



**Nouvelle génération d'absorbeurs UV inorganiques.  
Etude de solutions solides oxydes et oxynitrures.  
Application à la protection du bois.**

François Cheviré

► **To cite this version:**

François Cheviré. Nouvelle génération d'absorbeurs UV inorganiques. Etude de solutions solides oxydes et oxynitrures. Application à la protection du bois.. Matériaux. Université de Rennes 1, 2004. Français. <tel-01202991>

**HAL Id: tel-01202991**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01202991>**

Submitted on 22 Sep 2015

**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.

N° Ordre : 3061

## **THÈSE**

présentée

**DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

**Mention : CHIMIE**

par

**François CHEVIRÉ**

UMR CNRS 6512 "Verres et Céramiques" – Groupe Nitrures  
École doctorale Sciences de la Matière  
UFR Structure et Propriétés de la Matière

**Nouvelle génération d'absorbeurs UV inorganiques.  
Étude de solutions solides oxydes et oxynitrures.  
Application à la protection du bois.**

Soutenue le 29 Octobre 2004 devant la commission d'examen

### **Composition du jury**

<b><u>Rapporteurs:</u></b> J.-C. BOIVIN	Professeur, Directeur de l'ENSCL, Lille
J. LIVAGE	Professeur au Collège de France, Membre de l'Institut
<b><u>Examineurs:</u></b> A. DEMOURGUES	Chargé de Recherche au CNRS, ICMCB, Université Bordeaux 1
S. JOBIC	Chargé de Recherche au CNRS, IMN, Université de Nantes
R. MARCHAND	Directeur de Recherche au CNRS, Université de Rennes 1
F. TESSIER	Chargé de Recherche au CNRS, Université de Rennes 1



# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Nitrures de l'UMR CNRS 6512 "Verres et Céramiques" de l'Université de Rennes 1.

Je remercie Roger MARCHAND, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli dans le groupe, pour l'intérêt qu'il a montré envers mes travaux ainsi que pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury cette thèse, dernière ligne droite avant une retraite bien méritée.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Jacques LIVAGE, Professeur au Collège de France et Membre de l'Institut, ainsi qu'à Jean-Claude BOIVIN, Professeur et Directeur de l'ENSCL, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Stéphane JOBIC et Alain DEMOURGUES, Chargés de Recherche au CNRS, pour leur participation à ce jury.

Je témoigne ma plus profonde reconnaissance à Franck TESSIER, Chargé de Recherche au CNRS, pour avoir encadré l'ensemble de mes travaux depuis mon arrivée au Laboratoire dans le cadre de mon stage de DEA (4 ans déjà). Je souhaite lui exprimer mes plus directs remerciements pour sa constante disponibilité, sa confiance, son investissement dans mes travaux de recherche ainsi que pour ses nombreux conseils pour mon projet professionnel. Merci pour m'avoir fait partager ton expérience de la vie à l'américaine ... on en reparle à mon retour !

Ce travail n'aurait pu être possible sans de nombreuses collaborations. Je souhaite à ce titre remercier Christophe COLBEAU-JUSTIN et Michel BOUCHARD (LIMHP, Villetaneuse) pour les mesures de photocatalyse. Je remercie également Stéphane GROLLEAU de l'IMN (Nantes) pour les mesures de granulométrie, ainsi que Claude FOUASSIER (ICMCB, Bordeaux) et Frédéric CLABAU (IMN, Nantes) pour les mesures et discussions sur la photoluminescence. Je remercie aussi Françoise BOUREE (LLB, Saclay) et Thierry ROISNEL (LCSIM, Rennes) pour l'enregistrement et l'interprétation des diagrammes de diffraction des neutrons.

J'adresse des remerciements amicaux à l'ensemble des membres du Laboratoire pour leur indispensable assistance technique et/ou leur quotidienne bonne humeur:

- Pascal, camarade de paillasse mais de jeux surtout.
- Francisco, pour m'avoir appris un espagnol que je ne saurais répéter.
- Florence, pour qui les séries télé n'ont aucun secret.
- Michel, qui a un cube gros comme ça... le cœur aussi.
- Chantal, dont les mésaventures estivales sont toujours un régal.
- Nathalie, ... "ça va aller !".
- Odile, au fait je ne regarde pas que des dessins animés.
- Jean, la vie d'étudiant dans les années 80... c'était quelque chose!
- Patrick, qui voit la vie en rouge et noir.
- Thierry, pour m'avoir fait découvrir les joies du karting... et du mal de dos.
- Et à tout les autres...

Enfin je tiens à remercier l'ensemble de ma famille et de mes amis pour leur soutien tout au long de ces dernières années.

## Introduction générale 5

### Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Introduction	13
1.1 – Problématique – <i>La protection du bois</i>	15
1.1.1 – Tendance et effet de mode	15
1.1.2 – Qu'est ce que le bois ?	16
1.1.2.1 – Composition	16
1.1.2.2 – Vieillissement du bois – <i>causes</i>	18
1.1.3 – Photodégradation du bois	19
1.1.3.1 – Rayonnement UV	19
1.1.3.2 – Effets du rayonnement UV	20
1.1.3.3 – Effet d'un composé photocatalytique	22
1.1.4 – Problématique industrielle	23
1.1.5 – Caractéristiques d'un anti-UV idéal	24
1.2 – Absorbants UV inorganiques actuels – <i>1<sup>ère</sup> génération</i>	25
1.2.1 – Caractéristiques générales	25
1.2.2 – TiO <sub>2</sub> , ZnO et CeO <sub>2</sub> – <i>Caractéristiques et limitations</i>	27
1.2.3 – Evolution de ces différents composés	29
1.3 – Composés oxynitrides	29
1.3.1 – Généralités	29
1.3.2 – Propriétés optiques: état de l'art	30
1.3.2.1 – Composés définis	30
1.3.2.2 – Solutions solides	32
1.4 – Intérêt des solutions solides	33
1.4.1 – Définition et critères d'existence	34
1.4.1.1 – Solutions solides d'insertion	34
1.4.1.2 – Solutions solides de substitution	34
1.4.1.3 – Mécanismes plus complexes	35
1.4.1.4 – Double substitution	37
1.4.1.5 – Conditions d'existence	37
1.4.1.6 – Loi de Vegard	37
1.4.2 – Evolution de la propriété en fonction de la composition	38
1.4.3 – Approches envisagées	41
Bibliographie du chapitre 1	43

## SOMMAIRE

---

### Chapitre 2 : Elaboration de précurseurs oxydes optimisés et caractérisation des poudres

Introduction	49
2.1 – Voie céramique – <i>inconvenients</i>	49
2.2 – Voie chimie douce – <i>méthodes complexantes</i>	50
2.2.1 – Principe général	50
2.2.2 – Intérêts des méthodes complexantes	51
2.2.2.1 – Méthode Pechini (ou des complexes polymérisés)	51
2.2.2.2 – Méthode des citrates amorphes	54
2.2.2.3 – Méthode glycine	56
2.2.2.4 – Méthode de co-précipitation homogène	60
2.3 – Caractérisation des poudres	61
2.3.1 – Diffraction par les rayons X	61
2.3.2 – Caractérisation optique	62
2.3.2.1 – Couleur	62
2.3.2.2 – Réflexion diffuse	64
2.3.2.2.1 – Principe de la mesure – appareillage	64
2.3.2.2.2 – Allure des spectres – valeurs caractéristiques	65
Bibliographie du chapitre 2	68

### Chapitre 3 : Etude de systèmes oxynitrures

Introduction	73
3.1 – Démarche envisagée	74
3.1.1 – Solutions solides oxynitrures	74
3.1.2 – Sans substitution de cations	75
3.1.3 – Avec substitution de cations: substitution couplée	75
3.2 – Synthèse de poudres oxynitrures	76
3.2.1 – Les réactions de nitruration	76
3.2.1.1 – Réaction solide - solide	76
3.2.1.2 – Réaction solide - gaz	76
3.2.2 – Les paramètres influençant la nitruration	77
3.2.3 – Dosage de l'azote	78
3.2.3.1 – Dosage Grekov	79
3.2.3.2 – Dosage Leco®	80
3.3 – Cristallographie des systèmes étudiés	81
3.3.1 – Structure fluorine	81
3.3.2 – Structure scheelite	83
3.3.3 – Structure pérovskite	85
3.4 – Systèmes de type fluorine	87

## SOMMAIRE

---

3.5 – Systèmes de type scheelite	89
3.5.1 – Travaux antérieurs et approche envisagée	89
3.5.2 – NdWO <sub>3</sub> N	92
3.5.3 – Affinement de la structure de NdWO <sub>3</sub> N – <i>diffraction des neutrons</i>	96
3.5.4 – Solutions solides	99
3.5.4.1 – Nd <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> WO <sub>3+x</sub> N <sub>1-x</sub> (A = Ca, Sr)	99
3.5.4.2 – NdW <sub>1-x</sub> Ta <sub>x</sub> O <sub>3+x</sub> N <sub>1-x</sub>	101
3.5.5 – Propriétés optiques	102
3.5.5.1 – Anti-UV	102
3.5.5.2 – Photoluminescence – <i>analogie avec CaWO<sub>4</sub></i>	103
3.6 – Systèmes de type pérovskite	106
3.6.1 – Travaux antérieurs et approche envisagée	106
3.6.2 – Systèmes La-A-Ti-O-N (A = Sr, Ba)	108
3.6.2.1 – Solutions solides La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> TiO <sub>2+x</sub> N <sub>1-x</sub>	108
3.6.2.2 – Autre approche du système La-A-Ti-O-N	117
3.6.3 – Système La-Al-Ti-O-N	121
3.6.4 – Systèmes A-Zr-Ta-O-N (A = Ca, Sr)	125
3.6.4.1 – Système Ca-Zr-Ta-O-N	126
3.6.4.2 – Système Sr-Zr-Ta-O-N	130
3.7 – Conclusion du chapitre 3	133
Bibliographie du chapitre 3	134

<b>Chapitre 4 : Etude de systèmes oxydes... ... protection anti-UV appliquée au matériau bois</b>
---

Introduction	140
4.1 – Description du projet AUVIB	140
4.2 – Démarche scientifique	142
4.2.1 – Choix de la structure fluorine	142
4.2.2 – Résultats précédents	143
4.2.3 – Systèmes étudiés	146
4.2.4 – Protocole d'étude	147
4.3 – Solutions solides oxydes et propriétés optiques	147
4.3.1 – Systèmes R <sup>III</sup> -W-Mo-O (R = Y, Yb)	147
4.3.1.1 – Cristalochimie	147
4.3.1.2 – Synthèse	149
4.3.1.3 – Réflexion diffuse	151
4.3.1.4 – Indice de réfraction	153
4.3.2 – Système Y <sup>III</sup> -Ce <sup>IV</sup> -W-O	155
4.3.2.1 – Synthèse et caractérisation structurale	155



## SOMMAIRE

---

4.3.2.2 – Réflexion diffuse	158
4.3.2.3 – Indice de réfraction	159
4.3.3 – Système Y <sup>III</sup> -Ce <sup>IV</sup> -O	159
4.3.3.1 – Cristallographie	160
4.3.3.2 – Synthèse et réflexion diffuse	160
4.3.3.3 – Indice de réfraction	166
4.4 – Evaluation du comportement photocatalytique	166
4.4.1 – Porteurs de charges	167
4.4.1.1 – Principe de la mesure	167
4.4.1.2 – Résultats	168
4.4.2 – Photodégradation du phénol	169
4.4.2.1 – Principe de la mesure	169
4.4.2.2 – Résultats	171
4.4.3 – Photolyse des essences de bois et des composants d'une finition	172
4.5 – Morphologie des poudres	173
4.5.1 – Résultats	173
4.5.1.1 – Appareillages	174
4.5.1.2 – Voie citrate	174
4.5.1.3 – Voie glycine	175
4.5.1.4 – Coprécipitation (HMT)	176
4.5.2 – Discussion	179
4.6 – Avancée du projet et perspectives	179
Bibliographie du chapitre 4	181
<b>Conclusion générale</b>	<b>183</b>

# **INTRODUCTION**



L'architecture des années 1990 et 2000 et probablement plus encore celle du 21<sup>e</sup> siècle rivalise de formes de plus en plus audacieuses associant des matériaux aussi variés que le verre, le béton ou le bois. Parmi les tendances actuelles émerge une certaine simplicité où la nature retrouve une place à part entière, tant en décoration intérieure par l'agencement de jardins et points d'eau, qu'en extérieur par le choix de matières aussi naturelles que le bois.

Aujourd'hui reconnu comme l'un des matériaux de construction les plus écologiques et les plus innovants, le bois accompagne la créativité contemporaine grâce à ses qualités naturelles: acoustiques, thermiques, techniques, esthétiques. Il prend une place majeure dans l'art de bâtir et d'intégrer les édifices dans les paysages urbains ou ruraux, traçant ainsi les contours d'une entente parfaite entre l'homme et son environnement. Cependant, après seulement quelques années, nous observons quotidiennement sur ces ouvrages des signes de dégradation. Comment peut-on, en effet, préserver efficacement l'aspect originel de ces constructions face aux intempéries et à la lumière solaire ?

C'est dans ce contexte que notre expérience de chimiste du solide a été sollicitée par l'industrie du bois pour développer de nouveaux absorbeurs UV aptes à limiter la photodégradation du bois. Il s'agit de mettre au point une nouvelle génération de matériaux anti-UV absorbant tous rayonnements UV selon un cahier des charges bien défini.

Une des principales activités de recherche de notre Laboratoire concerne la mise au point de nouveaux matériaux issus de la substitution partielle du sous-réseau anionique d'un oxyde métallique par de l'azote N<sup>3-</sup>. Plus précisément le Laboratoire possède une expertise reconnue dans l'étude des propriétés optiques de matériaux de type nitrure. Notamment, au travers de plusieurs projets réalisés en partenariat avec Rhône-Poulenc puis Rhodia, des compositions originales visant des applications comme pigments colorés ont été préparées dans des domaines de solution solide dans lesquels on a su faire varier de façon continue la couleur des poudres oxynitrides en fonction de leur enrichissement progressif en azote. Une conséquence directe de la substitution azote/oxygène dans les systèmes Sr-Ta-O et R-W-O (R = terre rare) est une augmentation du caractère covalent qui se traduit dans les (oxy)nitrides semi-conducteurs par une diminution du gap optique entre bande de valence et bande de conduction susceptible de

générer de la couleur. C'est le même concept qui a guidé notre recherche de nouveaux matériaux absorbeurs UV, au travers de l'étude de solutions solides oxydes et oxynitrides. Ces compositions sont notamment caractérisées par un bord d'absorption positionné à 400 nm, limite spectrale entre les domaines ultraviolet et visible.

Pour mieux appréhender la problématique de la protection du bois contre les effets du rayonnement UV, le premier chapitre rappelle succinctement les particularités de ce matériau naturel et l'origine des dégradations qu'il subit. Nous décrivons également les caractéristiques des produits actuellement disponibles sur le marché ainsi que leurs limitations. Puis, en nous basant sur l'expérience du Laboratoire dans le domaine des oxynitrides colorés, nous montrons comment l'étude de solutions solides oxydes et oxynitrides se révèle une approche prometteuse pour réaliser l'objectif fixé.

L'homogénéité chimique des poudres est un paramètre essentiel dans la synthèse de précurseurs de nitruration pour optimiser les propriétés optiques. Le chapitre 2 met l'accent sur les avantages de différentes voies de chimie douce par rapport à la voie céramique traditionnelle. Les méthodes de caractérisation des poudres que nous avons utilisées quotidiennement lors de ce travail sont largement abordées, notamment la réflexion diffuse qui permet de sélectionner les candidats les plus intéressants comme absorbeurs UV.

Le chapitre 3 regroupe l'ensemble des travaux réalisés sur des solutions solides oxynitrides. Nous rappelons d'abord les mécanismes de la réaction de nitruration, avant d'aborder plus directement les propriétés optiques. A partir des trois types structuraux bien connus: fluorine, scheelite et pérovskite, nous illustrons, avec des exemples appropriés, comment à partir de composés isotopes oxyde absorbant dans l'UV et oxynitride absorbant dans le visible, il est possible de former des solutions solides, solutions solides dans lesquelles la position du bord d'absorption évolue progressivement avec la proportion d'azote.

L'approche industrielle, développée dans le cadre du projet AUVIB, est décrite dans le chapitre 4 avec l'étude approfondie de solutions solides oxydes de type fluorine, en particulier à base de cérine, pour lesquelles nous avons caractérisé propriétés photocatalytiques et morphologiques.

# **CHAPITRE 1**

## **CONTEXTE DE L'ÉTUDE**



<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1.1 – Problématique – <i>La protection du bois</i></b>	<b>15</b>
1.1.1 – Tendances et effet de mode	15
1.1.2 – Qu'est ce que le bois ?	16
1.1.2.1 – <i>Composition</i>	16
1.1.2.2 – <i>Vieillessement du bois – causes</i>	18
1.1.3 – Photodégradation du bois	19
1.1.3.1 – <i>Rayonnement UV</i>	19
1.1.3.2 – <i>Effets du rayonnement UV</i>	20
1.1.3.3 – <i>Effet d'un composé photocatalytique</i>	22
1.1.4 – Problématique industrielle	23
1.1.5 – Caractéristiques d'un anti-UV idéal	24
<b>1.2 – Absorbants UV inorganiques actuels – 1<sup>ère</sup> génération</b>	<b>25</b>
1.2.1 – Caractéristiques générales	25
1.2.2 – TiO <sub>2</sub> , ZnO et CeO <sub>2</sub> – <i>Caractéristiques et limitations</i>	27
1.2.3 – Evolution de ces différents composés	29
<b>1.3 – Composés oxynitrures</b>	<b>29</b>
1.3.1 – Généralités	29
1.3.2 – Propriétés optiques: état de l'art	30
1.3.2.1 – <i>Composés définis</i>	30
1.3.2.2 – <i>Solutions solides</i>	32
<b>1.4 – Intérêt des solutions solides</b>	<b>33</b>
1.4.1 – Définition et critères d'existence	34
1.4.1.1 – <i>Solutions solides d'insertion</i>	34
1.4.1.2 – <i>Solutions solides de substitution</i>	34
1.4.1.3 – <i>Mécanismes plus complexes</i>	35
1.4.1.4 – <i>Double substitution</i>	37
1.4.1.5 – <i>Conditions d'existence</i>	37
1.4.1.6 – <i>Loi de Vegard</i>	37



## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

---

1.4.2 – Evolution de la propriété en fonction de la composition	38
1.4.3 – Approches envisagées	41
<b>Bibliographie du chapitre 1</b>	<b>43</b>

Le bois est le matériau noble et esthétique par excellence. Produit de la nature, son abondance et sa facilité de mise en oeuvre en font un des premiers matériaux de l'environnement de l'Homme. Partant de simples huttes et outils sommaires, ce dernier a appris à le façonner et à tirer partie de ses avantages au cours des siècles. Ainsi, dans de nombreuses régions (Scandinavie, Amérique du nord ...), le bois reste le matériau de construction principal, devançant la pierre et les matériaux synthétiques (béton, acier ...). En conditions normales, il présente une très bonne durabilité; de nombreux édifices très anciens ont traversé les âges pour en témoigner (*Stavkirke* ou églises en bois debout de Norvège (Figure 1.1), temple *Tôdaiji* au Japon, maisons Acadiennes en Amérique du Nord ...).



Figure 1.1: Stavkirke (église en bois debout), Vik (Norvège).

Ces constructions mettent également en évidence les différentes façons dont l'Homme, en fonction de ses origines géographiques, a apprivoisé ce matériau particulier; particulier ... dans le

sens où l'aspect et la structure du bois retranscrivent son origine végétale et l'influence des différents facteurs qui sont intervenus lors de la croissance de l'arbre dont il provient (ensoleillement, nature du sol ...). Ses caractéristiques sont ainsi celles d'un matériau naturel. Il présente des singularités plus ou moins variées et une grande richesse esthétique au travers de la multitude d'essences existantes. Ainsi, d'une utilisation à des fins techniques et pratiques, le bois a vu son champ d'action s'étendre au domaine "artistique", en devenant aussi un matériau de décoration et d'ornementation majeur (mobilier, gravures ...).

Le bois, avec la pierre, a été jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle un des matériaux les plus utilisés dans la construction. A partir de cette période, l'avènement de matériaux synthétiques comme l'acier et le béton a considérablement limité son utilisation, en particulier en milieu urbain. De plus, ces 30-40 dernières années, le bois a également vu son utilisation fortement diminuée dans le domaine des menuiseries (fenêtres, portes ...) avec l'émergence de matériaux nécessitant moins d'entretien, essentiellement le PVC et l'aluminium, ou dans le domaine du mobilier avec l'apparition de nouvelles modes (formica, mobilier en plastique des années 70 ...) et de meubles bon marché (panneaux de particules mélaminés ...). Aujourd'hui, la construction en bois (totale ou partielle) semble connaître un nouvel essor notamment grâce à la "redécouverte" des caractéristiques particulières de ce matériau. Les possibilités technologiques ainsi qu'une connaissance approfondie du bois lui permettent de revenir au premier plan, ce dernier point étant grandement favorisé par une nouvelle tendance apparue ces dernières années: le retour à la nature et la préservation de l'environnement. Le bois possède en effet de nombreux avantages par rapport aux autres matériaux cités précédemment, autant du point de vue écologique, esthétique que matériau.

Cependant, bien qu'il présente une très bonne durabilité dans ses propriétés intrinsèques, notamment mécaniques, son esthétique est rapidement ternie dans le temps à cause de dégradations de surface dues aux intempéries. Sous l'effet du **rayonnement UV**, certains constituants du bois se décomposent et sa couleur peut alors fortement évoluer selon l'espèce considérée. Cette altération de la couleur du bois n'est pas préjudiciable lorsqu'il est destiné à être peint ou recouvert d'une teinte sombre, mais elle devient problématique dans le cas de finitions couvrantes incolores ou faiblement colorées (vernis, lasures ...). Il est alors impossible de garantir la pérennité des caractéristiques esthétiques de l'ouvrage en bois et il devient alors nécessaire d'incorporer un agent filtrant dans la finition couvrante afin de préserver ce matériau des effets du rayonnement UV.

Dans ce premier chapitre, nous aborderons les paramètres clés – économiques et scientifiques – liés à l'utilisation du bois avant de rappeler les caractéristiques principales des absorbeurs UV disponibles sur le marché. Nous nous intéresserons ensuite aux oxynitrides colorés répertoriés dans la littérature en mettant en évidence les similitudes entre les deux problématiques: **pigments colorés** et **anti-UV**. Enfin, nous montrerons en quoi des **solutions solides oxydes** et **oxynitrides** peuvent se révéler être une excellente approche pour répondre aux attentes de cette étude.

### 1.1 – Problématique - *La protection du bois*

#### 1.1.1 – Tendance et effet de mode

Ces dernières années, on note un regain d'intérêt pour le matériau bois, alors que depuis plusieurs décennies la difficulté de conserver son aspect original, altéré par son environnement (UV, humidité ...), a permis aux matières synthétiques de progresser dans les domaines de la construction (béton, acier, verre ...), de la menuiserie (PVC, aluminium ...) et du mobilier. Cependant, ces matériaux présentent aussi de nombreux inconvénients, le plus souvent une esthétique discutable et des propriétés isolantes décevantes.

De nos jours, de nombreuses études sur le bois mettent en évidence ses avantages, en particulier dans le domaine de la construction, qui en font un matériau moderne et écologique.

Parmi les qualités du bois [1], on peut citer :

- **son esthétique incontestable**, difficilement reproductible de par son origine végétale. Il est de plus en plus utilisé dans l'architecture moderne, où son aspect visuel permet d'apporter une certaine chaleur aux ambiances ternes et tristes des constructions en béton et/ou acier.
- ses propriétés intrinsèques particulières qui en font **un matériau de construction polyvalent**. Le bois offre en effet une grande liberté tant au niveau architectural qu'au niveau de l'échelonnement des constructions (modularité). Les principales caractéristiques du bois sont:

→ bonne durabilité.

→ bonne résistance mécanique (5 fois supérieure à celle du béton armé).

→ souplesse et légèreté, permettant aux constructions en bois de s'adapter à tous les types de terrains.

→ très bon isolant thermique. A épaisseur égale, le bois est 10 fois plus isolant que le béton et 350 fois plus que l'acier.

→ bon isolant phonique.

→ sensation de chaleur au toucher, incomparable aux matériaux froids que sont le béton et l'acier.

• **sa dimension écologique**, dans le sens où l'on considère comme écologique la capacité d'un matériau ou d'une technique à utiliser les ressources naturelles en perturbant le moins possible les cycles biologiques des systèmes vivants de l'écosystème planétaire, et ce pendant tout le processus de production ou culture, fabrication, utilisation, recyclage et élimination. Le bois répond à tous ces critères :

→ c'est un matériau naturel abondant. La surface des forêts européennes croît chaque année.

→ il nécessite peu d'énergie lors de sa transformation.

→ il est entièrement recyclable, y compris ses sous-produits issus de la production (petits bois d'abattages, écorces ...) qui peuvent être transformés ou brûlés (énergie).

### 1.1.2 – Qu'est ce que le bois ?

#### 1.1.2.1 – Composition

Le bois possède une composition chimique complexe qui dépend énormément de l'essence de l'arbre (pin, chêne ...), des conditions de sa croissance (ensoleillement, nature du terrain, température ambiante ...) et de la partie de l'arbre considérée [1,2]. Il se compose principalement de matière organique, d'eau et de substances minérales. L'eau, qui peut constituer jusqu'à 40 % de la masse totale du bois, se trouve sous deux formes:

- l'eau d'imprégnation contenue dans les parois cellulaires et les pores du bois. Elle est liée de manière physique au bois et est éliminée par séchage.

- l'eau de constitution des molécules ligneuses qui est liée chimiquement au bois.

## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

L'essentiel de la matière sèche du bois est constitué de macromolécules qui composent les parois des cellules ligneuses. Parmi ces molécules, on trouve:

- les hydrates de carbone (60-80 % de la matière sèche) tels que la **cellulose** (Figure 1.2a) qui est un polymère de glucose constituant les fibres tendres du bois, ou les **hemicelluloses** qui sont également des molécules glucidiques, comme les glucomannanes, arabinogalactanes, l'amidon, les substances pectiques, les gommés.
- les **lignines** (Figure 1.2b) qui sont des polymères phénoliques représentant environ 20 % de la matière sèche du bois.

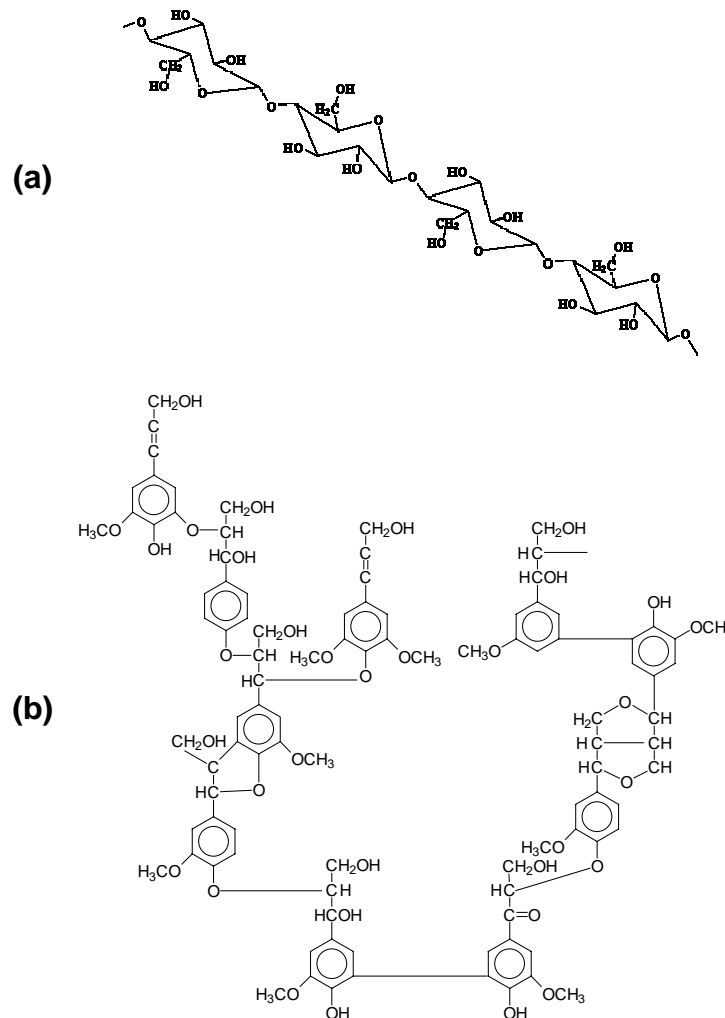


Figure 1.2: Représentation de la structure de la cellulose (a) et des lignines (b).

Parmi les autres constituants du bois, on trouve:

- Les **tanins** du bois (composés phénoliques). Ce sont pour l'essentiel des tanins ellagiques dont les principaux sont la castalagine et la vescalagine.
- d'autres composés phénoliques simples comme les acides phénoliques (acides gallique, ellagique, vanillique ou syringique) ou les coumarines (scopoletine, oesculetine ...). Ces composés peuvent être colorés.
- les **résines** parmi lesquelles les constituants volatils (térébenthine), les acides résiniques (jusqu'à 5 % dans les résineux), les esters d'acides gras du glycérol ou des stérols .... Ces substances sont souvent odorantes.
- des substances minérales dont les proportions dépendent de l'origine du bois (~ 5 % pour les bois tropicaux contre ~ 0,5 % pour ceux venant des zones tempérées).
- des constituants mineurs: alcaloïdes, aldéhydes ....

### 1.1.2.2 – Vieillessement du bois – causes

En tant que composé lignocellulosique, le matériau bois peut subir de nombreuses agressions qui accélèrent son vieillissement. Parmi ces phénomènes, plus ou moins prononcés suivant l'espèce et l'origine du bois, figurent notamment ceux listés, ainsi que leurs principaux effets, dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1: Les altérations du bois et leurs causes.

<b>Causes</b>	<b>Effets</b>
Humidité	Coloration grisâtre, bleuissement Pourriture, ramollissement Déformations, fentes ... Perte de propriétés mécaniques
Rayonnement UV	
Champignons lignivores et moisissures	
Insectes xylophages	
Température et variations thermiques	
Attaques chimiques	
Dégradations mécaniques	

Toutes ces dégradations se traduisent par des modifications des propriétés du bois, aussi bien au niveau de la tenue mécanique que de l'aspect esthétique (coloration, changement de l'état de surface). On comprend donc aisément l'intérêt des industriels pour des techniques

permettant d'augmenter la longévité du bois, notamment dans le domaine de la construction et de l'ameublement.

Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux dégradations dues au **rayonnement ultraviolet**.

### 1.1.3 – Photodégradation du bois

#### 1.1.3.1 – Rayonnement UV

Le domaine ultraviolet (UV) du rayonnement solaire s'étend de 100 à 400 nm (ou  $4,43 > E > 3,1$  eV). Il est arbitrairement divisé en trois fractions: les UVA ( $400 < \lambda < 320$  nm), les UVB ( $320 < \lambda < 280$  nm) et les UVC ( $280 < \lambda < 100$  nm) (Figure 1.3). Cependant, la totalité des UV ne parvient pas jusqu'à la surface de la Terre, les UVC et une partie des UVB et des UVA étant absorbés par l'atmosphère. Ainsi, le rayonnement solaire tel que nous le percevons n'est constitué que d'environ 5 % d'ultraviolets (dont 2% d'UVB et 98% d'UVA) pour 40% de lumière visible et 55% d'infrarouges (Figure 1.4).

Les UVB sont connus depuis longtemps pour présenter des effets à court terme (coups de soleil) et à long terme (cancers cutanés, dégradation de matériaux organiques ...). Par contre les UVA ont longtemps été considérés comme relativement inoffensifs. Moins énergétiques que les UVB, ils interagissent moins en surface et pénètrent donc plus profondément dans le matériau. Une quantité plus importante de matière organique est alors exposée au rayonnement, ce qui multiplie d'autant les risques de réactions photochimiques [3]. Il est donc nécessaire d'avoir recours à une protection contre tout rayonnement ultraviolet qui soit efficace jusqu'à la **transition UV-Visible (400 nm ou 3,1 eV)**.

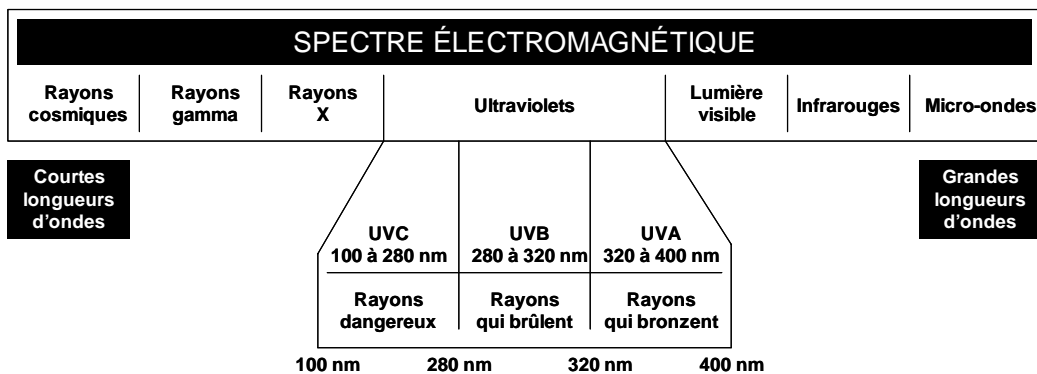


Figure 1.3: Le rayonnement ultraviolet dans le spectre électromagnétique.



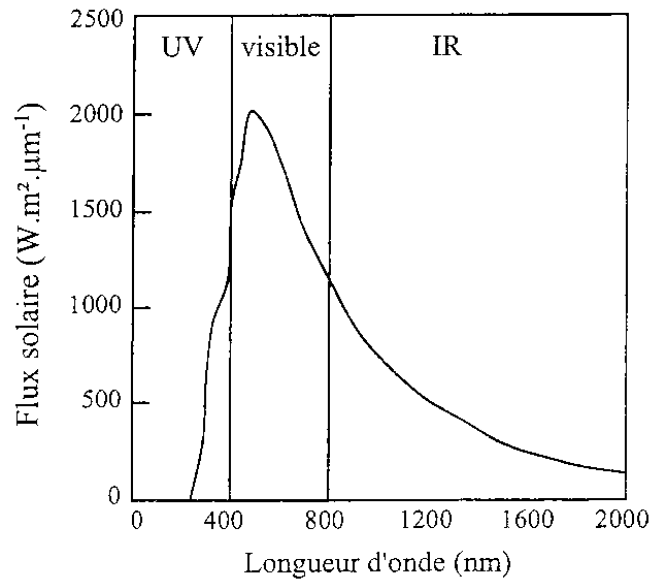


Figure 1.4: Spectre d'émission du soleil.

### 1.1.3.2 – Effets du rayonnement UV

Comme on l'a vu précédemment, les lignines et la cellulose sont les constituants majoritaires du bois. Ces composés contiennent des chromophores qui possèdent une large bande d'absorption dans l'UV (300 ↔ 400 nm) et peuvent générer des substances colorées lorsqu'ils sont dégradés. En fait, 80 à 95 % de l'absorption du bois sont seulement dus aux lignines. Dans le cas de composés lignocellulosiques, Hon *et al.* ont montré que les espèces radicalaires formées par l'irradiation de la cellulose isolée ne sont plus détectées en présence des lignines [2,4]. Il semblerait que les molécules de lignines soient capables de désactiver l'état excité de la cellulose par un processus de transfert d'énergie (Figure 1.5). Sous l'action de la lumière solaire, les photoproduits formés dans le bois auront alors pour origine exclusivement l'état excité des molécules de lignines.

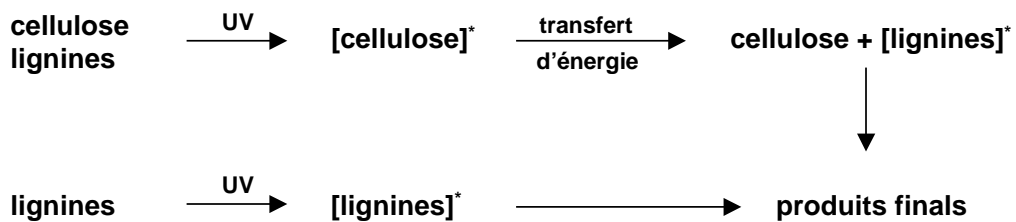


Figure 1.5: Excitation des molécules de lignines dans un composé lignocellulosique.

## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

La photodégradation de ces dernières est donc la principale cause de l'altération de la couleur naturelle du bois. Dans ce paragraphe, nous nous limiterons donc aux seuls mécanismes de dégradation des lignines. Ces mécanismes sont principalement radicalaires. En effet, la lignine possède des groupements phénoliques conjugués, de type gaïacyle pour les essences résineuses (sapin de Vancouver ...) et de type syringyle pour les essences feuillues (chêne ...), qui par absorption du rayonnement UV, peuvent générer des radicaux phénoxyes souvent colorés (Figure 1.6) [2].

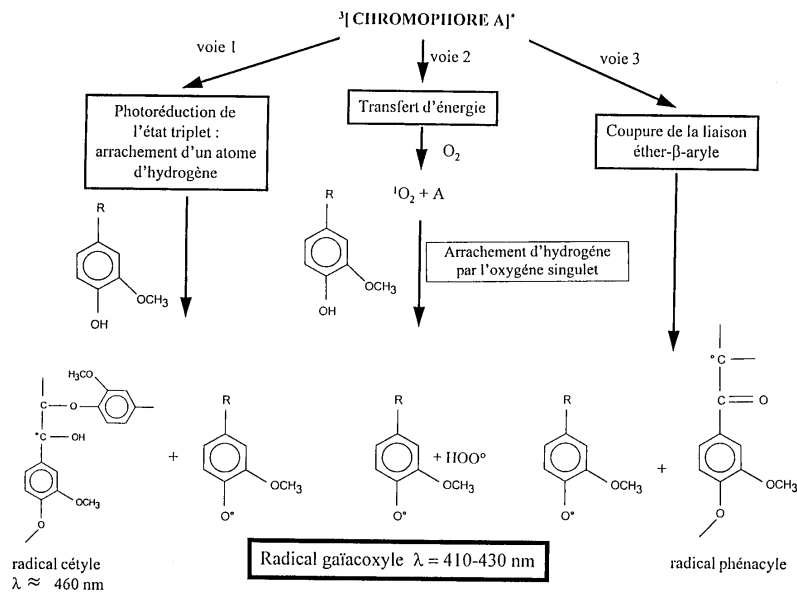


Figure 1.6: Désactivation de la lignine dans le cas d'une essence résineuse.

Dans le cas des essences feuillues, une partie de la coloration est également due à des radicaux stables à structure phénoxye issus des extractibles du bois. En présence d'oxygène, les radicaux phénoxyes sont ensuite oxydés en composés colorés plus stables, par exemple les quinones, par des mécanismes de condensation (Figure 1.7).

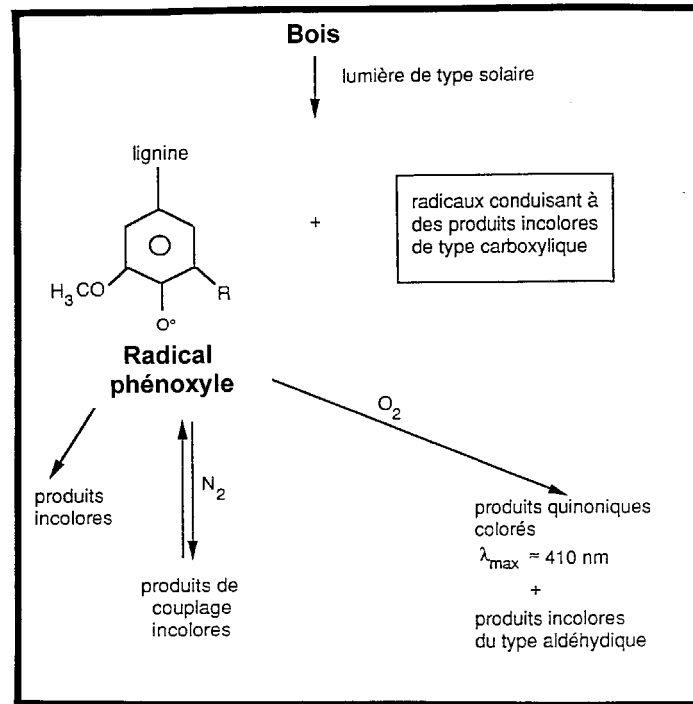


Figure 1.7: Réactions de dégradation de la lignine.

### 1.1.3.3 – Effet d'un composé photocatalytique

Les réactions de dégradation de substances organiques, que ce soient les molécules du bois ou les constituants de la couche protectrice (vernis, lasure ...) peuvent aussi être initiées par la présence d'un composé photocatalytique dans la finition.

De tels composés sont en général des semi-conducteurs présentant des transitions entre bande de valence (pleine) et bande de conduction (vide). Les rayonnements d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite  $E_g$  (ou bandgap) sont absorbés et permettent alors à un électron de la bande de valence de migrer vers un niveau de la bande de conduction. Il y a alors formation d'une paire électron/trou [5]. Les porteurs de charges ainsi créés peuvent, s'ils ne se recombinent pas, migrer et être piégés par les ions métalliques et les groupements hydroxyles de surface. En présence d' $O_2$  et  $H_2O$ , les porteurs piégés forment des radicaux libres  $OH^\bullet$  et  $HO_2^\bullet$  qui sont des espèces très oxydantes, susceptibles de dégrader tout composé organique de formule générale  $C_xH_yO_z$  en  $CO_2$  et  $H_2O$ .

La Figure 1.8 illustre ce phénomène dans le cas de l'oxyde de titane  $TiO_2$ . Les propriétés photocatalytiques de ce composé sont un de ses défauts majeurs dans le cadre de la protection

contre le rayonnement UV, bien que cet oxyde soit utilisé commercialement depuis de nombreuses années.

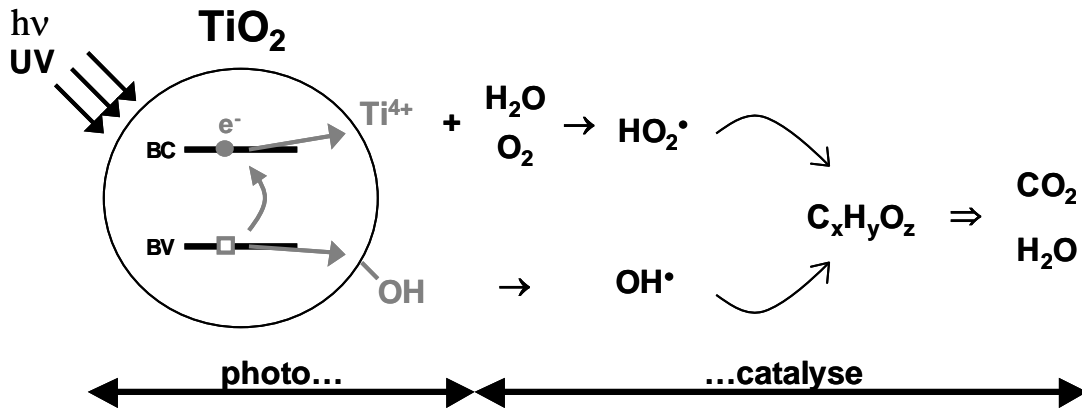


Figure 1.8: Mécanisme de l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$ .

### 1.1.4 – Problématique industrielle

Comme on l'a vu précédemment, aussi bien le bois que la finition protectrice sont sensibles directement (photodégradation) ou indirectement (photocatalyse) au rayonnement UV. Ainsi, afin de stabiliser la couleur naturelle du bois et/ou de la finition, il est nécessaire de limiter l'action des photons UV. Une solution consiste à incorporer un agent absorbant ces derniers dans la couche protectrice afin de piéger le maximum de photons par absorption énergétique avant qu'ils ne réagissent avec les constituants du bois ou de la finition. Cependant, les additifs utilisés actuellement ne ralentissent pas suffisamment les cinétiques de modification de la couleur. De plus, ils présentent eux-mêmes une activité photocatalytique nuisible à la pérennité du film protecteur et du bois.

Il est donc nécessaire d'avoir recours à un composé filtrant efficace permettant de préserver le plus longtemps possible les caractéristiques esthétiques du bois (couleur, état de surface), mais également de prolonger la durée de vie de la couche protectrice afin de limiter l'entretien nécessaire à tout ouvrage en bois. Pour cela, l'agent filtrant doit idéalement remplir plusieurs critères listés dans le paragraphe suivant.

### 1.1.5 – Caractéristiques d'un anti-UV idéal

Les propriétés optiques d'un anti-UV doivent être parfaitement définies et répondre au cahier des charges suivant :

- Absorption de tout rayonnement dès 400 nm, notamment pour filtrer les UVA (380 – 400 nm).
- Pic d'absorption suffisamment large pour couvrir toute la gamme du rayonnement UV atmosphérique.
- Absorption intense pour un pouvoir filtrant optimal.
- Absorption sélective, c'est à dire un profil du bord d'absorption aussi droit que possible pour ne pas absorber dans le visible et éviter ainsi toute coloration parasite de la matrice (Figure 1.9).
- Indice de réfraction faible dans le visible afin d'éviter des phénomènes de diffusion de la lumière.
- Non photocatalytique.
- Efficacité au moins équivalente à celle des absorbeurs UV de 1<sup>ère</sup> génération (paragraphe 1.2).

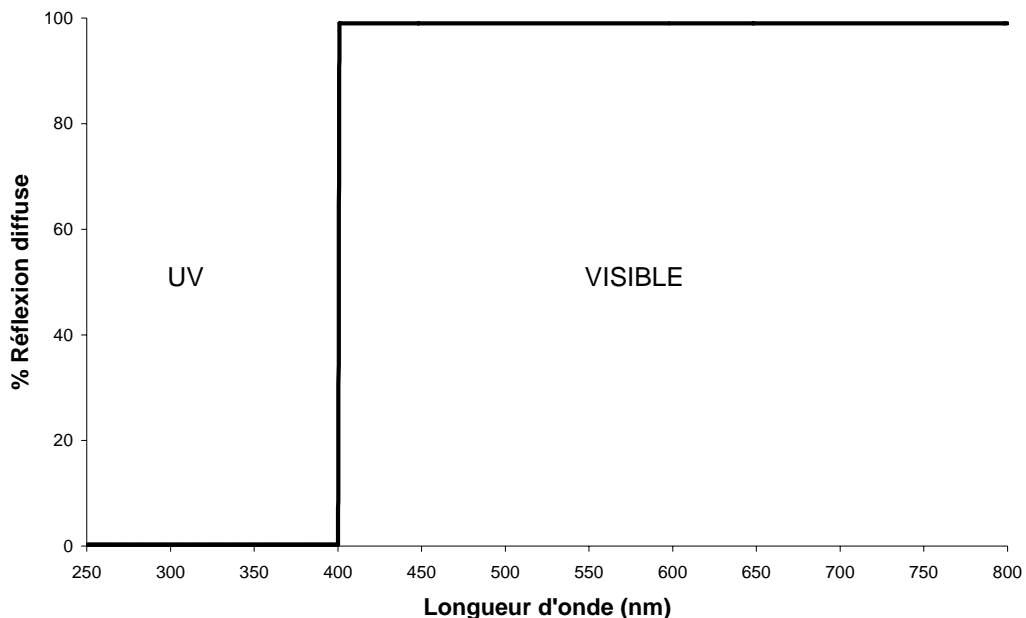


Figure 1.9: Spectre de réflexion diffuse d'un anti-UV idéal.

De plus, un anti-UV efficace doit satisfaire d'autres critères répondant à des contraintes tant morphologiques, chimiques qu'industrielles :

### **Contraintes morphologiques**

L'anti-UV ayant pour finalité d'être incorporé sous forme de poudre dans des formulations de type vernis ou lasure, la taille des particules doit être suffisamment faible de façon à obtenir des suspensions stables. Celles-ci devront également présenter une très bonne dispersion, afin d'éviter la formation d'agrégats, et ainsi améliorer le pouvoir couvrant de la protection UV. Enfin, des tailles de particules trop importantes pourraient altérer les caractéristiques mécaniques ainsi que l'aspect de surface du film protecteur.

### **Contraintes chimiques**

Ces contraintes sont liées à la compatibilité de l'absorbeur avec le milieu dans lequel il sera incorporé, c'est à dire des vernis ou des lasures pour bois. Ceux-ci peuvent aussi bien être en phase aqueuse (pH 6-8) qu'en phase organique. Notons que les phases aqueuses (finitions acryliques essentiellement) ont plutôt la faveur des industriels et devraient donc se développer dans les prochaines années pour des raisons purement environnementales.

### **Contraintes industrielles**

Les contraintes industrielles peuvent se résumer aux suivantes:

- Facilité de production
- Coût
- Respect de l'environnement

## **1.2 – Absorbeurs UV inorganiques actuels - 1<sup>ère</sup> génération**

### **1.2.1 – Caractéristiques générales**

Si l'on considère l'ensemble du marché de la protection des matériaux organiques vis-à-vis du rayonnement UV (cosmétique, lunetterie, vitrages, plastique, bois, papier, textile ...), on note trois grands groupes de composés:

- **Les anti-radicaux libres:** ce sont des composés anti-oxydants qui vont réagir avec les radicaux libres formés sous exposition aux UV, évitant ainsi les réactions en chaîne de dégradation des molécules organiques. Ces composés sont très utilisés pour la protection des polymères, cependant ils sont peu efficaces dans le cas de la protection du bois. Il semble en effet que les constituants du bois, comme la lignine, soient des anti-oxydants beaucoup plus performants [6].

- **Les absorbeurs chimiques:** ce sont généralement des composés organiques possédant des doubles liaisons conjuguées permettant de stabiliser l'état excité, dû à l'absorption d'énergie, par délocalisation de la charge. On trouve notamment les cinnamates, les benzimidazoles, le camphre .... Les composés organiques sont généralement solubles dans le milieu hôte, évitant ainsi tout phénomène de diffusion de la lumière visible due à la présence de particules. Ces composés ont pour particularité de présenter des bandes d'absorption relativement étroites, il n'est donc pas possible de couvrir l'ensemble du spectre UV de l'atmosphère (UVB et UVA, 280 ↔ 400 nm) avec un seul type de composé. La zone d'absorption est cependant ajustable par modification de la structure chimique de la molécule (nombre de doubles liaisons, groupements R). Un mélange de différents types d'absorbeurs organiques peut alors être efficace sur une gamme de longueurs d'onde beaucoup plus importante, pour peu que les bandes d'absorption des différents composés soient complémentaires. Toutefois, cette complexité de la composition peut engendrer des problèmes de stabilité lors de la formulation du produit fini.

L'inconvénient majeur des absorbeurs chimiques organiques est leur faible durabilité chimique sous rayonnement UV, car ils sont très sensibles à la photodégradation (photoisomérisation, photopolymérisation, rupture de liaisons, ...). Il en résulte une perte importante de leur efficacité au cours du temps même s'il est possible d'augmenter la durée de vie des composés par effet synergique entre plusieurs molécules.

- **Les bloquants physiques:** pour pallier la faible durée de vie des absorbeurs UV organiques, les industriels se sont rapidement tournés vers des composés inorganiques, beaucoup plus stables chimiquement. Parmi les composés retenus, on trouve le noir de carbone, le talc, les oxydes de fer, le kaolin, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc ou, plus récemment, l'oxyde de cérium. Ils sont souvent désignés sous le terme d'anti-UV de 1<sup>ère</sup> génération car certains (TiO<sub>2</sub>) sont en fait des pigments blancs qui ont été détournés de leur utilisation principale et leur indice de réfraction élevé dans le visible est à l'origine d'importants phénomènes de diffusion. On

observe en particulier un blanchiment de la couche protectrice qui se révèle néfaste dans le cas de formulations devant rester transparentes comme les lasures ou les vernis appliqués sur le bois.

### 1.2.2 –TiO<sub>2</sub>, ZnO et CeO<sub>2</sub> – caractéristiques et limitations

#### oxydes de titane TiO<sub>2</sub> et de zinc ZnO

Les largeurs de bande interdite de TiO<sub>2</sub> (rutile) et ZnO sont respectivement égales à 3,0 eV et 3,4 eV [7], très proches de la valeur référence 3,1 eV correspondant à une absorption des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm. Les spectres de réflexion diffuse de ces composés (Figure 1.10) révèlent des bords d'absorption voisins de 400 nm, arborant des sélectivités remarquables. Ces caractéristiques en font les principaux composés utilisés commercialement, à l'heure actuelle, comme absorbeurs UV inorganiques.

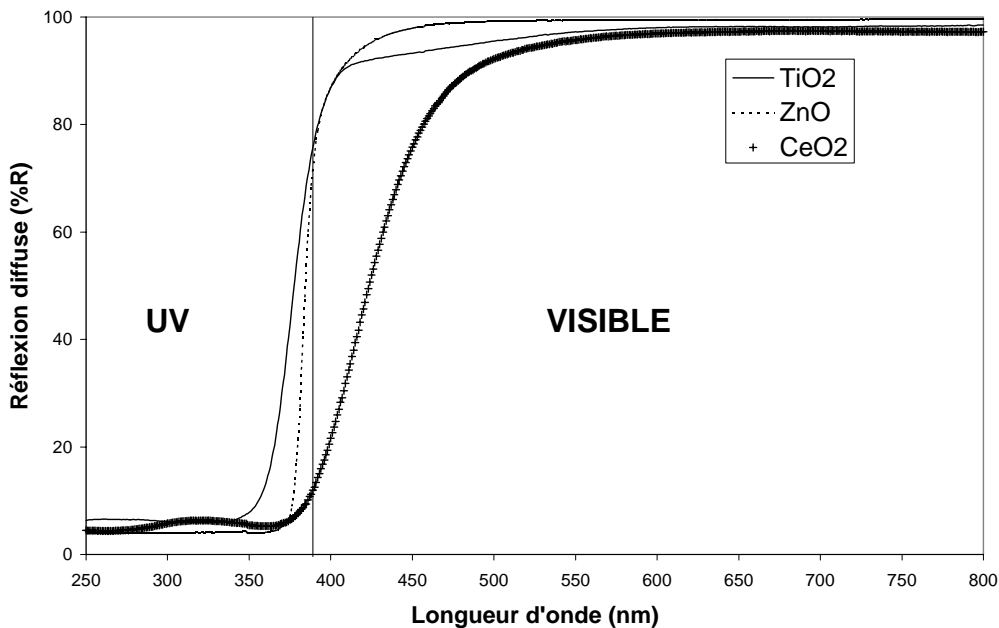


Figure 1.10: Spectres de réflexion diffuse de TiO<sub>2</sub> (rutile), ZnO et CeO<sub>2</sub> commerciaux.

Toutefois, ces composés présentent deux inconvénients majeurs:

→ Comme mentionné précédemment, ce sont à l'origine des pigments blancs. Ils ont été optimisés pour diffuser la partie visible du rayonnement solaire, en conséquence, ces composés possèdent **un indice de réfraction élevé** (2,7 pour TiO<sub>2</sub> (rutile)). Il est toutefois possible de limiter l'effet de blanchiment en diminuant la taille des particules. Alors que des tailles de



l'ordre de la centaine de nanomètres sont suffisantes dans le cas de l'oxyde de zinc, l'indice de réfraction très élevé de l'oxyde de titane requiert l'utilisation de particules de tailles nanométriques.

→ Ces composés présentent **une activité photocatalytique importante**. Leur surface peut alors générer des espèces oxydantes sous irradiation UV conduisant à l'altération de composés organiques (cf paragraphe 1.1.4.3). TiO<sub>2</sub> (anatase) est d'ailleurs un photocatalyseur très exploité (Degussa – P25).

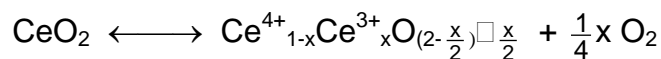
### oxyde de cérium CeO<sub>2</sub>

De nombreuses études récentes sur la cérine [7-9] ont montré que ce composé possédait de très bonnes caractéristiques comme absorbeur UV à large bande (E<sub>g</sub> = 3,1 eV – n = 2,2 [7]). Il se révèle donc être un concurrent sérieux, d'ores et déjà proposé sur le marché par Nippon Denko (Japon).

La cérine a toutefois quelques défauts:

→ Comme le montre le spectre de réflexion diffuse de la Figure 1.10, on note une légère absorption dans le visible conférant aux poudres une légère couleur jaunâtre, gênante dans le cas d'une utilisation finale sur des bois clairs.

→ Ce composé présente une activité photocatalytique moins importante que TiO<sub>2</sub> et ZnO, mais il possède un pouvoir catalytique élevé pour l'oxydation de composés organiques qui limite encore son utilisation commerciale [10]. La cérine cristallise dans une maille de type fluorine dans laquelle les cations Ce<sup>4+</sup> occupent des sites cubiques. Or, il est bien connu que le rapport idéal des rayons ioniques r(M<sup>n+</sup>)/r(O<sup>2-</sup>) est égal à 0,732 pour une coordination cubique (MO<sub>8</sub>). Dans le cas de CeO<sub>2</sub>, le rapport r(Ce<sup>4+</sup>)/r(O<sup>2-</sup>) atteint 0,703, valeur inférieure à la précédente, ce qui signifie que l'ion Ce<sup>4+</sup> n'est pas assez gros pour stabiliser idéalement la structure fluorine. Quelques cations Ce<sup>4+</sup> ont alors tendance à se réduire en Ce<sup>3+</sup>, dotés d'un rayon ionique plus important, comme le montre l'équation:



Ce réarrangement conduit à la libération d'O<sub>2</sub> et à la création de lacunes afin de conserver l'électroneutralité de l'ensemble. Le dégagement d'O<sub>2</sub> dans le milieu pourrait ainsi être relié à l'activité catalytique de la cérine.

### 1.2.3 – Evolution de ces différents composés

En dehors de l'obtention de poudres ultrafines nécessaires pour compenser des indices de réfraction élevés, l'inconvénient majeur de ces oxydes, pour une utilisation commerciale, reste leur activité (photo)catalytique.

La principale réponse apportée à ce défaut consiste à limiter l'interaction des poudres avec le milieu. Le recouvrement des particules par un revêtement inerte et transparent au rayonnement UV apparaît comme une solution intéressante. Cette technique s'appelle l'encapsulation et le revêtement peut être de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11], de la silice  $\text{SiO}_2$  [9,12], voire du nitrure de bore BN [7]. Il est toutefois à noter que l'encapsulation des absorbeurs UV peut atténuer leurs performances.

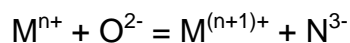
Dans le cas de la cérine, afin de limiter son activité catalytique illustrée dans le paragraphe précédent, il est possible de réaliser des substitutions par des ions métalliques possédant une valence plus faible et/ou un rayon ionique plus important que ceux de  $\text{Ce}^{4+}$ , par exemple  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  [13]. En stabilisant ainsi la structure fluorine de la cérine, ces substitutions limitent la réduction du  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  et donc atténuent son pouvoir catalytique sans toutefois trop modifier ses caractéristiques optiques.

## 1.3 – Composés oxynitrides

### 1.3.1 – Généralités

Une des activités principales du Laboratoire porte sur la mise au point de nouveaux matériaux issus de la substitution partielle du sous-réseau anionique d'un oxyde métallique par de l'azote de type nitrure ( $\text{N}^{3-}$ ) [14]; citons par exemple l'obtention d'oxynitrides semi-conducteurs [15].

L'insertion d'azote, moins électronégatif que l'oxygène, dans le réseau d'un oxyde engendre une augmentation du caractère covalent des liaisons chimiques. Cela se traduit notamment par une diminution de la valeur du gap optique  $E_g$  et donc par une modification des propriétés d'absorption du composé. Ainsi, alors que de nombreux oxydes sont blancs, les oxynitrides correspondants sont souvent colorés. Par exemple, si l'on considère la substitution couplée (décrite dans le chapitre 3),



en partant des oxydes  $ZrO_2$  (baddeleyite) et  $BaTiO_3$  (pérovskite), on obtient respectivement les oxynitrures isotopes colorés TaON (jaune,  $E_g = 2,5$  eV) et  $BaTaO_2N$  (bordeaux,  $E_g = 2,0$  eV).

### 1.3.2 – Propriétés optiques : état de l'art

Nous ne considérons ici que les propriétés optiques faisant intervenir des phénomènes d'absorption du rayonnement électromagnétique dus à des transitions électroniques entre bande de conduction et bande de valence, par exemple la **couleur**. Cet aspect des oxynitrures est étudié depuis plusieurs années au Laboratoire, plus spécialement pour la mise au point de nouveaux pigments colorés non-toxiques, notamment dans la gamme jaune → orangé [16]. Cette fonction requiert une absorption intense et sélective dans le visible du composé étudié afin que sa couleur soit parfaitement définie.

Nous avons alors envisagé d'étendre cette approche à l'étude de nouveaux **absorbeurs UV** inorganiques. Ceux-ci doivent présenter une absorption intense située à 3,1 eV (400 nm). La démarche envisagée ici consiste à ajuster les propriétés d'absorption en modifiant la composition chimique, plus spécialement en contrôlant le taux d'azote inséré dans la structure, essentiellement au sein de solutions solides.

Notons d'ores et déjà que de récents travaux valorisent tout l'intérêt de compositions oxynitrures colorées dans le domaine de la **photolyse** de l'eau en lumière visible [17-21]. Le fait de déplacer le bord d'absorption vers le visible permet d'utiliser une gamme plus étendue du rayonnement solaire.

Avant de détailler cette approche (paragraphe 1.4), nous allons d'abord lister les principaux (oxy)nitrures colorés répertoriés dans la littérature qui constituent d'excellents points de départ pour l'étude de nouveaux systèmes, en particulier sous forme de solutions solides oxynitrures.

#### 1.3.2.1 – Composés définis

##### **(Oxy)nitrures binaires**

Parmi les nitrures à base d'alcalins ou d'alcalinoterreux, seuls  $Li_3N$ ,  $Mg_3N_2$  et  $Ca_3N_2$  sont colorés. Ils sont respectivement brun-rouge, jaune et rouge-brun mais possèdent un fort caractère ionique et sont très hygroscopiques.

Des nitrures et oxynitrures avec un caractère plus covalent existent avec les éléments du bloc p: citons par exemple AlN, GaN, InN, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou encore PON. Ils sont généralement très faiblement colorés.

Les (oxy)nitrures d'éléments de transition sont généralement noirs. Contrairement aux oxydes, le degré d'oxydation maximum (configuration d<sup>0</sup>) de ces éléments est difficile à conserver dans les composés de type nitrure. On trouve souvent l'élément avec un degré d'oxydation inférieur voire mixte. Ainsi dans le nitrure TiN à caractère métallique, le titane est (formellement) trivalent, alors qu'il présente une valence mixte (III/IV) dans les oxynitrures TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de couleur noire [22]. On retrouve le même phénomène avec d'autres métaux de transition: NbO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, W<sub>2</sub>N .... Seuls deux éléments conservent leur degré maximum dans des (oxy)nitrures binaires: le tantale et le zirconium. Les composés TaON [23], Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [24] et Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> [25] sont respectivement jaune, bordeaux et jaune-citron. On peut noter ici la très grande stabilité des degrés IV du zirconium et V du tantale. Les synthèses étant effectuées à partir des oxydes Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ZrO<sub>2</sub> chauffés sous flux d'ammoniac, le caractère réducteur de NH<sub>3</sub> n'affecte pas ces métaux de transition.

### (Oxy)nitrures ternaires

Contrairement aux composés (oxy)nitrures binaires, ou seuls le tantale et le zirconium conservent leur degré d'oxydation maximum, il est possible de stabiliser le degré maximum d'autres métaux de transition au sein de composés (oxy)nitrures ternaires en utilisant le concept d'effet inductif [26,27]. Le principe est basé sur la capacité d'un élément électropositif, par exemple un élément de terre rare, à partager ses électrons avec la liaison *azote-métal de transition* afin d'augmenter son caractère covalent et ainsi la stabiliser. Alors que le titane seul est très facilement réduit dans les conditions de nitruration utilisées, son degré d'oxydation maximum (Ti<sup>IV</sup>) est stabilisé dans les oxynitrures RTiO<sub>2</sub>N (R = La → Sm).

Au cours des vingt dernières années, un grand nombre de composés ternaires colorés ont été mis en évidence. Le Tableau 1.2 récapitule, par type structural, les principales phases colorées, répertoriées dans la littérature, dont l'élément coordinateur principal appartient au bloc d.



Toujours dans des pérovskites, Grins et al. [42] ont obtenu des résultats similaires dans les systèmes  $AZr_{1-x}Ta_xO_{3-x}N_x$  avec des poudres allant du blanc de  $AZrO_3$  au jaune, rouge ou bordeaux de  $ATaO_2N$ , A correspondant au calcium, strontium et baryum.

Récemment, Diot a mis en évidence au Laboratoire des domaines de compositions continus dans les systèmes de type pérovskite  $A(A,Ta)(O,N,\square)_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) et  $Sr(Sr,Nb)(O,N,\square)_3$  permettant ainsi d'obtenir une gamme de poudres colorées allant du jaune pâle au marron orangé [16]. Ces travaux ont également montré qu'en partant de tungstates de terres rares de type fluorine déficitaire:  $R_6WO_{12}\square_2$  et  $R_{14}W_4O_{33}\square_3$  ( $R =$  lanthanides), on pouvait préparer les composés oxynitrides  $R_6W(O,N,\square)_{14}$  et  $R_{14}W_4(O,N,\square)_{36}$  dont la couleur varie progressivement du blanc de l'oxyde jusqu'au jaune vif quand le taux d'azote augmente.

Alors que pour les terres rares de grand rayon, la nitruration des tantalates  $RTaO_4$  conduit soit à des phases pérovskites  $RTaON_2$  [28], soit à des phases pyrochlores  $R_2Ta_2O_5N_2$  [33], Maillard et al. [43] ont mis en évidence des domaines de solutions solides de type fluorine déficitaire  $RTa(O,N,\square)_4$  avec les petites terres rares ( $r_{R^{3+}} \leq r_{Gd^{3+}}$ ). Ces auteurs ont aussi préparé des oxynitrides colorés dans les systèmes  $R_2Zr_{1-x}W_x(O,N,\square)_8$ , également de structure fluorine [44].

Des domaines de solutions solides d'oxynitrides colorés ont aussi été obtenus dans d'autres types structuraux; citons par exemple les compositions orangées  $Ta_{3-x}Zr_xN_{5-x}O_x$  ( $0 \leq x \leq 0,60$ ) isotype de  $Ta_3N_5$ , et jaune pâle  $Ta_{1-x}Zr_xN_{1-x}O_{1+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,28$ ), isotype de  $TaON$  [45].

### 1.4 – Intérêt des solutions solides

Comme nous venons de le voir, plusieurs travaux ont mis en évidence la possibilité de modifier la position du bord d'absorption, et donc la couleur du composé, en fonction de la composition chimique. Nous avons cherché, quant à nous, à élaborer des compositions oxydes et oxynitrides peu colorés dont la position du bord d'absorption, située à 400 nm, permet d'absorber toute la partie UV du spectre électromagnétique.

Dans ce paragraphe seront d'abord rappelés les différents types de solutions solides. Nous discuterons ensuite l'évolution d'une propriété, ici l'absorption de la lumière, en fonction de la composition chimique. Enfin, nous aborderons les différentes voies que nous avons retenues aussi bien dans le cas des oxynitrides que dans celui des oxydes.

### 1.4.1 – Définition et critères d'existence

Une solution solide est, fondamentalement, une phase cristallisée qui se caractérise par une composition variable. Certaines propriétés, comme la conductivité ou le ferromagnétisme, sont ainsi modifiées par tout changement progressif de la composition. Cet aspect peut se révéler très intéressant pour l'obtention de matériaux présentant des propriétés spécifiques [46].

Les solutions solides simples peuvent être divisées en deux catégories: les solutions solides d'insertion et les solutions solides de substitution. A partir de ces deux possibilités, un nombre important de mécanismes plus ou moins complexes peuvent être obtenus. Ceux-ci peuvent présenter à la fois les caractéristiques des deux modèles précédents et/ou prendre en compte l'insertion d'ions de charge différente de celle des ions de la structure hôte.

#### 1.4.1.1 – Solutions solides d'insertion

Les espèces introduites occupent les sites vacants de la structure cristalline (sites interstitiels) sans se substituer à aucun atome. Beaucoup de métaux forment des solutions solides d'insertion avec de petits atomes, par exemple H, C, B, N ..., pouvant entrer dans la structure métallique.

#### 1.4.1.2 – Solutions solides de substitution

Dans ce type de solution solide, l'élément introduit ne vient pas occuper de site vacant mais se substitue directement à un atome de la structure cristalline. Pour cela, l'atome substituant doit présenter une taille voisine de celle de l'atome substitué pour pouvoir occuper le même site cristallographique. De plus sa "charge" doit être identique, dans le cas contraire, il faudrait prendre en compte la création de lacunes ou l'occupation de sites interstitiels (cf. mécanismes plus complexes).

Dans le cas des alliages, il est convenu de considérer que la solution solide ne peut exister si la différence des rayons des éléments substitué et substituant excède 15 %. Pour les systèmes non-métalliques, cette limite apparaît plus large et ne peut être quantifiée correctement.

Dans le cas où l'on n'observe pas de mise en ordre des différents atomes, on peut considérer une distribution statistique des atomes sur les sites considérés. Il est alors possible de parler d'atome moyen. Celui-ci présente des propriétés (numéro atomique, taille ...) intermédiaires entre celles de l'atome inséré et celles de l'atome substitué.

Pour que le domaine de solution solide soit continu entre les deux termes limites, il est nécessaire que ceux-ci soient isostructuraux. L'inverse n'est pas vérifié: deux phases isostructurales ne donnent pas nécessairement de solution solide l'une avec l'autre. Ainsi, bien que des domaines "complets" se forment dans les cas favorables, il est plus courant de trouver des domaines partiels. Dans de tels cas, la restriction précédente (termes limites de même structure cristalline) n'est plus obligatoire. On parle alors de solubilité partielle entre plusieurs phases.

### 1.4.1.3 – Mécanismes plus complexes

Considérons maintenant le cas où la substitution intervient entre **deux cations de charges différentes** (le raisonnement est similaire dans le cas de substitutions anioniques).

Il existe deux possibilités, amenant soit à la création de lacunes, soit à la présence d'atomes interstitiels:

- ① Le nombre total de cations reste constant alors que le nombre d'anions varie.
- ② Le nombre de cations varie tandis que le nombre d'anions reste constant.

#### Nombre de cations constant

Pour que le nombre total de cations ne varie pas au sein de la solution solide et que l'électroneutralité de la composition soit conservée, il est nécessaire de prendre en compte des modifications au sein du sous-réseau anionique. Considérons une substitution cationique dans le cas d'un binaire non-métallique, l'équation donne:

$$A_{1-x}B_xX_{\left(\frac{a}{c} + \frac{(b-a)}{c} \cdot x\right)}$$

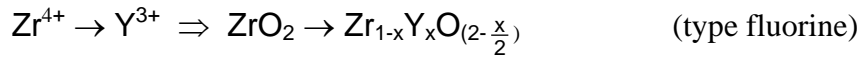
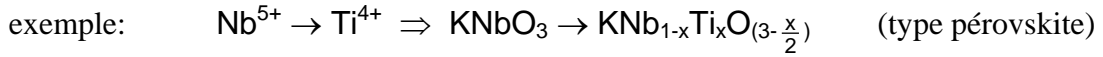
nombre total de cations = 1  
nombre total d'anions =  $\frac{a}{c} + \frac{(b-a)}{c} \cdot x$

avec  $A^{a+}$  : le cation substitué de charge +a  
 $B^{b+}$  : le cation substituant de charge +b  
 $X^{c-}$  : un anion de charge -c

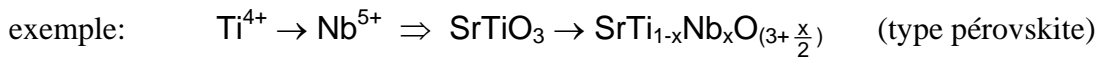


Deux cas peuvent alors se présenter en fonction de la charge des cations:

$$\textcircled{1} \mathbf{a > b} \Rightarrow \frac{(b-a)}{c} < 0 \Rightarrow \text{création de lacunes anioniques}$$

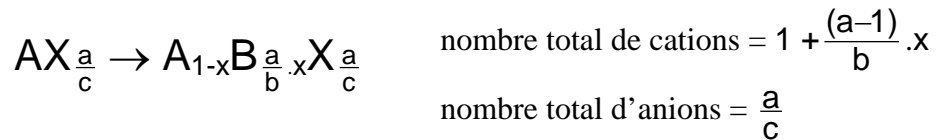


$$\textcircled{2} \mathbf{a < b} \Rightarrow \frac{(b-a)}{c} > 0 \Rightarrow \text{anions interstitiels}$$



#### Nombre d'anions constant

Comme précédemment, pour garder l'électroneutralité de l'ensemble, il est nécessaire de modifier le réseau cationique selon l'équation:

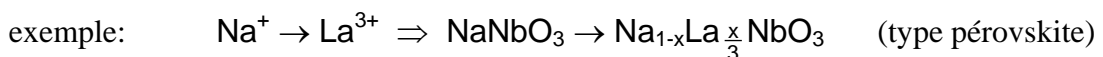


avec  $\text{A}^{a+}$  : le cation substitué de charge  $+a$   
 $\text{B}^{b+}$  : le cation substituant de charge  $+b$   
 $\text{X}^{c-}$  : un anion de charge  $-c$

Deux cas peuvent alors se présenter en fonction de la charge des cations:

$$\textcircled{1} \mathbf{a > b} \Rightarrow \frac{a}{b} > 1 \Rightarrow \text{cations interstitiels}$$

$$\textcircled{2} \mathbf{a < b} \Rightarrow \frac{a}{b} < 1 \Rightarrow \text{création de lacunes cationiques}$$



## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

### 1.4.1.4 – Double substitution

Dans ce type de mécanisme, deux substitutions ont lieu simultanément. Parmi ceux-ci, on trouve notamment la **substitution croisée ou couplée** qui consiste à compenser la variation de charge d'un des sous-réseaux de la structure en modifiant celle de l'autre sous-réseau afin de maintenir l'électroneutralité de la formulation, tout en conservant un nombre constant d'atomes. Le Tableau 1.3 regroupe différents types de doubles substitutions illustrés par quelques exemples de la littérature dans le cas pérovskites.

Tableau 1.3: Différents types de double substitution.

Substitution seulement dans le sous-réseau cationique	
- entre ions de charge identique	$\text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ [47]
- entre ions de charges différentes	$\text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ [48]
Substitution à la fois dans les sous-réseaux cationique et anionique	
- entre ions de charge identique	
- entre ions de charges différentes	$\text{CaZrO}_3 \rightarrow \text{CaZr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ [42]

### 1.4.1.5 – Conditions d'existence

Les facteurs qui gouvernent la formation, ou non, de solutions solides ne sont compris que qualitativement, notamment pour les mécanismes les plus complexes. Pour un système donné, il n'est habituellement pas possible de prédire si des solutions solides peuvent se former, et si c'est le cas, quelles seront l'étendue des domaines de composition [46].

### 1.4.1.6 – Loi de Végard

D'après la loi de Végard, les paramètres de la maille élémentaire devraient évoluer de façon linéaire avec la composition. Cette règle avance implicitement que la variation des paramètres de maille est purement gouvernée par les tailles relatives des différents atomes qui participent aux mécanismes de solution solide, c'est-à-dire les atomes substitués et substituant.

Expérimentalement, cette loi n'est suivie qu'approximativement et des mesures fines peuvent révéler des déviations par rapport à la loi linéaire supposée. Cependant, cette variation plus ou moins continue reste un moyen rapide et efficace pour la caractérisation de domaines de solutions solides par diffraction des rayons X, permettant ainsi de mettre en évidence une évolution de la position des raies de diffraction.

Considérons le cas des solutions solides oxynitrides. L'azote possédant un rayon ionique supérieur à celui de l'oxygène ( $r_{\text{N}^{3-}} = 1,71 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ ), on observe, en général, une augmentation du volume de la maille élémentaire quand la proportion d'azote augmente dans la structure. Cela se traduit alors par un déplacement des raies de diffraction vers les petits angles. Néanmoins, quand la substitution de l'oxygène par l'azote s'accompagne de la création de lacunes anioniques, le résultat précédent peut être atténué, annulé voire inversé. Dans ce cas, il faut prendre en compte à la fois une augmentation du volume de maille due à l'insertion d'azote, mais également une diminution de celui-ci due à la création de lacunes. Il y a en quelque sorte compensation. Ainsi, dans le cas des solutions solides de type fluorine  $\text{R}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33-3x}\text{N}_{2x}\square_x$ , l'augmentation du taux d'azote dans la structure entraîne un décalage des pics de diffraction vers les petits angles pour les grosses terres rares ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et vers les grands angles pour les petites terres rares ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$ ) [16].

### 1.4.2 – Evolution de la propriété en fonction de la composition

Nous focalisons ici notre attention sur les conséquences de la variation de la composition chimique d'un composé sur ses propriétés d'absorption, et donc sur les caractéristiques de sa largeur de bande interdite (ou gap optique). Ainsi, lorsque les niveaux de l'élément substitué interviennent directement dans les transitions électroniques à l'origine de l'absorption optique, on peut s'attendre à une évolution des caractéristiques d'absorption du composé.

Si l'on regarde la structure de bande d'un oxyde métallique  $\text{AO}_y$  de type semi-conducteur, représentée très schématiquement sur la Figure 1.11a, la largeur de bande interdite est directement liée à la position des niveaux  $2p$  de l'oxygène et  $nd$  du métal de transition, ainsi la bande de valence présentera un caractère  $2p(\text{O})$  prépondérant tandis que la bande de conduction plutôt un caractère métallique  $nd(\text{A})$ .

Supposons maintenant que ce composé présente un gap supérieur à 3,1 eV et donc absorbe dans l'UV. Afin de déplacer son bord d'absorption vers le visible (par exemple  $\lambda = 400 \text{ nm}$  pour

les absorbeurs UV ou  $\lambda > 400$  nm pour les pigments colorés), il faut pouvoir diminuer la valeur du gap  $E_g$ . Pour cela, deux possibilités sont envisageables:

- Soit déplacer la bande de valence vers les hautes énergies en substituant, par exemple, l'oxygène par un élément moins électronégatif, typiquement l'azote ( $\chi_{O} = 3,50 > \chi_{N} = 3,05$ ) comme illustré sur la Figure 1.11b.
- Soit abaisser la bande de conduction en substituant le métal A par un autre élément (B) plus électronégatif ( $\chi_A < \chi_B$ , Figure 1.11c).

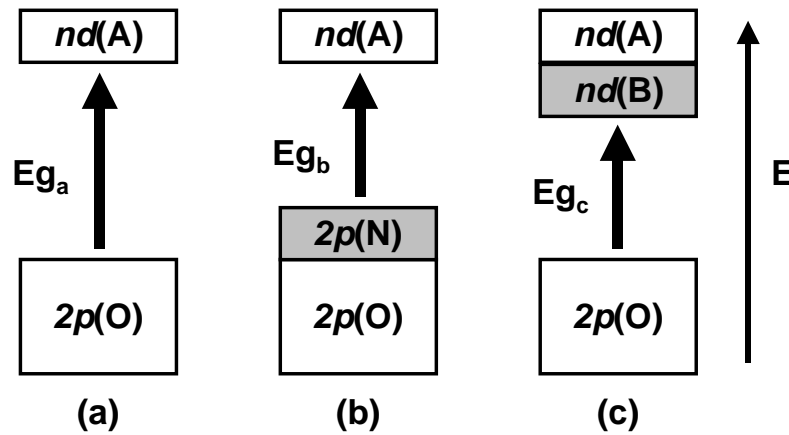


Figure 1.11: Evolution de la largeur de bande interdite (ou gap optique) d'un oxyde  $AO_y$  en fonction du type de substitution.

Il doit donc être possible de contrôler le déplacement du bord d'absorption en fonction du taux de substitution. Toutefois, bien que la notion d'atome moyen permette d'expliquer l'évolution d'un certain nombre de propriétés dans une solution solide, cette notion est-elle applicable dans le cas des propriétés optiques discutées ici ?

Dans l'exemple suivant, on représente de façon très schématique, les courbes de densité d'états associées à la bande de conduction d'une solution solide  $A_{1-x}B_xO_y$  ( $0 < x < 1$ ,  $\chi_A < \chi_B$ ) lorsque que l'on peut définir un atome moyen (Figure 1.12a). La Figure 1.12b illustre le cas contraire.

Dans le premier cas, on observe une bande unique dont le centre de gravité évolue avec le taux de substitution. On peut donc s'attendre à une diminution progressive et linéaire de la largeur de bande interdite et donc à une évolution continue de la propriété d'absorption. Dans le second cas, il y a superposition de deux bandes distinctes et fixes. Ainsi, lorsque le rapport B/A augmente, on aura plutôt une diminution brutale du gap de  $E_{g_A}$  vers  $E_{g_B}$  lorsque la densité

d'états de la bande B sera suffisante pour permettre de nombreuses transitions électroniques se traduisant par une évolution rapide et non linéaire des propriétés d'absorption caractéristiques de l'oxyde  $AO_y$  vers celles de  $BO_y$ . Ceci est illustré, sur la Figure 1.13, par le cas des solutions solides de type fluorine  $Y_6W_{1-x}Mo_xO_{12}$  [49]. L'évolution non-linéaire de la position du bord d'absorption suggère que les niveaux  $4d$  du molybdène et  $5d$  du tungstène forment deux bandes relativement distinctes l'une de l'autre. L'énergie de la bande  $4d(Mo)$  est inférieure à celle de la bande  $5d(W)$  et sa densité d'états croît à mesure que le rapport  $Mo/W$  augmente. Aux faibles taux de substitution, le bas de la bande de conduction correspond formellement au bas de la bande relative aux orbitales  $4d$  du molybdène, mais la densité d'états associée est insuffisante pour que l'absorption soit importante. Par contre, quand le taux de molybdène augmente, le nombre de transitions électroniques vers cette bande devient plus important. Les caractéristiques d'absorption du composé se rapprochent alors rapidement de celles du molybdate  $Y_6MoO_{12}$ .

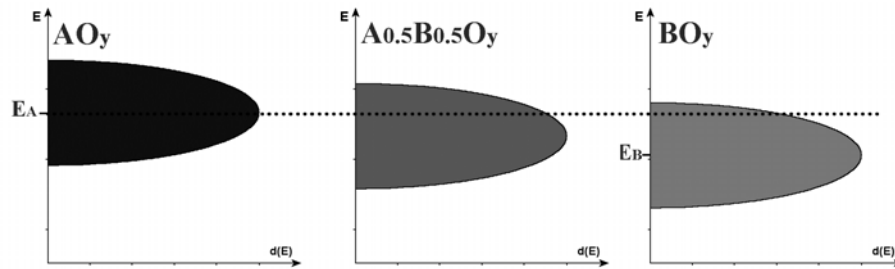


Figure 1.12a: Densité d'états de la bande de conduction dans le cas d'un mélange de bandes.

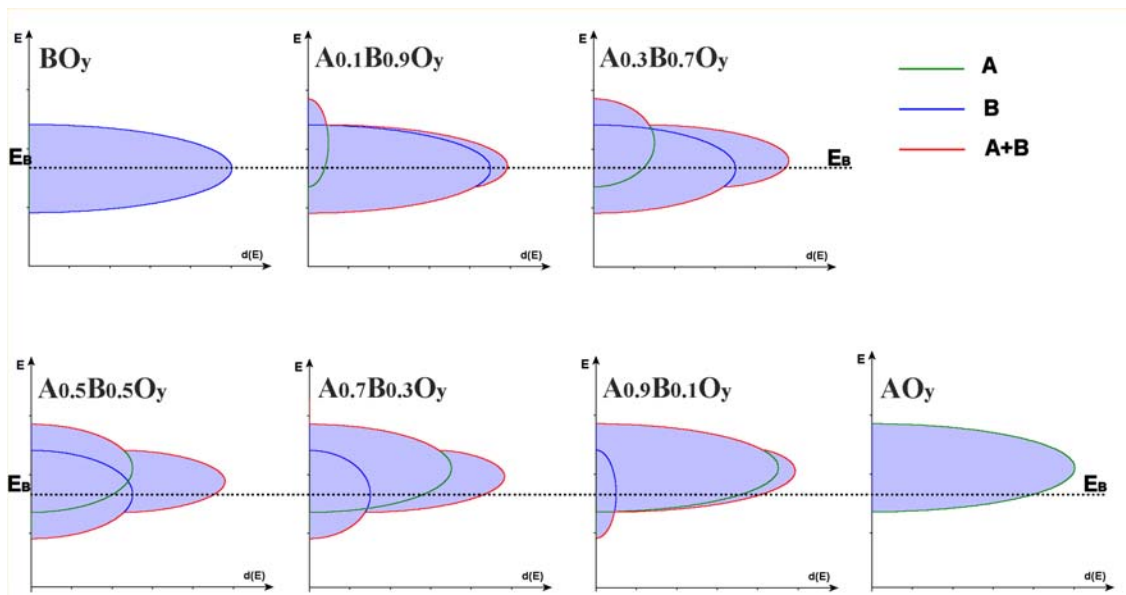


Figure 1.12b: Densité d'états de la bande de conduction dans le cas où il n'y a pas de mélange de bandes.

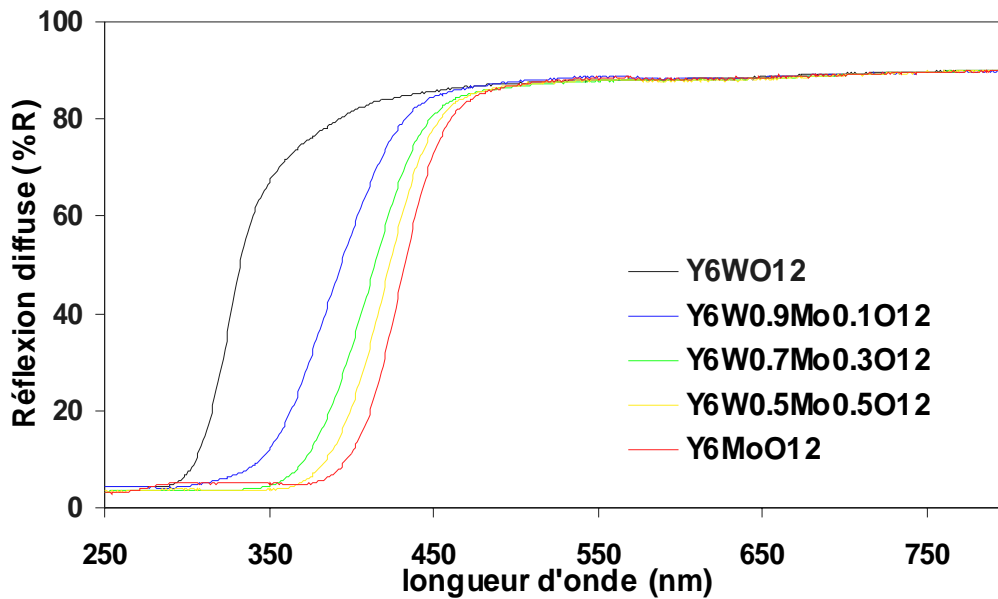


Figure 1.13: Spectres de réflexion diffuse des composés  $Y_6W_{1-x}Mo_xO_{12}$ .

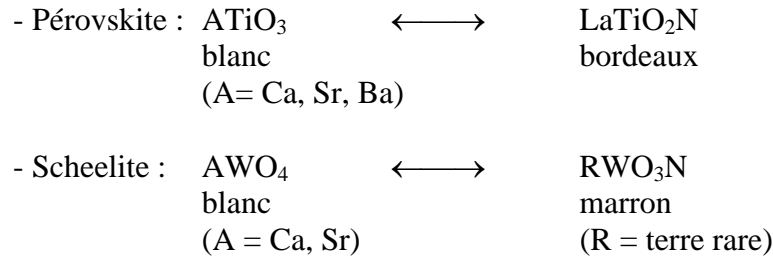
### 1.4.3 – Approches envisagées

Afin de mettre en application ce qui vient d'être abordé, nous nous sommes orientés vers des structures simples et très communes comme les types pérovskite, scheelite ou fluorine dont les caractéristiques cristallographiques seront détaillées au chapitre 3.

Les structures **pérovskite** ( $ABX_3$ ) et **scheelite** ( $ABX_4$ ) ont comme particularité de présenter deux sous-réseaux cationiques bien distincts, notamment au niveau des sites cristallographiques (pérovskite: A  $\rightarrow$  coordinence 12, B  $\rightarrow$  coord. 6; scheelite: A  $\rightarrow$  coord. 8, B  $\rightarrow$  coord. 4). Ces systèmes se prêtent particulièrement bien à la substitution croisée dans le cas des compositions oxynitrures. Les rayons des cations occupant les sites A et B étant très différents, on peut sélectionner le sous-réseau dans lequel aura lieu la substitution cationique qui compensera l'augmentation de la charge anionique engendrée par la substitution de l'oxygène par l'azote. Dans ces systèmes, nous avons alors cherché à mettre en évidence des domaines de solutions solides "complets" entre une **phase oxyde** et un **isotype oxynitruire** choisi parmi les compositions listées précédemment. Les oxydes possèdent généralement un gap supérieur à 3,1 eV alors que celui des oxynitrures colorés est inférieur à cette valeur. Il est donc envisageable de préparer des compositions possédant des caractéristiques optiques intermédiaires, plus précisément avec un bord d'absorption positionné à 400 nm (3,1 eV). Citons notamment les systèmes suivants qui seront abordés dans le chapitre 3:

## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

---

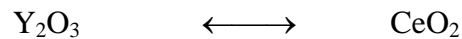
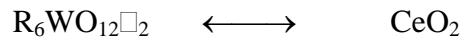
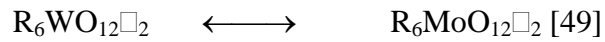


La structure **fluorine**  $AX_2$  offre une certaine souplesse au niveau de la composition chimique. Notamment, elle tolère des cations de tailles assez différentes au sein des mêmes sites cristallographiques (sites cubiques) ainsi que la présence de lacunes anioniques. Citons par exemple les tungstates de terres rares  $R_6WO_{12}\square_2$  et  $R_{14}W_4O_{33}\square_3$  ( $r_{R^{3+}} \sim 1 \text{ \AA}$ ,  $r_{W^{6+}} \sim 0,6 \text{ \AA}$ ). Nous avons choisi de mettre à profit ces spécificités pour modifier les propriétés d'oxydes de structure fluorine. Nous avons ainsi envisagé deux types de substitution:

- Substitution dans le sous-réseau anionique



- Substitution dans le sous-réseau cationique (cf. chapitre 4)



### Bibliographie du chapitre 1

- [1] <http://www.site-en-bois.net> et <http://passion.bois.free.fr>.
- [2] X. Deglise, A. Merlin, *Traité Mécaniques et Ingénierie des Matériaux*, Ed. Hermès, **7** (2000).
- [3] F. P. Gasparo, *Environ. Health Prospect.*, **108** (2000) 71-78.
- [4] D. N. S. Hon, *Poly. Plant. Technol. Eng.*, **12** (1979) 159-173.
- [5] S. Boujday, F. Wünsch, P. Portes, J.-F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **85** (2004) 421-433.
- [6] F. Goubin, *Thèse n°ED 0366-109 de l'Université de Nantes*, (2003).
- [7] T. Masui, M. Yamamoto, T. Sakata, H. Mori, G. Adachi, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 353-357.
- [8] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2197-2204.
- [9] S. Yabe, S. Momose, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **32** (1998) 372-378.
- [10] R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Mater. Chem. Phys.*, **75** (2002) 39-44.
- [11] X.-T. Zhang, I. Sutanto, T. Taguchi, K. Tokuhiko, Q.-B. Meng, T. N. Rao, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **80** (2003) 315-326.
- [12] T. Sato, T. Katakura, S. Yin, T. Fujimoto, S. Yabe, *Solid State Ionics*, (2004) in press.
- [13] S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, T. Sato, *Int. J. Inorg. Mat.*, **3** (2001) 1003-1008.
- [14] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon, P. Verdier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8** (1991) 197-213.
- [15] P. Antoine, R. Marchand, Y. Laurent, C. Michel, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **23** (1988) 953-957.
- [16] N. Diot, *Thèse n°2222 de l'Université de Rennes 1*, (1999).
- [17] G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Electrochemistry*, **70** (2002) 463-465.
- [18] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 6750-6753.
- [19] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2002) 791-797.
- [20] G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Commun.*, **16** (2002) 1698-1699.
- [21] M. Hara, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi, K. Domen, *Catal. Today*, **78** (2003) 555-560.



- [22] C. H. Chin, C. Bugli, G. Djega-Mariadassou, *J. Solid State Chem.*, **95** (1991) 145-155.
- [23] E. Orhan, F. Tessier, R. Marchand, *Solid State Sci.*, **4** (2002) 1071-1076.
- [24] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **402** (1973) 47-57.
- [25] S. J. Clarke, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.*, **146** (1999), 399-105.
- [26] H.-C. zur Loye, J. D. Houmes, D. S. Bem, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Ted Oyama Ed., Blackie Academic & Professional, **8** (1996) 155-174.
- [27] J. Portier, G. Campet, J. Etourneau, B. Tanguy, *J. Alloys Comp.*, **209** (1994) 285-289.
- [28] R. Marchand, F. Pors, Y. Laurent, *Ann. Chim. Fr.*, **16** (1991) 553-560.
- [29] S. J. Clarke, B. P. Guinot, C. W. Michie, M. J. C. Calmont, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.*, **14**, (2002) 288-294.
- [30] P. Antoine, R. Marchand, Y. Laurent, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, **24** (1987) 43-46.
- [31] F. Cheviré, F. Tessier, R. Marchand, *Mater. Res. Bull.*, **39** (2004) 1091-1101.
- [32] R. Marchand, P. Antoine, Y. Laurent, *J. Solid State Chem.*, **107** (1993) 34-38.
- [33] F. Pors, R. Marchand, Y. Laurent, *J. Solid State Chem.*, **107** (1993) 39-42.
- [34] F. Pors, R. Marchand, Y. Laurent, *Ann. Chim. Fr.*, **16** (1991) 547-552.
- [35] R. Marchand, R. Pastuszak, Y. Laurent, *Rev. Chim. Min.*, **19** (1982) 684-689.
- [36] P. Subramanya Herle, M. S. Hegde, G. N. Subbanna, *J. Mater Chem.*, **7** (1997) 2121-2125.
- [37] D. Jamois, *Thèse n°840 de l'Université de Rennes 1*, (1992).
- [38] C. Louis Eugène dit Picard, *Thèse n°1364 de l'Université de Rennes 1*, (1995).
- [39] C. Louis Eugène dit Picard, O. Merdrignac, J. Guyader, Y. Laurent, *J. Solid State Chem.*, **119** (1989) 304-310.
- [40] M. Jansen, H. P. Letschert, *Nature*, **404** (2000) 980-982.
- [41] M. Jansen, H. P. Letschert, *European Patent n° 0627373* (1995).
- [42] J. Grins, G. Svensson, *Mater. Res. Bull.*, **29** (1994) 801-809.
- [43] P. Maillard, F. Tessier, E. Orhan, F. Cheviré, R. Marchand, *Chem. Mater.*, (2004) soumis.
- [44] P. Maillard, F. Tessier, E. Orhan, N. Pinguet, R. Marchand, *à paraître*.
- [45] E. Guenther, M. Jansen, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001) 1399-1405.
- [46] A. R. West, *Solid State Chemistry and its application*, Wiley (1984).
- [47] C.-L. Huang, M.-H. Weng, T.-K. Lin, L. Wu, *Mater. Res. Bull.*, **35** (2000) 1469-1477.
- [48] T. Fukami, T. Yokouchi, N. Bamba, B. Elouadi, K. Toda, *Ferroelectrics*, **273** (2002) 365-370.
- [49] O. Larcher, *Thèse n°2259 de l'Université de Rennes 1*, (2001).
- [50] N. Diot, O. Larcher, R. Marchand, J.-Y. Kempf, P. Macaudière, *J. Alloys. Comp.*, **323-324** (2001) 45-50.

# **CHAPITRE 2**

ÉLABORATION DE PRÉCUREURS  
OXYDES OPTIMISÉS ET  
CARACTÉRISATION DES POUDRES



<b>Introduction</b>	<b>49</b>
<b>2.1 – Voie céramique – <i>inconvenients</i></b>	<b>49</b>
<b>2.2 – Voie chimie douce – <i>méthodes complexantes</i></b>	<b>50</b>
2.2.1 – Principe général	50
2.2.2 – Intérêts des méthodes complexantes	51
2.2.2.1 – <i>Méthode Pechini (ou des complexes polymérisés)</i>	51
2.2.2.2 – <i>Méthode des citrates amorphes</i>	54
2.2.2.3 – <i>Méthode glycine</i>	56
2.2.2.4 – <i>Méthode de co-précipitation homogène</i>	60
<b>2.3 – Caractérisation des poudres</b>	<b>61</b>
2.3.1 – Diffraction par les rayons X	61
2.3.2 – Caractérisation optique	62
2.3.2.1 – <i>Couleur</i>	62
2.3.2.2 – <i>Réflexion diffuse</i>	64
2.3.2.2.1 – <i>Principe de la mesure – appareillage</i>	64
2.3.2.2.2 – <i>Allure des spectres – valeurs caractéristiques</i>	65
<b>Bibliographie du chapitre 2</b>	<b>68</b>



Un bon absorbeur UV inorganique se singularise par des propriétés optiques très bien définies, telles que celles qui ont été énumérées en détail dans le chapitre 1. Pour que ces propriétés soient optimales, il est nécessaire d'atteindre une excellente homogénéité chimique lors de la synthèse des poudres. La taille des particules est également un paramètre décisif qui influence les caractéristiques optiques du produit. Ainsi, nous nous sommes attachés, dans cette étude, à obtenir une granulométrie la plus fine possible pour favoriser la mise en suspension des poudres finalement retenues (Chapitre 4).

Afin de pouvoir agir sur ces différents paramètres, nous avons été amenés à délaisser la voie céramique classique, dont les principaux inconvénients seront abordés en début de chapitre, au profit de méthodes de chimie douce moins conventionnelles. Ainsi, notre choix s'est porté sur différentes méthodes complexantes qui apportent une réponse adaptée aux problématiques évoquées ci-dessus. Ces voies de synthèse seront décrites et comparées les unes aux autres afin de mettre en évidence leurs principaux avantages mais aussi leurs défauts éventuels.

Enfin, les deux méthodes d'analyses utilisées en routine pour la caractérisation des poudres, diffraction des rayons X et réflexion diffuse, seront décrites en fin de chapitre.

### **2.1 – Voie céramique – *inconvénients***

C'est la voie de synthèse la plus ancienne, et toujours la plus utilisée, pour obtenir des poudres d'oxydes mixtes. Elle consiste à mélanger, broyer et chauffer, généralement au-delà de 1000°C pendant des temps plus ou moins longs, des oxydes binaires jusqu'à obtention du composé recherché.

Dans le cadre de notre étude, cette méthode présente plusieurs inconvénients essentiellement liés aux mécanismes de diffusion de la matière qui interviennent lors de sa mise en œuvre [1].

Ces mécanismes nécessitent une énergie importante, donc des températures de réaction élevées qui favorisent la cristallisation des échantillons. De plus, l'utilisation de telles gammes de températures entraîne souvent un frittage des poudres qui se traduit par une augmentation de la taille des grains ( $> 1\mu\text{m}$ ) et par une faible surface spécifique ( $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Il en résulte alors une

diminution importante de la réactivité des poudres obtenues vis-à-vis de l'ammoniac lors des réactions de nitruration (Chapitre 3).

D'autre part, le caractère lent de ces réactions contraint à des cycles répétés de broyage et chauffage à hautes températures, afin de favoriser la diffusion des éléments dans les échantillons. Il devient alors très difficile de préparer des composés homogènes chimiquement. Ainsi une très faible variation de composition locale peut conduire à la formation de composés stables non désirés, rendant parfois difficile l'obtention de composé monophasé. Enfin, le risque d'apparition de phases secondaires augmente d'autant plus que le nombre de cations dans la composition est élevé.

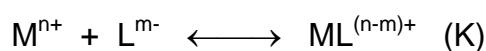
La voie céramique est donc une méthode souvent lente nécessitant des températures de réaction élevées. Elle ne permet ni d'assurer une homogénéité parfaite au sein de compositions multicationiques, ni de contrôler la morphologie des poudres obtenues qui possèdent en général une faible réactivité chimique. Cette voie ne satisfait donc pas au cahier des charges de notre étude.

### 2.2 – Voie chimie douce - méthodes complexantes

#### 2.2.1 – Principe général

Les méthodes complexantes peuvent apporter une solution intéressante aux défauts de la voie céramique. Sous cette appellation sont regroupées toutes les méthodes dont le principe général consiste à préparer une solution aqueuse stable de complexes métalliques dans une stoechiométrie bien définie, la déshydrater puis la calciner. Les méthodes décrites dans ce paragraphe sont la méthode *Pechini* (ou méthode des complexes polymérisés), la méthode des *citrates amorphes*, ou bien encore la voie *glycine-nitrate* [2-5].

Des complexes très stables peuvent ainsi être obtenus en faisant réagir des ions métalliques avec des composés organiques (acide citrique, glycine ...) qui possèdent au moins deux atomes donneurs d'électrons (O, N ...) capables de former des liaisons de coordination :



où  $L^{m-}$  est le ligand organique considéré qui peut être chargé électriquement ou non,  $K$  étant la constante de formation du complexe prenant souvent des valeurs très élevées. Le ligand déplace





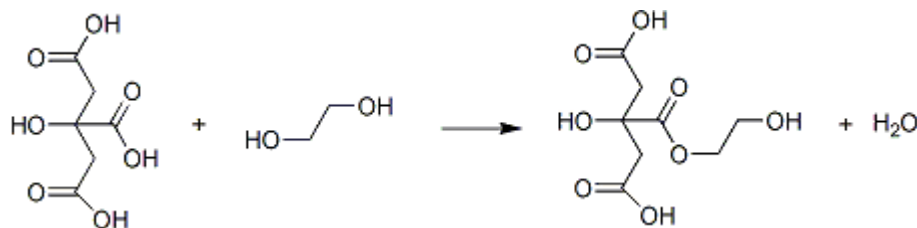
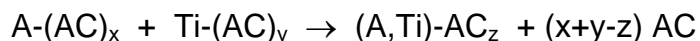


Figure 2.2: Réaction d'estérification entre AC et EG.

Un grand nombre de cations métalliques forment des complexes stables avec l'acide citrique qui est un triacide possédant trois fonctions carboxyliques et une fonction alcoolique. D'après Douy *et al.*, cet acide peut facilement former des chélates avec des cycles à 5 atomes par sa fonction  $\alpha$ -hydroxy-acide (Figure 2.3a) [4]. Cependant, Kakihana *et al.* ont montré récemment que pour la synthèse d'oxydes  $A^{x+}Ti^{4+}O_{(x+4)/2}$  ( $A = Ba, Sr, Nd$  ou  $La$ ) il se formait spontanément des complexes hétérométalliques dans la solution, en présence de chélates d'alcalinoterreux ou de terres rares et de chélates de titane préparés séparément [7-9].



Une étude Raman et RMN  $^{13}C$  sur des citrates d'alcalinoterreux et de titane a montré que les deux cations ( $A^{2+}$  et  $Ti^{4+}$ ) se retrouvaient ainsi mélangés à l'échelle moléculaire au sein d'un même complexe. La structure de celui-ci est formée de deux cycles à 6 atomes collés l'un à l'autre, comme le montre la Figure 2.3b.

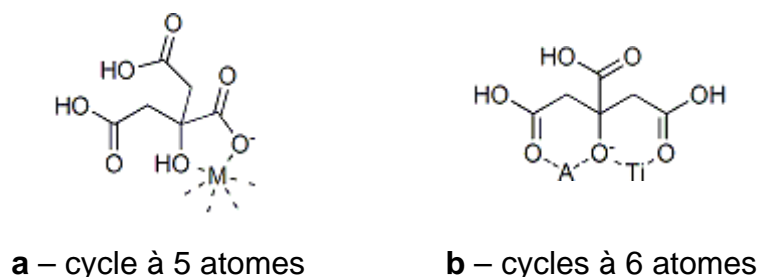


Figure 2.3: Structures des citrates métalliques.

Une fois la complexation des ions métalliques par l'acide citrique réalisée, un chauffage à 100-150°C permet d'amorcer la réaction de polyestérification entre l'AC, participant ou non à des complexes, et l'EG. La réaction est analogue à celle présentée sur la Figure 2.2. Le produit ainsi obtenu possède deux fonctions carboxyliques et deux fonctions alcooliques, et peut donc réagir de nouveau avec d'autres molécules d'AC ou d'EG pour former une molécule plus importante (Figure 2.4) jusqu'à obtention d'un réseau polymérique tridimensionnel dans lequel sont emprisonnés les différents cations métalliques.

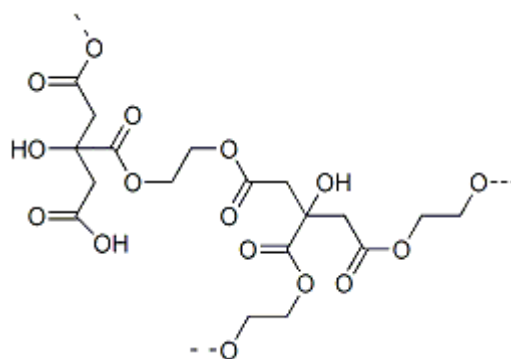


Figure 2.4: Structure du gel formé par l'AC et l'EG.

### Mode opératoire

Le mode opératoire est détaillé dans la figure 2.5 pour la synthèse de l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Les précurseurs utilisés sont essentiellement des oxydes ou des sels de métaux dissous dans l'eau par attaque acido-basique si nécessaire. Dans le cas du titane, nous avons recours à un alkoxyde (tétrabutoxyde de titane), l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  étant très difficile à faire passer en solution.

La quantité d'acide citrique est calculée afin de correspondre à une molécule de complexant par valence de métal. Pour des raisons d'encombrement stérique, il est évident que toutes les molécules ne seront pas impliquées dans des liaisons de coordination.

La quantité d'éthylène glycol utilisée est déterminée de façon à ce que le rapport (nombre de moles d'EG)/(nombre de moles d'AC) = 4, comme spécifié dans la littérature [3, 7, 8].

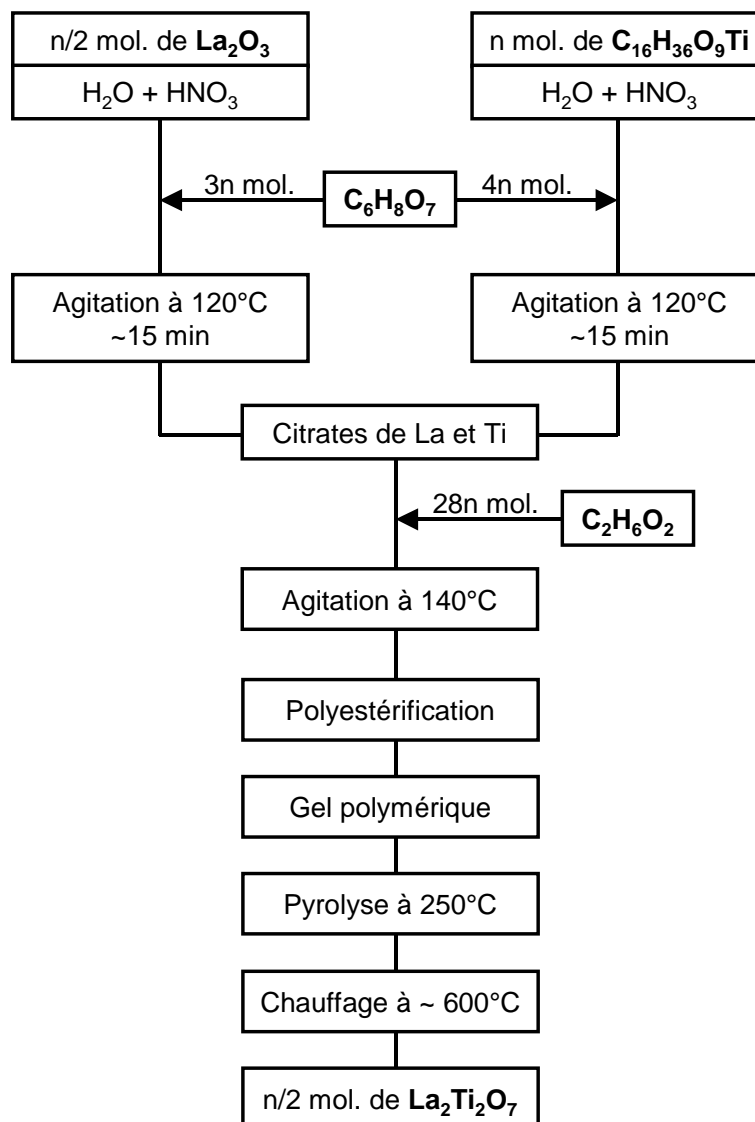


Figure 2.5: Mode opératoire pour la synthèse de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

### 2.2.2.2 – Méthode des citrates amorphes

#### Principe

A l'instar de la méthode des complexes polymérisés, le procédé des citrates amorphes [4, 6] utilise l'**acide citrique** ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) comme agent complexant pour les mêmes raisons que celles décrites dans le paragraphe précédent. Cependant, dans cette méthode, on choisit de travailler à pH neutre ou légèrement basique afin de déprotoner toutes les fonctions acides de l'AC et ainsi augmenter son pouvoir complexant vis-à-vis des cations métalliques (Figure 2.6).

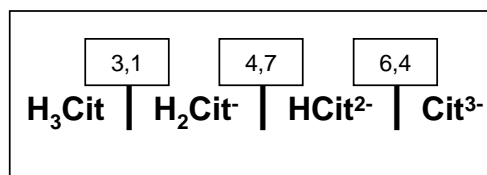


Figure 2.6: Forme prédominante de l'acide citrique en fonction de la zone de pH.

Après complexation des cations métalliques par l'acide citrique ( $\text{pH} \geq 7$ ), la solution est évaporée à 100-150°C afin de favoriser la polymérisation. Celle-ci a lieu lors de la concentration du milieu en citrates par réduction du volume. Quand ces derniers sont assez proches les uns des autres, ils peuvent alors former des liaisons hydrogène et ainsi créer un édifice moléculaire tridimensionnel de citrates interconnectés. De telles liaisons hydrogène peuvent expliquer la forte viscosité du produit obtenu. Ce sirop visqueux est ensuite calciné progressivement jusqu'à ~ 250°C. Contrairement à la méthode *Pechini* où le gel formé est figé et ne s'expande pas lors de la calcination, on observe dans le procédé décrit ici la formation d'un soufflé important dû aux dégagements gazeux intervenant lors du chauffage (évaporation des solvants et décomposition des composés organiques). Le résidu de cette pyrolyse est alors broyé puis chauffé jusqu'à 500-600°C afin d'éliminer les résidus carbonés. Les poudres obtenues sont très divisées et présentent généralement un faible état de cristallisation.

### Mode opératoire

Le procédé est décrit dans la figure 2.7 pour la synthèse de l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Les remarques concernant la mise en solution des précurseurs et de l'acide citrique sont identiques à celles évoquées dans le paragraphe 2.2.2.1.

Comme on l'a vu ci-dessus, les solutions acides sont neutralisées par une solution d'ammoniaque afin de favoriser la complexation des cations métalliques par l'acide citrique. Une fois les différentes solutions mélangées, une étape d'évaporation au rotavapor peut s'avérer nécessaire si les volumes de solvants à éliminer sont trop importants.

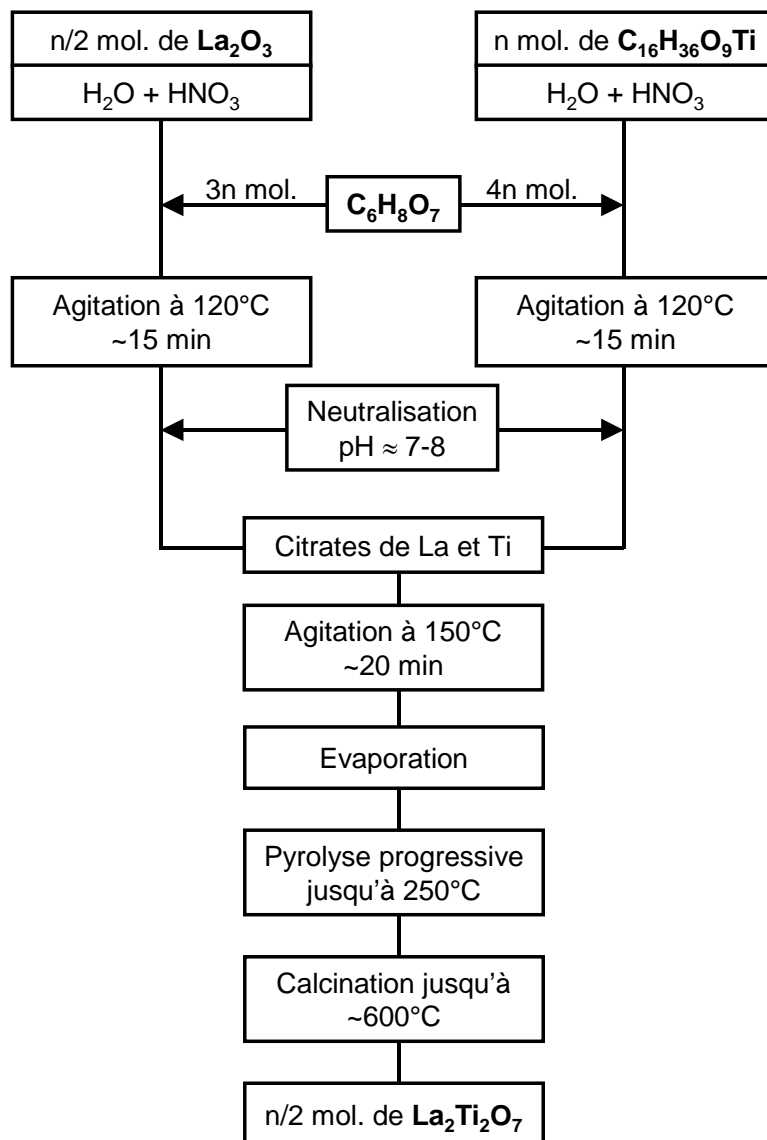


Figure 2.7: Mode opératoire pour la synthèse de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

### 2.2.2.3 – Méthode glycine

Le principe de cette méthode est différent des deux précédents dans lesquels le gel formé est calciné lentement au four à moufle jusqu'à 500-600°C.

Ici, il s'agit d'un procédé d'autocombustion faisant intervenir des **nitrate**s métalliques et un composé organique: la **glycine** ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  – Figure 2.8a) [5]. Ce type de réaction peut également se produire avec de l'urée ou des azides carboxylés par exemple. L'avantage de la glycine est sa masse moléculaire peu élevée ( $75 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ainsi que sa faible teneur en carbone. On peut donc s'attendre à trouver peu de carbone résiduel dans les produits de combustion.

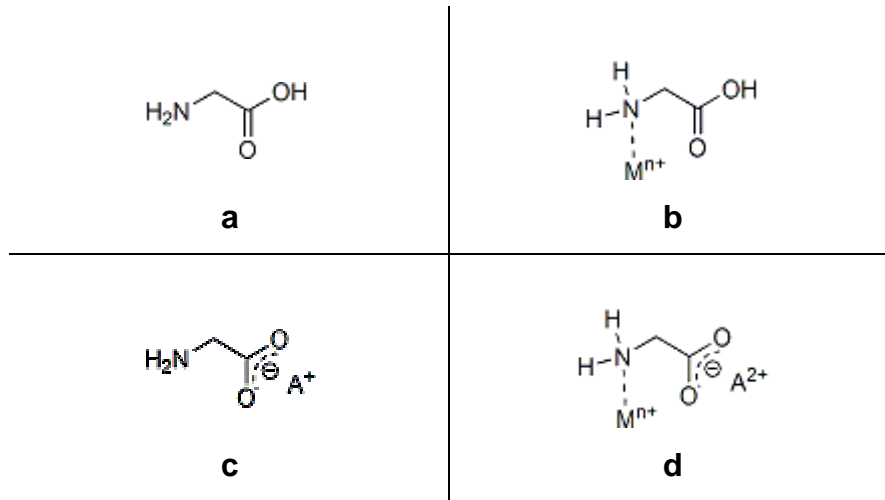
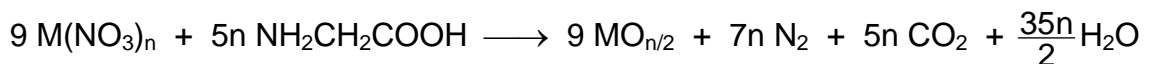
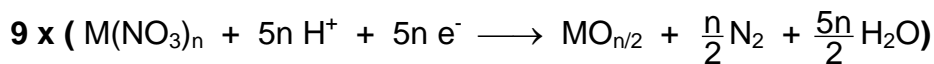
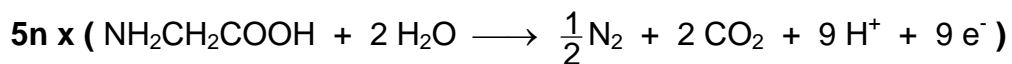


Figure 2.8: Structure de la glycine (a) et ses différents modes de complexation (b, c et d).

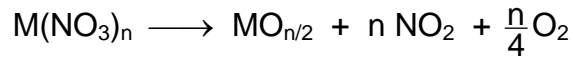
La glycine joue deux rôles importants:

- Premièrement, un rôle d'agent complexant pour augmenter la solubilité des précurseurs nitrates et éviter toute précipitation. En effet, ce composé organique présente deux fonctions particulières: d'une part une fonction amine qui complexe préférentiellement les cations métalliques de petite taille tels que les métaux de transition ou les petites terres rares (Figure 2.8b), d'autre part une fonction carboxylique qui complexe plus efficacement les éléments de rayon ionique plus important comme les alcalins, les alcalinoterreux ou encore les grosses terres rares: La<sup>3+</sup> par exemple (Figure 2.8c). Ce caractère ionique hybride de la glycine permet de complexer des cations de tailles différentes au sein d'une même molécule et ainsi d'obtenir des solutions homogènes avec les éléments mélangés à l'échelle moléculaire (Figure 2.8d).
- Le second rôle joué par la glycine est celui de combustible (fuel) pour la réaction, en étant oxydée par les ions nitrates selon les réactions suivantes :



Si le taux glycine/nitrate est optimisé afin que seules les réactions ci-dessus se produisent, on observe la température de flamme la plus importante pour le système étudié. Les poudres obtenues présentent alors les meilleures caractéristiques, c'est-à-dire les plus faibles taux de

carbone résiduel, les plus petites tailles de particules et les meilleurs états de cristallisation [10]. Dans le cas d'une solution pauvre en combustible (fuel) correspondant à un ratio glycine/nitrate  $< 5/9$ , tous les nitrates ne pourront réagir avec la glycine. Une partie de l'oxyde sera alors obtenue par la décomposition des nitrates de métaux selon la réaction:



La solution contenant les complexes glycine-cations est ensuite évaporée à 150-200°C. La température augmente progressivement au fur et à mesure que l'eau est éliminée. Dans le stade final de l'évaporation ( $T \sim 180^\circ C$ ), le milieu gonfle, formant une mousse visqueuse. Il se produit alors une combustion spontanée du produit qui est alimentée par l'énergie dégagée par la réaction d'oxydation fortement exothermique. La combustion se propage alors à l'ensemble du produit.

A l'opposé d'une réaction modérée, nécessitant un apport d'énergie, observée dans les cas de la méthode *Pechini* et du procédé des *citrates amorphes*, la réaction glycine-nitrate est très rapide ( $\sim 5$  s), auto-entretenu et complète lorsque le taux glycine/nitrate est optimisé. De plus, le dégagement gazeux important se produisant lors du processus permet, d'une part, de dissiper une partie de la chaleur dégagée par la réaction et de limiter ainsi le frittage des poudres. D'autre part, il permet de disperser la poudre et d'éviter ainsi tout contact entre les particules et donc de limiter leur agglomération [11].

### Mode opératoire

En général, ce procédé requiert l'utilisation de nitrates métalliques, il semble toutefois possible d'utiliser d'autres types de précurseurs (oxydes, alkoxydes ...) pour peu qu'il soit aisé de les faire passer en solution soit directement soit par attaque acido-basique. Les ions nitrates sont alors introduits par ajout d'acide nitrique  $HNO_3$  ou de nitrate d'ammonium  $NH_4NO_3$ . La quantité d'ions nitrates ajoutés est calculée de façon à correspondre à une mole d'ions par valence de métal, pour se placer dans les mêmes conditions que dans le cas de l'utilisation de nitrates métalliques.

La quantité de glycine est calculée d'après les réactions rédox décrites précédemment afin d'atteindre la température de flamme maximale, c'est-à-dire que pour une mole de métal, on prendra  $5n/9$  moles de glycine,  $n$  correspondant à la valence du métal.

Afin de contenir les projections de particules lors de la réaction de combustion, on utilise un tube réactionnel vertical (~40 cm) surmonté d'un grillage fin (Figure 2.9). Le mode opératoire est indiqué ici pour la préparation de l'oxyde  $Y_2Ce_2O_7$  (Figure 2.10).

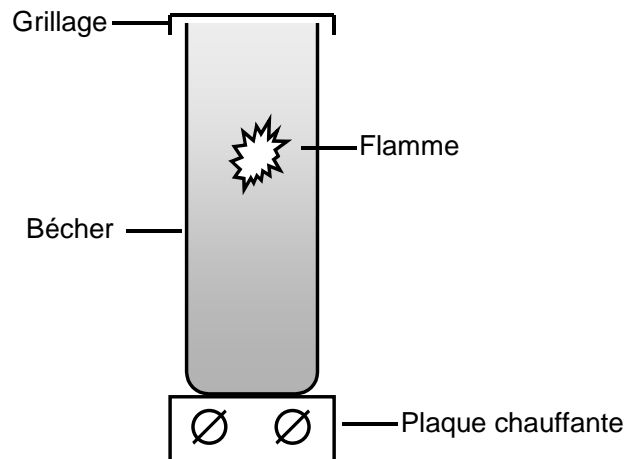


Figure 2.9: Montage utilisé pour la méthode glycine-nitrate.

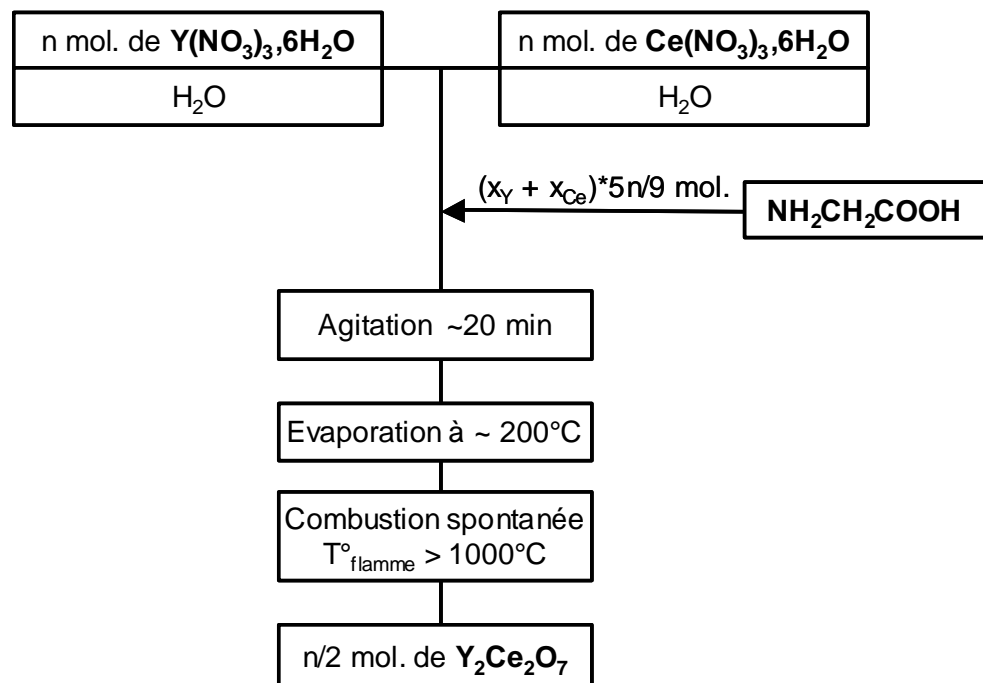


Figure 2.10: Mode opératoire pour la synthèse de  $Y_2Ce_2O_7$  ( $x_M$  = valence de l'élément M).



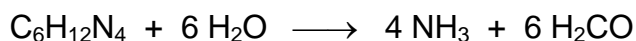
### 2.2.2.4 – Méthode de co-précipitation homogène

Cette voie de synthèse, utilisée dans l'étude du système  $Y_2O_3 - CeO_2$  (Chapitre 4), n'entre pas dans la famille des méthodes complexantes décrites précédemment et diffère donc dans son approche. Cependant, cette méthode de co-précipitation permet d'obtenir des poudres homogènes de très faible granulométrie pour peu que le nombre de cations entrant dans la composition soit limité et que ceux-ci précipitent dans la même gamme de pH. Ces deux conditions empêchent l'utilisation de cette voie de synthèse dans de nombreux systèmes, elle s'avère donc beaucoup moins généralisable que les méthodes complexantes.

#### Principe

Dans les méthodes classiques de co-précipitation faisant intervenir l'ammoniaque comme agent précipitant, ce dernier est en général ajouté directement à la solution contenant les cations métalliques. Ceux-ci précipitent dès que la limite de solubilité est atteinte. Ce type de procédé ne permet qu'un contrôle restreint de la forme et de la taille des particules obtenues à cause d'un changement rapide de la concentration de la solution au moment de la précipitation, et de la nature localisée et discontinue de l'ajout d'ammoniaque.

Une meilleure maîtrise de la précipitation peut-être obtenue si l'agent précipitant, ici  $NH_3$ , est généré simultanément et uniformément dans toute la solution. Il est alors possible d'obtenir des poudres fines avec une faible distribution de taille. Ce processus est désigné sous le terme de "méthode de précipitation homogène" [12,13]. Le point fort de ce type de méthode est de pouvoir libérer, de façon contrôlée, l'agent précipitant directement dans la solution à partir d'une autre espèce chimique. Ainsi l'urée ( $CH_4N_2O$ ), qui peut se décomposer lentement pour former  $NH_3$  et  $H_2CO$ , in situ, peut-être utilisée comme source d'ammoniac, comme il a été montré dans les premières études sur ce type de procédé [14]. De nombreux autres composés peuvent aussi remplir le rôle de source d'ammoniac, notamment l'hexaméthylènetétramine (ou HMT -  $C_6H_{12}N_4$ ). Ce composé peut s'hydrolyser lentement pour donner de l'ammoniac ( $NH_3$ ) et du formaldéhyde ( $H_2CO$ ):



Dans ce cas, le taux de précipitation homogène est contrôlé par l'hydrolyse du HMT.

### Mode opératoire

Le mode opératoire est décrit pour la synthèse d'oxydes mixtes de cérium et d'yttrium. D'abord, la solution de cations métalliques (0,075 M - ~ 300 mL) est préparée par dissolution, dans les proportions désirées, de nitrates de cérium ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et d'yttrium ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau distillée. Ensuite, la solution de HMT (1 M - ~ 300 mL), obtenue par dissolution de l'amine toujours dans de l'eau distillée, est ajoutée à la solution de cations. Puis l'ensemble est laissé sous agitation à température ambiante pendant plusieurs heures. Le précipité est alors récupéré par centrifugation à  $4000 \text{ tr. min}^{-1}$  (ALC – PK131), puis lavé plusieurs fois à l'eau et à l'alcool afin d'éliminer toute trace d'ammoniaque et de composés organiques résiduels. La poudre obtenue est enfin séchée à l'étuve ( $60^\circ\text{C}$ ).

### 2.3 – Caractérisations des poudres

Ne sont décrites ici que les méthodes de caractérisation utilisées en routine lors de cette étude: - diffraction des rayons X (identification de phases – première approche structurale),  
- réflexion diffuse (profil d'absorption des poudres – accès à la valeur du gap optique).

Les analyses plus fines (dosages élémentaires, microscopie électronique, photocatalyse ...) seront abordées directement dans les chapitres concernés.

#### 2.3.1 – Diffraction par les rayons X

Les diagrammes de poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips PW3710 équipé d'un système goniométrique X'PERT et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie  $\text{K}_\beta$  de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie  $\text{K}_\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 30 mA. Les logiciels X'PERT – Data Collector et Graphics and Identify – sont utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction. L'indexation des pics est réalisée à l'aide du programme Dicvol [15] et l'affinement structural avec Fullprof [16,17].

### 2.3.2 – Caractérisation optique

#### 2.3.2.1 – Couleur

La couleur constitue le premier indice accessible pour estimer la zone d'absorption de l'échantillon. Elle dépend directement des transitions électroniques mises en jeu dans le matériau, et donc du gap optique de celui-ci. Le Figure 2.11 illustre la correspondance existant entre la couleur observée et le gap de l'échantillon.

Ainsi, dans le cas des solutions solides colorées oxyde-oxynitride (Chapitre 3), la couleur apporte des renseignements non négligeables sur les caractéristiques d'absorption de la poudre. Tout d'abord, la teinte permet d'estimer de façon approximative la position du bord d'absorption (Figure 2.12), ensuite une couleur terne et mal définie laisse supposer un bord d'absorption très étalé alors qu'une couleur vive suggère un bord d'absorption droit.

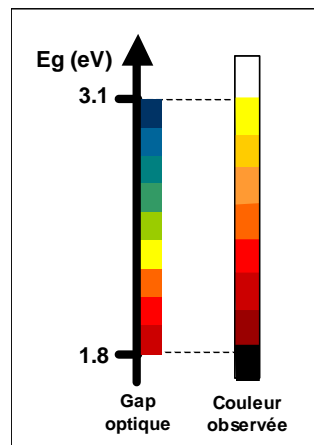


Figure 2.11: Evolution de la couleur observée en fonction du gap optique du matériau.

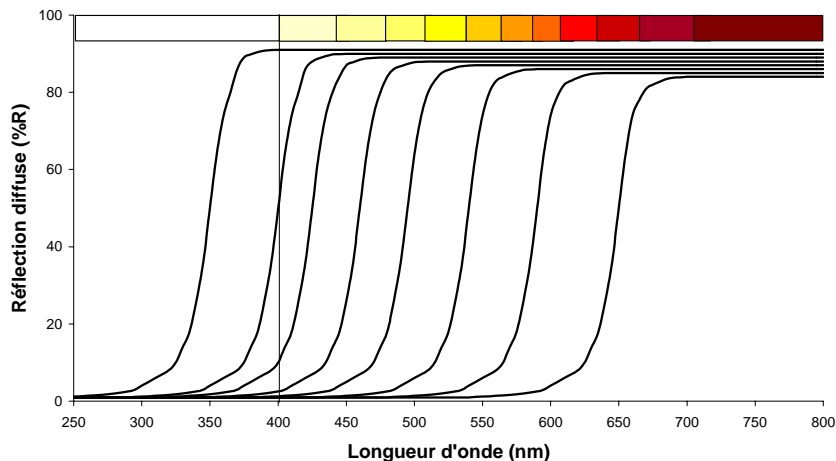


Figure 2.12: Evolution de la couleur observée en fonction de la position du bord d'absorption.

### 2.3.2.2 – Réflexion diffuse

L'analyse en réflexion diffuse donne accès aux caractéristiques d'absorption des échantillons pulvérulents. Elle permet notamment d'évaluer le comportement de la poudre vis-à-vis du rayonnement incident. A partir de spectres de réflexion diffuse, il est également possible de déterminer la valeur du gap optique du matériau

Nous présenterons ici de façon succincte le principe de cette méthode et les grandeurs caractéristiques associées.

#### 2.3.2.2.1 - Principe de la mesure - appareillage

##### **Principe**

La poudre est soumise à un rayonnement incident d'intensité  $I_0$ . Celui-ci est partiellement absorbé et la partie réfléchi est recueillie et son intensité mesurée.

La réflexion peut se faire de deux façons: réflexion diffuse dans toutes les directions de l'espace, réflexion spéculaire (type miroir) dans une seule direction selon la loi de Descartes. La disposition particulière du montage permet de ne mesurer que la composante diffuse.

##### **Appareillage**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre VARIAN Cary 100 Scan, équipé du logiciel Varian WinUV et d'une sphère intégrante LABSPHERE (DRC-CA-30I) de 70 mm de diamètre permettant les mesures de réflexion diffuse de 200 à 900 nm.

L'échantillon ( $m < 1g$ ) est placé sous forme pulvérulente dans un porte échantillon vertical permettant de compacter les poudres contre une fenêtre en quartz. La réflexion diffuse n'est jamais mesurée de façon absolue: le flux réfléchi est toujours rapporté à celui d'un étalon certifié pour une certaine gamme de longueur d'onde. La référence utilisée est un étalon Spectralon, certifié par la société LABSPHERE, réfléchissant la totalité de la lumière dans la gamme 250-2500 nm.

Les données expérimentales ont été collectées dans la gamme 250-800 nm par pas de 1 nm avec un temps d'intégration de 0,5 s. La Figure 2.13 présente schématiquement la cellule de mesure.

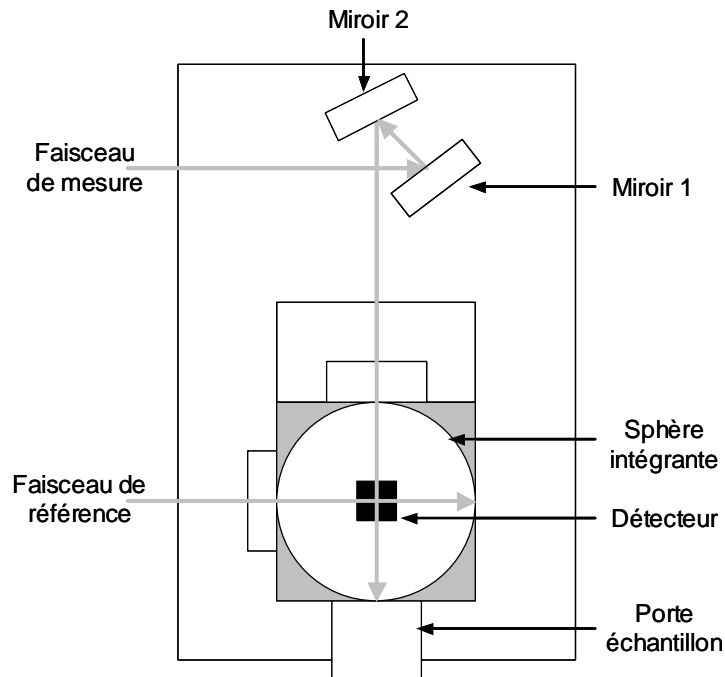


Figure 2.13 : Schéma de principe de la cellule de mesure de réflexion diffuse.

### 2.3.2.2.2 - Allure des spectres - valeurs caractéristiques

#### Allure des spectres

La composante diffuse est la résultante de l'absorption (ce qui est absorbé ne peut être diffusé) et de la diffusion par les particules. La forme de la courbe obtenue est donc gouvernée par des paramètres intrinsèques (la structure de bande du matériau) et influencée par des paramètres extrinsèques (taille, forme, densité des particules).

L'allure générale d'un spectre de réflexion diffuse pour un semi-conducteur est illustrée par la Figure 2.14:

- Les rayonnements de faible énergie ( $\lambda > 550$  nm sur la Figure 2.14) ne peuvent provoquer de transitions électroniques. L'absorption est donc nulle, et la valeur de la réflexion diffuse, maximale, est gouvernée uniquement par la diffusion.
- Lorsque l'énergie du rayonnement incident est sensiblement égale à la valeur du gap du matériau, on observe une décroissance brutale de l'intensité. C'est le **bord d'absorption**. Il s'explique par l'augmentation rapide de la probabilité des

transitions électroniques bande de valence - bande de conduction, et donc de l'absorption du matériau.

- Les rayonnements d'énergie supérieure au gap ( $\lambda < 450$  nm sur la figure) sont intégralement absorbés et la réflexion diffuse est quasi-nulle.

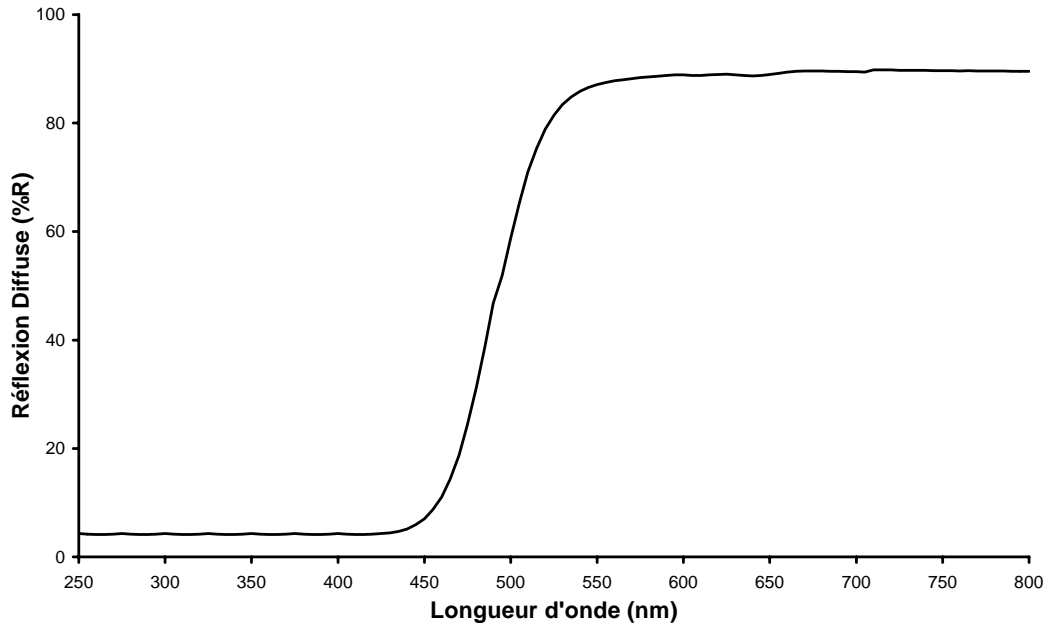


Figure 2.14 : Allure générale d'un spectre de réflexion diffuse.

### Valeurs caractéristiques

Les valeurs d'usage servant à l'évaluation du potentiel d'application d'un matériau sont la position et l'étalement spectral du bord d'absorption. Elles permettent d'apprécier la sélectivité de la poudre par rapport au rayonnement incident. Le gap optique et la forme de la courbe au voisinage du bord peuvent quant à eux apporter des informations importantes sur les propriétés intrinsèques du matériau. Ces notions sont développées ci-dessous:

**Bord d'absorption ( $\lambda$ ):** Cette valeur est déterminée graphiquement au point d'inflexion de la courbe de réflexion diffuse (Figure 2.15).

**Étalement spectral ( $\Delta\lambda$ ):** Dans le cadre de notre étude, le profil idéal pour un spectre de réflexion diffuse serait une marche d'escalier. Même si certains oxydes s'en rapprochent, cela

n'est jamais totalement le cas. Ainsi, tous les spectres sont caractérisés par un certain étalement du bord. Cette notion peut être quantifiée par la différence  $2\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$  en prenant les valeurs  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  comme indiqué sur la Figure 2.15.

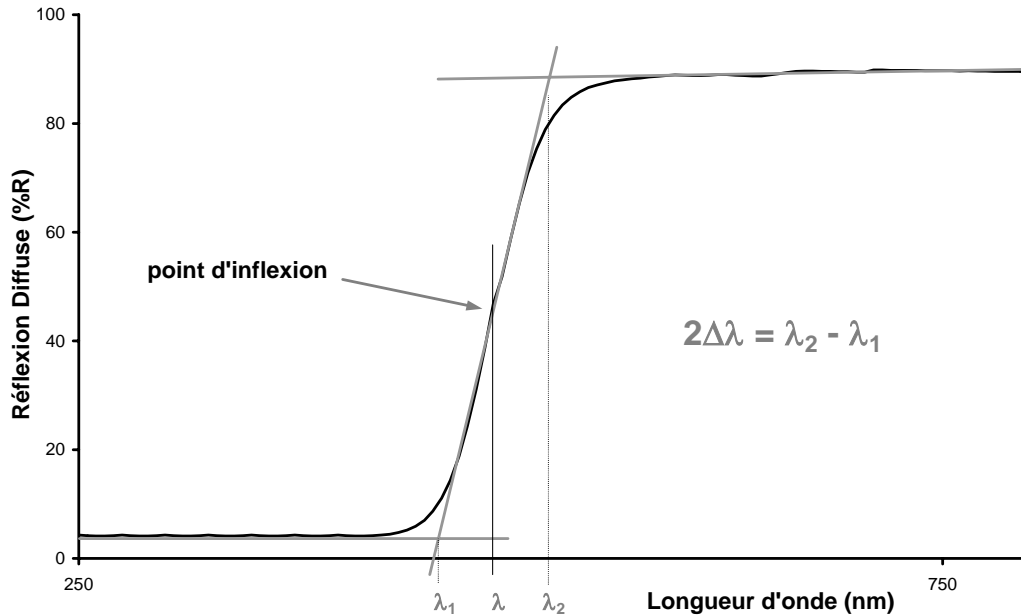


Figure 2.15 : Détermination de l'étalement spectral.

**Gap optique:** Pour estimer l'absorption intrinsèque du matériau, nous avons utilisé la théorie de Kubelka-Munk [18] qui fait appel à des approximations compte tenu de la complexité des processus qui ont lieu lors de la réfexion diffuse. On considère que:

- la distribution de l'intensité de diffusion est isotrope, cela implique que la composante spéculaire de la réfexion soit éliminée.
- l'épaisseur de la couche est suffisante par rapport à la taille des particules, distribuée de façon aléatoire, pour qu'on puisse la considérer comme infinie.

Ces deux conditions seront vérifiées lors de toutes les mesures effectuées lors de cette étude.

L'intensité diffusée peut alors être exprimée selon la fonction de Kubelka-Munk:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

où  $R$  est la réfexion de l'échantillon d'épaisseur infinie à une longueur d'onde donnée,  $K$  est le coefficient d'absorption et  $S$  le coefficient de diffusion.

Lorsque la taille des particules est 5 fois supérieure à la longueur d'onde maximale du rayonnement, le coefficient de diffusion  $S$  est indépendant de la longueur d'onde [19]. La courbe  $K/S = f(E)$  est alors représentative du spectre d'absorption intrinsèque du matériau et on peut déterminer le seuil d'absorption lié aux transitions mises en jeu dans le matériau: le gap optique (Figure 2.16).

Lorsque cette condition n'est pas vérifiée, les résultats deviennent qualitatifs et on doit en toute rigueur tenir compte des différences de granulométrie entre plusieurs échantillons afin de pouvoir les comparer.

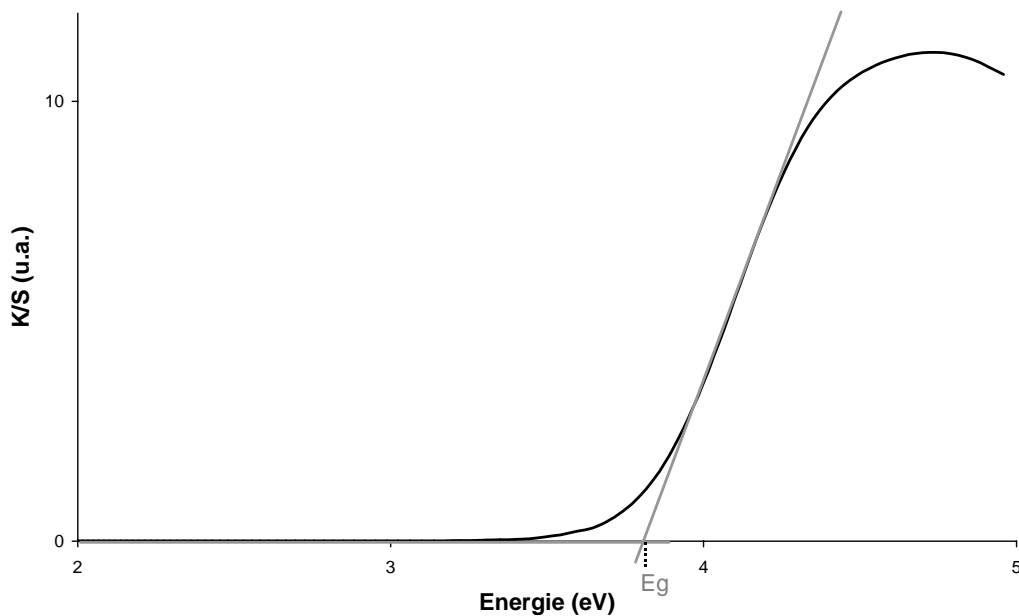


Figure 2.16: Détermination du gap optique.



### Bibliographie du chapitre 2

- [1] A. Rousset, *L'Actualité Chimique*, **4** (2000) 27-34.
- [2] M. P. Pechini, *US Patent N° 3330697*, (1967).
- [3] M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (1999) 1427-1443.
- [4] A. Douy, P. Odier, *Mater. Res. Bull.*, **24** (1989) 1119-1126.
- [5] L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J.L. Bate, L. E. Thomas, G. J. Exarhos, *Mater. Lett.*, **10** (1990) 6-12.
- [6] A. Dupont, C. Parent, B. Le Garrec, J. M. Heintz, *J. Solid State Chem.*, **171** (2003) 152-160.
- [7] M. Kakihana, T. Okubo, M. Arima, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, *J. Sol. Gel Sci. Tech.*, **6** (1998) 95-109.
- [8] M. Kakihana, T. Okubo, M. Arima, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 438-450.
- [9] M. Milanova, M. Kakihana, M. Arima, M. Yashima, M. Yoshimura, *J. Alloys Comp.*, **242** (1996) 6-10.
- [10] S. Ramanathan, M. B. Kakade, S. K. Roy, K. K. Kutty, *Ceram. Int.*, **29** (2003) 477-484.
- [11] R. D. Purohit, B. P. Sharma, K. T. Dillai, A. K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001) 2711-2721.
- [12] P.-L. Chen, I-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1933) 15577-1583.
- [13] J. Markmann, A. Tschöpe, R. Birringer, *Acta Mater.*, **20** (2002) 1433-1440.
- [14] H. Willard, N. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937) 1190-1196.
- [15] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Cryst.*, **24** (1991) 987-993.
- [16] J. Rodriguez-Carvajal, *Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse, France*, (1990) 127-128.
- [17] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, (2000) 118-123.
- [18] D. Kubelka, L. Munk, *Z. Teck. Physik.*, **12** (1931) 593-601.
- [19] S. P. Tandon, J. P. Gupta, *Phys. Stat. Sol.*, **38** (1970) 363-367.

# **CHAPITRE 3**

## **ÉTUDE DE SYSTÈMES OXYNITRURES**

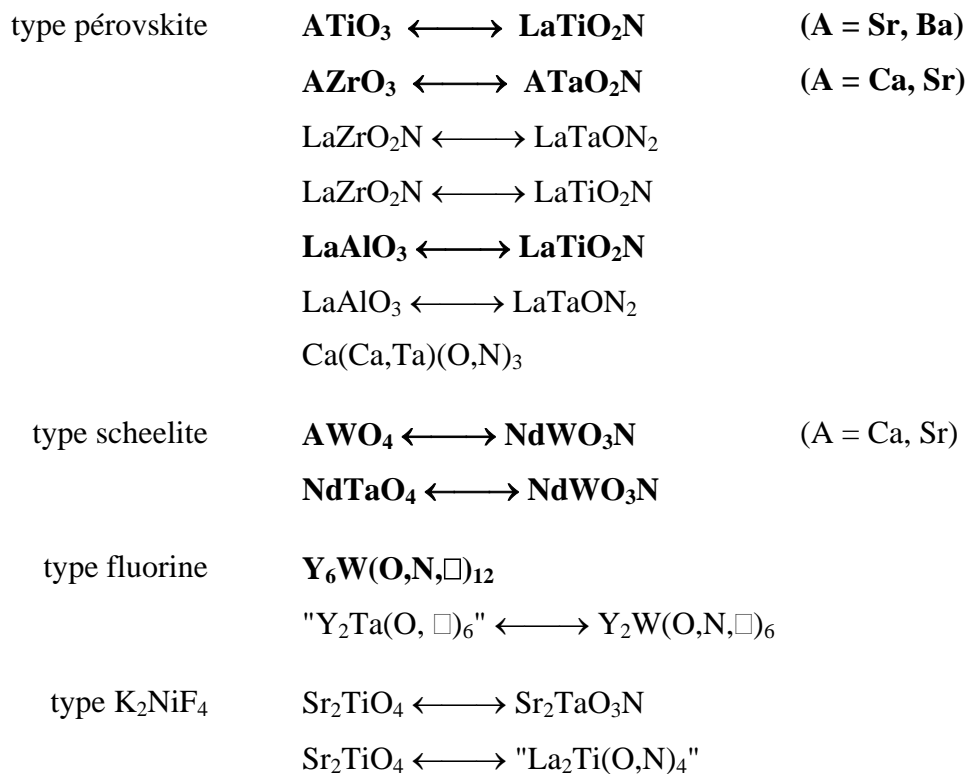


<b>Introduction</b>	<b>73</b>
<b>3.1 – Démarche envisagée</b>	<b>74</b>
3.1.1 – Solutions solides oxynitrures	74
3.1.2 – Sans substitution de cations	75
3.1.3 – Avec substitution de cations: substitution couplée	75
<b>3.2 – Synthèse de poudres oxynitrures</b>	<b>76</b>
3.2.1 – Les réactions de nitruration	76
3.2.1.1 – Réaction solide – solide	76
3.2.1.2 – Réaction solide – gaz	76
3.2.2 – Les paramètres influençant la nitruration	77
3.2.3 – Dosage de l'azote	78
3.2.3.1 – Dosage Grekov	79
3.2.3.2 – Dosage Leco <sup>®</sup>	80
<b>3.3 – Cristallochimie des systèmes étudiés</b>	<b>81</b>
3.3.1 – Structure fluorine	81
3.3.2 – Structure scheelite	83
3.3.3 – Structure pérovskite	85
<b>3.4 – Systèmes de type fluorine</b>	<b>87</b>
<b>3.5 – Systèmes de type scheelite</b>	<b>89</b>
3.5.1 – Travaux antérieurs et approche envisagée	89
3.5.2 – NdWO <sub>3</sub> N	92
3.5.3 – Affinement de la structure de NdWO <sub>3</sub> N – <i>diffraction des neutrons</i>	96
3.5.4 – Solutions solides	99
3.5.4.1 – Nd <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> WO <sub>3+x</sub> N <sub>1-x</sub> (A = Ca, Sr)	99
3.5.4.2 – NdW <sub>1-x</sub> Ta <sub>x</sub> O <sub>3+x</sub> N <sub>1-x</sub>	101
3.5.5 – Propriétés optiques	102
3.5.5.1 – Anti-UV	102
3.5.5.2 – Photoluminescence – analogie avec CaWO <sub>4</sub>	103

<b>3.6 – Systèmes de type pérovskite</b>	<b>106</b>
3.6.1 – Travaux antérieurs et approche envisagée	106
3.6.2 – Systèmes La-A-Ti-O-N ( A = Sr, Ba)	108
3.6.2.1 – Solutions solides $La_{1-x}A_xTiO_{2+x}N_{1-x}$	108
3.6.2.2 – Autre approche du système La-A-Ti-O-N	117
3.6.3 – Système La-Al-Ti-O-N	121
3.6.4 – Systèmes A-Zr-Ta-O-N (A = Ca, Sr)	125
3.6.4.1 – Système Ca-Zr-Ta-O-N	126
3.6.4.2 – Système Sr-Zr-Ta-O-N	130
<b>3.7 – Conclusion du chapitre 3</b>	<b>133</b>
<b>Bibliographie du chapitre 3</b>	<b>134</b>

Dans ce chapitre, nous montrons comment les solutions solides oxynitrides constituent une approche intéressante pour notre étude. Après avoir rappelé les différents paramètres liés à la réaction de nitruration, nous avons étudié les conséquences de l'introduction progressive d'azote dans un réseau oxyde sur les caractéristiques optiques de solutions solides oxynitrides. Le terme limite oxynitride a été sélectionné parmi des compositions colorées appartenant aux types structuraux: fluorine ( $R_6WO_{12-3x}N_{2x}\square_{2+x}$ ), scheelite ( $RWO_3N$ ) ( $R =$  terre rare) et pérovskite ( $LaTiO_2N$  et  $ATaO_2N$  ( $A = Ca, Sr$ )).

Un grand nombre de systèmes a été exploré dont ceux listés ci-dessous. Seuls sont reportés les résultats les plus représentatifs dans les systèmes figurant en gras.



### 3.1 – Démarche envisagée

#### 3.1.1 – Solutions solides oxynitrides

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, une des caractéristiques essentielles d'un bon absorbeur UV est, d'une part, de posséder un bord d'absorption positionné exactement à 400 nm (gap optique = 3,1 eV) afin d'absorber la totalité du rayonnement ultraviolet, notamment les UV A (proches de 400 nm) responsables d'effets cumulatifs mais trop longtemps considérés peu nocifs, et d'autre part, d'être transparent dans le domaine visible (au-delà de 400 nm).

En nous basant sur l'expérience du Laboratoire dans le domaine des (oxy)nitrides et plus spécialement des pigments colorés, avec des composés tels que  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (marron),  $\text{LaTaON}_2$  (marron) [1] ou  $\text{R}_6\text{W}(\text{O},\text{N},\square)_{14}$  (jaune pâle  $\rightarrow$  marron) [2], nous avons envisagé d'étudier des solutions solides de type oxyde  $\leftrightarrow$  (oxy)nitride. L'objectif est de mettre en évidence des domaines de composition continus entre un oxyde absorbant dans l'UV et un oxynitride coloré, tous les deux de même type structural. La composition oxyde servant de limite basse possède un gap optique supérieur à 3,1 eV et la poudre correspondante est de couleur blanche sauf si des interactions 4f-4f dans le cas des lanthanides viennent à générer de la couleur.

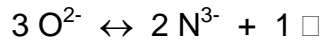
Il est possible de modifier progressivement les propriétés optiques de cet oxyde, notamment au niveau de l'absorption de la lumière, en introduisant de l'azote dans le sous-réseau anionique en substitution de l'oxygène. L'azote, moins électronégatif que l'oxygène, amène un caractère covalent plus marqué qui entraîne une diminution de la valeur du gap optique du composé.

Ainsi, en contrôlant le taux d'azote inséré dans la structure, au sein d'une solution solide, il devient possible d'ajuster exactement la valeur du gap à 3,1 eV. Pour y parvenir, deux approches sont envisageables :

- l'introduction d'azote sans substitution de cations
- l'introduction d'azote avec substitution de cations: substitution couplée

### 3.1.2 – Sans substitution de cations

Pour conserver à la fois l'électroneutralité du composé et la même structure cristalline, il est nécessaire d'introduire des lacunes dans le réseau anionique:

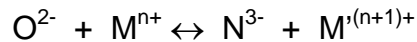


Dans ces systèmes, on peut imaginer que ces lacunes aient une incidence sur les propriétés optiques du matériau, par exemple, par introduction de niveaux pièges. On conçoit également qu'il existe un taux limite au-delà duquel le réseau ne peut tolérer davantage de lacunes.

En partant, par exemple, d'un oxyde de type fluorine déficitaire  $\text{R}_6\text{WO}_{12}\square_2$ , l'introduction progressive d'azote dans la structure, conduit à une forte coloration du composé allant progressivement du jaune au marron [2]. Mais en ne substituant que très peu d'oxygène par de l'azote, il devient possible d'ajuster le gap optique à 3,1 eV [3].

### 3.1.3 – Avec substitution de cations : substitution couplée

La conservation de l'électroneutralité peut s'écrire par exemple:



ce qui permet de conserver la même structure pour peu que la taille du cation introduit soit compatible.

Dans l'oxyde  $\text{SrTiO}_3$  de type pérovskite, la substitution du strontium par un élément terre rare, par exemple le lanthane selon l'équation  $\text{Sr}^{2+} + \text{O}^{2-} = \text{La}^{3+} + \text{N}^{3-}$ , conduit à la formation du composé oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  de couleur marron, également de structure pérovskite [1].

En envisageant de ne réaliser que partiellement la substitution ci-dessus, il doit être possible d'obtenir une composition intermédiaire dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$  qui possède un bord d'absorption positionné à 400 nm.

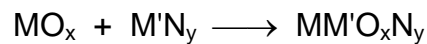


### 3.2 – Synthèse de poudres oxynitrides

#### 3.2.1 – Les réactions de nituration

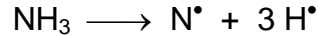
##### 3.2.1.1 – Réaction solide - solide

Cette méthode consiste à préparer un oxynitride par chauffage d'un mélange nitride/oxyde, soit sous courant d'azote, soit sous vide en tube scellé. Le nitride apporte alors l'azote nécessaire à la réaction qui peut s'écrire:



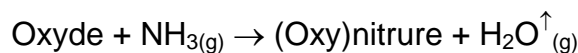
##### 3.2.1.2 – Réaction solide – gaz

C'est la voie de synthèse la plus utilisée au Laboratoire. Elle met en jeu un oxyde sous forme solide et un gaz qui est l'agent niturant. Ce dernier est généralement l'ammoniac  $NH_3$ . L'espèce active (ou "nitruante") n'est pas véritablement  $NH_3$ , mais le radical  $N^\bullet$ , qui est un des produits de sa dissociation à partir de 500-550°C.



Ainsi, l'utilisation de l'ammoniac fixe une limite basse pour la température de réaction, située entre 500 et 550°C. Il est très important que le gaz se dissocie au contact de la poudre, car les radicaux  $N^\bullet$  sont très instables et se recombinent rapidement en espèce inerte  $N_2$ .

Par ailleurs, l'ammoniac possède un double caractère, niturant (oxydant) et réducteur. En effet, les deux produits de sa dissociation possèdent des caractères opposés: l'hydrogène est réducteur, tandis que l'azote est oxydant. Suivant la température de réaction et l'oxyde précurseur choisi, le caractère réducteur pourra ou non prédominer. Ce double caractère niturant et réducteur est indispensable à la réaction de nituration. L'hydrogène sert à fixer l'oxygène de l'oxyde et à l'éliminer sous forme de vapeur d'eau. On a d'une façon générale la réaction suivante:



La technique du lit léché, utilisée au Laboratoire, est la plus simple à mettre en œuvre, mais c'est aussi la moins efficace. Pour que le gaz diffuse au cœur de l'échantillon et que la réaction soit homogène, la prise d'essai doit occuper un petit volume. En outre, la morphologie du précurseur joue un rôle important: en effet la poudre est plus ou moins perméable au gaz

selon que sa densité apparente est importante ou non. La figure 3.1 décrit le dispositif utilisé au Laboratoire.

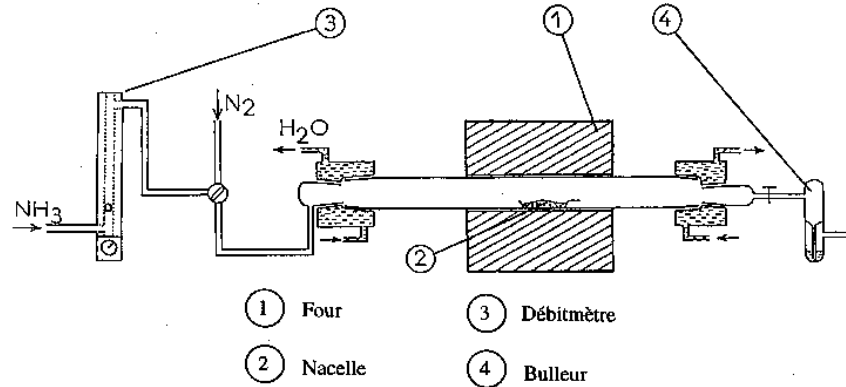


Figure 3.1: Montage de nitration par réaction solide-gaz.

### 3.2.2 – Les paramètres influençant la nitration

De nombreux paramètres interviennent lors de la nitration, ils sont liés aussi bien à la méthode de synthèse (température, débit d'ammoniac ...) qu'aux propriétés physico-chimiques des composés étudiés (morphologie de la poudre, stabilité chimique ...)

#### Température

Expérimentalement, il existe une température correspondant au seuil de la réaction de nitration. Pour la déterminer, il faut tenir compte de la limite basse imposée par l'utilisation de l'ammoniac. Cette température dépend également beaucoup de la nature du précurseur utilisé (granulométrie,...). Enfin, il arrive qu'à une composition oxyde donnée, peut correspondre plusieurs compositions oxynitrures possédant des domaines de stabilité en température différents. Par exemple, la nitration de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$  à  $600^\circ\text{C}$  conduit à l'obtention de la phase de type scheelite  $\text{NdWO}_3\text{N}$ ; par contre, si la température de réaction est supérieure ( $700^\circ\text{C}$ ), on observe la formation d'une phase pérovskite  $\text{NdW}(\text{O},\text{N})_3$  plus riche en azote [4].

#### Débit gazeux

Plus la température de nitration choisie est élevée, plus le débit d'ammoniac doit être important afin que les espèces issues de la dissociation de l'ammoniac ( $\text{N}^\bullet + \text{H}^\bullet$ ) ne se recombinent pas en espèces inactives avant d'arriver au contact de la poudre. On montre en effet qu'un mélange  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  équivalent est sans effet sur l'oxyde dans les mêmes conditions.

### Stabilité chimique

Elle impose généralement la température maximale d'ammonolyse. Les composés peu stables chimiquement risquent de se décomposer à une température inférieure au seuil de nitruration. De plus, l'atmosphère utilisée lors de la réaction présente un caractère réducteur ( $H_2$ ) qui peut-être incompatible avec des éléments sensibles à la réduction comme le tungstène  $W^{VI}$  ou le titane  $Ti^{IV}$  par exemple. Il peut alors se former des composés à valence mixte de couleur noire.

Il semble cependant possible de stabiliser ces éléments vis-à-vis de la réduction dans des compositions qui contiennent un cation électropositif susceptible d'apporter des électrons à la liaison de l'élément considéré avec l'azote et de le protéger ainsi par effet inductif [5]. C'est le cas, par exemple, du lanthane dans le composé  $LaTiO_2N$  où le titane ne se réduit pas par chauffage sous ammoniac à  $1000^\circ C$  [1].

### Morphologie de la poudre : surface spécifique et granulométrie

Ces deux paramètres sont liés. Plus la poudre sera finement divisée, plus sa surface spécifique, et donc la surface en contact avec le gaz, sera importante et favorisera alors la nitruration. De plus, une porosité importante augmentera d'autant plus la surface d'échange de la poudre avec l'ammoniac.

### Degré de cristallisation

Il est aisé de concevoir que moins le précurseur utilisé sera cristallisé, moins l'énergie nécessaire à briser les liaisons dans l'oxyde, lors de la nitruration, sera élevée, et donc plus la température correspondant au seuil de la réaction sera basse.

Ce fait est vérifié expérimentalement. En effet, si on considère une composition oxyde définie préparée d'une part par la voie céramique (poudre bien cristallisée) et d'autre part par une voie de chimie douce (poudre mal cristallisée, voire amorphe aux rayons X), on observe dans le second cas un abaissement important de la température du seuil de nitruration.

### 3.2.3 – Dosage de l'azote

Le dosage de l'azote par une méthode analytique directe est essentiel pour établir les formulations chimiques des oxynitrides préparés. Deux méthodes peuvent être utilisées :

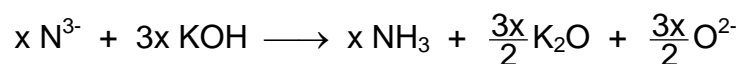
- La méthode dite "Grekov", mise au point au Laboratoire [6]
- La méthode Leco<sup>®</sup>

Ces deux méthodes ne donnent accès qu'au taux global d'un échantillon et ne peuvent en aucun cas permettre de déceler des inhomogénéités entre la surface et le cœur des grains.

### 3.2.3.1 – Dosage Grekov

#### Principe

Cette méthode, qui ne dose que l'azote nitride  $N^{3-}$  contenu dans l'échantillon, est basée sur la réaction de déplacement de celui-ci sous forme d'ammoniac par une solution de potasse fondue :



L'ammoniac ainsi libéré se dissout dans l'eau et est dosé par de l'acide sulfurique titré. On prend la précaution d'effectuer plusieurs dosages pour chaque produit. Néanmoins, cette méthode a ses limites puisqu'elle ne permet pas à certains composés tels ceux de tantale ( $Ta_3N_5$ ,  $TaON$ ) d'être analysés quantitativement. La précision de la méthode est de l'ordre de 3 à 5 %.

#### Mode opératoire

Cette opération s'effectue à une température de l'ordre de 400°C. Le mélange, constitué de potasse anhydre et d'une masse donnée de l'échantillon à doser, est placé dans un creuset d'alumine surmonté d'un couvercle ajouré. Celui-ci évite toute projection lors de la fusion mais permet le passage du gaz libéré.

Le four est constitué d'un tube de verre sur lequel est bobinée une résistance noyée dans un ciment réfractaire procurant une meilleure inertie thermique (Figure 3.2). La réaction doit nécessairement avoir lieu en atmosphère inerte et sèche. Cette condition est réalisée par préchauffage du four à vide et sous courant d'azote. Après introduction du creuset, le débit gazeux est maintenu et entraîne l'ammoniac dégagé. Ce dernier sera dosé par l'acide sulfurique 0,02 N. Le taux d'azote massique est alors déterminé par la relation suivante où  $v$  est le volume d'acide versé (ml) et  $m$  la masse de produit à doser (mg) :

$$\%_{wt} N = 28 v/m$$

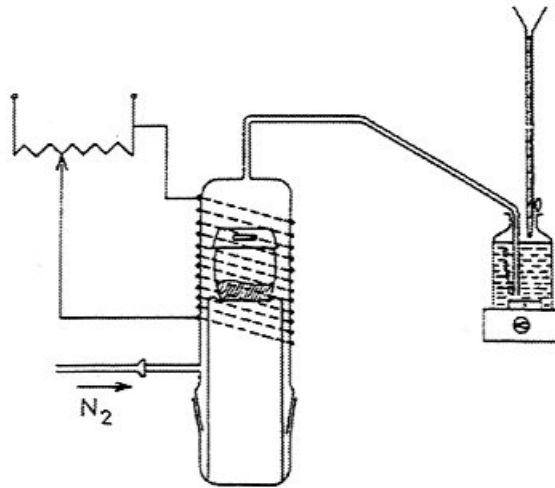


Figure 3.2: Montage utilisé pour le dosage de l'azote.

### 3.2.3.2 – Dosage Leco®

Les dosages de l'azote et de l'oxygène sont réalisés simultanément à l'aide d'un analyseur Leco®, équipé du logiciel TC-346 et du four à induction EF-400, permettant d'atteindre la température de 3000°C en creuset de graphite sous atmosphère inerte (hélium). L'appareil est calibré grâce à des cartouches de gaz pur ( $\geq 99,995\%$ ) de  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$ .

Cependant, aux forts taux d'azote et/ou d'oxygène, le calibrage par gaz ne donne plus de résultats satisfaisants. On doit alors utiliser des oxydes et nitrures de référence pour effectuer les calibrages. Le choix d'une référence "nitrure" impose d'utiliser un standard dont on connaît parfaitement la composition chimique. La phase  $\epsilon\text{-TaN}$  remplit les conditions nécessaires pour être utilisée comme composé de référence [7]. Le diagramme de phases Ta-N montre qu'il s'agit d'une phase sans domaine de composition. La proportion d'azote ne fluctue donc pas.  $\epsilon\text{-TaN}$  est obtenu en autoclave à partir d'une feuille de tantale (épaisseur 100  $\mu\text{m}$ ) de grande pureté, après chauffage à 1730°C pendant 45 heures sous pression d'azote (25 bars). A partir d'une plaquette d'1  $\text{cm}^2$ , assez fragile, il est possible d'obtenir de petits morceaux qui pourront être utilisés pour calibrer l'analyseur LECO. Cette forme compacte présente aussi l'avantage, contrairement à une poudre, de ne pas réagir avec l'atmosphère ambiante. Ce nitrure est donc un standard de choix qui a permis notamment d'étalonner correctement notre appareillage Leco®.

### Principe

L'oxygène est libéré par fusion réductrice sous gaz inerte (He), c'est-à-dire par réduction par le carbone des produits oxydés avec formation de monoxyde de carbone CO selon la réaction :



A l'entrée de l'analyseur, le monoxyde de carbone CO est totalement converti en CO<sub>2</sub> par réaction catalytique sur un oxyde mixte de cuivre et de terre rare. Simultanément, l'azote est libéré sous forme N<sub>2</sub> dans le four et entraîné par de l'hélium. Le mélange gazeux traverse ensuite un détecteur infrarouge (CO<sub>2</sub>) et une cellule de conductivité thermique différentielle (N<sub>2</sub>) qui délivrent chacun un signal proportionnel aux concentrations respectives en oxygène et en azote.

### Mode opératoire

Quelques milligrammes de poudre à doser (3-10 mg) sont déposés dans une capsule en étain, elle-même placée dans un panier en nickel. Ces matériaux sont destinés à abaisser les températures de fusion ou de décomposition des produits analysés. L'ensemble est placé dans un creuset en graphite et soumis à une rampe linéaire de puissance électrique sous courant d'hélium. L'élément en graphite sert alors de résistance et de source de carbone. La température peut atteindre en fin de rampe 3000°C. Les cellules de mesures enregistrent un signal proportionnel aux quantités d'azote et d'oxygène détectées, qui est ensuite intégré et renormalisé par rapport aux calibrages réalisés auparavant.

## 3.3 – Cristallochimie des systèmes étudiés

### 3.3.1 – Structure fluorine

La structure fluorine CaF<sub>2</sub> est la structure générique pour des composés AX<sub>2</sub> où les atomes A sont en sites cubiques formés par les atomes X, et les atomes X en sites tétraédriques d'atomes A. La structure peut être décrite comme un arrangement cubique à faces centrées d'ions calcium Ca<sup>2+</sup> dont tous les sites tétraédriques sont occupés par des ions fluor F<sup>-</sup> (Figure 3.4). Les caractéristiques de la maille élémentaire sont données dans le Tableau 3.1.

Cependant, le réseau est plus fréquemment représenté comme un empilement de cubes d'anions F<sup>-</sup> occupés de façon alternée par les cations Ca<sup>2+</sup> (Figure 3.5).

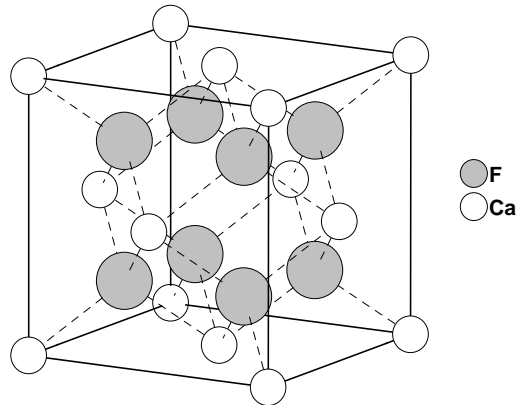


Figure 3.4: Représentation de la maille élémentaire de  $\text{CaF}_2$ .

Tableau 3.1: Structure cristalline de  $\text{CaF}_2$ .

Atome	Position	x	y	z
Ca	4a	0	0	0
F	8c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Groupe d'espace		$\text{Fm}\bar{3}m$		
Paramètre de maille [8]		$a = 5,463 \text{ \AA}$		

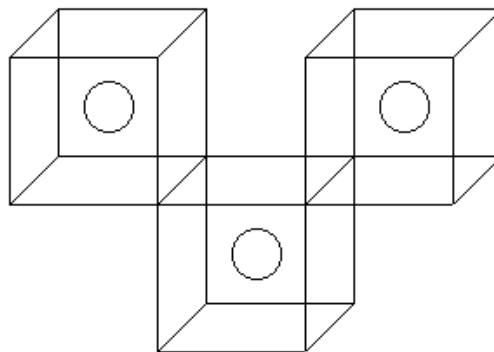


Figure 3.5: Représentation de la structure fluorine sous forme d'un enchaînement de cubes  $\text{CaF}_8$ .

3.3.2 – Structure scheelite

La structure est celle du minéral scheelite  $\text{CaWO}_4$ , formée de tétraèdres isolés  $[\text{WO}_4]^{2-}$  liés entre eux par les cations  $\text{Ca}^{2+}$  qui possèdent une coordination égale à 8 (Figure 3.6). Les caractéristiques de la maille élémentaire sont données dans le Tableau 3.2.

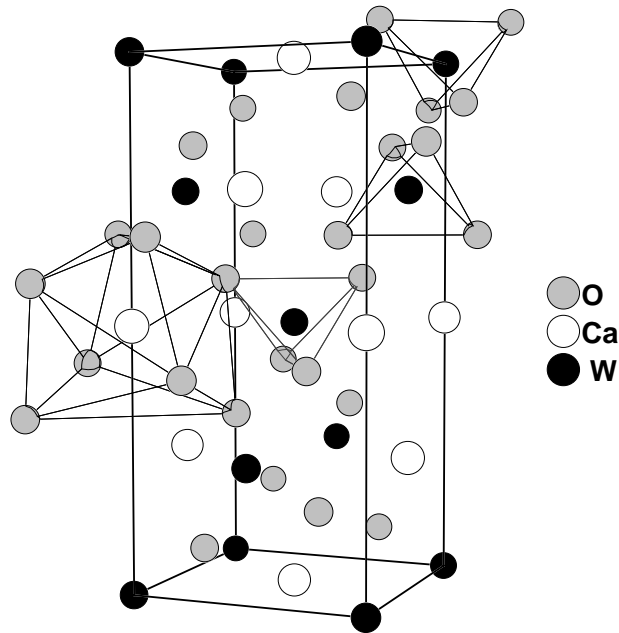


Figure 3.6: Représentation de la maille élémentaire de  $\text{CaWO}_4$ .

Tableau 3.2: Structure cristalline de  $\text{CaWO}_4$ .

Atome	Position	x	y	z
W	4a	0	0	0
Ca	4b	0	0	0,5
O	16f	x	y	z
avec $x = 0,25$ ; $y = 0,15$ ; $z = 0,075$				
Groupe d'espace			$I4_1/a$	
Paramètres de maille [9]			$a = 5,242 \text{ \AA}$	
			$c = 11,372 \text{ \AA}$	

On peut également voir la structure scheelite  $\text{BCX}_4$  comme dérivant de la fluorine  $\text{AX}_2$  [10]. Pour cela, il faut doubler la maille fluorine (Figure 3.7b). Selon le groupe d'espace choisi, les atomes A occupent soit la position 4a du groupe  $\text{Fm}\bar{3}m$  (fluorine) soit les positions 4a et 4b du groupe  $I4_1/a$  (scheelite). De même, les atomes X se retrouvent soit en position 8c ( $\text{Fm}\bar{3}m$ )



soit en position 16f ( $I4_1/a$ ) avec les valeurs particulières de  $x = \frac{1}{4}$ ,  $y = \frac{1}{4}$  et  $z = \frac{1}{8}$ . Les atomes A sont alors remplacés de façon ordonnée par les atomes B dont le rayon est compatible avec une coordinence 8 et les atomes C dont le rayon est compatible avec un environnement tétraédrique, selon l'équation suivante:  $A^{x+} = B^{(x-y)+} + C^{(x+y)+}$ , afin de conserver l'électroneutralité de la formulation (Figure 3.7c). La structure obtenue est alors intermédiaire car on retrouve l'ordre cationique de la scheelite avec la présence des sites cubiques de la fluorine. Par modification des valeurs  $x$ ,  $y$  et  $z$  sur la position 16f, on observe une évolution de l'environnement des atomes C, qui passent d'un site cubique à un site tétraédrique, d'une part par rapprochement de 4 atomes X et d'autre part par éloignement de 4 autres atomes de la sphère de coordination. L'environnement des atomes B passe alors de cubique à un environnement 8 non régulier (Figures 3.6 et 3.7d).

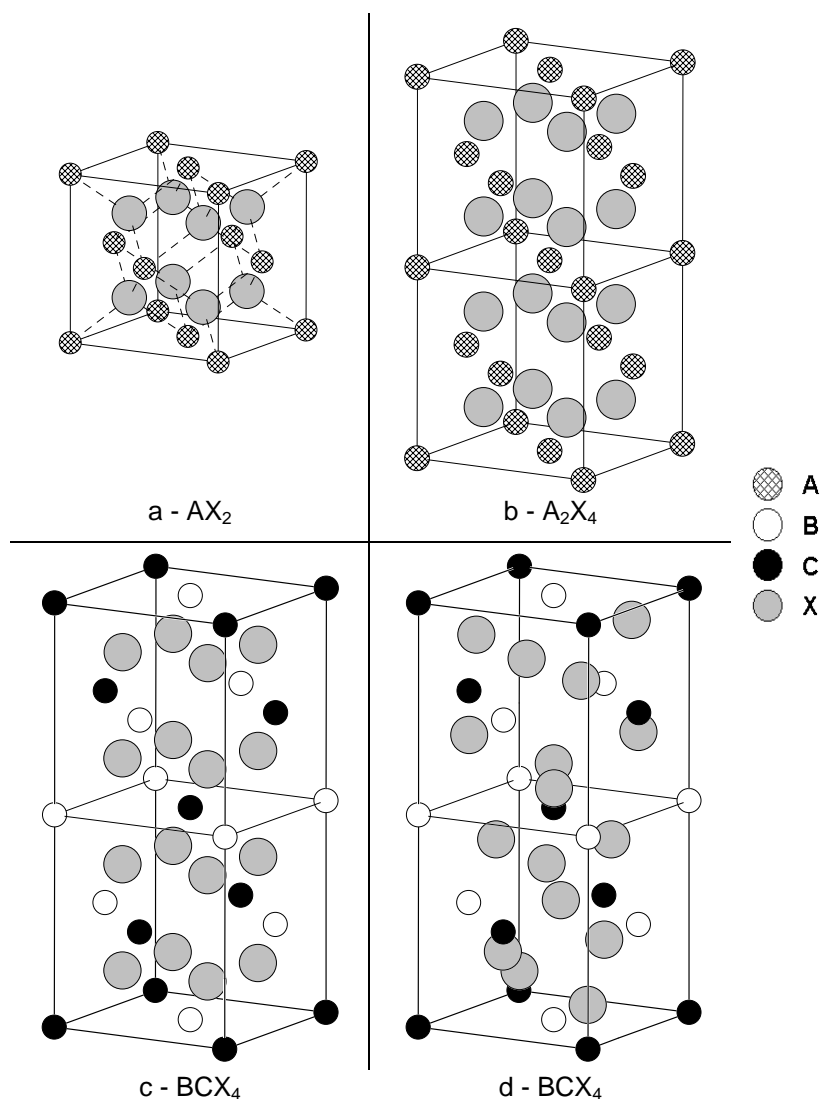


Figure 3.7: Relation entre la structure fluorine et la structure scheelite.

3.3.2 – Structure pérovskite

Parmi tous les composés de type  $ABX_3$  où A et B représentent des éléments métalliques et X un élément non-métallique, beaucoup adoptent la structure pérovskite, comme  $SrTiO_3$ . Les atomes de strontium occupent les sites de coordination 12 environnés par l'oxygène et les atomes de titane le site octaédrique au centre de chaque maille (Figure 3.8). Les caractéristiques de la maille élémentaire sont données dans le Tableau 3.3. Cette structure est plus généralement représentée sous la forme d'un enchaînement d'octaèdres  $TiO_6$  reliés entre eux par les sommets (Figure 3.9)

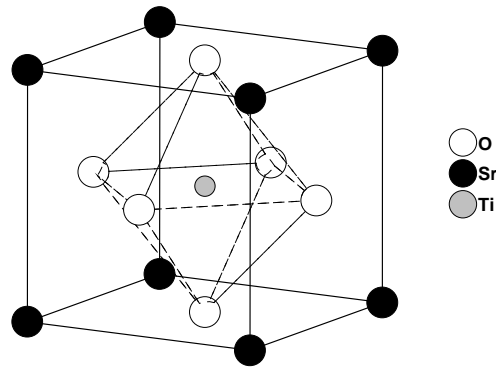


Figure 3.8: Représentation de la maille élémentaire de  $SrTiO_3$ .

Tableau 3.3: Structure cristalline de  $SrTiO_3$

Atome	Position	x	y	z
Sr	1a	0	0	0
Ti	1b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
O	3c	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
Groupe d'espace		$Pm\bar{3}m$		
Paramètre de maille [11]		a = 3,905 Å		

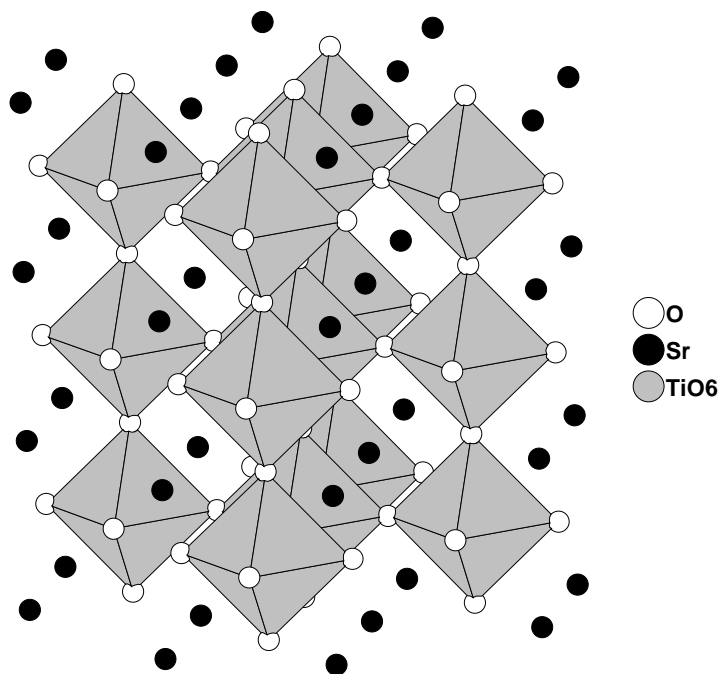


Figure 3.9: Représentation de la structure pérovskite sous la forme d'un enchaînement d'octaèdres.

#### Facteur géométrique

$$r_A + r_O = (r_B + r_O) \cdot \sqrt{2} \cdot t$$

$r_A$  : Rayon ionique de l'atome A en coordinence 12

$r_B$  : Rayon ionique de l'atome B en coordinence 6

$r_O$  : Rayon ionique de l'oxygène

$t$  : Facteur de tolérance

La structure idéale de la pérovskite illustrée par la Figure 3.8 semble possible seulement pour les composés dont le facteur de tolérance est compris entre 0,9 et 1. Pour des valeurs de  $t$  inférieures, des structures de type pérovskite déformée sont favorisées. Dans celles-ci, l'atome B peut se déplacer par rapport à sa position d'origine, le centre de l'octaèdre.

### 3.4 – Systèmes de type fluorine

Nous avons déjà mentionné, dans le premier chapitre, les travaux de N. Diot [2] sur les solutions solides de type fluorine déficitaire dans les systèmes  $R_{14}W_4O_{33-3x}N_{2x}\square_{3+x}$  et  $R_6WO_{12-3x}N_{2x}\square_{2+x}$ . Ces oxynitrides destinés à une application comme pigments colorés offrent une gamme de couleurs qui s'étend du jaune pâle au marron et au kaki, respectivement. Les compositions suivantes:  $Y_6WO_{9,1}N_{1,9}\square_{3,0}$ ,  $Sm_6WO_{8,3}N_{2,5}\square_{3,2}$  et  $Sm_{14}W_4O_{23,4}N_{6,4}\square_{6,2}$  se sont d'ailleurs révélées très intéressantes en tant que pigment jaune, pouvant rivaliser avec le pigment commercial  $BiVO_4$ . Elles correspondent à des taux d'azote élevés.

O. Larcher [3] s'est plus particulièrement intéressé au comportement de compositions peu substituées en azote dans le cadre d'une étude portant déjà sur la problématique anti-UV. Le but était d'obtenir des poudres blanches ou faiblement colorées présentant de très bonnes caractéristiques d'absorption. Son choix s'est porté sur le système  $Y_6WO_{12-3x}N_{2x}\square_{2+x}$ .

L'étude a porté sur la nitruration de deux types de précurseurs  $Y_6WO_{12}\square_2$ :

- un précurseur préparé par voie sèche à partir des oxydes d'yttrium  $Y_2O_3$  et de tungstène  $WO_3$ . L'oxyde présente une structure fluorine de symétrie rhomboédrique.
- un précurseur oxyde synthétisé par voie citrate (Chapitre 2), métastable, de symétrie cubique. La poudre correspondante est plus finement divisée que celle synthétisée par voie sèche, ce qui améliore considérablement sa réactivité vis-à-vis de la nitruration.

Ne sont mentionnés ici que les résultats relatifs au précurseur préparé par la méthode des citrates amorphes. Les conditions de synthèse sont rappelées dans le Tableau 3.4. Les oxynitrides conservent la symétrie cubique du précurseur oxyde. Les caractéristiques optiques des poudres oxynitrides obtenues, visualisées sur la Figure 3.10, sont largement supérieures à celles des poudres synthétisées à partir du précurseur "voie sèche".

Tableau 3.4: Synthèse d'oxynitriques  $Y_6WO_{12-3x}N_{2x}$  à partir d'un précurseur obtenu par voie citrate.

Réf.	Traitement	%wt(N)	Formulation	Couleur
OL0272	500°C/NH <sub>3</sub> /5h	0,4	Y <sub>6</sub> WO <sub>11,6</sub> N <sub>0,3</sub>	blanc
OL0268	550°C/NH <sub>3</sub> /5h	1,2	Y <sub>6</sub> WO <sub>10,9</sub> N <sub>0,7</sub>	jaunâtre
OL0266	600°C/NH <sub>3</sub> /60h	2,0	Y <sub>6</sub> WO <sub>10,1</sub> N <sub>1,3</sub>	jaune
OL0258	800°C/NH <sub>3</sub> /15h	2,9	Y <sub>6</sub> WO <sub>9,3</sub> N <sub>1,8</sub>	moutarde

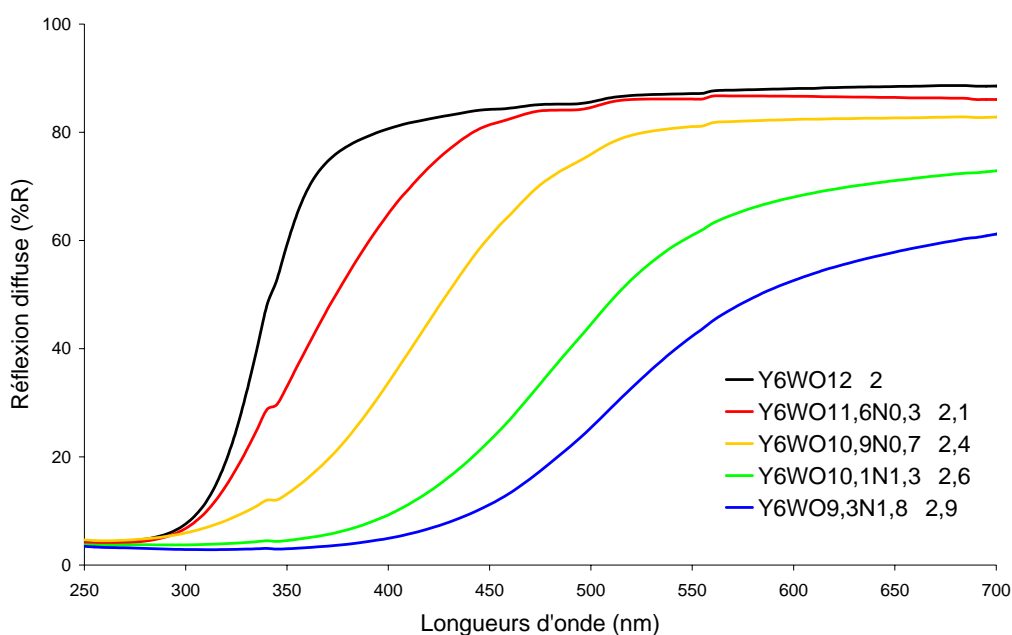


Figure 3.10: Spectres de réflexion diffuse des compositions oxynitriques obtenues par nitruration du précurseur  $Y_6WO_{12}$  issu de la voie citrate.

L'insertion d'azote s'accompagne d'une diminution du maximum de réflexion diffuse et d'un décalage progressif du bord d'absorption, depuis 340 nm jusqu'à environ 525 nm. En ajustant le taux d'azote inséré, il est donc possible d'obtenir une composition oxynitrique coupant à 400 nm (3,1 eV). Cependant, l'étalement spectral des échantillons est beaucoup trop important pour envisager leur utilisation comme absorbeurs UV.

### 3.5 – Systèmes de type scheelite

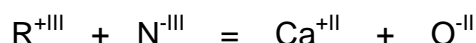
#### 3.5.1 – Travaux antérieurs et approche envisagée

##### Travaux antérieurs

Il est bien connu que le ligand  $O^{2-}$  stabilise les degrés d'oxydation élevés des éléments de transition dans des anions oxygénés tétraédriques. C'est le cas, par exemple, du vanadium V dans l'ion vanadate  $[VO_4]^{3-}$ , du chrome VI ou du tungstène VI dans les ions chromate  $[CrO_4]^{2-}$  ou tungstate  $[WO_4]^{2-}$  et du manganèse VII dans l'ion permanganate  $[MnO_4]^-$ . Le degré d'oxydation maximum existe avec l'osmium VIII dans le tétraèdre  $[OsO_4]^0$  au sein d'un composé moléculaire stable.

Deux éléments coordinateurs – osmium et tungstène – forment des oxynitrides avec le type structural scheelite. Dans le nitrurosmiumate  $KOsO_3N$  [12], l'osmium est stabilisé dans son plus haut degré d'oxydation. Le remplacement du potassium par le rubidium conduit au métallate  $RbOsO_3N$  [13] qui possède une structure  $CsReO_4$ , étroitement apparentée au type scheelite. L'étude structurale de ces composés a montré qu'il n'existe pas d'ordre oxygène-azote dans le réseau anionique.

Si, maintenant, on substitue le calcium dans  $CaWO_4$  par un lanthanide en considérant la substitution couplée :



on obtient la famille des oxynitrides de formule  $RWO_3N$  ( $R = Nd, Sm, Gd, Dy$ ) [14] de structure scheelite. Ces composés ont été obtenus au Laboratoire par réaction solide-gaz à 700–750 °C par action de l'ammoniac sur les tungstates correspondants  $R_2W_2O_9$ , préparés par voie sèche à des températures supérieures à 1100°C. Ces oxynitrides ont un comportement isolant tout à fait cohérent avec la présence de tungstène au degré d'oxydation qui se trouve ainsi stabilisé en site tétraédrique. Deux faits étaient pourtant *a priori* défavorables pour la conservation du degré maximum du tungstène: l'atmosphère d'ammoniac de la préparation, à caractère plutôt réducteur, et aussi l'environnement de  $W^{VI}$  par des atomes d'azote ; en effet, il n'existe aucun nitride correspondant dans le binaire tungstène-azote où ne sont connus que  $WN$  et  $W_2N$ .

Seules les phases au samarium et au gadolinium ont réellement pu être isolées en tant que phases pures, elles sont décrites de couleur marron et stables à l'air ambiant. Dans le cas du néodyme en particulier, on observe systématiquement la coexistence de la phase scheelite

NdWO<sub>3</sub>N et d'une phase pérovskite NdW(O,N)<sub>3</sub> plus riche en azote. P. Antoine a montré que cette dernière était la phase la plus stable à haute température [15]. La phase scheelite reste toutefois majoritaire dans les préparations effectuées près du seuil de réaction (700°C). La couleur noire de la poudre obtenue atteste de la présence de la phase pérovskite dans laquelle le tungstène présente une valence mixte (W<sup>V</sup>, <sup>VI</sup>).

### Approche envisagée

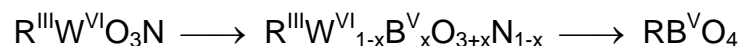
Une des particularités de la structure scheelite ABO<sub>4</sub> est de posséder deux sites cationiques présentant des environnements très différents: des sites de coordinence 8 (A) convenant à des gros cations comme les alcalinoterreux (CaWO<sub>4</sub>) ou les terres rares (RWO<sub>3</sub>N), des sites tétraédriques (B) pour des cations de petit rayon ionique tels que W<sup>6+</sup>.

En partant des composés RWO<sub>3</sub>N, deux types de substitution sont alors envisageables afin de diminuer le taux d'azote, et donc de déplacer le bord d'absorption vers les plus courtes longueurs d'onde.

En premier lieu, l'élément terre rare peut être remplacé par un élément de taille voisine mais présentant une valence plus faible, par exemple un alcalinoterreux:



L'autre possibilité consiste à substituer le tungstène par un cation de charge inférieure dont la taille est relativement proche, par exemple le tantale:



Le Tableau 3.5 propose un choix de cations possibles en fonction du site de substitution envisagé [16].

Aucune étude structurale par diffraction des neutrons n'a pu être réalisée sur les oxynitrures SmWO<sub>3</sub>N et GdWO<sub>3</sub>N à cause des forts coefficients d'absorption des neutrons thermiques du samarium et du gadolinium ( $\sigma_{abs.}(Sm) = 5900$  barns ;  $\sigma_{abs.}(Gd) = 497000$  barns) [17]. Nous avons alors focalisé notre attention sur la phase au néodyme ( $\sigma_{abs.}(Nd) = 50,5$  barns) afin de compléter l'étude de ces systèmes par une analyse structurale plus fine des oxynitrures RWO<sub>3</sub>N. L'objectif est plus particulièrement de déterminer l'existence éventuelle d'un ordre oxygène/azote dans le sous-réseau anionique. Cette étude sera détaillée dans le paragraphe 3.5.3.

### Chapitre 3 : Etude de systèmes oxynitrides

Tableau 3.5: Rayon ionique de différents cations en fonction du site sélectionné [16].

Cation	Coordinance 8 (site A)	Cation	Coordinance 4 (site B)
Nd <sup>3+</sup>	1,11 Å	W <sup>6+</sup>	0,42 Å
Sm <sup>3+</sup>	1,08 Å	V <sup>5+</sup>	0,36 Å
Gd <sup>3+</sup>	1,05 Å	Nb <sup>5+</sup>	0,48 Å
Dy <sup>3+</sup>	1,03 Å	Ta <sup>5+</sup>	0,48 Å*
Mg <sup>2+</sup>	0,89 Å		
Ca <sup>2+</sup>	1,12 Å		
Sr <sup>2+</sup>	1,26 Å		
Ba <sup>2+</sup>	1,42 Å		
Cd <sup>2+</sup>	1,10 Å		
Pb <sup>2+</sup>	1,29 Å		

\* Le rayon de Ta<sup>5+</sup> en coordiance 4 est estimé à partir de celui du niobium:  
Ta<sup>5+</sup>: — Å (4) ; 0,64 Å (6) ; 0,69 Å (7) ; 0,74 Å (8)  
Nb<sup>5+</sup>: 0,48 Å (4) ; 0,64 Å (6) ; 0,69 Å (7) ; 0,74 Å (8)

La nitruration de l'oxyde Nd<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> synthétisé par voie sèche ne permettant pas d'obtenir la phase de type scheelite NdWO<sub>3</sub>N pure, l'étude de ce système a été divisée en plusieurs étapes:

- Obtention de la phase oxynitride NdWO<sub>3</sub>N à l'état pur. Pour cela, nous avons porté notre choix sur l'utilisation d'un précurseur oxyde préparé par une voie de chimie douce: la méthode des citrates amorphes (Chapitre 2). Nous avons également cherché à savoir s'il était possible d'étendre la structure scheelite à d'autres terres rares.
- Affinement de la structure de l'oxynitride NdWO<sub>3</sub>N. Y-a-t-il un ordre oxygène/azote dans ce composé ?
- Etude de solutions solides oxyde-oxynitride dérivées de NdWO<sub>3</sub>N.
- Etude des propriétés optiques dans le cadre de la problématique anti-UV. La scheelite CaWO<sub>4</sub> étant un matériau photoluminescent bien connu, la recherche de propriétés analogues dans les oxynitrides RWO<sub>3</sub>N nous a semblé également pertinente.



### 3.5.2 – NdWO<sub>3</sub>N

Comme indiqué dans le paragraphe 3.5.1, la réaction entre l'ammoniac et un oxyde de voie sèche Nd<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> conduit systématiquement à un mélange de deux phases, une scheelite NdWO<sub>3</sub>N et une pérovskite NdW(O,N)<sub>3</sub>. La scheelite se forme majoritairement près du seuil de réaction (700°C). C'est pourquoi, afin d'abaisser le seuil de formation de NdWO<sub>3</sub>N et délimiter un domaine de température où ne se forme que la phase scheelite, nous avons préféré utiliser un précurseur optimisé, préparé par chimie douce.

Ce précurseur de nitruration, combinant néodyme et tungstène dans le rapport Nd/W = 1, a été préparé à partir de l'oxyde de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'acide tungstique H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> en utilisant la méthode citrate. Une température de calcination de 600°C s'est avérée nécessaire pour éliminer la totalité du carbone résiduel issu du complexant organique.

Le diagramme de diffraction X de la poudre obtenue à l'issue de la calcination montre un profil amorphe dû à une mauvaise cristallisation du produit. Nous pouvions alors espérer une réactivité beaucoup plus importante dans ce cas, mais les réactions de nitruration effectuées sur ce produit à différentes températures, de 500 à 650°C, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Les poudres obtenues restent amorphes aux rayons X et ne cristallisent pas même après un temps de nitruration plus élevé.

Le précurseur oxyde a alors été recuit à 750°C de façon à amorcer un début de cristallisation. Le diagramme de diffraction présente des pics permettant d'identifier la phase Nd<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> bien que celle-ci ne soit toujours pas bien cristallisée (Figure 3.11). Le Tableau 3.6 résume les résultats des différents traitements réalisés sous NH<sub>3</sub> sur ce précurseur.

Tableau 3.6: Synthèse d'oxynitrides à partir d'un précurseur Nd/W = 1 obtenu par voie citrate.

Réf.	Traitement	Phases observées	Couleur
FC-109n1	550°C/NH <sub>3</sub> /15h	précurseur + scheelite	gris très clair
FC-109n4	550°C/NH <sub>3</sub> /60h	scheelite + précurseur	gris clair
FC-109n7	600°C/NH <sub>3</sub> /15h	scheelite + précurseur	gris clair
FC-109n8	600°C/NH <sub>3</sub> /30h	scheelite	gris clair
FC-109n5	650°C/NH <sub>3</sub> /15h	scheelite + pérovskite	gris verdâtre
FC-109n6	650°C/NH <sub>3</sub> /60h	pérovskite + scheelite	gris foncé

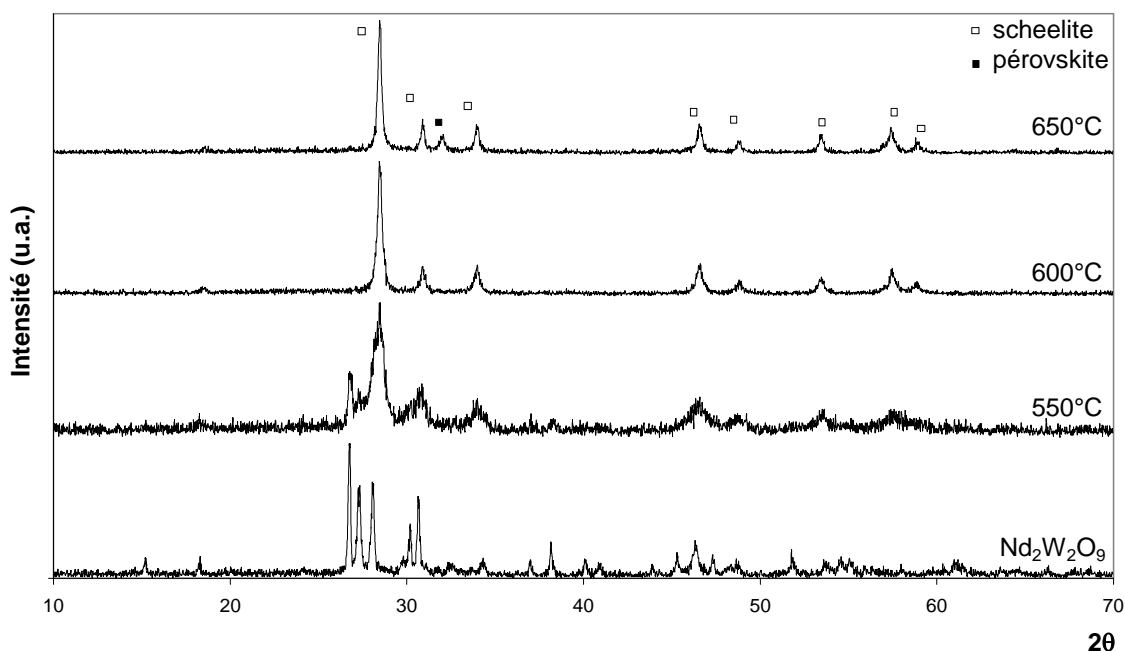


Figure 3.11: Diagrammes de diffraction X du précurseur oxyde (750°C) et des oxynitrides correspondant au rapport Nd/W = 1.

La réactivité du précurseur vis-à-vis de l'ammoniac reste suffisante pour abaisser la température seuil de formation de la phase scheelite à 550°C, assortie toutefois d'une cinétique de réaction plus lente. Après nitruration à 650°C, la couleur de la poudre s'assombrit et prend une légère teinte verdâtre signifiant la présence de tungstène à valence mixte au sein d'une phase pérovskite. Des temps de réaction plus longs confirment d'ailleurs sa présence.

La nitruration de ce précurseur à 600°C permet d'obtenir rapidement la phase scheelite  $\text{NdWO}_3\text{N}$  pure (Figure 3.11). La première observation importante concerne sa couleur. Ce composé est gris clair, alors que les composés  $\text{GdWO}_3\text{N}$  et  $\text{SmWO}_3\text{N}$  obtenus par voie sèche avaient été annoncés de couleur marron. Ceci est d'autant plus surprenant qu'il n'existe qu'un seul composé oxynitride, à base de  $\text{W}^{+VI}$ , mentionné dans la littérature:  $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_6\text{N}_2$  qui est blanc [18].

En parallèle, une étude réalisée sur un précurseur à base de praséodyme aboutit à des résultats similaires (Tableau 3.7 et Figure 3.12). Une nouvelle phase oxynitride,  $\text{PrWO}_3\text{N}$ , a pu être isolée. Sa couleur est identique à celle de  $\text{NdWO}_3\text{N}$ . Les résultats des dosages d'azote, réalisés par méthode Grekov, sont donnés dans le Tableau 3.8. Les formulations sont déterminées en prenant en compte le taux d'azote et l'électronéutralité de la formulation.

### Chapitre 3 : Etude de systèmes oxynitrides

L'utilisation de tels précurseurs n'a pas permis, par contre, d'étendre le type scheelite aux plus grosses terres rares: lanthane et cérium. Dans le cas du lanthane, seule la phase pérovskite  $\text{LaW}(\text{O},\text{N})_3$  a été observée [19,20], alors que dans le cas du cérium, l'oxydation de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  en  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , se produisant lors de la préparation du précurseur, nuit à l'obtention de l'oxyde  $\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_9$ .

Tableau 3.7: Synthèse d'oxynitrides à partir d'un précurseur Pr/W = 1 obtenu par voie citrate.

Réf.	Traitement	Phases observées	Couleur
FC0106n5	550°C/NH <sub>3</sub> /15h	scheelite + précurseur	gris très clair
FC0106n6	550°C/NH <sub>3</sub> /30h	scheelite + précurseur	gris clair
FC0106n7	550°C/NH <sub>3</sub> /45h	scheelite + précurseur	gris clair
FC0106n2	600°C/NH <sub>3</sub> /15h	scheelite	gris clair
FC0106n3	650°C/NH <sub>3</sub> /15h	scheelite + pérovskite	gris verdâtre
FC0106n4	700°C/NH <sub>3</sub> /15h	pérovskite + scheelite	noir

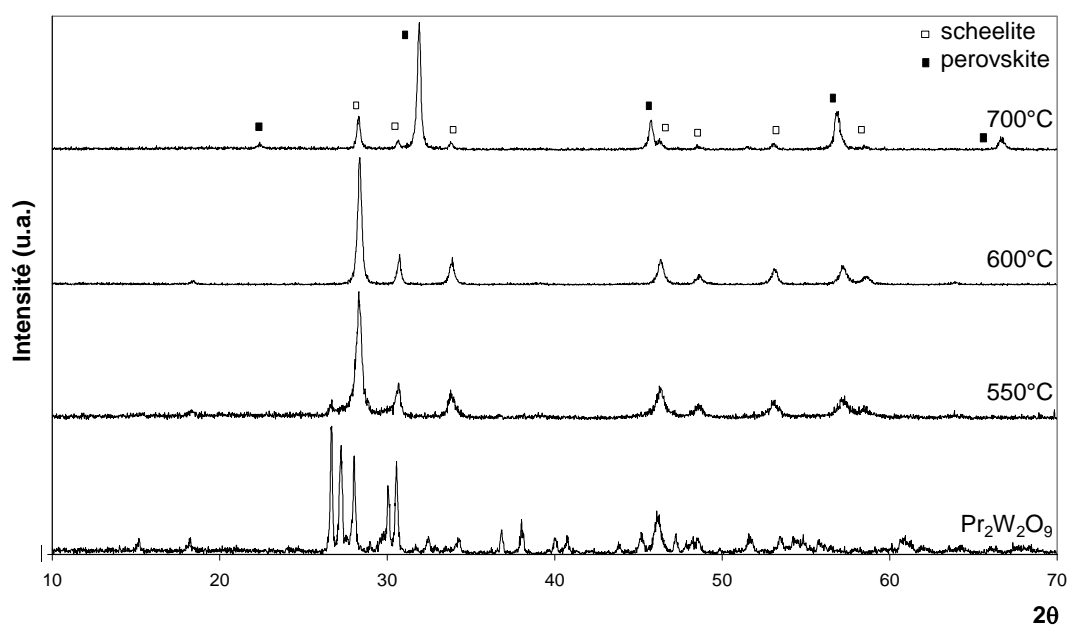


Figure 3.12: Diagrammes de diffraction X du précurseur oxyde (750°C) et des oxynitrides correspondant au rapport Pr/W = 1.

### Chapitre 3 : Etude de systèmes oxynitrures

Tableau 3.8: Résultats des dosages d'azote et formulations oxynitrures correspondantes.

Composition	N wt% <sub>calc.</sub>	N wt% <sub>exp.</sub>	Formulation expérimentale
NdWO <sub>3</sub> N	3,59	3,6 <sub>6</sub>	NdWO <sub>2,97</sub> N <sub>1,02</sub>
PrWO <sub>3</sub> N	3,62	3,5 <sub>5</sub>	PrWO <sub>3,03</sub> N <sub>0,98</sub>

Les indexations des diagrammes de diffraction ainsi que les paramètres de maille de NdWO<sub>3</sub>N et PrWO<sub>3</sub>N sont donnés dans le Tableau 3.9. La variation de ces paramètres en fonction du rayon ionique de l'élément terre rare impliqué est illustrée sur la Figure 3.13 pour toute la série RWO<sub>3</sub>N (R = Pr → Dy).

Tableau 3.9: Indexation de NdWO<sub>3</sub>N et PrWO<sub>3</sub>N dans une maille de type scheelite.

<i>hkl</i>	NdWO <sub>3</sub> N			PrWO <sub>3</sub> N		
	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
101	4,7955	4,8049	3	4,8242	4,8238	2
112	3,1356	3,1384	100	3,1519	3,1515	100
004	2,8948	2,8962	18	2,9133	2,9129	21
200	2,6419	2,6403	16	2,6514	2,6497	18
204	1,9514	1,9512	19	1,9615	1,9600	23
220	1,8662	1,8670	7	1,8742	1,8736	9
116	1,7154	1,7151	10	1,7247	1,7241	15
312	1,6050	1,6045	14	1,6114	1,6105	16
224	1,5696	1,5692	6	1,5772	1,5758	8
<b>a (Å)</b>		5,280(2)			5,299(3)	
<b>c (Å)</b>		11,584(5)			11,631(9)	
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>		323,03			327,20	

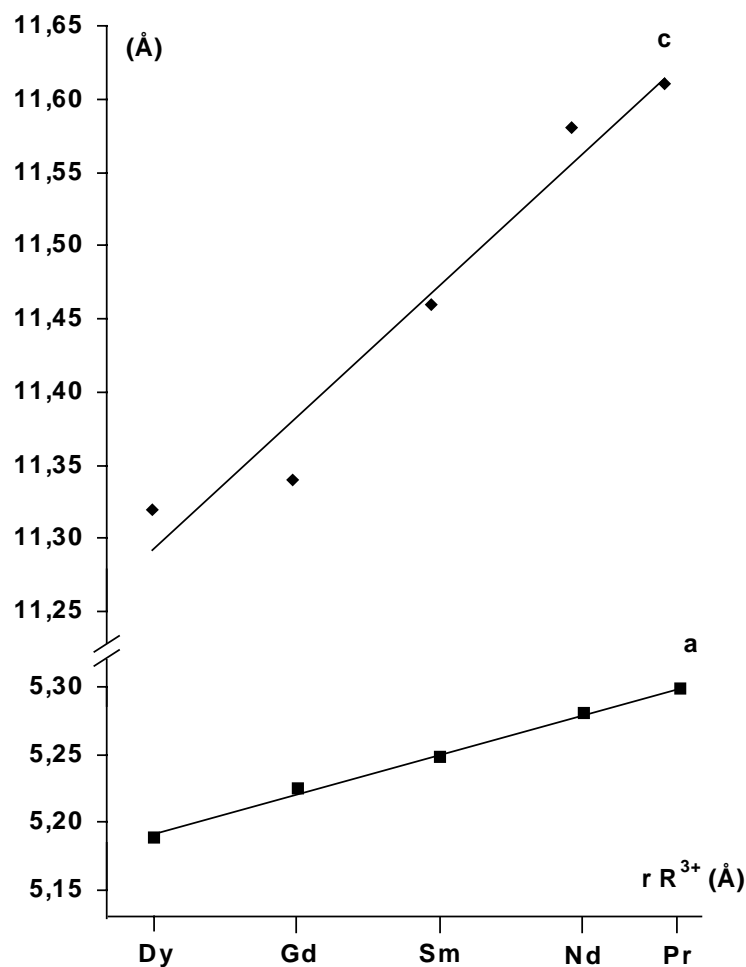


Figure 3.13: Variation des paramètres de la maille quadratique en fonction du rayon ionique de  $R^{3+}$ .

### 3.5.3 – Affinement de la structure de $NdWO_3N$ - *diffraction des neutrons*

La substitution partielle azote/oxygène dans un oxyde conduit à des oxynitrures pour lesquels l'analyse structurale aux rayons X n'est pas suffisante. Bien que la recherche de phases isotypes soit grandement facilitée par l'analogie structurale avec les oxydes, les facteurs de diffusion atomique de l'oxygène et de l'azote ne sont pas suffisamment différents pour permettre de distinguer ces deux atomes par diffractions des rayons X.

Pour déterminer leurs positions respectives et détecter une éventuelle mise en ordre O/N dans le sous-réseau anionique, la diffraction des neutrons s'avère essentielle. En effet, la longueur de diffusion cohérente de l'oxygène  $b_O = 0,58 \cdot 10^{-12}$  cm est significativement plus petite que celle de l'azote  $b_N = 0,94 \cdot 10^{-12}$  cm et doit donc permettre de positionner ces deux atomes sans ambiguïté.

### Chapitre 3 : Etude de systèmes oxynitrides

Parmi les oxynitrides étudiés par diffraction des neutrons, peu sont dotés d'un sous-réseau anionique partiellement ou totalement ordonné. Signalons TaON [21] de structure ZrO<sub>2</sub> baddeleyite, l'oxynitride Sr<sub>2</sub>TaO<sub>3</sub>N [22,23] de type structural K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>, dans lequel il existe un ordre partiel O/N, tandis que dans Nd<sub>2</sub>AlO<sub>3</sub>N [24], de même type structural, azote et oxygène sont ordonnés. Récemment, Günther *et al.* [25] ont mis en évidence un ordre O/N dans les pérovskites SrTaO<sub>2</sub>N et LaTaON<sub>2</sub> lorsque la synthèse est assistée d'un minéralisateur.

L'enregistrement des données a été réalisé au Laboratoire Léon Brillouin (CEA-Saclay) sur le diffractomètre deux axes pour poudres 3T2 à la longueur d'onde  $\lambda = 1,2251 \text{ \AA}$  et à température ambiante. Les données d'enregistrement ont été les suivantes: un domaine angulaire  $6^\circ < 2\theta < 120^\circ$  et un pas de  $0,05^\circ$ .

La structure de NdWO<sub>3</sub>N a été affinée à l'aide du logiciel Fullprof [26,27] dans le groupe d'espace I4<sub>1</sub>/a en utilisant la méthode Rietveld. Les données servant de base à l'analyse sont issues du composé KOsO<sub>3</sub>N, dont la structure a été déterminée par étude sur monocristal [12]. Le néodyme est placé en position **4a**, le tungstène en position **4b**. L'oxygène et l'azote, initialement fixés dans le ratio 3:1, sont assignés à la position **16f**. Le taux d'occupation de la position anionique 16f a été affiné en considérant son occupation totale, mais sans contrainte sur la proportion O/N. Les résultats de l'affinement sont donnés dans le Tableau 3.10 et sur la Figure 3.14. Les paramètres structuraux sont listés dans le Tableau 3.11.

Tableau 3.10: Résultats de l'affinement par diffraction des neutrons de NdWO<sub>3</sub>N.

<b>formule</b>	NdWO <sub>3</sub> N
<b>T, °C</b>	25
<b>symétrie</b>	quadratique
<b>groupe d'espace</b>	I4 <sub>1</sub> /a
<b>a, Å</b>	5,2821(3)
<b>c, Å</b>	11,5893(8)
<b>v, Å<sup>3</sup></b>	323,33(6)
<b>Z</b>	4
<b>d, g.cm<sup>-3</sup></b>	8,01(2)
<b><math>\chi^2</math></b>	1,47
<b>R<sub>p</sub></b>	0,0304
<b>cR<sub>p</sub></b>	0,1419
<b>R<sub>bragg</sub></b>	0,0335
<b>R<sub>F</sub></b>	0,0177

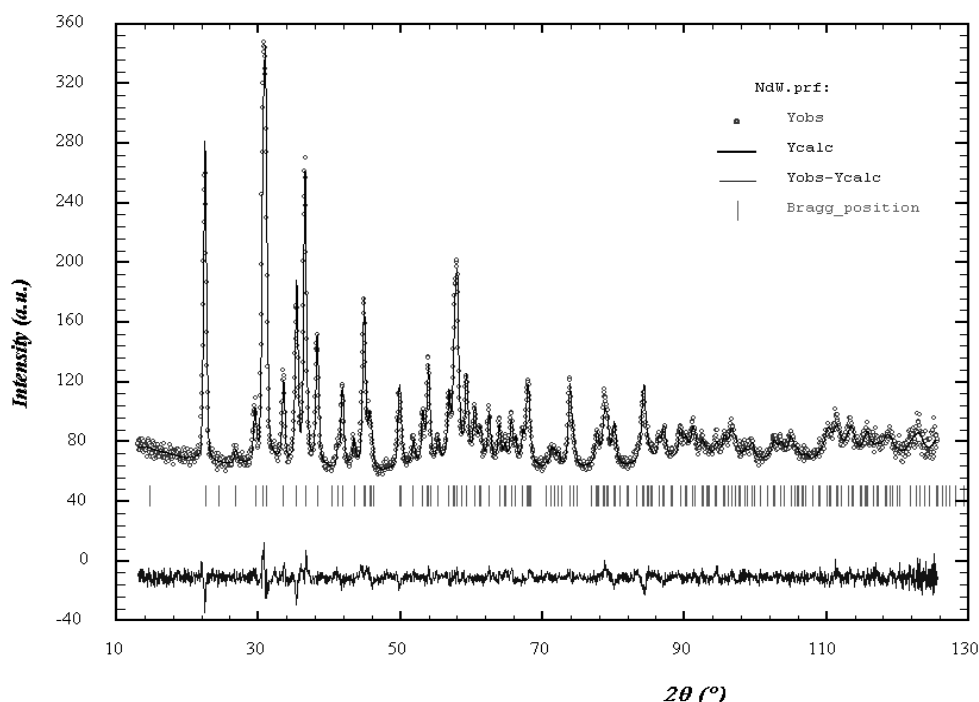


Figure 3.14: Diagramme de diffraction neutronique observé (o) calculé (—). Les réflexions de Bragg et la courbe différence figurent au-dessous.

Tableau 3.11: Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotropes et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans NdWO<sub>3</sub>N.

Atome	Position	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	occupation
Nd	4a	0	1/4	1/8	0,66	4
W	4b	0	1/4	5/8	1,14	4
O	16f	-0,1534(3)	0,4951(4)	0,7085(2)	1,57	11,98
N	16f	-0,1534(3)	0,4951(4)	0,7085(2)	1,57	4,02

La formulation déterminée par l'étude aux neutrons - NdWO<sub>2,99</sub>N<sub>1,01</sub> - est en bon accord avec celle qui est calculée à partir des dosages chimiques. L'affinement Rietveld confirme une distribution statistique des atomes d'oxygène et d'azote sur la même position, sans ordre O/N. La distance interatomique W-(O,N) (1,808 Å) est proche de la distance moyenne observée dans Na<sub>3</sub>WO<sub>3</sub>N (W-(O,N) = 1,801 Å) [28]. Dans le cas des distances Nd-(O,N), il n'existe pas de référence nitrure dans la littérature où Nd est en coordinence 8. Toutefois, il est possible de comparer les distances dans NdWO<sub>3</sub>N (Nd-(O,N) = 2,470 et 2,489 Å) à celles données pour NdN (Nd-N = 2,576 Å, coordinence 6) [29] et NdTaO<sub>4</sub> (Nd-O = 2,451 Å, coordinence 8) [30]. Nous pouvons alors estimer à partir de ces valeurs une distance moyenne Nd-(O,N) = (3/4)Nd-O + (1/4)Nd-N = 2,482 Å qui se rapproche de celles qui ont été déterminées dans notre étude.

3.5.4 – Solutions solides de type scheelite

3.5.4.1 –  $Nd_{1-x}A_xWO_{3+x}N_{1-x}$  ( $A = Ca, Sr$ )

Les précurseurs de nitruration ont été préparés par la voie citrate à partir de l'oxyde de néodyme  $Nd_2O_3$ , de l'acide tungstique  $H_2WO_4$  et des carbonates alcalinoterreux  $ACO_3$  ( $A = Ca, Sr$ ). Le Tableau 3.12 résume les paramètres expérimentaux correspondant aux différentes compositions ainsi que les résultats des dosages d'azote (Leco®).

Tableau 3.12: Synthèse des oxynitrides  $Nd_{1-x}A_xWO_{3+x}N_{1-x}$  ( $A = Ca, Sr$ ).

Ref.	Composition cationique	Traitement	N wt% calc.	N wt% mes.	Composition anionique
FC-111n1	$Nd_{0,5}Ca_{0,5}W$	550°C/NH3/30h	2,07	2,0 <sub>1</sub>	$O_{3,51}N_{0,49}$
FC-111n2	$Nd_{0,5}Ca_{0,5}W$	600°C/NH3/15h	-	-	Pérovskite
FC-135n1	$Nd_{0,2}Ca_{0,8}W$	550°C/NH3/30h	0,91	1,1 <sub>6</sub>	$O_{3,73}N_{0,25}$
FC0156n4	$Nd_{0,9}Sr_{0,1}W$	550°C/NH3/15h	3,28	3,3 <sub>3</sub>	$O_{3,08}N_{0,91}$
FC-141n1	$Nd_{0,8}Sr_{0,2}W$	550°C/NH3/30h	-	-	biphasé
FC-126n1	$Nd_{0,5}Sr_{0,5}W$	550°C/NH3/30h	-	-	biphasé
FC-126n4	$Nd_{0,5}Sr_{0,5}W$	600°C/NH3/15h	-	-	Pérovskite
FC0155n1	$Nd_{0,3}Sr_{0,7}W$	550°C/NH3/15h	1,19	1,4 <sub>3</sub>	$O_{3,61}N_{0,36}$
FC-140n1	$Nd_{0,2}Sr_{0,8}W$	550°C/NH3/30h	0,81	0.8 <sub>8</sub>	$O_{3,77}N_{0,21}$

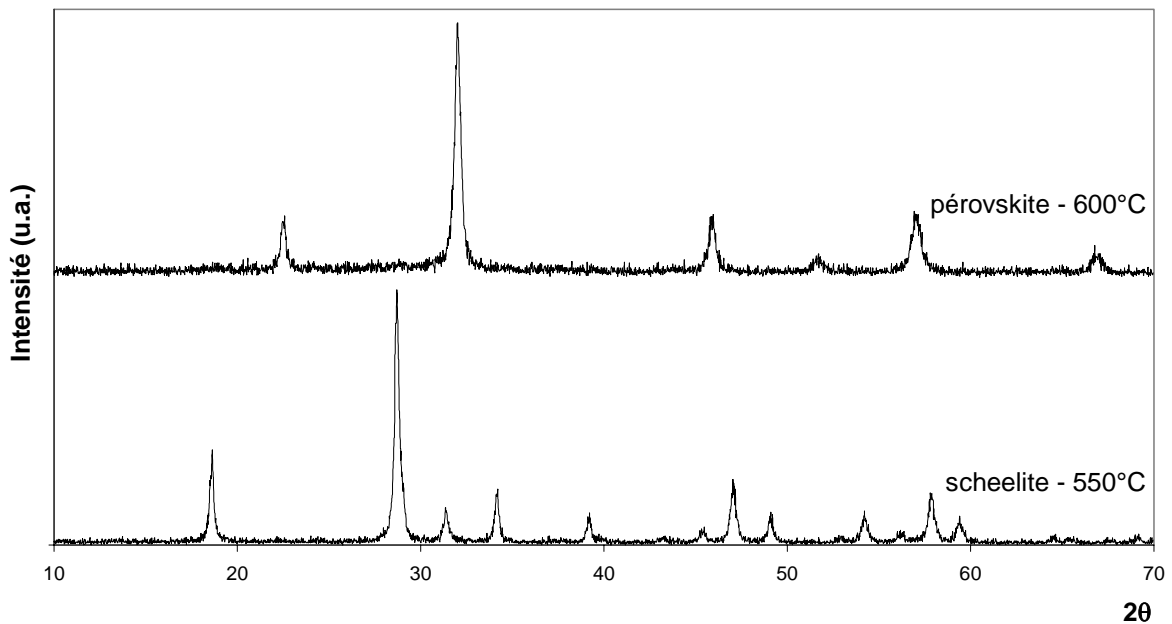


Figure 3.15: Diagrammes de diffraction X des oxynitrides  $Ca_{0,5}Nd_{0,5}W(O,N)_y$  de type scheelite et pérovskite.



Dans ces systèmes, le domaine de stabilité de la phase scheelite apparaît très limité, la nitruration a lieu à partir de 550°C mais dès 600°C une phase pérovskite se forme (Tableau 3.12 - Figure 3.15). Les produits obtenus à 550°C montrent tous une teinte grise prononcée.

Dans le cas du calcium, les diagrammes de diffraction X semblent indiquer la formation d'une solution solide sur tout le domaine (Figure 3.16). Toutefois, aucun changement significatif n'est observé dans la position des raies de diffraction quand le rapport Ca/Nd augmente. Ceci peut être expliqué par les valeurs des rayons cationiques, en coordinence 8, très proches pour le calcium et le néodyme [16]:  $r(\text{Ca}^{\text{II}}) = 1,12 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Nd}^{\text{III}}) = 1,11 \text{ \AA}$ . Il n'est donc pas possible dans ce cas d'affirmer l'existence d'un domaine de composition continu.

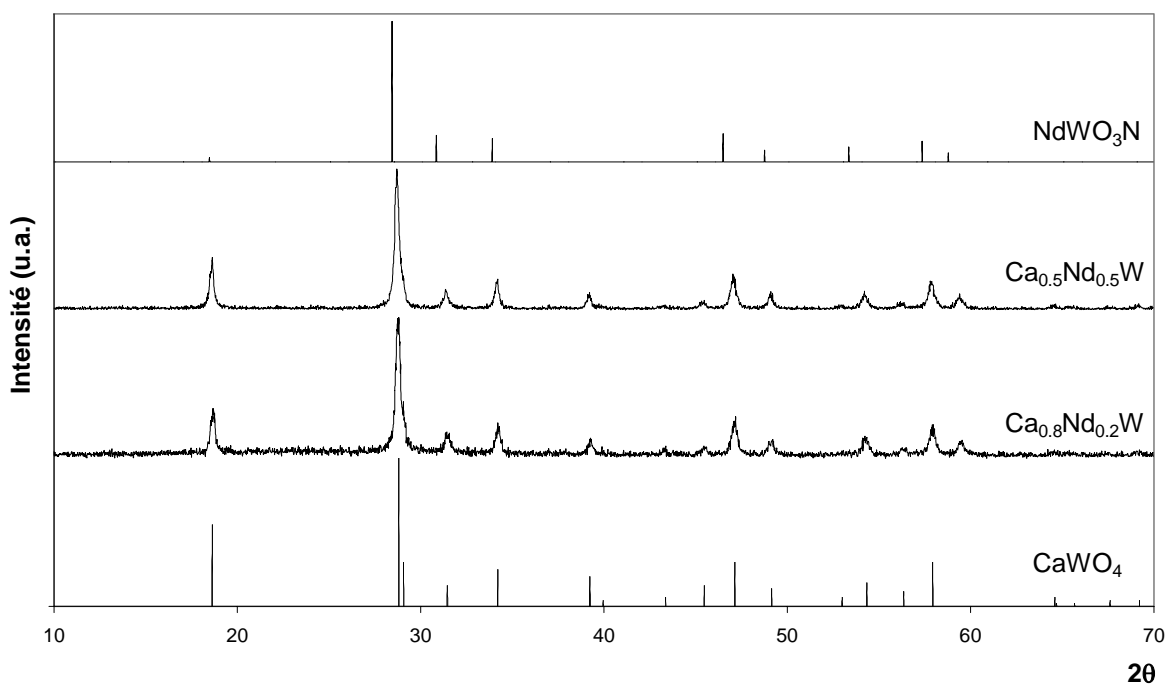


Figure 3.16: Diagrammes de diffraction X des oxynitrides  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{W}(\text{O},\text{N})_4$ .

Par contre, le strontium possède un rayon ionique significativement plus élevé que celui du néodyme ( $r(\text{Sr}^{2+}) = 1,26 \text{ \AA}$ ). Son influence dans la solution solide de type scheelite devrait donc être plus marquée. Le diagramme de diffraction X correspondant à la composition  $x = 0,5$  (Figure 3.17) montre la coexistence de deux phases de type scheelite ne correspondant ni à  $\text{SrWO}_4$ , ni à  $\text{NdWO}_3\text{N}$ . Des essais réalisés sur différentes compositions du système  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{WO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  ( $x = 0,1; 0,7; 0,8$ ) conduisent à la formation de phases uniques. Ces résultats permettent de conclure à l'existence de deux domaines de solutions solides, le premier pour 1

( $\text{SrWO}_4$ )  $\leq x < 0,5$ , le second pour  $0,5 < x \leq 1$  ( $\text{NdWO}_3\text{N}$ ), avec la composition  $x = 0,5$  située dans une zone de non-miscibilité.

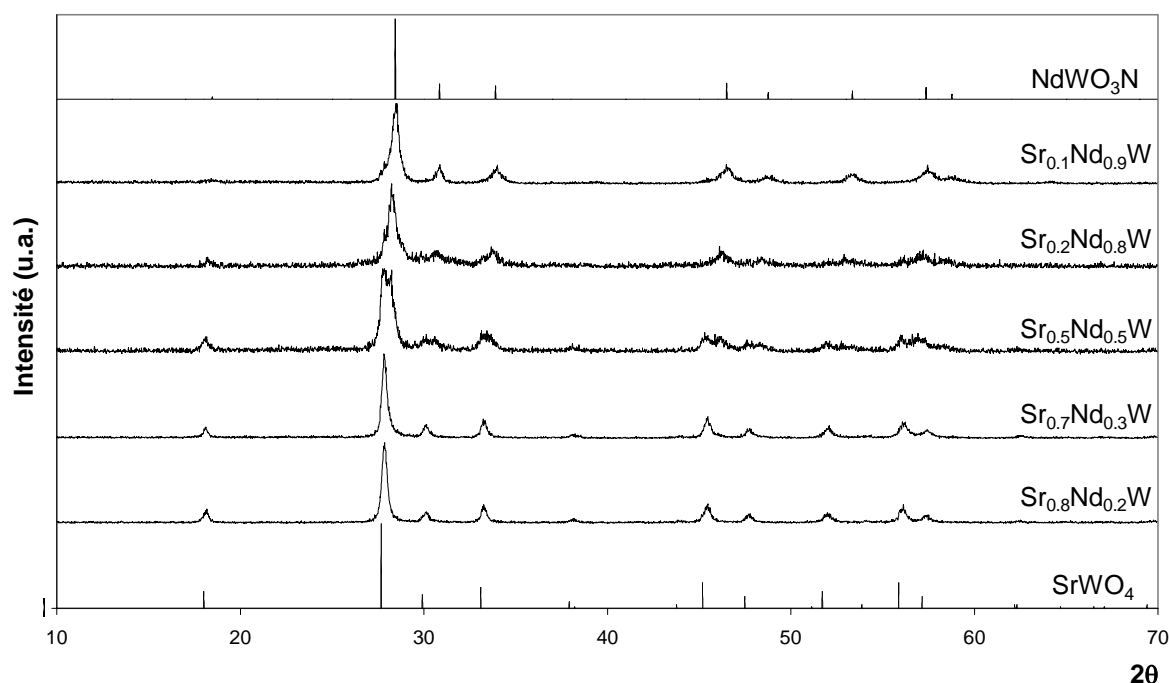


Figure 3.17: Diagrammes de diffraction X des oxynitrides  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{W}(\text{O},\text{N})_4$ .

#### 3.5.4.2 – $\text{NdW}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{1-x}$

Nous avons également envisagé la substitution du tungstène, au sein des tétraèdres  $[\text{WO}_3\text{N}]^{3-}$ , par un élément de valence inférieure. Le tantale a été préféré au niobium pour des raisons de stabilité supérieure de  $\text{Ta}^{\text{V}}$  par rapport à  $\text{Nb}^{\text{V}}$  vis-à-vis des conditions de nitruration. Un précurseur de composition  $x = 0,5$  a été synthétisé par voie citrate à partir de chlorure  $\text{TaCl}_5$ , comme source de tantale. Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 3.13. La nitruration à  $600^\circ\text{C}$  conduit à la formation d'une phase de type scheelite dont la couleur gris clair est analogue à celle de  $\text{NdWO}_3\text{N}$ . L'augmentation de la température de réaction entraîne une amorphisation des produits dont la couleur s'assombrit progressivement (Figure 3.18). Il y a alors apparition d'une phase pérovskite, probablement intermédiaire entre  $\text{NdTaON}_2$  et  $\text{NdW}(\text{O},\text{N})_3$ , compatible avec la présence de tungstène réduit (couleur noire).

Tableau 3.13: Synthèse de l'oxynitride  $\text{NdW}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}(\text{O,N})_4$ .

Ref.	Traitement	N wt% calc.	N wt% mes.	Formulation
FC0245n5	550°C/NH3/15h	1,79	1,5 <sub>2</sub>	$\text{NdW}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{3,62}\text{N}_{0,42}$
FC0245n4	600°C/NH3/15h	1,79	1,7 <sub>3</sub>	$\text{NdW}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{3,53}\text{N}_{0,48}$
FC0245n3	700°C/NH3/15h	-	-	biphasé
FC0245n2	900°C/NH3/15h	-	-	biphasé

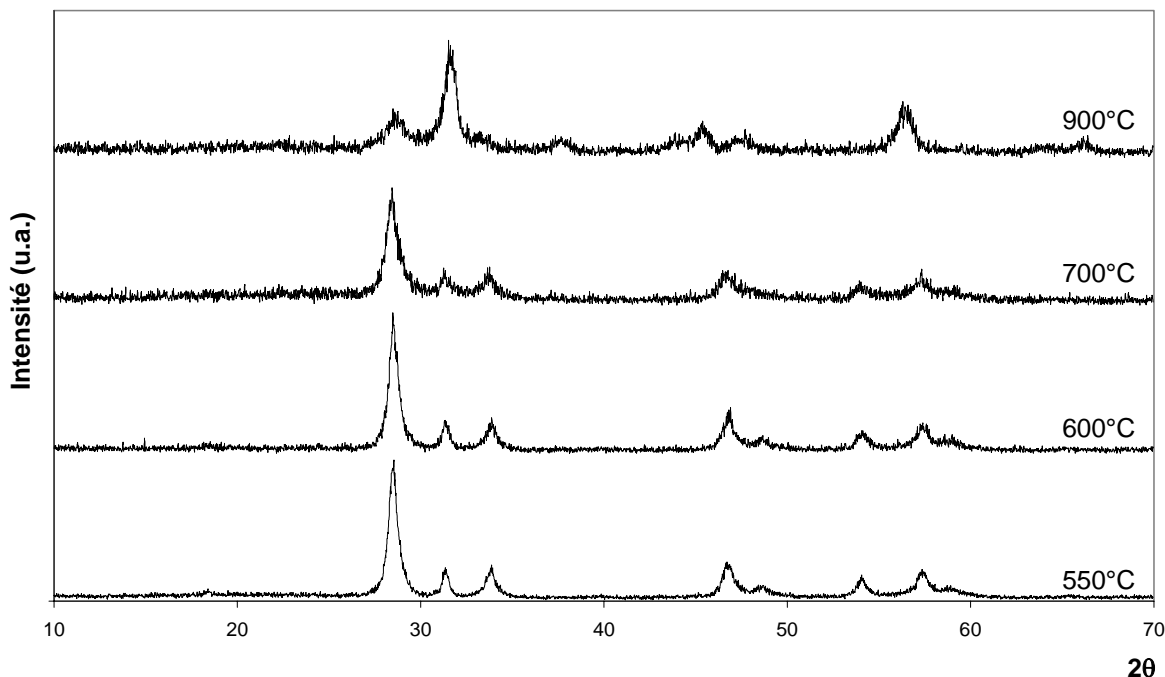


Figure 3.19: Diagrammes de diffraction X des produits de nitruration  $\text{NdW}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}(\text{O,N})_y$ .

### 3.5.5 – Propriétés optiques

#### 3.5.5.1 – Anti-UV

Les oxynitrides  $\text{NdWO}_3\text{N}$  et  $\text{PrWO}_3\text{N}$  ont été analysés en réflexion diffuse afin de déterminer les caractéristiques d'absorption (Figure 3.20). Les bords d'absorption, très étalés, se situent dans la bande UV, entre 350 et 400 nm, en accord avec l'absence de coloration des poudres.

On note également une forte absorption dans le visible pour ces deux composés (réflexion maximum d'environ 60 %) qui explique leur teinte grise. Les tungstates  $\text{AWO}_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) et le tantalate  $\text{NdTaO}_4$  présentent des absorptions largement décalées vers les courtes longueurs d'ondes. L'analyse de solutions solides entre ces oxydes et  $\text{NdWO}_3\text{N}$  devrait donc montrer des bords d'absorption situés dans le domaine ultraviolet. L'étude des systèmes de type scheelite

dérivés de  $\text{NdWO}_3\text{N}$  ne conduit donc pas aux résultats escomptés puisqu'il ne s'avère pas possible d'obtenir des compositions absorbant fortement à 400 nm.

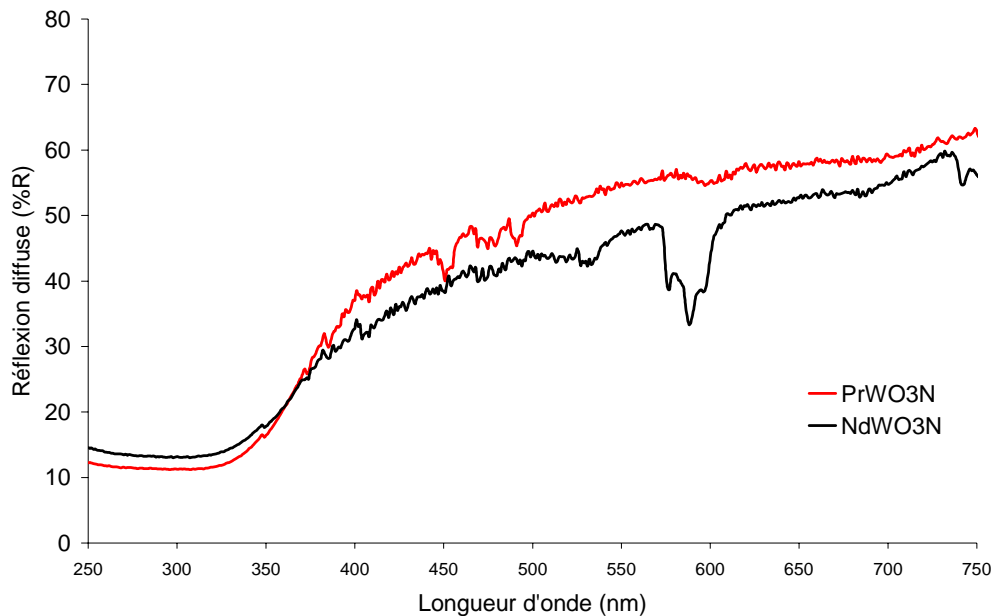


Figure 3.20: Spectres de réflexion diffuse de  $\text{NdWO}_3\text{N}$  et  $\text{PrWO}_3\text{N}$ .

### 3.5.5.2 – Photoluminescence - analogie avec $\text{CaWO}_4$

#### Luminescence - généralités

La luminescence correspond à l'émission d'énergie radiative (lumière) par un matériau sous l'effet d'une excitation externe. Au phénomène s'associe toute une terminologie caractérisant l'émission (fluorescence, phosphorescence) ou l'excitation (radio-, cathodo-, electro-, photo- ou thermoluminescence).

L'énergie lumineuse sert à exciter les centres luminescents du solide. La relaxation radiative de ces derniers, qui est la source de la luminescence, entre en compétition avec une relaxation non-radiative, dont l'énergie est dissipée dans la structure (phonons). La désexcitation non-radiative, qui doit être la plus limitée possible dans un matériau luminescent, dissipe donc une partie de l'énergie absorbée. Elle se traduit par un décalage de Stokes, qui consiste en un déplacement du pic d'émission vers les plus grandes longueurs d'ondes par rapport au pic d'excitation.

Il existe deux grands types de photoluminescence :

- la photoluminescence *extrinsèque*: dans ce cas, le centre luminescent est un élément dopant ajouté à la matrice. Le composé hôte n'a, en général, pas de propriétés luminescentes propres mais influence celles du centre luminescent ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$  ...).
- la photoluminescence *intrinsèque*: dans ce cas, le matériau (matrice) est lui-même luminescent (Si, Ge, AsGa,  $\text{CaWO}_4$  ...). Il existe plusieurs types de luminescence intrinsèque qui se différencient par les mécanismes mis en jeu (luminescence excitonique, luminescence croisée ...).

### Photoluminescence dans $\text{CaWO}_4$

La scheelite  $\text{CaWO}_4$  est un matériau luminescent connu depuis longtemps (utilisé pendant 75 ans dans les écrans intensificateurs de rayons X), cependant les mécanismes de la luminescence de ce composé sont restés longtemps incompris et ne sont pas encore tout à fait maîtrisés [31].

Comme il a été vu au paragraphe 3.3.2, la scheelite  $\text{CaWO}_4$  est composée de tétraèdres isolés  $\text{WO}_4^{2-}$  reliés par les cations  $\text{Ca}^{2+}$ . La luminescence trouve son origine dans un mécanisme de transfert de charge au sein des tétraèdres  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . La longueur d'onde d'excitation se situe aux alentours de 250 nm. De manière simplifiée, il y a transfert d'un électron de l'oxygène vers le tungstène ( $d^0 \rightarrow d^1$ ), ou plus exactement il s'agit d'une transition électronique d'une orbitale à caractère principalement anionique sur une orbitale à caractère principalement cationique. L'électron excité sur le tungstène et le trou sur l'oxygène, qui sont en forte interaction car se trouvant sur la même molécule, forment une paire appelée exciton de Frenkel. Ce type de particule se rencontre dans les complexes inorganiques incluant un métal de transition à sous-couche d vide (tungstates:  $\text{CaWO}_4$ , vanadates:  $\text{YVO}_4$ ). Le phénomène de luminescence a lieu lors de la recombinaison de l'électron et du trou formant l'exciton, c'est à dire lors de la désexcitation de l'ion  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Dans la série des tungstates alcalinoterreux  $\text{AWO}_4$ , ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{CaWO}_4$  est le seul composé montrant une luminescence intense à température ambiante (émission vers 420 nm). Les spectres d'excitation et d'émission sont donnés sur la Figure 3.21. En effet, sa température d'extinction se trouve vers  $110^\circ\text{C}$ , alors que celle de  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{BaWO}_4$  se situe respectivement vers  $-110^\circ\text{C}$  et  $-270^\circ\text{C}$  [32].

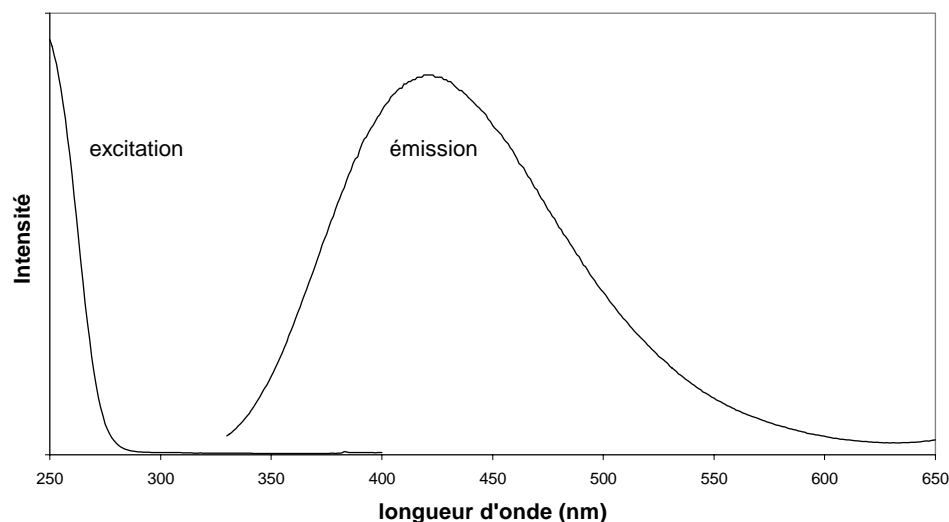


Figure 3.21: Spectres d'émission et d'excitation de CaWO<sub>4</sub>.

### Cas des oxynitrures RWO<sub>3</sub>N

Les composés oxynitrures RWO<sub>3</sub>N de type scheelite présentent également des tétraèdres isolés, de type [WO<sub>3</sub>N]<sup>3-</sup>, justifiant l'étude de leurs éventuelles propriétés luminescentes. L'intérêt est d'étudier ici l'influence de l'azote au niveau de l'absorption, de l'émission et de l'intensité d'émission de ces phases. La transition électronique (transfert de charge) devrait vraisemblablement partir de l'azote, moins électronégatif que l'oxygène.

Cependant, l'étude de PrWO<sub>3</sub>N et NdWO<sub>3</sub>N sur spectrofluorimètre à température ambiante ne révèle aucune luminescence de ces composés. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette absence:

- une extinction thermique prononcée. Une stabilité élevée de la luminescence de transfert de charge nécessite une énergie élevée du niveau émetteur. Ainsi, dans les molybdates, le molybdène étant plus électronégatif que le tungstène, il y a diminution de l'énergie du bas de la bande de conduction (niveau émetteur). Cela entraîne un début d'extinction à température ambiante. Cependant, dans le cas des composés RWO<sub>3</sub>N, la substitution O/N influe essentiellement sur le haut de la bande de valence (niveau récepteur) et ne modifie donc pas l'énergie du niveau émetteur. L'énergie de vibration plus grande de la liaison W-N pourrait aussi diminuer la stabilité de la luminescence.

- un transfert de l'énergie absorbée par le groupement  $[\text{WO}_3\text{N}]$  au néodyme ou au praséodyme. Ces terres rares possèdent en effet de nombreuses raies d'absorption dans le visible (Figure 3.20).
- un déplacement important de la bande de transfert de charge (bord d'absorption) vers les grandes longueurs d'onde par rapport à  $\text{CaWO}_4$  (250  $\rightarrow$  350-400 nm). C'est une caractéristique défavorable pour la luminescence.
- un mauvais état de cristallisation des poudres pouvant affecter le rendement sans toutefois faire disparaître la luminescence.
- la teinte grisâtre de la poudre (forte absorption dans le visible).

Cependant, la possibilité d'une luminescence dans ce type d'oxynitride n'est pas exclue si l'on remplace le néodyme ou le praséodyme par une terre rare dépourvue de transitions dans le visible. Malheureusement, la stœchiométrie  $\text{RWO}_3\text{N}$  n'existe ni pour le lanthane ni pour l'yttrium.

### 3.6 – Systèmes de type pérovskite

#### 3.6.1 – Travaux antérieurs et approche envisagée

##### Travaux antérieurs

Les premières pérovskites oxynitrures colorées ont été obtenues en remplaçant le titane, dans  $\text{BaTiO}_3$ , par un élément au degré d'oxydation V, tel que le tantale ou le niobium. Les composés  $\text{ATaO}_2\text{N}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) et  $\text{ANbO}_2\text{N}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) possèdent des propriétés diélectriques [33,34].  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaNbO}_2\text{N}$  sont de symétrie cubique, alors que  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  cristallise dans une maille quadratique [35-37].

La substitution du baryum par un lanthanide conduit aux oxynitrures  $\text{RTiO}_2\text{N}$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}$ ) [38], dans lesquels le degré d'oxydation IV du titane est stabilisé.  $\text{NdTiO}_2\text{N}$  est une pérovskite orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$ , tandis que  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  cristallise dans une maille triclinique [39].

Enfin, la substitution simultanée du baryum et du titane permet d'obtenir d'une part le composé  $\text{LaZrO}_2\text{N}$ , de couleur blanche, présentant également une structure pérovskite déformée de type  $\text{GdFeO}_3$  [39], et d'autre part la famille des oxynitrures  $\text{RTaON}_2$  ( $R = \text{La} \rightarrow \text{Dy}$ ) et  $\text{LaNbON}_2$  [38].

### Chapitre 3 : Etude de systèmes oxynitrides

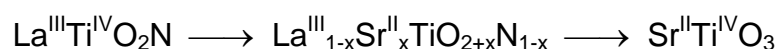
Dans le premier chapitre, nous avons rappelé que plusieurs études avaient été réalisées sur des solutions solides colorées, notamment dans les systèmes pérovskites  $(\text{Ca},\text{La})\text{Ta}(\text{O},\text{N})_3$  [40] et  $\text{A}(\text{Zr},\text{Ta})(\text{O},\text{N})_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [41]. La variation progressive du taux d'azote dans la structure se traduit par une évolution continue de la couleur, par exemple du jaune au marron dans le système  $(\text{Ca},\text{La})\text{Ta}(\text{O},\text{N})_3$ .

#### Approche envisagée

A l'instar de la structure scheelite, la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  possède deux types de sites cationiques très différents: des sites de coordinence 12 (A) occupés par de gros cations tels que les alcalinoterreux ( $\text{SrTiO}_3$ ) ou les terres rares ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ), et des sites octaédriques (B) dans lesquels prennent place des cations de petit rayon ionique comme  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  ou bien encore  $\text{Ta}^{5+}$ .

Par exemple, en partant du composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , de couleur marron, deux types de substitution sont envisageables pour réaliser des solutions solides oxynitrides.

Le lanthane peut être remplacé par un gros cation de valence plus faible, comme le strontium par exemple:



Il est également possible de substituer le titane par un cation de charge inférieure dont la taille est relativement proche, comme l'aluminium:



Dans le tableau 3.14 figurent les rayons des cations pouvant être retenus pour les substitutions en site A et/ou B [16].

Tableau 3.14: Rayon ionique de différents cations en fonction du site sélectionné [16].

Cation	Coordinnence 12 (site A)	Cation	Coordinnence 6 (site B)
$\text{La}^{3+}$	1,36 Å	$\text{Ta}^{5+}$	0,64 Å
$\text{Nd}^{3+}$	1,27 Å	$\text{Nb}^{5+}$	0,64 Å
$\text{Sm}^{3+}$	1,24 Å	$\text{Hf}^{4+}$	0,71 Å
$\text{Ca}^{2+}$	1,34 Å	$\text{Zr}^{4+}$	0,72 Å
$\text{Sr}^{2+}$	1,44 Å	$\text{Ti}^{4+}$	0,61 Å
$\text{Ba}^{2+}$	1,61 Å	$\text{Ge}^{4+}$	0,53 Å
$\text{Cd}^{2+}$	1,31 Å	$\text{Ga}^{3+}$	0,62 Å
$\text{Pb}^{2+}$	1,49 Å	$\text{Al}^{3+}$	0,54 Å



Parmi les nombreux systèmes étudiés, nous avons privilégié dans ce chapitre l'étude de substitutions couplées dans des systèmes faisant intervenir l'une des trois compositions oxynitrures colorées suivantes:  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (marron),  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  (jaune) et  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  (rouge-orangé). A partir de ces termes limites, nous avons montré comment la diminution du taux d'azote dans la structure pérovskite permettait de modifier les propriétés optiques des oxynitrures, notamment au travers de la couleur. Ce changement de coloration est la conséquence directe du déplacement du bord d'absorption vers les plus courtes longueurs d'onde. Ainsi, il devient possible d'ajuster la position du bord à 400 nm (transition UV-Visible).

### 3.6.2 – Systèmes La-A-Ti-O-N (A = Sr, Ba)

#### 3.6.2.1 – Solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$

L'objectif est de mettre en évidence un domaine de solution solide entre l'oxynitruure  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (marron; gap = 2,0 eV [42]) et un titanate  $\text{ATiO}_3$  (A = Sr, Ba; gap > 3,1 eV) absorbant dans l'UV.

#### Structure de $\text{LaTiO}_2\text{N}$

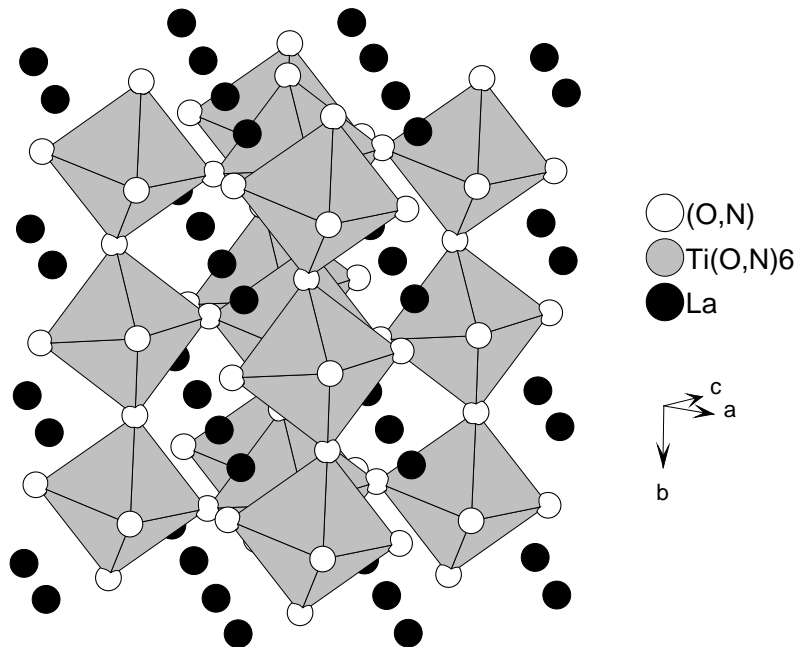


Figure 3.22: Structure de l'oxynitruure  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

Le composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  possède une structure de type pérovskite déformée (Figure 3.22) dont la maille est de symétrie triclinique ( $I-1$ ,  $a = 5,6097 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,8719 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,5772 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,199^\circ$ ,  $\beta = 90,154^\circ$ ,  $\gamma = 89,988^\circ$ ) [39]. La structure se présente sous la forme d'un enchaînement d'octaèdres  $\text{Ti}(\text{O},\text{N})_6$  inclinés de deux façons différentes. Chaque octaèdre possède trois longueurs de liaisons  $\text{Ti}-(\text{O},\text{N})$  distinctes. Le réseau anionique ne présente pas d'ordre oxygène/azote.

#### Précurseurs préparés en milieu sel fondu

Les précurseurs  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_{3,5-x/2}$  ont été préparés dans un premier temps par chauffage à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 15 h des oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  et des carbonates  $\text{ACO}_3$  en milieu sel fondu [43]. La quantité de sels, correspondant au mélange eutectique 50 mol% ( $\text{NaCl}$ ) – 50 mol% ( $\text{KCl}$ ) ( $T_F = 700^\circ\text{C}$ ) est déterminée de façon à correspondre à 50 % de la masse du mélange. Les produits obtenus sont généralement multiphasés (Figure 3.23) et se composent de phases ternaires  $\text{La}_a\text{A}_b\text{Ti}_c\text{O}_d$  de compositions variables. Cependant pour les valeurs de  $x$  voisines de 1, les produits sont monophasés et présentent une structure pérovskite proche de celle du titanate correspondant  $\text{ATiO}_3$ .

La nitruration de ces précurseurs, qu'ils soient monophasés ou – plus étonnant – des mélanges de phases, conduit systématiquement à la formation de compositions oxynitrides monophasées de type pérovskite (Figure 3.23 et 3.24). Le Tableau 3.15 regroupe les conditions expérimentales des nitrurations réalisées.

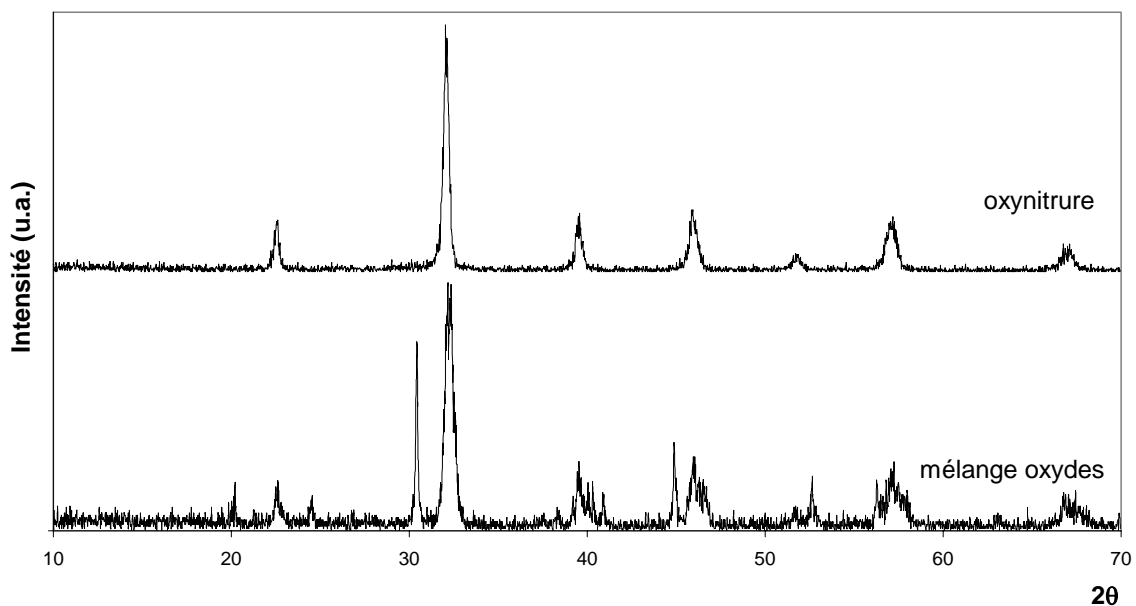


Figure 3.23: Diagrammes de diffraction X du précurseur et de l'oxynitride pour  $x = 0,5$  et  $A = \text{Ba}$ .

### Chapitre 3 : Etude de systèmes oxynitrides

Tableau 3.15: Synthèse des oxynitrides  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}(\text{O},\text{N})_3$  (A = Sr, Ba).

Ref.	Composition cationique	Traitement	Couleur observée
FC0056n1	LaTi	950°C/NH3/15h	marron
FC0062n1	$\text{La}_{0,70}\text{Ba}_{0,30}\text{Ti}$	950°C/NH3/15h	marron
FC0067n1	$\text{La}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Ti}$	950°C/NH3/15h	marron
FC0070n1	$\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Ti}$	950°C/NH3/15h	vert foncé
FC0070n3	$\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Ti}$	900°C/NH3/15h	vert kaki
FC0075n1	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ti}$	950°C/NH3/15h	rouge
FC0073n1	$\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Ti}$	950°C/NH3/15h	orangé
FC0076n1	$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Ti}$	950°C/NH3/15h	ocre
FC0080n1	$\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{Ti}$	950°C/NH3/15h	vert pomme
FC0080n2	$\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{Ti}$	850°C/NH3/15h	vert

La couleur marron des compositions à base de baryum s'éclaircit légèrement avec l'augmentation du taux de baryum ( $x = 0,30 \rightarrow 0,50$ ). Mais la composition correspondant à  $x = 0,75$  présente une teinte vert foncé, laissant supposer la réduction du titane (composante noire). Une légère diminution de la température de nitruration ne modifie pas ce résultat.

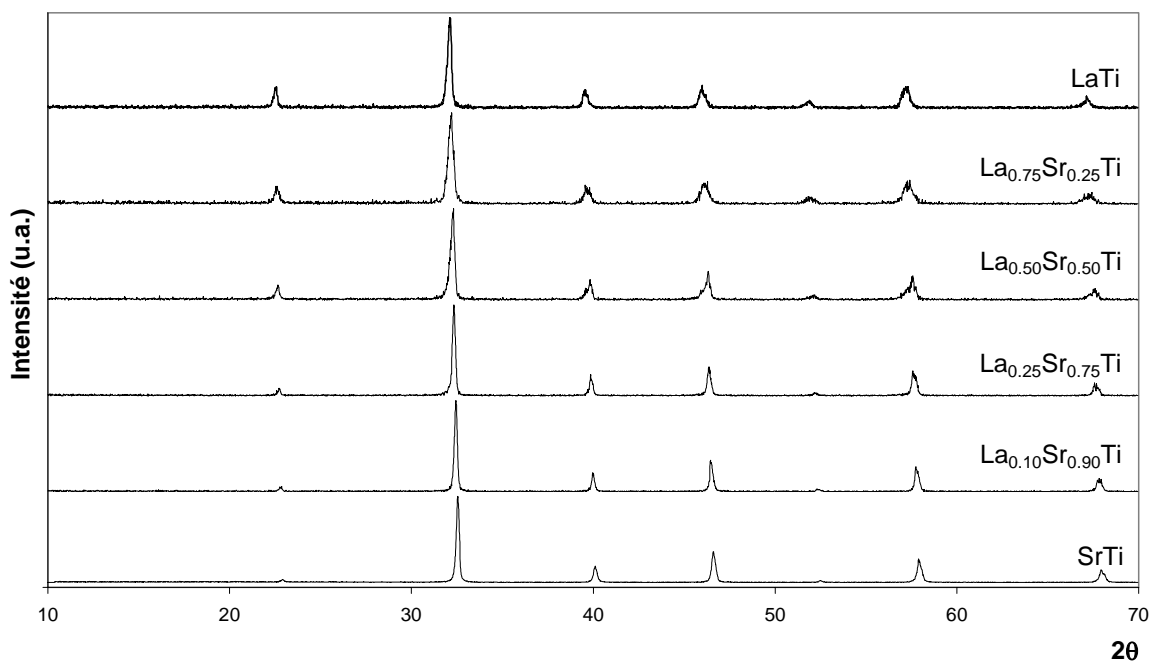


Figure 3.24: Diagrammes de diffraction X des oxynitrides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}(\text{O},\text{N})_3$ .

Dans le cas des compositions à base de strontium, les résultats se révèlent beaucoup plus intéressants. Les oxynitrides obtenus présentent tous une structure de type pérovskite pour laquelle la position des raies de diffraction évolue de façon continue de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  à  $\text{SrTiO}_3$  (Figure 3.24). La couleur passe progressivement du marron de l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  au blanc de l'oxyde. Cependant, la composition  $x = 0,9$  se caractérise par une teinte vert pomme. Cette coloration verdâtre de la poudre résulte vraisemblablement de la combinaison d'un jaune avec une composante noire. On sait en effet qu'un jaune désaturé par du noir apparaît vert puis kaki et enfin noir selon la Figure 3.25.

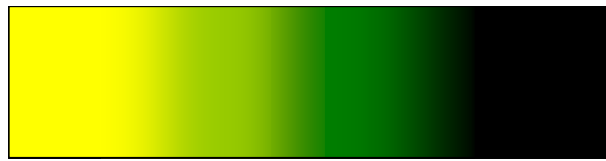
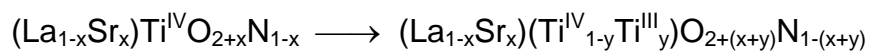


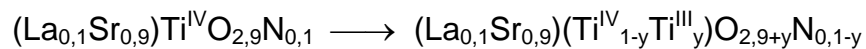
Figure 3.25 : Evolution d'un jaune désaturé par du noir.

Nous attribuons la teinte noire à la présence de titane à valence mixte ( $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ ). Deux hypothèses sont alors envisageables:

- la réduction du titane a lieu directement au sein de la composition oxynitride. Il est alors nécessaire de prendre en compte une diminution de la charge cationique formelle du composé et par conséquent une quantité moindre d'azote dans la structure comme les formulations suivantes l'attestent:



Cas  $x = 0,9$ :



- le titane réduit se trouve au sein d'une phase  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  de couleur noire. La poudre correspond alors à un mélange biphasé d'oxynitride de titane riche en azote et d'oxynitride  $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Ti}(\text{O},\text{N})_3$  de couleur jaune. Aucune phase secondaire n'est détectée par diffraction X (Figure 3.24), cependant un très faible taux d'impureté, non discernable, peut suffire à dénaturer la couleur du produit et majorer les dosages d'azote.

### Chapitre 3 : Etude de systèmes oxynitrures

Afin d'éviter la réduction du titane, des nitrurations à plus basse température (850°C) ont été réalisées mais elles ne permettent pas de stabiliser le degré d'oxydation maximum du titane puisqu'une teinte verte reste toujours présente.

Les résultats des dosages élémentaires d'azote et les formulations expérimentales qui en découlent sont regroupés dans le Tableau 3.16. Les taux expérimentaux sont globalement légèrement supérieurs aux taux attendus (+ ~ 0,20 %). Dans le cas de la composition présentant la teinte verte la plus marquée (A = Ba et x = 0,75), la déviation plus importante (+ 0,55 %) semble confirmer l'hypothèse d'une phase secondaire de type  $TiO_xN_y$  plus riche en azote. Pour la composition à base de strontium de couleur vert pomme, la composante noire reste peu prononcée laissant supposer une très faible quantité d'oxynitride de titane qui n'influence pas de façon notable le taux d'azote expérimental.

Tableau 3.16: Résultats des dosages d'azote et formulations oxynitrures correspondantes.

Ref	N wt% calc.	N wt% exp.	Formulation expérimentale
FC0056n1	6,02	6,1 <sub>7</sub>	$LaTiO_{1,96}N_{1,02}$
FC0062n1	4,21	4,4 <sub>3</sub>	$La_{0,75}Ba_{0,25}TiO_{2,27}N_{0,73}$
FC0067n1	3,01	3,1 <sub>4</sub>	$La_{0,50}Ba_{0,50}TiO_{2,48}N_{0,52}$
FC0070n1	1,50	2,0 <sub>5</sub>	$La_{0,25}Ba_{0,75}TiO_{2,62}N_{0,34}$
FC0075n1	4,77	4,9 <sub>1</sub>	$La_{0,75}Sr_{0,25}TiO_{2,22}N_{0,77}$
FC0073n1	3,36	3,5 <sub>2</sub>	$La_{0,50}Sr_{0,50}TiO_{2,47}N_{0,52}$
FC0076n1	1,79	2,0 <sub>6</sub>	$La_{0,25}Sr_{0,75}TiO_{2,69}N_{0,29}$
FC0080n1	0,74	0,9 <sub>1</sub>	$La_{0,10}Sr_{0,90}TiO_{2,88}N_{0,12}$

Les spectres de réflexion diffuse des oxynitrures  $La_{1-x}Sr_xTi(O,N)_3$ , donnés sur la Figure 3.26, révèlent plusieurs points importants:

- le bord d'absorption est décalé vers les grandes longueurs d'onde quand le taux d'azote augmente. Cependant, ce déplacement n'est pas progressif. Entre l'oxyde  $SrTiO_3$  et l'oxynitride  $La_{0,1}Sr_{0,9}Ti(O,N)_3$ , le bord d'absorption passe directement d'environ 375 nm à 500 nm, soit un saut de 125 nm, alors qu'il reste compris entre 525 nm et 590 nm pour les compositions les plus riches en lanthane.
- l'étalement spectral des compositions oxynitrures est beaucoup plus important que celui de l'oxyde  $SrTiO_3$  (Tableau 3.17).

- le maximum de réflexion diffuse décroît fortement avec l'augmentation du taux d'azote dans les produits.
- Dans le cas de l'oxynitride  $x = 0,9$ , le bord d'absorption positionné à 500 nm correspond à une teinte jaune or la poudre apparaît vert pomme. Cette observation semble confirmer la présence d'une teinte noire et donc de titane réduit, dénaturant la couleur jaune du produit.

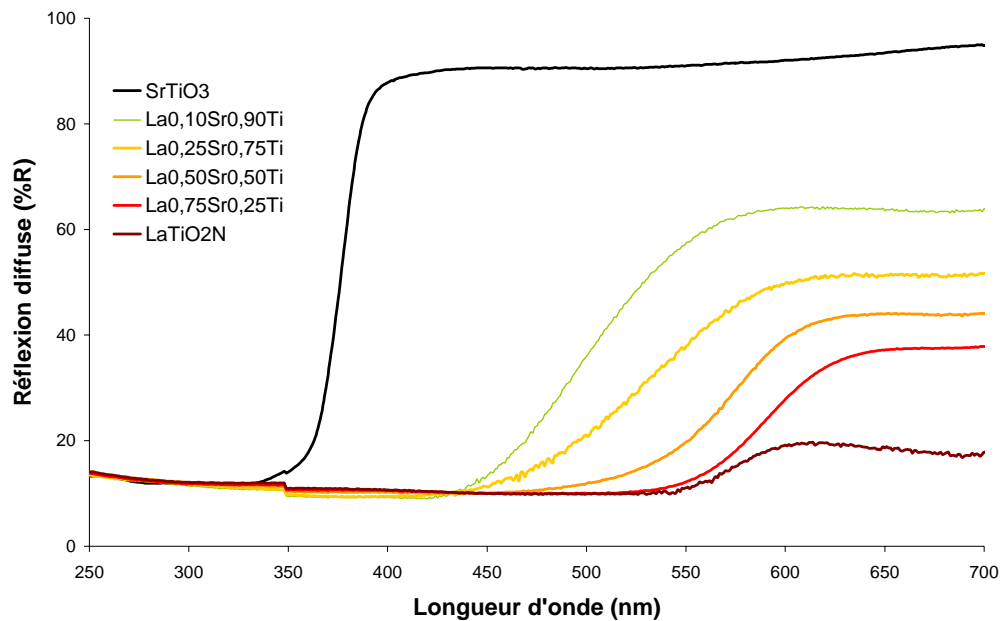


Figure 3.26: Spectres de réflexion diffuse des oxynitrures  $La_{1-x}Sr_xTi(O,N)_3$ .

Tableau 3.17 : Valeurs caractéristiques des spectres de réflexion diffuse.

Composition	$\lambda \pm \Delta\lambda$ (nm)	$E_g$ (eV)
SrTiO <sub>3</sub>	$376 \pm 14$	3,31
La <sub>0,10</sub> Sr <sub>0,90</sub> Ti(O,N) <sub>3</sub>	$497 \pm 63$	2,49
La <sub>0,25</sub> Sr <sub>0,75</sub> Ti(O,N) <sub>3</sub>	$533 \pm 60$	2,27
La <sub>0,50</sub> Sr <sub>0,50</sub> Ti(O,N) <sub>3</sub>	$574 \pm 38$	2,07
La <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> Ti(O,N) <sub>3</sub>	$590 \pm 33$	2,02
LaTiO <sub>2</sub> N	$574 \pm 30$ ?	1,96

**Précurseurs préparés par voie citrate**

Afin de stabiliser le degré d'oxydation IV du titane, dans les oxynitrures  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}(\text{O},\text{N})_3$  les plus pauvres en lanthane et en azote, des précurseurs oxydes ont été préparés en utilisant la méthode des citrates amorphes (Chapitre 2). Cette voie de synthèse permet notamment d'obtenir des poudres fines très homogènes chimiquement. Les produits de départ pour la synthèse sont les mêmes que précédemment, sauf pour le titane où le tétrabutoxyde  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$  a été préféré à l'oxyde  $\text{TiO}_2$  difficile à solubiliser.

Les résultats des nitrurations réalisées sur les précurseurs ainsi obtenus sont donnés dans le Tableau 3.18.

Tableau 3.18: Synthèse des oxynitrures  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}(\text{O},\text{N})_3$  à partir de précurseurs voie citrate.

Ref.	Composition cationique	Traitement	Couleur observée	$\lambda \pm \Delta\lambda$ (nm)
FC0316b	SrTi	-	blanc	$376 \pm 20$
FC0177n2	$\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{Ti}$	$950^\circ\text{C}/\text{NH}_3/15\text{h}$	jaune vif	-
FC0177n8	$\text{La}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{Ti}$	$950^\circ\text{C}/\text{NH}_3/2 \times 15\text{h}$	jaune vif	$496 \pm 57$
FC0180n1	$\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Ti}$	$950^\circ\text{C}/\text{NH}_3/15\text{h}$	vert	-
FC0180n9	$\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Ti}$	$900^\circ\text{C}/\text{NH}_3/15\text{h}$	jaune pâle/vert	-
FC0180m1	$\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Ti}$	$900^\circ\text{C}/\text{NH}_3/2 \times 15\text{h}$	jaune pâle/vert	$483 \pm 55$
FC0180n7	$\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Ti}$	$750^\circ\text{C}/\text{NH}_3/15\text{h}$	vert pâle	-
FC0180n5	$\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Ti}$	$900^\circ\text{C}/\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}/15\text{h}$	vert pâle	-

La nitruration du précurseur oxyde  $x = 0,90$  conduit à l'obtention d'une poudre jaune vif. Le spectre de réflexion diffuse correspondant (Figure 3.27) révèle une absorption aux mêmes longueurs d'onde que le produit verdâtre obtenu à partir du précurseur sel fondu. On note toutefois un léger gain dans le maximum de réflexion diffuse résultant probablement de la disparition de la composante noire discutée précédemment. Le degré d'oxydation IV du titane est donc ici conservé. Néanmoins, la teinte verte réapparaît pour la composition  $x = 0,95$ , le produit est alors vert jaunâtre. L'abaissement de la température de nitruration à  $750^\circ\text{C}$  conduit à une poudre de couleur vert pâle sans composante jaune prononcée. Dans les conditions classiques d'ammonolyse, il semble donc que la réduction du titane intervienne avant que le taux d'azote maximum ne soit atteint. Des essais de nitruration sous ammoniac humide (l'ammoniac barbote dans de l'eau distillée avant son passage dans le tube réactionnel) ont été réalisés afin de limiter

le pouvoir réducteur du mélange gazeux. Cependant, les poudres obtenues présentent systématiquement une couleur verte. Le Tableau 3.19 regroupe les dosages élémentaires d'azote réalisés sur ces compositions. Les taux d'azote expérimentaux élevés pour la composition  $x = 0,95$  renforcent l'hypothèse de la présence d'une phase secondaire  $TiO_xN_y$  plus riche en azote et de couleur noire.

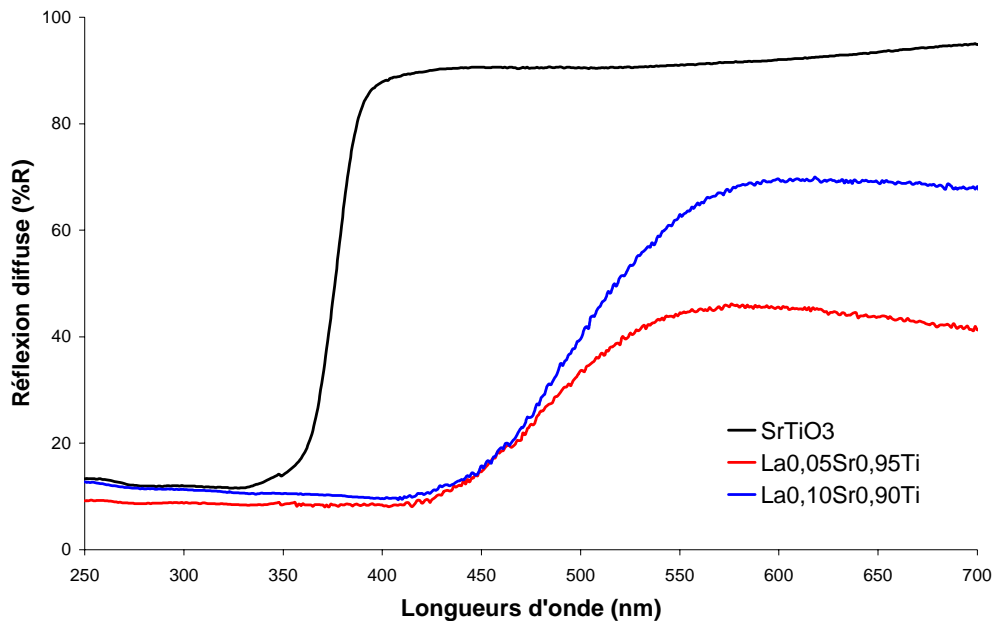


Figure 3.27: Spectres de réflexion diffuse des oxynitrides  $La_{1-x}Sr_xTi(O,N)_3$  issus de précurseurs voie citrate.

Tableau 3.19: Résultats des dosages d'azote et formulation oxynitrides correspondantes.

Ref	Traitement	N wt% calc.	N wt% exp.	Formulation expérimentale
FC0177n8	950°C/NH3/2x15h	0,74	0,8 <sub>1</sub>	$La_{0,10}Sr_{0,90}TiO_{2,89}N_{0,11}$
FC0180n1	950°C/NH3/15h	0,38	1,0 <sub>1</sub>	$La_{0,05}Sr_{0,95}TiO_{2,83}N_{0,13}$
FC0180m1	900°C/NH3/2x15h	0,38	1,0 <sub>3</sub>	$La_{0,05}Sr_{0,95}TiO_{2,82}N_{0,14}$
FC0180n9	900°C/NH3/15h	0,38	0,9 <sub>8</sub>	$La_{0,05}Sr_{0,95}TiO_{2,83}N_{0,13}$



### Tests d'oxydation

Afin de masquer la réduction du titane, observée pour la composition  $x = 0,05$ , nous avons envisagé de réoxyder le composé par chauffage à  $600^{\circ}\text{C}$  sous air. Après un recuit de deux heures, la teinte verdâtre s'estompe légèrement mais reste toujours présente. Un second recuit identique au précédent génère l'obtention d'une poudre jaune pâle, mais les spectres de réflexion diffuse des deux échantillons recuits montrent la présence d'un double bord d'absorption (Figure 3.28). Le premier se situe à la même longueur d'onde que celui de l'oxyde précurseur, alors que le second se situe dans le visible, son profil correspondant davantage à celui de la phase azotée. La réoxydation du titane (disparition de la teinte verte) est donc accompagnée d'une oxydation partielle de la phase oxynitride. La poudre jaune pâle obtenue est donc inutilisable dans l'optique anti-UV.

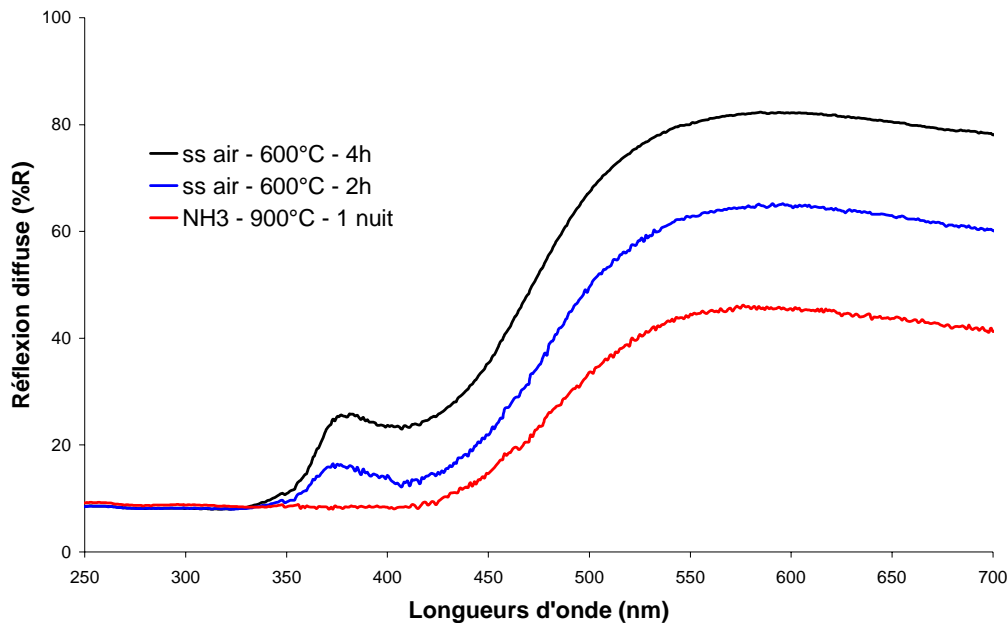


Figure 3.28: Spectres de réflexion diffuse des échantillons réoxydés et de l'oxynitride correspondant.

3.6.2.1 – Autre approche du système La-A-Ti-O-N

Le composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ou  $\text{LaTiO}_{3,5}$ ) présente une structure apparentée à la pérovskite, dans laquelle des blocs d'octaèdres sont séparés par des couches d'atomes d'oxygène. La littérature mentionne ainsi l'existence de domaines de solution solide de type pérovskite entre  $\text{ATiO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [44,45]. Ces phases contiennent un excès d'oxygène et peuvent se formuler  $\text{A}_{1-y}\text{La}_y\text{TiO}_{3+y/2}$ . La périodicité des couches d'oxygène diminue avec le taux de lanthane jusqu'à ce que la distance entre couches soit trop importante pour que celles-ci continuent à s'ordonner. Les oxydes présentent alors une structure apparente de type pérovskite classique.

Dans le paragraphe précédent, nous venons de mettre en évidence des solutions solides oxynitrures de type pérovskite entre l'oxynitruure  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et les titanates  $\text{ATiO}_3$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ). On peut représenter les deux types de systèmes qui viennent d'être évoqués sur un diagramme ternaire ayant pour termes limites  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ,  $\text{ATiO}_3$  et  $\text{LaTiO}_{3,5}$  (Figure 3.29).

En partant d'une composition définie du système  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3,5-x/2}$  (zone rouge sur le diagramme ternaire), est-il possible d'introduire progressivement de l'azote dans la structure, selon l'équation  $3 \text{O}^{\text{II}} \rightarrow 2 \text{N}^{\text{III}}$ , jusqu'à atteindre la composition stœchiométrique  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$  (zone bleue) ? Quelles en sont les conséquences sur la couleur du composé ?

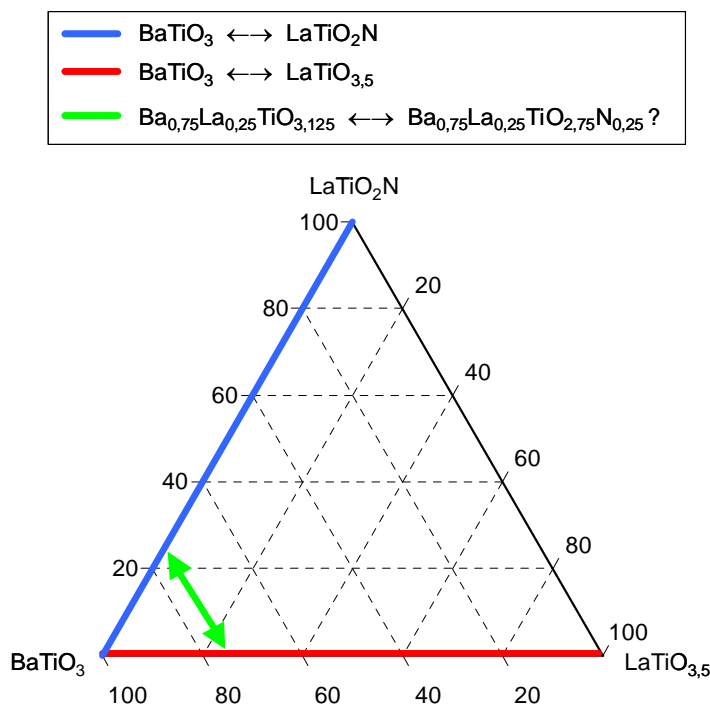


Figure 3.29 : Diagramme ternaire  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  –  $\text{BaTiO}_3$  –  $\text{LaTiO}_{3,5}$ .

### Influence de l'introduction progressive de lanthane dans BaTiO<sub>3</sub>

Tout d'abord, plusieurs compositions du système BaTiO<sub>3</sub> – LaTiO<sub>3,5</sub> (Tableau 3.20) ont été préparées en utilisant la voie citrate afin d'étudier l'influence de l'introduction de lanthane sur les propriétés optiques de l'oxyde précurseur.

Tableau 3.20: Compositions préparées dans le système La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3,5-x/2</sub> et position des bords d'absorption correspondants.

Ref.	Composition cationique	Traitement	$\lambda \pm \Delta\lambda$ (nm)
FC0317b	BaTi	1000°C/5h/air	383 ± 22
FC0285b	La <sub>0,15</sub> Ba <sub>0,85</sub> Ti	1000°C/5h/air	375 ± 20
FC0275b	La <sub>0,25</sub> Ba <sub>0,75</sub> Ti	1000°C/5h/air	370 ± 21
FC0286b	La <sub>0,35</sub> Ba <sub>0,65</sub> Ti	1000°C/5h/air	362 ± 22
FC0287b	La <sub>0,50</sub> Ba <sub>0,50</sub> Ti	1000°C/5h/air	355 ± 24

Contrairement à la voie sel fondu qui aboutit à des précurseurs oxydes multiphasés (Figure 3.23), la méthode citrate est nettement plus adaptée à l'étude de la solution solide oxyde La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3,5-x/2</sub>. Les diagrammes de diffraction X, reportés sur la Figure 3.30, montrent que pour des valeurs de  $x \geq 0,5$ , toutes les compositions présentent une structure de type pérovskite. On note toutefois un élargissement des raies de diffraction lorsque la proportion de lanthane augmente.

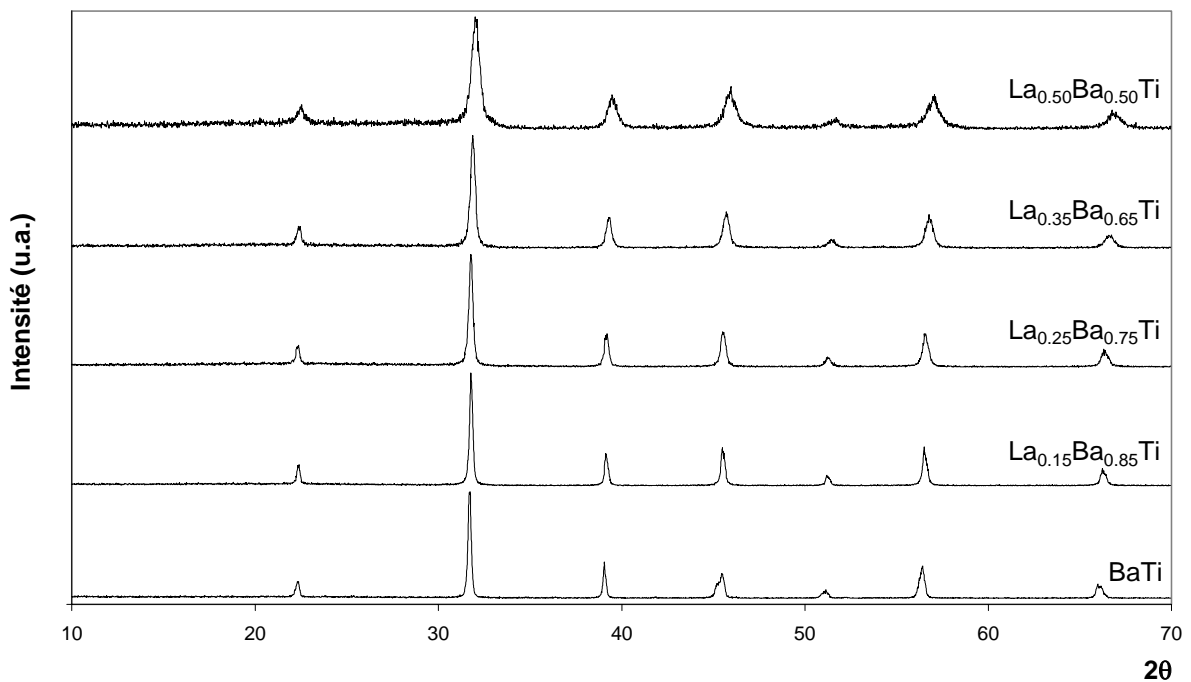


Figure 3.30: Diagrammes de diffraction X des oxydes La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3,5-x/2</sub>.

Les spectres de réflexion diffuse correspondants, représentés sur la Figure 3.31, montrent que l'introduction de lanthane dans  $\text{BaTiO}_3$  entraîne un déplacement continu du bord d'absorption vers les courtes longueurs d'onde sans affecter la sélectivité (Tableau 3.20).

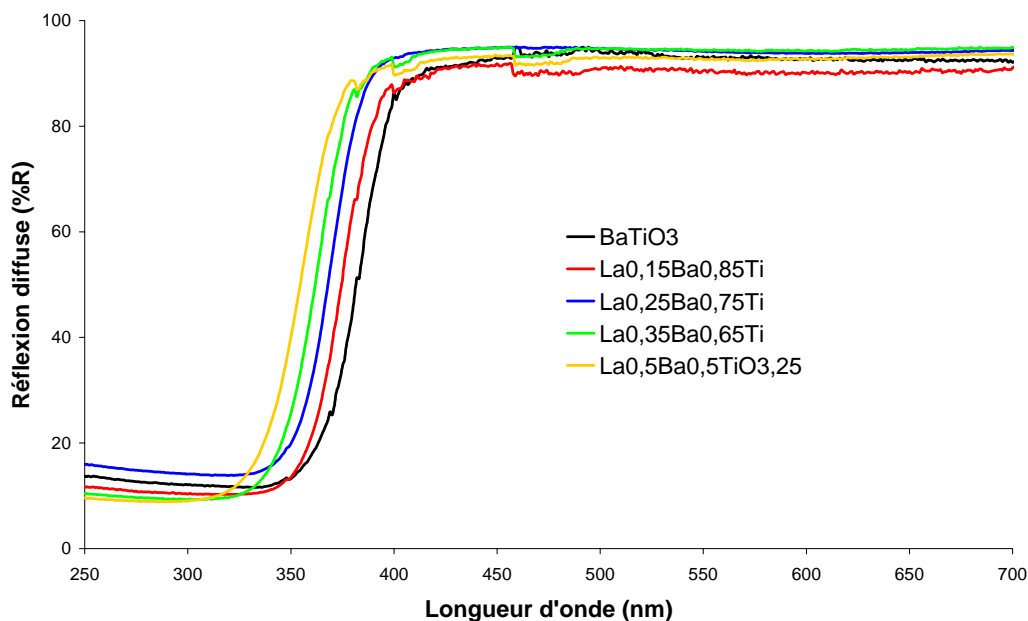


Figure 3.31: Spectres de réflexion diffuse des compositions du système  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3,5-x/2}$ .

#### Nitruration de l'oxyde $\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{3,125}$

Afin d'étudier l'influence de la substitution partielle azote/oxygène sur ces compositions, nous avons choisi de réaliser des nitrurations plus ou moins longues sur la composition  $\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{3,125}$ .

La nitruration de cet oxyde à  $800^\circ\text{C}$  pendant 15h suivie d'un refroidissement sous ammoniac (nitruration classique) conduit à l'obtention d'une poudre brun-orangé de formulation  $\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{2,75}\text{N}_{0,25}$ . Nous pouvons comparer cette couleur avec la teinte verte de l'oxynitride de composition cationique identique préparé à partir d'un précurseur sel fondu. Comme dans le cas du strontium, l'utilisation d'un précurseur plus homogène chimiquement permet de conserver le degré d'oxydation IV du titane.

### Chapitre 3 : Etude de systèmes oxynitrides

Pour réaliser des solutions solides moins azotées  $\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{3,125-3y}\text{N}_{2y}$ , le mode opératoire suivant a été retenu:

- montée en température sous  $\text{N}_2$  à la vitesse de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- palier de nitruration sous  $\text{NH}_3$  à  $800^\circ\text{C}$
- refroidissement sous  $\text{N}_2$  jusqu'à température ambiante pour bien contrôler le temps de nitruration

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.21.

Tableau 3.21: Nitrurations réalisées sur la composition  $\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{3,125}$ , dosages d'azote et couleurs observées.

Ref.	Traitement	N wt% <sub>exp.</sub>	Formulation expérimentale	Couleur observée
FC0275n5	$800^\circ\text{C}/\text{NH}_3/15\text{h}$	1,5 <sub>1</sub>	$\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{2,75}\text{N}_{0,25}$	brun orangé
FC0275m5	$800^\circ\text{C}/\text{NH}_3/15\text{h}/\text{N}_2$	1,0 <sub>0</sub>	$\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{2,87}\text{N}_{0,17}$	jaune
FC0275m4	$800^\circ\text{C}/\text{NH}_3/6\text{h}/\text{N}_2$	0,9 <sub>4</sub>	$\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{2,89}\text{N}_{0,16}$	↓
FC0275n8	$800^\circ\text{C}/\text{NH}_3/1\text{h}/\text{N}_2$	0,9 <sub>0</sub>	$\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{2,90}\text{N}_{0,15}$	
FC0275n9	$800^\circ\text{C}/\text{NH}_3/30\text{min}/\text{N}_2$	0,6 <sub>5</sub>	$\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{2,96}\text{N}_{0,11}$	
FC0275m1	$800^\circ\text{C}/\text{NH}_3/10\text{min}/\text{N}_2$	0,2 <sub>3</sub>	$\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{3,07}\text{N}_{0,04}$	jaune très pâle

Les couleurs obtenues s'étendent du brun orangé de l'oxynitride limite vers un dégradé de jaune, puis au jaune très pâle observé pour des temps de réaction moindres.

Les spectres de réflexion diffuse (Figure 3.32) indiquent cependant que toutes les compositions intermédiaires entre l'oxyde et l'oxynitride limite présentent un double bord d'absorption, le premier situé vers 370 nm correspondant à l'oxyde précurseur, le second positionné entre 400 et 500 nm (oxynitride). Contrairement à l'échantillon nitruré 15 h à  $800^\circ\text{C}$  et refroidi sous  $\text{N}_2$  (FC0275m5), le même échantillon refroidi sous  $\text{NH}_3$  ne présente pas ce double bord. Le premier est donc le résultat d'une réoxydation partielle de l'oxynitride lors du refroidissement. Si l'on reproduit maintenant une réaction courte (10 min) suivie d'un refroidissement non plus sous  $\text{N}_2$  mais sous  $\text{NH}_3$ , on observe également un double bord lié à la présence d'oxyde précurseur résiduel et de phase oxynitride. Dans le cas des compositions refroidies sous  $\text{N}_2$ , le double bord est de fait la conséquence d'une nitruration incomplète à laquelle peut s'ajouter une réoxydation partielle de l'oxynitride. Ces résultats indiquent que les produits obtenus ne constituent pas de solution solide, mais plutôt un mélange entre l'oxyde

$\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiO}_{3,125}$  et l'oxynitride  $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiO}_{2,75}\text{N}_{0,25}$ . Le dégradé de jaune observé n'est que le résultat d'une dilution de la couleur brun-orangée de l'oxynitride par le blanc de l'oxyde.

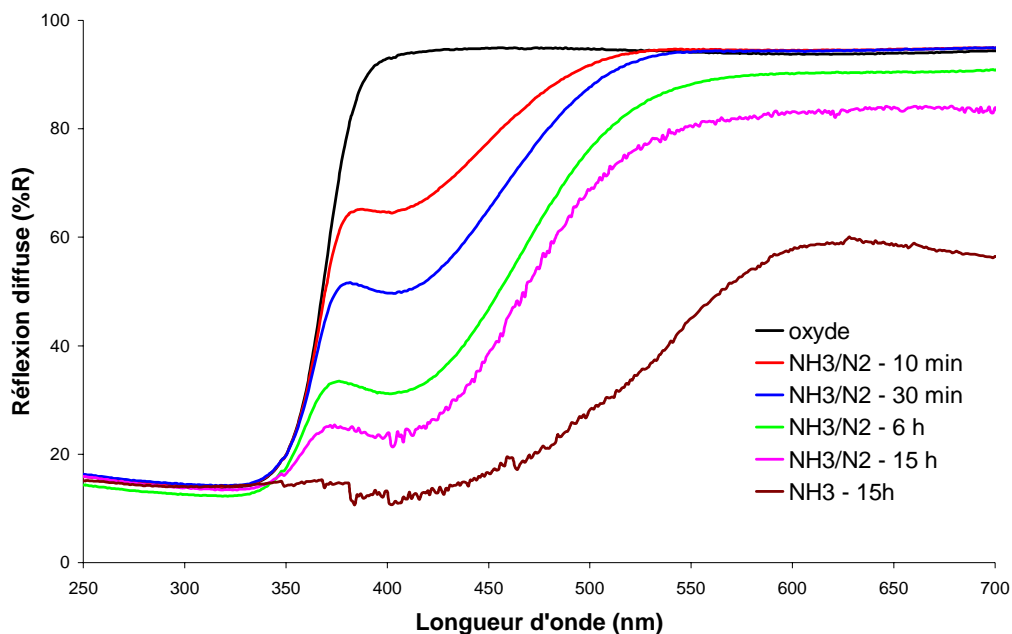


Figure 3.32: Spectres de réflexion diffuse des compositions  $\text{La}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_{3,125-3y}\text{N}_{2y}$ .

#### 3.6.3 – Systèmes La-Al-Ti-O-N

L'objectif est toujours ici de mettre en évidence un domaine de solution solide entre l'oxynitride coloré  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et un oxyde isotype absorbant dans l'UV. La substitution n'a plus lieu sur le site A mais sur le site B du réseau cationique de la pérovskite. L'aluminium a été choisi pour sa valence plus faible que celle du titane et un rayon compatible avec un environnement octaédrique (Tableau 3.14). La composition oxyde limite est alors  $\text{LaAlO}_3$ . Ce composé cristallise dans une maille pérovskite de symétrie rhomboédrique ( $R3m$ ,  $a_{\text{hex.}} = 5,364 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{hex.}} = 13,11 \text{ \AA}$ ) [46].

Les précurseurs oxydes ( $\text{Al}:\text{Ti} = 0,5:0,5; 0,8:0,2$ ) ont été préparés par voie citrate à partir de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , du nitrate d'aluminium  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et du tétrabutoxyde de titane  $\text{C}_6\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ . Les produits obtenus sont amorphes aux rayons X.

Les différents cycles de nitruration effectués sur ces deux précurseurs ainsi que la couleur des poudres résultantes sont indiqués dans le Tableau 3.22. Les diagrammes de diffraction X des produits correspondants sont donnés sur les Figures 3.33 et 3.34.

Tableau 3.22: Synthèse des oxynitrides  $\text{LaAl}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{O},\text{N})_3$  et couleurs observées.

Ref.	Composition cationique	Traitement	Couleur observée
FC0270n2	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	700°C/NH3/15h	jaune pâle
FC0270n6	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	700°C/NH3/2*15h	jaune pâle
FC0270n8	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	700°C/NH3/3*15h	jaune clair
FC0270n9	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	750°C/NH3/15h	vert
FC0270m3	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	750°C/NH3/2*15h	vert – jaune
FC0270n3	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	800°C/NH3/15h	jaune
FC0270n7	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	800°C/NH3/2*15h	jaune
FC0270n5	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	850°C/NH3/15h	vert – jaune
FC0270n4	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	900°C/NH3/15h	vert
FC0273n2	$\text{LaAl}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}$	700°C/NH3/15h	gris clair
FC0273n1	$\text{LaAl}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}$	800°C/NH3/15h	gris
FC0273n5	$\text{LaAl}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}$	825°C/NH3/15h	vert pâle
FC0273n4	$\text{LaAl}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}$	850°C/NH3/15h	jaune verdâtre
FC0273n3	$\text{LaAl}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}$	900°C/NH3/15h	vert – jaune

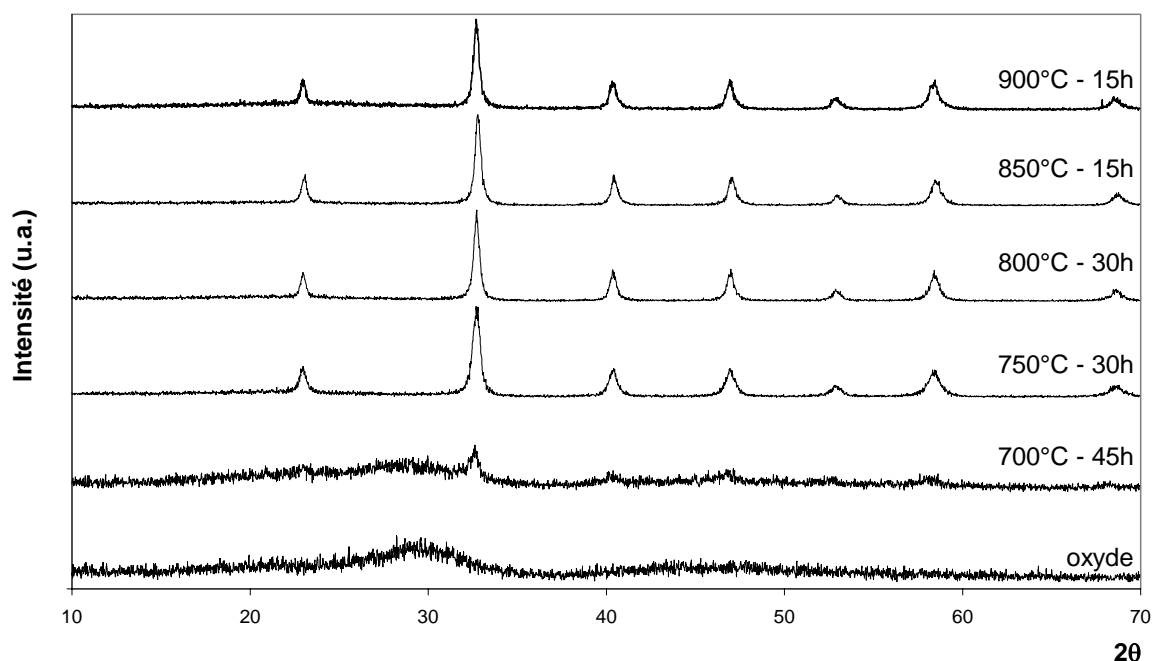


Figure 3.33: Diagrammes de diffraction X des produits issus de la nitruration du précurseur de composition cationique  $\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ .

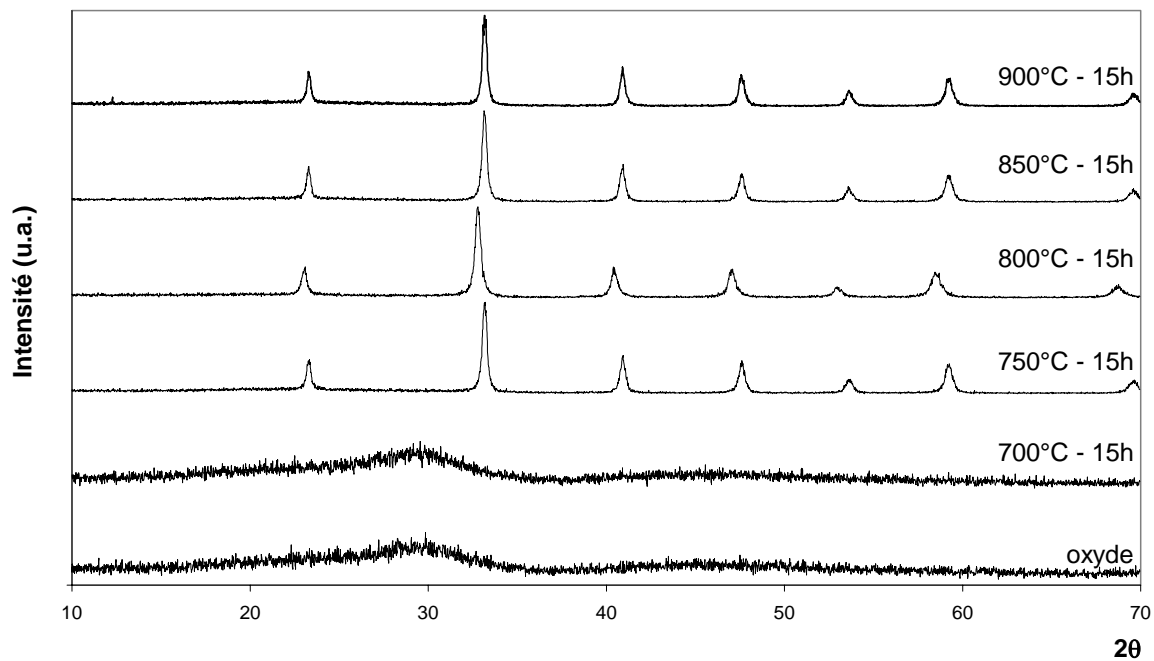


Figure 3.34: Diagrammes de diffraction X des produits issus de la nituration du précurseur de composition cationique  $\text{LaAl}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}$ .

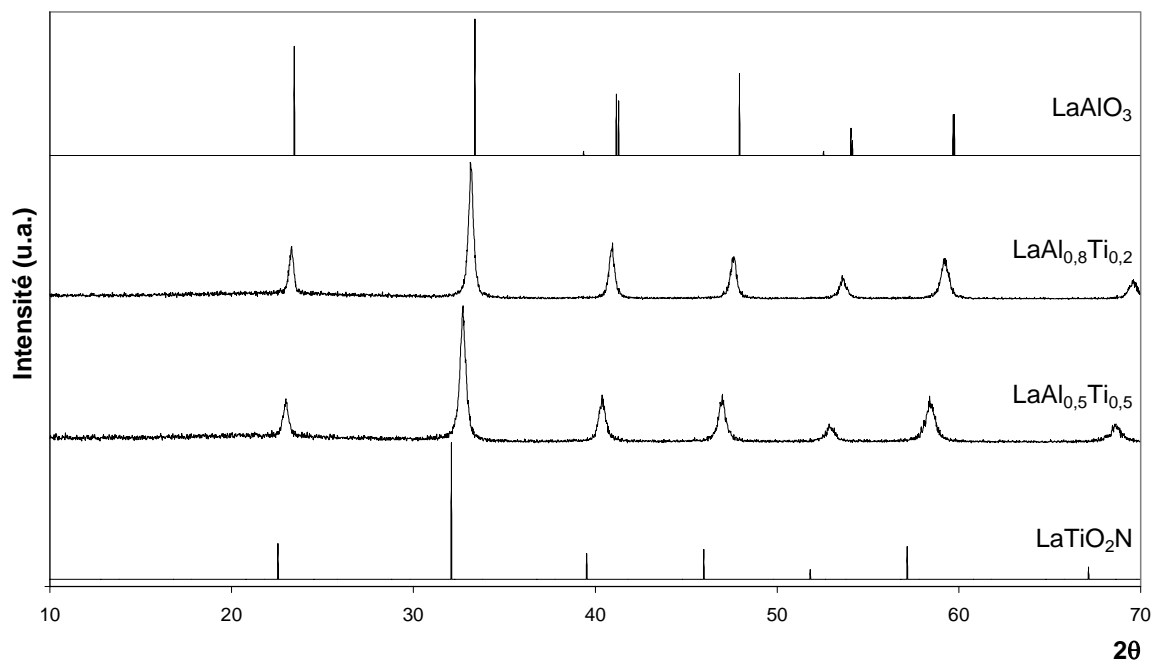


Figure 3.35: Diagrammes de diffraction RX des oxynitrides  $\text{LaAl}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{O},\text{N})_3$  (FC0270n7 et FC0273n4).



Les diagrammes de diffraction des phases présentant la teinte verte la moins prononcée sont illustrés sur la Figure 3.35 pour chacune des deux stœchiométries ( $x = 0,5$ : jaune;  $x = 0,8$ : jaune-vert). Ils montrent que nous sommes bien en présence d'une solution solide, avec un déplacement des raies de diffraction vers les grands angles quand les taux de titane et d'azote diminuent dans la structure. Cette observation est compatible avec les différences de rayons ioniques entre l'azote (1,71 Å) et l'oxygène (1,40 Å), et entre le titane (0,61 Å) et l'aluminium (0,54 Å). Les dosages d'azote sont donnés dans le Tableau 3.23. Il apparaît une déviation des taux expérimentaux par rapport aux taux calculés, mais la quantité d'azote introduite dans la structure évolue bien dans le même sens que le taux de titane.

Tableau 3.23: Résultats des dosages d'azote, formulations oxynitrides correspondantes et positions des bords d'absorption.

Ref	N wt% <sub>calc.</sub>	N wt% <sub>exp.</sub>	Formulation expérimentale	$\lambda \pm \Delta\lambda$ (nm)
FC0270n7	3,14	2,8 <sub>0</sub>	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{2,58}\text{N}_{0,45}$	$531 \pm 48$
FC0273n4	1,29	1,6 <sub>1</sub>	$\text{LaAl}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{2,73}\text{N}_{0,25}$	$477 \pm 90$

L'étude en réflexion diffuse de ces deux compositions révèle un déplacement du bord d'absorption vers les courtes longueurs d'onde quand la proportion de titane diminue (Figure 3.36 – Tableau 3.23). Toutefois, ceux-ci présentent un étalement spectral trop important pour répondre aux critères de cette étude.

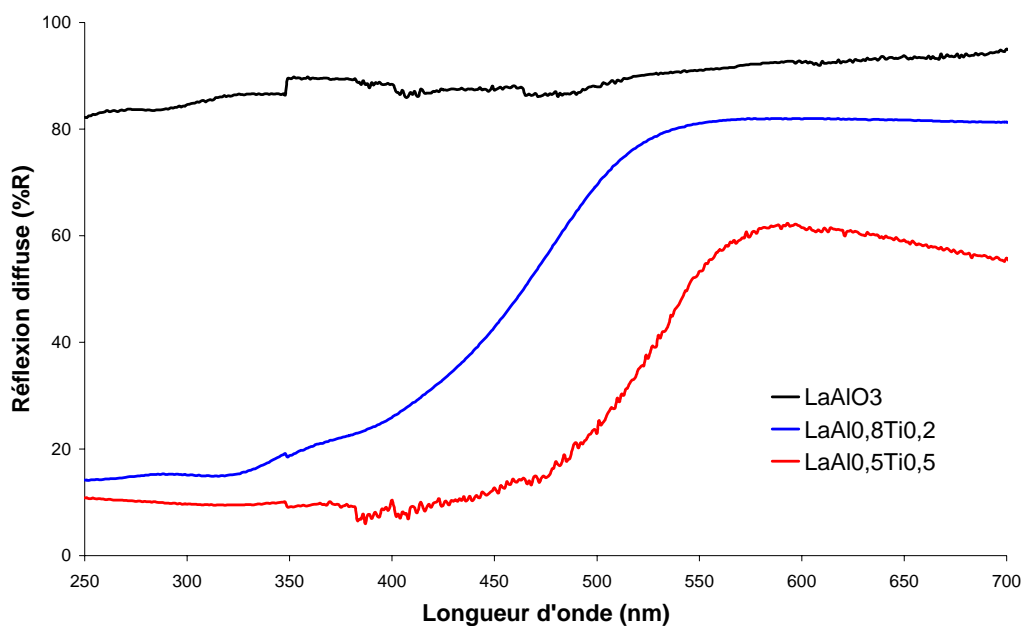


Figure 3.36: Spectres de réflexion diffuse des oxynitrides  $\text{LaAl}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{O},\text{N})_3$  (FC0270n3 et FC0273n4).

Bien que la couleur jaune pâle des poudres amorphes aux rayons X obtenues pour  $x = 0,5$  à  $700^{\circ}\text{C}$  semble *a priori* intéressante, nous ne les avons pas retenues en raison de leurs bords d'absorption beaucoup trop étalés.

Dans les systèmes étudiés, un grand nombre de compositions azotées présentent une teinte verte. Nous l'avons attribuée à une réduction partielle du titane lors des traitements en température sous ammoniac. La valence mixte du métal est alors à l'origine d'une légère coloration parasite noire.

Afin de contourner cet inconvénient, il est possible de remplacer le titane par un autre élément de transition de même degré d'oxydation et de rayon proche, mais présentant une stabilité plus importante vis-à-vis de la réduction, le zirconium par exemple.

Cependant, l'étude des systèmes précédents n'est pas transposable au cas du zirconium. L'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , de couleur marron, constitue une limite de solution solide adaptée pour l'obtention d'oxynitrures colorés, alors que le composé  $\text{LaZrO}_2\text{N}$ , également de type pérovskite, est blanc [39]. Il possède donc *a priori* un bord d'absorption déjà situé dans l'UV. Ce déplacement du bord par rapport à celui de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , dont le gap est d'environ 2,0 eV, serait la conséquence de l'électronégativité inférieure du zirconium ( $\chi_{\text{Zr}} = 1,4$ ;  $\chi_{\text{Ti}} = 1,5$ ). Un tel décalage du bord d'absorption est observé pour les oxynitrures  $\text{CaMO}_2\text{N}$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ), le composé au niobium est marron ( $E_g = 1,9$  eV) alors que dans le cas du tantale, élément moins électronégatif ( $\chi_{\text{Ta}} = 1,5$ ;  $\chi_{\text{Nb}} = 1,6$ ), le composé est jaune ( $E_g = 2,4$  eV).

Notre intérêt s'est alors porté sur des systèmes colorés à base de zirconium. Grins *et al.* ont mis en évidence des solutions solides oxynitrures dans les systèmes  $\text{AZrO}_3 - \text{ATaO}_2\text{N}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [41], la gamme de couleur allant du blanc de l'oxyde au jaune de  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ , au rouge-orangé de  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  ou au marron de  $\text{BaTaO}_2\text{N}$ .

#### 3.6.4 – Systèmes A-Zr-Ta-O-N ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ )

Nous avons cherché à caractériser les propriétés d'absorption de ces composés afin de déterminer leur potentiel dans le cadre de la problématique "absorbants UV inorganiques". Le Tableau 3.24 rassemble les données spectrales des oxydes  $\text{AZrO}_3$  et oxynitrures  $\text{ATaO}_2\text{N}$  [42].

Tableau 3.24: Données spectrales des termes limites des systèmes  $AZrO_3-ATaO_2N$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ).

Oxyde	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)	Oxynitride	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)	Couleur
$CaZrO_3$			$CaTaO_2N$	2,4	~ 515	jaune
$SrZrO_3$	> 4,0	< 300	$SrTaO_2N$	2,1	~ 590	rouge-orangé
$BaZrO_3$			$BaTaO_2N$	1,9	~ 650	marron

### 3.6.4.1 – Système Ca-Zr-Ta-O-N

#### Structures de $CaTaO_2N$ et $CaZrO_3$

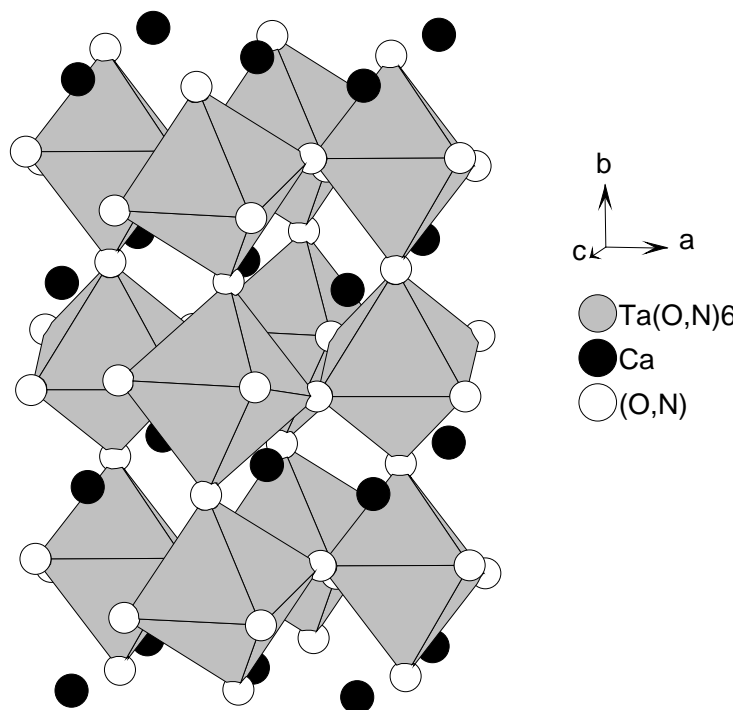


Figure 3.37: Structure de l'oxynitride  $CaTaO_2N$ .

Ces deux composés cristallisent dans une maille de symétrie orthorhombique ( $CaTaO_2N$ : Pnma,  $a = 5,61895 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,89309 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,54878 \text{ \AA}$  ;  $CaZrO_3$ : Pnma,  $a = 5,7616 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,0171 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,5912 \text{ \AA}$ ) [37, 47]. La structure, représentée sur la Figure 3.37, ne présente pas de mise en ordre au sein du sous-réseau anionique. Elle consiste en un enchaînement d'octaèdres inclinés  $M(O,N)_6$  ( $M = Ta$  ou  $Zr$ ) présentant trois longueurs de liaisons  $M-(O,N)$  différentes.

### Synthèse des compositions oxynitrures

Les précurseurs (Zr:Ta = 0,50:0,50; 0,75:0,25; 0,9:0,1) ont été synthétisés par voie citrate à partir de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , d'oxynitrate de zirconium  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de chlorure de tantale  $\text{TaCl}_5$ . Une température de nitruration de  $1000^\circ\text{C}$  est nécessaire pour faire réagir la totalité de l'oxyde de façon à obtenir des produits monophasés (Figure 3.38). Les résultats des dosages d'azote sont regroupés dans le Tableau 3.25.

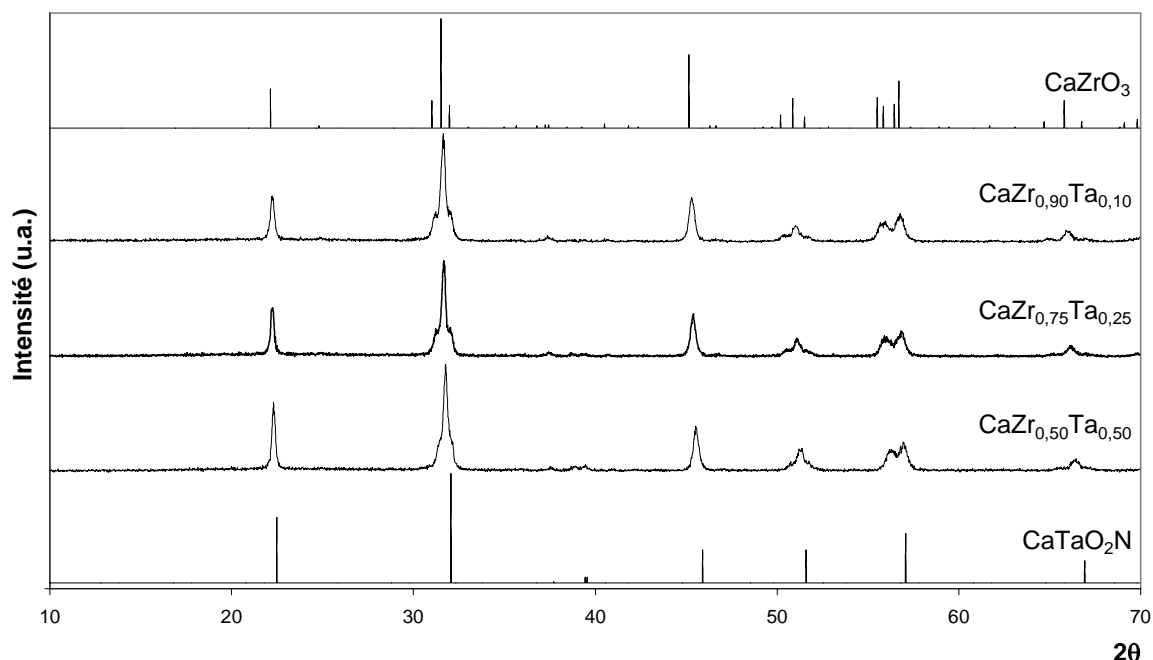


Figure 3.38: Diagrammes de diffraction RX des oxynitrures  $\text{CaZr}_x\text{Ta}_{1-x}(\text{O},\text{N})_3$  obtenus par nitruration à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 15h.

Tableau 3.25: Synthèse des oxynitrures  $\text{CaZr}_x\text{Ta}_{1-x}(\text{O},\text{N})_3$ .

Ref.	Composition cationique	Traitement	N wt% calc.	N wt% exp.	Composition anionique	Couleur observée
FC0085n3	CaTa	$950^\circ\text{C}/\text{NH}_3/30\text{h}$	5,25	5,0 <sub>8</sub>	$\text{O}_{2,04}\text{N}_{0,97}$	jaune
FC0303n3	$\text{CaZr}_{0,50}\text{Ta}_{0,50}$	$1000^\circ\text{C}/\text{NH}_3/30\text{h}$	3,14	3,3 <sub>9</sub>	$\text{O}_{2,44}\text{N}_{0,54}$	jaune
FC0308n2	$\text{CaZr}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}$	$1000^\circ\text{C}/\text{NH}_3/15\text{h}$	1,74	1,8 <sub>8</sub>	$\text{O}_{2,72}\text{N}_{0,27}$	jaune pâle
FC0309n1	$\text{CaZr}_{0,90}\text{Ta}_{0,10}$	$1000^\circ\text{C}/\text{NH}_3/15\text{h}$	0,75	0,7 <sub>6</sub>	$\text{O}_{2,90}\text{N}_{0,10}$	blanc
FC0314b	CaZr	$1000^\circ\text{C}/\text{air}/10\text{h}$	-	-	-	blanc

L'étude en réflexion diffuse des deux compositions intermédiaires de couleur jaune révèle des bords d'absorption peu étalés par rapport aux oxynitrides étudiés auparavant (Tableau 3.26 – Figure 3.39). A l'instar du système La-Sr-Ti-O-N, l'évolution de la position du bord n'est pas progressive. Le déplacement est important entre  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{CaZr}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}(\text{O},\text{N})_3$  (275 → 440 nm), mais beaucoup plus limité jusqu'à  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  (440 → 500 nm). Ces deux systèmes présentent toutefois une différence importante. Dans ce type de composés, la bande de valence possède un caractère anionique important ( $2p(\text{O})$  et  $2p(\text{N})$ ) tandis que la bande de conduction est plutôt influencée par les orbitales du métal de transition. Ainsi, pour les compositions  $(\text{La},\text{Sr})\text{Ti}(\text{O},\text{N})_3$ , la substitution couplée:  $\text{Sr}^{\text{II}} + \text{O}^{\text{II-}} = \text{La}^{\text{III}} + \text{N}^{\text{III-}}$  ne joue que sur la position de la bande de valence, la bande de conduction gardant un caractère  $3d(\text{Ti})$  prépondérant. Pour les compositions  $\text{Ca}(\text{Zr},\text{Ta})(\text{O},\text{N})_3$  vient s'ajouter une modification de la bande de conduction due à la substitution du tantale ( $5d(\text{Ta})$ ) par le zirconium ( $4d(\text{Zr})$ ).

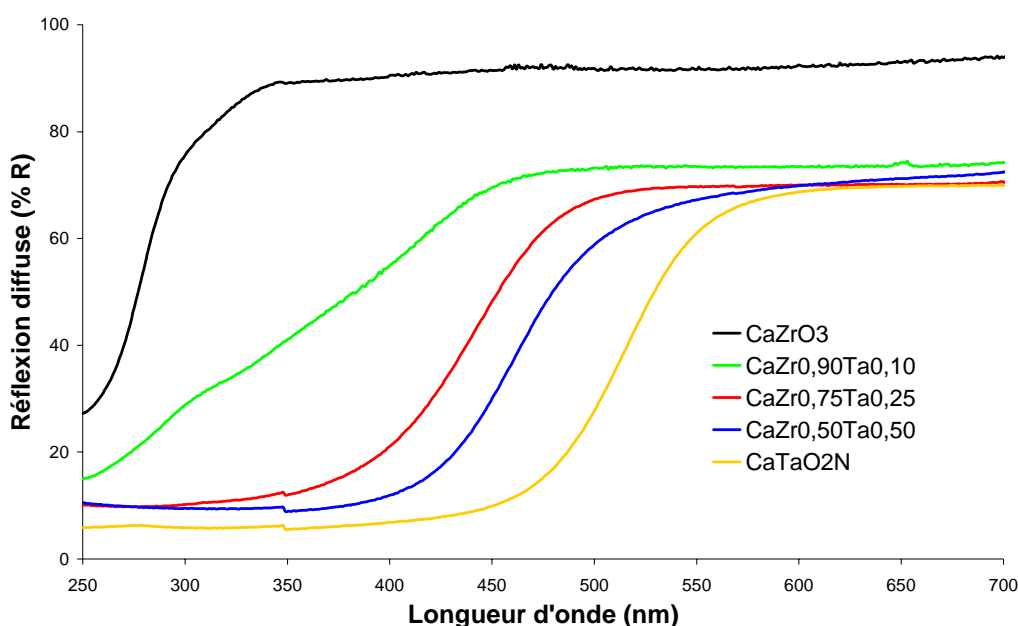


Figure 3.39: Spectres de réflexion diffuse des oxynitrides  $\text{CaZr}_x\text{Ta}_{1-x}(\text{O},\text{N})_3$  obtenus par nitruration à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 15h.

La composition de couleur blanche,  $x = 0,9$ , présente un profil d'absorption très différent, beaucoup plus étalé ( $\Delta\lambda \sim 100\text{nm}$ ) avec un second bord positionné vers 300 nm. Un test rapide d'illumination sous lampe UV a permis de montrer que la poudre luminesce légèrement dans le jaune sous excitation à 365 nm, alors que dans les mêmes conditions  $\text{CaZrO}_3$  luminesce dans le bleu. Les compositions  $x = 0,75$  et  $x = 0,5$  ne reproduisent pas ce phénomène mais présentent un bord d'absorption unique.

Tableau 3.26: Position des bords d'absorption et gaps optiques pour les composés  $\text{CaZr}_x\text{Ta}_{1-x}(\text{O,N})_3$ .

Ref.	Composition cationique	$\lambda \pm \Delta\lambda$ (nm)	$E_g$ (eV)
FC0085n3	CaTa	$513 \pm 44$	2,42
FC0303n3	$\text{CaZr}_{0,50}\text{Ta}_{0,50}$	$460 \pm 42$	2,66
FC0308n2	$\text{CaZr}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}$	$442 \pm 48$	2,77
FC0314b	CaZr	275	-

Trois hypothèses sont envisageables pour expliquer l'allure du spectre de réflexion diffuse de la poudre blanche ( $x = 0,9$ ):

**1** – La poudre est biphasée. Le deuxième bord d'absorption vers 300 nm correspond à l'oxyde  $\text{CaZrO}_3$ . Le mélange est constitué de l'oxyde et d'un oxynitride moins riche en zirconium  $\text{CaZr}_{0,9-\varepsilon}\text{Ta}_{0,1+\varepsilon}(\text{O,N})_3$ . Le spectre de réflexion diffuse correspond alors à la superposition des absorptions de l'oxyde et de l'oxynitride. Malheureusement, l'état de cristallisation limité de l'échantillon ne permet pas de confirmer cette hypothèse.

**2** – Le spectrophotomètre utilisé pour les mesures de réflexion diffuse ne possède pas de monochromateur dans la partie détection du signal. Il n'est sensible qu'à l'intensité du flux lumineux et ne peut donc pas distinguer des rayonnements de longueurs d'onde différentes: rayonnement réfléchi par l'échantillon et rayonnement émis (jaune) par celui-ci sous excitation UV. On peut donc supposer la superposition de deux phénomènes (réflexion + luminescence) comme illustré sur la figure 3.40. Des mesures de réflexion diffuse réalisées sur un spectrofluorimètre équipé d'un monochromateur en détection n'ont pas donné de résultats suffisants pour étayer cette hypothèse. Le signal, très bruité, ne permet pas de distinguer la présence ou non du double bord.

Toutefois, des mesures supplémentaires confirment la luminescence observée avec un pic d'émission vers 520 nm et notamment un large pic d'excitation compris entre 250 et 450 nm pouvant correspondre au double bord observé.

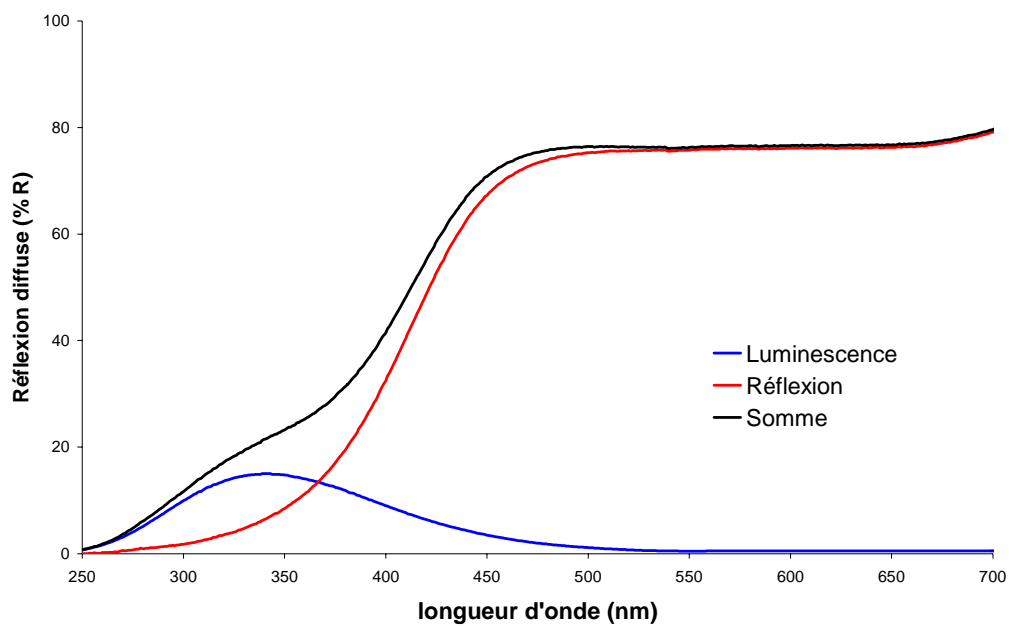


Figure 3.40: spectre de réflexion diffuse correspondant à la somme d'une émission et d'une réflexion.

3 – La structure de bande du composé est mal définie (superposition de bandes) et autorise des transitions multiples  $BV \rightarrow BC$  d'énergie différentes.

### 3.6.4.2 – Système Sr-Zr-Ta-O-N

Structures de  $SrTaO_2N$  et  $SrZrO_3$

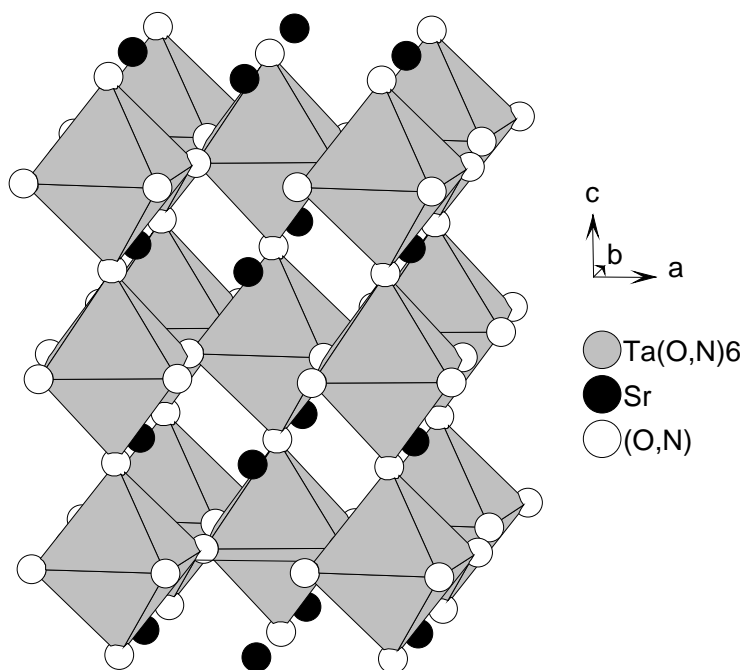


Figure 3.41: Structure de l'oxynitride  $SrTaO_2N$ .

A l'instar de  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ , le composé  $\text{SrZrO}_3$  cristallise dans une maille de symétrie orthorhombique ( $\text{Pnma}$ ,  $a = 5,8179 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,204 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,797 \text{ \AA}$ ) [48]. L'oxynitride  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  présente une symétrie quadratique ( $\text{I4/mcm}$ ,  $a = 5,70251 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,05420 \text{ \AA}$ ) [37]. Sa structure se différencie des précédentes par des octaèdres plus réguliers mais encore légèrement déformés. Les deux liaisons Ta–(O,N) selon l'axe  $c$  sont plus courtes que celles dans le plan ( $ab$ ) (Figure 3.41).

#### Synthèse des compositions oxynitrures

Les précurseurs et les oxynitrures ( $\text{Zr}:\text{Ta} = 0,75:0,25; 0,9:0,1$ ) ont été préparés comme précédemment. Les oxynitrures obtenus sont monophasés et présentent le type pérovskite (Figure 3.42). Les résultats des dosages d'azote sont rassemblés dans le Tableau 3.27.

L'oxynitride  $x = 0,75$  présente une couleur jaune voisine de celle du composé  $\text{CaZr}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}(\text{O,N})_3$ , cependant le bord d'absorption (illustré sur la Figure 3.43), est légèrement plus large ( $\lambda = 471 \pm 70 \text{ nm}$ ;  $E_g = 2,60 \text{ eV}$ ). La poudre de composition  $x = 0,9$  se comporte de façon identique à  $\text{CaZr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}(\text{O,N})_3$  avec la présence d'un double bord et d'une luminescence sous excitation à  $365 \text{ nm}$ .

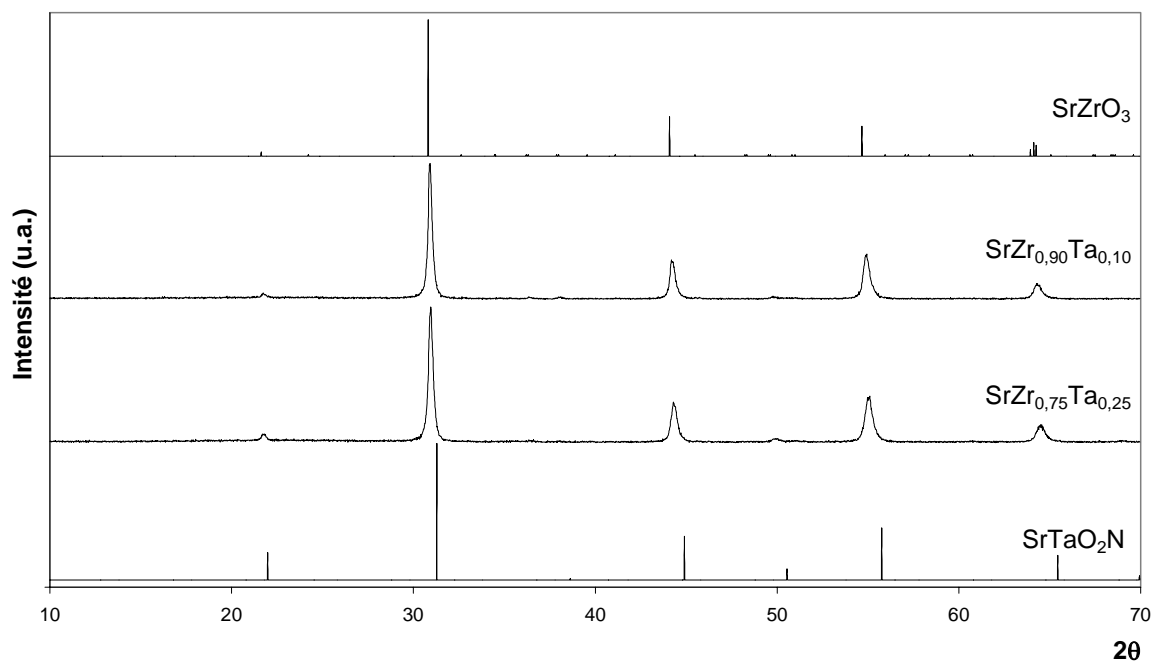


Figure 3.42: Diagrammes de diffraction X des oxynitrures  $\text{SrZr}_x\text{Ta}_{1-x}(\text{O,N})_3$  obtenus par nitruration à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 15h.



Tableau 3.27: Synthèse des oxynitrides  $\text{SrZr}_x\text{Ta}_{1-x}(\text{O},\text{N})_3$ .

Ref.	Composition cationique	Traitement	N wt% <sub>calc.</sub>	N wt% <sub>exp.</sub>	Composition anionique	Couleur observée
FC0312n2	$\text{SrZr}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}$	1000°C/NH3/15h	1,41	1,6 <sub>4</sub>	$\text{O}_{2,69}\text{N}_{0,29}$	jaune
FC0315n1	$\text{SrZr}_{0,90}\text{Ta}_{0,10}$	1000°C/NH3/15h	0,60	0,8 <sub>9</sub>	$\text{O}_{2,83}\text{N}_{0,15}$	jaune pâle

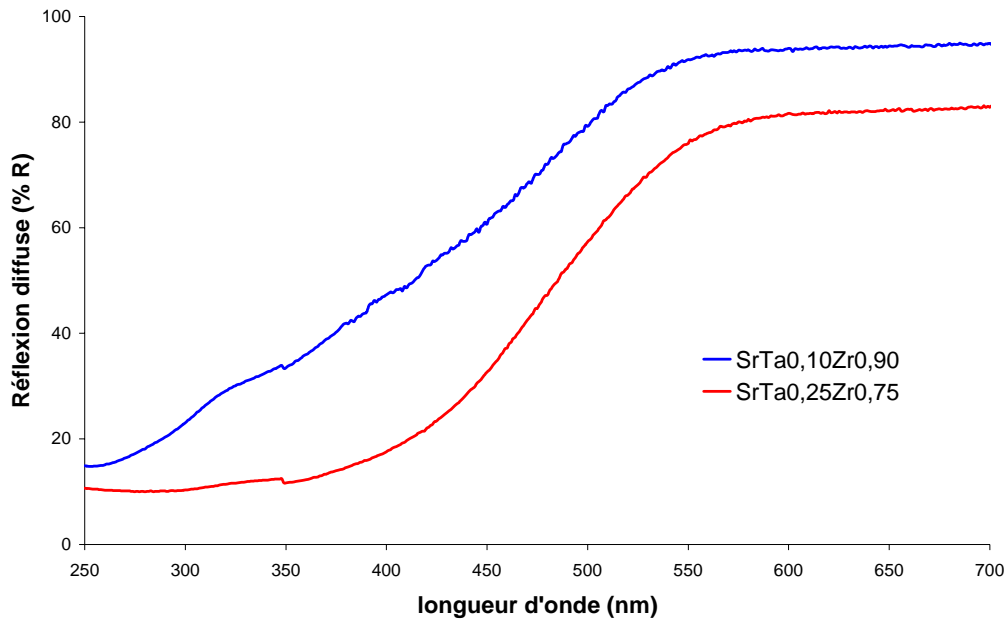


Figure 3.43: Spectres de réflexion diffuse des oxynitrides  $\text{SrZr}_x\text{Ta}_{1-x}(\text{O},\text{N})_3$  obtenus par nituration à 1000°C pendant 15h.

L'utilisation du zirconium permet donc effectivement d'éviter les phénomènes de réduction rencontrés avec le titane et l'apparition de la composante noire néfaste à la couleur des poudres. Aux faibles taux d'azote, la couleur, blanche pour le calcium et jaune pâle pour le strontium, semblait *a priori* intéressante dans l'optique anti-UV, mais les spectres de réflexion diffuse révèlent des doubles bords inattendus dont l'origine n'a pas encore été formellement identifiée.

### 3.7 – Conclusion du Chapitre 3

Pour répondre à la problématique anti-UV, nous avons privilégié dans notre démarche la synthèse de poudres oxynitrides. Cette idée séduisante d'un point de vue fondamental nous a permis de définir des domaines de solutions solides complets de type pérovskite dans lesquels il est possible de faire varier progressivement la position du bord d'absorption avec la composition chimique. Ainsi, dans chacun des cas, nous avons préparé des oxynitrides absorbant près de la zone limite UV-Visible, cependant les caractérisations opérées sur ces phases révèlent une chimie plus complexe. En effet, pour les solutions solides pérovskites à base de titane les plus proches du terme limite oxyde, une coloration verte vient ternir la progression des couleurs observées. Cette couleur résulte d'un mélange de jaune pâle – couleur attendue et caractérisée par la position du bord d'absorption – et d'une teinte noire que nous relient, d'après l'analyse élémentaire d'azote, à la présence d'une seconde phase de type  $TiO_xN_y$ , non discernable à la fois par diffraction X et réflexion diffuse.

Le choix d'un élément moins réductible que le titane s'est porté sur le zirconium. Bien que des compositions faiblement substituées et très intéressantes visuellement par leur couleur aient été obtenues, il subsiste néanmoins pour celles-ci un phénomène de double bord non encore élucidé, correspondant à la présence d'une phase oxyde ou bien à un phénomène de luminescence.

Malgré un large effort de synthèse, associant voie céramique et voies de type *chimie douce*, la progression de notre démarche se trouve limitée très près du but fixé. Cette approche oxynitride restant encore assez fondamentale, nous avons mené en parallèle une étude plus appliquée visant une finalité industrielle dans le cadre du Réseau Matériaux et Procédés. Il s'agit de la préparation de solutions solides oxydes, principalement à base de cériine modifiée, qui va être exposée dans le chapitre suivant.

#### Bibliographie du chapitre 3

- [1] F. Pors, R. Marchand, Y. Laurent, *Ann. Chim. Fr.*, **16** (1991) 547-552.
- [2] N. Diot, *Thèse n° 2222 de l'Université de Rennes 1*, (1999).
- [3] O. Larcher, *Thèse n°2259 de l'Université de Rennes 1*, (2001).
- [4] F. Cheviré, F. Tessier, R. Marchand, *Mater. Res. Bull.*, **39** (2004) 1091-1101.
- [5] J. Etourneau, J. Portier, F. Ménil, *J. Alloys Comp.*, **188** (1992) 1-7.
- [6] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon, P. Verdier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8** (1991) 197-213.
- [7] M. Dopita, B. Wollein, D. Rafaja, W. Gruner, W. Lengauer, *Defect and Diffusion Forum, diffusion in materials DIMAT-2000*, **194-199** (2001) 1607-1612.
- [8] Fiche JCPDS n° 35-0816.
- [9] Fiche JCPDS n° 41-1431.
- [10] F. S. Galasso, *Structure and properties of inorganic solids*, Pergamon (1984) 106-110.
- [11] Fiche JCPDS n° 35-0734.
- [12] Y. Laurent, R. Pastuszak, P. L'Haridon, R. Marchand, *Acta Cryst.*, **B38** (1982) 914-916.
- [13] P. L'Haridon, R. Pastuszak, Y. Laurent, *J. Solid State Chem.*, **43** (1982) 29-32.
- [14] P. Antoine, R. Marchand, Y. Laurent, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.*, **24** (1987) 43-46.
- [15] P. Antoine, *Thèse n° 101 de l'Université de Rennes 1*, (1987).
- [16] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751-767.
- [17] "Neutron data booklet" (A.-J. Danoux and G. Lander, Eds), Institut Laue-Langevin, ILL Neutrons for science, Avril 2002.
- [18] P. Subramanya Herle, M. S. Hedge, G. N. Subbana, *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 2121-2125.
- [19] P. Bacher, P. Antoine, R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent, G. Roult, *J. Solid State Chem.*, **77** (1988) 67-71.
- [20] P. Antoine, R. Marchand, Y. Laurent, C. Michel, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **23** (1988) 953-957.
- [21] D. Armytage, B. E. F. Fender, *Acta Cryst.*, **B30** (1974) 809-812.
- [22] N. Diot, R. Marchand, J. Haines, J. M. Léger, P. Macaudière, S. Hull, *J. Solid State Chem.*, **146** (1999) 390-393.
- [23] S. J. Clarke, K. A. Hardstone, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2664-2669.
- [24] R. Marchand, P. Pastuszak, Y. Laurent, G. Roult, *Rev. Chim. Minér.*, **19** (1982) 684-689.
- [25] E. Günther, R. Hagenmayer, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000) 1519-1525.

- [26] J. Rodriguez-Carvajal, *Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse, France*, (1990) 127-128.
- [27] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, (2000) 118-123.
- [28] S. H. Elder, F. J. DiSalvo, J. B. Parise, J. A. Hriljac, J. W. Richardson Jr., *J. Solid State Chem.*, **108** (1994) 73-79.
- [29] W. Klemm, G. Winkelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **288** (1956) 87-90.
- [30] A. Santoro, M. Marezio, R. S. Roth, D. Minor, *J. Solid State Chem.*, **35** (1980) 167-175.
- [31] G. Blasse, *Luminescent Materials*, Springer (1994).
- [32] G. Blasse, *J. Lumin.*, **72-74** (1997) 129-134.
- [33] R. Marchand, F. Pors, Y. Laurent, *Rev. Int. Tempér. Réfract. Fr.*, **23** (1986) 11-15.
- [34] F. Pors, R. Marchand, Y. Laurent, P. Bacher, G. Roult, *Mater. Res. Bull.*, **23** (1988) 11-15.
- [35] F. Pors, P. Bacher, R. Marchand, Y. Laurent, G. Roult, *Mater. Res. Bull.*, **23** (1988) 1447-1450.
- [36] F. Pors, P. Bacher, R. Marchand, Y. Laurent, G. Roult, *Rev. Int. Tempér. Réfract. Fr.*, **24** (1988) 239-246.
- [37] Y.-I. Kim, P. M. Woodward, K. Z. Baba-Kishi, C. W. Tai, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 1267-1276.
- [38] R. Marchand, F. Pors, Y. Laurent, *Ann. Chim. Fr.*, **16** (1991) 553-560.
- [39] S. J. Clarke, B. P. Guinot, C. W. Michie, M. J. C. Calmont, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 288-294.
- [40] M. Jansen, H. P. Letschert, *Nature*, **404** (2000) 980-982.
- [41] J. Grins, G. Svensson, *Mater. Res. Bull.*, **29** (1994) 801-809.
- [42] G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Electrochemistry*, **70** (2002) 463-465.
- [43] P. A. Fuierer, R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 2876-2881.
- [44] M. E. Bowden, D. A. Jefferson, I. W. Brown, *J. Solid State Chem.*, **117** (1995) 88-96.
- [45] M. Nanot, F. Queyroux, J.-C. Gilles, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **277** (1973) 505.
- [46] C. de Rango, G. Tsoucaris, C. Zelwer, *Acta Cryst.*, 20(4) (1966) 590-592.
- [47] Fiche JCPDS n° 35-0645.
- [48] Fiche JCPDS n° 44-0161.



# **CHAPITRE 4**

ÉTUDE DE SYSTÈMES OXYDES...

... PROTECTION ANTI-UV APPLIQUÉE  
AU MATÉRIAU BOIS



<b>Introduction</b>	<b>140</b>
<b>4.1 – Description du projet AUVIB</b>	<b>140</b>
<b>4.2 – Démarche scientifique</b>	<b>142</b>
4.2.1 – Choix de la structure fluorine	142
4.2.2 – Résultats précédents	143
4.2.3 – Systèmes étudiés	146
4.2.4 – Protocole d'étude	147
<b>4.3 – Solutions solides oxydes et propriétés optiques</b>	<b>147</b>
4.3.1 – Systèmes R <sup>III</sup> -W-Mo-O (R = Y, Yb)	147
4.3.1.1 – <i>Cristallochimie</i>	147
4.3.1.2 – <i>Synthèse</i>	149
4.3.1.3 – <i>Réflexion diffuse</i>	151
4.3.1.4 – <i>Indice de réfraction</i>	153
4.3.2 – Système Y <sup>III</sup> -Ce <sup>IV</sup> -W-O	155
4.3.2.1 – <i>Synthèse et caractérisation structurale</i>	155
4.3.2.2 – <i>Réflexion diffuse</i>	158
4.3.2.3 – <i>Indice de réfraction</i>	159
4.3.3 – Système Y <sup>III</sup> -Ce <sup>IV</sup> -O	159
4.3.3.1 – <i>Cristallochimie</i>	160
4.3.3.2 – <i>Synthèse et réflexion diffuse</i>	160
4.3.1.3 – <i>Indice de réfraction</i>	166
<b>4.4 – Evaluation du comportement photocatalytique</b>	<b>166</b>
4.4.1 – Porteurs de charges	167
4.4.1.1 – <i>Principe de la mesure</i>	167
4.4.1.2 – <i>Résultats</i>	168
4.4.2 – Photodégradation du phénol	169
4.4.2.1 – <i>Principe de la mesure</i>	169
4.4.2.2 – <i>Résultats</i>	171
4.4.3 – Photolyse des essences de bois et des composants d'une finition	172



<b>4.5 – Morphologie des poudres</b>	<b>173</b>
4.5.1 – Résultats	173
4.5.2.1 – <i>Appareillages</i>	174
4.5.2.2 – <i>Voie citrate</i>	174
4.5.2.3 – <i>Voie glycine</i>	175
4.5.2.4 – <i>Coprécipitation (HMT)</i>	176
4.5.3 – Discussion	179
<b>4.6 – Avancée du projet et perspectives</b>	<b>179</b>
<b>Bibliographie du chapitre 4</b>	<b>181</b>

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé la problématique anti-UV d'un point de vue assez fondamental avec la recherche de nouvelles solutions solides oxynitrides plus ou moins colorées. L'objectif était essentiellement d'utiliser la substitution azote/oxygène pour modifier la position de la bande de valence et ainsi moduler la valeur du gap optique.

Au vu des difficultés rencontrées et afin de répondre plus efficacement aux **contraintes industrielles** (reproductibilité de la synthèse à grande échelle, coût ...), nous avons entrepris une approche similaire dans des **solutions solides oxydes**. Dans ces systèmes, les substitutions sont réalisées uniquement dans le sous-réseau cationique, c'est donc la modification de la bande de conduction qui influence l'absorption du composé. En ne considérant que le type structural fluorine qui offre une grande souplesse de substitution, nous avons mis en évidence des compositions intéressantes dérivées des **tungstates de terres rares  $R_6WO_{12}□_2$**  ( $R = Y, Yb$ ) et, plus encore, de la **cérine  $CeO_2$** .

L'étude de ces systèmes purement oxydes vise directement **l'application industrielle** au travers d'un Réseau National Matériaux et Procédés (RNMP) ayant pour objectif la mise au point d'une nouvelle génération d'Absorbeurs UV Inorganiques pour la protection du Bois (projet AUVIB). Ainsi, outre les propriétés optiques et structurales, les caractéristiques directement liées à l'utilisation des poudres dans des formulations industrielles (granulométrie, effet photocatalytique ...) ont également été étudiées.

### 4.1 – Description du projet AUVIB

Le projet AUVIB (Réseau National Matériaux et Procédés – Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie) ayant pour finalité de mettre au point de nouvelles formulations à base d'Absorbeurs UV Inorganiques visant à limiter la photodégradation du Bois s'est construit autour de trois partenaires industriels et six partenaires de la recherche publique:

- Groupe RHODIA Electronics and Catalysis (Aubervilliers)
- Groupe ARCH Coatings France (Les Mureaux)
- Groupe LAPEYRE (Ets Poreaux – Chalôns-en-Champagne)

- Institut des Matériaux Jean Rouxel (Nantes)
- Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
- Institut de Chimie de Rennes, Laboratoire Verres et Céramiques
- Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions (Paris XIII)
- Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (Nancy)
- Ecole supérieure du Bois (Nantes)

L'objectif est de développer la synthèse de nouveaux absorbeurs UV inorganiques, dits de seconde génération, non photocatalytiques, de les intégrer dans une finition, d'en tester l'efficacité et la durabilité, et de mettre au point le processus industriel de leur application pour, à terme, les commercialiser pour la protection des bois d'ameublement et d'extérieur.

L'origine de ce projet est liée au constat qu'il n'existe, à l'heure actuelle, aucune formulation transparente à base d'absorbeurs UV (organiques et/ou inorganiques) d'efficacité suffisante pour garantir la couleur naturelle du bois sur une période supérieure à cinq ans. Pour mémoire, nous avons décrit dans le premier chapitre les mécanismes de photodégradation à l'origine de l'altération de l'aspect esthétique du bois.

### 4.2 – Démarche scientifique

#### 4.2.1 – Choix de la structure fluorine

Nous avons évoqué, à plusieurs reprises, la flexibilité remarquable de la structure fluorine  $AX_2$  (ou  $A_4X_8$ ) au niveau de la composition chimique.

Cette structure simple, pouvant être représentée sous la forme d'un enchaînement de cubes  $AX_8$  (Figure 4.1a), tolère à la fois la présence de lacunes anioniques et de cations de tailles relativement différentes. Rappelons l'existence des phases  $R_6WO_{12}\square_2$  et  $R_{14}W_4O_{33}\square_3$  ( $r_{R^{3+}} \sim 1 \text{ \AA}$ ,  $r_{W^{6+}} \sim 0,6 \text{ \AA}$ ). Il existe néanmoins une composition limite  $A_2X_3$  ( $A_4X_6\square_2$ ), de type bixbyite, au sein de laquelle on observe une mise en ordre des anions et des lacunes, comme illustré sur la Figure 4.1b.

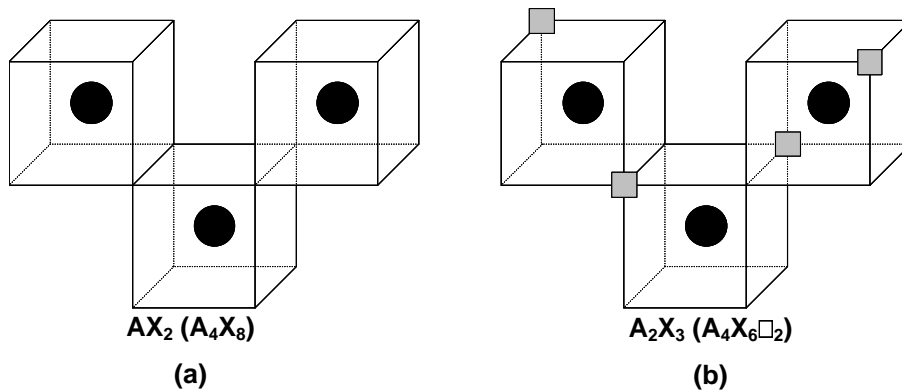


Figure 4.1 : Structures fluorine (a) et bixbyite (b).

Ces deux particularités offrent donc un large choix de substitutions cationiques autant au niveau de la taille de l'élément inséré que de sa charge.

#### 4.2.2 – Résultats précédents

L'étude présente entre dans la continuité des travaux déjà entrepris par O. Larcher au Laboratoire sur les domaines de compositions continus entre les oxydes de type fluorine  $R_6W^{VI}O_{12}\square_2$  et  $R_6Mo^{VI}O_{12}\square_2$  ( $R =$  terre rare), puis  $Y^{III}WO_{12}\square_2$  et  $Ce^{III}WO_{12}\square_2$  [1].

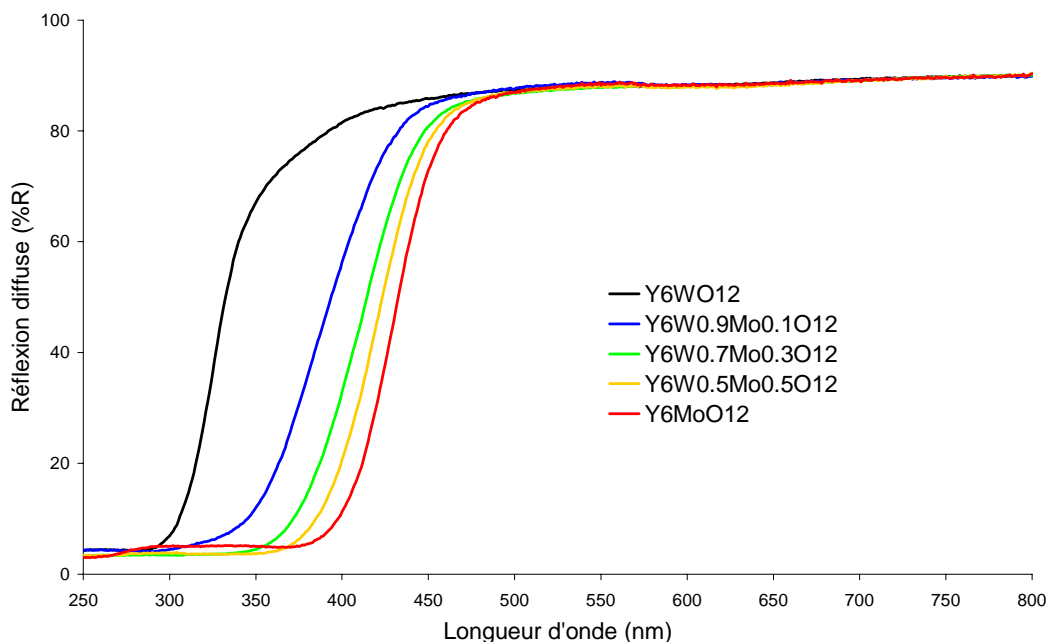


Figure 4.2: Spectres de réflexion diffuse des oxydes  $Y_6W_{1-x}Mo_xO_{12}\square_2$  (variété rhomboédrique).

Dans le cas des substitutions Mo/W, bien que les paramètres structuraux des tungstates et des molybdates soient très similaires (paragraphe 4.2.1.1) et rendent difficile leur distinction par diffraction des rayons X, l'existence d'un domaine de compositions continu de type fluorine  $R_6W_{1-x}Mo_xO_{12}\square_2$  a été confirmée, pour  $R = Y$  et Yb, par des mesures de réflexion diffuse (Figure 4.2 et 4.3). Les spectres obtenus révèlent des compositions absorbant vers 400 nm et présentant des sélectivités satisfaisantes.

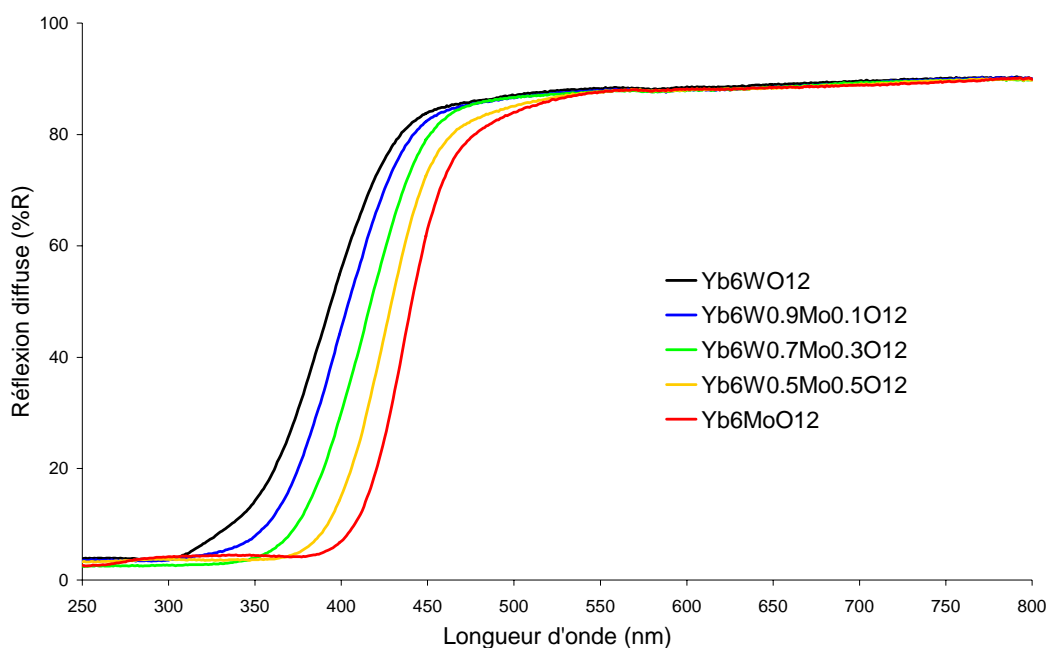


Figure 4.3: Spectres de réflexion diffuse des oxydes  $Yb_6W_{1-x}Mo_xO_{12}\square_2$  (variété rhomboédrique).

Dans le cas du système  $Y_{6-x}Ce_xWO_{12}\square_2$ , des compositions absorbant à 400 nm ont pu également être mises en évidence (Figure 4.4). Cependant, le degré d'oxydation III du cérium n'a pas pu être conservé au cours de la synthèse; l'oxydation partielle de  $Ce^{III}$  en  $Ce^{IV}$  conduit à une déviation de la solution solide  $Y^{III}_6WO_{12}\square_2 - Ce^{III}_6WO_{12}\square_2$  vers le système  $Y^{III}_6WO_{12}\square_2 - Ce^{IV}_7O_{14}$  (7  $CeO_2$ ), toujours de type fluorine, que l'on peut aussi formuler  $Y_{0,86}W_{0,14}O_{1,71}\square_{0,29}$  ( $1/7 Y_6WO_{12}\square_2$ ) -  $CeO_2$ . Cette modification est illustrée sur la Figure 4.5 par la variation des paramètres de maille en fonction de la composition. La courbe expérimentale (en rouge) est encadrée par celle des systèmes à base de  $Ce^{III}$  (en noir) et de  $Ce^{IV}$  (en bleu). L'oxydation du cérium est accompagnée de la sublimation d'une partie du tungstène lors des traitements en température.

Dans ces travaux, un redressement du bord d'absorption a été observé pour l'ensemble des compositions oxydes chauffées à plus hautes températures ( $T \geq 1000^\circ\text{C}$ ). Cependant, l'origine de ce redressement n'avait pas été directement abordée.

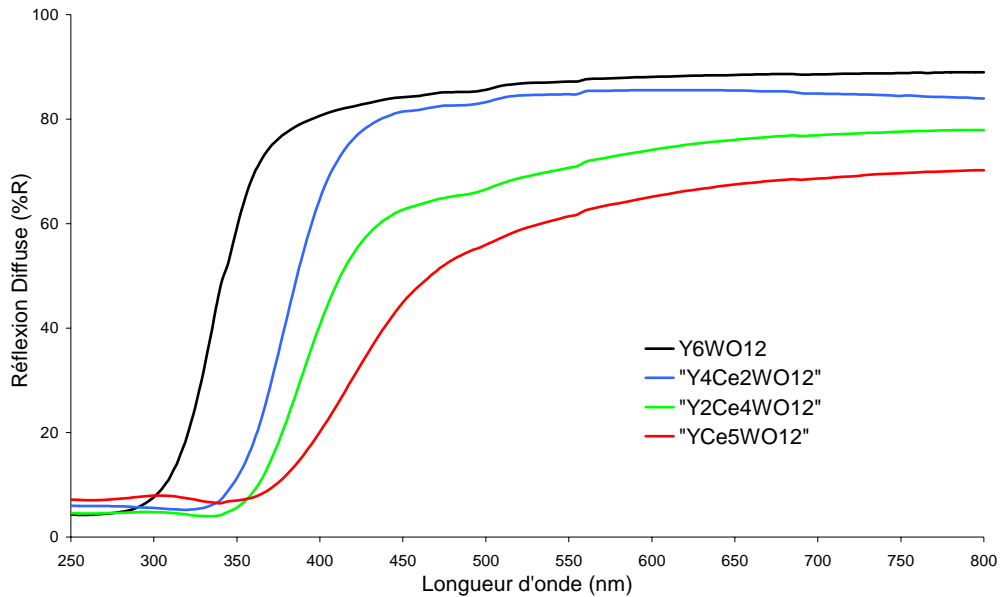


Figure 4.4: Spectres de réflexion diffuse des oxydes " $\text{Y}_{6-x}\text{Ce}_x\text{WO}_{12}\square_2$ " ( $1000^\circ\text{C}$ ).

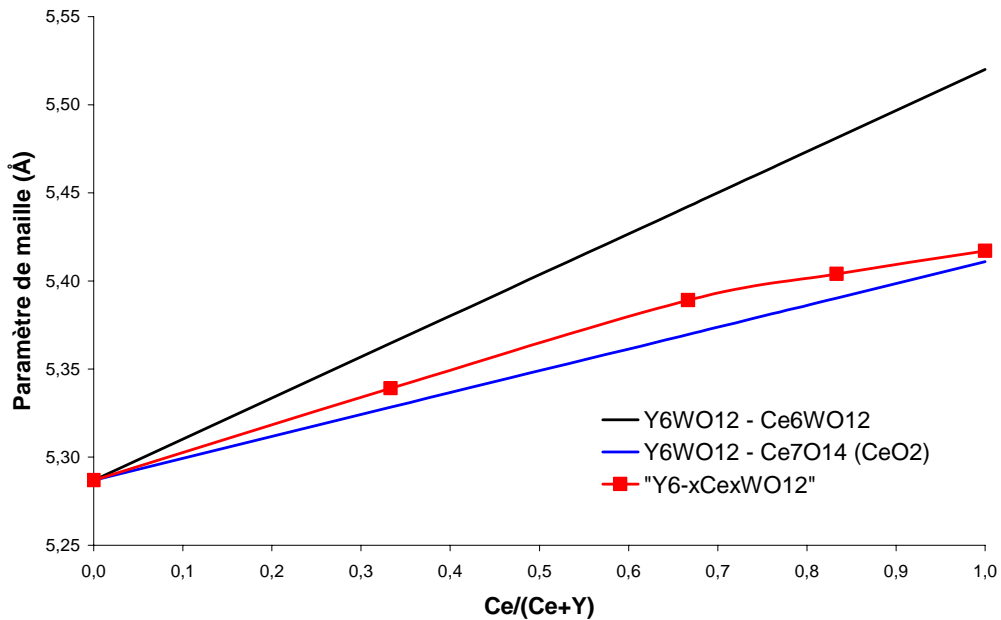


Figure 4.5: Variation des paramètres de maille du système " $\text{Y}_{6-x}\text{Ce}_x\text{WO}_{12}\square_2$ " comparée aux variations théoriques des paramètres des systèmes  $\text{Y}^{\text{III}}_6\text{WO}_{12} - \text{Ce}^{\text{III}}_6\text{WO}_{12}$  et  $1/7 \text{Y}^{\text{III}}_6\text{WO}_{12} - \text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ .

### 4.2.3 – Systèmes étudiés

#### Système $\text{Yb}_6\text{WO}_{12}\square_2$ - $\text{Yb}_6\text{MoO}_{12}\square_2$

Dans les systèmes  $\text{R}_6(\text{W},\text{Mo})\text{O}_{12}\square_2$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}$ ), des compositions ont donc été isolées avec des bords d'absorption relativement droits positionnés vers 400 nm (transition UV/Visible) [1]. Nous avons entrepris de poursuivre cette étude et de valoriser les compositions les plus intéressantes en vue d'une application industrielle anti-UV.

#### Système $\text{CeO}_2 - \text{Y}_{0,86}\text{W}_{0,14}\text{O}_{1,71}\square_{0,29}$ (1/7 $\text{Y}_6\text{WO}_{12}\square_2$ )

Le système " $\text{Y}_{6-x}\text{Ce}_x\text{WO}_{12}\square_2$ " présente également des compositions absorbant fortement à 400 nm. Toutefois, comme nous l'avons évoqué précédemment, elles n'ont pas pu être formulées correctement, principalement à cause d'une oxydation partielle du  $\text{Ce}^{\text{III}}$  en  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  lors des traitements en température.

En conséquence, nous avons directement cherché à mettre en évidence un domaine de solution solide dans le système  $\text{Ce}_7\text{O}_{14}$  (ou  $\text{CeO}_2$ ) –  $\text{Y}_6\text{WO}_{12}\square_2$  afin de ne considérer que le degré d'oxydation le plus élevé du cérium, IV, et ainsi éviter tout phénomène d'oxydation. Ce système peut se formuler  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_{6x/7}\text{W}_{x/7}\text{O}_{2-2x/7}\square_{2x/7}$ : il s'agit donc de cérine substituée, cérine dont les propriétés en tant qu'absorbeur UV ont été discutées dans le chapitre 1. Ce type de solution solide a déjà été rencontré dans le système à base de zirconium  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_6\text{WO}_{12}\square_2$  [2].

Dans l'hypothèse de l'existence d'une telle solution solide, les compositions qui en sont issues présentent-elles de meilleures propriétés optiques que  $\text{CeO}_2$  ?

#### Système $\text{CeO}_2 - \text{YO}_{1,5}$ ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )

Les aptitudes anti-UV de l'oxyde de cérium viennent juste d'être rappelées, or le système précédent –  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_{6x/7}\text{W}_{x/7}\text{O}_{2-2x/7}\square_{2x/7}$  – peut être considéré comme de la **cérine modifiée** dans laquelle les atomes  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  sont remplacés par le couple ( $\text{Y}^{\text{III}}, \text{W}^{\text{VI}}$ ).

Dans une optique similaire, nous avons orienté nos travaux vers des compositions proches de  $\text{CeO}_2$  ne comportant pas de métal de transition, en privilégiant le domaine de solution solide  $\text{CeO}_2 - \text{YO}_{1,5}$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

### 4.2.4 – Protocole d'étude

Dans le cadre du projet AUVIB et afin de déterminer au mieux le potentiel d'application des trois systèmes retenus, le protocole d'étude suivant a systématiquement été respecté:

→ **Synthèse:** -  $R_6W_{1-x}Mo_xO_{12}\square_2$  (R = Y, Yb)

-  $Ce_{1-x}Y_{6x/7}W_{x/7}O_{2-2x/7}\square_{2x/7}$

-  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$

→ **Caractérisations structurale et optiques** (absorption, indice de réfraction) et sélection des compositions dont le bord d'absorption est compris entre 370 et 410 nm.

→ **Détermination du comportement photocatalytique**

→ Evaluation de la protection offerte par l'absorbeur sur des composés références du bois et des finitions transparentes (vernis, lasures).

→ **Etude morphologique des poudres** en vue de leur mise en suspension dans des formulations aqueuses ou à base de solvants.

→ Tests de vieillissement accéléré (suntests) sur différentes essences de bois recouvertes d'une finition contenant l'absorbeur.

Le projet n'étant pas actuellement arrivé à son terme (été 2005), seuls les points surlignés en gras sont abordés dans ce chapitre.

## 4.3 – Solutions solides oxydes et propriétés optiques

### 4.3.1 – Systèmes $R^{III}$ -W-Mo-O (R = Y, Yb)

#### 4.3.1.1 – *Cristallochimie*

Les composés limites des domaines de solution solide –  $R_6WO_{12}$  et  $R_6MoO_{12}$  (R = Y, Yb) – cristallisent tous, à température ambiante, dans une maille fluorine de symétrie rhomboédrique (groupe R-3) avec des paramètres de maille hexagonale très proches [3,4]:

-  $Y_6WO_{12}\square_2$ :  $a = 9,640 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,188 \text{ \AA}$       -  $Yb_6WO_{12}\square_2$ :  $a = 9,757 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,317 \text{ \AA}$

-  $Y_6MoO_{12}\square_2$ :  $a = 9,633 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,192 \text{ \AA}$       -  $Yb_6MoO_{12}\square_2$ :  $a = 9,745 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,317 \text{ \AA}$



Leur structure, similaire à celle de  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  et  $\text{Y}_6\text{UO}_{12}$ , a été affinée dans le cas du tungstate d'yttrium  $\text{Y}_6\text{WO}_{12}$  par Diot *et al.* [5]. Schématiquement, on peut représenter la structure sous la forme de sept cubes reliés entre eux par une arête commune (Figure 4.6). Le cube central, occupé par le tungstène, possède deux lacunes selon sa diagonale. Celles-ci sont communes aux six cubes voisins occupés par l'élément terre rare. Pour considérer la symétrie rhomboédrique, il faut prendre en compte un réarrangement des atomes dans la maille. Le tungstène se retrouve alors environné par six atomes d'oxygène formant un octaèdre régulier tandis que l'élément terre rare est en coordinnence 7 au sein d'un prisme trigonal monocappé (Figure 4.7).

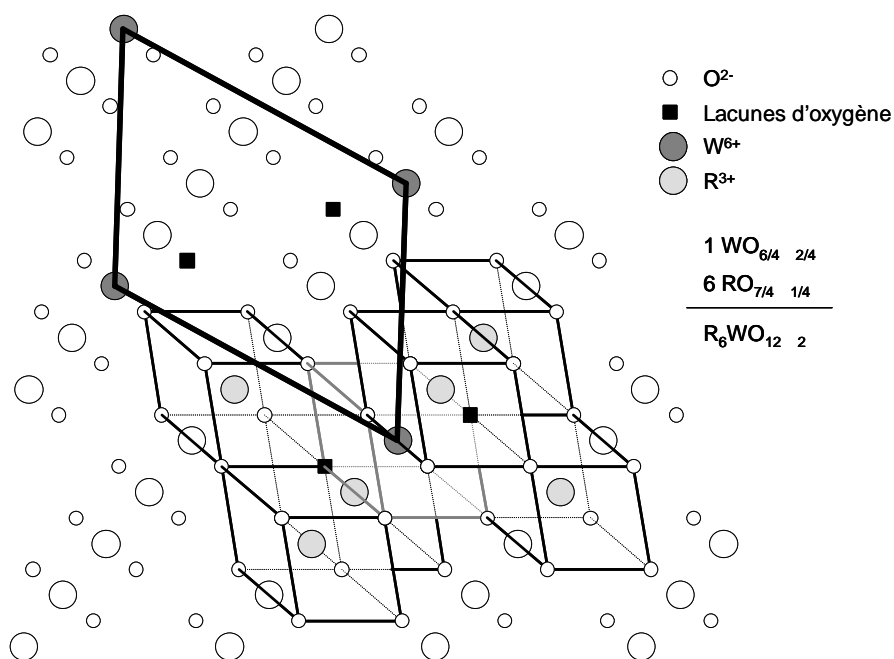


Figure 4.6: Modèle structural des composés  $\text{R}_6\text{WO}_{12}\square_2$  basé sur la symétrie cubique de la fluorine.

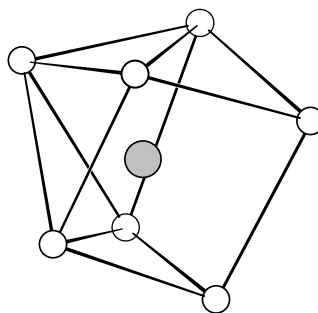


Figure 4.7: Polyèdre de coordination de la terre rare dans les composés  $\text{R}_6\text{WO}_{12}\square_2$  de symétrie rhomboédrique.

Le tungstate et le molybdate d'yttrium présentent une transition de phase – symétrie rhomboédrique → symétrie cubique – à haute température ( $T > 1500^{\circ}\text{C}$ ). La maille élémentaire cubique ( $A_4X_8$ ) peut se formuler  $Y_{3,43}M^{VI}_{0,57}O_{6,86}\square_{1,14}$  ( $M = W$  et  $Mo$ ). Il faut alors prendre en compte une distribution statistique des atomes sur les sous-réseaux anionique et cationique. On a donc un désordre oxygène/lacunes; quant à l'yttrium et le métal de transition, ils occupent le même site malgré leur grande différence de rayon ionique en coordinence 7 ( $r(Y^{3+}) = 0,96 \text{ \AA}$ ,  $r(W^{6+}) \approx R(Mo^{6+}) = 0,73 \text{ \AA}$ ). La coordinence des cations est en moyenne égale à 6,86, cependant le désordre oxygène/lacunes et la symétrie cubique de la maille permettent d'envisager plutôt une coordinence effective de 8, relativement large pour  $Y^{3+}$  et surtout  $M^{6+}$  ( $M = W, Mo$ ). Ceci explique sans doute le caractère métastable de ces phases cubiques à température ambiante.

Récemment, Yoshimura *et al.* [6] ont montré, dans le cas de l'yttrium, que la phase cubique peut être obtenue et stabilisée à basse température par une méthode de type complexation-calcination. Par recuit à des températures supérieures à  $1000^{\circ}\text{C}$ , la symétrie évolue vers la phase rhomboédrique plus stable.

Des résultats analogues ont été obtenus pour la composition  $Yb_6WO_{12}\square_2$  ainsi que pour tous les termes des solutions solides  $Yb_6W_{1-x}Mo_xO_{12}\square_2$  et  $Y_6W_{1-x}Mo_xO_{12}\square_2$  [1].

### 4.3.1.2 – Synthèse

Nous avons préparé les quatre stœchiométries,  $x = 0,15; 0,20; 0,25$  pour  $Yb$  et  $x = 0,15$  pour  $Y$ , par la méthode des citrates amorphes à partir des oxydes d'ytterbium  $Yb_2O_3$ , d'yttrium  $Y_2O_3$ , de molybdène  $MoO_3$  et de l'acide tungstique  $H_2WO_4$ . Les conditions de synthèse sont regroupées dans le Tableau 4.1.

Les poudres récupérées après calcination à  $600^{\circ}\text{C}$  présentent une très légère teinte jaune. Les diagrammes de diffraction X correspondants révèlent des phases de symétrie cubique mal cristallisées en accord avec les résultats décrits dans le paragraphe 4.2.1 (Figure 4.8). Une partie de ces poudres a systématiquement subi un deuxième chauffage à  $1200^{\circ}\text{C}$  afin de faire cristalliser la phase de symétrie rhomboédrique (Figure 4.9).

Tableau 4.1: Conditions de synthèse des oxydes  $R_6W_{1-x}Mo_xO_{12-2}$  ( $R = Y, Yb$ ).

Ref.	Composition	Traitement	Symétrie	Couleur
CB2	$Yb_6W_{0,75}Mo_{0,25}O_{12-2}$	calcination à 600°C	cubique	jaune très pâle
CB1	$Yb_6W_{0,80}Mo_{0,20}O_{12-2}$			
CB3	$Yb_6W_{0,85}Mo_{0,15}O_{12-2}$			
YWO1	$Y_6W_{0,85}Mo_{0,15}O_{12-2}$			
CB2a	$Yb_6W_{0,75}Mo_{0,25}O_{12-2}$	chauffage à 1200°C	rhomboédrique	
CB1a	$Yb_6W_{0,80}Mo_{0,20}O_{12-2}$			
CB3a	$Yb_6W_{0,85}Mo_{0,15}O_{12-2}$			
YWO1a	$Y_6W_{0,85}Mo_{0,15}O_{12-2}$			

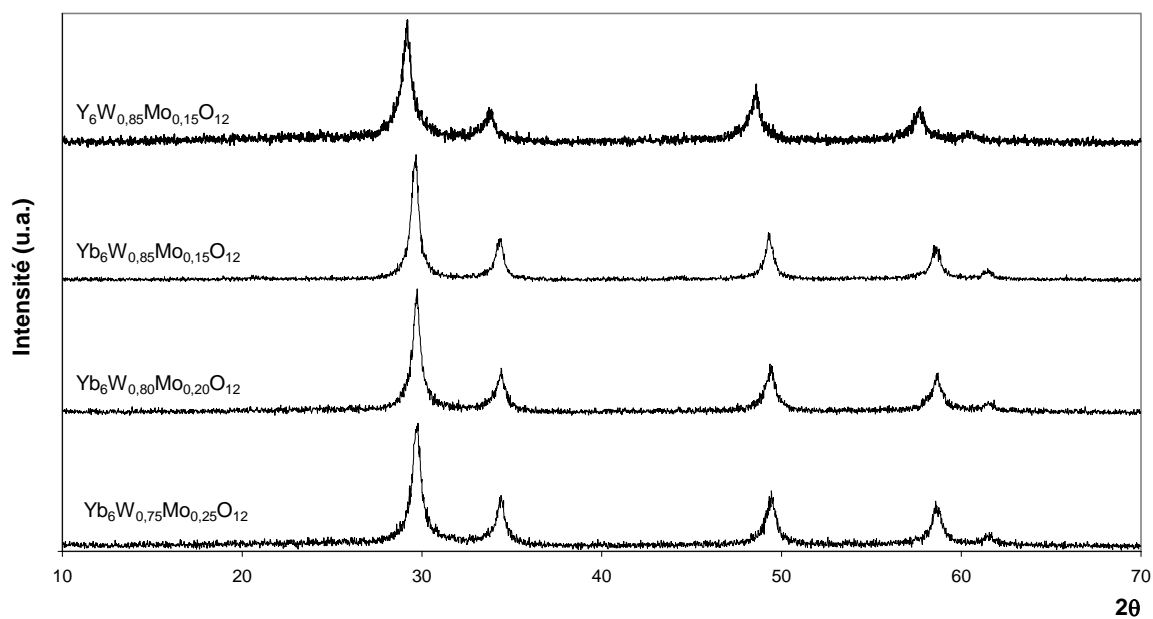


Figure 4.8: Diagrammes de diffraction X des compositions  $R_6W_{1-x}Mo_xO_{12-2}$  ( $R = Y, Yb$ ) calcinées à 600°C (variété cubique).

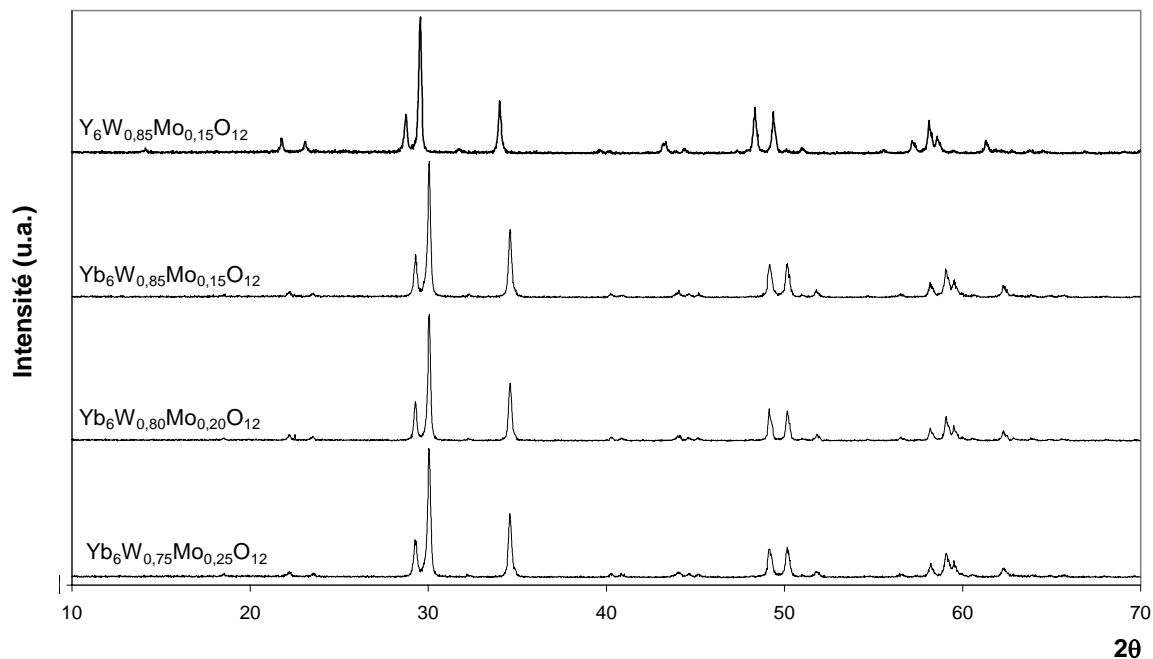


Figure 4.9: Diagrammes de diffraction X des compositions  $R_6W_{1-x}Mo_xO_{12}$  (R = Y, Yb) chauffées à  $1200^\circ\text{C}$  (variété rhomboédrique).

#### 4.3.1.3 – Réflexion diffuse

Les spectres de réflexion diffuse des phases de symétrie cubique ( $600^\circ\text{C}$ ) et rhomboédrique ( $1200^\circ\text{C}$ ) sont illustrés respectivement par les Figures 4.10 et 4.11. Les valeurs caractéristiques sont réunies dans le Tableau 4.2.

Les bords d'absorption des phases de symétrie cubique ( $600^\circ\text{C}$ ) sont beaucoup plus étalés que ceux des phases rhomboédriques ( $1200^\circ\text{C}$ ). La température de calcination (état de cristallisation) et/ou la symétrie cristalline peuvent être à l'origine de ce redressement. Dans ces systèmes, la bande de conduction possède un caractère principalement métallique (niveaux  $5d(W)$  et  $4d(Mo)$ ), or l'environnement du métal de transition dans la phase cubique est moins bien défini (cube lacunaire) et plus large que l'octaèdre régulier présent dans la phase rhomboédrique. La structure de bande étant sensible aux distances entre atomes, elle devrait donc être mieux définie pour les phases de symétrie rhomboédrique et pourrait expliquer des caractéristiques d'absorption supérieures à celles des phases cubiques.

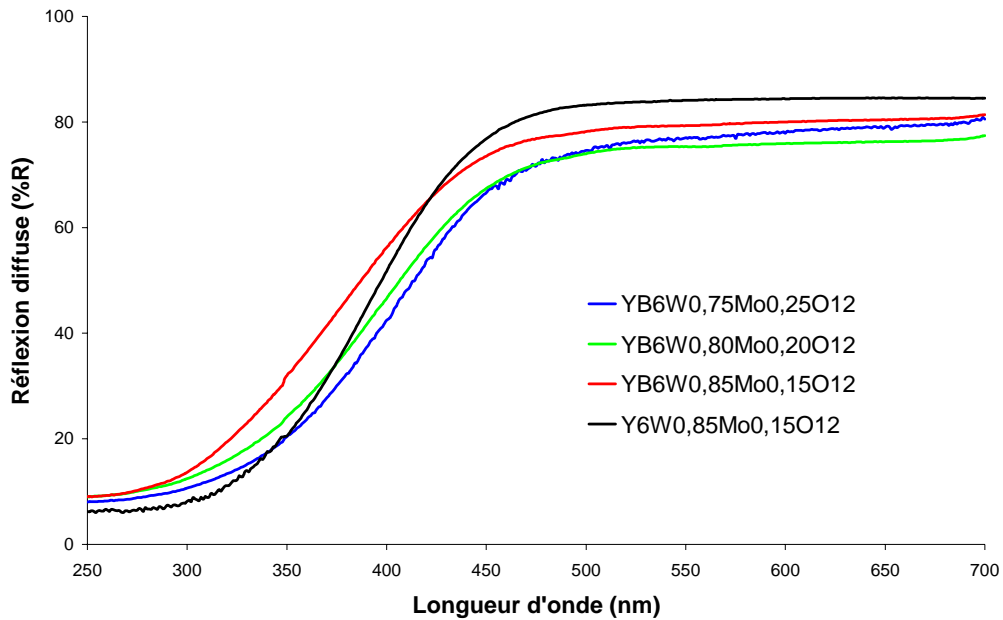


Figure 4.10: Spectres de réflexion diffuse des compositions  $R_6W_{1-x}Mo_xO_{12}\square_2$  ( $R = Y, Yb$ ) calcinées à 600°C.

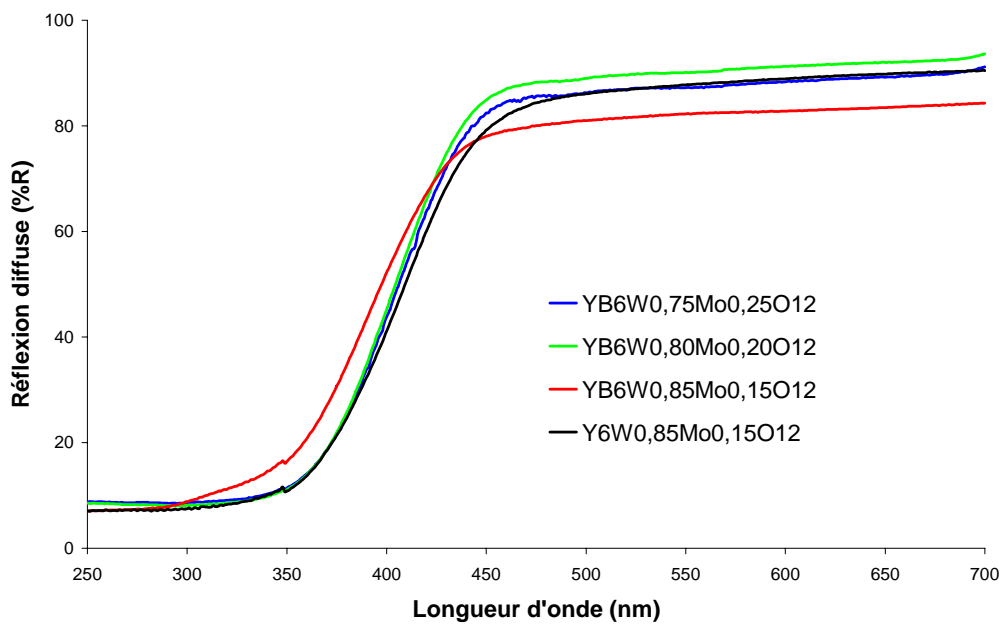


Figure 4.11: Spectres de réflexion diffuse des compositions  $R_6W_{1-x}Mo_xO_{12}\square_2$  ( $R = Y, Yb$ ) calcinées à 1200°C.

Tableau 4.2: Valeurs caractéristiques des spectres de réflexion diffuse.

<b>Symétrie</b>	<b>Composition</b>	<b><math>\lambda \pm \Delta\lambda</math> (nm)</b>	<b>Eg (eV)</b>
cubique	$\text{Yb}_6\text{W}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_{12}\square_2$	$405 \pm 61$	3,12
	$\text{Yb}_6\text{W}_{0,80}\text{Mo}_{0,20}\text{O}_{12}\square_2$	$399 \pm 63$	3,16
	$\text{Yb}_6\text{W}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{O}_{12}\square_2$	$379 \pm 68$	3,45
	$\text{Y}_6\text{W}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{O}_{12}\square_2$	$392 \pm 66$	3,20
rhomboédrique	$\text{Yb}_6\text{W}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_{12}\square_2$	$405 \pm 34$	3,13
	$\text{Yb}_6\text{W}_{0,80}\text{Mo}_{0,20}\text{O}_{12}\square_2$	$404 \pm 36$	3,14
	$\text{Yb}_6\text{W}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{O}_{12}\square_2$	$392 \pm 42$	3,18
	$\text{Y}_6\text{W}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{O}_{12}\square_2$	$409 \pm 43$	3,14

Dans la suite de cette étude, nous avons retenu de préférence les phases rhomboédriques. Elles présentent à la fois des bords d'absorption très proches de 400 nm et de très bonnes sélectivités ( $\Delta\lambda \approx 40$  nm).

#### 4.3.1.4 – Indice de réfraction

Il a été évoqué dans le premier chapitre que des indices de réfraction trop élevés sont préjudiciables, pour les absorbeurs UV inorganiques. Leur finalité étant d'être mis en suspension dans des formulations d'indice voisin de 1,5, une différence trop importante entre l'indice du milieu et celui de l'absorbeur peut engendrer des phénomènes de diffusion importants. Dans le cas de finitions transparentes pour le bois (vernis, lasures), ce dernier point constitue un handicap non négligeable pour la conservation de l'aspect esthétique des ouvrages protégés.

#### Relation de Gladstone-Dale – Estimation de l'indice

Une estimation de l'indice de réfraction, avec une erreur de l'ordre de 5 à 10 %, est possible en utilisant la formule de Gladstone-Dale, beaucoup utilisée en minéralogie [7]:

$$n = 1 + \rho \sum m_i a_i$$

avec:  $\rho$  densité du composé  $\text{A}^{a+}_x\text{B}^{b+}_y\text{O}_z$ ,

$m_i$  fraction massique

$a_i$  coefficient de réfraction des oxydes binaires constitutifs  $\text{A}^{a+}\text{O}_{\frac{a}{2}}$  et  $\text{B}^{b+}\text{O}_{\frac{b}{2}}$ .

Ainsi, l'indice de réfraction d'un oxyde complexe peut être vu comme la somme des contributions des oxydes binaires le constituant. Les coefficients  $a_i$  ont été déterminés empiriquement, par Mandarino *et al.* notamment, pour une bonne partie des oxydes binaires à partir de leur indice de réfraction [8]. Jaffe a montré que l'utilisation des différents coefficients pour le calcul des indices de minéraux de composition plus ou moins complexe donne de très bons résultats. A titre d'exemple, le Tableau 4.3 donne les indices expérimentaux et calculés de quelques minéraux [9].

Tableau 4.3: Indices de réfraction expérimentaux et calculés de divers minéraux.

Oxyde	Formule	$n_{\text{expérimental}}$	$n_{\text{Gladstone-Dale}}$	$\Delta n$
Scheelite	CaWO <sub>4</sub>	1,925	1,921	- 0,004
Gahnite	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,818	1,816	- 0,002
Rossite	CaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,773	1,782	+ 0,009
Wollastonite	CaSiO <sub>3</sub>	1,625	1,629	+ 0,004
Fayalite	FeSiO <sub>3</sub>	1,866	1,837	- 0,029

### Cas des systèmes R<sub>6</sub>W<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (R = Y, Yb)

Les valeurs des coefficients  $a_i$  des différents oxydes binaires correspondant aux compositions synthétisées précédemment sont regroupées dans le Tableau 4.4 [7]. Le calcul donne respectivement  $n = 2,06$  et  $2,00$  pour les phases à l'ytterbium ( $x = 0,25; 0,20; 0,15$ ) et la phase à l'yttrium ( $x = 0,15$ ).

Tableau 4.4: Coefficients de réfraction des différents oxydes binaires considérés.

Oxyde binaire	$a_i$
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,170
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,101
WO <sub>3</sub>	0,171
MoO <sub>3</sub>	0,237

Par comparaison avec les produits déjà présents sur le marché des absorbeurs UV inorganiques, notamment l'oxyde de titane ( $n = 2,7$  (rutile) et  $2,5$  (anatase)), les valeurs d'indices obtenues pour les solutions solides étudiées sont très encourageantes. On peut donc s'attendre à des phénomènes de diffusion moindres par rapport à l'oxyde de titane lors de l'incorporation des poudres dans la finition transparente.

4.3.2 – Système Ce<sup>IV</sup>-Y<sup>III</sup>-W<sup>VI</sup>-O

4.3.2.1 – Synthèse et caractérisation structurale

Dans un premier temps, l'objectif est de mettre en évidence un domaine de solution solide entre la cérine CeO<sub>2</sub> et la phase métastable de symétrie cubique Y<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>□<sub>2</sub> (Y<sub>0,86</sub>W<sub>0,14</sub>O<sub>1,71</sub>□<sub>0,29</sub>) évoquée ci-dessus. Afin de comparer les résultats obtenus dans ce système avec ceux du système "Y<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>□<sub>2</sub> - Ce<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>□<sub>2</sub>", les ratios Ce/(Ce+Y) retenus restent identiques.

Les compositions ont été synthétisées par voie citrate à partir de chlorure de cérium CeCl<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O, d'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'acide tungstique H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Les conditions expérimentales, ainsi que les paramètres de maille cubique calculés pour les échantillons chauffés à 1000°C pendant 15h, sont réunis dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5: Conditions de synthèse des compositions du système CeO<sub>2</sub> - Y<sub>0,86</sub>W<sub>0,14</sub>O<sub>1,71</sub>□<sub>0,29</sub>

Ref.	Ce <sub>1-x</sub> Y <sub>6x/7</sub> W <sub>x/7</sub> O <sub>2-2x/7</sub> □ <sub>2x/7</sub>	Ce/(Ce+Y)	Traitement	Couleur	a (Å)
FC0050	CeO <sub>2</sub>	1	600°C/2h	jaune clair	-
FC0050x			1000°C/15h	blanc cassé	5,407
FC0040d	Ce <sub>0,81</sub> Y <sub>0,16</sub> W <sub>0,03</sub> O <sub>1,95</sub> □ <sub>0,05</sub>	5/6	600°C/2h	jaune clair	-
FC0040i			1000°C/15h	blanc	5,396
FC0051	Ce <sub>0,63</sub> Y <sub>0,32</sub> W <sub>0,05</sub> O <sub>1,89</sub> □ <sub>0,11</sub>	4/6	600°C/2h	jaune pâle	-
FC0051x			1000°C/15h	blanc	5,368
FC0048	Ce <sub>0,30</sub> Y <sub>0,60</sub> W <sub>0,10</sub> O <sub>1,84</sub> □ <sub>0,16</sub>	2/6	600°C/2h	jaune pâle	-
FC0048g			1000°C/15h	blanc	5,328
FCL125	Y <sub>0,86</sub> W <sub>0,14</sub> O <sub>1,71</sub> □ <sub>0,29</sub>	0	600°C/2h	blanc	-
FCL125x			1000°C/15h	blanc	5,292

A titre d'exemple, l'évolution du profil de diffraction X est donnée sur la Figure 4.12 pour la composition Ce<sub>0,81</sub>Y<sub>0,16</sub>W<sub>0,03</sub>O<sub>1,95</sub>□<sub>0,05</sub>. Le produit issu de la pyrolyse de la solution de citrates est amorphe aux rayons X et présente une couleur noire due aux résidus organiques. A 400°C, une fois ces résidus éliminés, la poudre devient jaune et les raies de diffraction présentes, plutôt larges, peuvent s'indexer dans une maille fluorine de symétrie cubique. Avec la température (400 → 1000°C), la définition des raies s'améliore et la couleur des poudres évolue progressivement de jaune pâle à blanc.



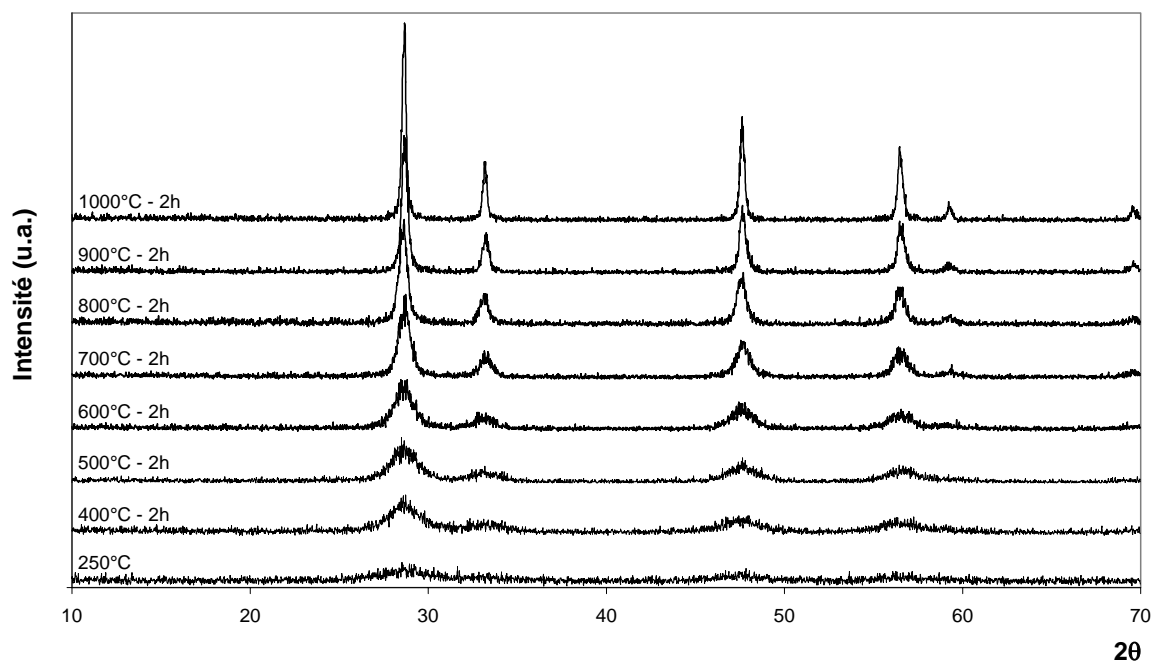


Figure 4.12: Evolution du profil de diffraction X en fonction de la température de calcination pour la phase de rapport  $Ce/(Ce+Y) = 5/6$ .

La Figure 4.13 représente les diagrammes de diffraction X des échantillons chauffés à 1000°C pendant 15h. Toutes les compositions présentent une maille cubique de type fluorine avec un déplacement des raies vers les grands angles avec la diminution du taux de cérium dans la structure. L'évolution du paramètre de maille avec la composition suit une loi de Végard et confirme ainsi l'existence d'une solution solide sur l'ensemble du domaine compris entre les deux termes limites  $CeO_2$  et  $Y_{0,86}W_{0,14}O_{1,71}\square_{0,29}$  (Figure 4.14).

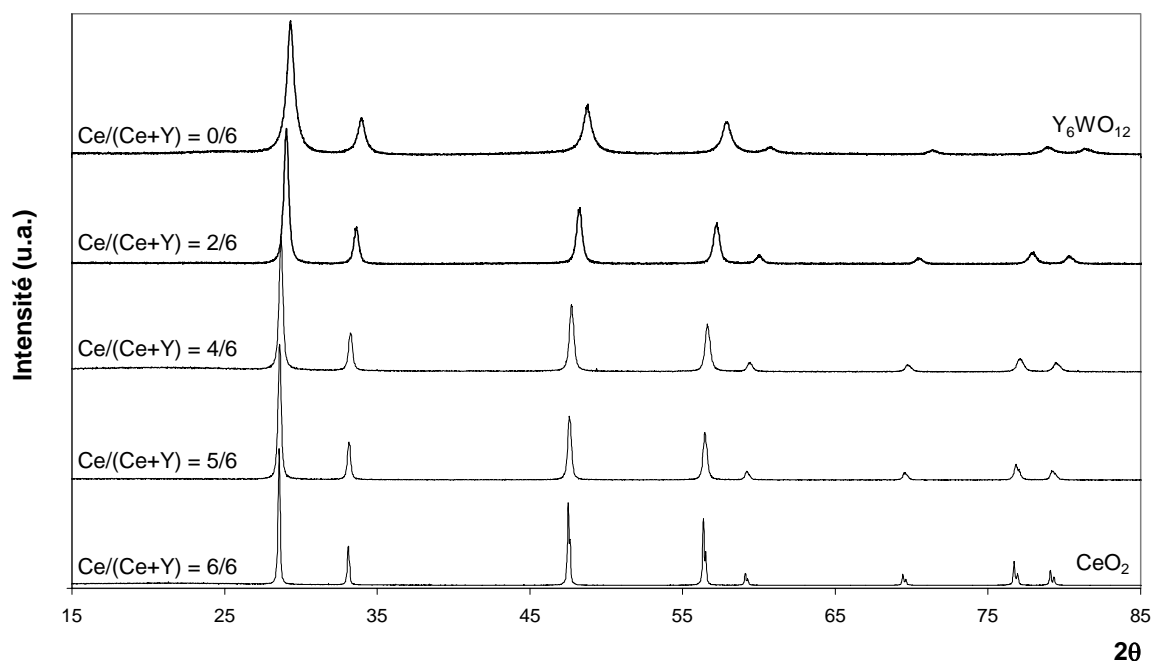


Figure 4.13: Diagrammes de diffraction X des compositions  $Ce_{1-x}Y_{6x/7}W_{x/7}O_{14-2x/7}\square_{2x/7}$  chauffées 15h à 1000°C.

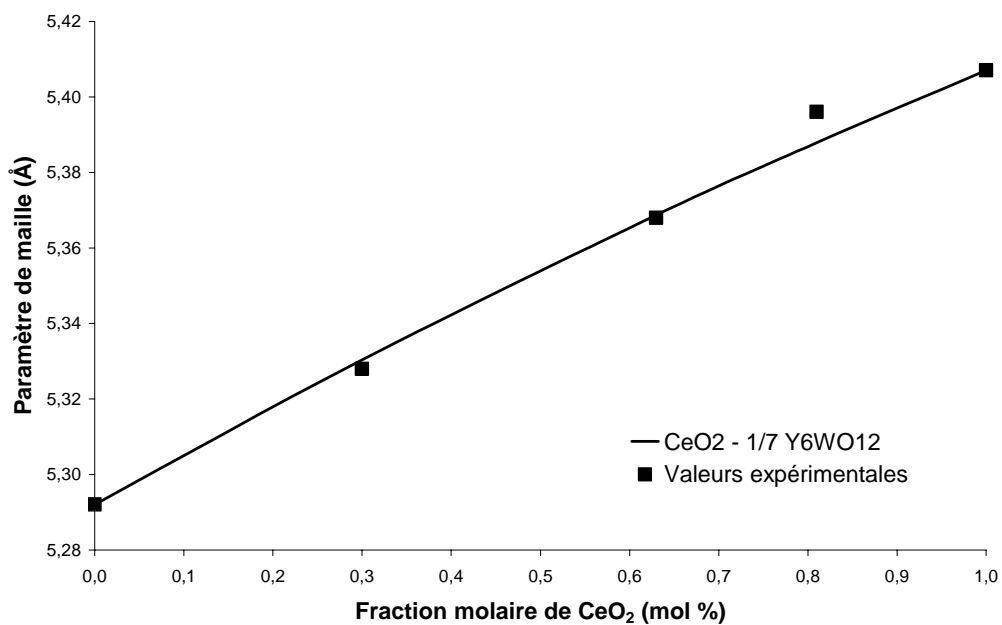


Figure 4.14 : Evolution du paramètre de maille cubique dans la solution solide  $CeO_2 - Y_{0,86}W_{0,14}O_{1,71}\square_{0,29}$ .

4.3.2.2 – Réflexion diffuse

Les spectres de réflexion diffuse des échantillons chauffés à 1000°C sont illustrés sur la Figure 4.15. Le Tableau 4.6 donne les valeurs caractéristiques correspondantes. On observe un décalage important entre le bord d'absorption du tungstate d'yttrium ( $\lambda = 339$  nm) et ceux des compositions substituées. Celles-ci absorbent toutes dans la même gamme de longueurs d'onde ( $380 < \lambda < 400$  nm) et présentent des sélectivités suffisantes pour être retenues comme absorbeur UV inorganique.

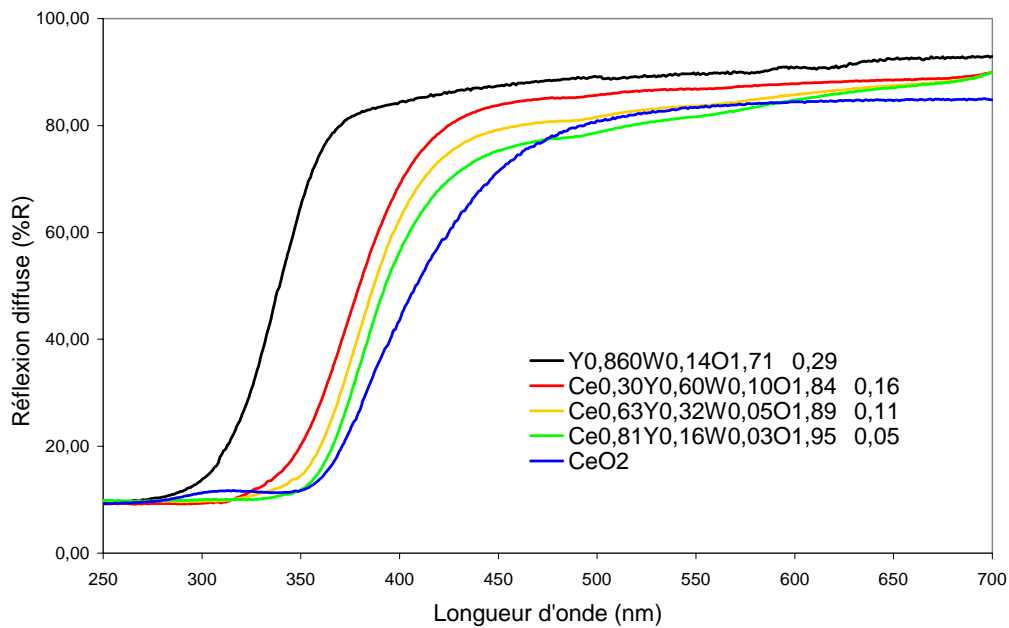


Figure 4.15: Spectres de réflexion diffuse des compositions  $Ce_{1-x}Y_{6x/7}W_{x/7}O_{2-2x/7}$  calcinées à 1000°C.

Tableau 4.6: Valeurs caractéristiques des spectres de réflexion diffuse.

Composition	Ce/(Ce+Y)	$\lambda \pm \Delta\lambda$ (nm)	Eg (eV)
$Y_{0,86}W_{0,14}O_{1,71}O_{0,29}$	0	$339 \pm 30$	3,74
$Ce_{0,30}Y_{0,60}W_{0,10}O_{1,84}O_{0,16}$	2/6	$374 \pm 35$	3,31
$Ce_{0,63}Y_{0,32}W_{0,05}O_{1,89}O_{0,11}$	4/6	$379 \pm 31$	3,24
$Ce_{0,81}Y_{0,16}W_{0,03}O_{1,95}O_{0,05}$	5/6	$382 \pm 30$	3,21
$CeO_2$	0	$388 \pm 30$	3,19

4.3.2.3 – Indice de réfraction

Comme précédemment, une estimation des indices de réfraction pour les compositions du système  $Ce_{1-x}Y_{6x/7}W_{x/7}O_{2-2x/7}$  a été réalisée en utilisant le relation de Gladstone-Dale. D'après les calculs (Tableau 4.7), toutes les compositions intermédiaires présenteraient des indices inférieurs à celui de l'oxyde de cérium ( $n = 2,2$ ). Ces valeurs restent donc acceptables dans le cadre de cette étude.

Tableau 4.7: Calculs des indices de réfraction des compositions du système  $CeO_2 - Y_{0,86}W_{0,14}O_{1,71}$  (1/7  $Y_6WO_{12}$ ).

Composition	Ce/(Ce+Y)	densité**	n
$CeO_2$	1	7,215	2,20*
$Ce_{0,81}Y_{0,16}W_{0,03}O_{1,95}$	5/6	6,965	2,17
$Ce_{0,63}Y_{0,32}W_{0,05}O_{1,89}$	4/6	6,727	2,14
$Ce_{0,30}Y_{0,60}W_{0,10}O_{1,84}$	2/6	6,291	2,07
$Y_{0,86}W_{0,14}O_{1,71}$	0	5,895	2,00

\* la valeur du coefficient de réfraction de  $CeO_2$  ( $a_i = 0,166$ ) est déterminée pour une valeur de  $n = 2,2$ .

\*\* la densité des compositions intermédiaires est déterminée par variation linéaire à partir des valeurs correspondant aux deux oxydes limites.

4.3.3 – Système  $Y^{III}-Ce^{IV}-O$

Le système  $CeO_2 - YO_{1,5}$  ( $Y_2O_3$ ) est largement décrit dans la littérature [10-12]. L'intérêt est notamment porté sur les propriétés de conduction ionique de ces oxydes en vue d'une utilisation dans les piles à combustibles (Solid Oxide Fuel Cells ou SOFCs). Ces matériaux constituent d'excellents concurrents pour les zircons stabilisées par l'yttrium (YSZ) en raison d'une conductivité ionique supérieure et de températures d'utilisation plus basses.

A l'instar du système  $CeO_2 - Y_{0,86}W_{0,14}O_{1,71}$  étudié précédemment, le système  $CeO_2 - YO_{1,5}$  peut également être considéré comme une modification de l'oxyde de cérium  $CeO_2$ . L'oxyde d'yttrium absorbant largement dans l'UV, la substitution Y/Ce doit permettre de décaler sensiblement le bord d'absorption de la cérium, situé légèrement dans le visible (Chapitre 1), vers de plus courtes longueurs d'onde.

4.3.3.1 – Cristallochimie

Contrairement au système  $Ce_{1-x}Y_{6x/7}W_{x/7}O_{2-2x/7}\square_{2x/7}$ , pour lequel nous venons de montrer l'existence d'un domaine de solution solide complet de type fluorine, Gabbitas *et al.* mentionnent la présence de deux domaines de composition dans le système  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$  [10].

Comme illustré sur la Figure 4.16, pour des valeurs  $x < 0,50$ , les compositions sont de type structural fluorine, alors que pour  $x > 0,27$ , celles-ci présentent une structure apparentée à celle de  $Y_2O_3$ . Ce composé possède une structure de type bixbyite (Figure 4.1b) dite de type-C, apparentée à la fluorine, pour laquelle le paramètre de la maille cubique est doublé ( $a_{\text{Type-C}} = 2 \cdot a_{\text{Fluorine}}$ ). La zone intermédiaire correspond à un domaine de non miscibilité où coexistent les deux types structuraux. Cependant, la limite du domaine fluorine reste incertaine puisqu'une autre étude attribue ce domaine seulement aux valeurs de  $x < 0,35$  [12].

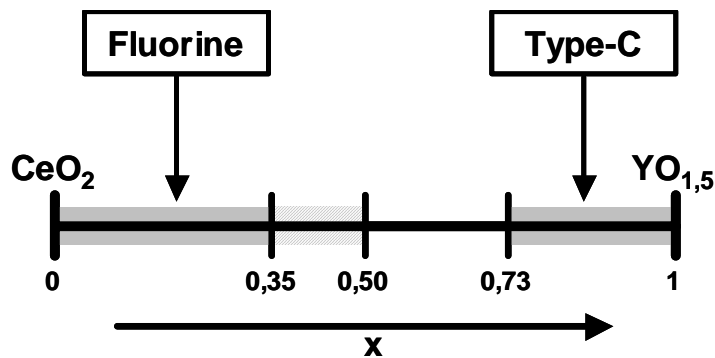


Figure 4.16: Domaines de solutions solides dans le système  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$ .

La différence essentielle entre les deux structures – fluorine déficitaire et type-C – réside dans un ordre oxygène/lacunes (Figure 4.1b).

4.3.3.2 – Synthèse et réflexion diffuse

**Echantillons préparés par voie citrate**

Cinq compositions ( $x = 0, 0,3, 0,375, 0,425$  et  $0,5$ ) ont été préparées par voie citrate à partir des nitrates de cérium  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  et d'yttrium  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  afin de vérifier l'étendue du domaine de solution solide de type fluorine décrit ci-dessus. Le Tableau 4.8 rappelle les conditions de synthèse et les valeurs caractéristiques des spectres de réflexion diffuse des différents échantillons.

Tableau 4.8: Valeurs caractéristiques des spectres de réflexion diffuse pour les échantillons préparés par voie citrate.

Réf.	Composition	Température de calcination (°C)	$\lambda \pm \Delta\lambda$ (nm)	Eg (eV)	Couleur
FM4500		500	412 ± 46	3,11	jaune pâle
FM4900	0,5	900	389 ± 35	3,21	blanc
FM41000		1000	388 ± 33	3,24	blanc
FM5500		500	415 ± 47	3,07	jaune pâle
FM5900	0,425	900	390 ± 36	3,16	blanc
FM51000		1000	390 ± 32	3,20	blanc
FM6500		500	419 ± 47	3,09	jaune pâle
FM6900	0,375	900	391 ± 36	3,19	blanc
FM61000		1000	393 ± 32	3,22	blanc
FM9500		500	415 ± 44	3,07	jaune pâle
FM9900	0,3	900	393 ± 33	3,19	blanc
FM91000		1000	393 ± 29	3,21	blanc
FM12500		500	440 ± 49	2,92	jaune
FM12900	0	900	388 ± 50	3,19	jaune pâle
FM121000		1000	388 ± 43	3,20	jaune pâle

Les diagrammes de diffraction X des échantillons calcinés à 1000°C, réunis dans la Figure 4.17, indiquent que seules les compositions correspondant à  $x \leq 0,3$  sont exemptes de phase de type-C. Ces résultats confirment que le domaine de type fluorine doit être limité aux valeurs de  $x < 0,35$  et non 0,5, comme mentionné par Gabbitas *et al.*.

L'évolution du profil du bord d'absorption en fonction de la température de calcination est similaire pour l'ensemble des compositions étudiées. La Figure 4.18 illustre le cas de la composition  $Ce_{0,7}Y_{0,3}O_{1,85 \pm 0,15}$  ( $x = 0,3$ ). Le bord d'absorption de l'échantillon chauffé à 500°C est relativement étalé ( $\Delta\lambda = 44$  nm) et situé au-delà de 400 nm ( $\lambda = 415$  nm), expliquant la couleur jaune de la poudre. Après chauffage à 900°C, l'étalement spectral diminue ( $\Delta\lambda = 33$  nm) et on observe un déplacement du bord d'absorption vers les plus courtes longueurs d'onde ( $\lambda = 393$  nm). La poudre apparaît alors blanche. Une calcination à plus haute température (1000°C) n'entraîne plus de changement dans la position du bord qui se redresse légèrement ( $\Delta\lambda = 29$  nm).

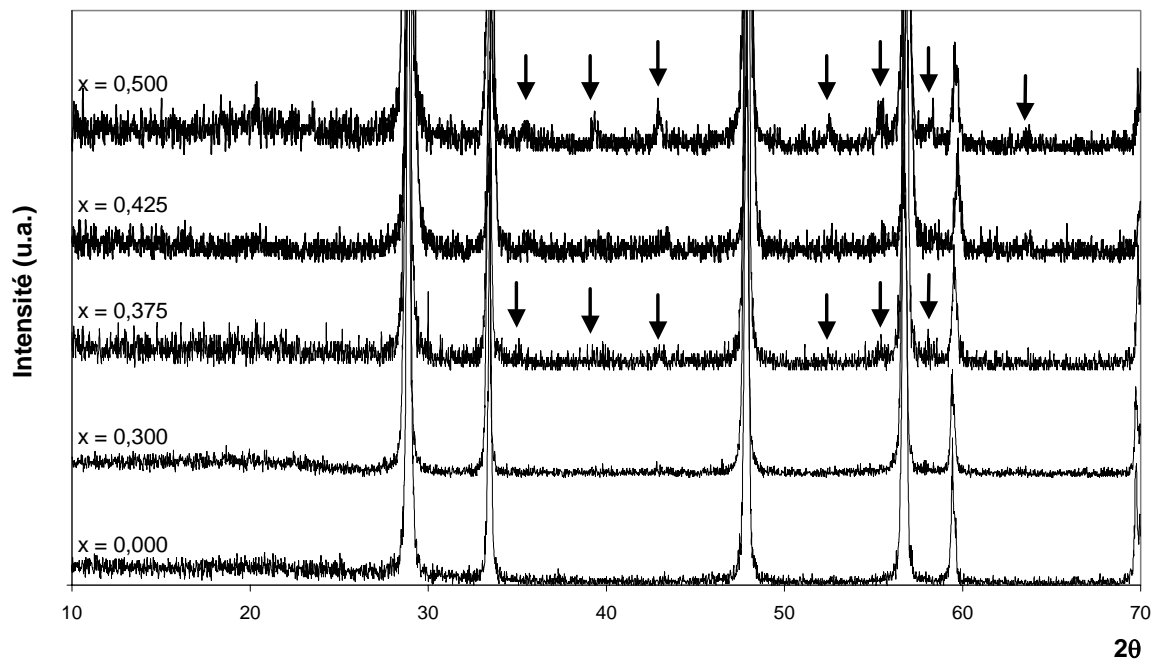


Figure 4.17: Diagrammes de diffraction des échantillons calcinés à 1000°C. Les flèches indiquent les raies caractéristiques d'une phase de type-C.

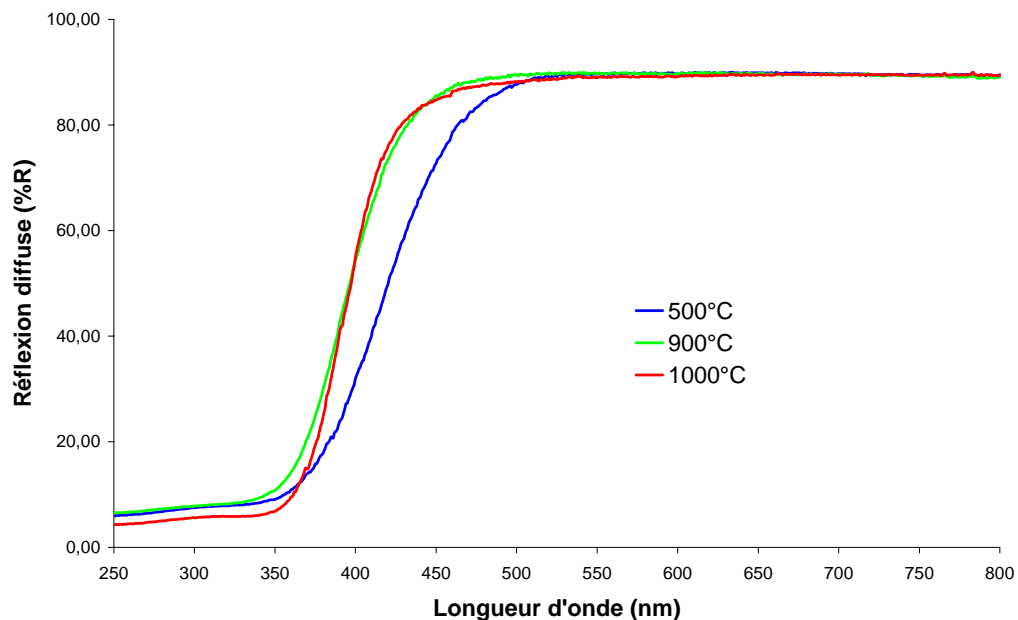


Figure 4.18: Influence de la température de calcination sur le profil du spectre de réflexion diffuse pour la composition  $x = 0,3$ .

Les spectres de réflexion diffuse des échantillons chauffés à 1000°C sont donnés sur la Figure 4.19. Les quatre compositions substituées présentent un comportement identique avec des bords d'absorption situés vers 390 nm pour des sélectivités de l'ordre de 30 nm (cf. Tableau 4.8). Contrairement à l'oxyde de cérium non substitué de couleur jaune pâle, ces produits ne présentent pas d'absorption dans le visible. Toutes ces compositions sont donc potentiellement très intéressantes en tant qu'absorbeurs UV inorganiques.

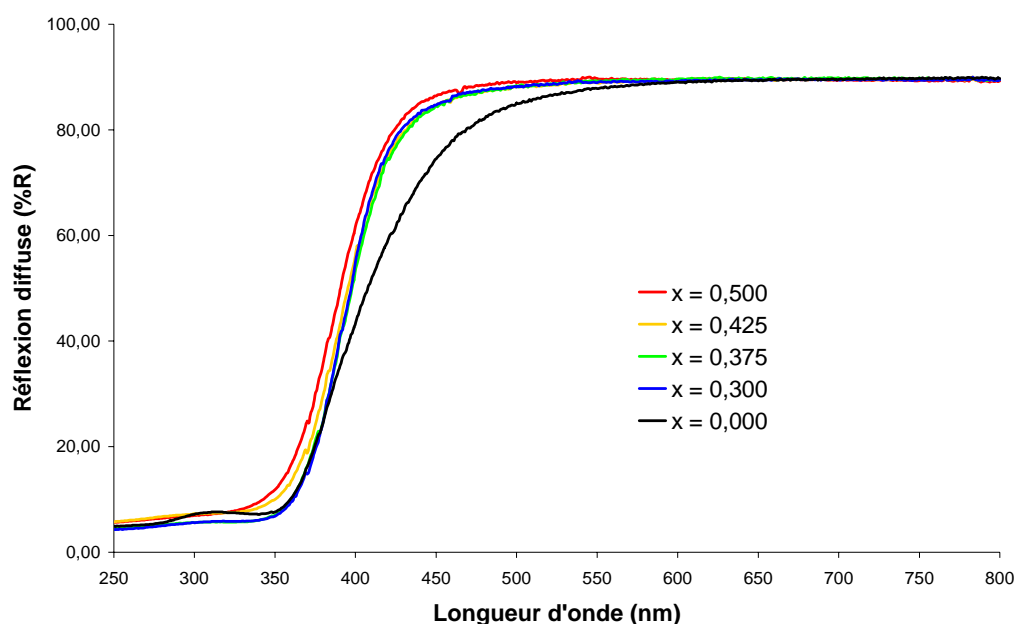


Figure 4.19: Spectres de réflexion diffuse des échantillons calcinés à 1000°C.

### Influence de la méthode de synthèse

Afin de déterminer l'influence de la méthode de synthèse sur la morphologie des poudres (paragraphe 4.4) et sur les propriétés optiques, nous avons envisagé la préparation de la composition  $\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{O}_{1,85}\square_{0,15}$  ( $x = 0,3$ ) selon différents modes opératoires, décrits dans le chapitre 2:

- méthode citrate "classique" à partir des nitrates commerciaux  $\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}$ ),
- méthode citrate à partir de solutions de nitrates de cérium et d'yttrium fournies par *Rhodia Electronics and Catalysis* (Citrate – Rhodia),
- méthode glycine à partir des mêmes solutions de nitrates (Glycine – Rhodia).
- méthode de coprécipitation homogène à partir des nitrates commerciaux (HMT).



Les conditions de synthèse et les valeurs caractéristiques des spectres de réflexion diffuse sont réunies dans le Tableau 4.9.

Tableau 4.9: Valeurs caractéristiques des spectres de réflexion diffuse pour la composition  $x = 0,3$  préparée selon différents modes opératoires.

Réf.	Mode opératoire	Température de calcination (°C)	$\lambda \pm \Delta\lambda$ (nm)	Eg (eV)	Couleur
FM9500	Citrates classique	500	$415 \pm 44$	3,07	jaune pâle
FM9900		900	$393 \pm 33$	3,19	blanc
FM15500	Citrates - Rhodia	500	$427 \pm 49$	3,05	jaune pâle
FM15900		900	$400 \pm 37$	3,16	blanc
FM17500	Glycine - Rhodia	500	$394 \pm 39$	3,26	jaune pâle
FM17900		900	$384 \pm 32$	3,30	blanc
FM193600	HMT	600	$415 \pm 57$	3,16	jaune pâle
FM193900		900	$384 \pm 48$	3,38	blanc

Les diagrammes de diffraction X des poudres issues des méthodes de combustion (citrates classique, citrates-Rhodia et glycine-Rhodia) présentent des profils très proches. A 500°C, les poudres sont faiblement cristallisées mais présentent déjà un profil de type fluorine. Un chauffage à 900°C entraîne une cristallisation importante des produits. Les diagrammes obtenus dans le cas de la voie citrates classique sont donnés dans la Figure 4.20.

Les spectres de réflexion diffuse des échantillons chauffés à 900°C révèlent de légères variations dans la position du bord d'absorption, toutefois celui-ci reste compris entre 380 et 400 nm, sans incidence sur la valeur des étalements spectraux (Figure 4.21).

La méthode de coprécipitation homogène (HMT) donne des résultats très différents. Les diagrammes de diffraction X sont ceux de poudres très peu cristallisées (Figure 4.20). Comparé au produit préparé par voie citrates à 900°C qui présente un état de cristallisation important, le profil de diffraction de la poudre issue de la coprécipitation et chauffée à la même température laisse supposer des tailles de cristallites beaucoup plus faibles.

L'analyse en réflexion diffuse de cet échantillon indique un étalement spectral plus élevé que pour les poudres issues des méthodes de combustion. Cette sélectivité moins bonne peut être attribuée à un état de cristallisation plus faible de la poudre.

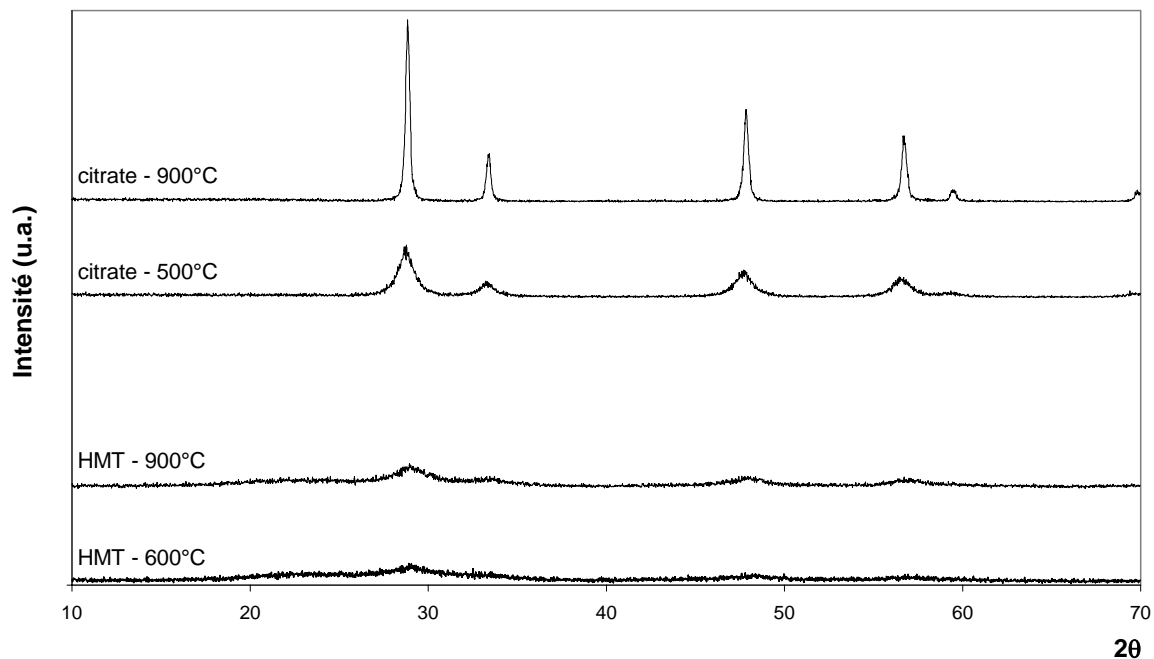


Figure 4.20: Comparaison des profils de diffraction X entre les échantillons préparés par voie citrate et par coprécipitation.

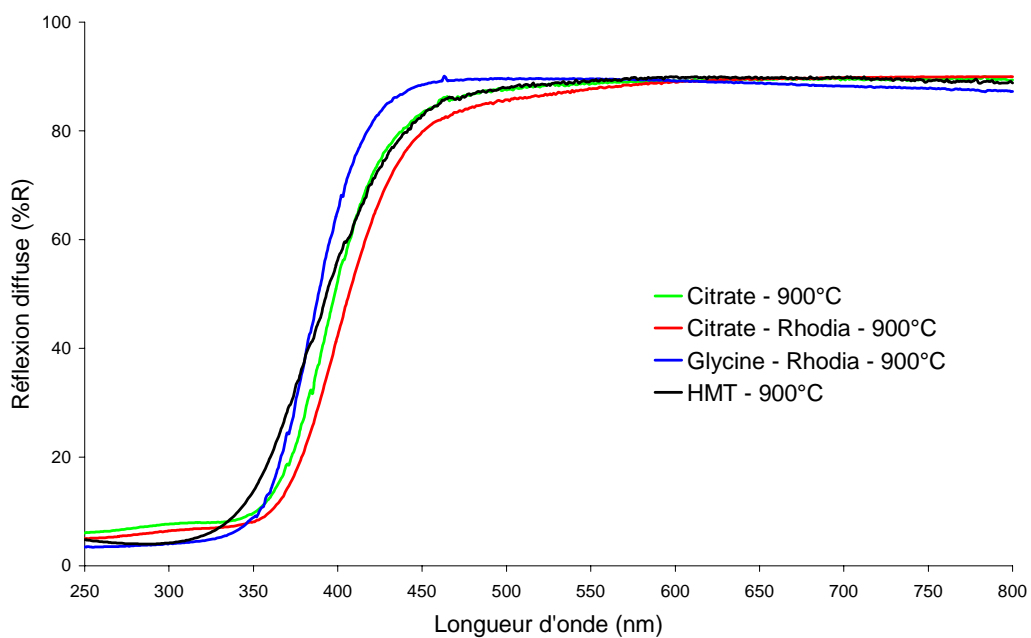


Figure 4.21: Spectres de réflexion diffuse des échantillons calcinés à 900°C.

4.3.3.3 – Indice de réfraction

La littérature indique des indices de réfraction proches de 1,85 et 2,20 pour les oxydes d'yttrium  $Y_2O_3$  et de cérium  $CeO_2$ , respectivement. Les indices de réfraction des compositions préparées sont estimés par la relation de Gladstone-Dale (Tableau 4.10). Les valeurs d'indice, comprises entre 2,0 et 2,1, permettent d'envisager des phénomènes de diffusion limités lors de l'incorporation des poudres dans une finition transparente.

Tableau 4.10: Calculs des indices de réfraction des compositions du système  $CeO_2 - YO_{1,5}O_{0,5} (Y_2O_3)$ .

Composition	x	densité**	n
$CeO_2$	0	7,215	2,20*
$Ce_{0,7}Y_{0,3}O_{1,85}O_{0,15}$	0,3	6,560	2,10
$Ce_{0,625}Y_{0,375}O_{1,8125}O_{0,1875}$	0,375	6,396	2,07
$Ce_{0,575}Y_{0,425}O_{1,7875}O_{0,2125}$	0,425	6,287	2,05
$Ce_{0,5}Y_{0,5}O_{1,75}O_{0,25}$	0,5	6,124	2,03
$YO_{1,5}O_{0,5}$	1	5,032	1,86

\* la valeur du coefficient de réfraction de  $CeO_2$  ( $a_i = 0,166$ ) est déterminée pour une valeur de  $n = 2,2$ .

\*\* la densité des compositions intermédiaires est déterminée en considérant une variation linéaire à partir des valeurs des deux oxydes limites.

4.4 – Evaluation du comportement photocatalytique

Lors de l'absorption du rayonnement UV par un composé, il y a création de porteurs de charge. Ceux-ci peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit migrer en surface pour former des radicaux oxydants. Nous avons vu dans le chapitre 1 que ces radicaux sont à l'origine de la dégradation des groupements organiques en contact avec l'absorbant, en particulier les constituants du bois (lignine ...) et de la couche protectrice (vernis ...). De telles réactions peuvent accentuer la dégradation naturelle du bois, notamment par la couleur, et le résultat obtenu est donc à l'opposé de la protection durable recherchée.

L'évaluation du comportement photocatalytique des composés étudiés s'est effectuée en plusieurs étapes:

- détermination du nombre et de la durée de vie des porteurs de charge (TRMC).
- évaluation du pouvoir photocatalytique sur un composé organique modèle. Les lignines et extractibles du bois susceptibles d'être dégradés sous irradiation

UV sont des composés phénoliques; le phénol a donc été choisi comme modèle.

- évaluation de l'efficacité des composés non photocatalytiques en terme de protection contre les effets du rayonnement UV sur des essences de bois et des composés entrant dans la composition des vernis et lasures.

Les mesures de photocatalyse présentées dans ce paragraphe ont été réalisées en collaboration avec le LIMHP (Villetaneuse). Pour cette étude, nous avons retenu cinq compositions parmi les différents systèmes étudiés :

- système  $\text{Yb}_6\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}\square_2$  (variété rhomboédrique):  $x = 0,15$
- système  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_{6x/7}\text{W}_{x/7}\text{O}_{2-2x/7}\square_{2x/7}$ :  $x = 0,19$  ( $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Y}) = 5/6$ )
- système  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}\square_{x/2}$ :  $x = 0,5$ ;  $x = 0,425$  et  $x = 0,3$

### 4.4.1 – Porteurs de charge

#### 4.4.1.1 – Principe de la mesure

Le nombre et la durée de vie des porteurs de charge, indispensables pour une activité photocatalytique, sont estimés par des mesures de TRMC (Time Resolved Microwave Conductivity) [13]. Cette méthode d'analyse, sans contact, permet de déterminer l'évolution temporelle de la conductivité de l'échantillon par mesure de la variation d'absorption des micro-ondes après illumination par un pulse laser UV (355 nm) (Figure 4.22). La variation de conductivité est directement liée à celle du nombre de porteurs de charge. La Figure 4.23 montre l'allure des courbes obtenues dans le cas de la création de porteurs de charges en grande quantité (a) et dans le cas où il n'y a pas création de porteurs (b).

Le signal TRMC peut être caractérisé par deux paramètres: le maximum d'intensité  $I_{\text{max}}$  et l'extinction  $I(t)$ .  $I_{\text{max}}$  reflète le nombre de porteurs de charge créés par l'impulsion UV. Il est à noter que cette information est pondérée par la mobilité des porteurs de charge et les processus d'extinction. Comme les phénomènes de recombinaison se produisent essentiellement dans les 40 ns après l'impulsion, le ratio  $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$  traduit la rapidité de ces phénomènes. Un rapport  $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$  élevé indique une faible vitesse de recombinaison.

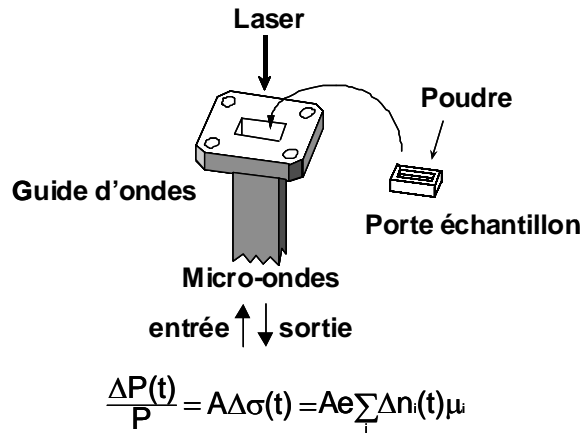


Figure 4.22 : Montage pour les mesures de TRMC.

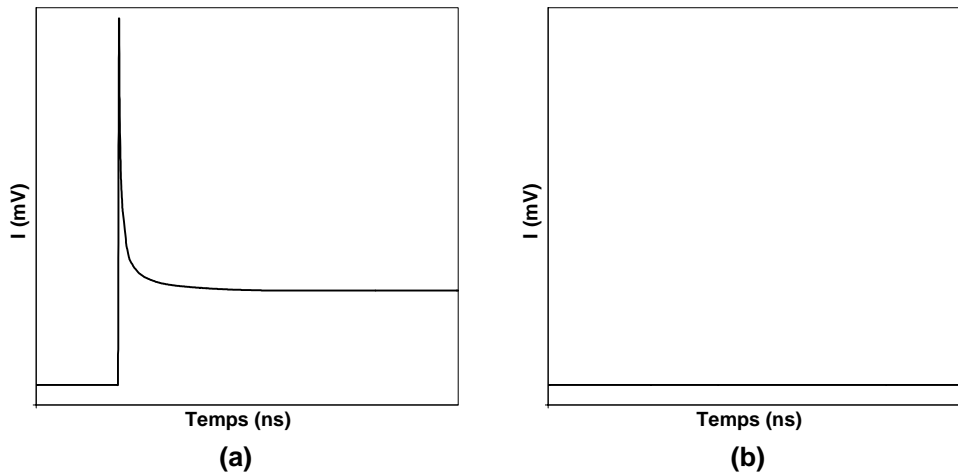


Figure 4.23 : Allure du signal de TRMC en présence (a) et en absence (b) de porteurs de charge.

#### 4.4.1.2 – Résultats

Les résultats de TRMC font ressortir deux comportements légèrement différents. Les mesures réalisées sur la composition  $\text{Yb}_6\text{W}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{O}_{12-x}$  indiquent la création de porteurs de charge, le taux reste cependant très faible (Figure 4.24a). Dans le cas des produits à base de cérium, aucun porteur de charge n'a été observé. A titre d'exemple, la Figure 4.24b donne le signal TRMC obtenu pour la composition  $\text{Ce}_{0,81}\text{Y}_{0,16}\text{W}_{0,03}\text{O}_{1,95-x}$ . L'absence de porteurs de charge laisse donc supposer que les composés ne sont pas photocatalytiques.

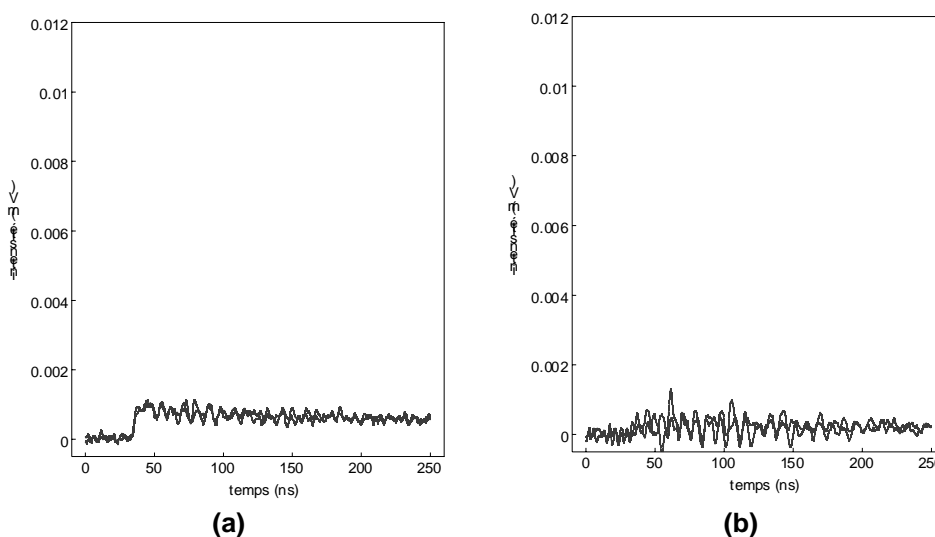


Figure 4.24 : Résultats de TRMC pour  $\text{Yb}_6\text{W}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{O}_{12}\square_2$  (a) et  $\text{Ce}_{0,81}\text{Y}_{0,16}\text{W}_{0,03}\text{O}_{1,95}\square_{0,05}$  (b).

### 4.4.2 – Photodégradation du phénol

Dans le but de vérifier les propriétés non photocatalytiques des oxydes synthétisés, la photodégradation du phénol dans l'eau a été choisie comme réaction test. Il convient de préciser que, contrairement aux constituants du bois (lignines, extractibles,...), le phénol ne se dégrade pas sous irradiation UV en l'absence de composé photocatalytique. La décomposition éventuelle observée lors des tests pourra alors être attribuée aux seuls effets de l'échantillon étudié.

#### 4.4.2.1 – Principe de la mesure

Le montage utilisé est décrit dans la Figure 4.25 [14]. L'absorbant est dispersé dans une solution aqueuse de phénol, soumise à une forte agitation et à un barbotage d'oxygène. La suspension est ensuite éclairée par une lampe UV. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers. Après filtration, ceux-ci sont analysés par spectroscopie UV entre 200 et 600 nm, permettant ainsi de suivre l'évolution de la concentration du phénol et l'apparition de produits de dégradation. La Figure 4.26 donne l'allure des spectres de transmission après plusieurs temps d'illumination en présence d'un composé photocatalytique ( $\text{TiO}_2$  – Degussa P25). Le phénol présente une bande d'absorption entre 240 et 290 nm avec deux maxima très proches vers 270 nm (courbe bleue). Sous irradiation UV en présence d'oxygène, le phénol se dégrade en hydroquinone dont l'absorption intervient entre 250 et 310 nm avec  $\lambda_{\text{max}} = 285$  nm, et en benzoquinone qui absorbe fortement en-dessous de 260 nm. La réduction de la concentration en phénol au cours du temps se traduit ainsi par une diminution continue de la bande d'absorption

correspondante. Lorsque la totalité du phénol est décomposée, seules les bandes d'absorption des produits de dégradation sont visibles (courbe rouge).

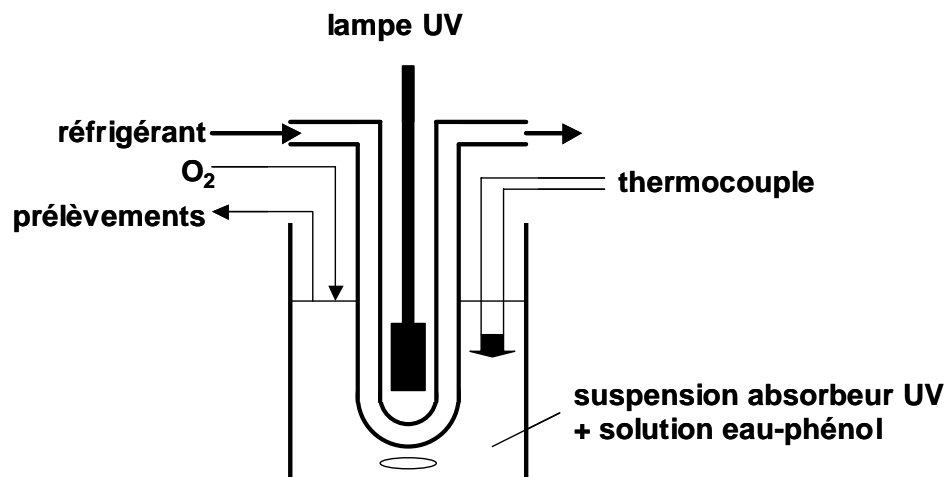


Figure 4.25 : Dispositif expérimental du test de photodégradation du phénol dans l'eau.

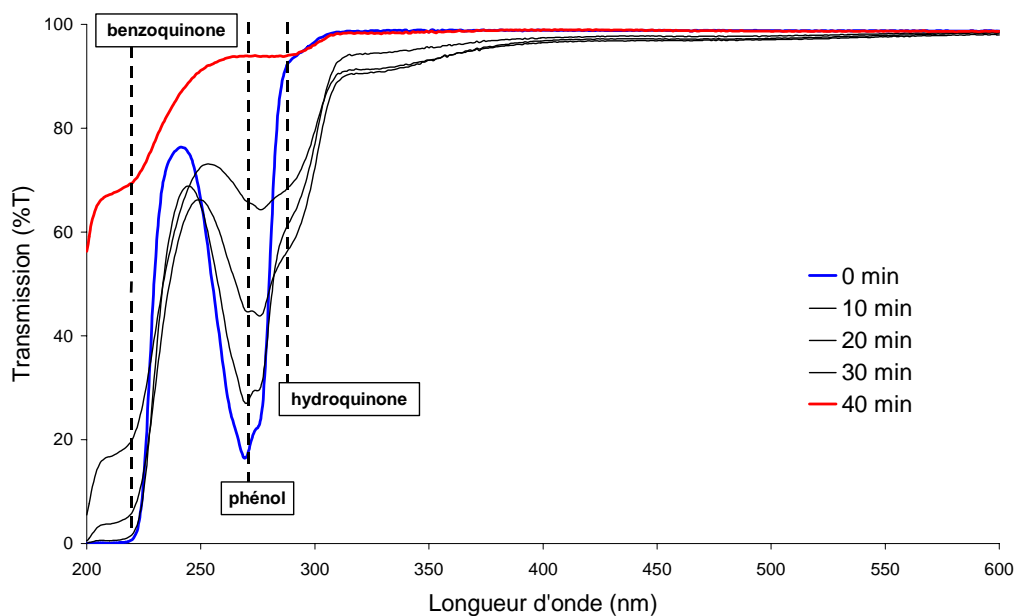


Figure 4.26 : Spectres de transmission d'une solution de phénol après plusieurs temps d'illumination en présence d'un composé photocatalytique (TiO<sub>2</sub> - Degussa P25).

4.4.2.2 – Résultats

Les spectres de transmission pour les cinq compositions sélectionnées sont donnés dans les Figures 4.27 et 4.28. Ils confirment les résultats observés lors des mesures de TRMC. En effet, pour l'ensemble des produits testés, aucune dégradation du phénol n'est observée sous irradiation UV. Nous pouvons donc conclure à l'absence totale d'activité photocatalytique.

La structure lacunaire des composés étudiés constitue une hypothèse intéressante pour expliquer l'absence de propriétés photocatalytiques, notamment pour les produits dérivés de l'oxyde de cérium. Nous avons mentionné dans le premier chapitre que  $\text{CeO}_2$  présente une activité photocatalytique. Dans notre cas, nous pouvons supposer que les lacunes anioniques peuvent jouer le rôle de pièges pour les porteurs de charge qui se recombinent ainsi rapidement. Ils ne peuvent donc plus atteindre la surface des particules et induire la création de radicaux responsables de la dégradation des composés organiques comme le phénol.

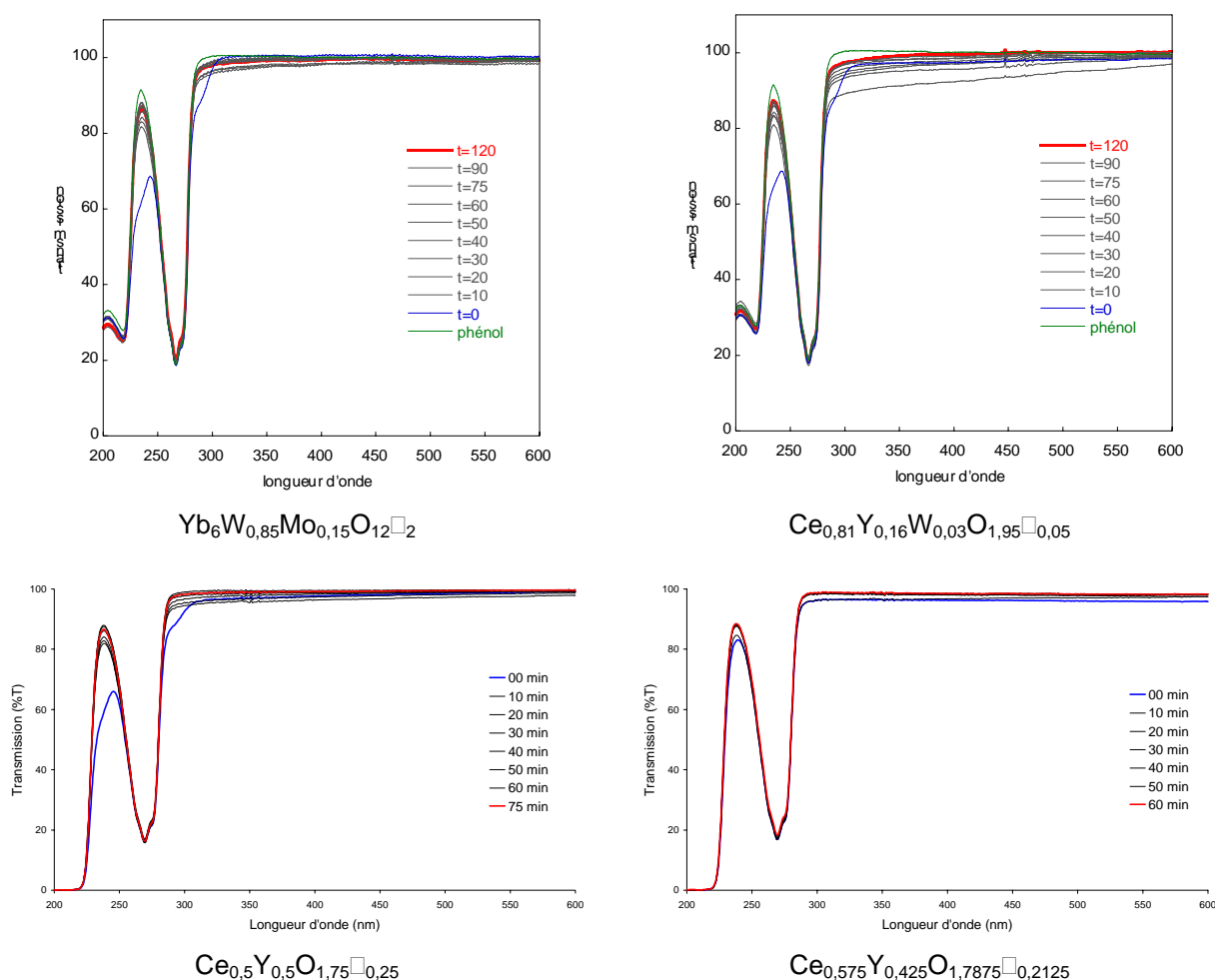


Figure 4.27 : Tests de photodégradation du phénol dans l'eau en présence d'absorbeurs UV.



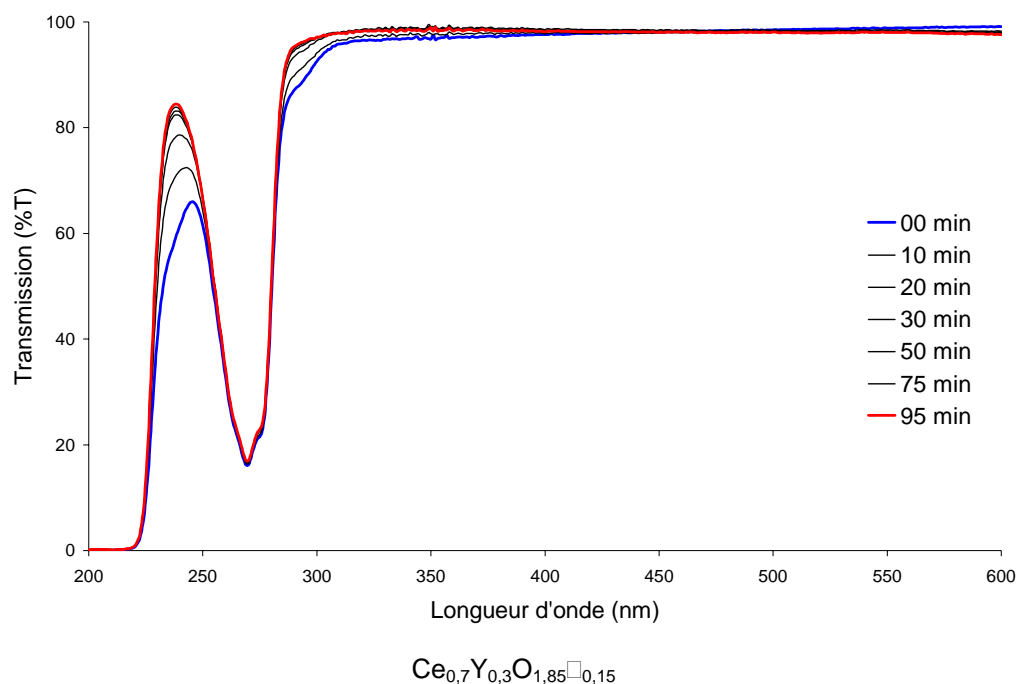


Figure 4.28 : Tests de photodégradation du phénol dans l'eau en présence d'absorbant UV.

#### 4.4.3 – Photolyse des essences de bois et des composants d'une finition

Les produits étudiés se révélant non photocatalytiques, l'étape suivante consistera à évaluer leur efficacité en terme de protection des constituants du bois et des finitions couvrantes contre les effets du rayonnement ultraviolet.

Dans le premier chapitre, nous avons vu que l'altération de la couleur du bois est due aux produits de dégradation de ses composants sous irradiation. Ceux-ci présentent des bandes d'absorption dans le visible générant une coloration parasite. Des phénomènes identiques sont observés au sein des finitions transparentes (vernis, lasures ...).

La Figure 4.29 donne les spectres de transmission de la catéchine avant et après exposition aux UV [15]. Ce composé est un polyphénol du groupe des flavonoïdes que l'on retrouve entre autres dans l'écorce de certains arbres comme le chêne. La catéchine pure présente une bande d'absorption unique vers 280 nm. Les mesures effectuées après illumination indiquent l'apparition progressive de deux autres bandes vers 320 et 475 nm. La bande située dans le visible, responsable de la coloration, est attribuée aux structures de type quinone évoquées dans le chapitre 1.

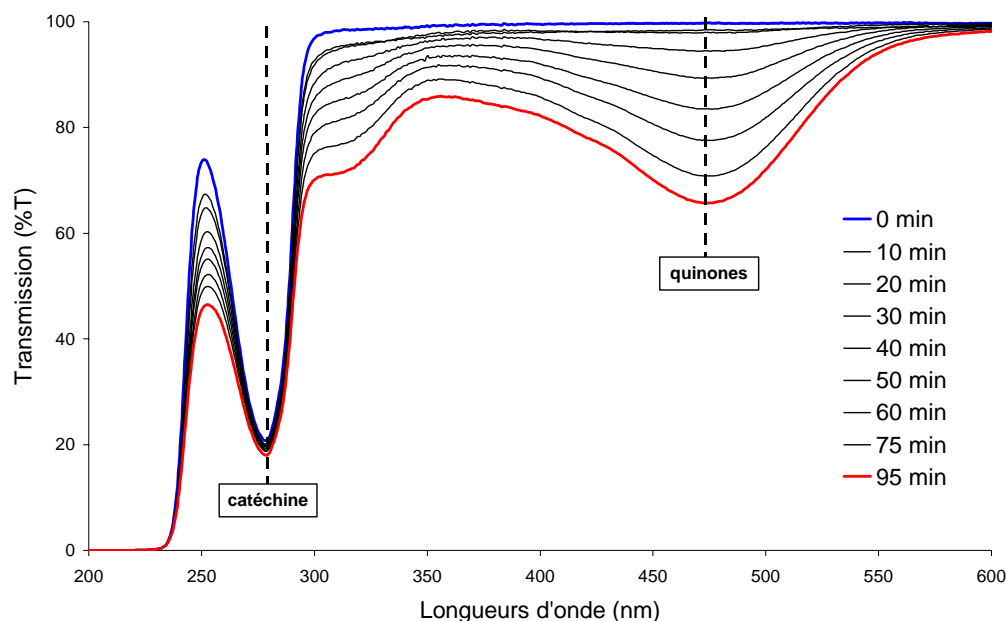


Figure 4.29 : Spectres de transmission de la solution de catéchine après plusieurs temps d'exposition au rayonnement UV.

Le principe des mesures, qui sont actuellement en cours au LIMHP, consiste à reproduire le mode opératoire utilisé pour le phénol avec différentes essences de bois (catéchine, quebracho, essence de pin) ou constituants types des vernis et lasures. L'efficacité de la protection apportée par l'absorbeur UV sera évaluée d'après sa capacité à limiter la photolyse des différents composés choisis.

### 4.5 – Morphologie des poudres

#### 4.5.1 – Résultats

Afin de caractériser la taille et la forme des particules, trois lots de composition  $\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{O}_{1,85}\square_{0,15}$ , préparés par voie citrate, voie glycine et coprécipitation (HMT), ont été analysés par les trois méthodes suivantes:

- granulométrie laser
- microscopie électronique (MEB)
- surface spécifique (BET)

### 4.5.1.1 – Appareillages

#### **Granulométrie laser**

Les mesures de taille de particules ont été effectuées avec un granulomètre laser Beckman-Coulter LS 230, permettant de mesurer des tailles comprises entre 0,4  $\mu\text{m}$  et 2000  $\mu\text{m}$ .

#### **Microscopie électronique (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil d'observation qualitatif de la morphologie des poudres permettant de compléter les informations issues de la granulométrie laser. Elle permet notamment d'avoir accès à la taille et à la forme des grains élémentaires ou agglomérats, mais aussi à la structure et à la texture des poudres. L'appareillage utilisé (JEOL JSM 6400) permet d'observer des particules de taille allant jusqu'à 10 nm au minimum.

#### **Surface spécifique (BET)**

Les mesures de surface spécifique ont été déterminées par la méthode du point unique à l'aide d'un appareil FlowSorb II 2300 de Micromeritics.

### 4.5.1.2 – Voie citrate

Les poudres préparées par méthode citrate à 500°C (citrate classique et citrate-Rhodia) présentent des caractéristiques proches tant au niveau de leur distribution granulométrique que de leur texture.

Les courbes granulométriques, données à la fin du paragraphe 4.5.2, indiquent un nombre important de particules possédant des tailles comprises entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  (Figures 4.33) ainsi que la présence de particules beaucoup plus grosses ( $\rightarrow$  200  $\mu\text{m}$ ) (Figure 4.34).

Les clichés MEB montrent que les grosses particules sont des agrégats durs de particules plus fines ( $\varnothing < 1\mu\text{m}$ ) (Figure 4.30a). La structure de la poudre, très aérée et semblant reproduire la texture du soufflé observé pendant la synthèse (Chapitre 2), est à l'origine de surfaces spécifiques élevées atteignant de 74  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et 51  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les poudres synthétisées respectivement par voie citrate classique et voie citrate-Rhodia.

La calcination à 900°C ne semble pas influencer notablement la granulométrie (Figures 4.35 et 4.36). Les clichés MEB révèlent toutefois une densification des agrégats (Figure 4.30b) qui se traduit par une forte diminution de la surface spécifique (citrate classique  $S_g = 9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , citrate-Rhodia:  $S_g = 7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

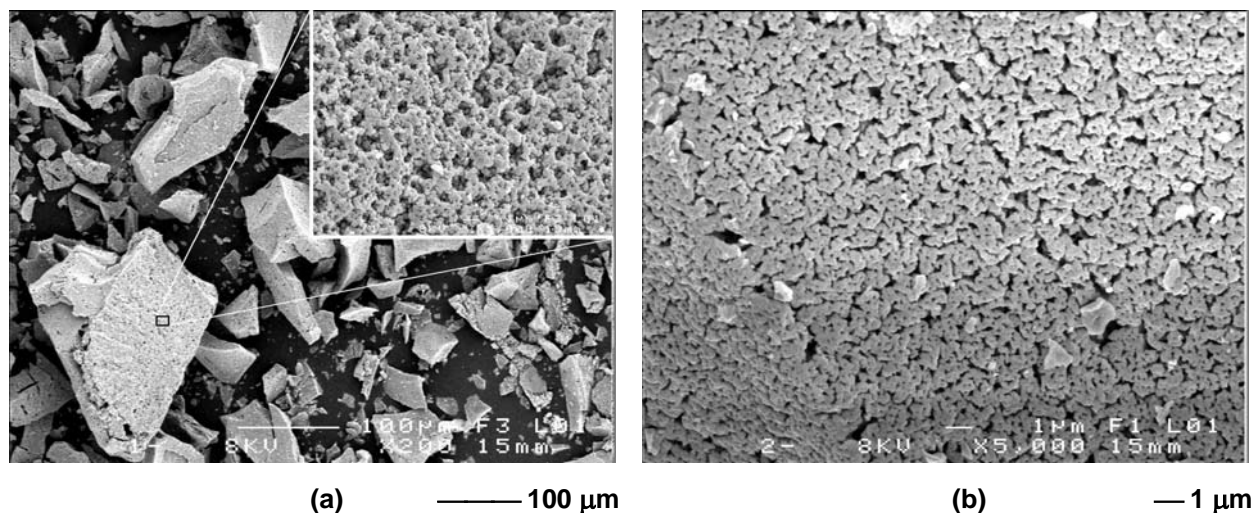


Figure 4.30: Clichés MEB des poudres obtenues par voie citrate Rhodia calcinées à 500°C (a) et 900°C (b).

#### 4.5.1.2 – Voie glycine

Les courbes granulométriques des poudres préparées par la méthode glycine à 500°C et 900°C indiquent un nombre important de particules possédant des tailles de l'ordre de 500 nm (Figures 4.33 et 4.35) ainsi que la présence de plus grosses particules. Pour ces dernières, la taille maximale observée est plus faible dans le cas des poudres calcinées à 900°C ( $\varnothing_{\max}(900^{\circ}\text{C}) = 130 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing_{\max}(500^{\circ}\text{C}) = 190 \mu\text{m}$ ). Ceci peut-être attribué à une densification des agrégats avec la température, compatible avec la diminution importante de la surface spécifique qui passe de  $44 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à  $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

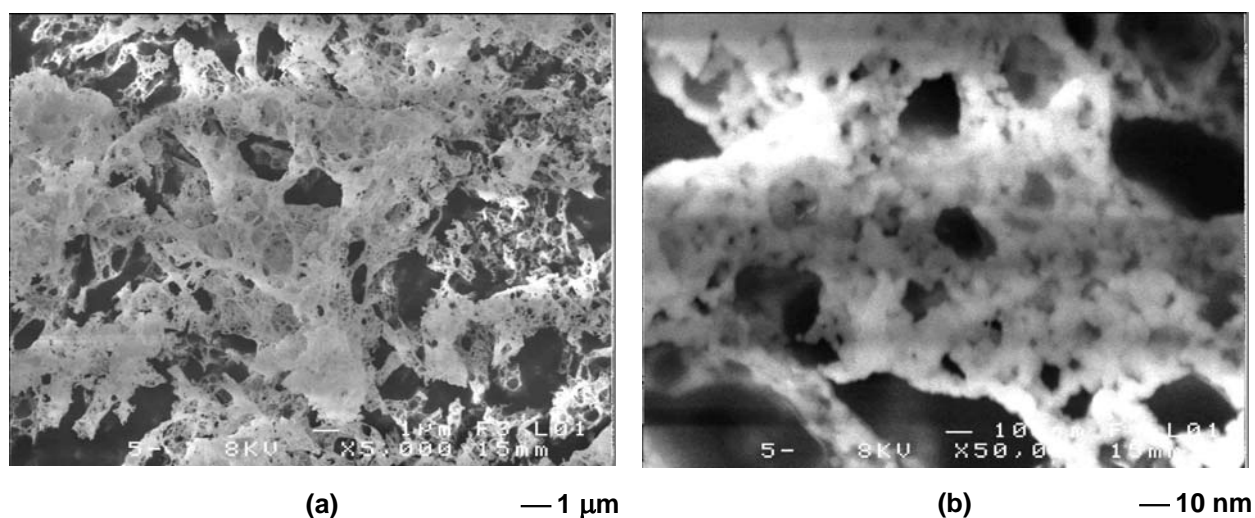


Figure 4.31: Clichés MEB de la poudre obtenue par voie glycine Rhodia calcinée à 900°C.

Les clichés MEB réalisés sur la poudre calcinée à 900°C montrent un aspect très particulier (Figure 4.31). La texture, très aérée, est vraisemblablement la conséquence du mode de synthèse utilisé faisant intervenir une combustion brutale accompagnée de dégagements gazeux importants. Un grossissement plus important indique que la poudre est constituée d'agrégats de particules de tailles inférieures à 10 nm (Figure 4.31b).

### 4.5.1.3 – Coprécipitation (HMT)

Les courbes granulométriques des poudres préparées par la méthode HMT à 500°C et 900°C indiquent un nombre important de particules possédant des tailles en-deçà de 500 nm (Figures 4.33 et 4.35). On note ici aussi la présence de plus grosses particules (Figures 4.34 et 4.36), mais leurs tailles restent inférieures à 100 µm et la température de calcination ne semble pas affecter sensiblement la distribution granulométrique.

Les clichés MEB indiquent, par contre, un comportement très différent des poudres obtenues par complexation-calcination (voies citrate et glycine). Les poudres issues de la coprécipitation sont constituées d'amas de particules sphériques très fines et très peu denses, la taille des grains élémentaires semble inférieure à la dizaine de nanomètres (Figure 4.32). Les mesures BET donnent des surfaces spécifiques très élevées, même pour la poudre calcinée à 900°C:  $S_g(600^\circ\text{C}) = 110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $S_g(900^\circ\text{C}) = 70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

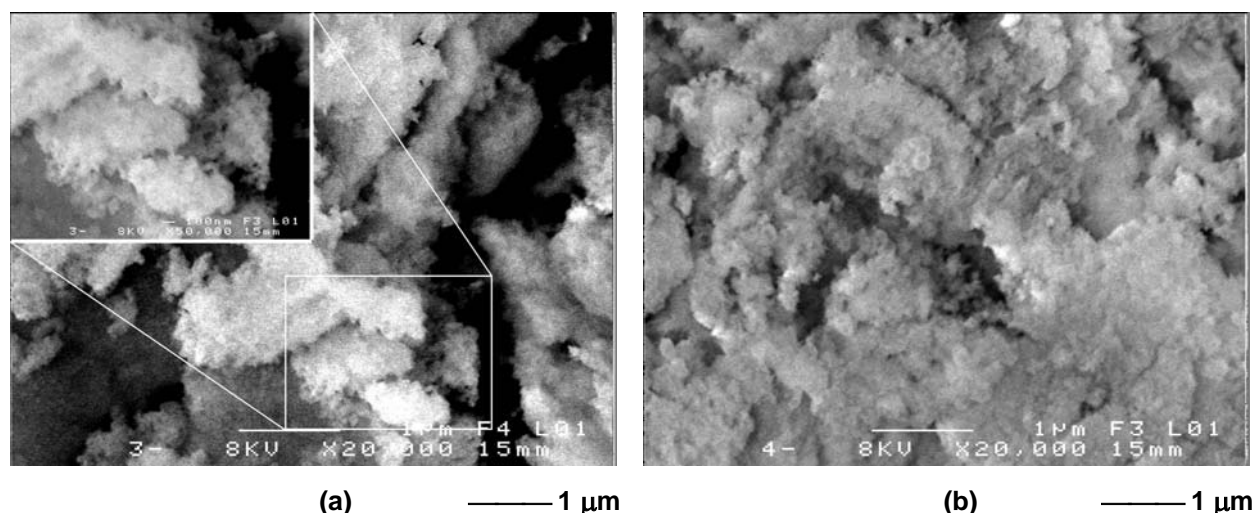


Figure 4.32: Clichés MEB des poudres obtenues par coprécipitation (HMT) calcinées à 600°C (a) et 900°C (b).

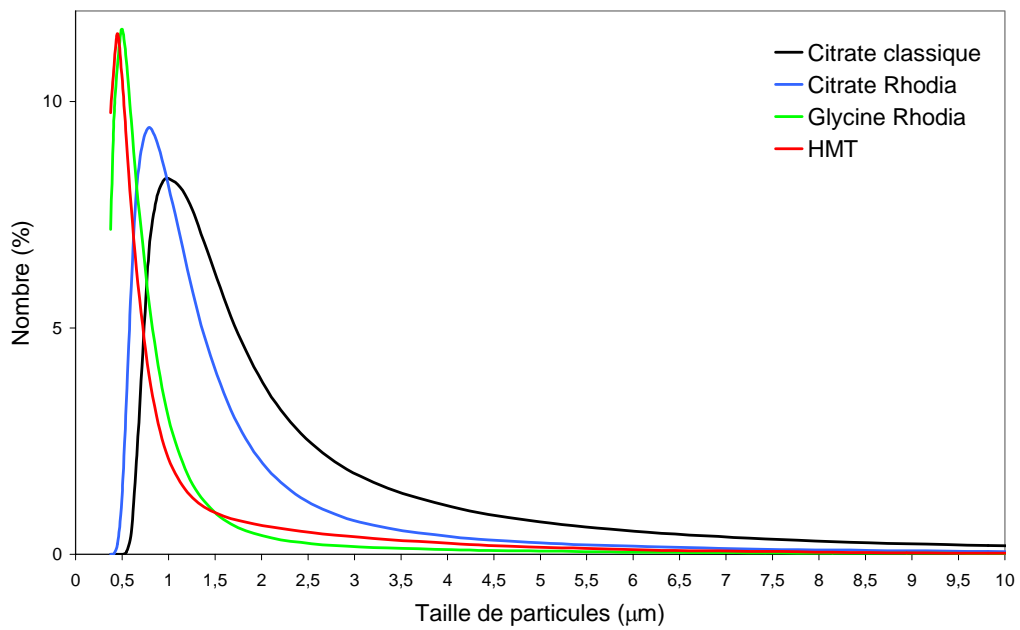


Figure 4.33: Distribution en nombre des particules en fonction de leur taille pour les poudres chauffées à 500°C (600°C pour HMT).

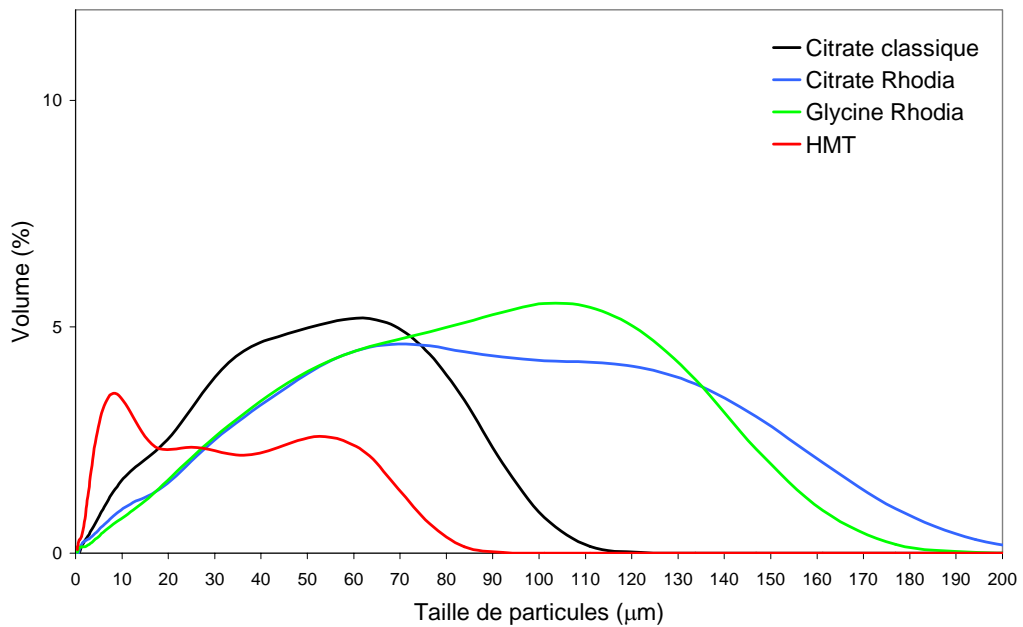


Figure 4.34: Distribution volumique des particules en fonction de leur taille pour les poudres chauffées à 500°C (600°C pour HMT).

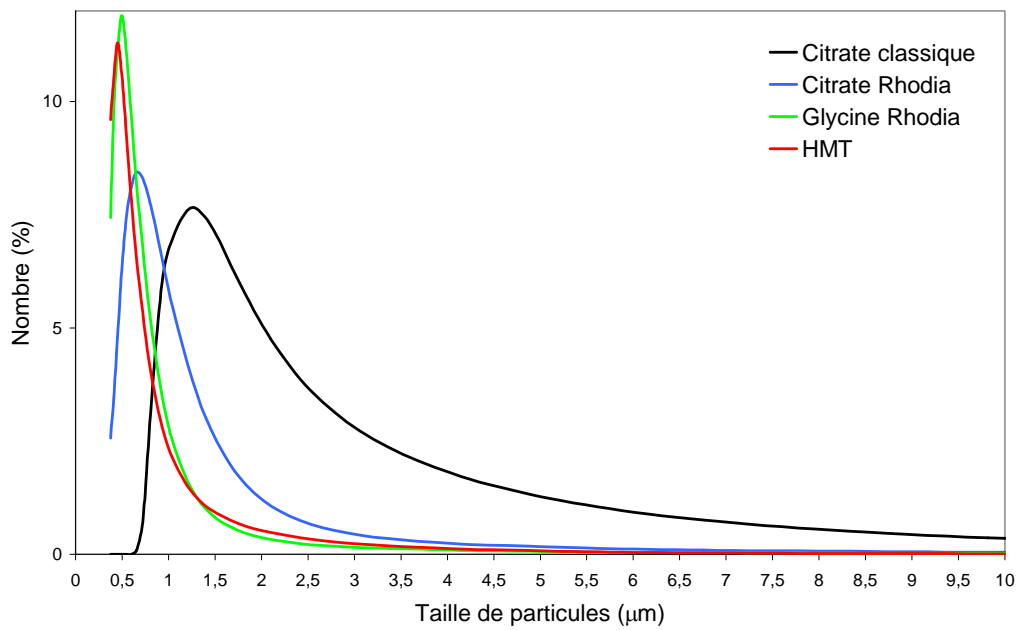


Figure 4.35: Distribution en nombre des particules en fonction de leur taille pour les poudres chauffées à 900°C.

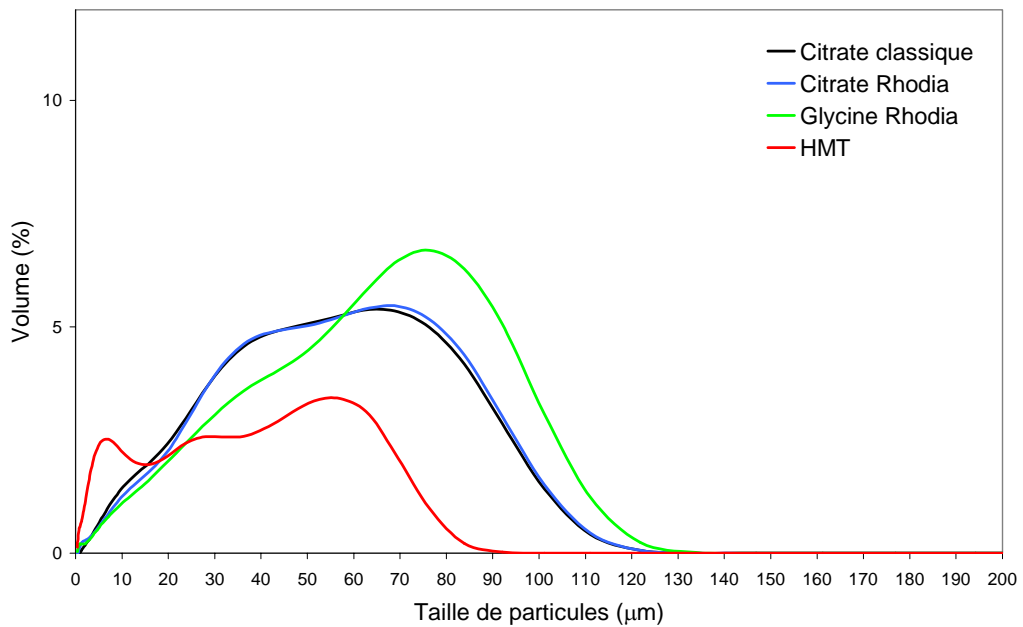


Figure 4.36: Distribution volumique des particules en fonction de leur taille pour les poudres chauffées à 900°C.

### 4.5.2 – Discussion

Les méthodes de combustion (méthodes citrate et glycine), adaptées à la préparation de compositions multicationiques complexes, ne permettent pas de contrôler efficacement la granulométrie des poudres. Les températures atteintes lors des synthèses favorisent la formation d'agrégats durs de tailles relativement importantes ( $\varnothing > 100 \mu\text{m}$ ), limitant l'utilisation de ces poudres pour réaliser des suspensions homogènes de particules.

Les poudres obtenues par coprécipitation homogène (HMT) présentent des caractéristiques plus intéressantes et plus favorables pour notre étude. La taille des grains élémentaires est de l'ordre de 10 nm. Toutefois, la formation d'amas de particules, probablement due à des forces électrostatiques, montrent que les grains ont tendance à s'agglomérer. Ce dernier point peut s'avérer préjudiciable pour obtenir une bonne dispersion des particules et éviter toute sédimentation lors de leur mise en solution. Le recours à des agents dispersants constitue une alternative envisageable.

Toutefois, pour la suite du projet, il serait intéressant d'approfondir l'approche de suspensions de particules nanométriques, au travers de techniques plus appropriées telle que la voie colloïdale [16].

### 4.6 – Avancée du projet et perspectives

Au sein de solutions solides oxydes de type fluorine, nous avons montré qu'il est possible de modifier la position du bord d'absorption avec la composition chimique notamment dans des systèmes à base de cérium modifiée par un élément de transition et/ou un élément de terre rare.

L'étude de ces systèmes nous a permis, au stade actuel du projet, de remplir parfaitement les objectifs qui nous étaient fixés en tant que chimistes du solide dans le cadre du projet AUVIB, c'est à dire synthétiser des absorbeurs UV présentant les caractéristiques suivantes:

- bord d'absorption proche de 400 nm
- étalement spectral limité
- pas de propriété photocatalytique
- indice de réfraction voisin de 2

Parmi toutes les voies de synthèse envisagées, nous avons particulièrement retenu la méthode de coprécipitation homogène (HMT) qui permet de préparer des poudres très fines.



Notre attention s'est davantage focalisée sur le système Ce-Y-O, pour lequel nous devons orienter les synthèses vers des techniques plus adaptées à la mise en solution de particules de taille nanométrique.

Le projet AUVIB est désormais dans une phase industrielle plus active où nos partenaires, Arch Coatings France et Lapeyre, vont évaluer la protection offerte par l'absorbeur, en utilisant dans un premier temps des composés références entrant dans la composition du bois, ou des vernis et lasures, et en testant dans un deuxième temps, dans les conditions réelles d'utilisation, différentes essences de bois recouvertes d'une finition transparente incluant l'absorbeur UV (suntests).

### Bibliographie du chapitre 4

- [1] O. Larcher, *Thèse n°2259 de l'Université de Rennes 1*, (2001).
- [2] J. Ma, M. Yoshimura, M. Kakihana, M. Yashima, *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 939-943.
- [3] E. A. Aitken, S. K. Bartram, E. F. Juenke, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 949-954.
- [4] J. P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **12** (1970) 4277-4283.
- [5] N. Diot, P. Benard-Rocherullé, R. Marchand, *Powder Diffraction*, **15** (2000) 220-226.
- [6] M. Yoshimura, J. Ma, M. Kakihana, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 2721-2724.
- [7] R. Newnham, *Structure-Property relations*, Springer (1994).
- [8] J. A. Mandarino, *Can. Mineral.*, **19** (1981) 441-450.
- [9] H. W. Jaffe, *Amer. Mineral.*, **41** (1956) 757-777.
- [10] N. Gabbittas, J. G. Thompson, R. L. Withers, A. D. Rae, *J. Solid State Chem.*, **115** (1995) 23-26.
- [11] J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, *J. Solid State Chem.*, **168** (2002) 52-59.
- [12] J. Van herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 933-940.
- [13] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin, *J. Mater. Sci.*, **38** (2003) 2429-2437.
- [14] L. Znaidi, R. Séraphimova, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, C. Pommier, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001) 811-825.
- [15] M. Bouchard *et al.*, *Biochim. biophys. acta*, à paraître.
- [16] A. S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 2599-2604.



# **CONCLUSION**



Au cours de cette étude, nous avons cherché à mettre au point une nouvelle génération d'absorbeurs UV efficaces dans toute la gamme de longueurs d'onde UV. Nous avons privilégié dans notre démarche l'étude de domaines de solutions solides oxydes et oxynitrides de type fluorine et pérovskite, à base d'éléments de terre rare, dans lesquels la modification progressive de la composition entraîne une évolution continue de la propriété d'absorption. Rappelons ici les principaux résultats:

### **Solutions solides oxydes et oxynitrides**

Un travail approfondi de synthèse a été réalisé dans les systèmes pérovskite, fluorine et scheelite où nous avons mis à jour de nouveaux domaines de solutions solides. Pour répondre aux mieux aux exigences de notre problématique et remédier aux inconvénients de la voie céramique traditionnelle, des méthodes de synthèse de précurseurs réactifs ont été développées. Par complexation-calcination (voie citrate, voie glycine-nitrate) et par coprécipitation (HMT), des poudres oxydes très fines et chimiquement homogènes ont été élaborées. Elles offrent notamment une meilleure réactivité vis-à-vis de l'ammoniac. La maîtrise de ces voies de synthèse nous a permis d'atteindre plus aisément des compositions inédites tant dans les systèmes oxydes qu'oxynitrides.

De façon générale, la nitruration sous courant d'ammoniac (ou ammonolyse) conduit dans le cas des phases pérovskites à des formulations oxynitrides correspondant aux taux d'azote attendus, sauf dans quelques systèmes, notamment  $\text{SrTiO}_3 - \text{LaTiO}_2\text{N}$ , où il n'a pas été possible d'échapper à des phénomènes de réduction se traduisant, dans le cas du titane, par une coloration verte des poudres. Nous avons échappé à ce phénomène de réduction par l'utilisation d'un cation moins réductible, le zirconium, au sein des systèmes  $\text{AZrO}_3 - \text{ATaO}_2\text{N}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), mais, cette fois, l'existence d'un double bord d'absorption dû à la présence d'oxyde empêche d'atteindre la valeur convoitée de 400 nm.

Comme dans l'étude des pigments colorés, l'approche oxynitride reste une voie particulièrement adaptée par la possibilité qu'elle offre d'ajuster la position du bord d'absorption avec la variation continue de l'enrichissement en azote. Nous comptons bien continuer

## Conclusion générale

---

d'appliquer ce concept pour réaliser en particulier des photocatalyseurs actifs en lumière visible, domaine dans lequel les compositions oxynitrures colorées préparées au cours de cette thèse peuvent trouver toute leur place.

### Application à la protection du bois (projet AUVIB)

Nous avons mis en évidence des compositions intéressantes par la position de leur bord d'absorption dans des solutions solides de structure fluorine ayant la cérine  $\text{CeO}_2$  comme terme limite. La structure fluorine présente l'intérêt d'une grande souplesse de substitutions anioniques et cationiques.

Les tungstates de terres rares  $\text{R}_6\text{WO}_{12}$  (R= terre rare) ont servi de composés de référence. Des solutions solides ont été préparées en procédant à des substitutions cationiques sur les sites de la terre rare et du métal de transition, respectivement. Dans les systèmes  $\text{R}_6\text{WO}_{12} - \text{R}_6\text{MoO}_{12}$  (ou  $\text{R}_6\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ ), la composition  $\text{Yb}_6\text{W}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{O}_{12}$  a retenu notre attention pour son bord d'absorption situé à 400 nm. Sur un même schéma de substitution, dans le système  $\text{Y}_6\text{WO}_{12} - \text{Ce}_6\text{WO}_{12}$  (ou  $\text{Y}_{6-x}\text{Ce}_x\text{WO}_{12}$ ), la composition " $\text{YCe}_5\text{WO}_{12}$ " convient également d'un point de vue position du bord. Toutefois, cette composition n'est pas exacte à cause de l'oxydation  $\text{Ce}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ce}^{\text{IV}}$  intervenant au cours de la synthèse par voie citrate. La présence de cérium IV résultant de l'oxydation du cérium III nous a amenés à travailler directement dans le domaine  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2 - \text{Y}_6\text{WO}_{12}$  (ou  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_{6x/7}\text{W}_{x/7}\text{O}_{2-2x/7}$ ) où nous avons dégagé la composition  $\text{YCe}_5\text{W}_{0,17}\text{O}_{12}$  qui possède un bord d'absorption bien positionné.

Nous avons orienté aussi notre recherche vers des compositions proches de  $\text{CeO}_2$  ne comportant pas de métal de transition, en travaillant dans le domaine de solution solide  $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  (ou  $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ). Deux domaines de solutions solides caractérisent ce système: le premier de type fluorine entre  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , le second de type C (bixbyite) plus riche en  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Nous avons retenu la phase  $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  pour son bord d'absorption positionné également à 400 nm. Le mode de synthèse utilisé pour la composition  $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,5$ ) a été appliqué à des compositions moins riches en yttrium, notamment pour  $x = 0,425$  ( $\text{Y}_{1,7}\text{Ce}_{2,3}\text{O}_{7,15}$ ) et  $x = 0,3$  ( $\text{Y}_{1,2}\text{Ce}_{2,8}\text{O}_{7,4}$ ), de façon à limiter la formation d'une phase de type C. Une étape de chauffage réalisée à haute température (900 / 1000°C) se traduit généralement par un redressement du bord d'absorption et apporte ainsi une sélectivité améliorée de l'absorbeur UV. Une autre voie de

## Conclusion générale

---

préparation mettant en jeu de l'hexaméthylènetétramine (HMT) a été développée avec l'objectif d'obtenir des poudres de granulométrie plus fine pour faciliter leur dispersion en solution.

Les tests de photocatalyse réalisés sur la réaction modèle de dégradation du phénol ne révèlent aucun signe de photocatalyse de nos produits. D'autres analyses sont en cours d'interprétation pour connaître l'influence des radiations UV sur différentes essences de bois, dont la catéchine, avec ou sans addition d'absorbeur UV. Tous ces résultats, très encourageants, seront complétés par la réalisation de tests de vieillissement UV accéléré (suntests) et de tenue en conditions réelles dans des vernis ou lasures.

Plusieurs étapes ont caractérisé la réalisation de ce projet. Après une phase de réflexion sur la thématique anti-UV, nous avons imaginé et élaboré de nouveaux matériaux apportant une réponse adaptée à la problématique posée, la création d'espèces chimiques nouvelles étant d'ailleurs une spécificité du Laboratoire Verres et Céramiques. Dans une étape suivante, la caractérisation et l'optimisation de nos produits ont permis de mettre en adéquation composition chimique et propriété d'absorption recherchée. Notre rôle de chimiste des matériaux étant accompli, ce projet RNMP entre désormais dans une phase plus orientée vers l'application industrielle.