètres chromatiques et correspondent aux axes vert-rouge et bleu-jaune respectivement. Afin de calculer ces paramètres, des traitements mathématiques des spectres de réflexion diffuse ont été effectués. La première étape consiste à obtenir les valeurs spectrales relative aux trois stimuli XYZ en intégrant le produit des trois fonctions  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  et  $z(\lambda)$  avec la fonction du spectre de réflexion diffuse  $X = \int x(\lambda) R(\lambda) d\lambda$ . Ensuite, les équations de transfert de l'espace XYZ à l'espace L\*a\*b\* définies par CIE en 1976 [1] sont utilisées pour remonter aux paramètres colorimétriques (Annexe IV.2.3). La Figure II-2 résume les couleurs des pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenus par ces différentes voies de synthèse. Peu importe la voie de synthèse, les recuits à des températures inférieures à 1000°C mènent à des poudres de couleur marron-vertes foncées. A partir de 1000°C, un beau pigment bleu roi est synthétisé avec les voies Pechini (sol-gel), polyol et tartrate. Si on s'intéresse aux paramètres L\*a\*b\*, on a vu dans le chapitre précédent qu'il fallait obtenir des valeurs minimales pour a\* et b\* afin d'observer un pigment bleu. En comparant les valeurs L\*a\*b\* des pigments pour les différentes voies de synthèse à 1000°C, on peut noter des valeurs plus basses pour la voie Pechini dite sol-gel (la couleur bleue est plus « saturée »).



**FIGURE II-2** – Couleurs expérimentales des poudres obtenues par les différentes voies de synthèse avec les paramètres colorimétriques associés  $L^*a^*b^*$  calculés à partir des spectres de réflexion diffuse.

Dans la partie suivante les pigments étudiés seront donc synthétisés par voie Pechini. Ce procédé chimique est basé sur la chélation des cations par l'acide citrique (AC) et la polyestérification entre l'acide citrique et l'éthylène glycol (EG) qui mène à la formation d'une résine polycationique. Des solutions aqueuses de citrates sont préparées en dissolvant de l'acide citrique et de l'éthylène glycol en proportion 1 : 1 dans un volume minimum d'eau. Les sels

cationiques de chlorure d'aluminium et de cobalt sont ajoutés en proportion stœchiométrique à la solution acide. Un ratio molaire EG + AC/cations de 4 : 1 a été utilisé. La polymérisation entre l'AC et l'EG est favorisée par l'évaporation de l'eau par un chauffage continu sur une plaque chauffante. Une fois l'eau évaporée, un mélange visqueux est obtenu et est traité thermiquement (2 étapes). La première calcination se fait à 400°C dans un four à moufle afin de brûler les constituants organiques du gel, alors que la seconde étape consiste en un traitement thermique de 10 h à plus haute température afin de conduire à la cristallisation de la phase désirée (**Figure II-3**).



FIGURE II-3 – Schématisation du procédé de synthèse sol gel : la voie Pechini.

## II.2.1.2. Vers des pigments bleus ou noirs en fonction du traitement thermique

Les composés préparés par voie Pechini sont soumis à des traitements thermiques de 600°C à 1400°C sous air. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en **Figure II-4**. En se basant sur les données cristallographiques, une seule phase semble être observée pour toutes les températures de recuit. Il faut par ailleurs noter le dédoublement des raies aux grands angles dû aux radiations  $K_{\alpha 2}$  de l'anticathode de cuivre. La pureté de la phase a été vérifiée à l'aide du logiciel FullProf par des affinements avec un profil des raies de diffraction ajusté grâce à la fonction pseudo-Voigt élémentaire (**Annexe IV-2.1**). Les résultats des affinements effectués sur CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recuit à 600°C et 1400°C sont présentés en **Figure II-5**.



**FIGURE II-4** – Diffractogrammes des rayons X du composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenu par voie Pechini et recuit à différentes températures sous air.

La courbe bleue correspond à la différence entre le diffractogramme expérimental (rouge) et le diffractogramme calculé (noir). Que ce soit à 600°C ou à 1400°C, cette différence très faible sur toute la gamme d'angles analysée, ce qui démontre la présence d'une seule phase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à ces températures. Plus loin, le **Tableau II-1 (page 92)** intègre les paramètres de maille et les facteurs de reliabilité de l'affinement pour ces deux températures de recuit. A la vue de ces facteurs, on peut dans un premier temps conclure sur le fait que les deux affinements sont de bonne qualité ( $R_{Bragg}$  (600°C) = 3,46 et  $R_{Bragg}$  (1400°C) = 1,50)). Par ailleurs, dans les encarts de la **Figure II-5**, on peut voir une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction avec l'augmentation de la température, ce qui est corrélée à un accroissement des domaines cohérents. De plus, on observe une légère augmentation du paramètre de maille cubique avec la température de recuit, ce sur quoi nous reviendrons plus tard. L'utilisation de l'équation de Debye Scherrer (**Equation 8**), permet à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de remonter approximativement à la taille des cristallites, en prenant en compte l'élargissement instrumental.

$$=\frac{0,89\lambda}{L\cos\theta}$$
 Equation 8

Avec H, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction abattue de l'élargissement de l'appareillage (en radians),  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons, L le diamètre des cristallites et  $\theta$  l'angle de diffraction. Ce calcul nous a permis de constater une augmentation progressive de la taille des cristallites avec la température de recuit. En effet, à 600°C, une taille de 20 nm est calculée, elle évolue jusqu'à 100 nm pour un recuit à 1400°C.

Η



**FIGURE II-5** –Affinements du profil des raies de diffraction des rayons X des composés recuits à  $600^{\circ}C$  (a) et  $1400^{\circ}C$  (b) selon le groupe d'espace Fd-3m. Dans les encarts se trouvent les zooms sur le pic de diffraction (311).

Les courbes d'absorbances UV-Vis-NIR (Transformées par Kubelka et Munk) sont superposées sur la **Figure II-6a** et les transitions sont attribuées à l'aide du diagramme de Tanabe-Sugano (type d<sup>3</sup> en site Oh-champ faible équivalent d<sup>7</sup> en site Td ) associé à l'ion chromophore Co<sup>2+</sup> en site tétraédrique et en nous appuyant par ailleurs sur des travaux antérieurs de la littérature [2], [3]. Deux multiplets associés aux transitions d-d du Co<sup>2+</sup> sont visibles. Le premier situé dans le proche infrarouge entre 1150 nm et 1700 nm, est attribué à la transition  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$  (F), et peut être assimilé à un triplet par couplage spin-orbite de Russel-Saunders. Le second, situé dans le domaine du visible peut être indexé comme la transition  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$  (F). Ce multiplet peut également être décomposé en un triplet avec des absorptions maximales proches de 540 nm, 590 nm et 640 nm. Ces deux triplets sont associés à un champ cristallin de 0,5 eV et à un paramètre de Racah de 750 cm<sup>-1</sup>. A cela, s'ajoute la bande de transfert de charge (CTB<sub>1</sub>) qui est localisée aux alentours de 350 nm, comme attendu dans ces oxydes semi-conducteurs. Cette bande est associée aux transferts électroniques ligand (anion oxygène) – métal (cobalt et/ou aluminium). Si on s'intéresse maintenant à l'évolution des spectres en fonction de la température de recuit, on voit qu'il y a une grande différence entre les recuits à 800°C et 1000°C. En effet, une bande de transfert de charge supplémentaire associée à un autre gap optique à plus basse énergie aux alentours de 1,7 eV (environ 800 nm), fait son apparition lorsque la température de recuit est faible. L'origine de cette seconde bande de transfert de charges notée CTB<sub>2</sub>, est sans aucun doute liée à l'ion cobalt. En effet, il s'agit du seul ion chromophore dans cette matrice, et il peut adopter divers degrés d'oxydation ou avoir un environnement variable (site interstitiel et/ou octaédrique). Cette seconde bande de transfert de charge a un grand impact sur la coloration des spinelles et a pour effet de noircir les poudres à basse température. Les paramètres L\*a\*b\* représentant les couleurs expérimentales des pigments sont représentés sur la Figure II-6b. On observe bien un bleuissement des pigments à partir de 1000°C (lorsque la CTB centrée à 800 nm disparait) avec un b\* (axe des bleus) minimum pour le recuit à 1400°C.



**FIGURE II-6** – a) Spectres de réflexion diffuse ; b) Paramètres colorimétriques et couleurs expérimentales du composé  $CoAl_2O_4$  obtenu par voie Pechini et recuits à différentes températures sous air.

Suite à ces différentes caractérisations, nous venons de voir qu'il était difficile d'obtenir des pigments  $CoAl_2O_4$  hautement divisés (taille nanométrique) avec une couleur bleue intense. Or il s'agit d'un point essentiel pour des applications en tant que pigment et cette observation a été bien décrit dans la littérature [2], [4]–[7]. Le noircissement des pigments lors d'une synthèse à basse température est un sujet largement développé comme on a pu le voir dans le chapitre 1, et est aussi l'objet de controverse sur l'interprétations du phénomène. En effet, les hypothèses quant à l'origine du noircissement des pigments  $CoAl_2O_4$  sont nombreuses. Premièrement, le noircissement peut venir du fait que les structures spinelles ne sont pas traitées à des températures suffisamment élevées pour s'affranchir de la présence de carbone au sein des composés. Le noircissement peut aussi être attribué à la présence d'impuretés de CoO ou d'autres phases riches en cobalt, au sein des composés tout comme l'existence d'un taux d'inversion élevé des ions  $Co^{2+}/Co^{3+}$  dans le réseau de la structure spinelle. Enfin, une dernière hypothèse attribue l'assombrissement des phases  $CoAl_2O_4$  à l'occupation significative des sites octaédriques par les ions cobalt (II) [2], [3].

Dans la suite de cette partie nous allons éliminer une à une ces différentes hypothèses afin de mettre en lumière l'origine de ce noircissement à basse température et avec l'objectif de synthétiser des pigments bleus de taille nanométrique.

Des analyses CHNS, qui permettent de doser le taux de carbone, hydrogène, azote et soufre dans les échantillons ont été effectuées afin de vérifier l'hypothèse concernant la présence de carbone dans les poudres. Pour cela, les échantillons ont été recuits sous oxygène, c'est-à-dire en atmosphère oxydante afin de comparer le taux de carbone dans les échantillons noirs recuits sous air et sous oxygène. La différence entre le pourcentage massique de carbone obtenu pour les poudres recuites sous air (0,52 %<sub>m</sub>) et sous oxygène (0,39 %<sub>m</sub>), n'est pas assez importante et est prise en compte dans la limite d'incertitude de la mesure. Ce pourcentage étant très faible et proche de zéro, nous pouvons considérer que le carbone n'est pas à l'origine de ce noircissement.

Une étude par microscopie électronique à transmission des produits recuits à différentes températures [600°C-1400°C] a été effectuée, afin de vérifier l'homogénéité cationique et morphologique des pigments. La **Figure II-7**, montre clairement qu'outre le fait que la taille des cristallites augmente avec la température de recuit, une diminution de la largeur de distribution en taille des cristallites est également observée. En effet, lorsqu'un traitement thermique de 600°C (**Figure II-7-a1**) est effectué sur les poudres, des particules nanométriques sont voisines de particules ayant un diamètre d'environ 100 nm. D'un autre côté, un recuit à

1000°C (**Figure II-7-a4**), mène à une répartition homogène en morphologie et en taille, où des cristaux de taille sub-micrométrique, d'environ 100 nm de diamètre, sont présents



*FIGURE II-7* – *Images TEM des poudres calcinées à (a1) 400°C, (a2) 600°C, (a3) 800°C, (a4) 1000°C, (a5) 1200 et (a6) 1400°C sous air.* 

Des analyses EDX sur les différentes zones ont été effectuées sur les échantillons recuits à 600°C et 1200°C afin de vérifier l'homogénéité cationique dans le matériau (Figure II-8a). Cette expérience révèle sur les échantillons obtenus à 600°C la présence d'une répartition non homogène des ions cobalt et aluminium (variation Co/Al), avec une ségrégation positive des ions cobalt au sein des gros cristaux au détriment des grains nanométriques (zones 1 et 2). Le tableau de la Figure II-8a résume les pourcentages atomiques des cations en présence pour chaque zone sondée. Pour le composé recuit à  $600^{\circ}$ C, on a en effet un rapport Co:Al = 3:1 (au lieu de 1:2 détecté à 1200°C) dans les cristallites de grande dimension alors que les zones nanométriques sont presque totalement constituées d'aluminium. Les cartographies chimiques de la Figure II-8b permettent de visualiser cette répartition inhomogène entre les gros et les petits grains, avec en vert le cobalt et en rouge l'aluminium. En ce qui concerne les poudres recuites à 1200°C, on remarque une distribution cobalt/aluminium plus homogène avec un ratio expérimental proche de celui théorique à savoir Co:Al = 1:2. Cette répartition cationique particulièrement non homogène sur le composé basse température est très surprenante au regard des diffractogrammes et des affinements Rietveld présentés précédemment, qui montraient la présence d'une phase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pure à toutes les températures de recuit.



**FIGURE II-8** – a) Résultats EDX des différentes parties annotées sur les micrographies de la Figure II-7. b1) Image TEM du composé recuit à  $600^{\circ}$ C et b2) la cartographie correspondante mettant en lumière la non homogénéité du composé avec en vert le cobalt et en rouge l'aluminium.

Un fort hiatus apparait donc entre l'inhomogénéité cationique détectée par analyses EDX et l'apparente pureté phasique observée par diffraction des rayons X. Afin de supprimer toute ambiguïté, des affinements précis et approfondies ont été réalisés en utilisant la méthode Rietveld. En général, la structure spinelle adopte un groupe d'espace Fd-3m avec une composition pouvant être décrite comme suit :  $A^{2+}_{1-\xi}B^{3+}_{\xi}[A^{2+}_{\xi}B^{3+}_{2-\xi}]O_4$  (les cations entre crochets sont situés en site octaédriques) et le paramètre d'inversion & est défini comme la proportion molaire de cation  $B^{3+}$  en site Td par rapport à la structure spinelle directe avec les cations  $A^{2+}$  (Co<sup>2+</sup>) en site tétraédrique seulement en position de Wyckoff 8*a* et les cations  $B^{3+}$ (Al<sup>3+</sup>) en site octaédrique et en position de Wyckoff 16d. Deux méthodes d'affinement ont été comparées. La première utilisée est la méthode « standard », où une phase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pure est considérée, avec une composition chimique fixée et une distribution cationique mobile entre les sites octaédriques et tétraédriques. Dans cette méthode les différents paramètres affinés sont le paramètre de maille a, les paramètres de profil de raie (u, v, w), la position des atomes d'oxygène (u,u,u) et le paramètre d'inversion  $\xi$ . Pour une comparaison directe entre tous les échantillons, le facteur de déplacement isotrope est toujours fixé à 0,5 Å<sup>2</sup> pour les cations et à 1,0 Å<sup>2</sup> pour les anions. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau II-1** et sur la Figure II-9a où sont représentées les évolutions du facteur d'inversion et du paramètre de maille en fonction de la température de recuit.



**FIGURE II-9** – a) Evolution du paramètre de maille a ( $\blacktriangle$ ) et du facteur d'inversion  $\xi$  (•) en fonction de la température de recuit dans le composé  $Co^{2+}{}_{1-\xi}Al^{3+}{}_{\xi}[Co^{2+}{}_{\xi}Al^{3+}{}_{2-\xi}]O_4$ . b) Evolution du paramètre de maille a et de la quantité de cobalt en sur-stœchiométrie en fonction de la température de recuit dans le composé  $Co[Al_{2-x}Co_x]O_4$ .

**TABLEAU II-1** – Paramètre de maille a, position atomique de l'oxygène u, facteur d'inversion  $\xi$  et paramètres de fiabilité de l'affinement pour le composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé par voie Pechini pour les différentes températures de recuit selon la première méthode d'affinement.

Temp. (°C)	Cell param. (Å)	U position	Inv. factor	<b>R</b> <sub>Bragg</sub>	R <sub>f</sub>
600	8.0863(5)	0.2609(5)	47.6(1)	3.46	4.20
800	8.0946(5)	0.2631(4)	31.7(1)	1.61	1.85
1000	8.1035(4)	0.2639(4)	9.5(1)	1.30	2.16
1200	8.1057(2)	0.2640(3)	7.3(1)	1.35	1.86
1400	8.1056(3)	0.2640(2)	9.5(1)	1.02	1.50

On peut observer sur la **Figure II-9a** une diminution asymptotique du paramètre d'inversion et à l'opposé une croissance asymptotique du paramètre de maille. Par conséquent, une conclusion évidente serait que le changement de couleur du matériau avec la température est dû à un changement de distribution cationique dans le réseau multi-site de la structure spinelle. La corrélation opposée entre la concentration en ions cobalt situés en sites octaédriques et l'évolution du paramètre de maille est un argument supplémentaire quant à cette affirmation. Ainsi alors que les analyses EDX montrent une forte inhomogénéité de répartition des cations  $Co^{2+}$  et Al<sup>3+</sup>, les diffractogrammes obtenus peuvent pourtant être très correctement simulés en ne prenant en compte qu'une seule phase de stœchiométrie fixe Co : Al = 1 : 2, en jouant uniquement sur la distribution cationique entre les sites octaédriques et tétraédriques. Des affinements corrects des diffractogrammes X peuvent donc être obtenus à partir d'hypothèses chimiques artificielles (et structurales), éloignées de la réalité expérimentale. Pour aller plus loin dans notre démonstration une nouvelle série d'affinement a été proposée en partant d'une hypothèse différente pour la composition chimique de nos échantillons.

La seconde méthode d'affinement utilisée, est moins courante. Une phase pure de composition chimique Co[Al<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>]O<sub>4</sub> a été utilisée pour effectuer cet affinement Rietveld, où x est le paramètre variable et représente la quantité de cobalt en sur-stœchiométrie, alors au degré d'oxydation +III. Dans les deux méthodes, le même nombre de paramètres a été affiné et des valeurs identiques pour les facteurs de déplacement isotrope ont été utilisées, afin de pouvoir comparer les affinements deux à deux. Comme pour la première méthode une évolution monotone du paramètre de maille et de la composition chimique (ici, la concentration du cobalt en sur-stœchiométrie) sont observées. Cependant, on remarque que les facteurs de fiabilité obtenus par cette seconde méthode d'affinement sont plus élevés (entre 10 % et 7 %) en comparaison avec la première hypothèse où les facteurs étaient inférieurs à 3,5 % pour R<sub>Bragg</sub>. Clairement, la sur-stœchiométrie en cobalt semble être ici responsable du changement de couleur du matériau. On voit donc que plusieurs hypothèses d'affinement, basées sur des compositions chimiques différentes, conduisent à des interprétations sur l'évolution de la nature de la phase cristalline avec la température de synthèse.

Lorsqu'on compare ces résultats d'affinement avec les images TEM couplées aux analyses EDX décrites précédemment, une certaine cohérence se dégage de l'ensemble. En effet, les images TEM ont montré que la majeure partie du cobalt à faible température de recuit se trouvait au sein des plus grosses cristallites à la différence des ions aluminium concentrés essentiellement au sein des grains moins bien cristallisés composés essentiellement d'ions aluminium. Sans aucun doute, qu'une seule phase soit observée en DRX peut être dû au fait que la phase la moins bien cristallisée n'ait pas d'effet significatif sur les diffractogrammes. Aussi si on regarde les diffractogrammes de composés spinelles riches en cobalt ayant une valence mixte +II/+III comme Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> (recuit à 1200°C) et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ceux-ci sont très proches de celui de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figure II-10). Effectivement, les paramètres de maille de ces composés sont tous très proches car les rayons ioniques du  $\text{Co}^{3+}$  (BS, S = 0) (54,5 pm) et de Al<sup>3+</sup> (53,5 pm) sont analogues. En conclusion, l'évolution des intensités des pics de diffraction (222), (400) et (331) en fonction de la température, montrent une occupation partielle des sites octaédriques par des ions cobalt. Ceci peut être pris en compte par des affinements de diffractogrammes, soit en considérant un fort taux d'inversion de la structure spinelle, soit en considérant une surstœchiométrie en cobalt au dépend de l'aluminium. La réalité est que cette forte localisation d'espèce cobalt en site octaédrique provient d'une mauvaise répartition des cations d'une cristallite à l'autre. L'origine de la ségrégation des ions semble provenir d'une forte stabilité énergétique des phases très riches en cobalt (la phase  $Co_3O_4$  étant de structure spinelle) comme en atteste la haute cristallinité des zones riches en cobalt.

**TABLEAU II-2** - Paramètre de maille a, position atomique de l'oxygène u, concentration du cobalt en sur-stœchiométrie x et paramètres de fiabilité de l'affinement pour le composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé par voie Pechini pour les différentes températures de recuit selon la seconde méthode d'affinement.

Temp. (°C)	Cell param. (Å)	u position	Co over- stoichiometry	RBragg	Rf
600	8.0863(5)	0.2633(6)	1.3(1)	10.1	14.3
800	8.0946(5)	0.2646(5)	0.85(1)	9.1	9.97
1000	8.1035(4)	0.2648(5)	0.19(1)	7.41	11.5
1200	8.1057(3)	0.2639(5)	0.14(1)	6.68	10.9
1400	8.1056(3)	0.2641(5)	0.16(1)	7.21	10.4



FIGURE II-10 – Diffractogrammes des rayons X des composés CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Par conséquent, une explication précise quant à l'évolution de la couleur des composés avec la température peut être clairement extraite des résultats obtenus par affinement Rietveld. Les ions cobalt en sur-stœchiométrie dans les zones riches en cobalt sont à la fois au degré d'oxydation +III (afin de conserver l'électro neutralité du composé) et en sites octaédriques. L'oxyde stabilise donc du cobalt à deux degrés d'oxydation différents et donc une bande de transfert de

charge (CTB<sub>2</sub>) qui est en fait une bande d'intervalence, recouvrant presque toute la gamme des longueurs d'onde du visible.

Quels que soient les paramètres de recuit, il est impossible d'obtenir des pigments bleus de taille nanométrique à partir de la voie de synthèse Pechini. L'application visée de cette thèse étant l'incorporation de pigments dans des encres, vernis ou céramique il faut donc trouver un moyen de rendre ces pigments bleus, tout en conservant si possible ceux-ci à une taille nanométrique.

En se basant sur ces résultats nous proposons alors les deux protocoles suivants :

- Une approche Top-down qui repose sur le broyage de poudres recuites à 1400°C ;
- Une approche Bottom-up qui consiste à trouver une voie de synthèse évitant le noircissement du composé à basse température, en évitant toute possibilité d'oxydation du cobalt (II) en cobalt (III).

### II.2.1.3. Pigments bleus nanométriques : Approche Top-down

Notons d'emblée que des tentatives de recuits sous atmosphère réductrice des composés spinelles noirs obtenus à 800°C n'ont pas permis l'obtention de composés bleus. Ceci n'a rien d'étonnant. En effet, si la coloration noire est bien due à la présence d'ions cobalt (III), la présence de ces derniers est liée à l'inhomogénéité de répartition cationique qui ne peut être corrigée par de simples recuits réducteurs.

L'approche top-down envisagée alors a consisté à broyer les poudres synthétisées préalablement par voie Pechini et soumises à un traitement thermique de  $1400^{\circ}$ C, température à laquelle la poudre est parfaitement cristallisée et où les paramètres L\*a\*b\* sont les plus ressemblant à un bleu primaire (i.e. L\*a\*b\* bleu primaire = 29,57 ; 68,30 ; - 112,03 et  $1400^{\circ}$ C = 33,13 ; 2,59 ; - 42,92). L'étape de broyage a été effectuée avec un broyeur planétaire *Fritch pulverisette 7*, avec des jarres et des billes de broyage de 5 mm en agate. Une étude sur l'effet du temps de broyage des poudres sur la couleur et sur le facteur d'inversion des structures spinelles a été effectuée. Pour cela les poudres ont été broyées à 400 rpm pendant 10, 20, 40, 60, 90 et 120 minutes. Les diffractogrammes et les spectres de réflexion diffuse des poudres broyées sont présentés en **Figure II-11**.

La **Figure II-11a** permet de constater que le broyage a pour effet de diminuer la taille des cristallites (élargissement des pics de diffraction), et que les pigments restent bleus quel que soit le temps de broyage. Les courbes de réflexion diffuse (**Figure II-11b**) montrent un éclaircissement de la poudre avec le temps de broyage qui est rapidement stabilisé. En effet, les changements observés pour des temps de broyage supérieurs à 10 minutes ne sont plus

significatifs. Le léger éclaircissement de la poudre peut être dû à une augmentation du phénomène de diffusion provoqué par une désagrégation de la poudre ou encore à une pollution avec des écailles d'agate provenant des billes et/ou des jarres. Cet éclaircissement se traduit par, la diminution en intensité des bandes d'absorption d-d. On remarque cependant que la position et la largeur des bandes restent inchangées, ce qui montre que le broyage n'a pas d'influence sur les paramètres de champ cristallin s'exerçant sur l'ion chromophore.



**FIGURE II-11** – a) Diffractogrammes des rayons X, b) Spectres de réflexion diffuse et c) paramètres colorimétriques  $L^*a^*b^*$  des poudres CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisées par voie Pechini et recuites à 1400 °C soumises à une étape de broyage pendant différentes durées. (\* impureté agate)

Des affinements Rietveld ont été effectués sur chaque diffractogramme des rayons X, en considérant que l'unique conséquence du broyage sur le réseau cristallin était une évolution de la répartition cationique au sein de la structure spinelle et donc du facteur d'inversion. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau II-3**. L'équation de Debye Scherrer (**Equation 8**), a été utilisée pour estimer la taille des particules.

Grinding time (min)	Cell param. (Å)	u position	Particle size (nm)	Inv. factor	RBragg	$\mathbf{R}_{\mathbf{f}}$
0	8.1055(3)	0.2640(2)	89	9.5(1)	1.02	1.50
10	8.108(1)	0.2640(5)	35	16.7(1)	8.44	10.5
20	8.105(3)	0.2621(5)	36	28.6(1)	8.15	16.1
40	8.106(1)	0.2628(5)	31	21.4(1)	8.64	13.0
60	8.107(3)	0.2603(6)	25	31.0(1)	8.72	15.7
90	8.106(3)	0.2600(5)	25	35.7(1)	9.34	19.5
120	8.105(3)	0.2601(5)	25	35.7(1)	6.95	13.3

**TABLEAU II-3** – Paramètre de maille a, position atomique de l'oxygène u, facteur d'inversion  $\xi$ , taille des particules et paramètres de fiabilité de l'affinement pour le composé Co $Al_2O_4$  préparé par voie Pechini pour les différents temps de broyage.

L'étape de broyage est associée à un effondrement de la taille des cristallites de 100 nm à environ 35 nm après seulement 10 minutes de broyage. La taille des cristallites est ensuite stabilisée aux alentours de 30 nm. Cette première évolution peut être corrélée à l'évolution de la couleur (notamment sa saturation) avec le temps de broyage discutée précédemment. On remarque également une croissance progressive du facteur d'inversion avec le temps de broyage jusqu'à 90 minutes et une stagnation du paramètre de maille à environ 8,106 Å. L'évolution du facteur d'inversion et la diminution des bandes d'absorption ne sont alors plus directement corrélées. De plus, malgré l'augmentation du facteur de fiabilité R<sub>Bragg</sub> à 8-6 % avec le temps de broyage qui est dû à un élargissement des raies de diffraction, l'expérience montre que la localisation des ions cobalt en site octaédrique, n'apporte pas de nouvelles bandes d'absorption (il peut être rappelé que les transitions d-d sont toujours interdites dans les sites centrosymétriques selon les règles de sélection de Laporte). Ces expériences montrent donc clairement que le facteur d'inversion n'est pas impliqué dans les mécanismes de changement de couleurs avec la température dans les composés CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. D'un point de vue application, nous avons réussi à obtenir des pigments de teinte bleue intense de taille nanométrique en explorant une approche top-down sur les composés étudiés précédemment.

### I.1.1.1. Pigments bleus nanométriques : Approche Bottom-up

A partir des expériences réalisées dans les parties précédentes, on peut conclure que le noircissement des pigments issues de la synthèse Pechini et traités thermiquement est dû à une répartition cationique non homogène dans le réseau de la structure spinelle. Une conséquence importante causée par la ségrégation du cobalt en excès dans quelques cristaux et de la

ségrégation de l'aluminium en excès dans d'autres cristaux déjà discutée précédemment est la compensation électronique. Dans les zones riches en aluminium, la création de charges positives supplémentaire due à l'excès d'aluminium est probablement compensée par la création de lacunes cationiques, ce qui est surement à l'origine de la faible cristallinité des zones « riches » en aluminium (**Figure II-8b**). D'un autre coté les phases riches en cobalt mènent à des défauts de charge positives qui peuvent être compensées aisément par l'oxydation du Co<sup>2+</sup> en Co<sup>3+</sup>. Le phénomène d'intervalence Co<sup>2+</sup>- Co<sup>3+</sup> est alors responsable du noircissement des poudres issues du traitement à faibles températures.

Pour cela, il a fallu réfléchir à une voie de synthèse qui limitait au maximum l'oxydation du cobalt. Malheureusement la voie de synthèse utilisée dans la partie précédente requérait un recuit oxydant afin d'éliminer les groupements carbonés issus de l'EG et de l'AC. Une voie de synthèse comme la co-précipitation à partir d'une solution ammoniacale tamponnée à pH 10 dans laquelle une solution de nitrates d'Al<sup>3+</sup> et Co<sup>2+</sup> en proportion stœchiométrique a été envisagée. En effet, cette voie de synthèse mène à la précipitation d'un mélange de phases Co(OH)<sub>2</sub> et Al(OH)<sub>3</sub> hautement divisées. Cette voie de synthèse est décrite plus précisément dans la **partie 1.4.1** de cette thèse. Un séchage par voie micro-onde sous argon et un recuit sous argon ont été effectués, toujours dans l'objectif de minimiser le contact de la solution avec l'air pour limiter l'oxydation des ions Co<sup>2+</sup>. Les diffractogrammes des poudres recuites de 600°C à 900°C ainsi que les spectres de réflexion diffuse et les paramètres L\*a\*b\* sont reportés sur la Figure II-12. Une structure spinelle pure est observée pour toutes les températures de recuit, cependant des pigments de couleur noire sont toujours observables après des recuits à basse température. Cela montre que les forces motrices thermodynamiques pour obtenir une ségrégation d'aluminium et de cobalt sont très importantes au détriment de la formation à basse température de la phase spinelle CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> désirée. La conséquence est que même sous une faible pression partielle en oxygène (le flux d'argon présente une pression partielle en oxygène de 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-5</sup> atm), l'oxydation du Co<sup>2+</sup> en Co<sup>3+</sup> est inévitable et le phénomène d'intervalence entraine un noircissement des poudres à basse température.



**FIGURE II-12** – a) Diffractogrammes des rayons X, b) Spectres de réflexion diffuse et c) paramètres colorimétriques  $L^*a^*b^*$  des poudres  $CoAl_2O_4$  synthétisées par co-précipitation en milieu basique et recuites sous argon à différentes températures.

Point positif de ces expériences, un pigment bleu avec des paramètres colorimétriques intéressants a pu être obtenu après un traitement thermique à 900°C. De plus, les poudres obtenues après un recuit à 800°C sont déjà « relativement » bleues avec une taille de cristallites nanométrique. Par conséquent, la synthèse de pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par co-précipitation avec un recuit sous argon a permis d'obtenir des pigments bleus à des températures inférieures par rapport à la voie Pechini. Les images TEM présentées sur la **Figure II-13** montrent deux faits importants : le premier est que les poudres recuites à 600°C, sont homogènes en taille et en morphologie à la grande différence de celles synthétisées par la voie Pechini à la même température (**Figure II-7**). La ségrégation des ions cobalt ne semble donc possible qu'en présence d'une atmosphère oxydante permettant l'apparition d'ions Co<sup>3+</sup>. Le second est l'obtention de cristaux de taille nanométrique (30 - 40) nm dès 900°C (c'est-à-dire des températures de recuit inférieures aux protocoles précédents). Le diffractogramme de chaque composé a été affiné avec les mêmes hypothèses et contraintes que précédemment ; les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau II-4**. Le facteur d'inversion calculé à partir de ces affinements est élevé en comparaison de celui obtenu par voie Pechini.

TA	BL	EAU <b>II- 4</b> - 1	Para	mètre de	maille	a, positio	n aton	iqı	ie de l'oxy	ygène u, f	acteur d'i	nvers	ion
ξ,	et	paramètres	de	fiabilité	de l'a	ffinement	pour	le	composé	$CoAl_2O_4$	préparé	par	со-
pr	éciţ	oitation en n	nilie	u basique	e et reci	uit sous a	rgon à	dif	férentes te	mpératur	es.		

Temp. (°C)	Cell param. (Å)	u position	Inv. factor	RBragg	Rf
600	8.0535(1)	0.2570(7)	50(1)	12.1	12.6
700	8.0653(2)	0.2584(5)	30.24(1)	5.09	3.81
800	8.0858(5)	0.2608(4)	29.27(1)	5.60	7.80
900	8.0880(3)	0.2621(4)	21.43(1)	5.29	6.90



**FIGURE II-13** – Images TEM des poudres synthétisées par co-précipitation et recuites sous argon à a) 600°C et b) 900°C.

Cela montre que malgré l'apparente homogénéité cationique révélée par les images TEM le paramètre d'inversion cationique reste élevé. Au moins deux effets (intrinsèque et extrinsèque) peuvent être à l'origine du facteur d'inversion : la faible taille de cristallites (ou l'effet de surface) et la distribution inhomogène des ions cobalt et aluminium dans la matrice. Lorsque l'on compare l'histoire thermique des pigments synthétisés par co-précipitation et par voie Pechini on observe que la co-précipitation suivi de traitement sous atmosphère neutre permet d'obtenir une meilleure homogénéité cationique, avec une taille de grains plus faible. Un facteur d'inversion voisin de 20 % pour l'oxyde issu de la co-précipitation et recuit à 900°C sous gaz neutre, se traduit par un taux de 20 % d'ions Co<sup>2+</sup> en site Oh correspondant à la formulation Co<sup>2+</sup>0.8Al<sup>3+</sup>0.2[Co<sup>2+</sup>0.2Al<sup>3+</sup>1.8]O4. Etant donné le caractère centro-symétrique du site octaédrique, les transitions d-d associés au site Oh seront beaucoup moins intenses que celles liés au site Td. La bande centrée à 480 nm (**Figure II-12**), pourrait être associée à la transition <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>  $\rightarrow$  <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(P). Il est cependant difficile d'estimer une valeur de champ cristallin du fait qu'il n'y ait qu'une seule bande identifiée.

#### II.2.1.4. Discussion

Compte tenu des différents résultats décrits précédemment, la présence de  $Co^{3+}$  dans les composés semble la seule hypothèse plausible pour expliquer l'origine du noircissement. Afin de définitivement asseoir cette hypothèse et de montrer qu'il y a moins de  $Co^{3+}$  dans les pigments bleus synthétisés à 900°C (recuits sous argon) par co-précipitation que dans ceux synthétisés par voie Pechini et recuits à 1200°C (sous air), des mesures d'EELS ont été entreprises. Les spectres EELS des échantillons recuits à 600°C pour les deux voies de synthèse ainsi que les poudres recuites à 900°C sous argon obtenues par co-précipitation et à 1200°C sous air à partir d'une synthèse Pechini sont comparés sur la **Figure II-14**. L'analyse des spectres a été effectuée à l'aide du logiciel Digital Micrograph, où la ligne de base a été soustraite a été retiré et un lissage des spectres a été effectué avec le logiciel Origin. La résolution théorique de l'appareil est de 1 eV mais pour nos mesures, elle était de 1,7 eV. C'est pour cela que seuls les rapports d'intensités ont été commentés et non les positions des bandes L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> qui sont reportés dans le **Tableau II-5**.



**FIGURE II-14** – Spectres EELS du composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par voie Pechini ( $T = 600^{\circ}C$  et 1200°C) et par co-précipitation ( $T = 600^{\circ}C$  et 900°C).

Afin d'avoir une comparaison des positionnements de bandes  $L_2$  et  $L_3$  et des ratio  $L_3/L_2$  dans le cas des composés contenant exclusivement du Co<sup>2+</sup> ou une valence mixte Co<sup>2+/3+</sup>, les composés CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été également caractérisés dans les mêmes conditions de mesure. La position

des pics est décalée vers les faibles énergies lorsqu'il y a moins de  $\text{Co}^{3+}$  dans le réseau alors que le rapport d'intensité  $\text{L}_3/\text{L}_2$  augmente lorsque le degré d'oxydation moyen du cobalt diminue [8], [9]. Ces deux effets sont bien mis en évidence lorsque l'on compare les composés CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Il est clair que les échantillons préparés par co-précipitation et recuits sous une atmosphère d'argon contiennent une concentration en Co<sup>3+</sup> plus faible que les échantillons préparés par voie Pechini et recuits sous air. De plus, le ratio L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> montre que le composé recuit à 900°C et synthétisé par co-précipitation contient moins de traces de Co<sup>3+</sup> que le composé recuit à 1200°C et obtenu par voie Pechini.

Synthesis route	Temp. (°C)	Res. (eV)	Co L3 (eV)	Co, L <sub>2</sub> (eV)	I(L3/L2)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> reference	600	1.71	774.2	788.4	1.63
CoO reference	900	1.54	772.8	788.0	3.07
Sol gel	600	2.1	774.0	789.0	2.24
Sol gel	1200	1.71	773.0	788.0	2.70
Co-precipitation	600	2.3	773.4	788.5	2.41
Co-precipitation	900	2.3	772.5	787.2	3.00

**TABLEAU II-5** – Rapport des intensités et positions des bandes  $L_3$  et  $L_2$  du cobalt, obtenus sur le spectre EELS du composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par voie Pechini ( $T = 600^{\circ}C$  et 1200°C) et par co-précipitation ( $T = 600^{\circ}C$  et 900°C) et résolution de la mesure.

Le contrôle de l'état d'oxydation du cobalt est donc essentiel pour obtenir des pigments bleus de taille nanométrique et peut être effectué en maintenant une faible pression d'oxygène durant les traitements thermiques assurant la cristallisation. Grâce à une étude structurale complète de la phase spinelle bleue, l'origine du noircissement a pu être complètement identifiée et de nouvelles solutions ont été proposées afin d'obtenir des pigments bleus CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de taille nanométrique, à savoir : (i) soit par co-précipitation de sels à pH basique suivi de traitements thermiques sous faible pression partielle d'oxygène; (ii) soit en recuisant à très haute température les pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de manière à forcer l'homogénéité de répartition cationique afin de complètement supprimer la présence d'ions Co<sup>3+</sup>, puis en réduisant la taille des grains par des broyages agressifs.

# II.2.2. Etude de la distribution cationique dans le composé $Ni_{1-x}Al_{2+2x/3}\square_{x/3}O_4$

### II.2.2.1. Synthèse d'une phase pure Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2+2x/3</sub>O<sub>4</sub>

Nous avons vu dans le chapitre 1, que l'obtention d'une phase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pure était un challenge. Pour cela deux voies de synthèse ont été étudiées, la voie Pechini décrite dans la partie 1.2.1.1 et la voie solide décrite dans la partie 1.3.1. La voie Pechini a été choisie car il s'agit de la voie de synthèse où le mélange cationique de départ en solution permet d'assurer l'homogénéité cationique finale de l'oxyde. La voie solide quant à elle a été utilisée afin de chauffer à haute température les précurseurs pour éliminer toute trace de phase secondaire (NiO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La stratégie adoptée est d'introduire de l'aluminium en excès pour obtenir une phase spinelle pure sur-stœchiométrique en aluminium. Pour cela les compositions Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2+2x/3</sub>O<sub>4</sub>-ont été étudiées dans ce chapitre, avec des ratios molaires Ni/Al allant de 0,25 à 0,5 (Ni/Al = (1-x)/(2+2x/3)). Six échantillons ont donc été préparés pour chaque voie de synthèse. La **Figure II-15**, illustre l'évolution du mélange cationique à différentes températures pour le composé Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2+2x/3</sub>O<sub>4</sub> durant la synthèse Pechini. Les composés ont finalement été recuits à 1400°C pendant 10 heures sous air. Les pigments ont été caractérisés par DRX combinée à des affinements Rietveld afin de rendre compte de la pureté de la phase et de doser les différentes phases en présence. Des caractérisations par réflexion diffuse pour observer les bandes et les transitions électroniques responsables de la couleur, ont été effectuées. Enfin des analyses TEM-EDX des pigments ont été réalisées pour illustrer leur homogénéité ou inhomogénéité cationique.



**FIGURE II-15** – Evolution du mélange réactionnel au cours de la phase d'évaporation de l'eau sur plaque chauffante. a) Solution de départ, à température ambiante (sol) et b) Formation d'un mélange plus visqueux à température d'environ  $300^{\circ}C$  (gel).

#### II.2.2.1.1. Analyse structurale

Les diffractogrammes des rayons X des poudres préparées précédemment sont reportés sur la **Figure II-16**. A l'aide des fiches JCPDS de la structure spinelle de groupe d'espace Fd-3m, la pureté des composés a pu être vérifiée. On observe que la synthèse par voie solide ne permet pas de synthétiser des phases pures, peu importe le ratio molaire Ni/Al. On va donc s'intéresser aux poudres synthétisées par voie Pechini. Une phase spinelle pure est obtenue pour des ratios molaires Ni/Al de 0,30, 0,35, 0,40 et 0,45. En ce qui concerne les ratios extrêmes à savoir Ni/Al = 0,25 et Ni/Al = 0,50, un système bi-phasique est observé. En effet, la phase NiO de groupe d'espace R-3m avec les ions Ni<sup>2+</sup> en site octaédrique est identifiée pour un ratio de 0,50 alors que la phase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de groupe d'espace R-3c (où les ions Al<sup>3+</sup> sont également en site octaédrique) est présente pour un ratio Ni/Al égal à 0,25.



**FIGURE II-16** – Diffractogrammes des composés  $Ni_{1-x}Al_{2+2x/3}O_4$  avec Ni/Al = 0,5; 0,45;0,40;0,35;0,30 et 0,25) synthétisés par a) voie Pechini et b) voie solide suivis d'un recuit à 1400°C sous air. Les impuretés  $Al_2O_3$  et NiO sont signalées avec \* et  $\blacklozenge$  respectivement.

Pour quantifier le pourcentage de chaque phase, ainsi que pour remonter aux paramètres de maille de la structure spinelle principale, des affinements Rietveld ont été effectués sur ces différentes compositions. La **Figure II-17** permet de résumer les résultats obtenus pour les deux voies de synthèse. L'évolution du paramètre de maille de la structure spinelle Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2+2x/3</sub>O<sub>4</sub> a été calculé uniquement pour les composés synthétisés par la voie Pechini car la voie solide ne permet pas d'obtenir un composé monophasé. En effet, la **Figure II-17b**, montre que quel que soit le ratio molaire Ni/Al, un système biphasé voire triphasé est obtenu par voie solide. On remarque tout de même que c'est pour le ratio Ni/Al égal à 0,40 pour les poudres issues de la voie solide que le pourcentage de phase majoritaire spinelle est le plus élevé.



**FIGURE II-17** – Dosage des phases en présence (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans les pigments obtenus après a) une synthèse Pechini et b) une synthèse par voie solide. Le paramètre de maille de la structure spinelle majoritaire Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2+2x/3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du ratio molaire Ni/Al est aussi reporté en a).

Concernant la Figure II-17a, lorsque la poudre est monophasée, on peut observer que l'évolution du taux d'aluminium dans le composé évolue de manière opposée aux paramètres de maille : en effet, lorsque le taux d'aluminium croit, les paramètres de maille de la phase spinelle diminuent régulièrement passant de 8,048 Å à 8,005 Å. Cette tendance, peut dans un premier temps être expliquée par la différence de rayon ionique des cations Ni<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> en site tétraédrique (0,55 Å et 0,39 Å respectivement) ou en sites octaédriques (0,69 Å et 0,535 Å respectivement. Les ions aluminium possèdent un rayon ionique plus faible par rapport aux ions nickel quelle que soit leur coordination, il est donc cohérent d'observer cette diminution du paramètre de maille. Cependant cette évolution est moins nette qu'attendue si on considérait une simple loi de Vegard à partir des ravons ioniques d'Al<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup>. Elle doit être interprétée en prenant en compte la création de lacunes cationiques liée à l'augmentation du taux d'aluminium par rapport à la phase spinelle stœchiométrique NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En effet, ces lacunes produisent une diminution de l'énergie réticulaire associée aux interactions coulombiennes et vont se traduire par la croissance du paramètre de maille. De plus, les paramètres de maille de l'oxyde  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de structure spinelle et dont la formule chimique peut s'écrire Al[Al<sub>5/3</sub> $\square_{1/3}$ ]O<sub>4</sub>) et de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> également de structure spinelle, sont très proches (7,90 Å < a < 7,95 Å) [10], [11]. Cette similarité est due au taux élevé de lacunes cationiques malgré la présence des petits cations Al<sup>3+</sup>. La **Figure II-17a** permet également de rendre compte du pourcentage de chaque phase en présence dans les matériaux biphasés synthétisés par voie Pechini. Pour un ratio Ni/Al égal à 0,50, 96 % et 4 % environ de phase spinelle principale et NiO respectivement sont présentes. Lorsque l'on compare ces résultats avec les diffractogrammes de la Figure II-16a on remarque que la phase avec un ratio Ni/Al égal à 0,30 n'est pas monophasée, en effet une phase secondaire  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non visible sur le diffractogramme a pu être identifiée par les affinements. Quantitativement parlant, 2,5 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 97,5 % de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composent le pigment avec un ratio Ni/Al = 0,3 et 28 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 72 % environ de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> celui avec un ratio Ni/Al = 0,25. Pour la suite de l'étude, seuls les composés synthétisés par la voie Pechini seront considérés étant donné que la voie solide ne permet pas d'obtenir des composés monophasés.

#### II.2.2.1.2. Analyse spectroscopique

Les courbes d'absorbance UV-Vis-NIR, K/S=  $f(\lambda)$  (transformation Kubelka Munk :  $K/S = (1 - R^2)/2R$ ) pour les différents échantillons sont superposées sur la Figure II-18. Dans le chapitre 1, nous avons vu que la structure spinelle pouvait adopter différentes conformations à savoir directe, indirecte ou partiellement inverse. D'après la littérature il est connu que le composé NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possède une structure partiellement inverse [12]–[14]. La Figure II-18, confirme ce fait avec l'attribution des transitions d-d à l'ion Ni<sup>2+</sup>, seul ion chromophore dans le composé, occupant les sites tétraédriques (attributions jaunes) et octaédriques (attributions noires). Parmi les cinq bandes observées, deux sont centrées à 400 nm et 700 nm et peuvent être attribuées aux transitions  ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$  et  ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$  du Ni<sup>2+</sup> en site octaédrique. Toujours dans le domaine du visible une bande intense centrée à 650 nm peut être décrite comme un triplet (dû au couplage L-S de Russel Saunders) et est attribuée à la transition  ${}^{3}T_{1}$  (F)  $\rightarrow {}^{3}T_{1}$  (P) qui est associée au nickel (II) en site tétraédrique, tout comme le triplet situé dans le proche infrarouge centré entre 1500 et 3000 nm, qui est indexé comme la transition  ${}^{3}T_{1}$  (F)  $\rightarrow {}^{3}T_{2}$  (F). La dernière large bande centrée à 1150 nm est plus difficile à associer à un unique site car il correspond à la superposition de plusieurs transitions dues aux ions Ni<sup>2+</sup>, certaines liées au site Td et d'autres au site Oh. Ces différentes transitions sont  ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F)$ en considérant le Ni<sup>2+</sup> en site octaédrique et  ${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}A_{2}(F)$  lorsque le Ni<sup>2+</sup> est en site tétraédrique. De plus, à haute énergie (vers 350 nm), une bande de transfert de charge est observée et peut être associée au transfert électronique ligand (O<sup>2-</sup>, 2p<sup>6</sup>) -métal (Ni<sup>2+</sup>, 3d<sup>8</sup>) comme attendu pour ce type d'oxyde semi-conducteur avec un large gap.

Les paramètres de Racah B et de champ cristallin 10 Dq propres aux ions Ni<sup>2+</sup> (3d<sup>8</sup>) ont été déterminés sur la base des diagrammes de Tanabe-Sugano (d<sup>2</sup> pour du Ni<sup>2+</sup> en site Td et d<sup>8</sup> pour Ni<sup>2+</sup> en site Oh). Les résultats ainsi obtenus sont :  $B(Ni^{2+}_{(Td)}) = 812 \text{ cm}^{-1} (10Dq = 0,57 \text{ eV})$  et  $B(Ni^{2+}_{(Oh)}) = 860 \text{ cm}^{-1} (10Dq = 1,06 \text{ eV})$ . De plus l'effet néphélauxétique peut être estimé à partir de  $B(Ni^{2+}_{libre}) = 1041 \text{ cm}^{-1}$  et conduit à  $\beta(Ni^{2+}(Td)) = 0,78$  and  $\beta(Ni^{2+}(Oh)) = 0,83$ , en bon accord avec le plus fort caractère covalent des liaisons M-O en site tétraédrique.
Cependant, l'observation précise de l'évolution des bandes centrées à 650 nm  $(Ni^{2+}_{(Td)})$  et à 700 nm  $(Ni^{2+}_{(Oh)})$  semble démontrer que l'occupation des sites tétraédriques par les ions Ni<sup>2+</sup> est maximale pour des ratios Ni/Al égaux à 0,4 et 0,35. Le caractère non-centro-symétrique des sites Td explique l'intensité plus importante de ces bandes par rapport à celles associées au site Oh. En effet, pour la composition Ni/Al = 0,45, l'intensité du triplet autour de 650 nm associé au site Td diminue davantage par rapport aux autres compositions tandis que la bande liée au site Oh reste maximale et est comparable à celle observée pour la composition Ni/Al=0,40. Ceci signifie en première approximation que le taux de Ni<sup>2+</sup> en coordinence octaédrique croît quand le taux d'Al<sup>3+</sup> diminue et que la composition avec la plus forte coloration cyan peut être optimisée lorsque le taux d'ions Ni<sup>2+</sup> en site Td est maximal.

Deux effets peuvent être liés à la couleur des composés, la pureté phasique et l'intensité des bandes d'absorption situées dans le visible, surtout l'évolution du triplet centré à 650 nm qui correspond à la bande la plus intense. Les paramètres colorimétriques ont été extraits des spectres d'absorption et sont présentés sur la Figure II-18. Tous les échantillons présentent une couleur cyan avec un paramètre a\* très faible (axe vert-rouge), donc une composante verte importante et un paramètre b\* très faible également (axe bleu-jaune), donc une composante bleue importante. Il est intéressant de se rappeler, que le pigment cyan le plus saturé pouvant être imaginé dans le système CMYK, correspond à une composante rouge nulle et une valeur maximale pour les composantes vertes et bleues. On rappelle que les paramètres théoriques  $L^*a^*b^*$  du pigment cyan « parfait » sont  $L^* = 65,90$ ;  $a^* = -20,17$  et  $b^* = -44,17$ . On observe que les pigments monophasés obtenus par voie Pechini, ont une couleur bleu cyan proche de celle visée. Tandis que lorsqu'il y a une impureté de type NiO, la couleur est plus verdâtre, les paramètres a\* et b\* sont moins négatifs ce qui peut être attribué à la couleur verte des particules de NiO. Lorsque le système est bi-phasique et que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est une phase secondaire, une augmentation de la luminosité des pigments est observée (L\* plus grand) et cet effet peut être attribué aux particules d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de couleur blanche. Notons, que la composante verte du composé avec un ratio Ni/Al égal à 0.25 est sûrement associée à l'insertion de Ni<sup>2+</sup> dans la phase  $\alpha$ -alumine en site octaédrique.



**FIGURE II-18** – Spectres de réflexion diffuse des composés  $NiAl_{2+x}O_{4+\delta}$  avec Ni/Al = 0,50; 0,45;0,40;0,35;0,30 et 0,25. Les transitions associées au  $Ni^{2+}$  en site octaédrique sont annotées en noir et celles en site tétraédrique en jaune. Les couleurs expérimentales des composés ainsi que leurs  $L^*a^*b^*$  correspondant sont visibles à droite de la figure.

#### II.2.2.1.3. Analyse morphologique

Une étude morphologique a été réalisée avec un microscope électronique à transmission combinée à une analyse EDS sur les pigments Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2+2x/3</sub>O<sub>4</sub> avec un ratio théorique molaire Ni/Al = 0,25 et 0,40. L'objectif est d'analyser et de comparer la morphologie des systèmes biphasiques et celle des phases uniques ainsi que de vérifier la distribution cationique Al<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup> dans la matrice. La Figure II-19 montre les images TEM collectées sur les deux échantillons analysés ainsi que le pourcentage atomique expérimental de chaque cation en fonction de la zone sondée. La première micrographie (à gauche), correspondant au composé avec un ratio Ni/Al = 0.40, présente une distribution cationique homogène, quelle que soit la zone analysée, avec un ratio Ni/Al expérimental de 0,37, valeur en adéquation avec la composition cible. En ce qui concerne la morphologie des particules, nous pouvons noter que les cristallites sont de forme isotrope, partiellement agrégées, avec une taille comprise entre 20 et 30 nm. L'analyse d'image réalisée sur la micrographie TEM du composé Ni/Al = 0,25 (Figure II-19), image du milieu) donc sur un des deux échantillons biphasés, révèle une distribution multimodale et large de la taille des particules. En effet, deux populations sont clairement identifiées, la première où les diamètres de particule avoisinent les 10 nm et une seconde population avec des tailles de particules de 30 nm. Les zones analysées montrent un ratio Ni/Al expérimental étendu

(i.e. Ni/Al variant de 0,17 à 0,31), mais plutôt centré vers le ratio théorique (i.e. Ni/Al = 0,25). Par ailleurs, l'image de droite qui correspond également au composé avec un ratio théorique Ni/Al de 0,25 montre de larges agrégats isolés constitués de cristaux facettés. L'analyse EDS a montré que ces gros agrégats sont riches en cation aluminium et peuvent être attribués à la phase de structure corindon détectée aux rayons X. Les images TEM sont donc bien en adéquation avec l'analyse des diffractogrammes de rayons X.



**FIGURE II-19** – Micrographies TEM des composés Ni $Al_2O_4$  avec un ratio théorique Ni/Al = 0,40 (gauche) et 0,25 (milieu et droite).

### II.2.2.2. Etude par affinement Rietveld de la distribution cationique dans le composé avec un ratio Ni/Al = 0,4

Nous avons vu précédemment que la distribution cationique dans une structure spinelle de composition NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est partiellement inverse ; les cations divalents comme trivalents sont donc répartis entre les sites tétraédriques et octaédriques. L'étude de l'ajout de cations aluminium en sur-stœchiométrie a été effectuée afin de synthétiser un pigment cyan monophasé. Le réseau spinelle étant basé sur une maille CFC d'anions  $O^{2-}$ , 100 % des sites de l'oxygène sont d'ores et déjà occupés. Pour autant, l'excès de cations trivalents par rapport aux ions divalents dans les spinelles sous-stœchiométriques en aluminium requiert des mécanismes de compensation de charge afin de conserver l'électro-neutralité du composé. L'électroneutralité du composé est alors assurée par la création de lacunes cationiques. Ainsi, une manière cohérente d'écrire la composition du matériau est définie comme suit : Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2+2x/3</sub>O<sub>4</sub>. Afin d'étudier la distribution cationique des ions Ni<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> et des lacunes cationiques entre les sites octaédriques et tétraédriques, des affinements Rietveld ont été effectués sur le composé monophasé avec un ratio Ni/Al égal à 0,40 dont la formule chimique peut s'écrire Ni<sub>0,84</sub>Al<sub>2,11</sub> $\square_{0,05}$ O<sub>4</sub>. Un choix a dû être effectué quant aux paramètres d'affinement utilisés. En effet, trois différents modes d'affinement de la structure de cette composition ont été comparés.

Les différents paramètres d'affinement, conduisant notamment aux taux d'occupation de chaque cation en fonction du site de coordination, ainsi que les facteurs de reliabilité de l'affinement sont résumés en Figure II-20 et dans le Tableau II-6. Les trois types d'affinements effectués sont décrit ci-dessous :

- En considérant la composition stœchiométrique NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour laquelle la distribution et le taux d'occupation des sites tétraédriques et octaédriques sont uniquement définis par le facteur d'inversion Ni-Al ;
- En considérant que toutes les lacunes cationiques sont situées dans les sites octaédriques. Pour cela la composition du matériau serait (Ni<sub>0,84- z</sub>Al<sub>0,16+z</sub>) [Al<sub>1,95- z</sub>Ni<sub>z</sub>□<sub>0,05</sub>]O<sub>4</sub>, avec les sites tétraédriques entre parenthèse et les sites octaédriques entre crochets ;
- En considérant que toutes les lacunes cationiques sont localisées dans les sites tétraédriques. Pour cela la composition serait (Ni<sub>0,84-z</sub>Al<sub>0,11+z</sub>□<sub>0,05</sub>) [Al<sub>2,00-z</sub>Ni<sub>z</sub>]O<sub>4</sub>.



**FIGURE II-20** – Affinements Rietveld effectués sur le composé monophasé avec le ratio Ni/Al = 0,4. Le signal expérimental en rouge et la courbe différence en bleu pour les trois types d'affinement sont représentés. La première courbe concerne l'affinement effectué avec le modèle stœchiométrique NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, le deuxième correspond à l'affinement effectué en mettant les lacunes cationiques en sites octaédriques et le dernier les lacunes en sites tétraédriques.

Selon le type d'affinement, aucune différence significative n'est observée quant à la qualité de l'affinement même si la localisation des lacunes en sites octaédriques semble être la meilleure option (facteurs de reliabilité légèrement plus faibles). Même dans le cas du premier affinement

(composition stœchiométrique), qui est un modèle pourtant très éloigné de la réalité, l'affinement est de bonne qualité. Par conséquent il est difficile de conclure sur la position exacte des cations dans le réseau spinelle. Tous les affinements dont le degré de liberté est toujours basé sur la différence des facteurs de forme atomique des ions Ni<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup>, conduisent à une répartition satisfaisante des nuages électroniques, en terme quantitatif, entre les sites [4] et les sites [6], et se traduisent par un diffractogramme calculé en parfaite adéquation avec le signal expérimental.

Cependant, il est intéressant de noter que la quantité de nickel et d'aluminium située dans les sites octaédriques et tétraédriques est fortement influencée par le type d'affinement Rietveld. En effet, à titre d'illustration, le rapport molaire entre Ni<sup>2+</sup> [4] / Ni<sup>2+</sup> [6] est égal à 0,18/0,82 = 0,22 pour le premier mode d'affinement, 0,87 pour le deuxième et 1,89 pour le troisième. Ainsi la répartition des ions chromophores nickel dans les sites tétraédriques et octaédriques, qui régit les propriétés colorimétriques des composés spinelles demeure en grande partie incertaine et ne peut être extraite d'études par diffraction des rayons X.

**TABLEAU II-6** – Taux d'occupation des ions  $Ni^{2+}$  et  $Al^{3+}$  dans les sites tétraédriques et octaédriques en fonction du type d'affinement effectué. i) considération du seul taux d'inversion Ni-Al, ii) lacunes en sites octaédriques et iii) lacunes en sites tétraédriques. Les paramètres de reliabilité de l'affinement ainsi que la composition finale du matériau pour chaque cas sont également résumés.

Atom	Occupancy rate / NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Occupancy rate / vacancy [6]	Occupancy rate / vacancy [4]
Ni [4]	0.007	0.016	0.023
Ni [6]	0.034	0.019	0.012
Al [4]	0.034	0.025	0.016
Al [6]	0.049	0.062	0.072
R <sub>B</sub>	2.78	1.89	2.12
R <sub>p</sub>	10.9	10.4	10.6
Composition	$(Ni_{0.18}Al_{0.82})[Ni_{0.82}Al_{1.18}]O_4$	$(Ni_{0.39}Al_{0.61})[Ni_{0.45}Al_{1.50}\square_{0.05}]O_4$	$(Ni_{0.56}Al_{0.39}\Box_{0.05})[Ni_{0.29}Al_{1.71}]O_4$

#### II.2.2.3. Conclusion

Cette partie était consacrée à la synthèse et caractérisation des pigments cyan de formule générale « NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> » monophasés avec des paramètres L\*a\*b\* expérimentaux proches des paramètres colorimétriques théoriques d'un bleu cyan. Pour cela, l'étude de l'incorporation de l'aluminium en sur-stœchiométrie dans la matrice a été effectuée et les poudres ont été synthétisées par la voie Pechini, qui a été rapidement préférée à la voie solide car elle a permis

d'obtenir des composés monophasés. Les pigments ont été caractérisés par réflexion diffuse afin de rendre compte des bandes d'absorption responsables de la couleur du pigment et donc du site occupé par l'ion chromophore Ni<sup>2+</sup>(3d<sup>8</sup>). Des analyses morphologiques et élémentaires ont été effectuées par TEM couplé à l'EDS. Ces dernières ont permis de valider les résultats obtenus par diffraction des rayons X, à savoir que le composé avec un ratio Ni/Al égal à 0,25 est biphasé alors que le composé avec un ratio égal à 0,40 est monophasé. L'étude de la répartition cationique par affinement Rietveld a été entreprise pour comprendre comment l'électro-neutralité était mise en place dans ce composé afin de compenser la sur-stœchiométrie en ions Al<sup>3+</sup>. Pour cela trois types d'affinements ont été réalisés à partir du diffractogramme du composé Ni<sub>0,84</sub>Al<sub>2,11</sub> $\Box_{0,05}$ O4. Cependant les résultats proches et réalistes de ces affinements n'ont pas permis de conclure sur la répartition précise des lacunes cationiques et des cations dans ce composé. Dans tous les cas, l'occupation à la fois des sites [4] et des sites [6] par des ions Ni<sup>2+</sup>, en bonne adéquation avec ce que montrent les spectres d'absorption, est tout de même confirmée.

Pour la suite de l'étude sur ce composé dans le chapitre 3, la composition utilisée sera  $Ni_{0,84}Al_{2,11}\square_{0,05}O_4$  (ratio molaire Ni/Al = 0,40) car ce matériau est monophasé et au regard des spectres de réflexion diffuse de la **Figure II-18**, il s'agit du matériau avec l'intensité K/S de la bande d'absorption responsable de la coloration (bande située dans le domaine visible), la plus élevée. Cette dernière composition présente la couleur cyan la plus saturée.

### II.2.3. Regard croisé sur les composés spinelles, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Suite à l'étude des composés de type spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nous avons pu noter plusieurs similitudes ainsi que quelques petites divergences entre ces deux composés. Les pigments bleus et cyan ont tous les deux étés synthétisés par voie Pechini, et cette technique de préparation s'est révélée être la méthode donnant les meilleurs résultats. De plus, les paramètres de recuits optimaux quant à l'obtention d'une phase spinelle pure et monophasée sont identiques à savoir un traitement thermique de 10 heures à 1400°C sous air. Il est difficile dans les deux cas d'obtenir la couleur désirée, cependant cette difficulté ne provient pas des même phénomènes. D'une part, l'étude du composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de structure spinelle directe où tous les ions cobalt (II) sont en site tétraédrique, a montré que la présence de cobalt (III) à basse température était une source d'inhomogénéités cationiques. En effet, lorsqu'une valence mixte Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> est présente dans le composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la structure spinelle présente une distribution partiellement inverse avec la présence de Co<sup>3+</sup> dans les sites octaédriques. Pour surmonter ce

problème, deux approches ont été abordées, une de type « Top Down » et une de type « Bottom up ». D'autre part, l'étude autour du composé NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de structure spinelle quasiment aléatoire où le nickel est à la fois en site tétraédrique et en site octaédrique a démontré que la variation de la couleur du pigment n'était pas due à un changement de degré d'oxydation du nickel qui est tout le temps sous sa forme divalente mais à une inhomogénéité phasique. En effet, lorsque la synthèse du composé est effectuée avec un rapport molaire Ni/Al de 0,5 une poudre biphasique est obtenue. Un excès d'aluminium par rapport à la phase stœchiométrique a permis de surmonter ce problème. Du point de vue des paramètres phénoménologiques, les paramètres de Racah des ions Co<sup>2+</sup> évalués en sites Td et Oh, restent comparables autour de 800 cm<sup>-1</sup> mais de façon cohérente (avec la configuration électronique) légèrement plus faibles pour Ni<sup>2+</sup> (750 cm<sup>-1</sup> contre 812 cm<sup>-1</sup> pour Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> en site Td respectivement et 800 cm<sup>-1</sup> contre 860 cm<sup>-1</sup> pour Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> en site Oh, respectivement). Le champ cristallin est également plus faible pour le Co<sup>2+</sup> en site Td (0,50 eV contre 0,57 eV pour le Ni<sup>2+</sup>) alors que la configuration électronique des ions  $\text{Co}^{2+}$  (e<sup>4</sup>t<sub>2</sub><sup>3</sup>) en site Td est plus stabilisante que celle du Ni<sup>2+</sup> (e<sup>4</sup>t<sub>2</sub><sup>4</sup>) dans le même site. Les ions Ni<sup>2+</sup> plutôt stabilisés en site octaédrique (de par sa configuration électronique 3d<sup>8</sup>) possèdent un rayon ionique plus faible (0,745 Å pour Co<sup>2+</sup> contre 0,69 Å pour Ni<sup>2+</sup> en site Oh) et un potentiel de 3<sup>ème</sup> ionisation plus élevé que ceux des ions Co<sup>2+</sup>(3d<sup>7</sup>) plutôt stabilisés en site Td. Dans le cas du nickel, on formera davantage d'ions Ni<sup>2+</sup> en site [6] et l'ion Ni<sup>3+</sup> (Jahn-Teller 3d<sup>7</sup>) n'est pas stabilisé dans cet environnement octaédrique où il faut davantage de petits ions Al<sup>3+</sup> pour consolider le réseau spinelle et éviter ainsi la démixtion. Pour les ions Co<sup>2+</sup> (3d<sup>7</sup>) moins volumineux et stabilisés préférentiellement en site [4], c'est l'oxydation plus facile et la stabilisation des petits ions  $Co^{3+}$  (LS,  $3d^{6}$ ) en site [6] qui conduit à une démixtion. La corrélation entre structure cristalline et étude spectroscopique par réflexion diffuse a été effectuée dans les deux cas permettant de synthétiser des pigments bleus et cyan intéressants d'un point de vue industriel. En effet, le pigment bleu pourrait être envisagé à la place du pigment noir dans un livre électronique bicolore (bleu-blanc), application qui intéresserait des partenaires industriels comme Arkema et le pigment cyan obtenu est très proche de la couleur primaire d'un système secondaire et serait l'avenir des livres électroniques en couleur.

En guise de transition avec le paragraphe suivant, le réseau spinelle est dans de nombreux cas d'école notamment en minéralogie, considérés comme la variété haute-pression de l'olivine (plus faible densité) qui dispose aussi d'environnements tétraédrique et octaédriques comme nous le verrons par la suite. On peut aussi mentionner dans le manteau terrestre, le système Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> où les variétés olivine et spinelle peuvent être tour à tour stabilisées.

# II.3. Les pigments avec une structure olivine : Du magenta vers le jaune

Le chapitre 1 nous a permis de constater que la synthèse de nouvelles gammes de pigments de taille nanométrique magenta-rose et jaune, deux des trois couleurs primaires était essentielle pour la fabrication d'encres. Les parties précédentes de ce chapitre ont permis de montrer que l'utilisation d'ions cobalt et nickel permettait de synthétiser des pigments de couleur bleu et cyan. Nous allons maintenant voir que l'utilisation de ces mêmes ions dans une autre matrice, de structure cristalline différente mais qui présente une filiation structurale avec le réseau spinelle, permet d'obtenir des pigments jaunes et magenta. Nous pouvons d'ores et déjà définir à partir des paramètres colorimétriques L\*a\*b\* ces deux couleurs.

Un pigment magenta est associé à une luminosité L\* comprise entre 50 et 70, ainsi que d'un ratio a\*/b\* (rouge/bleu) aux alentours de -12 avec le paramètre a\* le plus haut possible (le meilleur pigment organique utilisé dans les encres d'imprimerie possède un a\* supérieur à 60). Théoriquement le pigment magenta possèdera les paramètres colorimétriques suivant :

$$L^* = 51,89$$
;  $a^* = 80,02$  et  $b^* = -6,79$ 

Un pigment jaune sera lui relié à un L\* maximum (aux alentours de 95) et à la différence du pigment magenta, il devra posséder un b\* le plus élevé possible et un a\* proche de zéro (aucune chromaticité rouge-verte). Le rapport a\*/b\* devra tourner aux environs de -1/10. Les paramètres colorimétriques qui lui sont associés sont :

$$L^* = 94,02$$
;  $a^* = -9,36$  et  $b^* = 90,63$ 

Dans cette partie, nous allons à partir de pigments connus à base de groupements covalents phosphates, voir l'effet de la liaison antagoniste sur la couleur des pigments et à l'aide des paramètres de Racah et de champ cristallin associés aux diagrammes de Tanabe-Sugano comprendre les mécanismes qui mènent à des pigments magenta et jaune. La découverte d'une solution solide complète permettant d'obtenir grâce aux chromophores cobalt et nickel, respectivement deux des trois couleurs primaires pour un système soustractif, à savoir le magenta et le jaune, sera alors étudiée.

Une partie du travail présenté dans cette partie a été effectuée avec l'aide de Lou Corucho, stagiaire de licence 3 à l'université de Bordeaux.

#### II.3.1. Synthèse par voie solide

L'ensemble des composés étudiés dans cette partie a été synthétisé par voie solide, à partir d'un mélange de carbonate de lithium, d'acétates de métaux de transition (cobalt ou nickel) et de diphosphate d'ammonium mélangés en proportions stœchiométriques. Une première étape de broyage à l'aide d'un mortier en agate est effectuée afin de réaliser un mélange intime des poudres et de maximiser le contact entre leur surface (**Figure II-21**). Viennent ensuite des étapes de chamottage-broyage qui consistent en des recuits à hautes températures (chamottage) entre lesquels un broyage mécanique est effectué afin d'assurer l'homogénéité du mélange réactionnel (broyage). Pour les étapes de chamottage, les poudres sont placées dans une nacelle en alumine recouverte de papier aluminium qui permet de limiter la diffusion entre les atomes des pigments et le creuset. Un premier recuit à 200°C est effectué afin de décomposer le phosphate d'ammonium et d'éliminer les groupements organiques. Les recuits suivant à 400°C et à 900°C permettent d'éliminer les groupements organiques restant et de provoquer la cristallisation du composé.



**FIGURE II-21** – Illustration de la voie de synthèse utilisée : la voie solide ou le chamottagebroyage.

Les poudres seront ensuite caractérisées par diffraction des rayons X afin de rendre compte de la pureté des phases synthétisées et de remonter aux paramètres de maille par le biais d'affinements Le Bail. Les propriétés d'absorption UV-Vis-NIR seront analysées par réflexion diffuse afin de discuter des transitions spectroscopiques à l'aide des diagrammes de Tanabe-Sugano et de calculer les paramètres colorimétriques expérimentaux.

### II.3.2. Les composés Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NaCoPO<sub>4</sub> et LiCoPO<sub>4</sub> : du rose au violet

L'étude de différents composés à base de phosphates tels que  $Co_3(PO_4)_2$ , NaCoPO<sub>4</sub> et LiCoPO<sub>4</sub> a été réalisée dans l'objectif de comprendre l'origine de la couleur de ces phosphates et d'effectuer par la suite les « bons » dopages afin de tendre vers la plus belle teinte magenta. Pour autant que nous sachions, les paramètres colorimétriques de ces trois phases basées sur des phosphates de cobalt ne sont pas directement comparées et discutées dans la littérature [4], [15]–[17]. Les conditions de synthèse sont identiques pour tous ces composés, à l'exception de la rampe de refroidissement qui est différente pour le composé  $\beta$ -NaCoPO<sub>4</sub>, pour lequel une trempe sous air a été effectuée afin de figer la forme allotropique haute température. La **Figure II-22** présente les diffractogrammes des différentes phases, ainsi que les spectres de réflexion diffuse associés et les paramètres colorimétriques des pigments. Les groupes d'espace des phases LiCoPO<sub>4</sub> et Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sont Pnma et P2<sub>1</sub>/c respectivement. On observe que les deux composés obtenus présentent une seule phase pure. Pour les compositions NaCoPO<sub>4</sub>, deux variétés allotropiques sont obtenues en fonction du processus de refroidissement des poudres. La forme  $\alpha$ , correspondant à la structure olivine de groupe d'espace Pnma (composé isostructural à LiCoPO<sub>4</sub>) est obtenue après un refroidissement lent alors que la forme  $\beta$  est associée à la structure de groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n avec un enchaînement des polyèdres plus complexe et est stabilisée à l'issue d'une trempe de la poudre à haute température.



**FIGURE II-22** – a) Diffractogrammes des rayons X (\* support aluminium), b) Spectres de réflexion diffuse et c) Paramètres  $L^*a^*b^*$  des composés  $Co_3(PO_4)_2$ , NaCoPO<sub>4</sub> et LiCoPO<sub>4</sub> préparés par voie solide et recuits à 900°C sous air.

Dans cette partie, il est intéressant de comparer les trois types structuraux avec comme principale différence, l'environnement de l'ion cobalt qui est le cation chromophore de ces composés. En effet, dans le composé  $Co_3(PO_4)_2$ , le cobalt est à la fois en site pentaédrique et octaédrique alors que dans les composés MCoPO<sub>4</sub> (avec M = Li ou Na), de groupe d'espace Pnma, le cobalt est en site octaédrique distordu et enfin, celui-ci est situé en site tétraédrique dans le composé  $\beta$ -NaCoPO<sub>4</sub> de groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n. Le paramètre d'éclatement du champ cristallin  $\Delta$  autour de l'ion chromophore cobalt est donc significativement différent en fonction de la structure cristalline. Comme attendu, l'obtention de pigments rose/magenta se fait lorsque le cobalt est localisé en site octaédrique (**voir chapitre I**). Lorsque le cobalt est en site tétraédrique, comme dans le composé  $\beta$ -NaCoPO<sub>4</sub>, le pigment obtenu est de couleur bleue, comme lorsque le cobalt est dans la structure spinelle CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Lorsqu'il est en coordination 5 comme dans le composé Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, les pigments sont violets (couleur intermédiaire au magenta et au bleu), avec notamment le paramètre a\* positif (composante rouge) mais encore trop faible. Les transitions d-d du Co<sup>2+</sup> pour les composés de groupe d'espace Pnma ont été indexées d'après les diagrammes de Tanabe-Sugano pour la configuration électronique d<sup>7</sup> en coordination octaédrique (**Figure II-22b**).

La principale transition (à haute énergie)  ${}^{4}T_{1}(F) \rightarrow {}^{4}T_{1}(P)$  est centrée à 550 nm dans le domaine du visible alors que la première transition (à basse énergie)  ${}^{4}T_{1}(F) \rightarrow {}^{4}T_{2}$  est localisée dans le domaine du proche infrarouge à 1500 nm environ. La différence d'intensité des bandes d'absorption entre les composés LiCoPO<sub>4</sub> et  $\alpha$ -NaCoPO<sub>4</sub> pourrait provenir du fait que le composé  $\alpha$ -NaCoPO<sub>4</sub> est difficile à obtenir pur contrairement au composé LiCoPO<sub>4</sub>. En effet, étant donné qu'il s'agit d'une phase basse température, des traces du composé stable à haute température  $\beta$ -NaCoPO<sub>4</sub> peuvent être visibles. Même si aucun pic de diffraction associé à la présence de la phase  $\beta$ -NaCoPO<sub>4</sub> n'est nettement visible aux côtés de la phase  $\alpha$ -NaCoPO<sub>4</sub>, la couleur du composé obtenu plaide pour la présence de traces de la forme allotropique haute température. Ceci implique une différence dans les couleurs des pigments. Le pigment de composition  $\alpha$ -NaCoPO<sub>4</sub> aura un violet à la composante bleue plus importante que pour le pigment LiCoPO<sub>4</sub>, franchement magenta.

De par, les caractéristiques colorimétriques du composé LiCoPO<sub>4</sub>, Nous avons décidé, d'approfondir l'étude de ce dernier, à l'aide d'affinement Rietveld afin de connaitre plus précisément la structure de ce matériau et de substituer partiellement au cobalt d'autres métaux de transition comme le nickel par exemple. Pour rappel, ce composé a une structure de type olivine, décrite au **chapitre 1**, où les ions lithium et cobalt occupent des sites octaédriques avec des positions de Wyckoff 4a et 4c respectivement et où les atomes de phosphores occupent 1/8 des sites tétraédriques. Les octaèdres CoO<sub>6</sub> sont reliés par les sommets avec les tétraèdres PO<sub>4</sub> formant un réseau tridimensionnel où les tunnels selon les axes b et c sont occupés par les ions lithium.



**FIGURE II-23** – Affinement Rietveld du composé LiCoPO<sub>4</sub> et représentation de l'octaèdre CoO<sub>6</sub> distordu avec les distances interatomiques Co-O.

La **Figure II-23** montre l'octaèdre CoO<sub>6</sub> grandement distordu, où trois liaisons consécutives ont une petite longueur (2,06 Å – 2,11 Å) et les trois liaisons opposées une longueur plus grande (2,21 Å – 2,23 Å). Le site octaédrique du cobalt présente bien un caractère asymétrique. Cette perte de centro-symétrie est à l'origine de la couleur violet/magenta prononcée de ce pigment. En effet, le spectre de réflexion diffuse de ce composé est très différent de ceux des autres composés étudiés où le cobalt est en site octaédrique (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou  $\alpha$ -NaCoPO<sub>4</sub>) : dans la zone de longueurs d'onde 700 nm – 800 nm (**Figure II-22b**), une bande d'absorption supplémentaire correspondant à la transition électronique <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (F)  $\rightarrow$  <sup>4</sup>A<sub>2</sub> est présente. Cette bande est beaucoup moins intense pour le composé  $\alpha$ -NaCoPO<sub>4</sub>, car le Co<sup>2+</sup> est en site octaédrique centrosymétrique avec des liaisons réparties en 2+2+2 dont les plus faibles distances sont égales à 1,98 Å, les moyennes à 2,15 Å et les plus grandes à 2,36 Å. Cette même bande est également présente dans le composé Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mais elle est néanmoins décalée vers les plus basses énergies du fait de la présence de sites octaédriques et pentaédriques qui ont un éclatement du champ cristallin différent.

La suite de cette étude concernera le dopage du composé LiCoPO<sub>4</sub> par des ions Mg<sup>2+</sup>, stables en site octaédrique distordu en substitution des ions Co<sup>2+</sup> afin d'engendrer une liaison Mg-O plus ionique et diminuer ainsi le champ cristallin autour du Co<sup>2+</sup>. La conséquence directe sur la couleur et les spectres d'absorption serait un décalage des bandes d'absorption des ions Co<sup>2+</sup> vers les basses énergies, pour obtenir un pigment de coloration le plus proche possible du magenta.

### II.3.3. Etude de la solution solide LiCo<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> : Vers un pigment plus lumineux

Les poudres LiCoPO<sub>4</sub> violettes représentent un point de départ pour obtenir des encres magenta. Le dopage avec des ions magnésium, en remplaçant une partie des ions  $Co^{2+}$  par des ions  $Mg^{2+}$ , a été envisagée car :

- Les rayons ioniques des ions Co<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> en site octaédrique dans les oxydes sont proches 0,745 Å et 0,72 Å, respectivement ;
- L'électronégativité des ions magnésium (χ = 1,31) est largement inférieure à celle des ions cobalt (χ = 1,88), et contribue ainsi à la création de liaisons Mg-O plus ioniques que la liaison Co-O ;
- L'ion Mg<sup>2+</sup> n'est pas un ion chromophore, ce qui signifie qu'il n'aura pas d'effet direct sur la couleur du composé.

C'est pour cela que LiCoPO<sub>4</sub> et LiMgPO<sub>4</sub> peuvent former une solution solide complète et que l'équilibre iono-covalent des liaisons métal/oxygène est impactée par la substitution du magnésium au cobalt, ce qui a pour effet de diminuer la distorsion moyenne des sites octaédriques occupés par ces deux ions. De plus, une diminution des longueurs de liaison est observée dans les octaèdres MgO<sub>6</sub>, ce qui peut impliquer, là aussi, par effet de voisinage, une diminution du paramètre d'éclatement du champ cristallin autour des ions cobalt et donc une variation de la couleur du composé (**Figure II-24**).



**FIGURE II-24** – Représentations des octaèdres CoO<sub>6</sub> et MgO<sub>6</sub> distordus avec les distances interatomiques.

Pour finir, comme l'ion  $Mg^{2+}$  n'est pas un ion chromophore, il n'y aura pas de nouvelles bandes d'absorption observables sur les spectres de réflexion diffuse, les spectres ne seront alors pas « pollués » et la couleur ne s'éloignera pas énormément de celle du composé LiCoPO<sub>4</sub>.

Des substitutions du Co<sup>2+</sup> par du Mg<sup>2+</sup> ont été effectuées pour obtenir la série de composés LiCo<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>, avec x = 1 ;0,7 ;0,5 ;0,3 et 0,2. Les diffractogrammes obtenus pour chaque composition sont reportés sur la **Figure II-25a**. Une phase olivine est observée pour l'ensemble de la solution solide et aucun décalage en 2 $\theta$  n'est observé, ce qui est logique au vu de la grande proximité des rayons ioniques des ions Co<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>. Les spectres UV-Vis-NIR tracés sur la **Figure II-25b** présentent les trois transitions d-d associées au Co<sup>2+</sup> en site octaédrique. Peu importe le taux de dopage en magnésium, les trois transitions autorisées, <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (F)  $\rightarrow$  <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (P), <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (F)  $\rightarrow$  <sup>4</sup>T<sub>2</sub> et <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (F)  $\rightarrow$  <sup>4</sup>A<sub>2</sub> sont centrées à 550 nm, 750 nm et 1500 nm approximativement. Le principal effet de la substitution est la diminution en intensité K/S des bandes d'absorption avec le taux de magnésium croissant. Les paramètres L\*a\*b\* ont été extraits de ces spectres et sont résumés sur la **Figure II-25c**. Comme il n'y a pas de décalage en énergie des bandes que soit le taux de magnésium dans le composé. Cependant, on remarque que la diminution du rapport K/S avec l'ajout de magnésium impacte fortement la luminosité L\* des pigments qui augmente nettement.



**FIGURE II-25** – a) Diffractogrammes des rayons X, b) Spectres de réflexion diffuse et c) Paramètres  $L^*a^*b^*$  de la solution solide  $LiCo_xMg_{1-x}PO_4$ .

Finalement, malgré les paramètres propices à la variation du champ cristallin autour des ions  $Co^{2+}$ , comme l'équilibre iono-covalent des liaisons métal-oxygène et la distorsion des octaèdres, la substitution des ions  $Co^{2+}$  par les ions  $Mg^{2+}$  n'a eu aucun effet chromatique sur les pigments. On a cependant observé un effet sur la luminosité de ces derniers, qui peut être

aisément contrôlée avec le rapport atomique Co/Mg. Cette solution solide  $LiCo_xMg_{1-x}PO_4$  a donc des applications intéressantes dans le domaine des pigments céramiques.

### II.3.4. Etude du dopage par des ions métaux de transition du composé LiCo<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> (M = Mn, Cu, Ni ou Fe)

Dans cette partie, la substitution du cobalt par d'autres ions chromophores a été étudiée. Pour cela, le manganèse, le fer, le cuivre et le nickel avec un degré d'oxydation +II ont été utilisés avec une concentration molaire de 10 %. Les composés LiCo<sub>0,1</sub>M<sub>0,9</sub>PO<sub>4</sub> ont été caractérisés par DRX. L'ensemble des diffractogrammes montre une phase Pnma pure et bien cristallisée quel que soit le cation de substitution au cobalt utilisé (Figure II-26a). Comme dans les parties précédentes, les composés ont également été caractérisés par réflexion diffuse et les paramètres L\*a\*b\* ont été calculés (Figure II-26b et II-26c). Quel que soit l'ion métal de transition, les principales bandes d'absorption présentes, correspondant aux transitions d-d associées au cobalt sont les mêmes : centrées à 550 nm, 750 nm et 1500 nm. En fonction de l'ion utilisé pour la substitution, on remarque l'apparition de bandes d'absorption supplémentaires qui ont un impact direct sur la couleur du pigment. La partie visible ou proche infra-rouge des spectres de réflexion diffuse est identique lorsque la substitution du cobalt est effectuée par des ions fer et manganèse alors qu'avec des ions cuivre et nickel celle-ci est modifiée. En effet, la substitution par des ions nickel, implique l'apparition d'une transition d-d supplémentaire vers 450 nm et une nouvelle bande d'absorption est visible vers 1000 nm lorsque le cobalt est substitué par du cuivre. La bande à 1000 nm n'a pas d'influence sur la coloration du pigment car celle-ci n'intervient pas dans le domaine du visible alors que le composé substitué par du nickel devient plus rouge. L'introduction de cations M a un fort impact sur la gamme de longueur d'onde à la frontière UV-Visible des spectres de réflexion diffuse. On peut noter l'apparition d'une bande de transfert de charge (BTC) oxygène-métal pour les composés au fer et au cuivre. La BTC du composé contenant du fer a un fort impact sur la couleur de celui-ci, en effet on observe un pigment plus marron avec un b\* (positif) qui tend vers les jaunes et non vers les bleus comme attendu pour un pigment magenta. Le composé qui présente le plus de différence avec LiCoPO4 avec une évolution intéressante des paramètres colorimétriques est LiCo<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>PO<sub>4</sub>. En effet, un renforcement des bandes centrées à 750 nm ( ${}^{4}T_{1}(F) \rightarrow {}^{4}A_{2}$ ) et à 1500 nm dans le proche infra-rouge ( ${}^{4}T_{1}(F) \rightarrow {}^{4}T_{2}$ ) est observé alors que l'intensité du triplet centré à 550 nm demeure identique. Cette variation de l'intensité des pics peut être associée aussi bien à une distorsion du site octaédrique qu'à l'apparition de la transition d-d associée au Ni<sup>2+</sup> en site octaédrique à 450 nm. De plus, le rapport a\*/b\* passe de -1,4 pour LiCoPO<sub>4</sub> à -2,7 pour LiCo<sub>0,1</sub>Ni<sub>0,9</sub>PO<sub>4</sub> et se rapproche du rapport théorique égal à -12. On voit que la coloration du phosphate évolue donc dans le bon sens (vers des magenta primaires) avec l'introduction d'une petite quantité de nickel. Avec l'objectif de proposer une grande échelle de couleurs pour des applications dans les pigments colorés inorganiques, la solution solide complète  $LiCo_xNi_{1-x}PO_4$  a été étudiée.



**FIGURE II-26** – a) Diffractogrammes des rayons X, b) Spectres de réflexion diffuse et c) Paramètres  $L^*a^*b^*$  des composés  $LiCo_{0,9}M_{0,1}PO_4$  avec M = Mn, Cu, Ni, Fe ou Co.

### II.3.5. Etude de la solution solide LiCoPO<sub>4</sub> - LiNiPO<sub>4</sub>: du magenta vers le jaune

Comme signalé dans le paragraphe précédent, cette partie concernera l'étude de la solution solide LiCoPO<sub>4</sub> - LiNiPO<sub>4</sub>. Les diffractogrammes des composés synthétisés présentés sur la **Figure II-27a**, montrent l'obtention d'une phase pure de groupe d'espace Pnma pour l'ensemble des compositions. Un décalage des pics de diffraction vers les grands angles est observé lorsque le taux de cobalt diminue (en accord avec la réduction du rayon ionique du Ni<sup>2+</sup> en site octaédrique). Afin d'expliquer ce décalage, les paramètres de maille de la structure orthorhombique pour les différentes compositions ont été affinés par la méthode Rietveld à l'aide du logiciel FullProf. La **Figure II-28**, met en évidence une évolution linéaire des paramètres de maille avec le taux de nickel dans la matrice, suivant une loi de Végard. Ces résultats sont en bonne adéquation avec les rayons ioniques des ions cobalt ( $r(Co^{2+}) = 0,745$  Å) et nickel ( $r(Ni^{2+}) = 0,69$  Å) en coordination octaédrique. Comparés aux octaèdres [CoO<sub>6</sub>] (**Figure II-24**), les octaèdres [NiO<sub>6</sub>] sont moins distordus et les distances inter-atomiques Ni-O plus courtes (2\*2,0571 Å + 2\*2,1633 Å + 2,0481 Å + 2,1261 Å), ce qui se traduit par une

diminution (isotrope) des paramètres de maille lorsque le taux de substitution du cobalt par le nickel augmente.



**FIGURE II-27** – *a*) Diffractogrammes des rayons X, de la solution solide  $LiCo_xNi_{1-x}PO_4$  et zoom sur le pic de diffraction (111).



**FIGURE II-28** – Evolution des paramètres de maille a, b et c dans la solution solide  $LiCo_xNi_{1-x}PO_{4.}$ 

Les spectres d'absorbance UV-Visible-proche infrarouge sont tracés sur la **Figure II-29a** pour les différentes compositions de la solution solide  $LiCo_xNi_{1-x}PO_4$ , pour laquelle deux ions chromophores sont présents en site octaédrique,  $Ni^{2+}$  (3d<sup>8</sup>) et Co<sup>2+</sup> (3d<sup>7</sup>). Le spectre permet d'identifier cinq bandes pseudo-gaussiennes. Une large bande est observée dans le domaine du proche infra-rouge entre 1000 nm et 2250 nm avec une forme évoluant avec le ratio cobalt/nickel. A partir des diagrammes de Tanabe-Sugano, cette large bande est attribuée à la convolution de deux bandes d'absorption : la transition  ${}^{4}T_{1}(F) \rightarrow {}^{4}T_{2}$  pour les ions Co<sup>2+</sup> (d<sup>7</sup>) et à la transition  ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{2}$  pour les ions Ni<sup>2+</sup> (3d<sup>8</sup>). Avec la même méthode, la deuxième bande d'absorption localisée à 800 nm peut être aussi attribuée au cobalt comme au nickel. Les transitions électroniques convoluées pour former cette seconde bande d'absorption seront alors  ${}^{4}T_{1}(F) \rightarrow {}^{4}A_{2}$  et  ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}(F)$ , respectivement pour le cobalt et le nickel.



**FIGURE II-29** – a) Spectres de réflexion diffuse et b) Paramètres  $L^*a^*b^*$  de la solution solide  $LiCo_xNi_{1-x}PO_4$ . Les attributions des phénomènes optiques en noir sont associées au cobalt et en rouge au nickel.

Afin de discuter de ces superpositions de bande d'absorption, une étude à partir des diagrammes de Tanabe-Sugano d<sup>7</sup> pour le Co<sup>2+</sup> et d<sup>8</sup> pour le Ni<sup>2+</sup> a été effectuée en se basant sur un calcul de l'énergie du champ cristallin  $\Delta_0 = 10$ Dq et du paramètre de Racah B. De ces diagrammes, des équations ont été déterminées, à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des fonctions linéaires E/B = f (10Dq/B), relatives aux transitions électroniques autorisées par la règle de spin  $\Delta S = 0$  afin de confirmer l'attribution des bandes d'absorption.

Nous pouvons déjà dire qu'en première approximation, la convolution des deux premières bandes d'absorption des ions Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup>, qui occupent le même site cristallographique

(octaédrique), indique que la valeur de l'éclatement du champ cristallin sera donc sensiblement identique pour ces deux ions. De même, leurs paramètres de Racah, qui va dépendre de l'effet néphélauxétique (**vu au chapitre 1**), devraient aussi, pour les mêmes raisons, être relativement proches.

Le **Tableau II-7** montre que les électronégativités des ions Ni<sup>2+</sup> et de Co<sup>2+</sup> sont proches et que leurs paramètres de Racah B théoriques (B<sub>libre</sub>) sont aussi très proches. L'effet néphélauxétique est quantifié par le ratio  $\beta = B/B_{libre}$ . Au sein d'un oxyde inorganique, la diminution du paramètre de Racah B par rapport à l'ion libre est due à la délocalisation des électrons du métal vers les ligands, proportionnellement au caractère covalent de la liaison entre le métal et l'oxygène.

**TABLEAU II-7** – Paramètres propres aux ions  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  en site octaédrique d'après différents travaux [18].

Ions	Electronégativé	В	Blibre
$Co^{2+}[6]$	1 88	$870 \text{ cm}^{-1} - 1100 \text{ cm}^{-1}$	971 cm <sup>-1</sup>
	1,00	0,11  eV - 0,14  eV	0,12 eV
Ni <sup>2+</sup> [6]	1 91	$780 \text{ cm}^{-1} - 1050 \text{ cm}^{-1}$	1041 cm <sup>-1</sup>
	1,71	0,1 eV – 0,13 eV	0,13 eV

En première approximation, compte-tenu de la configuration électronique de ces métaux de transition et la compétition entre l'énergie d'échange intra-atomique (règle de Hund) et le champ cristallin, l'ordre attendue concernant les énergies d'éclatement du champ cristallin est le suivant : 10Dq (Ni<sup>2+</sup>) > 10Dq (Co<sup>2+</sup>) comme nous l'avions précisé au paragraphe relatif au réseau spinelle. En effet, à partir des configurations électroniques d<sup>7</sup> et d<sup>8</sup>, la première bande énergétique dans la région du proche infra-rouge est liée au champ cristallin 10 Dq et au paramètre de Racah B par la même équation (**Equation 9**). Cette équation reste valable pour tout champ « faible », autant pour les ions Co<sup>2+</sup> que pour les ions Ni<sup>2+</sup>.

$$\frac{E}{B} = \frac{10Dq}{B}$$
 Equation 9

Une deuxième équation permet de décrire la deuxième bande dans le domaine du visible, centrée à 750 nm (**Equation 10**). A la différence de la première, cette approximation linéaire de l'énergie de transition en fonction du champ cristallin ne permet pas de décrire l'ensemble du diagramme de l'ion Ni<sup>2+</sup> en champ faible. L'équation sera alors valide pour les ions Co<sup>2+</sup> dans un champ faible et uniquement pour des valeurs de 10Dq/B << 10 dans le cas des ions Ni<sup>2+</sup>.

$$\frac{E}{B} = \frac{20Dq}{B}$$
 Equation 10

La **Figure 30**, présente les spectres de réflexion diffuse des composés LiCoPO<sub>4</sub> et LiNiPO<sub>4</sub>, montre que les deux premières bandes énergétiques, centrées vers 1400 nm -1600 nm et vers 800 nm évoluent en fonction du rapport cobalt/nickel. Ces deux bandes seront notées  $\sigma$ 1 et  $\sigma$ 2. La troisième bande (notée  $\sigma$ 3) peut, lorsqu'elle est centrée à 430 nm, être attribuée à la transition  ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}$  (P) du Ni<sup>2+</sup> en site octaédrique et lorsqu'elle est centrée à 575 nm à la transition  ${}^{4}T_{1}$ (F)  $\rightarrow {}^{4}T_{1}$  (P) du Co<sup>2+</sup> en site octaédrique.

Cette troisième bande peut être approximée à partir de l'équation 11 pour une configuration électronique  $d^7$  et à partir de l'équation 12 pour une configuration électronique  $d^8$ .

$$\frac{E}{B} = 15 + \frac{\Delta}{B}$$
Equation 11
$$\frac{E}{B} = 15 + \frac{2\Delta}{B}$$
Equation 12

Afin d'estimer la position de ces bandes, qui sont en fait des triplets, la longueur d'onde correspondant à l'intensité d'absorption maximale a été considérée dans une première approximation. Le positionnement des trois bandes d'absorption relatives au cobalt et au nickel permet d'estimer l'énergie du champ cristallin et le paramètre de Racah des ions cobalt et nickel dans cette matrice.

En combinant les **équations 9, 10 et 11**, il vient  $B(Co^{2+}) \approx 0,10 \text{ eV} (830 \text{ cm}^{-1})$  et donc 10 Dq  $(Co^{2+} - Oh) \approx 0,82 \text{ eV}$ . Et en combinant les **équations 9, 10 et 12**, il vient  $B(Ni^{2+}) \approx 0,11 \text{ eV}$  (900 cm<sup>-1</sup>) et donc 10 Dq  $(Ni^{2+} - Oh) \approx 0,90 \text{ eV}$ . Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature, où le champ cristallin peut varier entre 0,8 et 1,3 eV pour les ions Co<sup>2+</sup> et entre 0,9 et 1,5 eV pour les ions Ni<sup>2+</sup> en coordination octaédrique.

Dans cette série de composés phosphates, le champ cristallin est parmi les plus petits répertoriés pour ces métaux de transition (Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>) en site octaédrique oxygénés. Cela est cohérent avec le fait que les groupements PO<sub>4</sub> présentent un fort caractère covalent, et donc par effet de la liaison antagoniste, les liaisons M-O (M = Co et Ni) deviennent particulièrement ioniques avec un faible champ cristallin. De plus, bien que les ions nickel et cobalt soient situés sur le même site cristallographique, un paramètre d'éclatement de champ cristallin légèrement supérieur pour les ions nickel que pour les ions cobalt a été calculé. Finalement, on a pu démontrer que les deux ions avaient un paramètre de Racah B comparable et donc un effet néphélauxétique équivalent : ( $\beta_{Co2+} = B_{Co2+}/B_{free} = 0.85$ ) et ( $\beta_{Ni2+} = B_{Ni2+}/B_{free} = 0.86 = \beta_{Co2+}$ ). On retrouve la différence de 60 cm<sup>-1</sup> entre Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> calculés dans le cas des réseaux spinelle (**Tableau 8**).

Le champ cristallin produit en symétrie Oh dans ces phosphates est plus faible que dans le cas du réseau spinelle, en raison du caractère plus ionique des liaisons métal-oxygène, liées par effet antagoniste au groupement phosphate. De plus, le champ cristallin associé au Ni<sup>2+</sup> de configuration électronique  $t_{2g}^{6}e_{g}^{2}$  est normalement plus fort (0,90 eV contre 0,82 eV pour Co<sup>2+</sup>) que celui du Co<sup>2+</sup> ( $t_{2g}^{5}e_{g}^{2}$ ). L'effet de renforcement du champ cristallin de la configuration d<sup>8</sup> (Ni<sup>2+</sup>) par rapport à la configuration d<sup>7</sup> (Co<sup>2+</sup>) provient du remplissage électronique complet des orbitales  $t_{2g}$  dans le cas de la première configuration : le caractère iono-covalent des liaisons Ni-O et Co-O est comparable.



**FIGURE II-30** – Spectres de réflexion diffuse des composés LiCoPO<sub>4</sub> et LiNiPO<sub>4</sub> avec les trois transitions  $\sigma 1$ ,  $\sigma 2$  et  $\sigma 3$  attribuées à l'aide des diagrammes de Tanabe-Sugano pour les ions  $Co^{2+}$  et Ni<sup>2+</sup>.

Les paramètres L\*a\*b ainsi que les couleurs expérimentales des pigments pour les différentes compositions sont finalement référencés sur le **Figure II-29b**. On peut observer une grande gamme de couleur, avec un gradient allant du violet (LiCoPO<sub>4</sub>) au jaune (LiNiPO<sub>4</sub>). En effet, même si deux des trois bandes d'absorption du cobalt et du nickel sont superposées (les deux bandes à basse énergie) les couleurs sont principalement gouvernées par la bande à haute énergie qui est centrée sur différentes longueurs d'onde pour le cobalt et le nickel.

	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_1 (cm^{-1})$	$\sigma_2 (\text{cm}^{-1})$	$\sigma_3 (cm^{-1})$
2+	020	0.82	6060	12658	17391
Co <sup>2</sup> 830	(6614)	${}^{4}T_{1}(F) \rightarrow {}^{4}T_{2}$	${}^{4}T_{1}(F) \rightarrow {}^{4}A_{2}$	${}^{4}T_{I}(F) \rightarrow {}^{4}T_{I}(P)$	
2+		0.90	7071	12214	23142
Ni <sup>2</sup> 900	900	(7259)	$^{3}A_{2}(F) \rightarrow ^{3}T_{2}$	$^{3}A_{2}(F) \rightarrow ^{3}T_{1}(F)$	$^{3}A_{2}(F) \rightarrow ^{3}T_{1}(P)$

**TABLEAU II-8** – Paramètre de Racah et champ cristallin déduits à partir des diagrammes de Tanabe-Sugano associés aux ions  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  dans ces phosphates. Les positions ainsi que les transitions associées aux bandes d'absorptions sont également référencées.

#### II.3.6. Conclusion

En explorant différents systèmes à base de groupements phosphates, il faut tout d'abord noter que le composé bien connu LiCoPO<sub>4</sub> montre une belle couleur violette, proche d'une couleur magenta, un « Graal » pour des pigments inorganiques. On a vu que la luminosité L\* des pigments magenta peut être modifiée sans pour autant faire varier les paramètres chromatiques a\* et b\* grâce à la substitution du cobalt par du magnésium à travers la solution solide LiCo<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>. Les caractérisations par DRX et réflexion diffuse ont permis de mettre en évidence une solution solide monophasée quel que soit le taux de dopage. Par la suite, différents ions de métaux de transitions (chromophores) ont été testés en substitution partielle aux ions cobalt dans le matériau LiCoPO<sub>4</sub> afin de se rapprocher de la couleur magenta. La substitution du cobalt par du nickel a conduit au changement de couleur le plus prometteur. Ainsi, l'étude de la solution solide complète LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> a été effectuée toujours à l'aide de caractérisations par DRX et réflexion diffuse. En se basant sur une première approximation, l'attribution des transitions d-d dans le domaine UV-Vis-NIR a permis de déterminer les paramètres d'éclatement du champ cristallin et de Racah pour les ions Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> dans un site octaédrique. Même si Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> occupent le même site cristallographique, le champ cristallin reste supérieur dans le cas du nickel mais tout de même assez bas (0,8 - 0,9 eV) en comparaison avec les valeurs théoriques reportées dans la plupart des oxydes inorganiques. Le paramètre de covalence est identique pour les deux ions dans cette matrice phosphate avec  $\beta = B_{Ni2+}/B_{free} =$ B<sub>Co2+</sub>/B<sub>free</sub>. Cette solution solide a permis d'obtenir une large gamme de couleurs avec deux des trois couleurs primaires (pour un système dit soustractif) : le magenta et le jaune.

Finalement, un composé « ternaire » a été imaginé en mélangeant en même temps le nickel, le cobalt et le magnésium afin d'obtenir une synergie des propriétés colorimétriques, à savoir une

augmentation de la luminosité des composés avec le magnésium et une variation des paramètres chromatiques avec le nickel. La **Figure II-31a**, met en évidence le diagramme ternaire constitué par ces différents composés, avec une nouvelle composition LiCo<sub>0,4</sub>Mg<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,3</sub>PO<sub>4</sub>, proche du centre du diagramme ternaire qui permet de s'imaginer les couleurs accessibles pour des différentes compositions de ce diagramme. L'évolution des paramètres chromatiques et de la luminosité des pigments synthétisés dans cette partie ont été résumés sur la **Figure II-31b et II-31c** et permet de montrer les relations claire set monotones entre la composition des pigments et leur couleur démontrant un caractère prédictible de la couleur via la composition pour cette série de composés.



**FIGURE II-31** – a) Diagramme ternaire, b) Evolution des paramètres chromatiques  $a^*$  et  $b^*$  et c) Evolution de la luminosité L\* pour les composés de la solution solide LiCo<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Ni<sub>1-(x+y)</sub>PO<sub>4</sub>.

L'obtention de deux des trois couleurs primaires pour un modèle de couleurs soustractive avec des pigments inorganiques ouvre une large possibilité d'applications. En effet, nous verrons dans le chapitre suivant comment la modification de ces pigments permet d'obtenir des encres pour livre électronique.

# II.4. Les pigments avec une structure rutile : autour des composés Cassiterite SnO<sub>2</sub> dopés au chrome de couleur mauve.

Les composés à base de chrome, comme on a pu le voir dans le chapitre 1, sont souvent utilisés comme pigments. En effet, en fonction du degré d'oxydation de ce dernier, les oxydes arboreront une couleur rose lorsque les ions chromes en site octaédriques seront tétravalents et verte lorsqu'ils seront trivalents. Le composé le plus connu et le plus utilisé en tant que pigment rose est la Malayaite  $CaSn_{1-x}Cr_xSiO_4$ . Dans ce composé, le chrome en substitution à l'étain fait état d'une valence mixte +HII/+IV et peut se trouver en site octaédrique et tétraédrique. La compréhension des différentes transitions intra-atomiques à l'origine de la couleur de ce composé a déjà fait l'objet de plusieurs études [19]–[21]. Dans notre cas, nous allons nous intéresser au dopage de l'oxyde d'étain, également appelé Cassiterite, par du chrome. Cet ion peut se trouver sous forme d'espèces isolées  $Cr^{4+}$  et/ou  $Cr^{3+}$  ainsi qu'au sein de « clusters » : définis ici comme tout ensemble de plusieurs ions chrome en premier voisinage entrainant la présence d'interactions ferromagnétiques et/ou antiferromagnétiques entre eux. Cependant, l'existence de ces différentes espèces en fonction du taux de chrome et des conditions de recuit qui vont influer sur les changements de couleur des pigments, doivent être clarifiées.

A partir des mesures de réflexion diffuse, d'analyses de diffraction des rayons X combinées à des analyses par microscopie électronique à transmission et des analyses par résonance paramagnétique électronique, la distribution des états de valence du chrome dans cette matrice d'oxyde d'étain sera discutée et corrélée aux propriétés colorimétriques des composés.

#### **II.4.1.** Synthèse par co-précipitation des composés Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

La co-précipitation en milieu basique à température ambiante est une voie de synthèse qui consiste à faire précipiter des hydroxydes métalliques dans une solution à pH contrôlé, défini à l'aide des diagrammes de Pourbaix. Ces diagrammes permettent notamment de mettre en évidence la zone d'existence des hydroxydes en fonction du pH de la solution. Afin de faire précipiter un hydroxyde mixte chrome-étain, le pH doit se situer entre 9 et 12 soit une zone de coexistence de l'hydroxyde d'étain et de l'hydroxyde de chrome avec un degré d'oxydation +III (précipitation de Cr(OH)<sub>3</sub>, nH<sub>2</sub>O dans ce domaine de pH dans des conditions normales de pression et de température). Les oxydes seront notés X% Cr où X est le pourcentage molaire de chrome dans l'oxyde d'étain. Les compositions ont été vérifiées par mesure ICP

(**Tableau de la Figure II-32**). L'étude a porté sur des composés avec des pourcentages molaires de chrome entre 0 et 10 %. Une solution aqueuse de chlorures de chrome et d'étain placée dans une burette graduée est ajoutée goutte à goutte dans un bécher contenant une solution ammoniacale (M/100) sous agitation dont le pH est contrôlé à l'aide d'un pH-mètre. Le pH est régulé aux alentours de 10 par l'ajout contrôlé d'ammoniaque (1M). Le mûrissement de l'oxyde est effectué pendant 1 h et le précipité est récupéré par centrifugation et subit trois lavages à l'eau déionisée. Le précipité est ensuite séché une nuit à l'étuve à 80°C. La poudre obtenue est broyée manuellement dans un mortier en agate puis est soumise à un traitement thermique. Afin de favoriser la présence de  $Cr^{4+}$  et non de  $Cr^{3+}$  dans les composés préparés, les recuits des poudres ont principalement été effectués sous oxygène à 800°C pendant 48 h et à 1000°C pendant 4 h. Lorsque les poudres ont été soumises à un traitement thermique différent, celui-ci sera explicité.



**FIGURE II-32** – Montage de la synthèse d'oxydes  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  par co-précipitation et résultats ICP pour les oxydes préparés. L'écart-type sur les mesures d'ICP est d'environ 0,005.

#### II.4.2. Etude structurale par DRX et TEM

Les composés  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ , avec x le pourcentage molaire de chrome dans la matrice (x = 0,1 ; 0,05 ; 0,02 ; 0,01 et 0,005), recuits à 800°C pendant 48 h et à 1000°C pendant 4 h sous oxygène, ont été caractérisés par DRX. Les différents diffractogrammes sont représentés sur la **Figure II-33**. Les fiches JCPDS [22] relatives à la phase de type  $SnO_2$  de groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm ont été utilisées pour vérifier l'obtention de la phase désirée. Une seule phase de structure rutile est identifiée pour tous les échantillons recuits à 800°C et jusqu'à 5 % de chrome pour les recuits à 1000°C. Une phase secondaire  $Cr_2O_3$  est clairement identifiée pour les échantillons dopés avec 10 % mol. de chrome et recuits à 1000°C. Pour la suite de l'étude, seuls

Les pigments avec une structure rutile : autour des composés Cassiterite SnO2 dopés au chrome de couleur mauve.

les oxydes monophasés seront caractérisés. La limite de solubilité du chrome dans la matrice  $SnO_2$  est donc atteinte pour des taux compris entre 5 et 10 %mol. de chrome. L'analyse des diffractogrammes montre l'impact de l'ajout du chrome sur la morphologie et les paramètres de maille des phases  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  obtenues. En effet, une diminution de l'intensité du pic de diffraction (111) ainsi qu'une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction avec l'ajout de chrome sont observés. Les diffractogrammes ont été affinés par la méthode de Le Bail (en fonction 7) afin de déterminer les tailles de cristallites ainsi que les paramètres de maille. Les données obtenues sont résumées dans le **Tableau II-9** et l'évolution du volume de la maille en fonction du taux de chrome et des conditions de recuit est tracée sur la **Figure II- 34**.



**FIGURE II-33** – Diffractogrammes des rayons X des composés  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  avec x = 0,1; 0,05;0,02;0,01 et 0,005 synthétisés par co-précipitation et recuits sous oxygène à a) 800°C pendant 48 h et b) 1000°C pendant 4 h.

En premier lieu, l'analyse des tailles des cristallites montre une évolution similaire pour les deux températures de recuit étudiées : l'ajout de chrome dans la matrice entraine une diminution sensible de la taille des cristallites (élargissement des pics de diffraction). Cette légère diminution consécutive à l'introduction de chrome au sein de ces composés, démontre l'impact du chrome sur la croissance granulaire.

Dans une structure de type rutile, l'évolution de la distorsion de la maille cristalline est corrélée à l'évolution de la distorsion moyenne des octaèdres [MO<sub>6</sub>] (avec M = Sn<sup>4+</sup> ou Cr<sup>4+</sup>/Cr<sup>3+</sup>) et donc au rapport *c/a*. Il est important de noter que le rapport *c/a* théorique pour une structure type rutile est équivalent à  $\sqrt{2} - 2 = 0,586$  lorsque l'octaèdre est régulier. Dans le cas d'un composé SnO<sub>2</sub> non dopé, ce ratio est de 0,673 [22] alors qu'il est de 0,659 pour TiO<sub>2</sub> [23] et de 0,653 pour MnO<sub>2</sub> [24]. Même si les six liaisons Sn-O sont presque équivalentes (2,055 Å), les octaèdres SnO<sub>6</sub> sont plus distordus que les octaèdres TiO<sub>6</sub>. Pour nos composés, lorsque Sn<sup>4+</sup> est substitué par des ions chrome, ce ratio c/a reste constant et égal à 0,67, quelle que soit la température de recuit (**Tableau II-9**). La constance du rapport *c/a* est surprenante au regard des rayons ioniques des ions Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>4+</sup> et Sn<sup>4+</sup> en site octaédrique (0,62 Å, 0,55 Å et 0,69 Å, respectivement). En effet, l'ajout de chrome +IV dans la matrice étain, devrait être accompagné d'une augmentation du rapport c/a (effet Jahn-Teller faible - affecte les orbitales t<sub>2g</sub> liées à la configuration  $d^2$  du chrome +IV). Cependant, la substitution aliovalente de Sn<sup>4+</sup> par des ions Cr<sup>3+</sup> engendrerait non seulement la formation de défauts d'oxygènes (diminution de l'énergie de Madelung et relaxation du réseau) au sein d'un octaèdre régulier d'ions O<sup>2-</sup> (configuration symétrique d<sup>3</sup> du chrome +III), une augmentation des paramètres de maille et une diminution du rapport c/a. Dans l'hypothèse que le chrome est présent au sein de notre matrice, aux deux degrés d'oxydation +III et +IV, il y a donc une compétition entre la substitution de Sn<sup>4+</sup> par des ions conduisant à un environnement plus anisotropes ( $Cr^{4+}$ ) de par sa configuration électronique et des ions qualifiés de plus isotropes ( $Cr^{3+}$ ) qui conduit à un rapport c/a constant quel que soit le taux de dopage et les conditions de recuit.

<b>TABLEAU II-9</b> – Paramètres de maille et taille des particules pour les composés Sn <sub>1-x</sub> Cr	$\dot{x}O_2$
avec $x = 0.05$ ; 0.02; 0.01; 0.005 et 0 synthétisés par co-précipitation et recuits sous oxyg	ène
à 800°C pendant 48 h et 1000°C pendant 4 h	

Thermal treatment	%Cr	a (Å)	c (Å)	c/a	Particle size (nm)
Γ	0%	4.7373(6)	3.1884(6)	0.67	8(1)
	0.5%	4.7357(7)	3.1846(7)	0.67	8(1)
800 °C – 48h	1%	4.7353(6)	3.1852(6)	0.67	8(1)
	2%	4.7341(7)	3.1848(7)	0.67	7(1)
	5%	4.7338(8)	3.1846(7)	0.67	6(1)
Γ	0%	4.7364(3)	3.1866(2)	0.67	13(1)
	0.5%	4.7355(4)	3.1852(4)	0.67	11(1)
$1000\ ^\circ C-4h$	1%	4.7358(4)	3.1851(4)	0.67	10(1)
	2%	4.7358(5)	3.1851(5)	0.67	9(1)
	5%	4.7361(5)	3.1849(5)	0.67	9(1)

Les évolutions du volume de la maille en fonction du taux de chrome des poudres recuites à 800°C pendant 48 heures et à 1000°C pendant 4 heures sont tracées sur la Figure 34. Une légère diminution du volume de la maille est observée après un dopage à 0,5 % mol. quelles que soient les conditions de recuit. Cependant, à 800°C le volume de la maille rutile tend vers une asymptote aux alentours de 2 % molaire alors qu'à 1000°C, cette limite se situe dès 0.5 - 1 % molaire de chrome. Cela signifie qu'à plus faible température de recuit, une quantité plus importante de chrome peut être substituée aux ions Sn<sup>4+</sup>. Cette affirmation rejoint l'observation d'un système biphasé après un recuit à 1000°C lorsqu'un dopage à 10 % molaire a été effectué, alors que le composé de même composition cible recuit à 800°C ne présentait encore qu'une seule phase Cassitérite. Les recuits à 1000°C conduisent à la fois à des tailles de cristallites plus importantes et présentent aussi un caractère plus réducteur (thermodynamiquement, le caractère réducteur d'un traitement thermique augmente avec la température quelle que soit l'atmosphère de recuit). Ainsi, en comparaison avec les recuits à 800°C, les recuits à 1000°C conduisent logiquement à des limites de solubilité plus basse en favorisant : (i) d'une part, la démixion d'une phase riche en chrome en diminuant la surface développée des oxydes cassitérite (le phénomène de démixion est donc associé à la création moins coûteuse en énergie), (ii) d'autre part en favorisant la présence de chrome au degré d'oxydation +III (le dopage aliovalent au chrome +III étant a priori plus coûteux en énergie qu'un dopage isovalent au chrome +IV).



**FIGURE II-34** – Evolution du volume de la maille rutile en fonction du taux de dopage en chrome dans la matrice  $SnO_2$ .

Une analyse au microscope électronique à transmission a été effectuée sur le composé dopé à 1 % molaire de chrome et recuit à différentes températures sont présentées par la **Figure II-35**. Les poudres obtenues juste après précipitation présentent une forme et une taille de cristallite, variant entre 2 nm et 5 nm (**Figure II-35a et II-35d**). Une fois soumises à une température de

800°C pendant 48 h, les cristallites sont plus grosses entre 5 et 25 nm. Les plans cristallographiques ont pu être identifiés grâce à la mesure en profil de ligne, permettant de remonter aux distances inter-réticulaires propres au groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm [22] (**Figure II- 35b- II-35e**). Des tailles de cristallites plus importantes, environ 70 nm, sont observées lorsque les poudres sont recuites à 1000°C pendant 4 h (**Figure II-35c- II-35f**).



**FIGURE II-35** – Images TEM haute résolution du composé  $Sn_{0,99}Cr_{0,01}O_2$  avant recuit (a et d), traité thermiquement à 800°C pendant 48 h (plusieurs plans hkl ont été identifiés) (b et e) et à 1000°C pendant 4 h (d et f).

En accord avec les principes de minimisation des énergies de surfaces, la morphologie des poudres est plus facettée après les recuits conduisant aux tailles les plus élevées. Cependant, on remarque une légère différence entre les estimations des tailles de cristallites effectuées par affinement DRX et celles observées par microscopie qui peut s'expliquer par la forte polydispersité des poudres obtenues après recuit et par le fait que la microscopie met en valeur aux yeux de l'observateur les plus gros cristallites alors qu'au contraire, les largeurs des pics de diffraction sont très sensibles aux cristallites de plus faible taille. L'homogénéité cationique a

été vérifiée par analyse EDX sur le composé recuit à 800°C pendant 48 h. La **Figure II-35g**, montre bien la répartition homogène entre les ions chrome (vert) et les ions étain (rouge).

## II.4.3. Etude spectroscopique : Vers la présence de Cr<sup>4+</sup> et d'interactions Cr-Cr

Les spectres optiques des composés  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  obtenus après co-précipitation et après des recuits à 800°C pendant 48 h et à 1000°C pendant 4 h sous oxygène sont représentés sur la **Figure II-36**. Une différence nette est observée entre les spectres des poudres recuites et le spectre des poudres de départ, où deux gaussiennes centrées à 2,1 eV et 2,9 eV dans la région du visible avec des intensités semblables sont identifiées pour les oxydes non recuits alors qu'une bande majeure centrée à 2,3 eV est détectée dans le cas des poudres recuites à hautes températures. D'après la littérature, on peut attribuer clairement les deux bandes présentes sur le spectre des poudres non recuites aux transitions intra-atomiques (d-d) du  $Cr^{3+}$  en site octaédrique. De même, la bande principale des spectres des poudres recuites peut être associée à une transition électronique de l'ion  $Cr^{4+}$  en site octaédrique [21].



**FIGURE II-36** – Spectres de réflexion diffuse des composés  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  avec x = 0,05; 0,02; 0,01; 0,005 et 0 synthétisés par co-précipitation, a) non recuit et b) recuit sous oxygène à 800°C pendant 48 h et c) à 1000°C pendant 4 h.

A partir des spectres UV-Visible, les paramètres colorimétriques L\*a\*b\* des différentes poudres ont pu être calculés et sont présentés sur la **Figure II-37**. Les poudres dopées et non recuites, présentent une couleur verdâtre, qui est typique de la présence de  $Cr^{3+}$  en site octaédrique alors que le  $Cr^{4+}$  en site octaédrique est lui associé à la couleur magenta-violet. Les composés dopés au chrome et recuits à 800°C présentent une couleur violette lorsque le taux de dopage est supérieur à 2 % et une couleur jaune/marron pour les bas taux de dopage. L'origine de la couleur des pigments autre que rose et verte sera discutée plus en détails, par la suite.



**FIGURE II-37** – Paramètres L\*a\*b\* et couleurs expérimentales des composés  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  avec x = 0,05; 0,02; 0,01; 0,005 et 0 synthétisés par co-précipitation, non recuits et recuits sous oxygène à 800°C pendant 48 h et à 1000°C pendant 4 h.

Afin de valider l'attribution des transitions électroniques aux différentes bandes d'absorption et de doser qualitativement la quantité de  $Cr^{3+}$  et  $Cr^{4+}$  isolés dans la matrice, la déconvolution des spectres d'absorbance K/S =  $(1-R)^2/2R$  (où R( $\lambda$ ) représente le spectre de réflexion diffuse) du composé dopé avec 2 % de chrome a été effectuée (**Figure II-38**). Pour cela, la largeur à mi-hauteur de chaque bande  $\beta$  a été fixée en ne faisant varier uniquement que l'intensité I et la position E<sub>0</sub> des bandes. Chaque profil de bande d'absorption intraatomique a été assimilée à une gaussienne (**Equation 13**) alors que le gap (pointillés roses) a été interpolé à l'aide d'une sigmoïde selon l'**équation 14**.

$$y = I0 \times \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{\beta}\right]$$
 Equation 13  
$$y = \frac{A_1}{1 + \exp\left[\left(-\frac{(E - E_{1/2})}{\Delta E}\right) + A_2\right]}$$
 Equation 14

avec  $A_1$  et  $A_2$  les ordonnées à l'origine lorsque x = 0 et x tend vers l'infini, E l'énergie associée à l'intensité I,  $E_{1/2}$  l'énergie au point d'inflexion de la courbe sigmoïde,  $E_0$  est l'énergie à laquelle est centrée la gaussienne,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur de la gaussienne et I<sub>0</sub> l'intensité maximale de la gaussienne.

La courbe en rouge est le spectre calculé par addition de toutes les bandes simulées alors que le spectre expérimental est tracé en noir. Lors de ces déconvolutions, seules les transitions autorisées ont été considérées. La **Figure II-38a**, représente la déconvolution du spectre d'absorbance du composé dopé à 2 % en chrome obtenu après co-précipitation. Il a été déconvolué en deux bandes associées toute deux aux transitions autorisées d-d du  $Cr^{3+}$  ( $3d^3$ ) en site octaédrique avec une bande de transfert de charge (CTB) à plus haute énergie. A l'aide des diagrammes de Tanabe-Sugano [25], [25]–[27], pour une configuration électronique d<sup>3</sup>, les deux bandes ont pu être attribuées aux transitions <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(F)  $\rightarrow$  <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(F) et <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(F)  $\rightarrow$  <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(F) centrées à 585 nm et à 421 nm respectivement. Ainsi le champ cristallin calculé est de 2 eV et le paramètre de Racah est égal à 680 cm<sup>-1</sup>. Les paramètres obtenus sont en accord avec la littérature [19] et sont résumés dans le **Tableau II-10**.



**FIGURE II-38** – Déconvolution des spectres d'absorbance K/S avec les transitions autorisées pour le composé  $Sn_{0.98}Cr_{0.02}O_2$  après a) précipitation, b) un traitement thermique de 800°C pendant 48 h sous oxygène, c) un traitement thermique de 1000°C pendant 4 h sous oxygène et d) un traitement thermique de 1200°C pendant 48 h sous air.

**TABLEAU II-10** – Grandeurs remarquables issues de la réflexion diffuse pour le  $Cr^{3+}$  en site octaédrique dans le composé  $Sn_{0,98}Cr_{0,02}O_2$ .

	Transitions	Paramètres	
${}^{4}A_{2}(F) \rightarrow {}^{4}T_{1}(F)$ ${}^{4}A_{2}(F) \rightarrow {}^{4}T_{2}(F)$	421 nm / 2,94 eV 585 nm / 2,11 eV	$\Delta_0$ B $\Delta_0/B$	15 980 cm <sup>-1</sup> / 1,98 eV 680 cm <sup>-1</sup> / 0,084 eV 23,5

Concernant les poudres obtenues après recuit, la bande intense centrée à 2,3 eV (540 nm) a été attribuée à la transition  ${}^{3}T_{1}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2}(F)$  du  $Cr^{4+}$  en site octaédrique. La détermination du paramètre de Racah ne peut se faire correctement à partir de l'énergie d'une seule bande d'absorption. Il a donc été fixé à 650 cm<sup>-1</sup> en se basant sur la littérature où la phase Pyrochlore  $Y_{2}Sn_{2}O_{7}:Cr^{4+}$  a été étudiée [19]. En prenant en compte le diagramme de Tanabe-Sugano pour une configuration électronique d<sup>2</sup>, le paramètre de champ cristallin est estimé à 2,4 eV (**Tableau II-11**). Une seconde bande liée au  $Cr^{4+}$ , attribuée à la transition  ${}^{3}T_{1}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1}(P)$  devrait apparaître sur les spectres vers 366 nm. Elle n'est cependant pas visible car elle se situe à plus haute énergie que la bande de transfert de charge de nos composés (le transfert de charge masque donc cette bande d'absorption). Les valeurs de paramètre de Racah obtenues sont cohérentes : le  $Cr^{3+}$  est un cation moins polarisant que le  $Cr^{4+}$  et possède donc un effet néphélauxétique moins élevé (la liaison  $Cr^{3+}-O^{2-}$  est moins covalente que la liaison  $Cr^{4+}-O^{2-}$ ) et donc un paramètre de Racah plus élevé que l'ion  $Cr^{4+}$ . Le champ cristallin obtenu pour le  $Cr^{4+}$ 

**TABLEAU II-11** – Grandeurs remarquables issues de la réflexion diffuse pour le  $Cr^{4+}$  en site octaédrique dans le composé  $Sn_{0,98}Cr_{0,02}O_2$ .

Transitions		Paramètres	
	266 mm / 2.29 - M	$\Delta_0$	19 470 cm <sup>-1</sup> / 2,41 eV
$^{\circ}I_{1}(F) \rightarrow ^{\circ}I_{1}(P)$	366 nm / 3,38 eV	В	650 cm <sup>-1</sup> / 0,080 eV
$^{3}T_{1}(F) \rightarrow ^{3}T_{2}(F)$	540 nm / 2,29 eV	$\Delta_0/B$	30

Bien que seule la présence de  $Cr^{4+}$  ait été clairement démontrée précédemment sur les spectres de réflexion diffuse des composés recuits à haute température, les déconvolutions des spectres ont été effectuées en prenant en compte les bandes du  $Cr^{4+}$  (avec la même intensité) ainsi que les bandes attribuées au  $Cr^{3+}$  (avec un rapport d'intensité équivalent à celui obtenu pour les bandes d-d du visible) ainsi qu'une bande de transfert de charge à haute énergie. Le rapport d'intensité entre les bandes du  $Cr^{4+}$  et celles du  $Cr^{3+}$  est largement en faveur du  $Cr^{4+}$ . Par ailleurs, l'environnement local des ions  $Cr^{4+}$  est probablement plus distordu, en tout cas avec un plus grand écart au caractère non-centrosymétrique que celui des ions  $Cr^{3+}$ . La configuration électronique  $t_2^2$  du  $Cr^{4+}$  induit en effet, un pseudo effet Jahn-Teller de l'octaèdre impliquant les orbitales  $t_2$ . Toutefois, la bande observée vers 1,7 eV (729 nm) n'a pas été prise en compte dans les déconvolutions, car il est difficile de l'attribuer. La principale hypothèse que l'on peut formuler est qu'elle est liée à la bande d'intervalence  $Cr^{4+}$ - $Cr^{3+}$ , typiquement observée dans les matériaux utilisés pour l'électrochromisme et souvent centrée entre 750 et 900 nm [28].

Une fois l'attribution des bandes d'absorption effectuée, l'évolution de leur intensité (**Figure II-36**) peut être discutée. Une augmentation quasi- linéaire de l'intensité de la bande attribuée au chrome IV avec le taux de chrome est observée pour l'ensemble des composés excepté le composé dopé à 5 % et recuit à 1000°C où l'intensité de cette bande d-d  ${}^{3}T_{1}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2}(F)$  centrée à 540 nm diminue fortement. Une bande plus large apparait clairement sur l'ensemble du domaine du visible et est la signature de l'apparition d'interactions Cr-Cr au détriment des ions Cr<sup>4+</sup> isolés. On remarque alors un changement de couleur de la poudre du rose vers le marron significatif de la présence d'une valence mixte Cr<sup>4+/3+</sup>. Ainsi, des poudres de couleur mauve sont obtenues uniquement lorsque les espèces Cr<sup>4+</sup> isolées demeurent très majoritaires.

La comparaison des résultats de déconvolution des spectres des composés dopés à 2 %, recuits à 1000°C pendant 4 h sous oxygène et des spectres des composés recuits à 1200°C pendant 48 h sous air montrent la présence d'une bande de transfert de charge à plus haute énergie pour le produit calciné à 1200°C et d'interactions  $Cr^{3+}-Cr^{4+}$  (**Figure II-38**).

Finalement, une étude comparative complète entre les composés Cassiterite dopés à 2 % de chrome, non recuits, recuits à 800°C (sous oxygène, 48 h), à 1000°C (sous oxygène, 4 h) et à 1200°C (sous air, 48 h) et non dopés, recuits à 800°C (sous oxygène, 48 h) et à 1200°C (sous air, 48 h) et non dopés, recuits à 800°C (sous oxygène, 48 h) et à 1200°C (sous air, 48 h) est présentée sur la **Figure II-39**. Cette comparaison permet d'une part d'identifier qualitativement la présence ou non des espèces  $Cr^{3+}$  et  $Cr^{4+}$  et d'autre part de rendre compte de l'évolution du gap avec la température de recuit. Pour le composé dopé à 2 % mol. de chrome, après des traitements thermiques à 800°C et 1000°C, la contribution de la bande d'absorption centrée à 540 nm (2,3 eV), liée au  $Cr^{4+}$ , est très majoritaire alors qu'elle diminue fortement à 1200°C, où le phénomène d'intervalence  $Cr^{4+}-Cr^{3+}$  prédomine. Nous pouvons donc conclure, qu'une température de recuit trop importante provoque une réduction d'une part significative des ions  $Cr^{4+}$  en  $Cr^{3+}$  et fait alors intervenir des phénomènes d'intervalence. Au final, nous avons donc démontré que les couleurs violettes des poudres obtenues après un recuit à 800°C

et 1000°C, sont bien la signature de la présence très majoritaire d'ions  $Cr^{4+}$  alors qu'après recuit à 1200°C, le pigment présente une couleur marron indiquant clairement la contribution de plusieurs espèces chromophores ( $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$  et clusters avec phénomène d'intervalence  $Cr^{3+}$ - $Cr^{4+}$ ).



**FIGURE II-39** – Superposition des spectres de réflexion diffuse du composé  $Sn_{0,98}Cr_{0,02}O_2$ , non recuit, recuit à 800°C, 1000°C et 1200°C et du composé  $SnO_2$  recuit à 800°C et 1200°C.

En parallèle à la discussion sur les bandes d'absorption d-d propre à des ions isolés et d'intervalences mettant en œuvre des interactions Cr-Cr, il est aussi intéressant de se pencher sur les évolutions de l'énergie de la bande de transfert de charge en fonction des températures de recuit. Des diagrammes de Tauc (du nom du physicien Jan Tauc [29]) ont été représentés à la **Figure II-40** pour les composés non dopés. Ils ont l'avantage de ne présenter que la contribution liée au transfert de charge sur les spectres d'absorbance, en considérant un gap direct. Pour cela l'équation 15 [30] a été utilisée avec n=1/2.

$$\frac{K}{S}h\vartheta = B(h\vartheta - Eg)^n$$
 Equation 15

En fonction de la température de recuit, différents gaps ont été obtenus, autour de 3,7 eV pour le composé recuit à 1200°C (**Figure II-40b**), valeur habituelle pour un oxyde d'étain et autour de 3 eV pour celui recuit à 800°C (**Figure II-40a**). Ainsi, après un recuit à 800°C, le gap est décalé vers les basses énergies ce qui dû à la présence d'un grand nombre de défauts dans le

réseau Cassiterite aussi bien à la surface qu'en volume des cristallites. On peut raisonnablement considérer que la contribution de la surface est majoritaire car sachant que la taille des cristallites est de 7 nm et en approximant le rapport surface/volume comme égal à 3/r (avec r le rayon des particules, c'est-à-dire en approximant les cristallites à des sphères monodisperses de 7 nm), la contribution de la surface est ici proche de 86 %. Ces défauts de surface participent donc à la déstabilisation de la bande de valence et/ou à la stabilisation de la bande de conduction et à la probable stabilisation d'ions  $Cr^{4+}$  dans les composés dopés au chrome. En effet, la présence des ions  $Cr^{4+}$  dans le réseau SnO<sub>2</sub> est liée à l'apparition de défauts oxydants dans la bande de valence. Ces diagrammes de Tauc démontrent donc le caractère « oxydant » des défauts de surface, donnant un nouvel éclairage à la stabilisation en quantité plus importante des ions  $Cr^{4+}$  (au détriment des ions  $Cr^{3+}$ ) avec la diminution de la taille des cristallites (et des températures de recuit).



**FIGURE II-40** – Détermination du gap direct ( $\alpha hv^2 = f(hv)$ ) à l'aide d'un diagramme de Tauc pour le composé SnO<sub>2</sub> recuit à (a) 800°C sous oxygène pendant 48 h et à (b) 1200°C sous air pendant 48 h.

### II.4.4. Caractérisations par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) des différents composés : mise en évidence de la présence d'ions Cr<sup>3+</sup> et de clusters ferromagnétiques et antiferromagnétiques

Nous avons vu précédemment que le dopage de la matrice d'oxyde d'étain par du chrome entraine la formation de différentes entités de chrome. L'objectif de cette partie est de déterminer quelles sont ces entités et quel est leur impact sur la couleur des pigments. Pour cela, des analyses RPE ont permis de rendre compte des espèces Cr(III) (et de leur environnement) et de quantifier les ions  $Cr^{3+}$  isolés présents dans la matrice.

D'après la littérature [31], les ions chrome (III ou V) donnent lieu à plusieurs signaux RPE lorsque ceux-ci sont insérés au sein d'une matrice oxyde ; signaux qui sont identifiés par les
lettres  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\beta$ . Ces différents signaux sont indexés sur le spectre RPE du composé Sn<sub>0,99</sub>Cr<sub>0,01</sub>O<sub>2</sub> recuit à 800°C, représenté sur la **Figure II-41**. En fonction de la voie de synthèse et de la matrice oxyde, ces signaux auront une contribution relative différente.

Le signal  $\delta$  est associé aux ions  $Cr^{3+}$  isolés dans la matrice diamagnétique de l'oxyde d'étain. Il est associé à cinq valeurs de facteur g : 5,53 ; 5,18 ; 2,32 ; 1,66 et 1,48 et peut être décrit avec un système de spin S = 3/2, un g<sub>eff</sub> = 1,975 et des valeurs élevées des paramètres géométriques D et E liés à la distorsion des octaèdres  $CrO_6$  (voir **annexe IV.2.7.1** pour description plus approfondie). Lorsque la concentration en chrome augmente la probabilité qu'un ion  $Cr^{3+}$  isolé trouve dans son environnement proche (deuxième voisin cationique) un autre (ou des autres) ion(s)  $Cr^{3+}$  augmente. Les interactions dipolaires intervenant alors entre  $Cr^{3+}$  conduisent à un élargissement du signal de RPE ( $\delta$ ).

Le signal  $\beta$  est généralement attribué aux clusters antiferromagnétiques de Cr<sup>3+</sup>. Le profil de ce signal dépend énormément de la taille des clusters ainsi que de leur forme. Des interactions spin-spin sont généralement associées à ce signal. La valeur g assignée est environ égale à 1,98. Sur la **Figure II-41**, pour le premier composé d'étude, un signal  $\beta$  large et symétrique signifie qu'il y a de fortes interactions entre les ions chrome. La position de la bande reste inchangée lorsque la température de mesure diminue (passage de la température ambiante à 77K).

Il est également possible de trouver des signaux correspondant à des interactions ferromagnétiques, que l'on peut observer notamment dans les clusters impliquant les ions  $Cr^{4+}$  et  $Cr^{3+}$ . Ces signaux n'étant pas nommés dans la littérature, on les appellera  $\alpha$  (absents pour le composé  $Sn_{0,99}Cr_{0,01}O_2$ , mais présents pour certains composés étudiés, dont les spectres sont reportés sur la **Figure II-42**). La particularité de ces signaux est leur évolution avec la température de mesure du spectre. En effet, on observera un décalage de ces signaux vers les bas champs entre un spectre enregistré à température ambiante et un spectre enregistré à 77K.

Le signal axial caractérisé par  $g_{\perp} = 1,974$ , et  $g_{\parallel} = 1,945$ , également noté  $\gamma$ , est attribué aux espèces Cr(V) ayant différentes sphères de coordination (pyramide base carrée ou tétraèdre distordu) et probablement localisé à la surface de l'oxyde correspondant.

La **Figure II-42** présente les spectres RPE de l'ensemble des échantillons analysés : soient, les poudres dopées entre 0 et 5 mol. % de chrome, soumises à un traitement thermique à 800°C et 1000°C sous O<sub>2</sub>, un échantillon dopé à 2 mol. % de chrome obtenu après un recuit sous argon à 1000°C ayant aussi été analysé. Les mesures ont été effectuées à température ambiante (**a-b**) et à basse température 77K (**c-d**). Les différents signaux  $\alpha$ -  $\beta$ -,  $\delta$ -, and  $\gamma$ - sont annotés sur les figures.

Les pigments avec une structure rutile : autour des composés Cassiterite SnO2 dopés au chrome de couleur mauve.



**FIGURE II-41** – Spectre RPE du composé SnO<sub>2</sub>-1%Cr recuit à 800°C. La mesure a été faite à 77K. (°impuretés fer, g = 4,29 et g = 2,003).

Le signal  $\gamma$  correspondant aux espèces Cr<sup>5+</sup> est très certainement la signature d'une oxydation des ions Cr<sup>4+</sup> localisés en surface de nos oxydes. Ce signal disparait pour des taux de dopage supérieurs à 2 % en chrome quelle que soit la température de recuit ainsi que sur le spectre du composé dopé à 2 % molaire, recuit sous argon (Figure II-42b) confirmant l'attribution de ce signal (disparition de ce haut degré d'oxydation du chrome lors du recuit « réducteur » sous argon). Dans les composés dopés avec 5 % de chrome, ce signal est remplacé par une bande très large et symétrique. Lorsqu'on regarde cette bande à T = 77K, elle n'évolue pas vers les bas champs, il s'agit donc du signal β caractéristique d'interactions antiferromagnétiques. Concernant les échantillons dopés jusqu'à 2 % en chrome et recuits à 800°C, un signal à bas champ est observé. Il peut être associé au signal α, car lorsqu'on compare les Figures II-42a (Tamb) et **II-42c** (77K), ce signal présent à haute température disparait à basse température. Il est caractéristique de clusters Cr<sup>4+</sup>-Cr<sup>3+</sup> faisant intervenir des interactions ferromagnétiques. Ce signal identifié pour les faibles dopages (0,5 % à 2 %) et des recuits à 800°C n'est en revanche pas observé pour les taux de 0,5 et 1 % molaire de chrome et pour des calcinations à 1000°C, ce qui nous conduit à considérer uniquement la présence d'espèces isolées pour de tels taux de chrome, dans les échantillons recuits à plus haute température. De plus, lorsque l'on compare les signaux RPE, enregistrés à température ambiante, du composé dopé à 2 % molaire en chrome, recuit à 1000°C sous oxygène et sous argon, on observe la disparition de ce signal à bas champ après recuit « réducteur », synonyme de la disparition de ces interactions Cr<sup>4+</sup>-Cr<sup>3+</sup> ferromagnétiques et donc de la forte diminution du taux de Cr<sup>4+</sup>.



**FIGURE II-42** – Spectres RPE des composés  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  recuits sous oxygène à 800°C pendant 48 h (a et c) et à 1000°C pendant 4 h (b et d). Les mesures ont été effectuées à température ambiante (a et b) et à 77K (c et d). Les impuretés de fer sont annotées avec °.

Finalement, les signaux ( $\delta$ ) sont associés aux entités  $Cr^{3+}$  isolées. Nous avons déterminé la concentration d'ions  $Cr^{3+}$  pour l'ensemble des échantillons grâce à la double intégration de ce signal. Les différentes étapes sont référencées dans la partie « techniques de caractérisation » (IV.2.7.1) et les résultats sont résumés dans le **Tableau II-12**. De plus il faut considérer une sous-estimation du taux de  $Cr^{3+}$  car la fenêtre d'observation du signal RPE est trop faible et ne permet pas d'accéder à toutes les raies de résonnance associées au signal du  $Cr^{3+}$ .

**TABLEAU II-12** – Taux de  $Cr^{3+}$  isolés estimés à partir des spectres RPE enregistrés à température ambiante en fonction du taux de chrome et du traitement thermique.

Thermal treatment	%Cr	N <sub>spins</sub> x 10 <sup>19</sup>	%mol. (isolated Cr <sup>3+</sup> ) ± 0.02	[isolated Cr <sup>3+</sup> ]/ doping rate
	0.5%	1.21	0.10	20%
800 °C 48b O	1%	1.22	0.10	10%
$300^{\circ} \text{C} - 401^{\circ} - 0_2^{\circ}$	2%	5.66	0.47	24%
	5%	4.15	0.35	7%
	0.5%	2.42	0.20	40%
	1%	2.97	0.25	25%
$1000  {}^{6}\text{C} - 4\text{h} - \text{O}_{2}$	2%	2.14	0.18	9%
( 11)	2*%	11.2	0.94	47%
	5%	5.77	0.49	10%

La détermination de la concentration des ions  $Cr^{3+}$  isolés présents dans ces composés permet de constater que pour les faibles taux de dopage (0,5 % et 1 %), la concentration en  $Cr^{3+}$  isolée double pratiquement entre les recuits effectués à 800°C et 1000°C. Par conséquence, il y a donc moins d'interactions  $Cr^{4+}$ - $Cr^{3+}$  après un recuit à 1000°C. Ce point est positivement corrélé aux mesures précédentes, d'absorbance dans le spectre visible, où la bande correspondant au  $Cr^{4+}$ est beaucoup plus intense pour les recuits à 1000°C et pour ces faibles taux de Cr. Contrairement à ce qui est observé pour les bas taux de chrome, concernant les échantillons dopés à 2 % de chrome et recuits sous oxygène, un taux de  $Cr^{3+}$  isolés supérieur dans les échantillons recuits à 800°C (24 %) plutôt qu'à 1000°C (9 %) est calculé. Ce résultat est à rapprocher des mesures effectuées à 77K, démontrant la présence d'un plus grand nombre d'interactions ferromagnétiques  $Cr^{4+}$ - $Cr^{3+}$  à 1000°C (signal  $\alpha$ ) où la concentration en ions  $Cr^{3+}$  isolés dans les échantillons recuits à 1000°C est plus faible que pour ceux obtenus à 800°C, associé alors à une couleur plus rosée. Le caractère réducteur du recuit sous argon à 1000°C est à nouveau confirmé par la présence en forte concentration des ions  $Cr^{3+}$  isolés (près de 50 %) en comparaison des échantillons de même composition recuits sous oxygène. Enfin, les échantillons à 5 mol. % de chrome présentent des faibles taux de chromes isolés en comparaison avec les échantillons moins riches en chrome : cela démontre la formation de cluster de chrome de manière majoritaire lorsque ces taux sont atteints (probabilité de voisinage forte permettant les interactions Cr-Cr).

La situation est donc complexe et une interprétation assez complète peut être effectuée grâce aux analyses RPE. Il existe donc une double compétition : (i) entre la formation de  $Cr^{4+}$  et de  $Cr^{3+}$  isolés, qui varie selon le caractère plus ou moins réducteur du recuit (selon la température ou l'atmosphère) et (ii) entre la présence d'espèces isolées et la formation de clusters  $Cr^{4+}-Cr^{3+}$ et/ou  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$  (variant principalement en fonction du taux de chrome en substitution de l'étain).

### II.4.5. Conclusion partielle

La substitution partielle du chrome à l'étain dans la cassitérite a été effectuée afin de comprendre les mécanismes menant à la couleur de ces composés. En effet, nous avons vu qu'en fonction du taux de dopage et des conditions de traitement thermique les poudres arboraient une couleur variant du beige au rose. Nous avons dans un premier temps, montré l'existence d'une limite de solubilité du chrome dans la matrice par diffraction des rayons X, se situant entre 3 % et 10 % de chrome selon la température de recuit des échantillons : les températures de recuit les plus élevées conduisant à des tailles de cristallites plus importantes et des limites de solubilités plus basses. De plus, l'affinement des fonctions de profils de raies des diffractogrammes a permis de comparer l'évolution du rapport c/a et de la taille des cristallites en fonction du taux de dopage et des conditions de recuits. On a montré que d'une part le volume de la maille diminuait presque linéairement jusqu'à la limite de solubilité et qu'en revanche la distorsion cristalline (le rapport c/a) restait constante quel que soit le taux de dopage. Ces évolutions structurales sont le fruit d'une situation complexe impliquant des effets stériques et électroniques : d'un côté les ions Cr<sup>3+</sup> et Cr<sup>4+</sup> ont tous deux leur rayon ionique inférieur à celui de Sn<sup>4+</sup> et pour les ions Cr<sup>3+</sup> une configuration électronique produisant un environnement octaédrique « plus isotrope » que les cations Sn<sup>4+</sup>, voire les ions Cr<sup>4+</sup> (distorsion des octaèdres dû à un pseudo effet Jahn-Teller impliquant les orbitales t<sub>2</sub>). De l'autre côté, et d'un autre côté, la substitution aliovalente des ions  $Sn^{4+}$  par  $Cr^{3+}$  induit la formation de lacunes d'oxygène qui a tendance à faire croitre le paramètre de maille et probablement augmenter la distorsion cristalline. Par ailleurs, pour un même traitement thermique, nous avons constaté une diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation du taux de chrome. La caractérisation par TEM-EDS du composé dopé à 1 %, a permis de mettre en évidence l'homogénéité de la distribution cationique du chrome au sein des cristallites.

Par la suite, des analyses par réflexion diffuse ont permis de mieux cerner l'évolution de la valence du chrome (+III/+IV) en fonction des conditions de recuit. Deux bandes d'absorption de profil Gaussien sont observées lorsque les poudres ne sont pas recuites ; leur intensité croit avec l'augmentation du taux de chrome. Les spectres de réflexion diffuse des poudres recuites à 800°C et à 1000°C, montrent la présence d'une nouvelle bande d'absorption gaussienne, qui domine largement le spectre, avec une intensité qui croit également avec le taux de chrome notamment pour les recuits à 800°C (alors qu'après recuit à 1000°C, on observe une diminution de l'intensité de cette bande pour le composé dopé à 5 %). Des déconvolutions spectrales ont permis d'identifier clairement l'origine des transitions électronique de ces différentes gaussiennes. Il en ressort alors une attribution claire : les bandes observées pour les composés non recuits sont dues à des transitions d-d du Cr<sup>3+</sup> (3d<sup>3</sup>), la nouvelle bande d'absorption dominant les spectres des composés recuits est attribuable à la transition basse énergie des ions Cr<sup>4+</sup> (3d<sup>2</sup>). Par ailleurs, une bande minoritaire à basse énergie sur les composés recuits a été interprétée comme la signature de la création d'interactions Cr- Cr. La diminution de l'intensité de la bande d'absorption des ions Cr<sup>4+</sup> au sein du composé contenant 5%-Cr et recuit à 1000°C met clairement en évidence l'établissement d'interactions Cr- Cr dans ce composé et la formation de clusters Cr- Cr dont le taux devient important.

A partir des spectres de réflexion diffuse, les paramètres L\*a\*b\* ont pu être calculés. Nous avons montré que la couleur des poudres est intimement liée au degré d'oxydation majoritaire sous lequel se trouve le chrome dans la matrice. En effet, un pigment sera vert lorsque l'ion  $Cr^{3+}$  en site octaédrique est en forte quantité (composés non recuits) alors qu'il sera rose-violet lorsque l'ion  $Cr^{4+}$  est principalement présent. Cette coloration rose violacée est relativement franche et donc avec des potentialités applicatives comme pigment pour le composé dopé avec 5 % de chrome et recuit à 800°C et pour les composés dopés avec 0,5, 1 et 2 % de chrome avec un recuit à 1000°C.

La troisième partie de cette étude concerne la caractérisation par RPE de ces oxydes. Sachant que cette technique détecte uniquement les ions avec des électrons non appariés, seuls les ions  $Cr^{3+}$  et  $Cr^{5+}$  peuvent être identifiés. Nous avons vu lors des analyses précédentes que l'état du chrome au sein de nos composés est complexe, et que la RPE a été d'une grande utilité dans l'interprétation de cette distribution d'états de valence. Brièvement, il existe une double compétition autour des ions chrome dans ce réseau Cassitérite : (i) entre la formation de  $Cr^{4+}$  et/ou de Cr<sup>3+</sup> isolés dont le taux varie selon le caractère plus ou moins réducteur du recuit (selon la température ou l'atmosphère) et (ii) entre la présence d'espèces isolées et la formation de clusters  $Cr^{4+}-Cr^{3+}$  et/ou  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$  (variant principalement en fonction du taux de chrome en substitution de l'étain). Nous avons montré par RPE, pour les bas taux de chrome, la présence de Cr<sup>5+</sup> en surface de nos composés qui peut être une preuve indirecte de la présence majoritaire de Cr<sup>4+</sup> dans ces composés. Par ailleurs, toujours pour les bas taux de chrome, une proportion importante d'ions Cr<sup>3+</sup> isolés est détectée même si une diminution tendancielle du pourcentage de Cr<sup>3+</sup> isolé est observé par rapport à la concentration globale en chrome et qui varie nettement avec la température de recuit. En effet, le taux d'ions  $Cr^{3+}$  isolés est aussi plus important après recuit à 1000°C qu'à 800°C. Ainsi, pour un taux de dopage de 5 %, les signaux associés à des clusters Cr- Cr deviennent majoritaires par rapport aux ions isolés, conséquence logique d'une probabilité de voisinage entre deux ions chrome (donc en interaction) plus importante lorsque la concentration en chrome augmente. Plus finement, les recuits à 800°C, conduisent plutôt à la présence de clusters (présentant des interactions ferromagnétiques) Cr<sup>3+</sup>-Cr<sup>4+</sup> alors que les composés recuits à 1000°C sont dominés par des clusters (à interactions antiferromagnétiques)  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ . L'augmentation de la température de recuit joue bien son rôle de caractère réducteur.

Avec comme objectif de synthétiser des pigments magenta, nous avons montré que le dopage de la matrice SnO<sub>2</sub> avec des ions chrome ne permet pas d'avoir une coloration rose franche du fait de la co-présence, quel que soit la composition et le mode de préparation, d'ions  $Cr^{4+}$  et d'ions  $Cr^{3+}$ . Pour obtenir des roses plus francs, il faudrait pouvoir stabiliser la totalité des ions chrome au degré d'oxydation +IV, tout en évitant la formation de cluster Cr-Cr.. Pour cela, on pourrait essayer de co-doper la cassitérite avec des ions rendant les liaisons Cr-O plus covalentes en jouant sur le caractère antagoniste des liaisons en premier voisinage. Par ailleurs, les phase pyrochlore La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : Cr ou Y<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : Cr avec la présence des ions La<sup>3+</sup> ou Y<sup>3+</sup> de beaucoup plus polarisable occupant des sites de coordinence 8 distincts de Sn<sup>4+</sup> ou Cr<sup>4+</sup>, (liaisons Y-O at La-O plus ioniques, renforçant le caractère covalent des liaisons Sn(Cr)-O voisines) pourraient présenter des colorations plus proches des cibles que nous recherchons.

# II.5. Conclusion

Ce deuxième chapitre a permis de synthétiser de nouveaux pigments inorganiques en mettant en exergue une relecture approfondie de pigments déjà connus. Un cahier des charges bien précis devait été respecté afin de pouvoir modifier ces pigments dans un second temps pour pouvoir les utiliser dans des applications comme les encres électrophorétiques : plus haut indice possible, taille sub-micrométrique, densité la plus faible possible, etc.

Tout d'abord, des pigments inorganiques de structure spinelle ont été étudiés par le biais d'aluminate de cobalt et de nickel. Le composé CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pigment bleu (le chromophore étant l'ion Co<sup>2+</sup> localisé en site tétraédrique), a déjà été l'objet de nombreuses études reportées dans la littérature ; notamment, l'origine du noircissement de ce composé lorsqu'il était obtenu à basse température. D'après la littérature, ce noircissement, attribué à un mauvais contrôle de l'état d'oxydation du cobalt, limite visiblement les possibilités d'obtenir des pigments bleus de taille de cristallite nanométrique. Dans notre étude, l'origine de la coloration noire a bien été identifiée comme provenant de la présence d'ions Co<sup>3+</sup>. Des mesures par spectroscopie EELS ainsi que des études de diffraction des rayons X via l'analyse de l'évolution du paramètre d'inversion Co-Al au sein du réseau spinelle, par exemple, ont permis de le montrer. Par la suite, deux voies ont été envisagées pour obtenir des pigments bleus de taille nanométrique. Une voie bottom-up, où les pigments ont été synthétisés par co-précipitation en milieu basique. C'est la seule voie de synthèse qui permet de s'affranchir d'un post-traitement thermique sous air afin d'éliminer les composés organiques. Cette voie de synthèse a mené à l'obtention de pigments bleus à 900 °C de taille nanométrique et a donc été un succès. Enfin une voie topdown a été mise en oeuvre, où les pigments synthétisés par voie Pechini et recuits sous air à 1400 °C ont été broyés afin de diminuer la taille des particules. Les pigments NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont des pigments cyan (le chromophore étant l'ion Ni<sup>2+</sup> localisé de manière partagée entre les sites tétraédriques et les sites octaédriques du réseau cristallin). La difficulté est ici d'éviter la présence de la phase NiO, oxyde très stable se formant lors des traitements thermiques. La parade a été d'imposer une sur-stœchiométrie en aluminium dans les composés de type NiAl2O4 et cela a permis d'obtenir des composés monophasés. La répartition cationique dans la matrice, si importante pour le contrôle de la couleur des composés, a été étudiée à partir d'affinement des diffractogrammes de RX. Il a été montré qu'il est très difficile de quantifier les taux de répartition du nickel entre les sites tétraédriques et octaédriques de par le déficit de densité électronique dû à la stabilisation de lacunes cationiques (présentes dans les oxydes surstœchiométriques en aluminium) mais également à la différence de numéro atomique entre le nickel et l'aluminium. Pour cette série, il s'agit des pigments avec un ratio Ni/Al = 0,4sélectionnés pour la suite de l'étude qui conduise à une phase pure et qui possède des paramètres L\*a\*b\* proches des paramètres théoriques calculés pour un « vrai » cyan.

La deuxième partie de ce chapitre concernait l'étude des composés de matrice olivine et contenant des groupements phosphates covalents. L'effet de la liaison antagoniste sur ces composés a été étudié en substituant des ions de métaux de transition au cobalt dans les composés LiCoPO<sub>4</sub> afin de voir comment variaient les spectres de réflexion diffuse et la couleur des composés. Il a été montré que la substitution du nickel au cobalt permettait une large gamme de coloration du magenta vers les jaunes. L'étude de la solution solide complète LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> a été effectuée et une grande gamme de couleurs a pu être atteinte. Afin de comprendre la contribution de chaque ion dans les mécanismes de coloration, des analyses des spectres de réflexion diffuse basées sur les diagrammes de Tanabe-Sugano ont été effectuées afin d'attribuer l'ensemble des bandes d'absorption observées. De ces attributions, ont pu être extraits les valeurs du champ cristallin et du paramètre de Racah B s'exerçant sur les chromophores Co<sup>2+</sup> et/ou Ni<sup>2+</sup> dans ce type de matrice. Pour la suite de l'étude, seuls les deux compositions extrêmes : LiCoPO<sub>4</sub> et LiNiPO<sub>4</sub> ont été sélectionnées car ces deux composés possèdent en fin compte les couleurs les plus proches d'un magenta et d'un jaune « primaires », respectivement.

Pour finir, l'étude du dopage de la Cassiterite par du chrome afin d'obtenir des pigments rose a été effectuée afin de comprendre l'origine de la couleur dans ce type de structure et de comprendre sous quelle forme (ion isolé ou cluster ?) et état de valence, les ions  $Cr^{4+}/Cr^{3+}$  sont stabilisés dans la structure rutile.—La corrélation entre des caractérisations par DRX, par réflexion diffuse et par RPE a permis de montrer la coexistence d'ions  $Cr^{4+}$  et  $Cr^{3+}$  isolés et de clusters  $Cr^{4+}-Cr^{3+}$  et  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ . L'évolution complexe de ces différentes entités en fonction du taux de chrome et des conditions de traitement thermique a finalement été élucidée. Le pigment Cassitérite obtenu le « plus rose » est le composé  $Sn_{0,98}Cr_{0,02}O_2$  recuit à 1000°C pendant 4 h et qui contient la plus faible proportion de  $Cr^{3+}$  isolé estimé par RPE. En conséquence, il dispose d'un taux de  $Cr^{4+}$  isolé important mais également des clusters présentant des interactions ferromagnétiques  $Cr^{4+}-Cr^{3+}$  comme en témoigne le signal RPE.

Pour résumer, la **Figure II-44** présente les principales couleurs de pigments obtenues dans ce chapitre sur un diagramme de chromaticité a\* / b\*. On peut voir qu'une grande gamme de pigments colorés a pu être synthétisée tout au cours de cette thèse avec certains pigments

« phares » de coloration très proche des couleurs « cibles », à savoir le cyan, le magenta et le jaune.



FIGURE II-44 – Résumé des différentes couleurs des pigments synthétisés.

## REFERENCES

- [1] K. McLaren, "The development of the CIE 1976 (L\* a\* b\*) uniform colour space and colour-difference formula," *J. Soc. Dye. Colour.*, vol. 92, no. 9, pp. 338–341, 1976.
- [2] Monari G. and Mandefrini T., Ceram Eng Sci Proc, vol. 17, no. 1, pp. 102–110, 1996.
- [3] M. Gaudon, A. Apheceixborde, M. Ménétrier, A. Le Nestour, and A. Demourgues, "Synthesis Temperature Effect on the Structural Features and Optical Absorption of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Oxides," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 19, pp. 9085–9091, Oct. 2009.
- [4] S. Meseguer, M. A. Tena, C. Gargori, J. A. Badenes, M. Llusar, and G. Monrós, "Structure and colour of cobalt ceramic pigments from phosphates," *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 5, pp. 843–849, Jul. 2007.
- [5] C. Angeletti, F. Pepe and P. J. Porta, "Structure and catalytic activity of Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel solid solutions. Part 1. Cation distribution of cobalt (2+) ions," *J. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 12, pp. 1972–82, 1977.
- [6] M. Zayat and D. Levy, "Blue CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles Prepared by the Sol–Gel and Citrate–Gel Methods," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 2763–2769, 2000.
- [7] P. G. Casado and I. Rasines, "The series of spinels Co<sub>3-s</sub>Al<sub>s</sub>O<sub>4</sub> (0<s< 2): Study of Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 52, no. 2, pp. 187–190, 1984.
- [8] T. Yamaguchi, S. Shibuya, S. Suga, and S. Shin, "Inner-core excitation spectra of transition-metal compounds: II. pd absorption spectra," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 15, no. 12, p. 2641, 1982.
- [9] Z. L. Wang, J. S. Yin, and Y. D. Jiang, "EELS analysis of cation valence states and oxygen vacancies in magnetic oxides," *Micron*, vol. 31, no. 5, pp. 571–580, 2000.
- [10] Ľ. Smrčok, V. Langer, and J. Křesťan, "γ-Alumina: a single-crystal X-ray diffraction study," Acta Crystallogr. C, vol. 62, no. 9, pp. i83–i84, Aug. 2006.
- [11] R.-S. Zhou and R. L. Snyder, "Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\beta$  transition aluminas," *Acta Crystallogr. B*, vol. 47, no. 5, pp. 617–630, 1991.
- [12] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, "Structure of spinel," J. Am. Ceram. Soc., vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292, 1999.
- [13] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, G. S. Armatas, and P. J. Pomonis, "Surface properties, textural features and catalytic performance for NO + CO abatement of spinels MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mg, Co and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 16, pp. 6969–6979, Jun. 2007.
- [14] L. Cornu, "Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : Relation structures-propriétés," 2014 (https://www.theses.fr/2014BORD0082).
- [15] P. Feng, X. Bu, and G. D. Stucky, "Synthesis and characterizations of a polymorphic sodium cobalt phosphate with edge-sharing Co<sup>2+</sup> octahedral chains," J. Solid State Chem., vol. 131, no. 1, pp. 160–166, 1997.
- [16] A. G. Nord and T. Stefanidis, "Structure refinements of Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. A note on the reliability of powder diffraction studies," *Acta Chem. Scand. A*, vol. 37, pp. 715–721, 1983.
- [17] I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil, A. G. M. Jansen, M. Bichurin, H. Schmid and P. Wyder, "Optical absorption of Co<sup>2+</sup> in LiCOPO<sub>4</sub>," *Phys. B*, vol. 270, pp. 82–87, 1999.
- [18] S. Chandra and K. K. Sharma, "Cobalt (II) and nickel (II) complexes of some nitrogenoxygen and nitrogen-sulphur ligands," *Transit. Met. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–3, 1984.
- [19] G. Cruciani, M. Dondi, M. Ardit, T. S. Lyubenova, J. B. Carda, F. Matteucci and A. L. Costa, "Malayaite ceramic pigments: A combined optical spectroscopy and neutron/X-ray diffraction study," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 8, pp. 1778–1785, Aug. 2009.

- [20] G. Costa, M. J. Ribeiro, J. A. Labrincha, M. Dondi, F. Matteucci, and G. Cruciani, "Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge," *Dyes Pigments*, vol. 78, no. 2, pp. 157–164, Aug. 2008.
- [21] E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, V.Orera, F.Lázaro, and M. Ocaña, "Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 8, pp. 2371–2381, May 2003.
- [22] W. Baur and A. A. Khan, "ICSD-9163-SnO<sub>2</sub>," Acta Crystallographica Section B: Structural Science, vol. 27, pp. 2133–2139, 1971.
- [23] W. Baur and A. A. Khan, "ICSD-9161-TiO<sub>2</sub>," Acta Crystallogr. B, vol. 27, pp. 2133– 2139, 1971.
- [24] W. Baur, "ICSD 393 MnO<sub>2</sub>," Acta Crystallogr. B, vol. 32, pp. 2200–2204, 1976.
- [25] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the absorption spectra of complex ions II," J. Phys. Soc. Jpn., vol. 9, no. 5, pp. 766–779, 1954.
- [26] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the absorption spectra of complex ions III," J. Phys. Soc. Jpn., vol. 11, no. 8, pp. 864–877, 1956.
- [27] Y. Tanabe and H. Kamimura, "On the absorption spectra of complex ions IV," J. Phys. Soc. Jpn., vol. 13, no. 4, pp. 394–411, 1958.
- [28] P. M. Monk, T. Ali, and R. D. Partridge, "The effect of doping electrochromic molybdenum oxide with other metal oxides: correlation of optical and kinetic properties," *Solid State Ion.*, vol. 80, no. 1–2, pp. 75–85, 1995.
- [29] Y. Vygranenko, M. Vieira, C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, P. Brogueira, A. Amaral, N. P. Barradas and E. Alves, "Optical and photoconductive properties of indium sulfide fluoride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 671, pp. 49–52, Feb. 2019.
- [30] A. Belhouni, P. Gredin, M. Mortier, and M. Diaf, "Structural, thermal and optical investigations of PbF2:Eu<sup>3+</sup> particles prepared by co-precipitation method," *Opt. Mater.*, vol. 83, pp. 321–327, Sep. 2018.
- [31] K. Kohler, C. Schlapper, A. Von Zelewsky, J. Nickl, J. Engweiler, and A. Baiker, "Chromia supported titania: An EPR study of the chemical and structural changes occuring during catalyst genesis," J. Catal., vol. 143, pp. 201–214, 1993.

# **CHAPITRE 3**

# SYNTHESE DE PARTICULES HYBRIDES DISPERSEES EN MILIEU APOLAIRE ET FORMULATION D'ENCRES ELECTROPHORETIQUES COLOREES



# **III.1.** Introduction

La formulation d'encres électrophorétiques colorées est l'objectif final de ce chapitre. Nous avons vu dans le **chapitre 1** qu'il s'agissait d'un sujet de recherche très « à la mode », faisant état de nombreuses publications. Cependant, ces encres sont, pour la majorité des cas, formulées à partir de colorants et de pigments organiques. Le principal défaut de ces encres est le vieillissement avec une perte de contraste de près de 70 % avec le temps. Pour cela, le groupe de recherche du Pr Hadziioannou a commencé il y a quelques années, des études sur la formulation d'encres électrophorétiques à partir de pigments inorganiques commerciaux avec les thèses de Déborah Mirbel et Antoine Charbonnier [1], [2] où les résultats se sont montrés prometteurs. Dans le cadre de cette thèse, nous avons synthétisé des pigments inorganiques bleu/cyan, magenta/rose et jaune (**chapitre 2**) et la suite logique à ces travaux de recherche est la formulation d'encres à partir de ces pigments.

Pour cela, il est dans un premier temps, essentiel de connaitre la chimie de surface des pigments afin de faciliter par la suite les étapes de modification et de polymérisation.

La première partie sera donc consacrée à l'étude des différentes propriétés de surface des pigments ainsi que de certaines de leurs caractéristiques spécifiques, jaugées au regard du cahier des charges détaillé dans le chapitre 1. Les points isoélectriques de chaque pigment ont été mesurés pour rendre compte de la charge de surface des pigments et des mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées pour connaitre les groupements présents à la surface de ces pigments. La densité et l'indice de réfraction, caractéristiques importantes propres aux pigments, ont également été mesurées. Pour finir, des mesures de réflexion diffuse ont permis de rendre compte du contraste accessible lorsque l'on mélange nos pigments avec un pigment blanc.

La deuxième partie fait état des conditions expérimentales à appliquer pour les deux principales étapes nécessaires à la formulation d'encres électrophorétiques dans un milieu apolaire : la modification de la surface des pigments par silanisation ainsi que la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en dispersion organique.

La troisième partie est dédiée à la dispersion en milieu apolaire des pigments. Chaque pigment sera dans un premier temps, modifié en surface par silanisation dans le but de favoriser leur dispersion en milieu apolaire, puis, dans un second temps, encapsulé par polymérisation en dispersion du MMA (Méthacrylate de méthyle), afin de diminuer leur densité en formulant un matériau hybride. Quelle que soit l'étape de formulation, les techniques de caractérisation sur

lesquelles nous nous appuierons seront identiques. Le taux d'encapsulation de la matière organique sur le pigment est analysé par analyse thermogravimétrique, les tailles de pigments/hybrides sont mesurées par DLS (Dynamic light scattering) et la mobilité électrophorétique par zétamétrie dans l'Isopar G. La stabilité des dispersions est évaluée au Turbiscan (suivi de la stabilité colloïdale par diffusion de la lumière) et visuellement par photographie des dispersions au cours du temps. Les particules hybrides, sont pour finir analysées par microscopie électronique à transmission afin de rendre compte de l'arrangement entre la partie inorganique et la partie organique.

Finalement, un dispositif à deux couleurs a été réalisé et fera l'objet de la quatrième partie. Pour cela la formulation d'encre blanche a été effectuée en utilisant deux monomères différents, à savoir le MMA et le styrène afin de faire varier la charge de surface de ces particules blanches. Les dispersions de pigments blancs ont été mélangées avec les dispersions bleues afin de formuler une encre « bicolore ». Ensuite, un champ électrique a été appliqué afin de créer un contraste de couleur à la surface du dispositif en fonction de la tension aux bornes.

# III.2. Les pigments utilisés et leurs caractéristiques

Dans le but d'obtenir des encres électrophorétiques colorées à partir de particules hybrides, un travail préliminaire concernant les diverses propriétés des pigments est nécessaire. En effet, il est important de connaitre :

- La nature de leur surface, qui peut être analysée par spectroscopie infra-rouge ;
- La charge de surface, où la mesure du point isoélectrique est notamment effectuée ;
- La force de teinte, pour laquelle le pigment est confronté à des pigments blancs afin de rendre compte de sa capacité de coloration ;
- La taille des particules, qui doit être dans des gammes submicroniques de manière à maximiser la diffusion de la lumière ;
- La densité, il faut qu'elle soit proche de celle du milieu dispersant afin d'éviter des phénomènes de sédimentation ;
- L'indice de réfraction, afin d'avoir un bon contraste de couleur, l'intensité des phénomènes d'absorption étant positivement corrélée à l'indice de réfraction, seuls des pigments de haut indice peuvent donner lieu à des couleurs franches et saturées.

L'application visée pour ces particules hybrides demande l'utilisation de pigments de catégorie C selon l'association de manufacture des pigments colorés : c'est-à-dire des pigments en suspension dans un liquide [3]. Dans ce cas-là, la stabilité thermique à haute température des

pigments n'est pas requise. Tous nos pigments répondent aux critères essentiels de cette catégorie, notamment une grande stabilité chimique vis-à-vis de la phase organique. Les pigments développés dans cette thèse peuvent même être classés dans la catégorie B (en adéquation avec une utilisation dans les plastiques et les autres types de polymères qui demandent une stabilité thermique intermédiaire), en ce qui concerne par exemple les pigments à base de phosphate voire dans la catégorie A, où une haute stabilité thermique est demandée, critère auquel répondent les pigments de structure spinelle (cyan et bleus).

# III.2.1. Surface des pigments : spectroscopie par transformée de Fourier dans l'Infra-rouge

Pour commencer, les pigments ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en réflectance totale atténuée (ATR) (**voir annexe IV.2.2.2**). Les spectres sont présentés sur la **Figure III-1**. Cette technique permet notamment d'observer la présence de groupements OH à la surface des pigments. En effet, il peut être important que le pigment possède des groupements hydroxyles sur sa surface pour l'étape de silanisation. L'ensemble des spectres ne semble pas montrer la présence de tels groupements. En effet, les bandes caractéristiques de la liaison OH devraient être observées vers 3750 cm<sup>-1</sup> et 2850 cm<sup>-1</sup> (vibrations d'élongation) et vers 1640 cm<sup>-1</sup> (vibrations de déformation). Cependant, le fait que ces bandes ne soient pas visibles n'est pas un verrou majeur pour la formulation d'encres électrophorétiques, comme nous le montrerons ultérieurement.



**FIGURE III-1** – Spectres infrarouge des composés préparés dans le chapitre 2. Composés avec A) une structure spinelle et B) une structure olivine.

Pour les oxydes spinelles, la **Figure III-1-A** met en avant la présence de liaisons Al-O avec une bande centrée à 650 cm<sup>-1</sup> ( $v_1$ ) et de liaisons Co-O ou Ni-O avec deux bandes centrées à 550 cm<sup>-1</sup> et 450 cm<sup>-1</sup> ( $v_2$ ). Le mode de vibration  $v_1$  correspond aux vibrations d'élongation des cations

trivalents dans les octaèdres AlO<sub>6</sub> et les modes de vibration  $v_2$  aux vibrations d'élongation des cations dans les tétraèdres CoO<sub>4</sub> /NiO<sub>4</sub>. Concernant la **Figure III-1-B** portant sur les phosphates magenta-jaune, les signaux principaux correspondent aux vibrations d'élongation (975 cm<sup>-1</sup>/1180, 1100 et 1050 cm<sup>-1</sup>) ( $v_a/v_{as}$ ) et aux vibrations de déformation (971 cm<sup>-1</sup>/1085 et 1144 cm<sup>-1</sup>) ( $\delta_a/\delta_{as}$ ) symétriques et asymétriques des groupements PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

### III.2.2. Mesure du point isoélectrique par Zétamétrie

La mesure du potentiel zêta des pigments est cruciale afin de contrôler la stabilité de la suspension colloïdale (constituant l'encre électrophorétique). En effet, nous avons vu dans le Chapitre 1, qu'en fonction du point isoélectrique de la particule, celle-ci pouvait être acide ou basique. La création d'interactions acido-basiques permet de s'affranchir d'un quelconque stabilisant et de formuler directement des dispersions d'encres bicolores stables. Il est donc essentiel de formuler des hybrides à caractère acide ou basique. Pour cela il est important de connaître la charge de surface initiale des particules. Celle-ci est déterminée avec la mesure du point isoélectrique (ou point de charge nulle) du pigment. Le protocole est le suivant : disperser 30 mg de pigment dans 60 mL d'eau et ajuster le pH avec des solutions de NaOH et HCl ; le but est d'avoir des suspensions de pigments tamponnées à des pH entre 2 et 12 afin de mesurer la mobilité électrophorétique des pigments en fonction du pH du milieu de dispersion. Il est alors possible de tracer l'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour chaque ensemble de solutions. Le point isoélectrique est déterminé comme le pH où la mobilité électrophorétique des particules est nulle (ce qui correspond à une charge de surface nulle). La Figure III-2 représente les courbes d'évolution de la mobilité électrophorétique pour les pigments de structure spinelle : CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**FIGURE III-2** – Courbes de mobilité électrophorétique en fonction du pH pour les pigments de structure spinelle CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avant et après broyage et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en suspension aqueuse.

La **Figure III-2** permet de constater que la surface des pigments  $CoAl_2O_4$  et Ni $Al_2O_4$  présente un caractère plutôt acide (PiE < 7). Ces pigments auront donc tendance à présenter une charge négative dans un milieu neutre.

La mesure du point isoélectrique pour les pigments à base de phosphate (LiCoPO<sub>4</sub> et LiNiPO<sub>4</sub>) est impossible du fait que ces orthophosphates sont solubles en milieu aqueux. Par ailleurs, il est connu qu'en fonction du pH, le groupement phosphate se présentera sous différentes formes plus ou moins hydrogénées, ce qui fera varier la couleur de la solution (**Figure III-3**). Le pigment dispersé étant solubilisé dans l'eau, la mesure de la mobilité électrophorétique est très largement artéfactuelle. On se basera donc sur le fait que les pigments LiCoPO<sub>4</sub> et LiNiPO<sub>4</sub> sont connus pour être de nature basique [4] et donc chargés positivement en milieu organique.



**FIGURE III-3** – Couleur de solutions de différents pH dans lesquelles le pigment LiCoPO<sub>4</sub> a été dissout.

# III.2.3. Analyse de la morphologie : microscopie électronique à balayage et à transmission

Les pigments ont également été observés par microscopie électronique à transmission ou à balayage afin de rendre compte de la forme de leurs cristallites ou des agrégats présents ainsi que de la répartition en taille. Nous rappelons que les pigments doivent avoir une taille submicrométrique pour des applications telles que les encres électrophorétiques. Concernant les pigments bleus CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nous avons vu dans le chapitre 2, que des tailles de cristallites nanométriques pouvaient être obtenues pour les pigments bleus après un broyage planétaire de 10 minutes dans une jarre en agate. Les images MEB reportées sur la **Figure III-4** représentent le pigment avant (**4a**) et après broyage (**4a1**). Des agglomérats clairement polycristallins de quelques dizaines de microns sont observés avant broyage, alors qu'après l'étape de broyage les diamètres des particules ne sont plus que de l'ordre de 500 nm.



**FIGURE III-4** – Micrographies effectuées au MEB des pigments a) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, b) NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> c) LiCoPO<sub>4</sub> et d) LiNiPO<sub>4</sub>. Les images a1, c1 et d1 correspondent aux pigments broyés.

Les mêmes observations peuvent être faites au regard des images MEB reportées sur les **Figures III-4c et III-4d**, pour des pigments LiCoPO<sub>4</sub> et LiNiPO<sub>4</sub>. Ces pigments ont été synthétisés par voie solide à 900°C, il est donc cohérent d'obtenir des cristallites de taille micrométrique au vu de la température de recuit qui favorise le frittage des poudres. Un broyage planétaire dans des jarres en agate a été effectué sur ces pigments, avec cependant aucun effet sur la taille des particules de ces derniers, sans aucun doute de par leur haute dureté. Afin de diminuer la taille de ces particules, un broyage mécanique dans des jarres en acier, plus « agressif » a permis de diminuer la taille de ces particules comme observé sur les **Figures III- 4c1 et 4d1**. Un effet sur la couleur des pigments a été observé lorsque la taille des particules a été fortement diminuée par broyage. Plus précisément la saturation (a\*, b\*) des

pigments est diminuée et parallèlement, la luminosité (L\*) est augmentée. Cette observation peut s'expliquer par le fait que le coefficient de diffusion de la lumière de ces pigments est sans aucun doute plus important après broyage qu'avant broyage. Concernant le pigment NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il est surprenant d'observer sur la **Figure III-4b**, des particules de taille submicronique malgré un traitement thermique à 1200°C. Ceci est sûrement dû au caractère très réfractaire de ces composés (le point de fusion de spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est reporté comme étant approximativement de 2000°C [5]).

## III.2.4. Calculs de la densité et de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction et la densité, paramètres propres à chaque composition/structure des pigments, sont essentiels pour les applications visées. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le cahier des charges autour de la densité et de l'indice de réfraction répond à des critères en opposition. En effet, il est compliqué de synthétiser un pigment de faible densité avec un haut indice de réfraction. L'indice de réfraction évolue selon une loi de proportionnalité avec la densité du composé. L'objectif est donc de trouver un compromis entre les deux paramètres tout en sachant qu'il sera possible de diminuer la densité des pigments par encapsulation avec du polymère à la surface des pigments. La densité des pigments a été calculée à l'aide de **l'équation 16**.

$$\rho = \frac{Z.Mw}{Na.V}$$
 Equation 16

ρ est la masse volumique du composé, Z la multiplicité de la maille, Mw, la masse molaire du composé, Na, le nombre d'Avogadro et V le volume de la maille.

En utilisant l'équation de Glastone Dale (**Equation 17**), l'indice de réfraction des composés a été calculé.

$$n = 1 + \rho(LiCoPO_4)$$
.  $\sum \rho i. ki$  Equation 17

 $\rho$  est la densité de l'oxyde complexe et les termes  $\rho$ i and ki sont respectivement la densité et le coefficient de réfraction de chaque oxyde binaire constituant l'oxyde complexe. Le **Tableau III-1** résume les caractéristiques des pigments utilisés dans ce chapitre.

**TABLEAU III-1** – Densité et indice de réfraction des pigments.

Composition	Densité	Indice de réfraction
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,43	1,815
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,30	1,832
LiCoPO <sub>4</sub>	3,64	1,775
LiNiPO <sub>4</sub>	3,71	1,775

### **III.2.5.** Force de teinte : spectroscopie par réflexion diffuse

La force de teinte a été estimée à partir de mélange à 50 % massique entre les pigments colorés préparés au cours de ces travaux et des pigments blancs de référence avec différents indices de réfraction, à savoir :  $TiO_2$  (n = 2,61), CaCO<sub>3</sub> (n = 1,63) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n = 1,77). Les spectres de réflexion diffuse des différents mélanges ont été tracés afin de rendre compte de l'évolution du contraste optique entre le pigment blanc (référence) et les mélanges de poudre et sont présentés en **Figure III-5**. Chaque pigment blanc a un pourcentage de réflexion de 100 %. Peu importe la couleur du pigment coloré, on observe un pourcentage de réflexion médian pour les mélanges entre ceux des pigments blancs et des pigments colorés. De plus, plus l'indice de réfraction du pigment blanc de haut indice de réfraction dans le mélange augmentant la diffusion de la lumière incidente dans le domaine du visible. On notera la diminution brutale du pourcentage de réflexion pour des longueurs d'onde inférieures à 375 nm des mélanges contenant l'oxyde de titane, car ce dernier absorbe alors fortement les rayons UV ; il se comporte en effet comme un absorbeur UV dans ce domaine de longueurs d'onde.



**FIGURE III-5** – Spectres de réflexion diffuse des poudres initiales CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non broyées (A), et broyées (B), NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (C), LiCoPO<sub>4</sub> (D) et LiNiPO<sub>4</sub> (E). Les spectres issus du mélange de ces mêmes poudres avec différents pigments blancs : CaCO<sub>3</sub> ( $\alpha$ ), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\beta$ ) et TiO<sub>2</sub> ( $\gamma$ ) (50 % massique) sont représentées au-dessus des spectres des poudres seules.

A partir de ces spectres de réflexion diffuse, il est possible de calculer les paramètres colorimétriques des mélanges de poudre et des poudres initiales et de calculer le contraste optique dans chaque cas avec les **équations 18 et 19** entre le pigment blanc de référence et le mélange.

$$\Delta E_{blanc-x} = \sqrt{(L_{blanc}^* - L_x^*)^2 + (a_{blanc}^* - a_x^*)^2 + (b_{blanc}^* - b_x^*)^2}$$
 Equation 18

$$\Delta E = \frac{\Delta E_{(blanc-x)}}{\Delta E_{(blanc-pigment)}} \times 100$$
 Equation 19

Avec  $L^*_{blanc}$ ,  $a^*_{blanc}$ ,  $b^*_{blanc}$  les paramètres colorimétriques des pigments blancs de référence et  $L^*_x$ ,  $a^*_x$ ,  $b^*_x$ , les paramètres colorimétriques des mélanges 50/50 entre pigment blanc et pigment coloré.

L'équation 18 représente la norme du vecteur séparatif entre les coordonnés chromatiques des deux composés (le mélange et le pigment blanc) dont on veut calculer le contraste optique. Une fois le contraste optique des mélanges calculé, il est ensuite normalisé par rapport au contraste optique entre le pigment initial pur et le pigment blanc avec l'équation 19. Ces valeurs permettent de tracer l'évolution du contraste optique entre les mélanges et les différents pigments blancs. Cette évolution est illustrée sur la **Figure III-6** où les couleurs expérimentales sont présentées dans chaque cercle, où la lettre latine renvoie aux cinq pigments colorés (A, B, C, D, E) et la lettre grecque ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) aux trois pigments blancs. Ce schéma peut être décrit comme étant une échelle de force de teinte, où lorsque  $\Delta E$  est proche de 50 %, le pigment blanc et le pigment coloré ont une force de teinte comparable.



**FIGURE III-6** – Evolution du contraste optique des poudres initiales et des mélanges composés de 50 % massique de CaCO<sub>3</sub> ( $\alpha$ ),  $Al_2O_3$  ( $\beta$ ) et TiO<sub>2</sub> ( $\gamma$ ).

Le premier constat que l'on peut faire est que plus l'indice de réfraction du pigment blanc est élevé, plus le contraste optique entre les mélanges et le blanc sera faible. Ensuite, on voit clairement une force de teinte des pigments à base de groupements phosphates différente de celle des aluminates. En effet, la force de teinte est meilleure dans le cas des pigments de structure spinelle du fait que l'indice de réfraction des pigments de structure spinelle est plus élevé que celui des pigments de structure olivine (phosphates). Dans le cas des pigments phosphates, la force de teinte des pigments est comparable à celle du carbonate de calcium. Pour les composés CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les  $\Delta E$  des mélanges pigments/blancs sont mesurés entre 50 % et 90 % selon le pigment blanc utilisé ; ce qui signifie que le pigment CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a une force de teinte proche, voire supérieure à celle de TiO<sub>2</sub>, sachant que la granulométrie est nettement plus faible pour ce dernier (< 5 µm). Enfin nous pouvons également remarquer que la taille des pigments initiaux a également un rôle sur la force de teinte bien supérieure à ceux recuits à haute température. Sachant que pour ces aluminates, l'absorption est importante au voisinage de 500 nm, une taille de grains optimale autour de 250 nm ( $\lambda/2$ ), en première approximation, rend compte d'un pouvoir couvrant ou d'une intensité diffusée maximale.

En conclusion, nos pigments ont une force de teinte suffisamment intense pour être utilisés dans des applications telles que les encres électrophorétiques.

# III.3. Méthodologies expérimentales

# III.3.1. Modification de la surface des pigments inorganiques par voie sol-gel : Silanisation avec de l'OTS, DTS et HDTS

Afin de favoriser la dispersion préalable, ainsi que la stabilité des pigments inorganiques dans le milieu apolaire (Isopar G), la modification de la surface des pigments est nécessaire. Typiquement, 326 mg de pigment sont ajoutés à 10 mL de toluène sec dans un ballon bicol. Le mélange est soumis aux ultrasons afin de bien disperser les pigments dans le solvant, puis l'agent modifiant choisi est ajouté à l'aide d'une seringue à 5 ou 10 v/v% par rapport au toluène. Le tout est mis à chauffer pendant 20 h à 120°C, les pigments sont lavés plusieurs fois par centrifugation dans le toluène sec et séchés sous vide à 50°C pendant une nuit.

Les agents modifiants de surface utilisés de type n-Triméthoxysilane sont greffés à la surface de la particule par voie sol-gel. Lors de cette thèse, trois agents modifiants ont été utilisés avec des chaines alkyles de taille variable : l'Octyltriméthoxysilane (OTS), le Dodeécyltriméthoxysilane (DTS) et l'Hexadecyltriméthoxysilane (HDTS) (**Figure III-7**). L'hydrolyse des groupements méthoxy de ces agents silanisants permet la création de

groupements silanols. Cette étape est suivie par l'adsorption des groupes silanols à la surface des pigments par création de liaison hydrogène avec la surface des pigments, puis par une étape de condensation en chaines siloxanes. Ainsi, l'hydrophobicité des pigments sera augmentée, et permettra de favoriser la dispersion des pigments en milieu apolaire. Différents paramètres pourront alors être modifiés comme la longueur de la chaine alkyle et le volume de l'agent modifiant.

La réussite de l'étape de modification de surface des pigments par voie sol-gel est principalement liée à la présence de groupements hydroxyles à la surface des pigments qui permet la création de liaisons entre le pigment et le modifiant. Afin de favoriser ce greffage, des étapes préliminaires peuvent être effectuées afin d'augmenter le nombre de groupements hydroxyles en surface des pigments, comme l'hydrolyse des pigments ou la formation d'une coque de silice. Ces deux étapes sont détaillées en **annexe IV.1.5**.



**FIGURE III-7** – Silanisation des poudres par greffage sol-gel avec de l'OTS, du DTS ou de l'HDTS.

# III.3.2. Polymérisation en dispersion contrôlée par les nitroxydes appliquée à nos pigments

La polymérisation en milieu hétérogène est largement utilisée dans la synthèse de particules de polymère, notamment dans les applications de type peinture, cosmétique, agroalimentaire et encres électrophorétiques. En effet, elle permet d'obtenir des conversions élevées, de récupérer les polymères en fin de réaction sans étape supplémentaire, mais surtout de contrôler la taille des particules. Parmi celles-ci, la polymérisation en dispersion organique du méthacrylate de méthyle (MMA) est une des plus étudiées concernant la synthèse d'encres chargeables en milieu apolaire (**chapitre 1**). Cette technique de polymérisation radicalaire permet de diminuer la densité des pigments et de les rendre facilement dispersables et stables en milieu apolaire (**Voir annexe IV.1.6 pour la description plus détaillée**). De plus, lorsque l'on se concentre sur la taille de particule obtenue en fin de polymérisation en milieu radicalaire, la

polymérisation en dispersion permet de former des particules de taille contrôlée et optimisée selon le cahier des charges (250 nm - 2000 nm), à savoir entre 500 nm et 20 µm. Par exemple, la polymérisation en émulsion qui est la deuxième voie la plus utilisée dans ce domaine d'application, permet de synthétiser des particules entre 50 et 500 nm et se fait pour la plupart du temps en milieu aqueux. Comme décrit en annexe, une polymérisation en dispersion traditionnelle débute avec un amorceur, un stabilisant, des pigments et un monomère.

Le choix du monomère s'est porté sur le méthacrylate de méthyle (MMA) car il est soluble dans le milieu apolaire et le PMMA est suffisamment polaire pour précipiter. De plus, le PMMA est peu sensible à d'éventuelles traces d'eau, ce qui est un atout en comparaison avec d'autres monomères vinyliques. En effet, les thèses antérieures sur ce sujet [1], [2] ont permis de montrer que la formulation d'encres avec des polymères sensibles à l'eau amenait souvent à une évolution de la charge de surface des particules hybrides dans le temps. La présence d'eau peut alors même entrainer le passage d'une surface de particules chargée négativement à une surface chargée positivement au cours du vieillissement des encres. Le monomère est préalablement cryodistillé afin de retirer l'inhibiteur du monomère. Cette étape est décrite en **annexe IV.1.7**. Concernant le choix du stabilisant et de l'amorceur, notre décision s'est portée sur l'utilisation

d'un macro-amorceur capable d'endosser deux rôles majeurs, à savoir amorcer la polymérisation radicalaire et ensuite, stabiliser les latex par répulsion stérique entre les particules tout en contrôlant la taille des particules par greffage covalent. Lors de cette thèse, la taille du macro-amorceur a été fixée à 4500 g.mol<sup>-1</sup> (d'après les travaux de recherche antérieurs).

Certaines conditions expérimentales ont été définies grâce aux études effectuées précédemment par Déborah Mirbel dans sa thèse [2] sur l'influence des paramètres expérimentaux sur la polymérisation en dispersion organique (**Tableau III-2**). En effet, elle a montré que le ratio [monomère]/[macro-amorceur] avait une influence sur la taille finale des particules. En nous basant sur ces résultats, nous avons choisi d'utiliser un ratio de concentrations entre le monomère et le macro-amorceur de 200 à 500 afin de synthétiser des particules de diamètre compris entre 400 et 1000 nm.

**TABLEAU III-2** – Polymérisation du MMA en présence d'un macro-amorceur stabilisant stérique Ma(LA) de 4500 g.mol<sup>-1</sup> à 120°C pendant 19 h.

[Ma(LA)]	[MMA]	[ <b>monom</b> è <b>re</b> ]
$($ mmol. $L^{-1}$ $)$	(mol.L <sup>-1</sup> )	[macroamorceur]
2,2	0,94	427

La polymérisation en dispersion effectuée (**Figure III-8**) dans cette thèse implique différentes étapes :

- Dispersion de 10 g/L de macro-amorceur Ma(LA-SG1) (Poly (acrylate de lauryle [N-tert-butyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)] )) avec 10 g/L de pigments modifiés dans 10 mL d'Isopar G dans un ballon bicol.
- La solution est soumise au bain à ultrasons pendant 1 heure avec une sonde de pulsation de 2 secondes à une puissance de 55 %.
- La solution est ensuite dégazée sous bullage d'azote et 10 v/v% de monomère MMA sont ajoutés. Le bullage est maintenu pendant 45 minutes.
- Le mélange est mis à chauffer à 120 °C, toujours sous reflux d'azote, pendant 15 minutes.
- Le chauffage à reflux est alors poursuivi sous air pendant 19 heures supplémentaires, sous agitation à 400 rpm, car il a été montré que des pourcentages de conversion maximaux peuvent être atteints seulement après plusieurs heures [2].
- Une fois la réaction terminée, la dispersion est refroidie et purifiée avec 3 cycles de dispersion/redispersion dans l'Isopar G pour retirer les résidus de monomère.

La partie suivante concerne l'application de cette partie expérimentale sur l'ensemble des pigments décrits dans la première partie de ce chapitre. Généralement les conditions expérimentales restent inchangées. Si des paramètres sont modifiés, ceux-ci seront alors clairement explicités.



**FIGURE III-8** – Polymérisation en dispersion dans l'Isopar G des particules préalablement modifiées en surface.

# III.4. Synthèse de particules hybrides pour les encres électrophorétiques

Les particules hybrides seront décrites par une nomenclature fixée : « Composition du pigment – Pourcentage volumique de modifiant – Type de modifiant – Monomère ». Par exemple, un composé pigmentaire de type  $CoAl_2O_4$  modifié avec 10 v/v% d'OTS et polymérisé avec 10 v/v% de MMA sera nommé  $CoAl_2O_4$ -10%OTS-MMA.

Toute étape supplémentaire sera également notifiée dans le nom de l'échantillon, comme une éventuelle étape préliminaire d'hydrolyse qui sera notée « Hyd » ou encore l'encapsulation préalable à la polymérisation du pigment par une coque de silice, notée « @SiO<sub>2</sub> ». Afin de différencier les pigments broyés ou non, la lettre « b » précèdera la composition du pigment. Par exemple, les notations CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et b-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> renvoient aux aluminates de cobalt respectivement non broyés et broyés.

### **III.4.1.** Les dispersions bleues à partir du pigment CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### III.4.1.1. Pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non broyés

*Je remercie Benoit Miller, stagiaire de master 1, pour son aide apportée sur cette partie de mon travail de thèse.* 

#### III.4.1.1.1. Modification de la surface des pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Les pigments bleus CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisés par voie Pechini ont dans un premier temps été modifiés en surface selon le processus décrit précédemment. Pour cela, différents modifiants de type triméthoxysilane ont été utilisés : l'Octyltriméthoxysilane (OTS), le Dodecyltrimethoxysilane (DTS) et l'Hexadecytrimethoxysilane (HDTS). Des étapes préliminaires à la silanisation (hydrolyse et écorce de silice) ont également été effectuées afin de rendre compte de leur effet sur les caractéristiques des pigments modifiés. Les pigments modifiés se dispersent légèrement mieux en milieux aqueux, du fait de l'augmentation de la quantité de groupement hydroxyle en surface après une hydrolyse et du caractère hydrophile de l'écorce de SiO<sub>2</sub> [6]. Les images de microscopie électronique de la Figure III-9 montrent un pigment totalement encapsulé dans une écorce de silice. On observe que l'épaisseur (50 nm) de la coque est identique autour des différentes cristallites du pigment, même si, parfois, un lot de 2 ou 3 cristallites semble recouvert par une écorce unique. Le passage d'un pigment minéral CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à un nano-composite coeur@écorce est donc bien contrôlé. En première approximation, il serait logique que la création de liaisons hydrogène à la surface de ces matériaux coeur@écorce soit plus aisée qu'à la surface du pigment seul.



FIGURE III-9 – Images de microscopie TEM de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-5%OTS.

Les différentes modifications effectuées sur les pigments ainsi que les caractéristiques des dispersions de pigments modifiés sont résumées dans le **tableau III-3**. Les effets des différents paramètres testés seront successivement commentés.

Tout d'abord, le taux de composés organiques des pigments, qui a été caractérisé par analyse thermogravimétrique (ATG), est très faible pour l'ensemble des échantillons. Il faut noter que ce faible taux de matière organique mesuré par ATG ne signifie pas qu'aucune chaine silane n'ait été greffée par silanisation. Ce faible taux est dû au fait que la surface spécifique disponible pour le greffage de chaines silanes sur les particules est particulièrement faible vis-à-vis du volume total de la particule (les particules de pigment ayant pour diamètre au moins 1 µm). Le principal moyen de vérifier si les pigments ont bien été modifiés est d'étudier leur dispersion en phase organique. Si après modification, le pigment sédimente moins vite dans un milieu apolaire, cela signifie que la modification de surface a bien un effet au moins partiellement bénéfique. De plus, la mesure de la mobilité électrophorétique n'a pu être effectuée sur l'ensemble des pigments du fait de leur faible stabilité dans l'Isopar G menant alors à des valeurs incohérentes. Les quelques valeurs incohérentes n'ont pas été renseignées dans le **tableau III-3**.

TABLEAU III-3 – Co	onditions expériment	tales de silanisation	et caractéristiques	des pigments
CoAl <sub>2</sub> O4 modifiés et	n surface.			

Diamat	Declimination of one	Modifior	[pigment]	V <sub>modifier</sub>	Organic content	Density	Particle	Electrophoretic	Charge
LIGHIC			g.L <sup>-1</sup>	%//	(%wt)	(n.a.)	diameter (nm)	mobility (10 <sup>4</sup> µm²/Vs)	(e)
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS	1	OTS	32.62	ъ	1	4.26	1144	- 0.1254	+ 1134
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%0TS	ı	OTS	32.69	10	1	4.26	1073	- 0.1101	+ 940
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-5%OTS	Hydrolysis	OTS	32.60	S	1	4.26	1321	- 0.0247	+ 5786
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-10%OTS	Hydrolysis	OTS	32.63	10	1	4.26	1387	- 0.0150	+ 7061
CoAl <sub>2</sub> O4@SiO2-5%OTS	SiO <sub>2</sub> encapsulation	OTS	32.66	5	1	4.26	4259	- 0.0220	+ 215360
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -10%0TS	SiO <sub>2</sub> encapsulation	OTS	32.57	10	1	4.26	899	- 0.0181	+ 1695
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%DTS	·	DTS	32.91	5	1	4.26	1245	- 0.0590	+ 3853
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%DTS	ı	DTS	32.46	10	1	4.26	·	ı	,
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-5%-DTS	Hydrolysis	DTS	32.85	2	2	4.10	ı	ı	•
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-10%DTS	Hydrolysis	DTS	32.71	10	m	3.95	4817	- 0.0746	+ 279019
CoAl <sub>2</sub> O₄@SiO <sub>2</sub> -5%DTS	SiO <sub>2</sub> encapsulation	DTS	32.66	S	1	4.26	1035	- 0.0175	+ 2731
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -10%DTS	SiO <sub>2</sub> encapsulation	DTS	32.58	10	1	4.26	849	- 0.2880	-3526
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%HDTS	ı	HDTS	32.10	2	1	4.26	·	ı	
CoAl <sub>2</sub> 04-10%HDTS	I	HDTS	32.54	10	1	4.26	2019	- 0.1164	+ 18113
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-5%HDTS	Hydrolysis	HDTS	32.52	5	1	4.26	1555	- 0.1083	+ 6965
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-10%HDTS	Hydrolysis	HDTS	32.57	10	1	4.26	1430	- 0.0933	+ 5364

• Effets du type de modifiant avant polymérisation

L'effet du type de modifiant sur les pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avant polymérisation est le premier paramètre à étudier. A partir du tableau III-3, les différences induites par l'utilisation des trois différents modifiants sont ténues et la dispersion des valeurs de taille de particules comme de mobilité électrophorétique rend tout commentaire complexe. C'est surtout vis-à-vis de la réussite de l'étape suivante de polymérisation que le choix du modifiant se fera donc. Néanmoins, la **Figure III-10** montre des suspensions élaborées à partir des pigments modifiés avec 5 v/v% de chaque agent modifiant et dispersés dans un solvant apolaire, sans polymérisation (les photographies, comme par la suite dans ce chapitre, sont effectuées après agitation simultanée des différentes suspensions et prises dans la minute suivant cette agitation). On remarque que plus la chaine alkyle est grande, moins la dispersion est stable. Nous pouvons penser que le principal paramètre corrélé à la vitesse de sédimentation est la taille des hybrides qui est d'autant plus élevée que la chaine alkyle est grande. Pour finir une mobilité électrophorétique plus fortement négative est observée lorsque l'OTS est utilisé (valeurs sans hydrolyse ou encapsulation autour de  $-0,11/-0,12.10^4 \text{ }\mu\text{m}^2/\text{Vs}$ ) par rapport au DTS  $(-0.06.10^4 \,\mu\text{m}^2/\text{Vs})$ , dans les mêmes conditions). Une mobilité électrophorétique négative est mesurée quel que soit le type de modifiant utilisé, ce qui est cohérent avec le fait que le point isoélectrique du pigment soit de 5,5.



FIGURE III-10 – Pigments modifiés par des chaines silanes dispersés dans l'Isopar G.

• Effets des étapes préliminaires sur la silanisation des pigments

Des étapes d'hydrolyse et d'encapsulation des pigments avec SiO<sub>2</sub> ont été effectuées afin d'améliorer la modification en surface des pigments. Le **tableau III-3** montre que les étapes préliminaires d'hydrolyse et d'encapsulation dans une écorce de silice entrainent une augmentation de la taille des particules et une mobilité électrophorétique beaucoup moins fortement négative. Dans le cas de la silice, l'évolution de ces deux paramètres est sûrement due au fait que l'épaisseur et la densité de la coque de silice empêchent alors l'accès aux groupements hydroxyles du pigment soit, l'effet inverse de celui qui était recherché. La **Figure III-11**, montre une dispersion plus ou moins identique pour les différents types de

modification autour de l'utilisation d'un seul modifiant (l'OTS). A cette étape, le fait de modifier les pigments avec des volumes différents d'OTS, suivi ou non d'une étape d'hydrolyse ou d'encapsulation par du SiO<sub>2</sub>, ne semble pas être bénéfique à la dispersion des pigments.



FIGURE III-11 – Pigments silanisés avec de l'OTS dispersés dans l'Isopar G.

#### III.4.1.1.2. Synthèse de particules hybrides de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par polymérisation en dispersion organique du MMA

Une fois la surface des pigments modifiée, vient l'étape de la polymérisation avec 10 v/v% de MMA dans de l'Isopar G. Les différentes conditions de polymérisation sont reportées dans le **Tableau III-4** tout comme les caractéristiques des encres de particules hydrides mesurées. Le rapport entre les concentrations de monomère et de macro-amorceur a été gardé constant autour de 400 pour les différentes polymérisations et la concentration de pigments modifiés conservée autour de 15 g.L<sup>-1</sup>.

### • Effets du type de modifiant sur les caractéristiques des dispersions formulées

Les mesures d'ATG ont permis de déterminer le taux d'encapsulation du polymère en fonction du taux de pigment. On remarque que les valeurs reportées dans le **Tableau III-4** sont d'autant plus hautes que la taille de la chaine alkyle est faible. En effet, toutes conditions égales par ailleurs, un pourcentage d'encapsulation de 71 – 78 % est obtenu avec de l'OTS alors qu'un taux de 61 - 68 % est mesuré dans le cas d'une modification avec du DTS. Le modifiant alkyl a donc un impact important sur le taux d'encapsulation par du PMMA, plus les chaines de modifiant sont longues et plus le taux d'encapsulation est faible. On peut expliquer cet effet en considérant que le PMMA est plutôt polaire et que plus la chaine alkyle est grande, plus son caractère hydrophobe augmente. Il y aura donc plus d'affinité entre l'OTS et le MMA qu'entre le DTS et le MMA. Les valeurs obtenues pour les hybrides modifiés avec de l'HDTS (10%HDTS-MMA) sont légèrement faussées par le fait que la polymérisation a lieu préférentiellement dans la phase dispersante riche en monomère, favorisant alors l'apparition d'une nouvelle population de particules et devenant alors un lieu privilégié à la polymérisation « homogène ». Sur les micrographies reportées sur la **Figure III-12**, on observe d'une part que les pigments sont totalement enrobés dans une coque de polymère, mais que d'autre part, des

### Chapitre 3 – Synthèse de particules hybrides dispersées en milieu apolaire et formulation d'encres électrophorétiques colorées

particules de polymère isolées sont présentes lorsque l'HDTS est utilisé. Il est également possible d'appuyer cette hypothèse par une simple observation visuelle : les dispersions HDTS-MMA sont, par rapport aux autres, plus diffusives avec une coloration plus blanche, signe de la diffusion de la lumière par des particules de polymères isolées (les polymères seuls dispersés dans notre solvant donnent lieu à une suspension blanchâtre). Ensuite, des mesures de DLS ont permis d'estimer approximativement la taille des particules. D'un point de vue global, on remarque que les tailles des particules sont plus faibles après polymérisation qu'après modification. Ce n'est donc pas cohérent car le phénomène inverse aurait dû être observé. On peut expliquer cela par le fait que sans connaitre l'indice de réfraction moyen des particules hydrides pigments/polymères, ces tailles ont été calculées en conservant pour ce calcul l'indice de réfraction des pigments. Or, les écorces de polymères, d'indice de réfraction intermédiaire entre le solvant et le pigment, vont contribuer à réduire l'intensité diffusée, ce qui aura pour résultat de sous-estimer les tailles des particules hydrides. Ceci étant dit, c'est un moyen indirect de valider l'encapsulation des particules inorganiques par une écorce organique. Aussi, ces résultats pourront être tout de même utilisés dans le cadre d'une étude comparative de l'effet du modifiant sur la polymérisation. Si on compare la taille des particules calculées en fonction du type de modifiant, on observe des particules plus grosses lorsque le DTS est utilisé et des particules plus petites avec l'OTS. On aurait tendance à dire que plus la chaine alkyle du modifiant est longue et plus les particules hydrides s'agrègent malgré le fait qu'il y ait moins de polymère en surface. Ou alors, ce résultat est la marque d'un recouvrement uniquement partiel de la surface des pigments (les surfaces nues étant alors plus diffusives).

Dans un troisième temps la mobilité électrophorétique dans l'Isopar G des particules hybrides a été mesurée par zétamétrie avec une Dipcell (**Annexe IV-2.2.4**). La mobilité est principalement négative, comme précédemment, ce qui signifie que la surface du pigment conserve un fort effet sur la mobilité électrophorétique de l'hybride. Une légère différence est observée entre les hybrides modifiés avec du DTS et de l'OTS où une mobilité plus élevée est obtenue avec du DTS. Finalement, la stabilité des dispersions bleues est estimée avec un Turbiscan (**Annexe IV-2.2.5**), où les valeurs de l'indice de stabilité du Turbiscan (TSI) au bout d'1 heure et au bout de 12 heures sont résumées dans le **Tableau III-4** et les spectres des différentes évolutions tracés sur la **Figure III-13,15 et 17**. Cet indice est calculé en comparant le pourcentage de transmission d'un faisceau à une certaine hauteur de la dispersion à un instant t et t-1. Plus cet indice est faible plus la dispersion est stable. De plus, les photographies des différentes suspensions des **Figures III-16 et 18** représentent cette stabilité de manière visuelle.

		March	[niamont]		[MMA]	monor	Polvmer	Hvhrid	Particle	Flectrophoretic	Charge	TSI	
Monomer wacro- Ipigment) initiator g.L <sup>1</sup>	initiator g.L <sup>-1</sup>	լխւչուenւյ g.L <sup>.1</sup>		(mmol.L <sup>-1</sup> ) (mmol.L	(mol.L <sup>-1</sup> ) [ <u>n</u>	nacroinitiator]	content (%wt)	density (u.a.)	diameter (nm)	mobility (10 <sup>4</sup> µm²/Vs)	(e)	1h	12h
MMA Ma(LA) 4500 10.34	Ma(LA) 4500 10.34	10.34		2.35	0.94	400	78	1.14	441	- 0.0233	-194	2	4
MMA Ma(LA) 4500 12.18	Ma(LA) 4500 12.18	12.18		2.45	0.94	383	71	1.22	478	- 0.0205	-169	2	4
MMA Ma(LA) 4500 11.12	Ma(LA) 4500 11.12	11.12		2.51	0.94	374	86	1.06	752	- 0.0123	-92	2	m
MMA Ma(LA) 4500 9.52	Ma(LA) 4500 9.52	9.52		2.64	0.94	356	42	1.73	764	+ 0.0202	+ 682	5	∞
MMA Ma(LA) 4500 20.00	Ma(LA) 4500 20.00	20.00		2.20	0.94	413	82	1.10	690	- 0.0227	-244	m	∞
MMA Ma(LA) 4500 20.11	Ma(LA) 4500 20.11	20.11		2.68	0.94	340	58	1.41	770	+ 0.0354	+ 827	m	∞
MMA Ma(LA) 4500 20.09	Ma(LA) 4500 20.09	20.09		2.38	0.94	382	68	1.26	803	- 0.0554	-742	4	7
MMA Ma(LA) 4500 19.19 2.	Ma(LA) 4500 19.19 2.	19.19 2.	5.	86	0.94	318	61	1.36	732	- 0.4166	-6353	2	6
MMA Ma(LA) 4500 14.58 2.	Ma(LA) 4500 14.58 2.	14.58 2.	2.	44	0.94	373	5	3.74	1127	- 0.0460	+ 2319	27	52
MMA Ma(LA) 4500 13.37 2	Ma(LA) 4500 13.37 2	13.37 2	2	.31	0.94	394	2	4.12	605	+ 0.2428	+ 3684	14	18
MMA Ma(LA) 4500 20.07 2	Ma(LA) 4500 20.07 2	20.07 2	2	.29	0.94	397	63	1.33	977	- 0.0884	-1419	44	50
MMA Ma(LA) 4500 20.00 2	Ma(LA) 4500 20.00 2	20.00 2	2	.36	0.94	385	5	3.74	633	- 0.0375	+ 176	m	13
MMA Ma(LA) 4500 13.92 2	Ma(LA) 4500 13.92 2	13.92 2	2	.46	0.94	370	5	3.74	334	+ 0.0862	+ 707	19	34
MMA Ma(LA) 4500 10.75 2	Ma(LA) 4500 10.75 2	10.75 2	2	.11	0.94	431	92	1.00	714	- 0.0881	-1277	2	15
MMA Ma(LA) 4500 20.01	Ma(LA) 4500 20.01	20.01		2.45	0.94	371	81	1.11	462	- 0.0034	'n	26	30
MMA Ma(LA) 4500 19.53	Ma(LA) 4500 19.53	19.53		2.36	0.94	385	22	2.44	379	- 0.1709	-1316	19	39

**TABLEAU III-4** – Conditions expérimentales et caractéristiques des particules hybrides CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenues après silanisation et polymérisation en dispersion du MMA.

Chapitre 3 – Synthèse de particules hybrides dispersées en milieu apolaire et formulation d'encres électrophorétiques colorées

La stabilité étant principalement liée à la densité des hybrides, il parait normal que les particules hybrides obtenues à partir de pigments modifiés avec de l'HDTS et du DTS soient moins stables que celles modifiées avec de l'OTS. En effet, on observe que le TSI augmente avec la taille de la chaine alkyle. Au bout d'une heure de repos, le type de particules hybrides avec la plus haute mobilité électrophorétique est le 10% DTS-MMA, qui est aussi le plus stable. En revanche, au bout de 13 h, les particules hybrides obtenues avec de l'OTS comme modifiant s'avèrent cette fois les plus stables. On observe que le volume de modifiant n'est pas vraiment corrélable à la stabilité des dispersions.



**FIGURE III-12** – Images de microscopie TEM des particules hybrides  $CoAl_2O_4$ -x% n-triméthoxysilane – MMA dispersées dans de l'Isopar G.

A ce moment de l'étude les hybrides modifiés avec du DTS et de l'OTS semblent être les meilleurs candidats à l'obtention d'une encre chargée, stable et colorée.



**FIGURE III-13** – Graphiques représentant l'indice de stabilité (TSI) des dispersions modifiées avec 5 v/v% et 10 v/v% d'OTS, DTS et HDTS, en fonction du temps, pendant 13 h (gauche) et 1 h (droite).

• <u>Effets des étapes préliminaires sur les caractéristiques des dispersions colorées</u>

Nous étudierons ici les effets d'une hydrolyse ou d'une encapsulation par de la silice avant fonctionnalisation par le modifiant. Comme dans la partie précédente, on remarque que la taille

des chaines a une influence sur les différentes caractéristiques mesurées malgré l'étape préliminaire. Concernant le taux d'encapsulation des chaines polymères, celui-ci reste élevé lorsque l'OTS est utilisé et diminue avec le DTS. On observe que plus le volume de modifiant est élevé, plus le pourcentage d'encapsulation est faible. Les surfaces des pigments sont très hydrophiles avant modification et de par le caractère hydrophile du MMA, le fait de trop modifier la surface diminue la probabilité de créer une liaison polymère - surface modifiée. Les surfaces les plus hydrophiles étant celles avec une coque de silice, il est normal de retrouver de hauts taux d'encapsulation pour de telles particules hybrides. De plus, les modifications antérieures ont tendance à augmenter le diamètre des particules ce qui n'est pas favorable à la stabilité des dispersions.

La Figure III-14 représente les images TEM de quelques particules hybrides.









5% DTS (Hyd) - MMA





FIGURE III-14 – Images de microscopie TEM des particules hybrides CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-10%DTS-MMA, CoAl2O4@SiO2-5%OTS-MMA, CoAl2O4-Hyd-5%DTS-MMA et CoAl2O4-Hyd-10%HDTS-MMA dispersées dans de l'Isopar G.

Deux images complètement différentes sont observées entre les pigments avec une coque de silice modifiés avec 5 v/v% d'OTS et 10 v/v% de DTS. En effet, lorsque l'OTS est utilisé, une agrégation macroscopique des particules dans la phase polymère est créée donnant lieu à un grand volume de polymère sans particules inorganiques. Cet effet est visible sur les
photographies de dispersion de la **Figure III-16**, où une dispersion biphasée bleue/blanche est obtenue au bout de quelques heures. Par ailleurs, il semblerait que la polymérisation sur les particules modifiées par du DTS n'ait pas bien fonctionné non plus. Une fine couche de polymère est observable à la surface des pigments permettant de disperser les hybrides quelques minutes mais entrainant une sédimentation assez rapide d'après les photographies reportées sur la **Figure III-16**.

Les pigments hydrolysés avant silanisation, ne présentent pas vraiment de polymères sur les images TEM de la **Figure III-14**. Il semblerait que cette étape d'hydrolyse ne permette pas de faciliter la dispersion des particules en milieu apolaire pour les modifiants DTS et HDTS (**Figures III-16 et III-18**), l'effet semblant même délétère. Cependant, la **Figure III-16** montre qu'une dispersion stable de l'hybride 5%OTS-Hyd-MMA, même après 24 h, soit obtenue.

Les résultats obtenus par observation macroscopique des suspensions et par microscopie électroniques sont confirmés par les mesures de TSI, reportés sur les **Figures III-15 et 17** La **Figure III-15**, montre que les pigments modifiés avec du DTS sans avoir été soumis à une étape préliminaire sont beaucoup plus stables que les pigments avec hydrolyse ou coque de silice.



**FIGURE III-15** – Graphiques représentant l'indice de stabilité (TSI) des dispersions modifiées avec du DTS en fonction du temps, pendant 13 h (gauche) et 1 h (droite).

Concernant l'utilisation de l'OTS comme modifiant, il semblerait que l'étape préliminaire d'hydrolyse améliore légèrement la stabilité des dispersions lorsque 10 v/v% de modifiant est utilisé (**Figure III-17**). Cependant, une mobilité électrophorétique positive est observée dans ce cas-là ce qui est surprenant par rapport aux autres mobilités mesurées. Les pigments modifiés sans étape de pré-modification sont les plus stables après les particules hybrides 5%OTS(Hyd)- MMA. La globalité des TSI de ces pigments reste cependant basse en comparaison avec les autres graphiques de stabilité. Il faut tout de même faire attention au fait

que dans la plupart des dispersions des particules de polymère seules sont présentes et entrainent une coloration blanchâtre. En regardant la **Figure III-16** on voit bien que les dispersions perdent en coloration au bout de quelques heures, voire après quelques minutes sans pour autant avoir un indice de stabilité très élevé. Ceci est dû au fait que la mesure de TSI est caractérisée par l'évolution de la transmission d'un faisceau à travers l'échantillon au cours du temps. Lorsque les particules colorées sédimentent, cet indice est censé augmenter, cependant la dispersion reste trouble en raison de la présence de ces particules de polymère et faussent donc la mesure de TSI. Il faut donc mettre en relation les **Figures III-13, 15 et 17** avec les **Figures III-16 et 18** afin de rendre compte des dispersions les plus stables. Dans le cas des pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non broyés, il est clair que des étapes préliminaires d'hydrolyse et d'encapsulation par du SiO<sub>2</sub> n'apportent aucune valeur ajoutée aux dispersions bleues.

Nous retiendrons comme résultat principal, que c'est l'étape de polymérisation qui améliore grandement la stabilité de nos suspensions. La modification préalable des pigments par des chaines alkyles courtes avec un faible volume, avant polymérisation, est conseillée pour atteindre des suspensions les plus stables possibles. Ces chaines courtes, favorisant une polymérisation efficace.



**FIGURE III-16** – Evolution de la stabilité des particules hybrides dispersées dans de l'Isopar G pendant 24 h. Particules hybrides modifiées par de l'OTS (gauche) et par du DTS (droite).

Chapitre 3 – Synthèse de particules hybrides dispersées en milieu apolaire et formulation d'encres électrophorétiques colorées



**FIGURE III-17** – Graphiques représentant l'indice de stabilité (TSI) des dispersions modifiées avec de l'OTS en fonction du temps, pendant 13 h (gauche) et 1 h (droite).



**FIGURE III-18** – Evolution de la stabilité des particules hybrides modifiées par de l'HDTS dispersées dans de l'Isopar G pendant 24 h.

#### III.4.1.2. Pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> broyés

Les pigments utilisés dans cette partie sont ceux reportés dans la première partie du chapitre 2, à savoir les pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisés par voie Pechini, recuits à 1400°C et broyés pendant 10 minutes avec un broyage planétaire dans des jarres en agate. Nous rappelons que les pigments initiaux étaient de taille micronique, alors que des pigments de taille nanométrique sont obtenus après broyage.

#### III.4.1.2.1. Modification de la surface des pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> broyés

En se basant sur les résultats obtenus précédemment, les pigments  $CoAl_2O_4$  ont été modifiés directement sans réaliser d'étapes préliminaires d'hydrolyse ou d'encapsulation par une écorce de silice. Les trois modifiants ont tout de même été testés même, si pour l'HDTS, il vient d'être démontré qu'il ne permettait pas d'obtenir des dispersions stables à partir des pigments non broyés. Les différentes conditions de modification sont détaillées dans le **Tableau III-5**. *TABLEAU* **III-5** – *Conditions expérimentales de la silanisation des pigments CoAl\_2O\_4*.

Pigment	Modifier	[pigment] g.L <sup>-1</sup>	V <sub>modiifier</sub> v/v%
b-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS	OTS	32.20	5
b-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%OTS	OTS	32.18	10
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -100%OTS	OTS	32.70	100
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%DTS	DTS	32.32	5
b-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%DTS	DTS	32.67	10
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -100%DTS	DTS	33.40	100
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%HDTS	HDTS	33.30	5
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%HDTS	HDTS	33.70	10

Les caractéristiques des pigments modifiés sont résumées dans le **Tableau III-6**. Comme précédemment, la quantité de matière organique mesurée n'est pas significative vis-à-vis de la taille globale des particules inorganiques.

Pigment	Organic content (%wt)	Density (u.a.)	Particle diameter (nm)	Electrophoretic mobility (10 <sup>4</sup> µm²/Vs)	Charge (e)
b-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS	1	4.26	281	- 0.1755	-996
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%OTS	1	4.26	111	- 0.0548	-127
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -100%OTS	1	4.26	176	- 0.0974	-353
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%DTS	1	4.26	223	- 0.3207	-1504
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%-DTS	1	4.26	311	- 0.0787	-441
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -100%DTS	1	4.26	114	- 0.0134	-29
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%HDTS	1	4.26	131	- 0.1346	-372
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%HDTS	1	4.26	113	- 0.1183	-283

En comparaison avec la partie précédente concernant les particules hybrides à base de pigment  $CoAl_2O_4$  non broyés, les tailles de particules des pigments  $CoAl_2O_4$  broyés sont environ 5 fois plus faibles que celles obtenues avec les pigments non broyés. Il est donc plus facile de disperser les pigments modifiés broyés initialement. En effet, des tailles de particules entre 100 et 300 nm (rappel ; optimum de l'intensité diffusée théorique correspondant à  $\lambda/2=250$  nm pour une absorption vers 500 nm) ont été mesurées. On remarque comme précédemment que la quantité

de modifiant n'a pas d'influence sur le diamètre des particules. L'ensemble des mobilités électrophorétiques sont négatives, ce qui est toujours en bonne corrélation avec le fait que le point isoélectrique des pigments broyés est de 5,1. De plus, il faut noter que l'utilisation d'un faible volume de modifiant permet d'obtenir des mobilités électrophorétiques plus élevées. Finalement à la fin de cette étape, il n'est pas vraiment possible de mettre en lumière un quelconque caractère positif ou négatif des modifications effectuées.

## III.4.1.2.2. Synthèse de particules hybrides de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> broyées obtenues après silanisation et polymérisation en dispersion du MMA

Les pigments modifiés sont ensuite polymérisés par NMRP avec du MMA et un macro-amorceur. Les différentes conditions de polymérisation sont détaillées dans le **Tableau III-7** et les différentes caractéristiques mesurées sont répertoriées dans le **Tableau III-8**.

**TABLEAU III-7** – Conditions expérimentales de la polymérisation en dispersion dans l'Isopar G des pigments b-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modifiés par des chaines silanes.

Pigment	Monomer	Macro- initiator	[pigment] g.L <sup>-1</sup>	[Ma(LA)] (mmol.L <sup>-1</sup> )	[MMA] (mol.L <sup>-1</sup> )	[monomer] [macroinitiator]
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -0.5-OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	15.31	2.67	0.94	341
b-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -0.5-OTS-MMA-Ma21	MMA	Ma(LA) 21000	16.10	0.51	0.94	1 843
b-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -0.5-OTS-0.5-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	14.00	2.34	0.47	200
b-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -1-OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.19	2.34	0.94	389
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10-OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.16	2.64	0.94	345
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -0.5-DTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	12.94	2.68	0.94	340
b-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -1-DTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.63	2.70	0.94	337
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10-DTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.14	2.34	0.94	389
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -0.5-HDTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.85	2.53	0.94	371
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -1-HDTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	11.20	2.51	0.94	374

• Influence de la taille de la chaine alkyle sur les caractéristiques des particules hybrides.

Premièrement, les modifications avec soit un plus grand volume d'OTS (10 v/v% ou 100 v/v%), soit un faible volume de DTS (5 v/v%), permettent d'obtenir des hybrides avec un taux d'encapsulation élevé et donc des hybrides de densité faible se rapprochant de celle du milieu dispersant. L'augmentation de la taille des particules par rapport aux tailles mesurées après la silanisation montre que l'ensemble des particules a bien été polymérisé et est le premier argument pour montrer que la taille des pigments de départ a une importance dans le processus de formulation de dispersions colorées stables.

La première différence notable par rapport aux pigments non broyés est le fait que la mobilité électrophorétique des particules hybrides après polymérisation est dorénavant positive. Deux phénomènes doivent être considérés quand on détermine la mobilité électrophorétique d'un hybride : la charge de surface du pigment et la charge apportée par le polymère en l'occurrence : le PMMA. D'après la littérature le MMA entrainerait l'apparition de charges positives [7]. Précédemment nous avons vu que la charge du pigment prenait le dessus par rapport à la charge du monomère car la surface des pigments était encore partiellement accessible. Or d'après la **Figure III-19**, correspondant aux hybrides modifiés avec de l'OTS, du DTS et de l'HDTS, on remarque que les particules sont à chaque fois totalement encapsulées de polymère. En plus, on peut voir que le polymère se situe principalement autour des pigments et que très peu de particules de polymères seules sont observées. Cela conduit à l'obtention de dispersions de couleurs bleues avec un bleu très proche du pigment de départ. Par ailleurs, on ne remarque pas de corrélation entre la mobilité électrophorétique et les différents paramètres tels que la densité et le diamètre des particules hybrides.

Pigment	Polymer	Hybrid	Particle	Electrophoretic	Charge	TSI	
	content (%wt)	density (u.a.)	diameter (nm)	mobility (10 <sup>4</sup> μm²/Vs)	(e)	1h	12h
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS-MMA	37	1.87	595	+ 0.0700	+ 1083	7	18
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%OTS-MMA	82	1.09	853	+ 0.2463	+ 4679	15	45
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -100%OTS-MMA	75	1.17	509	+ 0.0600	+ 700	2	12
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%DTS-MMA	76	1.16	787	+ 0.1627	+ 2909	5	21
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%DTS-MMA	71	1.22	724	+ 0.0227	+ 496	2	5
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -100%DTS-MMA	66	1.28	938	+ 0.0400	+ 1157	2	5
<i>b</i> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%HDTS-MMA	17	2.72	420	+ 0.0887	+ 917	3	15
b-CoAl₂O₄-10%HDTS-MMA	71	1.22	943	+ 0.0240	+ 803	22	52

**TABLEAU III-8** – Caractéristiques des particules hybrides b-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modifiées et polymérisées avec du MMA.

Finalement, en comparant l'évolution des TSI tracés sur la **Figure III-20**, on remarque une meilleure stabilité des dispersions en comparaison avec les pigments non broyés. De plus, les dispersions les plus stables sont obtenues lorsque l'agent silanisant (OTS et DTS) est utilisé en très large excès (100%OTS-MMA), mais d'un point de vue industriel, l'utilisation d'une telle quantité de modifiant est très coûteuse. Nous nous sommes donc orientés vers des dispersions ayant une stabilité comparable comme 10%DTS-MMA, 5%HDTS-MMA et 5%OTS-MMA.



**FIGURE III-19** – Images de microscopie TEM des particules hybrides b-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-x% n-Triméthoxysilane –10 v/v% MMA dispersées dans de l'Isopar G.



**FIGURE III-20** – Graphiques représentant l'indice de stabilité (TSI) des dispersions modifiées avec 5 v/v% et 10 v/v% d'OTS, DTS et HDTS, en fonction du temps, pendant 13 h (gauche) et 1 h (droite).

Dans une étude parallèle, deux nouveaux paramètres ont été étudiés sur *b*-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-5%OTS, à savoir la quantité de MMA introduite dans la réaction (5 v/v% ou 10 v/v%) et la taille du macroamorceur utilisé (4500 g.mol<sup>-1</sup> ou 21 000 g.mol<sup>-1</sup>). Les premiers résultats semblent montrer (i) qu'une diminution de la concentration en monomère par deux n'est pas suffisante pour obtenir des dispersions stables et (ii) qu'une augmentation de la taille du macro-amorceur permette d'obtenir des particules hybrides de plus petite taille en limitant les phénomènes d'agrégation observés.

Finalement, la majorité des modifications effectuées sur les pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> broyés a mené à la formulation de dispersions stables. L'utilisation du DTS semble néanmoins donner des dispersions stables plus longtemps avec une couleur qui ne varie pas dans le temps, signe d'une participation totale de polymère à l'encapsulation des pigments inorganiques.



**FIGURE III-21** – Evolution de la stabilité des particules hybrides dispersées dans de l'Isopar G pendant 24 h.

# III.4.1.3. Conclusion sur le passage des pigments bleus aux dispersions organiques bleues

Les pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non broyés ont tout d'abord subi ou non une pré-modification de surface par hydrolyse ou une encapsulation par une écore de silice. Ces pré-modifications n'ont pas eu d'impact significatif sur les étapes de formulations ultérieures et ont été abandonnées. Ensuite, les pigments non broyés comme broyés ont été silanisés par voie sol-gel en utilisant trois agents modifiants différents : l'OTS, le DTS et le HDTS. En première approche, cette étape modifie en soit assez peu la dispersabilité de nos pigments. Elle est cependant indispensable vis-à-vis de la réussite de l'étape suivante de polymérisation de ces pigments silanisés, afin d'élaborer des particules hybrides cœur inorganique – écorce polymère de densité suffisamment faible pour être stable en milieu apolaire et de charge (mobilité électrophorétique) contrôlée. Par une étude paramétrique comparative, il a pu être sélectionné deux des trois modifiants comme adéquats : l'OTS et le DTS. Finalement, les pigments issus du broyage, de taille largement sub-micrométrique, ont permis l'élaboration des dispersions les plus stables.

### III.4.2. Les dispersions cyan à partir des pigments NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### III.4.2.1. Modification de la surface des pigments NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

On a vu précédemment que la modification d'un pigment de type spinelle par de l'HDTS ne permettait pas d'obtenir des dispersions stables. Le pigment NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ayant une chimie de surface proche de cette de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, uniquement la modification par de l'OTS et du DTS ici a été étudiée. De plus, l'étape préliminaire d'encapsulation dans une écorce de silice n'apportant rien de concluant en terme d'amélioration des propriétés électrophorétiques et d'indice de stabilité de la dispersion, celle-ci n'a pas été testée. Par ailleurs, une étape préliminaire d'hydrolyse des pigments a été testée uniquement combinée au jeu de paramètres fonctionnant le mieux précédemment, à savoir associée à l'OTS comme modifiant. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le **Tableau III-9**.

Pigment	Hydrolysis	Modifier	[pigment] g.L <sup>-1</sup>	V <sub>modifier</sub> v/v%
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS	No	OTS	32.73	5
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-5%OTS	Yes	OTS	32.61	5
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%OTS	No	OTS	32.68	10
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-10%OTS	Yes	OTS	32.56	10
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%DTS	No	DTS	32.56	5
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%DTS	No	DTS	32.67	10

<b>TABLEAU III-9</b> – Condition	s expérimentales de	e la silanisation des pigments NiAl <sub>2</sub> O	4.
----------------------------------	---------------------	--	----

Le **Tableau III-10** résume les différentes caractéristiques des pigments modifiés. On remarque tout d'abord que la mobilité électrophorétique reste négative dans tous les cas, et ne dépend donc pas de la taille de la chaine alkyle à ce moment. Aussi, tout comme dans la partie précédente dévolue aux pigments de composition CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, une étape d'hydrolyse préliminaire ne permet pas d'améliorer ces propriétés de mobilité électrophorétique ; au contraire, une diminution de celles-ci est observée. Par ailleurs, on observe que la densité des hybrides est plus basse lorsque la taille de la chaine alkyle augmente. Ceci étant dit, cette valeur reste assez

sujette à caution au vu des faibles pourcentages de matière organique mesurés quel que soit l'échantillon. Les faibles pourcentages de la part organique sont quand même assez surprenants car ce pigment est constitué d'un excès d'alumine, il a donc, a priori, un grand nombre de liaisons Al- (OH) en surface ce qui est normalement favorable à un haut taux de greffage. *TABLEAU* **III-10** – *Caractéristiques des pigments NiAl*<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modifiés par silanisation.

Pigment	Organic content (%wt)	Density (u.a.)	Particle diameter (nm)	Electrophoretic mobility (10 <sup>4</sup> µm²∕Vs)	Charge (e)
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS	2.25	4.11	187	-0.3692	-1464
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-5%OTS	2.25	4.11	298	-0.0851	-473
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%OTS	2.5	4.07	280	-0.3150	-1835
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-10%OTS	1	4.32	212	-0.1719	-755
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%DTS	2.75	4.04	251	-0.2908	-1525
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%DTS	2.75	4.04	202	-0.2672	-1137

La **Figure III-22** permet de démontrer que ces pigments sont au moins partiellement modifiés en surface, car leur dispersion dans l'Isopar G est tout de même meilleure qu'avant modification. Finalement, la modification avec du DTS permet d'obtenir des particules avec une densité plus faible (4,04 pour le DTS contre 4,07 - 4,32 pour l'OTS) et une mobilité électrophorétique élevée.



**FIGURE III-22** – Images des poudres dispersées dans de l'Isopar G avant et après silanisation par du DTS.

# III.4.2.2. Synthèse de particules hybrides de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenues après silanisation et polymérisation en dispersion du MMA

Toujours avec comme objectif de diminuer la densité des pigments inorganiques tout en ayant des pigments chargés et colorés, les pigments modifiés ont été encapsulés dans une coque de PMMA. Tout comme précédemment, les conditions expérimentales et les caractéristiques des particules hybrides formulées sont, respectivement, récapitulées dans les **Tableaux III-11** et III-12. Les conditions expérimentales sont gardées constantes et nous nous sommes basés

sur les résultats obtenus dans la partie sur CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour fixer la taille du macro-amorceur (Lauryl Acrylate 4500 g.mol<sup>-1</sup>), et la concentration de monomère MMA (0,94 mol. L<sup>-1</sup>). Cela nous permet de nous concentrer sur l'effet des paramètres de l'étape de modification sur un protocole unique de polymérisation, ayant conclu précédemment que la modification avant polymérisation était l'étape clef en vue de l'achèvement d'une bonne dispersion en milieu apolaire des pigments dans nos dispersions. De plus, nous venons de voir dans la partie concernant la modification de surface des pigments NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que la longueur de la chaine alkyl ainsi que son volume n'avaient pas d'influence sur les caractéristiques mesurées (si ce n'est une diminution de la densité avec l'utilisation du DTS). On peut donc se demander si une fois polymérisées, ces particules auront des caractéristiques variables et s'il y a des conditions de modification optimales concernant le pigment NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Les caractéristiques des particules hybrides mesurées restent les mêmes que lors de la modification des pigments. On observe cette fois ci, une évolution plus évidente de la quantité de polymères présents à la surface des pigments (37 - 62 % avec l'OTS et 18 - 27 % avec le DTS). Cette quantité de polymère évolue en fonction de la nature du modifiant. En effet, plus la chaine alkyle est courte, plus la quantité de polymères greffés à la surface des particules est élevée. Sachant que le PMMA est un polymère polaire et que le DTS est plus hydrophobe que l'OTS en raison de sa chaine alkyle plus grande, il paraît cohérent d'avoir des plus hauts taux d'encapsulation avec l'OTS (moins hydrophobe) plutôt qu'avec le DTS, qui défavorise la précipitation du PMMA autour du pigment.

Pigment	Monomer	Macro- initiator	[pigment] g.L <sup>-1</sup>	[Ma(LA)] (mmol.L <sup>-1</sup> )	[MMA] (mol.L <sup>-1</sup> )	[monomer] [macroinitiator]
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	19.91	2.72	0.94	334
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-5%OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	19.96	2.41	0.94	378
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	20.31	2.53	0.94	360
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-10%OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	19.96	2.24	0.94	406
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%-DTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	20.45	2.40	0.94	379
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%DTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	21.30	2.60	0.94	350

**TABLEAU III-11** – Conditions expérimentales de la polymérisation en dispersion dans l'Isopar G des pigments NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modifiés par des chaines silanes.

On observe que le taux d'encapsulation de polymères n'est pas directement corrélé au volume de modifiant utilisé. En effet, un haut taux d'encapsulation est obtenu lorsque 5 v/v% d'OTS sont utilisés alors qu'avec le DTS le plus haut taux d'encapsulation est obtenu lorsque 10 v/v% de modifiant a été utilisé. La taille des particules hybrides déterminée par DLS est deux à trois fois plus importante que lorsque les pigments étaient uniquement modifiés. Les images TEM

montrent en effet une épaisse coque de polymère (gris clair) autour de quelques pigments agrégés (noir) quelle que soit la modification préalable (**Figure III-27-b**). Il semblerait qu'il y ait des particules de polymères qui ont polymérisé dans la phase dispersante, entrainant alors un léger blanchiment des dispersions cyan.

**TABLEAU III-12** – Caractéristiques des particules hybrides NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenues après silanisation et polymérisation en dispersion du MMA.

Pigmont	Polymer	Hybrid	Particle	Electrophoretic	Charge	TSI	
riginent	content (%wt)	density (u.a.)	diameter (nm)	mobility (10 <sup>4</sup> μm²/Vs)	(e)	1h	12h
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS-MMA	61	1.36	652	+ 0.072	+ 1143	1	2
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-5%OTS-MMA	62	1.34	597	+ 0.062	+ 895	2	5
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%OTS-MMA	37	1.87	701	+ 0.094	+ 1724	2	7
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Hyd-10%OTS-MMA	45	1.66	1070	+ 0.066	+ 2411	2	10
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%DTS-MMA	18.3	2.66	466	+ 0.052	+ 675	2	12
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%DTS-MMA	27.5	2.20	732	+ 0.025	+ 849	3	15

La mobilité électrophorétique des dispersions a été mesurée par zétamétrie. Les particules hybrides sont chargées positivement alors que les particules modifiées étaient chargées négativement. Ce changement de phase est principalement dû à l'utilisation de MMA comme monomère qui d'après la littérature entrainerait l'apparition de charges positives sur les particules tout comme l'utilisation de la 4-VP [7]. A la différence du pourcentage d'encapsulation, où les valeurs plus élevées sont obtenus pour de faibles taux d'OTS, la mobilité électrophorétique est supérieure lorsque le volume d'OTS est élevé  $(\mu_e(5 \text{ v/v\% OTS}) = +0.075.10^4 \,\mu\text{m}^2/\text{Vs} \text{ et } \mu_e(10 \text{ v/v\% OTS}) = +0.094.10^4 \,\mu\text{m}^2/\text{Vs})$ 

La modification par du DTS présente toujours des caractéristiques moins favorables qu'avec de l'OTS (mobilité électrophorétique plus faible ;  $\mu_e(DTS) = + 0,025/+0,052.10^4 \mu m^2/Vs$  et  $\mu_e(OTS) = + 0,072/+0.094.10^4 \mu m^2/Vs$ ). Par ailleurs, une étape préliminaire d'hydrolyse des pigments permet d'améliorer légèrement le taux d'encapsulation de polymère (OTS :  $\tau_{avant hydrolyse} = 61 \% \tau_{après hydrolyse} = 62 \%$  et DTS :  $\tau_{avant hydrolyse} = 37 \% \tau_{après hydrolyse} = 45 \%$ ) et de diminuer la densité des hybrides mais, en revanche, provoque la mobilité électrophorétique des dispersions. Cette étape, une nouvelle fois, ne permet pas d'améliorer la qualité des dispersions. De ce tableau, deux dispersions semblent présenter de bonnes caractéristiques, 10%OTS-MMA et 5%OTS-MMA : dans le premier cas la mobilité électrophorétique est la plus élevée et dans le second cas la dispersion présente une densité répondant au cahier des charges (proche de 0,749).

Chapitre 3 – Synthèse de particules hybrides dispersées en milieu apolaire et formulation d'encres électrophorétiques colorées



**FIGURE III-23** – Graphiques représentant l'indice de stabilité des dispersions (TSI) en fonction du temps, pendant 13 h (gauche) et 1 h (droite), des particules hybrides NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dispersées dans l'Isopar G.

Afin de mettre en lumière quel est le meilleur compromis entre avoir une faible densité ou une mobilité électrophorétique plus élevée, des mesures de stabilité des dispersions ont été entreprises. Pour cela, le Turbiscan a été utilisé, permettant de comparer la stabilité des dispersions les unes par rapport aux autres. La **Figure III-23** montre que les hybrides modifiés avec de l'OTS ont un indice de stabilité du Turbiscan (TSI) plus faible que ceux modifiés par du DTS, ce qui signifie que ces dispersions sont plus stables. Par ailleurs, plus le volume de modifiant est faible, plus la stabilité des dispersions est élevée, c'est le cas quel que soit le modifiant utilisé. Enfin, l'étape d'hydrolyse préliminaire, montre une nouvelle fois qu'elle ne permet pas d'améliorer les caractéristiques de la dispersion.

Finalement la **Figure III-24-a**, permet de rendre compte visuellement de l'évolution des dispersions à travers le temps. On peut voir qu'au bout de 3 heures sans mélanger les dispersions, celles-ci restent parfaitement stables, avec des caractéristiques très proches de celles de leur état juste après agitation. Une légère sédimentation commence à s'opérer lorsque celles-ci ont reposé pendant 24 h. Parmi, les dispersions les plus stables visuellement, celles modifiées avec 5 v/v% d'OTS paraissent de qualité supérieure.

Finalement, on a pu synthétiser des dispersions de couleur cyan, où la première étape de modification avec 5 v/v% d'OTS suivie d'une étape de polymérisation avec du MMA permet d'obtenir une dispersion avec des caractéristiques intéressantes (mobilité électrophorétique la plus positive et TSI le plus bas).



**FIGURE III-24** – a) Evolution de la stabilité des particules hybrides dispersées dans de l'Isopar G pendant 24 h. b) Images TEM des particules hybrides modifiées par de l'OTS.

## **III.4.3.** Les dispersions magenta à partir des pigments LiCoPO<sub>4</sub>

## III.4.3.1. Modification de la surface des pigments LiCoPO<sub>4</sub> broyés modifiés

Suite aux observations effectuées dans la partie concernant les pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur l'influence de la taille des pigments, nous avons décidé d'effectuer un broyage préliminaire des pigments LiCoPO<sub>4</sub> de taille micrométrique. Les pigments LiCoPO<sub>4</sub> ont donc été dans un premier temps broyés par broyage planétaire avec des billes d'agate, ce qui n'a pas permis de diminuer la taille des grains. Un broyage planétaire avec des billes en acier a été effectué pendant 15 minutes et a cette fois-ci permis d'obtenir des poudres de taille nanométrique. Cependant cette étape préliminaire a entrainé un changement de couleur des poudres puisque lors du passage des poudres d'une taille micrométrique à nanométrique, celles-ci diffusent plus

la lumière. Les poudres de couleur violacée ont été modifiées en surface selon les conditions expérimentales du **Tableau III-13**.

Pigment	Modifier	[pigment] g.L <sup>-1</sup>	V <sub>modifier</sub> v/v%
b-LiCoPO <sub>4</sub> -5%OTS	OTS	32.92	5
b-LiCoPO <sub>4</sub> -10%OTS	OTS	32.72	10
b-LiCoPO <sub>4</sub> -20%OTS	OTS	32.89	20
b-LiCoPO <sub>4</sub> -5%DTS	DTS	32.82	5
b-LiCoPO <sub>4</sub> -10%DTS	DTS	34.29	10

TABLEAU III-13 – Conditions expérimentales de la silanisation des pigments b-LiCoPO4.

Les différentes caractéristiques mesurées sur ces pigments modifiés sont résumées dans le **Tableau III-14**. Comme dans les parties précédentes, le pourcentage mesuré du contenu organique est non représentatif de la quantité de chaines silanes greffées. En effet, les particules modifiées se dispersent mieux une fois la silanisation effectuée. En analysant les variations de diamètres des particules ( $\phi(OTS) = 1000$  nm et  $\phi(DTS) = 400-600$  nm), on peut affirmer que davantage de chaines sont greffées sur les particules modifiées avec de l'OTS. Cependant, une taille de particules élevée est observée et est due à une mauvaise silanisation de la surface des pigments entrainant alors l'agrégation des particules entre elles lorsqu'elles sont dispersées dans l'Isopar G.

Pigment	Organic content	Hybrid density	Particle diameter	Electrophoretic mobility	Charge
Be.ut	(%wt)	(u.a.)	(nm)	(10 <sup>4</sup> µm²∕ Vs)	(e)
b-LiCoPO <sub>4</sub> -0.5-OTS-MMA	2	3.43	1018	+ 0.0840	1274
b-LiCoPO <sub>4</sub> -1-OTS-MMA	2	3.43	1096	+ 0.2785	6056
b-LiCoPO <sub>4</sub> -2-OTS-MMA	1	3.53	815	+ 0.0283	183
b-LiCoPO <sub>4</sub> -0.5-DTS-MMA	1	3.53	696	+ 0.0264	199
b-LiCoPO <sub>4</sub> -1-DTS-MMA	1	3.53	368	+ 0.0163	100

**TABLEAU III-14** – Caractéristiques des pigments b-LiCoPO<sub>4</sub> modifiés par silanisation.

# III.4.3.2. Synthèse de particules hybrides de LiCoPO<sub>4</sub> broyées par polymérisation en dispersion organique du MMA

Une fois la modification de surface effectuée, vient alors l'étape de la polymérisation où les différentes conditions de synthèse sont décrites dans le **Tableau III-15**. Le MMA a été utilisé comme monomère pour toutes les polymérisations tout comme le macro-amorceur Lauryl acrylate à 4500 g.mol<sup>-1</sup>. La concentration des pigments ainsi que le rapport monomère / macro-amorceur ont été gardés constants.

Pigment	Monomer	Macro-	[pigment]	[Ma(LA)]	[MMA]	[monomer]
	monomer	initiator	g.L <sup>-1</sup>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )	[macroinitiator]
b-LiCoPO <sub>4</sub> -5%OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.07	2.71	0.94	336
b-LiCoPO <sub>4</sub> -10%OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.60	2.62	0.94	347
b-LiCoPO <sub>4</sub> -20%OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.40	2.45	0.94	371
b-LiCoPO <sub>4</sub> -5%DTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	11.83	2.53	0.94	360
b-LiCoPO <sub>4</sub> -10%DTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	14.18	2.55	0.94	368

**TABLEAU III-15** – Conditions expérimentales de la polymérisation en dispersion dans l'Isopar G des pigments b-LiCoPO4 modifiés par des chaines silanes.

Les différentes caractéristiques des particules hybrides sont présentées dans le **Tableau III-16**. Le pourcentage de polymère est supérieur à 47 % lorsque la mobilité électrophorétique des dispersions est positive alors que la dispersion avec une mobilité électrophorétique négative a un faible pourcentage de polymères greffés. Les particules hybrides avec une mobilité électrophorétique positive ont alors une taille de particule comprise entre 200 et 300 nm alors qu'une taille de particule plus élevée (800 nm) est mesurée pour les particules hybrides b-LiCoPO<sub>4</sub>-10%DTS-MMA, qui ont une mobilité électrophorétique négative. Cette augmentation de la taille des particules hybrides pourrait être liée à des phénomènes d'agrégation.

**TABLEAU III-16** – Caractéristiques des particules hybrides b-LiCoPO<sub>4</sub> modifiées et polymérisées avec du MMA.

Digmont	Polymer	Polymer Hybrid Particle Electro		Electrophoretic	Charge	TSI	
rigment	content (%wt)	density (u.a.)	diameter (nm)	mobility (10 <sup>4</sup> μm²/Vs)	(e)	1h	12h
b-LiCoPO <sub>4</sub> -5%OTS-MMA	49	1.51	188	+ 0.0052	+ 25	6	31
b-LiCoPO <sub>4</sub> -10%OTS-MMA	78	1.12	333	+ 0.0487	+ 359	14	45
b-LiCoPO <sub>4</sub> -20%OTS-MMA	47	1.55	350	+ 0.0357	+ 296	7	42
b-LiCoPO <sub>4</sub> -5%DTS-MMA	66	1.26	261	+ 0.0340	+ 198	1	2
b-LiCoPO <sub>4</sub> -10%DTS-MMA	18	2.38	853	- 0.0379	+ 118	4	25

Concernant la stabilité des dispersions, on remarque qu'au bout d'une heure, les indices de stabilité sont assez bas (inférieur à 20) et augmentent considérablement au bout de 13h pour l'ensemble des dispersions à l'exception de 5%DTS-MMA (TSI = 2), qui présente la plus faible taille de particule ( $\phi$  = 261 nm) et une des plus faibles mobilités électrophorétiques. Dans le cas des particules *b*-LiCoPO<sub>4</sub> hybrides, la stabilité des dispersions ne va pas dépendre uniquement du fait que la densité des particules hydrides soit proche de celle du milieu dispersant, car dans ce cas les particules hybrides les moins stables ont également la densité la plus basse (**Figure III-25**). De manière opposée, les dispersions où les particules ont une densité de 2,38 présentent un TSI moins élevé que les autres. A la différence des dispersions obtenues à partir

des autres pigments, l'utilisation du DTS sera préférée pour ce pigment pour synthétiser des particules hybrides stables. Cette affirmation est confortée en regardant la **Figure III-26-a**, où même après 3 h de repos les dispersions modifiées par du DTS sont encore stables et colorées.



**FIGURE III-25** – Graphiques représentant l'indice de stabilité (TSI) des dispersions LiCoPO<sub>4</sub> silanisées avec du DTS et de l'OTS, polymérisées avec du MMA et dispersées dans de l'Isopar G en fonction du temps, pendant 13 h (gauche) et 1 h (droite).

La **Figure III-26-b**, permet de rendre compte de la morphologie des particules hybrides les plus stables (5%DTS-MMA) et les moins stables (10%OTS-MMA). On observe qu'un réseau de polymère s'est formé tout autour des particules dans le cas des particules stables facilitant alors la stabilité dans le milieu apolaire alors que les particules hybrides les moins stables ne sont que partiellement entourées de polymère. Cette dernière remarque est en légère contradiction avec le taux d'encapsulation obtenu pour cet hybride. En effet, on observe un pourcentage d'encapsulation de 78 % et une proportion de polymère beaucoup plus faible sur l'image TEM. Ceci pourrait être expliqué par le fait que beaucoup de particules de PMMA isolées sont présentes dans la dispersion en plus des particules hybrides. Cette hypothèse peut être confirmée grâce à la **Figure III-26-a**, où on observe un léger blanchiment de la dispersion après 1 heure de repos signe de la présence de particules de polymères seules. Les conditions expérimentales optimales semblent être celles de b-LiCoPO4-5%DTS-MMA.



**FIGURE III-26** – a) Evolution de la stabilité des particules hybrides dispersées dans de l'Isopar G pendant 24 h, b) Images de microscopie TEM des particules hybrides b-LiCoPO<sub>4-</sub>x% n-Triméthoxysilane – MMA dispersées dans de l'Isopar G.

## III.4.4. Les dispersions jaunes à partir de pigments LiNiPO<sub>4</sub>

## III.4.4.1. Modification de la surface des pigments LiNiPO<sub>4</sub>

Finalement, sur le même principe que les pigments LiCoPO<sub>4</sub>, les pigments jaunes ont été directement broyés avant de subir une modification car nous avons vu que les pigments phosphates obtenus après le recuit étaient de taille trop élevée pour former des dispersions stables. Ces pigments ont été silanisés selon les conditions expérimentales décrites dans le **Tableau III-17**.

TABLEAU III-17 –	<b>Conditions</b>	expérimentales	de la	silanisation	des pigment	s b-LiNiPO4.
		1			10	

Pigment	Modifier	[pigment] g.L <sup>-1</sup>	V <sub>modifier</sub> v/v%
b-LiNiPO <sub>4</sub> -5%OTS	OTS	32.93	5
b-LiNiPO <sub>4</sub> -10%OTS	OTS	33.00	10
b-LiNiPO <sub>4</sub> -5%DTS	DTS	32.95	5
b-LiNiPO <sub>4</sub> -10%DTS	DTS	32.94	10

Les différentes caractéristiques des pigments modifiés sont résumées dans le **Tableau III-18**. Quelles que soient les conditions de modification le diamètre des particules demeure stable autour de 250 nm (taille initiale ~ 100 nm) et la mobilité électrophorétique est plus ou moins stable également ( $\mu_e$ = 0,0300 ± 0,0200.10<sup>4</sup> µm<sup>2</sup>/Vs). Une charge positive est observée quelles que soient les conditions de silanisation ce qui est attendu pour un pigment avec une surface basique. A cette étape de la modification, il n'est alors pas évident de favoriser une méthode de modification par rapport à une autre.

Pigment	Organic content (%wt)	Density (u.a.)	Particle diameter (nm)	Electrophoretic mobility (10 <sup>4</sup> µm²/Vs)	Charge (e)
b-LiNiPO <sub>4</sub> -5%OTS	1	3.60	297	+ 0.0130	+ 143
b-LiNiPO <sub>4</sub> -10%OTS	2	3.49	246	+ 0.0323	+ 203
b-LiNiPO <sub>4</sub> -5%DTS	2	3.48	261	+ 0.0517	+ 329
b-LiNiPO <sub>4</sub> -10%DTS	2	3.48	214	+ 0.0444	+ 225

 TABLEAU III-18 – Caractéristiques des pigments b-LiNiPO4 modifiés par silanisation.

# III.4.4.2. Synthèse de particules hybrides de LiNiPO<sub>4</sub> broyées obtenues après silanisation et polymérisation en dispersion du MMA

Une fois modifiés en surface les pigments LiNiPO<sub>4</sub> sont polymérisés avec du MMA selon les conditions décrites dans le **Tableau III-19**. La concentration en pigment ainsi que le rapport entre les concentrations en monomère et macro-amorceur sont gardées constantes.

**TABLEAU III-19** – Conditions expérimentales de la polymérisation en dispersion dans l'Isopar G des pigments b-LiNiPO4 modifiés par des chaines silanes.

Pigment	Monomer	Macro- initiator	[pigment] g.L <sup>-1</sup>	[Ma(LA)] (mmol.L <sup>-1</sup> )	[MMA] (mol.L <sup>-1</sup> )	[monomer] [macroinitiator]
b-LiNiPO <sub>4</sub> -5%OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.20	2.27	0.94	414
b-LiNiPO <sub>4</sub> -10%OTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.85	2.37	0.94	396
b-LiNiPO <sub>4</sub> -5%DTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.27	2.31	0.94	394
b-LiNiPO <sub>4</sub> -10%DTS-MMA	MMA	Ma(LA) 4500	10.31	2.23	0.94	408

La **Tableau III-20** fait état des caractéristiques mesurées pour les particules hybrides à base du pigment LiNiPO<sub>4</sub>. Dans un premier temps on constate que le taux d'encapsulation de PMMA est beaucoup plus faible dans le cas des hybrides LiNiPO<sub>4</sub> ( $\tau = 15 - 56$  %) que pour les hybrides LiCoPO<sub>4</sub> ( $\tau = 47 - 78$  %) alors que nous avions vu dans la première partie de ce chapitre que la chimie de surface de ces deux pigments est très proche. Cela se traduit par la formulation de particules hybrides de densité plutôt élevée par rapport à ce qui était attendu et donc à une stabilité dans le temps plutôt faible. En effet, les 4 dispersions ont un indice de stabilité

supérieur à 35 (**Figure III-27**). Au niveau des diamètres des hybrides, on remarque qu'une modification avec un volume de 5 v/v% entraine la formulation de particules hybrides bien plus grosses que lorsque 10 v/v% d'agent modifiant est utilisé ( $\phi$ (5 v/v%) = 1121/795 nm et ( $\phi$ (10 v/v%) = 440/161 nm). En outre, la modification avec 5 v/v% d'OTS et de DTS entraine la formation de particules de taille plus grande, ce qui pourrait être expliqué par le fait qu'il y ait des phénomènes d'agrégation entre particules. Tout comme la dispersion des hybrides LiCoPO<sub>4</sub>, les hybrides LiNiPO<sub>4</sub> semblent mieux se disperser lorsqu'une modification avec du DTS est effectuée. En effet, les surfaces des pigments étant différentes, la réactivité de surface le sera également. Par ailleurs, la dispersion avec le TSI et la densité la plus basse présente une faible mobilité électrophorétique ce qui signifierait que le pigment est trop encapsulé par le polymère ce qui empêcherait la création de charges en surface.

**TABLEAU III-20** – Caractéristiques des hybrides b-LiNiPO<sub>4</sub> modifiés et polymérisés avec du MMA.

Digmont	Polymer Hybrid Particle E		Electrophoretic	Charge	TSI		
riginent	content (%wt)	density (u.a.)	diameter (nm)	mobility (10 <sup>4</sup> μm²/Vs)	(e)	1h	12h
b-LiNiPO <sub>4</sub> -5%OTS-MMA	15	2.57	1121	+ 0.0186	+ 2504	27	43
b-LiNiPO <sub>4</sub> -10%OTS-MMA	21	2.29	440	+ 0.1340	+ 1371	12	44
b-LiNiPO <sub>4</sub> -5%DTS-MMA	25	2.14	795	+ 0.0550	+ 1499	5	37
b-LiNiPO <sub>4</sub> -10%DTS-MMA	56	1.40	161	+ 0.0295	+ 104	9	35



**FIGURE III-2736** – Graphiques représentant l'indice de stabilité des dispersions (TSI) en fonction du temps, pendant 13 h (gauche) et 1 h (droite).

Les images effectuées au TEM de la **Figure III-28-b**, représentent les hybrides modifiés avec 5 v/v% de n-Triméthoxysilane et correspondent aux dispersions qui visuellement d'après la **Figure III-28-a** sont respectivement les plus et les moins stables. Il est cependant difficile d'expliquer cette différence de stabilité avec ces images TEM car la proportion de polymères

présentes sur les images semble équivalente. On observe cependant de plus gros agglomérats dans le cas de 5%OTS- MMA ce qui est cohérent avec le fait qu'un diamètre moyen de 1121 nm soit mesuré.



**FIGURE III-28** – a) Evolution de la stabilité des particules hybrides dispersées dans de l'Isopar G pendant 24h. b) Images de microscopie TEM des particules hybrides b-LiNiPO<sub>4</sub>-5% n-Triméthoxysilane – MMA dispersées dans de l'Isopar G.

Finalement la **Figure III-29** montre qu'une dispersion jaune stable pendant 3h est obtenue lorsque les particules hybrides 5% DTS-MMA sont utilisées. En comparaison avec les dispersions formulées à partir des autres pigments, celles-ci sont les moins stables. Il est cependant intéressant de constater que ces dispersions sont redispersables après agitation et ont une stabilité plutôt comparable avec celle mesurée au départ. Cela signifie, qu'avec l'application d'un potentiel, les dispersions redeviennent aussitôt colorées et que la faible stabilité de ces dispersions n'est pas une barrière à la formulation de dispersions jaunes.



**FIGURE III-29** – Mesures de Turbiscan effectuées sur 5%DTS-MMA après formulation et après redispersion. Les images correspondant aux dispersions sont également présentées.

# III.5. Dispositif d'affichage électrophorétique à deux couleurs bleu / blanc

#### **III.5.1.** Dispersion de pigments blancs

D'un point de vue applicatif, il est nécessaire de mélanger les dispersions formulées précédemment avec une dispersion de pigment d'une autre couleur afin d'élaborer une encre électrophorétique « d'affichage », c'est-à-dire une encre bicolore capable de présenter une modulation de couleur à la surface d'un pixel par application d'un champ électrostatique. L'objectif est ici de rendre compte du contraste accessible lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes entre lesquelles est placé ce mélange bicolore. De par les propriétés intéressantes du pigment TiO<sub>2</sub> (haut indice de réfraction), la formulation d'encres bicolores à partir de ce pigment blanc a été sélectionnée. Dans cette partie, comme preuve de concept, nous allons nous intéresser uniquement à la formulation d'une première encre bicouleur bleu/blanc, à partir des particules bleues des pigments aluminates de cobalt nanométrique. Les particules hybrides bleues synthétisées à partir du pigment CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> broyé sont chargées positivement. C'est pourquoi nous avons besoin de formuler une dispersion blanche dont les particules pigmentaires sont chargées négativement afin d'espérer créer un contraste de couleur sous l'application d'un champ électrique grâce à une migration « contracyclique » entre les particules hybrides bleues (chargées positivement, elles migreront vers la surface du pixel sous l'application d'un champ négatif) et blanches (chargées négativement, elles migreront vers la surface du pixel sous l'application d'un champ positif). Pour cela le point isoélectrique des pigments TiO2, sous ses formes cristallines rutile et anatase, a été mesuré pour connaitre la charge de surface de ces pigments.

La **Figure III-30** représente les courbes permettant la détermination du PIE des pigments. Ces pigments sont tous deux acides et ont donc une surface chargée négativement, ce qui est un premier bon point en vue de la formulation de notre encre bicolore. Le point isoélectrique du  $TiO_2$  anatase est légèrement plus faible que le  $TiO_2$  rutile, ce qui signifie que la surface des pigments anatase est plus acide que celle des pigments rutile.

Chapitre 3 – Synthèse de particules hybrides dispersées en milieu apolaire et formulation d'encres électrophorétiques colorées



**FIGURE III-30** – Courbes de mobilité électrophorétique en fonction du pH pour les pigments $TiO_2$  de structure anatase et rutile en suspension aqueuse.

Cependant, nous avons vu que la polymérisation avec du MMA pouvait entrainer un changement de charge une fois les pigments polymérisés. Nous avons alors polymérisé les pigments TiO<sub>2</sub> avec deux monomères différents : le MMA et le styrène. Les conditions de modification et de polymérisation en dispersion des hybrides sont détaillées dans le **Tableau III-21**. On remarque que la polymérisation avec du MMA entraine l'obtention de particules hybrides faiblement chargées, que ce soit en partant de la forme anatase ou rutile, alors que l'utilisation du styrène permet la formulation d'hybrides d'anatase plus fortement chargés négativement. On remarque également que les particules hybrides formulées avec du MMA ont un diamètre plus petit que celles formulées avec le Styrène. La principale explication est que la concentration en pigment lors de la NMRP est trois fois supérieure dans le cas de l'utilisation du MMA par rapport au Styrène alors que les rapports de volume entre le monomère et le solvant sont identiques.

Ainsi, comme nous avions besoin d'avoir des particules blanches le plus négativement chargées possible afin de migrer de manière opposée aux particules hybrides bleues de charge positive, les particules hybrides blanches composées de TiO<sub>2</sub>-anatase-styrène seront utilisées pour la mise en place de notre dispositif électrophorétique à deux couleurs blanc-bleu.

Pigment	Modification	Polymerisation	Electrophoretic mobility (10 <sup>4</sup> µm²/Vs)	Hybrid Diameter (nm)	Photo
TiO <sub>2</sub> – Rutile	1%v/v OTS Pigment 50g.L <sup>-1</sup> 90 mL Toluene	1%v/v MMA 3.73 MA(La) 4500 Pigment 33g.L <sup>-1</sup> 45 mL Isopar G	-0.01	35	
TiO <sub>2</sub> – Anatase	1%v/v OTS Pigment 50g.L <sup>-1</sup> 90 mL Toluene	1%v/v MMA 3.75 MA(La) 4500 Pigment 33g.L <sup>-1</sup> 45 mL Isopar G	+0.03	40	
TiO <sub>2</sub> – Anatase	1%v/v OTS Pigment 50g.L <sup>-1</sup> 90 mL Toluene	1%v/v Styrene 2.27 MA(La) 4500 Pigment 10g.L <sup>-1</sup> 10 mL Isopar G	-0.60	535	

**TABLEAU III-21** – Conditions de formulation et caractéristiques des particules hybrides blanches.

## III.5.2. Mise en place d'un dispositif EPID bleu/blanc

Afin d'étudier le comportement sous champ électrique de nos particules hybrides, une caractérisation macroscopique permettant d'observer la réponse des encres à travers un changement de couleur en fonction du champ appliqué a été utilisée. Le schéma de la **Figure III-31** représente ce dispositif maison, où deux électrodes d'ITO (oxyde d'indium-étain) renferment une cavité de 500 µm permettant de placer la dispersion colorée.



**FIGURE III-31** – Schéma du dispositif "maison" EPID pour la mesure des encres électrophorétiques deux-couleurs.

La principale difficulté est liée à la « formulation » de notre encre que nous n'avons pas eu le temps de mener tout-à-fait à terme. Par exemple, une étude complète d'optimisation des proportions entre les deux dispersions colorées, n'a pas été conduite. En effet, même s'il faut tout d'abord s'assurer qu'il y ait un équilibre des charges négatives et positives afin que sous l'application du champ électrique la migration des particules soit opposées, il faut également faire attention à ce qu'une couleur ne prenne pas le dessus par rapport à l'autre afin de garantir un bon contraste lors de l'application de potentiels opposés. Si ce n'est pas le cas, nous pouvons observer des comportements tels que représentés sur la **Figure III-32**, où la figure a) montre la migration concomitante des deux types de particules sous un champ négatif et la figure b) montre une concentration trop élevée en particules blanches.



**FIGURE III-32** – Photographies du dispositif bi-couleurs lorsqu'une différence de potentiel de -150V est appliquée montrant des problèmes de charge des particules hybrides. Les particules bleues ont été modifiées avec un volume de 100 v/v% d'OTS.

TABLEAU III-22 –	Conditions de	synthèses e	et caractéris	tiques des	particules	hybrides	utilisées
pour la formulatio	n d'une encre	deux-coule	urs.				

SILANIZATION					
Pigment	$Modifier + V_{modifier} v/v\%$	Solvant + Volume (mL)	[pigment] g.L <sup>-1</sup>	Particle diameter (nm)	Electrophoretic mobility (10 <sup>4</sup> µm <sup>2</sup> /Vs)
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS	5 OTS	10 mL Toluene	32.20	281	-0.176
TiO <sub>2</sub> -1%OTS	1 OTS	90 mL Toluene	50.00	59	-0.012
DISPERSION POLYMERISA	TION				
Hybrid	Monomer + [monomer] (mol.L <sup>-1</sup> )	[MA(La)] (mmol.L <sup>-1</sup> )	[pigment] g.L <sup>-1</sup>	Particle diameter (nm)	Electrophoretic mobility (10 <sup>4</sup> µm <sup>2</sup> /Vs)
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -5%OTS-MMA	0.94 MMA	2.67	15.31	595	+0.070
TiO <sub>2</sub> -1%OTS-Sty	0.91 Styrene	2.27	10.70	533	-0.656

Le mélange de deux encres bleues et blanches en proportion 4 : 1 (bleu/blanc) a été fixé après quelques tests rapides et qualitatifs. Les conditions de formulation de notre encre bicolore ainsi que ses caractéristiques sont détaillées dans le **Tableau III-22**.

La **Figure III-33**, montre le dispositif électrophorétique à deux couleurs lorsqu'un champ électrique positif ou négatif est appliqué. Les particules bleues étant chargées positivement, celles-ci migrent donc sous l'application d'un champ négatif de la contre-électrode métallique vers l'électrode de surface transparente, et vice versa, pour les particules blanches. Un contraste de couleur nettement visible est observé, ce malgré le fait qu'aucun agent contrôleur de charge ne soit utilisé et que la formulation de notre encre ait été rapidement « pré-optimisée ». Il reste en effet de larges potentialités d'amélioration à explorer en terme notamment de charges des particules. Un travail d'optimisation afin d'améliorer encore la différence de contraste entre les deux couleurs et la réponse optique qui est également assez lente, et surtout un transfert de ces premiers essais aux autres pigments cyan-magenta-jaune élaborés au cours de ces travaux, restent à effectuer.



FIGURE III-33 – Photographie du dispositif bi-couleurs sous +/- 150V.

# III.6. Conclusion

La formulation d'encres électrophorétiques colorées, bleu/cyan, magenta et jaune était l'objectif de cette partie. Pour cela, nous avons décidé de formuler des particules hybrides à partir de pigments synthétisés dans le chapitre 2.

La première étape de ce chapitre a été de rendre compte des différents paramètres des pigments afin de démontrer qu'ils correspondaient bien au cahier des charges imposé. Pour cela, l'analyse de la surface des pigments par spectroscopie infrarouge ainsi que la détermination du point isoélectrique de chaque pigment ont été effectuées. De plus, les indices de réfraction, ainsi que la densité de chaque pigment ont été estimés. Pour finir, le contraste optique de ces pigments mélangés à un pigment blanc a été analysé. Dans une deuxième partie nous avons fixé les conditions expérimentales nécessaires à la modification des pigments puis à la polymérisation des particules hybrides. Pour cela, la modification par voie sol gel de chaines silanes a été utilisée dans un premier temps afin de rendre les particules inorganiques dispersables en milieu apolaire puis dans un second temps, la polymérisation en dispersion avec un macro-amorceur Lauryl acrylate a été effectuée afin de diminuer la densité de l'hybride et de rendre stables les hybrides dans un milieu apolaire.

Dans une troisième partie, nous avons pu voir que chaque pigment malgré une structure chimique proche, a sa propre chimie de surface. Il est donc impossible d'établir un protocole de modification/polymérisation universel pour l'ensemble des pigments inorganiques.

Par ailleurs, les résultats semblent montrer que la taille des pigments inorganiques joue un rôle essentiel quant à la stabilité des dispersions. En effet, la comparaison entre la modification des pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non broyés et broyés, a montré que des dispersions stables pendant 24 heures pouvaient être obtenues à partir des pigments broyés. Nous avons également démontré qu'une étape préliminaire à la modification de surface comme l'hydrolyse et l'encapsulation par du SiO<sub>2</sub> des pigments ne permettait pas d'accroitre favorablement les caractéristiques des encres colorées. Les résultats obtenus permettent néanmoins de classer les pigments inorganiques en deux grandes familles, à savoir les pigments avec une structure spinelle qui sont mieux dispersables lorsqu'ils sont modifiés avec un faible volume d'Octyltriméthoxysilane et les pigments avec une structure olivine qui sont mieux dispersés avec un faible volume de Dodecyltriméthoxysilane.

Il a cependant été remarqué que les pigments avec une structure spinelle permettent d'obtenir des dispersions colorées beaucoup plus stables qu'à partir des pigments de structure olivine. Cela pourrait être dû à une différence de réactivité de la surface des pigments, qui semble être moins élevée pour les structures olivine. Les faibles taux d'encapsulation ainsi que les TSI élevés (dispersions insuffisamment stables) pourraient alors être expliqués par ce phénomène. Les deux étapes de modification/polymérisation ont finalement permis de formuler des dispersions colorées bleu/cyan, magenta et jaune représentées sur la **Figure III-34**.



FIGURE III-34 – Encres électrophorétiques formulées à partir de pigments inorganiques.

La dernière partie concerne la mise en dispositif des encres colorées. Pour cela nous avons formulé des dispersions blanches à partir de pigments ayant un haut indice de réfraction à savoir le TiO<sub>2</sub>. Deux types de monomères ont été testés sur ces pigments afin d'obtenir des dispersions blanches chargées négativement (sachant que les dispersions bleues sont chargées positivement), le MMA et le styrène. Les premiers résultats ont montré qu'un système électrophorétique à deux couleurs, bleues et blanches, pouvait être réalisé. Il reste cependant des améliorations à faire sur le contraste entre les deux couleurs en jouant sur la charge des pigments, puis l'objectif sera de transférer le protocole aux autres couleurs : cyan, magenta et jaune.

En perspective, nous avons remarqué que le principal problème était lié à la charge de surface des pigments qui n'était pas suffisamment exaltée. Pour cela, il serait intéressant d'utiliser un copolymère styrène-co-acide acrylique afin de formuler des dispersions chargées négativement et d'ajouter une écorce de 4-Vinylpyridine autour des particules pour formuler des dispersions dont les particules hybrides colorées seraient chargées encore plus positivement.

#### REFERENCES

- [1] A. Charbonnier, "Synthèse et caractérisation d'encres électrophorétiques pour la réalisation de papier électronique couleur," PhD Thesis, Université de Bordeaux, 2012 (https://www.theses.fr/167032941).
- [2] D. Mirbel, "Synthèse et formulation d'encres électrophorétiques pour le papier électronique," PhD Thesis, Université de Bordeaux, 2015 (https://www.theses.fr/2015BORD0375).
- [3] "CPMA Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Color Pigments, Fourth Edition." Complex Inorganic Color Pigments Committee, Color Pigments Manufacturers Association, Inc., 2013.
- [4] W. D. Kumler and J. J. Eiler, "The Acid Strength of Mono and Diesters of Phosphoric Acid. The n-Alkyl Esters from Methyl to Butyl, the Esters of Biological Importance, and the Natural Guanidine Phosphoric Acids," J. Am. Chem. Soc., vol. 65, no. 12, pp. 2355– 2361, Dec. 1943.
- [5] K. Shih and J. O. Leckie, "Nickel aluminate spinel formation during sintering of simulated Ni-laden sludge and kaolinite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 1, pp. 91–99, Jan. 2007.
- [6] J. Daniel and C. Pichot, Les latex synthétiques, Tec & Doc. 2006.
- [7] A. Noël, D. Mirbel, A. Charbonnier, E. Cloutet, G. Hadziioannou, and C. Brochon, "Synthesis of charged hybrid particles via dispersion polymerization in nonpolar media for color electrophoretic display application," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 55, no. 2, pp. 338–348, Jan. 2017.

# **Conclusion générale**

L'affichage basé sur les encres électrophorétiques colorées se montre prometteur pour les années à venir. En effet, nous avons vu dans le chapitre 1, que ces encres sont utilisées dans des dispositifs utilisant la diffusion d'une source de lumière pour afficher une image, rendant possible l'observation de l'image à la lumière du jour sans avoir de reflets. De plus, ces encres sont bistables, permettant une économie de la batterie du dispositif en comparaison avec les tablettes utilisant des luminophores. Cependant, le chapitre 1 nous a également permis de constater que cette technologie avec un système noir/blanc est fortement développée, mais tout juste émergente avec des encres colorées. Les premiers dispositifs colorés sont basés sur l'utilisation de colorants et/ou de pigments organiques induisant une perte de coloration des encres au cours du temps.

A partir de ces observations, nous avons alors décidé de développer des encres colorées bleue, cyan, magenta et jaune (les trois couleurs primaires pour un système soustractif et le « bleu Arkema ») à partir de pigments inorganiques. La principale limitation au développement de telles encres est la densité élevée des pigments inorganiques, induisant une faible stabilité liée à la sédimentation rapide des pigments dans le milieu dispersant. En s'appuyant sur les travaux de recherches antérieurs nous avons décidé d'encapsuler les pigments avec un polymère afin de diminuer au maximum la densité des particules hybrides ainsi obtenues et de rendre la densité proche de celle du milieu dispersant.

Pour cela, une procédure en trois étapes a été définie :

Etape 1 : La synthèse des pigments inorganiques suivie de recuit(s) approprié(s)

**Etape 2 :** La modification de surface des pigments par silanisation dans du toluène. Des chaines silanes ont été greffées par voie sol-gel à la surface des pigments inorganiques. La longueur de la chaine alkyle et le volume du modifiant utilisé sont des paramètres qu'il est possible de modifier et d'optimiser.

**Etape 3 :** La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en dispersion dans une phase organique des pigments silanisés. Un macro amorceur de type Acrylate de Lauryle de masse molaire 4500 g.mol<sup>-1</sup> a été utilisé permettant d'amorcer la polymérisation. De manière générale, le rapport entre les concentrations de monomère (MMA) et macro amorceur a été gardé constant.

A partir de cette procédure cinq pigments ont été réalisés et quatre d'entre-eux ont permis de formuler des dispersions stables.

Les pigments bleus, de structure spinelle CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ont été synthétisés par voie Pechini et recuits sous air à des températures comprises entre 600°C et 1400°C. Une coloration noire des pigments est observée après recuit à basse température alors que les pigments prennent une couleur bleue lorsqu'ils sont calcinés au-delà de 1000°C. Or, pour des applications telles que les encres électrophorétiques, synthétiser des pigments de taille sub-micrométrique est primordial et donc de hautes températures de synthèse doivent être évitées. Nous avons étudié les différents mécanismes pouvant être responsables du noircissement des poudres CoAl2O4: le facteur d'inversion Co-Al, la présence de Co<sup>3+</sup> ou de carbone. Des analyses par CHNS ont permis d'écarter cette dernière hypothèse. Deux séries d'expériences nous ont aidé à éclaircir de phénomène. Par approche « Bottom up », la poudre a été synthétisée par co-précipitation optimisée suivi d'un recuit sous atmosphère réductrice afin de favoriser la présence de Co<sup>2+</sup>. Des pigments bleus nanométriques ont ainsi été obtenus dès recuit à 900°C. Des caractérisations par EELS ont montré que les échantillons préparés par co-précipitation, recuits à 900°C sous argon contenaient moins d'ions Co<sup>3+</sup> que ceux préparés par la voie Pechini (recuits à 1200°C sous air). Dans un second temps, une approche « Top down » a été initiée. Elle consiste à broyer les poudres synthétisées par voie Pechini à 1400°C sous air. Différentes durées de broyages ont été utilisées montrant qu'une diminution de la taille des particules est déjà observée dès 10 minutes de broyage. La taille des particules demeure constante avec un temps de broyage plus long, tout comme la couleur des pigments, à la différence du facteur d'inversion qui augmente sur une large gamme de temps de broyage : de 9 % (sans broyage) à 36 % (après 2 heures de broyage). Ces études nous ont donc permis de constater qu'il était essentiel de contrôler l'état d'oxydation du cobalt afin d'obtenir des pigments bleus nanométriques et qu'au contraire le taux d'inversion des ions Co<sup>2+</sup> (distribution entre sites octaédriques et tétraédriques) n'impactait que négligeablement sur la couleur. La dispersion des pigments bleus de taille micrométrique (point isoélectrique = 5,5) et nanométrique (Pie = 5,1) a ensuite été effectuée afin de rendre compte de l'influence de la taille des pigments de départ sur la stabilité des encres finales. Les pigments broyés ont été modifiés avec 5 v/v% et 10 v/v% d'octyltriméthoxysilane (OTS) et de dodécyltriméthoxysilane (DTS) et d'hexadécytriméthoxysilane (HDTS), par voie sol gel dans le toluène. Une fois modifiés, les pigments ont été polymérisés avec du méthacrylate de méthyle (MMA), en présence d'un macro-amorceur dans de l'Isopar G, avec un rapport entre les concentrations de monomère et de macro-amorceur constant autour de 400. L'étape de polymérisation améliore la stabilité des dispersions et la modification préalable des pigments avec un faible volume de chaines alkyles courtes (OTS et DTS) est conseillée pour atteindre des encres stables. Ceci est principalement dû au fait que plus la chaine alkyle est courte moins son caractère hydrophobe est élevé.

Les pigments cyan, de composition NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de structure spinelle, ont été obtenus par voie Pechini, après un recuit à 1400°C sous air. L'étude de l'incorporation de l'aluminium en surstœchiométrie dans la matrice a permis d'identifier la composition menant à un composé monophasé et avec les caractéristiques les plus prometteuses pour la mise en dispersion des pigments avec les caractéristiques colorimétriques optimales, à savoir la composition : Ni<sub>0,84</sub>Al<sub>2,11</sub> $\Box_{0,05}$ O<sub>4</sub>. Grâce à de nombreux affinements Rietveld, on a tenté de localiser la position de la lacune cationique présente afin d'assurer l'électro-neutralité du composé, en vain. Le point isoélectrique de ces pigments a été mesurée à 3,6, ils ont donc une surface acide. Lorsque 5v/v% d'OTS sont utilisés pour modifier les pigments Ni<sub>0,84</sub>Al<sub>2,11</sub> $\Box_{0,05}$ O<sub>4</sub>, une encre cyan, stable pendant plus de 24 heures et chargée positivement est formulée.

Les pigments magenta LiCoPO<sub>4</sub> et jaune LiNiPO<sub>4</sub>, qui adoptent tous les deux une structure olivine, ont été synthétisés par voie solide après plusieurs recuits et broyages successifs à 200°C, 400°C et 900°C sous air. A l'aide des diagrammes de Tanabe-Sugano, l'attribution des bandes d'absorption des deux composés a pu être effectuée afin de remonter aux paramètres d'éclatement du champ cristallin et de Racah des ions Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>. Les paramètres de covalence obtenus s'avèrent être identiques, la grande différence de couleurs des pigments ne provenant que de la position en énergie de la  $3^{ième}$  bande d'absorption de ces configurations d<sup>7</sup> et d<sup>8</sup> (pour  $Co^{2+}$  et Ni<sup>2+</sup>, respectivement). Les groupements phosphates à la surface des pigments évoluent en fonction du pH et il est donc difficile d'estimer le point isoélectrique de ces pigments de structure olivine. Dans un premier temps, la dispersion des pigments LiCoPO<sub>4</sub> a été réalisée. Cependant, la trop grande taille des particules a rendu difficile l'encapsulation, et l'obtention d'encres stables n'a pu aboutir. Pour pallier le problème, les pigments magenta et jaunes ont été broyés par broyage planétaire afin d'obtenir des particules de taille nanométrique. La modification de ces particules par de l'OTS et du DTS suivi de l'encapsulation avec du MMA ont été effectuées. Dans le cas des pigments LiCoPO<sub>4</sub> broyés, des encres colorées et stables pendant 30 minutes ont été obtenues avec les deux types de modifiant. Néanmoins, les particules hybrides modifiées avec 5v/v% de DTS, chargées négativement et dispersées dans l'Isopar G ont montré une stabilité au-delà des 24 heures. Concernant les pigments LiNiPO<sub>4</sub>, des encres colorées ont pu être obtenues, avec une moindre stabilité que dans les cas des pigments LiCoPO<sub>4</sub> broyés, mais tout de même satisfaisante vis-à-vis d'une application comme encre électrophorétique.

La substitution de l'étain par du chrome dans la structure rutile de composition  $Sn_xCr_{1-x}O_2$  a permis de synthétiser, par co-précipitation en milieu basique, des pigments mauves. L'étude de l'environnement du chrome dans la matrice oxyde d'étain, en fonction du taux de chrome et des conditions de recuit sous oxygène, a permis de constater la coexistence d'ions  $Cr^{4+}$ , d'ions  $Cr^{3+}$  isolés et des clusters  $Cr^{4+}$ - $Cr^{3+}$  et  $Cr^{3+}$ - $Cr^{3+}$ . En effet, en combinant les mesures de réflexion diffuse, de diffraction des rayons X et de RPE, nous avons bien appréhendé les conditions optimales pour ce type de composé afin d'obtenir des pigments mauves. Autrement dit, les conditions expérimentales permettant d'avoir un maximum d'ions  $Cr^{4+}$  isolés dans la matrice, ion responsable de la couleur mauve, ont pu être isolées. Un dopage avec 2 % molaire de chrome et un recuit pendant 4 heures à 1000°C permet d'obtenir le pigment présentant une coloration mauve la plus saturée.



Finalement un premier dispositif à deux couleurs a été mis en place à partir des encres bleues  $CoAl_2O_4$  et des encres blanches constituées de pigments  $TiO_2$  encapsulées dans du styrène. Le comportement électrophorétique sous application d'un champ électrique de telles encres bicolores : bleues (chargées positivement) et blanches (chargées négativement) a été étudié à l'aide d'un dispositif maison constitué d'une électrode de surface transparente (ITO/verre) et d'une contre-électrode de métal. Le mélange en proportion 4 :1 (bleu/blanc) a été soumis à un champ électrique de +/- 150 V. Un contraste de couleur sous l'électrode transparente de surface est nettement visible, ce qui est prometteur pour la suite de ces recherches.

Il reste cependant des améliorations à apporter notamment concernant la viscosité et la charge des particules hybrides pigments-polymère des encres finales. En effet, il semblerait que les encres blanches soient plus visqueuses que les colorées. Une augmentation de la concentration initiale en pigment serait aussi recommandée en vue d'optimiser les contrastes optiques affichables par les futures encres bicolores. Concernant l'exacerbation des mobilités électrophorétiques pour une commutation plus rapide de l'affichage, la polymérisation en dispersion à partir de copolymères pourrait représenter une avancée. L'utilisation de monomères apportant une charge négative ou positive de par leur fonction acide (Acide méthacrylique) ou basique (4-vinylpyridine et (Dimethylamino)ethyl methacrylate) devrait permettre d'obtenir des particules colorées chargées encore plus négativement. De plus, il serait intéressant d'étudier l'effet de la taille du macro-amorceur sur les dispersions afin d'obtenir des dispersions avec de meilleures caractéristiques. Enfin, des mesures de temps de réponse, contraste optique, et. après insertion de nos encres bicolores dans un dispositif de type « commercial » pourraient être envisagées afin de compléter cette étude, avant d'entamer une pré-valorisation à caractère industriel de nos encres.

Ces travaux de thèse ont finalement été valorisés par la publication de 4 articles scientifiques :

1- B. Serment, L. Corucho, A. Demourgues, E. Cloutet, G. Hadziioannou, C. Brochon and M. Gaudon, "Tailoring the Chemical Composition of LiMPO<sub>4</sub> (M = Mg, Co, Ni) Orthophosphates To Design New Inorganic Pigments from Magenta to Yellow Hue," *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 11, pp. 7499–7510, **Jun. 2019.** 

2- B. Serment, C. Brochon, G. Hadziioannou, S. Buffière, A. Demourgues and M. Gaudon, "The versatile Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> oxidation states in cobalt alumina spinel: how to design strong blue nanometric pigments for color electrophoretic display",*RSC. Adv.* Submitted.
3- B. Serment, A. Demourgues, E. Cloutet, G. Fleury, A. Noel, G. Hadziioannou, C.

Brochon and M. Gaudon, "Cyan Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2+2x/3</sub> $\square_{x/3}O_4$  single phase pigments: Towards application in electrophoretic inks", *J Mat. Chem. C*, **Submitted.** 

4- B. Serment, M. Gaudon, M. Duttine, O. Toulemonde, C. Brochon, and A. Demourgues "Tuning the CrIV/CrIII valence states in purplish Cr-doped SnO<sub>2</sub> nanopowders: the key role of Cr IV centres and defects", *Inorg. Chem.* Submitted.

# **IV-ANNEXES**
## IV.1. Synthèses

## IV.1.1. Voie Polyol

Le procédé polyol est une voie de chimie douce permettant de maîtriser le processus de nucléation et de croissance des particules par dissolution de sels métalliques, en concentration proche de la saturation, dans un solvant polyol. Les polyols ont un caractère polaire et un point d'ébullition élevé permettant de solubiliser un grand nombre de précurseurs métalliques et d'activer les réactions de germination par abaissement de la constante diélectrique du solvant sous chauffage par reflux, à une température proche du point d'ébullition.

Dans un ballon tricol, sont mélangés de l'acétate de cobalt et d'aluminium en proportions stœchiométriques avec du diéthylène glycol. Le ballon est laissé sous agitation pendant 15 minutes, puis 1 mL d'H<sub>2</sub>O déionisée est ajouté. Le ballon est mis à chauffer à 140°C pendant 1 h puis 2 h à 180°C afin de s'assurer de la germination croissance des oxydes mixtes cibles après la dissolution complète des réactifs. Le mélange réactionnel est lavé 3 fois à l'éthanol par centrifugation et séchée à l'étuve une nuit.

Un recuit de 10 h à 600°C sous air permet d'obtenir une poudre cristallisée.

## IV.1.2. Voie Solvothermale

La réaction solvothermale est une réaction réalisée en milieu clos en présence d'un solvant et qui met en jeu, comme dans la voie polyol, la température du milieu réactionnel afin de favoriser la germination-croissance des oxydes (ou précurseurs) désirés. Le principe de cette voie de synthèse est d'élever le couple température/pression du solvant dans une enceinte close afin de synthétiser des poudres finement divisées à de faibles températures de recuits en un temps relativement court. La synthèse a lieu dans un autoclave, dans lequel sont mélangés en proportions stœchiométriques de l'aluminium tri-secbutoxide et du nitrate de cobalt hexahydrate dans du propanol. Le mélange est agité pendant 1 h à température ambiante puis placé au four à moufle à 180 °C pendant 12 h.

Le mélange réactionnel est ensuite lavé trois fois par centrifugation à l'éthanol puis placé à l'étuve une nuit à 80°C. Les poudres sont broyées et recuites à 600°C pendant 10 h sous air.

#### IV.1.3. Voie tartrate

La synthèse par voie tartrate est une méthode de complexation permettant d'obtenir des sels complexes précurseurs aux poudres oxydes désirées L'utilisation de l'acide tartrique permet de

synthétiser aisément des composés de coordination et contrôler la stéréo-réactivité de la réaction.

Afin d'obtenir un mélange en proportion 2 :1 :8 entre l'aluminium (III), le cobalt (II) et l'acide tartrique, respectivement, nous avons utilisé des chlorures d'aluminium, des nitrates de cobalt et de l'acide tartrique. Les poudres sont dissoutes dans 5mL d'H<sub>2</sub>O. Un mélange de 50 mL d'éthanol : NH<sub>4</sub>OH (1 :1) est ajouté au mélange afin d'ajuster le pH à 6.

La solution est laissée sous agitation pendant une nuit puis lavée par centrifugation avec de l'éthanol. Le précipité est alors mis à sécher une nuit à l'étuve puis recuit sous air à température intermédiaire pour convertir les tartrates mixtes en oxydes mixtes

## IV.1.4. Hydrolyse des pigments

L'hydrolyse des pigments consiste à disperser les pigments dans une solution d'eau oxygénée en proportion 5 : 1. Le mélange est placé aux ultrasons pendant 30 minutes afin d'obtenir un mélange homogène puis est mis à chauffer à reflux pendant 4 h à 105°C. La température est choisie afin d'éviter l'évaporation du solvant. Une fois cette étape terminée, la poudre est lavée par centrifugation avec de l'eau déionisée 3 fois de suite et est placée dans une étuve sous vide pendant une nuit. Une poudre est alors obtenue et est prête à être utilisée.



FIGURE IV-1 – Montage du chauffage à reflux pour l'étape d'hydrolyse des pigments.

## IV.1.5. Encapsulation des pigments : méthode Stöber

Afin de faire varier la charge de surface des pigments, une étape préliminaire d'encapsulation des pigments dans une coque de silice peut être réalisée. En effet, la silice est connue pour avoir une point isoélectrique proche de 2 ce qui a pour effet de charger la surface de ces poudres négativement. La méthode Stöber a été effectuée sur nos pigments afin de rendre compte du résultat et d'essayer de moduler la charge de surface de ces derniers. Pour cela 6 g de pigment

sont dispersés dans un mélange d'eau déionisée, d'éthanol absolu et d'ammoniaque en proportion 1 : 1,5 : 12. Ce mélange est transvasé dans un ballon Bicol et est placé aux ultrasons pendant 1 h. 4 g d'OrthoSilicate de TétraEthyle (TEOS) à 17,8 mmol sont ajoutés au goutte à goutte à 1 mL/h à l'aide d'un pousse seringue toujours sous ultrasons. Après l'ajout complet de TEOS, le mélange est laissé 1 h sous ultrasons avant d'être lavé et redispersé dans de l'éthanol 3 fois et mis à l'étude sous vide pendant 1 nuit.



FIGURE IV-2 – Procédé d'encapsulation des pigments par de la silice.

## IV.1.6. Polymérisation en dispersion : polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMRP)

Cette polymérisation, schématisée par la **Figure IV-3**, peut se faire en milieu polaire comme apolaire et comprend trois étapes élémentaires qui peuvent avoir lieu simultanément : l'amorçage, la propagation et la terminaison/le transfert. C'est une réaction en chaine pour laquelle le site réactionnel est un radical libre. Une seule phase homogène de départ est constituée du monomère (soluble dans le solvant), du solvant, de l'amorceur et du stabilisant.



FIGURE IV-3 – Différentes étapes de la polymérisation en dispersion

La polymérisation débute par la formation de radicaux dans le milieu et est initiée par la température, le monomère est alors consommé par les radicaux générés et crée des oligomères. Il y a précipitation des chaines polymères, lorsque celles-ci atteignent une longueur critique afin de former des nucléi. Le nombre de particules, leurs tailles et la disparité sont contrôlés à cette étape de nucléation. Un système bi-phasique est alors créé une fois les particules formées. La polymérisation se poursuit dans le milieu continu en créant des oligomères qui précipitent sur les particules ou dans des particules gonflées de monomère.

## IV.1.7. Cryo-distillation du monomère

Dans un ballon de 1 litre, il faut tout d'abord remplir de MMA et ajouter plusieurs cuillères de CaH<sub>2</sub> pour absorber les résidus d'eau. Il faut ensuite passer le chalumeau sur l'ensemble du montage en verre afin de faire partir l'eau résiduelle et mettre le tout sous azote puis sous vide. Le ballon est alors chauffé dans un bain d'eau à 40°C. Lorsque cette température est atteinte, il suffit de réguler le vide avec les vannes du ballon et du réfrigérant et de placer des pinces à froid sur le réfrigérant afin que le processus de distillation se mette en place. Une fois le volume de monomère désiré récupéré, il ne reste qu'à le placer le tout au congélateur.



FIGURE IV-4 – Montage de la cryo-distillation de monomère

## IV.1.8. Synthèse du macroamorceur

Comme on l'a vu précédemment le macro-amorceur va avoir le rôle d'amorceur et de stabilisant. La voie de synthèse utilisée est la polymérisation radicalaire contrôlée par les

nitroxyde, car elle permet de développer des macro-amorceurs acrylate organosolubles, stables à température ambiante et permettant d'amorcer une polymérisation à 90°C. Pour le synthétiser, il faut mélanger 2,70 g de Blocbuilder<sup>®</sup> (alkoxyamine développée par Arkema) avec 58 g de monomère Lauryl acrylate (4,82 mol.L<sup>-1</sup>) dans 50 mL de Toluène dans un ballon de 250 mL avec un barreau aimanté. La première étape consiste à faire 3 cycles de gel/dégel (au minimum). Pour cela, le ballon est mis sous vide afin d'enlever l'air dans le milieu. Il faut ensuite plonger le ballon dans un bain d'azote liquide afin de geler tout le liquide. Une fois le liquide entièrement solide, le ballon lors du dégel de la solution doit être soumis à nouveau au vide. Des bulles apparaissent lorsque le milieu est décongelé, il s'agit de l'air qui s'échappe de la solution. Il faut ensuite refaire cette procédure jusqu'à qu'il n'y ait plus de bulles d'air lorsque le ballon est remis sous vide après avoir été congelé. Une fois que tout l'air a été évacué dans le milieu, la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP) peut se dérouler dans de bonnes conditions. Il faut alors mettre le milieu sous azote afin d'éviter l'évaporation du toluène lorsqu'il sera chauffé à 120 °C pendant 2h. Une fois la polymérisation terminée, il faut refroidir le ballon dans un bain d'eau et le remettre sous flux d'air afin d'enlever les radicaux, par réaction de terminaison.

La deuxième étape est une étape de purification. En effet, elle va permettre d'enlever le monomère n'ayant pas réagi lors de la NMP ainsi que le reste de toluène. Il faut faire précipiter le macro amorceur dans un milieu où il n'est pas soluble et où le monomère et le toluène sont solubles : le méthanol. Pour cela, il faut prendre 10 fois le volume de macro amorceur en méthanol (900 mL dans notre cas) et le placer dans un bécher puis dans un bain d'azote liquide afin de le refroidir. Une fois le méthanol bien refroidi, le bécher est placé sur une plaque d'agitation avec une faible agitation. Le macro amorceur est ajouté au goutte à goutte dans le méthanol. La solution se trouble et deux phases se forment correspondant aux impuretés résiduelles (phase supérieure) et au monomère (phase inférieure). Une fois tout le macro amorceur ajouté, la phase supérieure est retirée et l'opération est renouvelée une fois supplémentaire.

La solution récupérée est passée à l'évaporateur rotatif à 60 rpm à 22°C puis est mis à évaporation sous azote afin d'obtenir une solution visqueuse.

Les macro-amorceurs obtenus ont une bonne solubilité dans les solvants organiques et permettent d'apporter de la répulsion stérique entre les particules et donc de servir également de stabilisant.



**FIGURE IV-5** – Synthèse du macro-amorceur par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes avec le Blocbuilder<sup>®</sup> dans le toluène. Le macro amorceur obtenu est le SG1-terminal Poly(lauryl acrylate) (PLA SG1).

Le macro amorceur est caractérisé par résonance paramagnétique nucléaire (RMN) de l'hydrogène et par chromatographie par exclusion stérique (SEC) afin de vérifier la masse molaire du groupement lauryl acrylate.

La **Figure IV-6** montre le chromatogramme de SEC conventionnelle du macro-amorceur Ma(La)-SG1. Le macro-amorceur synthétisé a une masse molaire de 4500 g.mol<sup>-1</sup> et un indice de polydispersité de 1,28. De plus, un épaulement est visible sur le pic correspondant au macro-amorceur et indique que des réactions secondaires comme la terminaison ou les réactions de transfert ne sont pas totalement éliminées malgré le fait que la conversion soit inférieure à 80%. Toute fois le macro-amorceur synthétisé pourra réamorcer une nouvelle polymérisation.

La **Figure IV-7** représente le spectre RMN <sup>1</sup>H de la solution de macro amorceur dans le chloroforme deutéré. Les pics correspondant aux restes de méthanol et de Lauryl Acrylate sont visibles sur le spectre ce qui signifie que le composé n'est pas purifié à 100%. Mis à part ça, on peut attribuer tous les hydrogènes de la molécule ce qui montre qu'on a bien réussi à synthétiser le macro-amorceur Lauryl Acrylate (SG1).



**FIGURE IV-6** – Chromatogramme de SEC (THF, standards de polystyrène) du macroamorceur Ma(La).



FIGURE IV-7 – Spectre RMN du macro-amorceur poly (Lauryl acrylate) SG1.

## **IV.2.** Caractérisations

#### IV.2.1. Analyses structurales

#### IV.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation physico-chimique qui permet de rendre compte de l'organisation de la matière. Les solides cristallisés sont caractérisés de façon systématique par cette méthode. Cette technique permet d'avoir accès à des informations sur la structure cristalline des matériaux, comme le groupe d'espace de la maille unitaire, les paramètres de maille, la taille des cristallites, de rendre compte de la présence d'anisotropie (informations sur la forme des cristallites) mais également, elle peut renseigner, après affinement, sur la position des atomes dans la maille, leur facteur de déplacement isotrope ainsi que leur taux d'occupation.

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg. Son principe repose sur l'interaction entre le rayonnement et la matière. Le rayonnement provoque un déplacement du nuage électronique autour du noyau électronique qui va induire une réémission d'une onde électromagnétique de même nature par le bais de la diffusion de Rayleigh. Les ondes réémises vont alors interférer de manière destructive ou constructive suivant les directions de diffraction données par la relation de Braag :  $2d_{hkl}sin(\theta) = n\lambda$ . Avec  $d_{hkl}$  la distance qui sépare les plans réticulaires,  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X, *n* est l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

#### IV.2.1.2. Conditions expérimentales

Les diffractogrammes de routine sont réalisés sur un diffractomètre PANalytical X'pert MDP-PRO à géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  équipé d'un monochromateur arrière graphite, d'un spinner et d'un passeur d'échantillons 3 x 15 positions. Le rayonnement X est obtenu à partir d'une source de cuivre (K $\alpha_{moyen} = 1,5418$  Å). La préparation de l'échantillon consiste à tasser la poudre à l'aide d'une lame de verre sur un porte échantillon en aluminium.

Pour les caractérisations structurales (affinement Rietveld et LeBail), les données sont récoltées à l'aide d'un monochromateur avant de type germanium, qui permet l'obtention d'un rayonnement parfaitement monochromatique (K $\alpha_1 = 1,54056$  Å). De plus, l'acquisition des diffractogrammes se fait sur de long temps de comptage afin de minimiser le rapport signal/bruit. Dans ce cas, la préparation de l'échantillon est plus minutieuse, la répartition de la

poudre se fait à l'aide d'une lame de rasoir afin d'éviter une orientation préférentielle des grains à la surface. Le programme FULLPROF a été utilisé pour réaliser tous les affinements.

#### IV.2.1.3. Méthodes

Un diffractogramme de poudre est caractérisé par 3 types de paramètres : les paramètres de position des raies, d'intensité des raies et de forme des raies. Afin de simuler un diffractogramme théorique, représentatif du diffractogramme expérimental, ces différents types de paramètres doivent être reproduits.

#### IV.2.1.3.1. Affinement de profil par la méthode Le Bail

Cette méthode permet d'affiner les paramètres de maille et la fonction de profil moyenne des pics de diffraction. Afin de débuter l'affinement du diffractogramme, il est essentiel de connaitre le groupe d'espace du composé ainsi qu'une estimation fiable des paramètres de maille. Un fichier de « fond » expérimental est créé afin de rendre compte du fond continu. L'affinement Le Bail permet d'affiner la forme des pics de diffraction. Pour cela 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).

 $PV = \eta L + (1 - \eta)G$  (avec  $\eta$  comprisent e 0 et 1)

Lors de cette thèse deux types d'affinement Le Bail ont été utilisés.

- La Pseudo-Voigt classique (fonction n°5): Domaines de cohérence de taille supérieure à 500 nm. La largeur des raies est principalement due à l'appareillage et non aux caractéristiques extrinsèques des particules.
- La Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting (fonction n°7) : Les raies de diffraction sont élargies à cause de la taille réduite des domaines de cohérence. Cette fonction de profil prend indépendamment en compte les effets d'élargissement associés à la taille des cristallites et des micro-contraintes.

Le premier type d'affinement est donc utilisé en affinant les profils de raies de manière isotrope. Pour cela la position des raies de diffraction et la largeur à mi-hauteur dépendent de l'angle de diffraction  $\Theta$  selon la loi de Caglioti.

$$U.tan^{2}(\theta) = V.tan(\theta) + W$$

Trois types de contribution permettent de contrôler la largeur à mi-hauteur H en fonction de l'angle de Bragg  $\Theta$ : l'instrument de la mesure, la taille des domaines cohérents et les micros contraintes. La largeur à mi-hauteur s'exprime comme suit :

$$H^2 = H_{ins}^2 + H_L^2 + H_d^2$$

Les paramètres affinés sont donc le paramètre de forme, la position de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau source : zero, les paramètres liés à l'instrument : U, V et W et les paramètres de maille.

La deuxième méthode est appropriée lorsque les particules présentent une anisotropie. En effet, elle prend en compte les contributions gaussiennes et lorentziennes associées aux deux sources d'élargissement de pic et ces deux contributions peuvent être, modulées pic à pic, selon l'orientation cristallographique du plan diffractant associé au pic considéré. La largeur à mihauteur s'exprime à partir de deux relations :

$$H_{g}^{2} = H_{ins,g}^{2} + H_{d,g}^{2} + H_{ins,g}^{2} = H_{ins,g}^{2} + \frac{IG}{\cos(\theta)} + DST^{2}tan^{2}(\theta)$$
$$H_{l} = H_{ins,l}^{2} + H_{L,l}^{2} + H_{d,l}^{2} = H_{ins,l} + \frac{IG}{\cos(\theta)} + Xtan(\theta)$$

Le diffractogramme du composé  $LaB_6$  permet d'obtenir les contributions instrumentales référence  $H_{ins,g}$  et  $L_{ins,l}$ .

Cette méthode permet également de remonter à la taille de grain des particules, moyennant les largeurs à mi-hauteur pour le maximum des pics de diffraction et prenant en compte l'élargissement des raies dues à l'appareillage. Les paramètres affinés sont les composantes gaussiennes et lorentziennes de la largeur à mi-hauteur H de la raie, la contribution due aux tailles des cristallites, la position de la surface de l'échantillon « zéro » et les paramètres de maille. Une anisotropie de forme des cristallites (de type aiguille ou plaquette) selon un axe cristallographique (xyz) déterminé peut aussi être conduite.

#### IV.2.1.3.2. Affinement structural par la méthode Rietveld

Ce type d'affinement est complémentaire et effectué de manière postérieure à l'affinement Le Bail. En effet, il est nécessaire de réaliser cet affinement avec des paramètres de maille déjà affinés afin de pouvoir considérer les contraintes structurales. Il permet d'obtenir des informations sur les positions atomiques, les taux d'occupation des sites cristallographiques et des coefficients de déplacement isotrope. Pour cela, la connaissance préalable de la position des atomes constituant la maille est essentielle. La qualité de l'affinement repose sur des facteurs de « désaccord » ou de fiabilité. Nous pouvons distinguer trois facteurs globaux :

$$R_B = \frac{\sum_k |\mathbf{I}_{k,obs} - I_{k,calc}|}{\sum_k "I_{k,obs}"} \qquad R_F = \frac{\sum_k |\mathbf{F}_{k,obs} - F_{k,calc}|}{\sum_k "F_{k,obs}"} \qquad R_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum_i "y_{i,obs}"}$$

Avec :

*y* : nombre de coups de fond calculé au pas "i" *k* : numéro de la "réflexion" considérée  $I_{k,calc}$ : intensité calculée de la raie k (surface du pic théorique k) "I"<sub>k, obs</sub>: intensité "observée" estimée de la raie k  $F_{k,calc}$ : module du facteur de structure calculé de la raie k "F"<sub>k,obs</sub>: module du facteur de structure "observé" estimé de la raie k

 $R_B$  est l'indicateur cristallographique sensible aux paramètres structuraux et aux paramètres atomiques alors que  $R_f$  est calculé à partir des paramètres atomiques et correspond aux paramètres de la forme de raie.  $R_p$  représente la différence entre le signal expérimental et calculé et est donc caractéristique de la qualité globale de l'affinement. Cependant, un affinement effectué sur un diffractogramme de piètre qualité (mauvais rapport bruit de fond/pics de diffraction) conduit à des valeurs de  $R_p$  faibles. Cependant la diminution continue de  $R_p$  lors de l'affinement traduit la bonne marche de ce dernier (convergence).

#### IV.2.2. Analyses optiques

#### IV.2.2.1. Réflexion diffuse

Les spectres UV-Visible ont été effectués par réflexion diffuse à température ambiante entre 200 et 2500 nm. Un pas de 1 nm est utilisé et une largeur de bande de 2 nm. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Cary 5000 équipé d'une sphère d'intégration. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans une cellule fermée par une fenêtre en quartz. La sphère d'intégration est recouverte d'un polymère analogue au PTFE afin de garantir l'intégration complète et l'homogénéisation du rayonnement émis. La lumière intégrée est calculée au port du détecteur. Le background est effectué à partir d'un échantillon de Halon utilisé comme blanc car il réfléchit 100% de la lumière sur la gamme de longueur d'onde étudiée.

L'ensemble des spectres de réflexion diffuse est transformé en coordonnées de Kubelka-Munk. C'est une approche permettant de décrire avec précision les propriétés de réflexion des matériaux absorbants ou diffusant basée sur le transfert de deux flux radiatifs se propageant en sens inverse. L'équation de Kubelka-Munk est :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{(2 \times R_{\infty})}$$

La théorie de flux de Kubelka Munkdonne donc accès au rapport entre le coefficient de diffusion S et au coefficient d'absorption K du matériau étudié. Elle permet de tracer le spectre d'absorption intrinsèque du matériau K/S = f(E), (les intensités de chaque bande d'absorption sont alors proportionnelles au produit de la concentration en chromophore et de la probabilité de transition) lorsque la taille des particules est cinq fois supérieure à la longueur d'onde

maximale du rayonnement car le coefficient de diffusion S est alors indépendant de la longueur d'onde.

#### IV.2.2.2. Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-FTIR)

Les spectres optiques enregistrés dans l'infrarouge ont été obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en utilisant la méthode de réflectance totale atténuée. Cette technique est idéale pour les échantillons absorbants tels que les pigments colorés. Lorsque le faisceau infrarouge entre en contact avec l'échantillon, une réflexion interne est observée. Il est dirigé vers un cristal possédant un haut indice de réfraction selon un certain angle. Cela crée une onde évanescente qui est atténuée dans les régions du spectre IR où l'échantillon absorbe de l'énergie. Le faisceau atténué revient au cristal avant d'être redirigé vers le détecteur dans le spectromètre IR. Ce dernier enregistre le faisceau IR atténué sous forme d'un interférogramme qui est ensuite soumis à la transformée de Fourier afin de générer un spectre IR. Pour cela, le spectrophotomètre Bruker est utilisé. Les spectres sont générés 32 fois et ont une résolution optique de 4 cm<sup>-1</sup>. Les données sont analysées avec le logiciel OPUS. Avant chaque mesure, un blanc de référence est enregistré afin de s'affranchir des molécules de l'air.

#### IV.2.2.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le principe de la diffusion dynamique de la lumière repose sur le mouvement brownien des objets dispersés dans un liquide qui est provoqué par l'énergie thermique  $k_BT$ . Le trajet du faisceau incident électromagnétique est dévié lorsqu'il rencontre une interface entre deux milieux d'indice de réfraction différents : phénomène de diffusion de la lumière. La fluctuation de la lumière diffusée permet de donner des informations sur les particules. En analysant le fonction corrélation de l'intensité de ces fluctuations  $g_2(t)$  et le temps d'acquisition (Figure 1), le coefficient de diffusion des particules peut être calculé :

$$G_2(\tau) = \frac{\langle I(t) | I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) | I(t) \rangle} \text{ avec } G_2(\tau) = 1 + bG_1(\tau)^2 \text{ et } G_1(\tau) = \exp(-Dq^2\tau)$$

Où  $\tau$  est le temps de latence du corrélateur, b le facteur de cohérence de l'instrument et q l'amplitude du vecteur diffusant.

L'équation de Stokes Einstein permet de remonter au rayon R moyen des particules avec  $k_B$  la constante de Boltzmann, T la température et  $\eta$  la viscosité du milieu dispersant.

$$R = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

Les mesures ont été faites sur le Malvern ZetaSizer Nano ZS90 à angle fixe  $\Theta = 90^{\circ}$ . Chaque échantillon est soumis à 3 mesures de 50 scans.



FIGURE IV-8 – Principe de la DLS. Fonction de corrélation de l'intensité en fonction du temps.

## IV.2.2.4. Mesures de la mobilité électrophorétique et du potentiel zêta par diffusion électrophorétique de la lumière

La mobilité électrophorétique et le potentiel zêta des particules dispersées dans le solvant apolaire Isopar G sont mesurés avec l'appareil Malvern Zetasizer Nano ZS90 en utilisant la diffusion électrophorétique de la lumière (PALS). La technique permet d'analyser le déphasage

de la lumière diffusée (au travers des particules) par rapport à celle du faisceau incident. C'est une technique plus précise que l'effet Doppler. La longueur d'onde utilisée est de 633 nm. Un champ électrique de 2,5 kV à 20 kV est appliqué en utilisant la dip cell (Figure 2). Chaque échantillon est mesuré 5 fois (50 runs/mesure). La mobilité électrophorétique est considérée indépendante de la taille des particules en accord avec le régime de Hückel où  $\kappa$ .a < 0,1, où  $\kappa$  est le paramètre de Debye et a le rayon des particules. La mobilité électrophorétique dépend de la concentration choisie dans

la gamme de 0,001-0,01 % massique. Dans notre cas, la concentration choisie est entre 0,0025 et 0,005 % en fonction de la turbidité de chaque échantillon.



**FIGURE IV-9** – Cellule dip cell utilisée pour mesurée une solution dans un milieu apolaire

La mesure de la mobilité électrophorétique permet de calculer la charge des particules hybrides à partir de l'équation suivante :

$$\mu_e = \frac{(qE + \frac{4}{3}\pi R^3 g(\rho_{pig} - \rho_{pol}))}{6\pi R\eta}$$

Avec *q* la charge globale des particules hybrides,  $\mu_e$  la mobilité électrophorétique, E le potentiel électrophorétique appliqué, R, le rayon moyen des particules, g la constante gravitationnelle 9,8 m.s<sup>-2</sup> et  $\eta$  la viscosité du milieu électrophorétique.

#### IV.2.2.5. Turbiscan

La stabilité des encres est estimée en utilisant l'appareil Turbiscan lab<sup>®</sup>. C'est un instrument optique capable d'analyser la stabilité d'une dispersion colloïdale dans le temps. Le principe de la mesure repose sur l'application d'un faisceau infrarouge ( $\lambda = 880$  nm) à travers la suspension. En fonction de la concentration de l'échantillon le faisceau sera transmis ou rétrodiffusé. Le ratio rayon transmis sur rayon rétrodiffusé est alors récolté par le détecteur situé à 45°. L'analyse de la stabilité dépend de la variation de ce ratio en fonction du temps selon l'équation ci-dessous.

$$TSI(turbiscan \ stability \ index) = \sum_{i} \frac{\sum_{h} |T\%_{t}(h) - T\%_{t-1}(h)|}{H}$$

La mesure permet de remonter à l'indice de stabilité du Turbiscan qui est le rapport entre la variation du pourcentage du faisceau transmis à une certaine hauteur h à un temps t et à un temps t-1 sur la hauteur globale de l'échantillon H. L'indice TSI est donc propre à l'appareil et n'a pas d'unité, il permet de comparer la stabilité des suspensions entre-elles. Plus cet indice est faible plus la suspension est stable.



FIGURE IV-10 – Appareil Turbiscan<sup>®</sup> et principe de la mesure.

## IV.2.3. Analyse colorimétrique

#### IV.2.3.1. Le système CIE Lab

Plusieurs espaces colorimétriques sont connus et permettent de coder une couleur à partir de différents paramètres. La Figure 4 montre les espaces trichromatiques les plus utilisés Rouge-Vert-Bleu ou RGB, (en jaune), Cyan-Magenta-Jaune-Noir ou CMYK (en rouge) et Adobe Rouge-Vert-Bleu ou Adobe RGB (en noir) en projection sur le plan xyz de l'espace de référence x,y,z. Cependant, ces modèles ne permettent pas de rendre compte de certaines susceptibilités de la perception de la couleur par l'être humain, du fait que l'écart entre deux couleurs dans ces espaces ne correspond pas à l'écart de perception chez l'homme (les contrastes de couleur sont donc très mal pris en compte). De plus la vision de l'homme est basée sur les couleurs complémentaires opposées ce que ne rendent pas compte ces espaces. Afin de remédier à cela, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a développé en 1964, un système tridimensionnel constitué de 3 axes perpendiculaires : axe vert-rouge (a\*), axe jaune-bleu (b\*) et l'axe noir-blanc (L\*) nommé CIE L\*a\*b\*.



FIGURE IV-11 – a) Différents espaces colorimétriques et b) Espace CIE L\*a\*b\*.

Pour pouvoir effectuer le calcul de ces valeurs L\*, a\* et b\*, il faut d'abord calculer les coordonnées de l'espace de référence x,y,z basés sur les spectres d'absorption des trois cônes associés à l'œil humain ont été développés (Figure 5). Afin d'obtenir les coordonnées trichromatiques CIE x,y,z d'un composé chimique, l'intégration dans le domaine du visible du produit de  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  et  $z(\lambda)$  avec le spectre de réflexion diffuse du composé est effectué et permet de calculer les coordonnées chromatiques CIE x, y et z. La transformation des coordonnées dans l'espace x,y,z à L\*a\*b\* est effectuée grâce à une matrice de passage. Ces calculs sont détaillés ci-après.



FIGURE IV-12 – Fonctions colorimétriques de référence.

$$X = \int_{700}^{400} \bar{x}(\lambda)\rho(\lambda)S(\lambda)d\lambda \qquad x = \frac{X}{X+Y+Z} \qquad X^* = \left(\frac{7.787X}{X_n}\right) + 0.138$$
$$Y = \int_{700}^{400} \bar{y}(\lambda)\rho(\lambda)S(\lambda)d\lambda \qquad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \qquad Y^* = \left(\frac{7.787Y}{Y_n}\right) + 0.138$$
$$Z = \int_{700}^{400} \bar{z}(\lambda)\rho(\lambda)S(\lambda)d\lambda \qquad z = 1 - x - y \qquad Z^* = \left(\frac{7.787Z}{Z_n}\right) + 0.138$$
$$a^* = 500(X^* - Y^*); \ b^* = 200(Y^* - Z^*); \ L^* = 116Y^* - 16$$

Les paramètres colorimétriques des pigments et des encres sont déterminés soit à partir des spectres de réflexion diffuse établis à l'aide du spectromètre Cary 5000 soit à l'aide d'un colorimètre à visée qui est un spectrophotomètre portable Konica Minolta CM-700d équipé d'une hémisphère d'intégration permettant une mesure des paramètres colorimétriques d'une couche plane d'une solution ou d'un lit de poudre dans le système CIE L\*a\*b\*.

## IV.2.4. Analyses par microscopie électronique

#### IV.2.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'avoir des images détaillées des échantillons analysés sur une grande profondeur de champ. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons. Suite à un bombardement électronique, l'échantillon réémet en fonction de l'interaction électron-matière soit des électrons secondaires soit des électrons rétrodiffusés ou « Auger » soit des photons X. Cela permet d'accéder à l'image de l'échantillon grâce aux électrons secondaires ainsi qu'à des informations sur la nature chimique de l'échantillon à partir des énergies des photons X ou des électrons rétrodiffusés ou « Auger ». La microstructure ainsi que la taille des particules inorganiques ont été observées au JEOL JSM 6330A utilisant un

canon thermo-ionique. La tension d'accélération est de 8 kV. Avant l'analyse, les échantillons sont recouverts d'un fine couche d'or pour éviter d'avoir les images polluées par des phénomènes d'accumulation de charge.

#### IV.2.4.2. Microcopie électronique à transmission (MET)

Le principe de la microscopie électronique à transmission découle de l'interaction d'un faisceau cohérent d'électrons avec l'épaisseur de l'échantillon. Cette pénétration du faisceau induit des phénomènes de diffusion d'électrons par les atomes constituant l'échantillon.

La morphologie des nanoparticules est évaluée avec un microscope TEM haute résolution JEOL 2200 FS à 200 kV, équipé avec un canon à émission de champ, et avec une résolution spatiale théorique de 1,9 Å. La quantification des éléments a été effectuée en considérant les bandes K des cations. Les échantillons sont préparés en dispersant quelques milligrammes de poudres dans de l'éthanol et en déposant une goutte de la suspension sur une grille en cuivre. Le microscope est également équipé d'un détecteur EDS permettant de réaliser des cartographies et de l'analyse semi-quantitative.

Les particules hybrides (cœur inorganique/écorce polymère) sont observées avec le microscope JEOL 1400+ opérant à 120 kV avec un filament LaB<sub>6</sub>. La résolution théorique est de 0,38 nm. Le microscope est équipé d'une caméra GATAN avec un diaphragme condenseur. Les encres sont diluées à 1/10 afin de disperser les hybrides au maximum sur la grille en cuivre. Ces particules ont été observées en champ sombre et en mode normal (champ clair).

#### **IV.2.4.3.** Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)

Les mesures d'EELS sont effectuées sur l'HRTEM 2200FS JEOL, où un filtre oméga est placé dans la colonne afin de disperser les électrons en énergie. La technique repose sur les interactions électron-électron afin de détecter les éléments légers et en faible teneur dans le matériau ainsi que de rendre compte du degré d'oxydation des éléments chimiques présents. Le faisceau électronique incident de 200kV traverse l'échantillon mince, les électrons pénètrent dans le matériau et interagissent avec la matière par l'intermédiaire des forces de Coulomb, ce qui se traduit par un phénomène de diffusion d'électrons. Cette technique se base sur la diffusion élastique (sans perte d'énergie) provenant de l'interaction des électrons incidents avec les noyaux atomiques. Le spectre obtenu peut être sous divisé en trois parties (Voir figure 6). La partie I se nomme « Pic 0-loss » et correspond aux électrons incidents qui n'ont subi aucune interaction avec la matière. Il s'agit du pic le plus intense qui est centré sur 0 eV. La partie II correspond à la région des faibles pertes en énergie (de 0 à 100 eV). Elle représente les interactions avec les électrons des couches de valence. La troisième partie est la région des

seuils d'ionisation à haute perte d'énergie (> 100 eV). Elle représente les interactions des électrons avec les couches internes. Les pics obtenus sur cette troisième partie spectrale sont bien définis à la différence des pics de la régions II qui sont moins bien définis. Le bruit de fond est soustrait afin d'obtenir uniquement le signal et les courbes sont lissées avant exploitation.



FIGURE IV-13 – Spectre EELS typique obtenu.

## IV.2.5. Analyse chimique par ICP-OES

L'analyse ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse chimique permettant de doser simultanément la quasi-totalité des éléments existant. Cette méthode est très sensible et l'analyse se fait en quelques secondes. Une minéralisation préalable des poudres par voie micro-onde est effectuée dans un milieu acide (HCl) afin de s'assurer de la totale dissolution de celles-ci dans le solvant. La solution est mise dans une chambre de nébulation permettant d'obtenir des gouttelettes. Elles sont amenées dans une chambre où un plasma à 8000 K ionise les éléments à doser. Une émission de photon à une longueur d'onde caractéristique des éléments présents a lieu lors du retour à l'état fondamental de ces éléments et l'intensité de ces émissions est comparée à celle obtenue lors de l'étalonnage de l'appareillage. L'intensité émise étant proportionnelle à la quantité des éléments ionisés, ceci permet de calculer les concentrations élémentaires des éléments à doser avec des concentrations allant de la dizaine de % à quelques ppm. L'appareil utilisé est un Varian ICP/OES 720 ES.

## IV.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur l'appareil TA instrument Q500 sous flux d'azote. Les matériaux sont chauffés de 20°C à 800°C à 10°C/min. Entre 5 et 20 mg de pigment sont utilisés pour faire les mesures dans une nacelle en platine. Les encres sont alors séchées afin de pouvoir mesurer le pourcentage de greffage des hybrides. Cette analyse permet d'étudier la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

## IV.2.7. Mesures magnétiques

#### IV.2.7.1. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La RPE permet de caractériser les centres paramagnétiques, soient les molécules ou atomes comportant 1 ou plusieurs électrons non appariés comme les radicaux, les éléments de transition ou encore les défauts de structures. Le principe de cette mesure 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 niveau d'énergie d'un spin S donnent naissance à 2S+1 niveaux distincts. Cette technique permet donc de sonder les niveaux d'énergie des constituants d'un échantillon et d'observer les changements d'état de spin électronique.

La principale signature obtenue en RPE résulte de l'interaction entre le spin électronique et un champ magnétique externe. D'autres interactions peuvent intervenir entre l'électron non apparié et son environnement. Il s'agit de l'interaction entre spin électronique et spin nucléaire, autrement appelée interaction hyperfine.

Le dernier type d'interaction, à savoir les interactions fines, correspond à des interactions spin électronique – spin électronique, et se traduit par un éclatement des niveaux à champ nul, ce qui a pour conséquence un élargissement du signal.

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 (v = 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). La fréquence de modulation en champ magnétique est égale à 100 kHz.

## *IV.2.7.1.1. Quantification du Cr*<sup>3+</sup> *isolé*

La quantification du  $Cr^{3+}$  isolé a été effectuée par soustraction des signaux connus au signal RPE de départ. En effet, le signal de départ est l'addition du signal des  $Cr^{3+}$  isolés, des clusters de chrome et des  $Cr^{5+}$ . A cela le bruit de fond a été soustrait afin d'obtenir uniquement le signal du  $Cr^{3+}$ . Une double intégration du signal restant a été effectuée afin de remonter à une valeur numérique de  $Cr^{3+}$  en présence. Les différentes étapes sont décrites ci-dessous et sur la **Figure IV-15**.

- A- Spectre RPE obtenu au départ
- B- Signal des impuretés Fe<sup>3+</sup>
- C- Signal du composé après soustraction du Fe<sup>3+</sup>
- D- Signal des clusters de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

- E- Signal du composé moins le signal des clusters
- F- Signal du Cr<sup>5+</sup>
- G- Signal du composé moins le signal du Cr<sup>5+</sup>
- H- Signal du composé avec correction de la ligne de base
- I- Double intégration du signal et normalisation par rapport à la masse, au gain, au nombre de scans.

Le signal obtenu est ensuite comparé à un composé de référence,  $KAl(SO_4)_2$  dopé au chrome, où le chrome est présent uniquement sous sa forme +III, ce qui permet de quantifier le nombre de spins dû aux  $Cr^{3+}$  dans nos matériaux et de remonter à la concentration en  $Cr^{3+}$  présents.

Par ailleurs, des simulations du spectre RPE expérimental du composé recuit à 1200°C sous air pendant 48h ont été effectuées avec le logiciel WinSimfonia (Bruker) afin de rendre compte des distorsions des octaèdres CrO<sub>6</sub>. Pour cela, le système S=3/2 avec g=1,975 a été considéré. Ce système peut être décrit avec l'Hamiltonien suivant où les axes *x*, *y* et *z* sont les axes principaux du système paramagnétique :

$$\mathcal{H} = g\beta \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{S} + D\left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}\right] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Avec, g un facteur caractéristique du système de spin (pour  $Cr^{3+} 3d^3$ , g < 2, dans des matrices de type oxyde g = 1.97 à 1.98);

 $\beta$  une constante, le magnéton de Bohr ;

*H* le champ magnétique externe ;

S l'opérateur de moment angulaire de spin ;

D et E les paramètres d'éclatement à champ nul, liés au champ cristallin (terme axial et orthorhombique, respectivement);

E/D l'écart à l'axialité du système, minimum et nul pour un système axial, maximum et égal à <sup>1</sup>/<sub>2</sub> pour un système orthorhombique.

Les différentes étapes des simulations sont présentées sur la Figure IV-14.

- (a) Spectre RPE expérimental enregistré en bande X (9,54 GHz) à 4 K.
- (b) -|D| = 300 x10-4 cm-1 et E = 0
- (c)  $-|\mathbf{D}| = 1\ 400\ \text{x}10^{-4}\ \text{cm}^{-1}\ \text{et}\ \mathbf{E} = 0$
- (d)  $-|D| = 1\ 400\ x10^{-4}\ cm^{-1}\ et\ |E| = 190\ x10^{-4}\ cm^{-1}$
- (e)  $-|\mathbf{D}| = 1.475 \text{ x} 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ et } |\mathbf{E}| = 190 \text{ x} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
- (f) Somme pondérée des spectres simulés (e) et (f)



**FIGURE IV-14** – Simulations des spectres expérimentaux des composés  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ .

Il faut noter que la détermination précise des valeurs des paramètres D et E nécessite l'analyse fine des spectres de RPE d'un monocristal en fonction de l'orientation de ce dernier par rapport au champ magnétique. Les intensités et les largeurs des lignes de résonance des spectres RPE obtenus à partir de poudres poly-cristallines sont très variables. C'est pourquoi, certaines lignes de résonance peuvent ne pas être observées sur un spectre de poudre en bande X, comme celles marquées avec un \*.



**FIGURE IV-15** – Etapes permettant d'extraire le signal des  $Cr^{3+}$  isolés.

## Synthèse et modification de pigments inorganiques pour affichage électrophorétique en couleurs

Ces travaux de thèse portent sur la synthèse de particules hybrides à partir de pigments inorganiques pour la formulation d'encres électrophorétiques colorées. Les pigments doivent répondre à un cahier des charges spécifique à ce type d'application. Ils doivent avoir une taille sub-micronique, une faible densité et un haut indice de réfraction afin d'exalter les phénomènes de diffusion. Les pigments bleus et cyan de structure spinelle CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été synthétisés par voie Pechini. Dans les deux cas, des phénomènes de démixtion influençant la couleur ont été observés. Cependant, de par la différence de rayon ionique entre le  $Co^{2+}$  et le  $Ni^{2+}$  ( $rCo^{2+} < rNi^{2+}$ ), les origines en sont différentes. Dans le premier cas il a fallu éliminer les ions  $Co^{3+}$  stabilisés en site [6] pour obtenir une phase pure où la majorité des ions cobalt occupent les sites [4]. Dans le second cas l'ajout d'ions Al<sup>3+</sup> a été nécessaire pour stabiliser une phase spinelle pure en présence de lacunes cationiques et d'ions Ni<sup>2+</sup> occupant partiellement les sites [4] et [6]. Ensuite, nous avons développé des pigments magenta et jaunes de structure olivine explorant la solution solide LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>. Dans ces composés, l'étude des transitions électroniques corrélées à la structure et à l'environnement des ions chromophores  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  en site [6] a permis de montrer des champs cristallins proches et un effet néphélauxétique presque identique. Finalement l'analyse de l'état de valence du chrome dans les structures de type rutile Sn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> a permis de synthétiser des pigments violets. Dans un second temps, la surface des pigments a été modifiée avec des chaines silanes de type ntrimethoxysilane afin de favoriser la dispersion des pigments dans un milieu apolaire. Puis les pigments modifiés ont été polymérisés dans l'Isopar G par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes avec du méthacrylate de méthyle afin de diminuer la densité globale des particules hybrides et ainsi obtenir des encres stables. L'étude de l'influence des conditions expérimentales a été effectuée sur chaque pigment afin de formuler des encres colorées et chargées sans ajout de contrôleur de charge. La réalisation d'un dispositif électrophorétique à deux couleurs bleu et blanc a finalement pu être développé.

Mots clés : Encres électrophorétiques, Pigments, Polymérisation en dispersion, Métaux de transition, Particules hybrides, Couleur

# Synthesis and modification of inorganic pigments for the electrophoretic colour displays

This work deals with the hybrid particles synthesis, using inorganic pigment for the coloured electrophoretic inks formulation. To comply with this type of application, pigments must have a sub-micrometer size, a low density and a high refractive index in order to exalt the diffusion phenomena. Blue and cyan spinel structure pigments CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> have been synthesized by Pechini process. In both these oxides, steric and electronic effects allowed stabilizing pure phases with enhanced colouring effects. In the case of  $CoAl_2O_4$ , we have to avoid the occurrence of  $Co^{3+}$  (LS) whereas for NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, excess of Al<sup>3+</sup> is necessary to get pure phases with nanosized crystallites. Then, magenta and yellow olivine structure pigments have been developed with the exploration of the solid solution LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>. In these compounds, the study of the electronic transitions combined with  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$  chromophores ions structure and environment in [6] site leads to comparable crystal field and so an almost similar nephelauxetic effect for both ions. Finally, the investigation of the valence state and the environment of chromium in rutile type structure Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> allowed the synthesis of purple pigments. In a second part, the pigment surface has been modified with ntrimethoxysilane chains to improve the pigment dispersion in apolar media. Then, modified pigments have been polymerised in Isopar-G by nitroxyde mediated radical polymerisation with methyl methacrylate to decrease the hybrids density and to obtain stable inks. The impact of the experimental conditions has been studied on each pigments in order to formulate coloured and charged inks without any charge control agent. A two-colour electrophoretic device (blue/white) has been finally tested.

Keywords: Electrophoretic inks, Pigments, Dispersion polymerisation, Transitions metals, Hybrids particles, Colour

## **ICMCB-LCPO**

ICMCB, UMR5026, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer 33600 Pessac LCPO, UMR 5629, Bâtiment B8, Allée Geoffroy Saint Hilaire 33615, Pessac