



HAL
open science

Étude et prospection physicochimique d'un pigment historique de la Manufacture Nationale de Sèvres : Le Bleu Thénard

Christelle Chauffeton

► **To cite this version:**

Christelle Chauffeton. Étude et prospection physicochimique d'un pigment historique de la Manufacture Nationale de Sèvres : Le Bleu Thénard. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLC009 . tel-04026781

HAL Id: tel-04026781

<https://pastel.hal.science/tel-04026781>

Submitted on 13 Mar 2023

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Normale Supérieure de Chimie de Paris

**Étude et prospection physico-chimique d'un pigment
historique de la Manufacture Nationale de Sèvres :
Le Bleu Thénard**

Soutenue par

Christelle CHAUFFETON

Le 16 décembre 2021

Ecole doctorale n° 397

**Physique et Chimie des
Matériaux**

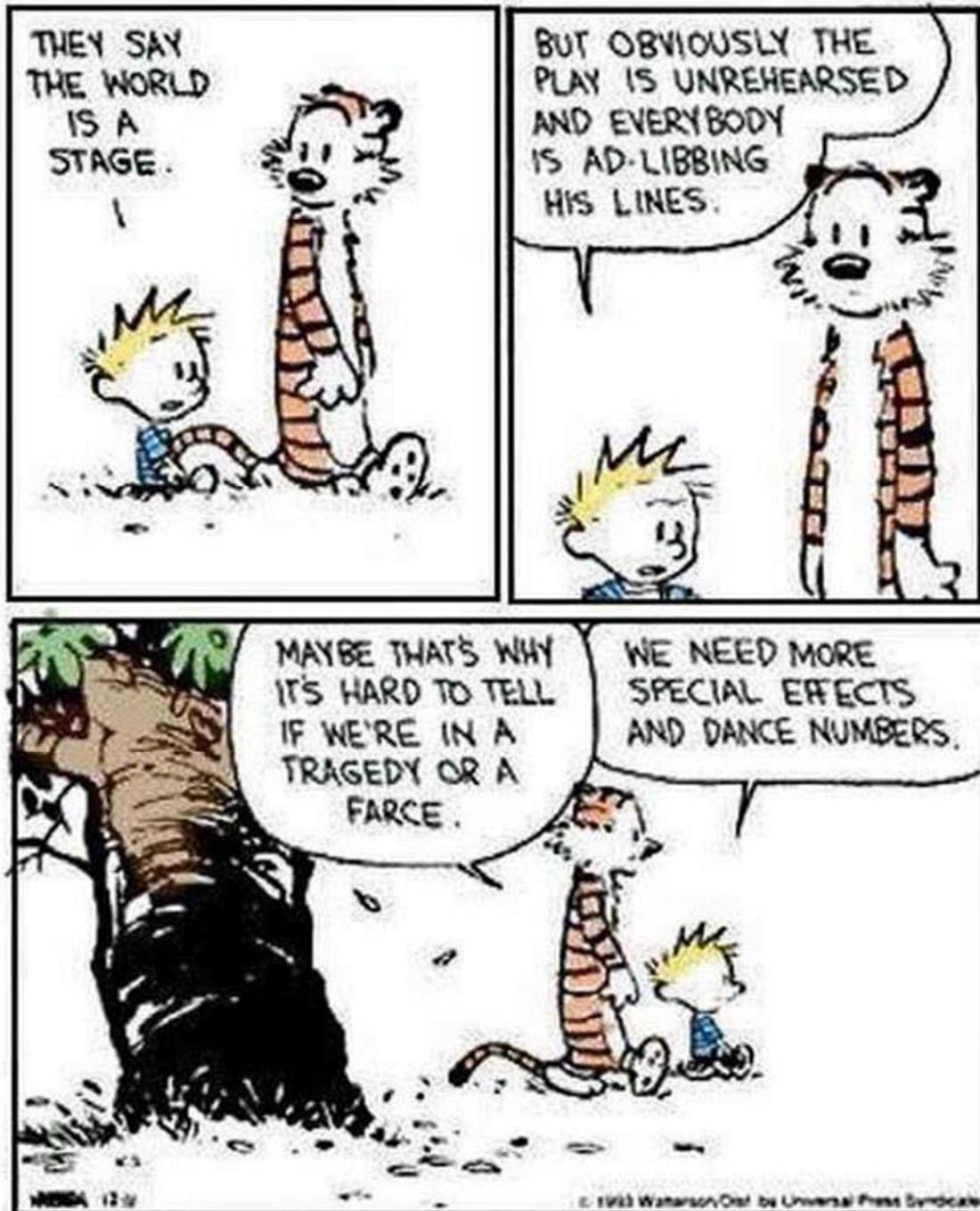
Spécialité

Chimie des Matériaux



Composition du jury :

Christophe COLBEAU-JUSTIN Professeur, Université Paris-Saclay	<i>Président</i>
Philippe SCIAU Directeur de Recherche, CEMES	<i>Rapporteur</i>
Nicolas DUPRÉ Chargé de Recherche, Institut des Matériaux Jean Rouxel	<i>Rapporteur</i>
Gwenaëlle ROUSSE Maître de Conférences, PSL Collège de France	<i>Examinatrice</i>
Atika CHEMMI Ingénieure de Recherche, Cité de la Céramique Sèvres-Limoges	<i>Examinatrice</i>
Gilles WALLEZ Professeur, Chimie ParisTech & Sorbonne Université	<i>Directeur de thèse</i>
Hors jury : Anne BOUQUILLON Ingénieure de Recherche, C2RMF	<i>Invitée</i>



Calvin et Hobbes, Bill Watterson

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier la Fondation Bettencourt-Schueller d'avoir financé cette thèse et de m'avoir permis de passer ces trois belles années dans un cadre d'exception. Merci également à Nicolas Dupré et Philippe Sciau d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie Valérie Jonca, Directrice de la Création et de la Production à la Manufacture de Sèvres et Michel Mortier, Directeur de l'Institut de Recherche de Chimie Paris de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires respectifs.

Que serait une thèse sans un directeur de thèse, et surtout qu'aurait été cette thèse sans Gilles Wallez ? Gilles, c'est celui qui fait trembler les murs de la bibliothèque de Chimie Paris à la cornemuse, grand champion du labo de bilboquet, pourfendeur de détecteurs DRX (ces mots sont pour le détecteur Cirpad de la ligne Diffabs de Soleil, repose en paix petit détecteur parti trop tôt), éleveur de levures et amateur de post-it. Merci Gilles, pour ces trois années de thèse, pour ton soutien sans faille, ta confiance et ta patience. Merci de m'avoir laissée faire de cette thèse ce qu'elle est devenue et de m'avoir accompagnée sur ce long chemin qu'a été la rédaction de ce manuscrit.

A Patrick, ours polaire et gredin de son état, merci pour tous ces après-midis passés à parler de tout et de rien, surtout de rien, à me raconter toutes tes aventures, au labo, à la montagne, en Pologne ou de nuit sur le bord de la Seine, qui me font toujours rire même la quatrième fois. Partager ton bureau fut un grand plaisir, merci à toi d'avoir fait de ces trois ans un moment inoubliable.

Bien entendu, cette thèse a été réalisée en collaboration avec la Manufacture de Sèvres, et il serait impensable d'oublier de remercier tous ceux que j'ai eu la chance d'y rencontrer. Merci d'abord à Olivier Dargaud, sans qui ce projet n'aurais pas vu le jour. Merci pour ces longues heures à parler d'histoire des sciences et de la porcelaine. Merci à Atika Chemmi, pour ton aide précieuse et tes bons conseils. Bien évidemment, un très grand merci à Dorothée Ratajczak, Ombeline Grün et Elise Sueur pour m'avoir initiée aux secrets de fabrication de Sèvres, m'avoir permis de découvrir comment peindre sur les porcelaines et tout simplement d'avoir fait de chacune de mes visites à Sèvres un moment très agréable. Merci à Renaud Duverne et surtout à Lucas Battory, dont je n'oublierai pas nos nombreuses discussions de Donjons et Dragons, moi occupée à émailler mes pastilles de porcelaine, et toi à nettoyer des plaquettes plus-que-centenaires. Découvrir la Manufacture fut une expérience incroyable, et je suis très reconnaissante d'avoir pu partager ces moments avec vous.

Pour toute son aide sur la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption des rayons X, je tiens à remercier Odile Majerus. Merci d'avoir toujours été prête à m'aider et à me conseiller, quand bien même cela pouvait être difficile pour toi de trouver le temps. Merci à Daniel Caurant pour ses conseils avisés sur la cristallisation dans les verres et l'interprétation des données de RMN, assaisonnées d'un humour inimitable. Merci à Sylviane et Mathilde pour leur aide pour l'utilisation du matériel de diffraction et de spectroscopie UV-visible. De manière générale merci à toute l'équipe PCMTH/MPOE de l'IRCP, merci pour votre accueil si chaleureux, pour cette vie de labo si riche et agréable, remplie de repas partagés, de concerts du Crystal Band et de pots de thèse incroyables.

J'ai également eu la chance d'être accueillie au C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France), par Christel Doublet et Eric Laval, que j'ai sollicités maintes et maintes fois pour être proxyclickée ou parce que le Microscope Electronique ne marchait pas, et qui ont toujours

répondu avec gentillesse et humour. Merci à Yvan Coquinot pour son aide à la préparation des couches minces de porcelaines peintes.

Merci à Thibault Charpentier du laboratoire NIMBE du CEA Saclay pour sa collaboration pour les mesures de RMN du solide de nos glaçures d'alumine, d'avoir analysé tous nos échantillons et de nous avoir aidés à comprendre la réactivité de l'alumine dans les glaçures.

Lors de cette thèse, j'ai eu l'occasion de réaliser une campagne de mesures sur la ligne Diffabs du Synchrotron Soleil, guidés avec Gilles par Dominique Thiaudière et Cristian Mocuta, et je tiens à les remercier tout particulièrement. Merci à vous deux pour votre aide si précieuse, de nous avoir assistés pendant ces quatre longues journées de manips, d'avoir été d'une patience infinie, même quand on cassait tout et d'avoir toujours su trouver des solutions pour contourner les problèmes.

L'équipe PCMTH de l'IRCP ayant été intégrée au projet BAG (Block Allocation Group) Historical Materials à l'ESRF, regroupant plusieurs laboratoires européens travaillant sur les matériaux du patrimoine, nous avons eu l'opportunité d'envoyer des échantillons à l'ESRF, pour des expériences de DRX haute résolution (ID 22) et de cartographie DRX (ID13). Ce BAG a été financé par le projet Streamline faisant partie du programme de recherche et d'innovation de l'Union Européenne Horizon2020. Dans le cadre de ce projet, je tiens à remercier Catherine Dejoie de la ligne ID22 de l'ESRF, Marine Cotte de la ligne ID13 de l'ESRF pour leur aide précieuse pour la réalisation des expériences et Victor Gonzalez de l'ENS Paris-Saclay pour nous avoir permis de rejoindre ce BAG et pour son implication dans l'organisation du projet.

Dans le cadre de l'axe de recherche sur les pigments NZP, je me dois de mentionner le stage de M2 de Laura Prigent, réalisé dans l'équipe PCMTH. Merci à toi Laura, qui a réussi malgré deux mois de confinement complet sur un stage de six mois, à explorer la synthèse de ces composés et à nous faire gagner un temps précieux dans la compréhension de ces matériaux.

Enfin, je voudrais remercier ceux qui m'ont soutenue pendant ces trois années. Je voudrais d'abord remercier tous les doctorants de Chimie Paris que j'ai eu la chance de rencontrer, et en particulier l'équipe ATCP 2019, Nao, Ersan et Eloïse. Merci à vous trois d'avoir partagé ces moments avec moi et de m'avoir permis de vivre ces moments incroyables.

Merci à mes amis de longue date et de moins longue date. Mariette, Lucie et Marion qui ont su à travers toutes ces années m'accompagner et m'encourager, mes amis de prepa, et de Chimie Paris, dont une grande partie partage avec moi l'expérience et les plaintes du doctorant. Merci à vous tous d'avoir partagé tous ces moments avec moi.

Merci à ma famille et à mes proches, de m'avoir soutenue et d'avoir eu foi en moi. Sans vous je n'aurais pas pu arriver jusqu'ici.

Merci Dario, d'avoir partagé avec moi non pas un, ni deux mais bien trois confinements ! Merci pour ton amour, ta patience, ton soutien sans faille, ton cynisme débordant qui me fait relativiser dans toutes les situations et tous ces moments merveilleux que nous avons passé ensemble.

Table des matières

Liste des Figures	9
Liste des Tableaux	15
Avertissement	18
Introduction générale	19
1. Introduction	22
1.1. La Porcelaine de la Manufacture de Sèvres	22
1.1.1. Définitions	22
1.1.2. Les différentes Pâtes à Sèvres.....	24
1.1.3. Les types de décors.....	25
1.2. Histoire de la Manufacture de Sèvres.....	27
1.3. Contexte Historique.....	29
1.4. Une brève Histoire des Spinelles.....	32
1.5. Histoire du Bleu Thénard	37
1.6. Origine du Projet	42
2. Les pigments spinelles– Etat de l’Art	44
2.1. Considérations Générales sur les spinelles.....	44
2.2. Etudes par diffraction des rayons X	47
2.3. Microstructures.....	51
2.4. La couleur du cobalt dans les spinelles	52
2.5. Une alumine spinelle : l’Alumine Gamma.....	57
2.6. Spectroscopie Raman	61
2.7. Stabilité des spinelles en glaçures	62
2.8. Conclusion.....	64
3. Les pigments $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$	65
3.1. Méthodes Expérimentales	65
3.1.1. Méthode de Synthèse.....	65
3.1.2. Méthodes de Caractérisation	66
3.2. Analyses	67
3.2.1. Couleur	67
3.2.2. Spectroscopie Raman	70
3.2.3. Microscopie Electronique à Balayage	73
3.2.4. Analyses par diffraction des rayons X.....	77
3.2.5. Conclusion.....	88
4. Réactivité des pigments $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ en glaçure	90
4.1. Méthodes Expérimentales	90

4.1.1.	Préparation.....	90
4.1.2.	Méthodes de Caractérisation	92
4.2.	Analyses	94
4.2.1.	Analyse par diffraction des rayons X	94
4.2.2.	Observation en coupe : MEB et Carto XRF et DRX.....	103
4.2.3.	Spectroscopie Raman	110
4.2.4.	Spectroscopie UV-visible	112
4.2.5.	Conclusion.....	115
5.	Evolution de la valence du cobalt	117
5.1.	Littérature et Théorie	117
5.1.1.	XANES.....	117
5.1.2.	Présentation de la technique DANES et Théorie.....	119
5.2.	Méthodes	120
5.2.1.	Acquisition des données	120
5.2.2.	Analyses	121
5.3.	Résultats	121
5.3.1.	XANES.....	121
5.3.2.	DANES.....	129
5.3.3.	Conclusion.....	134
6.	Différences de réactivité des alumines gamma et alpha dans le système SiO₂-B₂O₃-PbO	135
6.1.	Etat de l'art	135
6.1.1.	Le système SiO ₂ -PbO	135
6.1.2.	Le système SiO ₂ -B ₂ O ₃	137
6.1.3.	Le système SiO ₂ -B ₂ O ₃ -PbO.....	139
6.1.4.	L'aluminium dans les verres.....	140
6.1.5.	Synthèse de la littérature.....	142
6.2.	Méthodes de Synthèse et de Caractérisation	143
6.3.	Résultats	144
6.3.1.	DRX.....	144
6.3.2.	RMN du solide.....	149
6.3.3.	Conclusion.....	155
7.	Des pigments de type NZP en glaçures pour porcelaine ?	157
7.1.	Etat de l'art	157
7.2.	Méthodes Expérimentales	160
7.2.1.	Méthodes de Synthèse	160
7.2.2.	Méthodes de caractérisation	162
7.3.	Les NZP comme pigments	163

7.3.1.	Caractérisation par DRX	163
7.3.2.	Couleur	168
7.4.	Réactivité en glaçure	171
7.4.1.	Caractérisation par DRX	171
7.4.2.	Couleur	173
7.5.	Conclusion.....	175
Conclusion générale		176
Glossaire		180
Annexe A : La Diffraction aux Rayons X et l'analyse Rietveld		182
Annexe B : Affinements Rietveld du Chapitre 3		186
Annexe B1 : Structure de l'alumine γ : Résultats de l'analyse Rietveld de l'échantillons 1_700.		186
Annexe B2 : Résultats de l'analyse Rietveld des échantillons 0, 0.25 et 0.43 850 à 1400.....		187
Annexe B3 : Résultats de l'analyse Rietveld des échantillons 0.5 et 0.75 850 à 1400.....		188
Annexe C : Affinements Rietveld du Chapitre 4		189
Annexe C1 : Résultats de l'analyse Rietveld des échantillons P0_850 à P0 .43_1000.		189
Annexe C2 : Résultats de l'analyse Rietveld des échantillons P0.43_1200 à P0 .75_1400.		190
Annexe D : Affinements Rietveld du Chapitre 7		191
Annexe D1 : Structure de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, Résultats de l'analyse Rietveld de l'échantillon Co_SG_900.....		191
Annexe D2 : Structure de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, Résultats de l'analyse Rietveld de l'échantillon Cu_SG_900.....		192
Annexe D3 : Structure de $\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$, Résultats de l'analyse Rietveld de l'échantillon PCo_VS2_1000x2_33.....		193
Bibliographie		194

Liste des Figures

Figure 1 Schéma de la structure de la pyrophyllite (TOT) et de la kaolinite (TO).....	23
Figure 2 Photographies prises au Microscope Optique d'une coupe de porcelaine. Les taches sombres observées sont des pores résiduels après cuisson.....	23
Figure 3 Photographie en Microscopie Optique d'une coupe de porcelaine émaillée sur laquelle on a posé une couche de peinture de petit feu.	26
Figure 4 Trembleuse par Étienne-Jean Chabry (v. 1776), musée d'Art du comté de Los Angeles. Source : Wikipedia.....	27
Figure 5 Vénus faisant couronner la Beauté par les Grâces, d'après un modèle en terre cuite de Louis-Simon Boizot (1743-1809). Modèle créé en 1773. Biscuit de porcelaine dure, Manufacture royale de Sèvres, fin du XVIIIe siècle. Source : Wikipedia.....	28
Figure 6 Portrait d'Alexandre Brongniart, directeur de la Manufacture de Sèvres, Emile-Charles Wattier (1800-1868) — Cité de la céramique de Sèvres. Source : Wikipedia.....	28
Figure 7 Extrait de la Cristallographie de Romé de Lisle (1783, Tome II, pages 224 et 228), section sur le « rubis spinelle » ($\text{Cr}^{3+} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$) source : Gallica.....	32
Figure 8 Extraits du Journal des Mines ; gauche : 1797-1798 Analyse du Rubis Spinelle ($\text{Cr}^{3+} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$) par Nicolas Vauquelin (p89) ; droite : 1800-1801 Analyse du Fer Chromaté (chromite) par Nicolas Vauquelin (p523).....	33
Figure 9 Extraits du Tome V du Traité de Minéralogie de René Just Haüy (1801) : haut : plaque XLIII figure 30 Spinelle primitif* (= forme cristalline simple), et 31-35 variétés de spinelle. bas : plaque L figure 101 Pléonaste primitif et 102 - 104 autres variétés de Pléonaste. Source : Gallica.....	34
Figure 10 Extrait du Tome V du Traité de Minéralogie de René Just Haüy (1801) plaque LXXIV figure 117 Fer Oxydulé (magnétite Fe_3O_4) Primitif et figures 118-120 autres variétés de Fer Oxydulé (Magnétite Fe_3O_4).....	34
Figure 11 Extrait du Premier mémoire d'Ebelen sur la synthèse cristalline en sels fondus.....	35
Figure 12 Extrait du Premier mémoire d'Ebelen sur la synthèse cristalline en sels fondus.	36
Figure 13 Principales dates de l'histoire des Spinelles. Orange : découvertes de minéraux spinelles ; vert : développement de la minéralogie/cristallographie ; bleu : Traités de Thénard (cf. partie 1.5) ; rouge : Découverte rayons X et résolution de la structure.....	37
Figure 14 Palette des couleurs de petit feu de la Manufacture de Sèvres du 25 Août 1819.....	39
Figure 15 Echantillon de Bleu Outremer N°25 produit en 1836.....	40
Figure 16 Echantillon de Bleu Outremer N°25 produit en 1844.....	40
Figure 17 Echantillon Accepté type de Bleu Outremer N°25 produit en 1846.....	41
Figure 18 Extrait du Premier mémoire d'Ebelen sur la synthèse cristalline en sels fondus.....	41
Figure 19 Photographie du grenier du Laboratoire de la Manufacture de Sèvres, prise en 2018.....	42
Figure 20 Structure spinelle. Bleu : sites tétraédriques ; Gris : sites octaédriques.....	45
Figure 21 Positions des pics de Bragg, intensités et indices de Miller des composés ZnAl_2O_4 (cyan), ZnCo_2O_4 (rouge), Co_2AlO_4 (rose), Co_3O_4 (vert) et CoAl_2O_4 (bleu).....	49
Figure 22 Schéma représentatif d'une coupe d'un échantillon de Watson et al [95] avec les concentrations en cations Mg^{2+} et Al^{3+} rapportés en atomes pour 4 oxygènes.....	50
Figure 23 Diagramme de Tanabe-Sugano des ions d^3 (gauche), d^7 (droite) et d^6 (bas) en environnement octaédrique. Les flèches rouges indiquent les transitions autorisées de spin.....	54
Figure 24 D'après Ardit et al. [70] : Spectre d'absorption UV-visible de CoAl_2O_4 avec les zones principales I à IV décrites dans le texte.	55
Figure 25 Spectre d'absorption UV-visible de Co_3O_4 (orange, Co^{2+} en T_d et Co^{3+} en O_h), $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (vert, Co^{2+} en O_h), $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (violet, Co^{2+} en O_h et D_{3h}) et de CoAl_2O_4 (bleu, Co^{2+} en T_d). Les doubles flèches bleues indiquent les transitions de Co^{2+} en site T_d , et les rouges indiquent les positions où l'on attend les transitions dues à la présence de Co^{3+} en site O_h	56
Figure 26 Diagramme thermique des alumines de transitions, d'après Wefers & Misra, 1987 [124].....	57

Figure 27 Diagramme composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^{\circ}\text{C}$) étudiées dans la littérature : en bleu Taguchi et al. 2013, Serment et al. 2019, Nakatsuka et al. 2003 et Gaudon et al. 2014 ; en vert Xi et al. 2012 ; en violet Tang et al. 2018 ; cyan Otero Arean et al. 1999, rose Okada et al. 2004, en rouge Odaka et al. 2008 et en orange Cava et al. 2006.....	60
Figure 28 Evolution de la coordinence de Co^{2+} dans un verre borate selon la concentration en alcalins. Gris foncé : unités $^{[3]}\text{B}$; gris clair : unités $^{[4]}\text{B}$; rose : unités $^{[6]}\text{Co}$; cyan : unités $^{[5]}\text{Co}$; bleu : unités $^{[4]}\text{Co}$. Modèle proposé par Hunault et al.[154].....	63
Figure 29 Diagramme composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^{\circ}\text{C}$) des échantillons préparés.....	65
Figure 30 Diagramme de phase : composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^{\circ}\text{C}$) montrant les phases cristallines en présence et les photographies des échantillons.	67
Figure 31 Spectres UV-visible de la fonction de réflectance (Absorbance de Kubelka-Munk) des échantillons (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.43$, (d) $x = 0.5$, (e) $x = 0.75$ pour chaque température ; (f) pour chaque composition, à la température de 1000°C	69
Figure 32 Spectre UV-visible de la fonction de réémission normalisée (Absorbance de Kubelka-Munk) des échantillons préparés à 1000°C . Les spectres ont été normalisés en fixant à 1 la valeur maximale de l'absorbance entre 15000 et 2000 cm^{-1}	70
Figure 33 Spectres Raman des échantillons (a) $x = 0$; (b) $x = 0.25$; (c) $x = 0.5$; (d) $x = 0.75$. (e) comparaison des spectres Raman des échantillons calcinés à 1000°C pour chaque composition. (f) et (g) : zoom sur les figures (b) et (e) autour du pic à 200 cm^{-1} , montrant le décalage vers les nombres d'ondes plus élevés et la diminution du pic en 160 cm^{-1} quand x et/ou T augmente. Les étoiles désignent les pics associés à Co_3O_4 et les * ceux de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	71
Figure 34 Déplacements atomiques pour chaque mode Raman actif de la structure spinelle. Ici illustré pour CoFe_2O_4 par Foerster et al.[162]. Le site indiqué comme « Fe » correspond au site tétraédrique, et celui noté « Fe(Co) » correspond au site octaédrique. Les lacunes cationiques sont placées sur le site octaédrique et vont le déformer partiellement.....	72
Figure 35 Images MEB en contraste chimique des échantillons (a) 0_850, (b) 0_1000, (c) 0_1200 et (d) 0_1400. La barre d'échelle correspond à $1\text{ }\mu\text{m}$	73
Figure 36 Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 0_1000 indiquant les points de mesure EDX. Le tableau donne pour chaque point de mesure, le rapport Al/Co (des % atomiques) mesurés. La barre d'échelle correspond à $2\text{ }\mu\text{m}$	74
Figure 37 Images MEB en contraste chimique des échantillons (a) 0.5_1000 et (b) 0.75_1000. La barre d'échelle correspond à $1\text{ }\mu\text{m}$	75
Figure 38 Cartographie EDX de l'échantillon 0.5_1200, avec en haut à gauche l'image MEB en électrons rétrodiffusés, en haut à droite la cartographie de l'aluminium et en bas à gauche celle du cobalt. La barre d'échelle correspond à $10\text{ }\mu\text{m}$. Les deux phases (l'une riche en cobalt, l'autre riche en aluminium apparaissent clairement. Le tableau indique pour chaque point de mesure (repéré en blanc et rouge sur l'image MEB) la valeur du rapport Al/Co (rapport des pourcentages atomiques).	76
Figure 39 Analyse Rietveld du diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon 0.25_1000 enregistré sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 \AA , avec un zoom sur le pic en $2\theta = 8.3^{\circ}$ ((103) et (211)).	77
Figure 40 Carte de densité électronique Fourier-Différence de l'échantillon 0.25_850 dans le plan $z = 0$ (haut, contenant les sites octaédriques 8d (vert) et les oxygènes (site 16h rouge)) et $z = 0.125$ (bas, contenant les sites tétraédriques 4a (bleu) et 4b (jaune)) avec échelle de couleur du résidu (en électrons / \AA^3).	78
Figure 41 Variation du volume de maille en fonction de la composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) pour chaque température de calcination.	80
Figure 42 Diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon 0.5_1000 avec en haut à gauche un zoom sur les pics en $2\theta = 8.35^{\circ}$ ((311) pour la phase bleue et (211) et (103) pour la phase rouge) et en haut à droite un zoom sur les pics vers 14.2° ((440) pour la phase bleue et (400) et (224) pour la phase rouge). Aux grands angles, les pics des deux phases spinelles sont mieux discernables.	81

Figure 43 Diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon 1_700 avec un zoom sur le pic en $2\theta = 14.54^\circ$ ((224) et (400)).	84
Figure 44 Diagramme de phase : composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^\circ\text{C}$) indiquant les phases cristallines en présence. La ligne pointillée bleue montre la frontière entre les spinelles tétragonaux et cubiques. $\text{Co}^{\text{II}}\text{Al}_{2-x}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{O}_4$ indique la présence de Co^{3+} , ce que nous montrons dans la partie 3.1.1. La partie droite du diagramme, pour x proche de 1, a été représentée à partir des résultats présentés par Cava et al. [137].	85
Figure 45 Analyse de Williamson-Hall de l'échantillon 0.25_1200.	86
Figure 46 Moule en plâtre servant à la préparation des pastilles de porcelaine, pastille de porcelaine dégourdie (gauche) et pastille émaillée (droite).	90
Figure 47 Photographies présentant les ustensiles pour peindre les colorants de petit et grand feu : (a) la molette qui permet de broyer les composés, (b) assiettes comportant l'essence grasse de térébenthine, l'essence maigre de térébenthine et l'encre pour écrire sur la porcelaine pour petit feu, (c) le couteau à palette, le pinceau et un tesson de porcelaine dure émaillée pour peindre les peintures de petit feu et (d) le pinceau, la gomme adragante et le tesson de porcelaine nouvelle non émaillée pour appliquer les décors de grand feu.	91
Figure 48 Evolution du volume de maille équivalent cubique ($V_C = 2.V_T$) de la phase spinelle en fonction de la température, pour chaque valeur de x (0; 0.25 et 0.43) pour les pigments et leurs peintures correspondantes.	94
Figure 49 Evolution du taux d'inversion de la phase spinelle en fonction de la température, pour chaque valeur de x (0; 0.25 et 0.43) pour les pigments et leurs peintures correspondantes.	95
Figure 50 Evolution du volume de maille équivalent cubique ($V_C = 2.V_T$) de la phase spinelle en fonction de la température, pour le pigment $x = 0$ et sa peinture, pour les peintures $x = 0.25$ et 0.43 , pour la phase $\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$ du pigment $x = 0.5$ et sa peinture.	96
Figure 51 Evolution du taux d'inversion de la phase spinelle en fonction de la température, pour chacune des phases du pigment $x = 0.5$ et pour sa peinture correspondante.	97
Figure 52 Evolution de la taille des cristallites de la phase spinelle en fonction de la température, pour chaque valeur de x (0; 0.25 et 0.43) pour les pigments et leurs peintures correspondantes. L'encart présente un zoom sur les valeurs de L inférieures à 800 nm.	98
Figure 53 Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température, pour chacune des phases présentes dans le pigment $x = 0.5$ ($\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$ et $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$) et pour la peinture correspondante. A 1400°C , la phase $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$ n'est pas présente dans le pigment.	98
Figure 54 Diagramme de phase : composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^\circ\text{C}$) indiquant les phases cristallines en présence dans les pigments d'origine. L'échelle des couleurs indique le taux molaire d'oxyde de cobalt dissous dans la matrice vitreuse.	100
Figure 55 Diagramme DRX de l'échantillon de peinture PCoO_25, réalisé à partir de 25% massiques de CoO dans le fondant 4DA. Sont représentés les pics de Bragg de : en bleu Co_3BO_5 , en rouge $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ et en vert Co_2SiO_4 .	101
Figure 56 %mol de CoO dissous en fonction du %molaire de CoO introduit, avec régression linéaire.	102
Figure 57 Images au Microscope Electronique à Balayage en contraste chimique de l'échantillon P0_1400. La figure (b) est un zoom sur la zone entourée en rouge sur la figure (a). Les barres d'échelle correspondent à 10 μm (a) et 1 μm (b).	103
Figure 58 Images MEB en contraste chimique des échantillons : (a) P0.25_1000, (b) P0.5_1200, (c) P0.75_1000 et (d) P0.75_1200. La barre d'échelle correspond à 1 μm .	104
Figure 59 Cartographie EDX de l'échantillon P0.5_1200. La barre d'échelle correspond à 10 μm à gauche et 2 μm à droite.	104
Figure 60 Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon P0_1400 indiquant les points de mesure EDX. La barre d'échelle correspond à 2 μm .	105
Figure 61 Rapports atomiques Al/Co tracés en fonction du taux de Pb dans les échantillons P0_1400, P0.25_1000, P0.25_1200 et P0.5_1200, mesurés par analyse EDX au MEB. Les points représentés par des ronds ont été mesurés dans la partie supérieure de la peinture contenant les grains, ceux	

représentés par des triangles ont été mesurés dans la zone inférieure de la peinture, où il n'y a pas de grains. L'incertitude sur la mesure de Al/Co est toujours inférieure à 0.1 % (voir Tableau 18).....	106
Figure 62 Cartographe DRX de la partie supérieure de l'échantillon P0.5_1200. En bleu est représenté le signal de CoAl_2O_4 et en vert celui de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Echelle de couleur logarithmique. L'épaisseur de la couche bleue est d'environ 30 μm .	107
Figure 63 Cartographies XRF (Rouge = Co) et DRX (bleu = CoAl_2O_4) des échantillons (a) P0.25_1000, (b) P0.25_1200, (c) P0.5_1000, (d) P0.75_1000 et (e) P0.75_1200. Echelle de couleur logarithmique. L'épaisseur de la couche de CoAl_2O_4 est d'environ 30 μm , l'épaisseur de la couche où le signal XRF de Co est très intense est d'environ 10 μm .	108
Figure 64 Cartographie DRX des échantillons (a) P0.75_1000 Bleu = CoAl_2O_4 , Vert = $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, (b) P0.75_1200 Bleu = CoAl_2O_4 et Vert = $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.	108
Figure 65 Schéma résumant les différents mécanismes de dissolution, diffusion et oxydation à l'œuvre au sein des échantillons de peinture.	109
Figure 66 Spectres Raman des échantillons de peintures, mesurés sur les coupes de porcelaines peintes, au niveau de la couche de pigment dans la peinture. (a) échantillons 0_1400, P0_1200, P0.25_1200, P0.5_1000 et 1200, P0.5_1000 et 1200. (b) échantillons P0_850, P0.25_850 et P0.25_1000. (c) échantillons 0.25_1000, P0.25_1000, 0.5_1000 et P0.5_1000. (d) zoom sur le pic de 200 cm^{-1} sur la figure (c).	110
Figure 67 Spectres Raman des échantillons 0_850, 0.25_850, P0_850 et P0.25_850, zoomé entre 450 et 800 cm^{-1} . Les pics marqués d'une étoile sont ceux caractéristiques de Co_3O_4 .	111
Figure 68 Diagramme de phase : composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^\circ\text{C}$) montrant les phases cristallines en présence et les photographies des pastilles peintes.	112
Figure 69 Spectres d'absorption UV-visible des échantillons 0_1200, 0.25_1200, 0.5_1200, P0_1200, P0.25_1200 et P0.5_1200.	113
Figure 70 Spectres d'absorption UV-visible normalisés sur la transition $^4\text{T}_1(^4\text{P})$ des échantillons 0_1000, 0.25_1000, 0.5_1000, 0.75_1000, P0_1000, P0.25_1000, P0.5_1000 et P0.75_1000.	114
Figure 71 Montage de mesure DRX et Absorption X réalisé sur la ligne Diffabs du synchrotron Soleil. Les flèches indiquent les éléments importants : en rose le détecteur ruban de DRX, en jaune le détecteur SDD de la fluorescence X, en rouge le capillaire contenant l'échantillon et en bleu l'axe du faisceau incident de rayons X.	120
Figure 72 Spectres XANES au seuil K du cobalt : (a) des références CoAl_2O_4 (0_1400), Co_3O_4 , CoO et PCo(ac), (b) des pigments, (c) des références et de P0_1400, (d) des pigments et leurs peintures.	122
Figure 73 Evolution des taux en chaque espèce de cobalt présent dans la phase vitreuse en fonction du pourcentage molaire d'oxyde de cobalt dissous dans le verre.	126
Figure 74 Evolution des taux de chaque espèce de cobalt dans la phase vitreuse en fonction du rapport R.	128
Figure 75 Spectres DANES (énergie transmise) calculés de $(\text{Co}^{2+}_{1-y}\text{Al}^{3+}_y)_\text{T}[\text{Co}^{2+}_y\text{Co}^{3+}_z\text{Al}^{3+}_{2-y-z}]_o\text{O}_4$ sur le pic de Bragg (311), en faisant varier : (a) y pour z = 0.0 et (b) z pour y = 0.0. Le spectre couleur cyan est commun aux deux figures.	129
Figure 76 Spectres DANES de CoAl_2O_4 (y = 0 et z = 0), calculés pour différentes raies de diffraction.	130
Figure 77 Spectres DANES calculés de CoAl_2O_4 (x = 0) cubique et de $\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{2.17}\text{O}_4$ (x = 0.25) cubique et tétragonal. (Raie de Bragg (311)).	130
Figure 78 Spectres DANES (311) calculé de CoAl_2O_4 (y = 0, z = 0) et expérimental de l'échantillon 0_1400.	131
Figure 79 Spectres DANES (Raie de Bragg (311)) des échantillons 0_1400 et Co_3O_4	131
Figure 80 Spectres DANES des échantillons 0_1400, 0.25_1000 et 0.25_1200 faits sur les pics de Bragg de (440). Les zones entourées en noir sur le spectre (440) de 0_1400 sont des points aberrants. Pour la zone proche de 7700 eV le spectre devrait être moins intense que 0.25_1000 et 0.25_1200.	132

Figure 81 Spectre DANES des échantillons 0_1400, 0.5_1000 (phase CoAl_2O_4), 0.25_1000 et 0.25_1200. (Raie de Bragg (440)).	133
Figure 82 Spectre DANES des échantillons 0_1400, Co_3O_4 et P0_1400. (Raie de Bragg (311)).	133
Figure 83 Schéma de différents groupes présents dans les verres de borates. [179][180][186]	137
Figure 84 Différents arrangements possibles adoptés par le silicium et l'aluminium pour compenser la charge négative de ce dernier dans les verres $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. (a) dimère de AlO_4 . (b) dimère de AlO_5 , (c) chaîne d'octaèdres AlO_6 connectés par leurs arrêtes, (d) tétramère composé de 3 AlO_4 et un AlO_6 . [190]	140
Figure 85 Evolution du pourcentage molaire de phase cristalline ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$), en fonction du pourcentage molaire d' Al_2O_3 introduit ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{mol,I}}$), pour les échantillons cuits pendant 15 minutes.	146
Figure 86 Schéma récapitulatif de l'état de cristallisation des différents échantillons.	146
Figure 87 Evolution du pourcentage molaire d' Al_2O_3 dissous dans le verre (dans l'échantillon complet, phase cristalline incluse, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{mol,T}}$) en fonction du pourcentage molaire d' Al_2O_3 introduit ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{mol,I}}$), pour les échantillons cuits pendant 15 minutes.	148
Figure 88 Spectre RMN du bore ^{11}B des échantillons de glaçures (gauche) $\text{P}\alpha_{5_15\text{min}}$ à $\text{P}\alpha_{33_15\text{min}}$ et (droite) $\text{P}\gamma_{5_15\text{min}}$ à $\text{P}\gamma_{33_15\text{min}}$ ainsi que $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.	149
Figure 89 Simulation de la forme du pic de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (gauche) et sa soustraction dans le spectre de l'échantillon $\text{P}\gamma_{33\%_15\text{min}}$ (droite). ($\text{BO}_3(\text{nr}) = \text{BO}_3$ non-ring)	150
Figure 90 Evolution du pourcentage de $\text{BO}_4(\text{N}_4)$ dans les échantillons de glaçures $\text{P}\alpha$ et $\text{P}\gamma$ en fonction du taux d'alumine (massique) introduit.	151
Figure 91 Spectres RMN ^{27}Al -MAS des échantillons de glaçures (gauche) $\text{P}\alpha_{5_15\text{min}}$ à $\text{P}\alpha_{33_15\text{min}}$ ainsi que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seule et (droite) $\text{P}\gamma_{5_15\text{min}}$ à $\text{P}\gamma_{33_15\text{min}}$ ainsi que $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ seule.	152
Figure 92 Spectre RMN ^{27}Al -MQMAS de l'échantillon $\text{P}\alpha_{20\%_1\text{h}}$.	153
Figure 93 Spectre RMN ^{29}Si du fondant 4DA seul, ainsi que des échantillons $\text{P}\alpha$ (gauche) et $\text{P}\gamma$ (droite).	154
Figure 94 Spectres RMN ^{29}Si du fondant 4DA seul, ainsi que des échantillons $\text{P}\alpha_{33\%_15\text{min}}$ et $\text{P}\gamma_{33\%_15\text{min}}$.	155
Figure 95 Structure cristalline de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, constituée d'enchaînements de groupes $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, aussi appelé motif en lanterne. [194]	158
Figure 96 Analyse Rietveld du diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon Co_SG_900 enregistré sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å.	163
Figure 97 Structure cristalline de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, selon la direction [010] (gauche) et selon la direction [001] (droite). Vert = Zirconium, Gris = Phosphore, Bleu = Cobalt.	164
Figure 98 Analyse Rietveld du diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon Cu_SG_900 enregistré sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å.	166
Figure 99 Structure cristalline de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, selon la direction [010] (haut gauche) et selon la direction [001] (haut droite), ainsi qu'un zoom sur le site plan carré du cuivre selon [001] (bas gauche) et [100] (bas droite). Vert = Zirconium, Gris = Phosphore, Bleu = Cuivre	167
Figure 100 Spectres UV-visible des échantillons Co_SG_800 , Co_SG_900 , Co_SG_1000 , Co_VS_1000 , CoVS2_1000 et CoVS2_1000x2 , accompagnés des photographies de chaque pigment.	168
Figure 101 Spectres UV-visible normalisés sur le maximum d'intensité de la bande en 17500 cm^{-1} des échantillons Co_SG_800 , Co_SG_900 , Co_SG_1000 , Co_VS_1000 , CoVS2_1000 et CoVS2_1000x2 . Le spectre de CoAl_2O_4 est également présenté en guise de comparaison avec les transitions de Co^{2+} en site tétraédrique régulier.	169
Figure 102 Spectres d'absorption UV-visible des échantillons Cu_SG_800 , Cu_SG_900 , Cu_SG_1000 , Cu_VS_800 , Cu_VS_900 et Cu_VS_1000 , accompagnés des photographies de chaque pigment.	170
Figure 103 Diagramme de Diffraction des rayons X des échantillons : (haut) PCo_VS2_1000x2_5 (vert), PCo_VS2_1000x2_10 (rouge) et PCo_VS2_1000x2_33 (bleu) ; (bas) (haut) PCu_SG_900_5	

(vert), PCu_SG_900_10 (rouge) et PCu_SG_900_33 (bleu), enregistrés sur le Bruker Endeavor D8 à la longueur d'onde du doublet K_{α} du cobalt ($K_{\alpha}(\text{Co}) = 1.788970 \text{ \AA}$).	171
Figure 104 Analyse Rietveld du diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon PCo_VS2_1000x2_33 enregistré sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 \AA . Bleu = $\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$, Rouge = ZrSiO_4	172
Figure 105 Structure de $\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ selon les directions [100] (gauche) et [111] (droite). Rouge = Oxygène, Noir = Plomb, Vert = Zirconium	173
Figure 106 Spectres UV-visible des échantillons Co_SG_900, PCo_SG_800_5, PCo_VS_1000_10, PCo_VS2_1000x2_5, PCo_VS2_1000x2_10 et PCo_VS2_1000x2_33, accompagnés des photographies du pigment et de certaines peintures.	173
Figure 107 Spectres UV-visible normalisés sur le maximum d'intensité de la bande en 17500 cm^{-1} des échantillons Co_SG_900, Co_VS2_1000x2, PCo_SG_800_5, PCo_VS_1000_10, PCo_VS2_1000x2_5, PCo_VS2_1000x2_10 et PCo_VS2_1000x2_33. Le spectre de PCo(ac) (33 w% dans le Fondant 4DA) est également présenté en guise de comparaison avec les transitions de Co^{2+} dissous dans le fondant 4DA.....	174
Figure 108 Spectres UV-visible des échantillons Cu_SG_900, PCu_SG_900_5, PCu_SG_900_10, PCu_SG_900_33. Le spectre de PCu(ac)_5 (5 w% d'acétate de cuivre dissous dans le Fondant 4DA) est également présenté en guise de comparaison avec les transitions de Cu^{2+} dissous dans le fondant 4DA. Le décrochement à 12500 cm^{-1} est dû au changement de filtre du spectromètre.....	174
Figure 109 Variations en intensité des pics de Bragg (220), (400), (422), (511) et (440) avec le taux d'inversion (gauche) et avec l'excès de cobalt (droite).	185

Liste des Tableaux

Tableau 1 Compositions (en pourcentages massiques) et conditions de cuisson des pâtes dures	24
Tableau 2 Composition chimique (en pourcentages massiques) de la pâte dure ancienne D.A.	24
Tableau 3 Tableau des compositions (en moles) des couvertes incolores de pâte D.A. et D.N. Cette façon d'écrire en fixant les proportions en éléments fondants (K_2O , Na_2O , MgO et CaO) à 1,0 permet de voir rapidement comment la couverture va se comporter. Le rapport entre oxydes fondants et SiO_2/Al_2O_3 détermine la température de cuisson et l'aspect une fois cuite.....	25
Tableau 4 Composition en pourcentages molaires du fondant de Petit feu 4 DA.....	26
Tableau 5 Tableau récapitulatif des différents types de décors pour porcelaine à Sèvres	27
Tableau 6 Liste des spinelles utilisés comme pigments inorganiques utilisés pour les céramiques. [60].....	46
Tableau 7 Valeurs des rayons cristallins de Shannon [91] et électronégativité de Pauling du cobalt, de l'aluminium et du zinc.	47
Tableau 8 Tableau comparatif des tailles de cristallites (mesurées par DRX) et de particules (mesurées par microscopie électronique ou par analyse de distribution de tailles) de $CoAl_2O_4$ selon les méthodes de synthèse et températures de calcination employées dans la littérature. A l'exception de Yoneda et al. toutes ces études portent sur des nanoparticules, la mesure par DRX et par Microscopie Electronique permet de vérifier si les données sont cohérentes. Dans le cas de Serment et al., les tailles de particules étant hétérogènes, la DRX donne une valeur moyennée.	52
Tableau 9 Tableau récapitulatif des structures cristallines proposées dans la littérature pour $\gamma-Al_2O_3$ avec les positions de Wyckoff et les taux d'occupation.	59
Tableau 10 Sites cristallographiques, positions et taux d'occupation pour l'échantillon 0.25_850 obtenus par l'affinement Rietveld. Les incertitudes affichées sont celles données brutes par FullProf.	79
Tableau 11 Valeurs du taux d'inversion y obtenues par l'affinement Rietveld. Les incertitudes affichées sont celles données brutes par FullProf. Références (pour $CoAl_2O_4$ stœchiométrique) : a Taguchi et al. (2013) [86], b Ardit et al. (2012) [70] (pour $CoAl_2O_4$), c Serment et al. (2019) [87], d Nakane et al. (2015) [69] (pour $CoAl_2O_4$) et e Gaudon et al. (2009) [72] (pour $CoAl_2O_4$).	80
Tableau 12 Volumes de mailles « équivalent cubique » ($V_C = V_T \times 2$) des phases cubiques et tétraogonales pour les échantillons présents dans le domaine diphasé (0.5_850, 0.5_1000, 0.75_850 et 0.75_1000). La lecture horizontale permet de suivre l'évolution en température et la lecture verticale celle en composition x . Les incertitudes sont celles données par FullProf.	83
Tableau 13 Tailles de cristallites et facteurs de contrainte ε déterminés par Analyse de Williamson-Hall. Références : Taguchi et al. (2013) [86] ($CoAl_2O_4$) et Duan et al. (2011) [84] ($CoAl_2O_4$).	86
Tableau 14 Tailles de cristallites et facteurs de contrainte ε des échantillons 0.5 et 0.75 de 850 à 1400 °C pour les phases $CoAl_2O_4$, $\gamma-Al_2O_3$ et $\alpha-Al_2O_3$, déterminés par analyse de Williamson-Hall. La forme des pics chez 0.75_850 et 0.75_1000 ne nous permet pas d'obtenir des valeurs satisfaisantes pour la phase γ . La lecture horizontale permet de suivre l'évolution en température et la lecture verticale celle en composition x	87
Tableau 15 Récapitulatif des techniques employées pour caractériser chaque échantillon. S'il s'agit d'un échantillon de peinture cuite en creuset de platine, l'échantillon sera repéré par un C, si en revanche elle a été peinte sur pastille de porcelaine, elle sera repérée par un P.	93
Tableau 16 Pourcentages molaires de CoO et Al_2O_3 introduits et dissous dans la matrice vitreuse pour chaque échantillon.	99
Tableau 17 Pourcentages de précurseur (CoO ou Co_3O_4) introduit, en masse, puis en mole de CoO et pourcentage molaire de CoO dissous dans le verre pour chacun des échantillons.	101
Tableau 18 Pourcentages atomiques des éléments Al, Co, Si et Pb et rapport des pourcentages d'Al et de Co, détectés sur l'échantillon P0_1400 par analyse EDX pour chaque point de mesure représenté sur la Figure 59.	105

Tableau 19 Récapitulatif des différentes énergies rapportées dans la littérature pour le seuil K du cobalt.....	118
Tableau 20 Valeurs des énergies de seuil du cobalt (seuil-K du cobalt) pour chaque échantillon...	122
Tableau 21 Décomposition par combinaison linéaire des échantillons de pigment en utilisant 0_1400, Co ₃ O ₄ et CoO comme références.....	123
Tableau 22 Décomposition par combinaison linéaire des échantillons de pigment en utilisant 0.5_1000, Co ₃ O ₄ et CoO comme références.....	123
Tableau 23 Proportions de chaque espèce de cobalt au sein des échantillons de pigments, calculés à partir de la décomposition donnée dans le Tableau 23.	124
Tableau 24 Composition chimique en oxydes dans la phase vitreuse de chaque échantillon, pourcentage de phase cristalline résiduelle et pourcentage du cobalt introduit dissous dans la matrice vitreuse.....	124
Tableau 25 Décomposition par combinaison linéaire des échantillons de peintures en utilisant 0.5_1000, Co ₃ O ₄ et CoO comme références.....	125
Tableau 26 Décomposition par combinaison linéaire des échantillons de peintures en utilisant 0.5_1000, Co ₃ O ₄ , CoO et PCo(ac) comme références.....	125
Tableau 27 Proportions en chaque espèce de cobalt, dans la phase vitreuse et dans la phase cristalline des échantillons de peinture.	126
Tableau 28 Récapitulatif des échantillons ayant été synthétisés, selon le taux massique d'alumine introduit, la nature de l'alumine utilisée (γ ou α), le temps de palier de cuisson (15 min ou 1 h). Tous les échantillons ont été analysés par DRX, les échantillons surlignés en orange ont été analysés par RMN.....	143
Tableau 29 Pourcentage molaire en phase cristalline (α -Al ₂ O ₃ si la phase introduite est α -Al ₂ O ₃ , Al ₄ B ₂ O ₉ si elle est de type γ) mesuré dans les échantillons de glaçure, selon le pourcentage massique (et molaire) en alumine introduit et le temps de palier.....	145
Tableau 30 Pourcentages molaires de chaque oxyde ([PbO] _{mol,V} , [B ₂ O ₃] _{mol,V} , [SiO ₂] _{mol,V} et [Al ₂ O ₃] _{mol,V}) dans la phase vitreuse , selon le pourcentage massique (et molaire) d'alumine introduit dans l'échantillon complet ([Al ₂ O ₃] _{w,I} et [Al ₂ O ₃] _{mol,I}), le temps de palier et la nature de l'alumine utilisée (α ou γ).	147
Tableau 31 Fractions d'Oxygènes Non-Pontants (f _{ONP}) dans les échantillons de glaçures cuites pendant 15 minutes.	151
Tableau 32 Récapitulatif des différents échantillons préparés, leur voie de synthèse et leur température de calcination. Les échantillons repérés par un astérisque a été analysé en DRX sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å.....	161
Tableau 33 Récapitulatif des échantillons de peintures préparés, à partir de quels pigments et en quelles proportions. L'échantillon repéré par un astérisque a été analysé en DRX sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å.....	161
Tableau 34 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillon Co_SG_800, Co_SG_900, Co_SG_1000, Co_VS_1000, Co_VS2_1000 et Co_VS2_1000x2. Les incertitudes sont celles données par FullProf.	163
Tableau 35 Distances cobalt-oxygène et angles O-Co-O dans CoZr ₄ (PO ₄) ₆ pour chaque échantillon (pour lesquels nous disposons de données synchrotron), ainsi que leurs moyennes et dispersions.165	165
Tableau 36 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillons Cu_SG_800, Cu_SG_900 et Cu_SG_1000. Les incertitudes sont celles données par FullProf.	166
Tableau 37 Distances cuivre-oxygène et angles O-Cu-O dans CuZr ₄ (PO ₄) ₆ pour Cu_SG_800, Cu_SG_900 et Cu_SG_900.	167
Tableau 38 Récapitulatif des phases cristallines en présence dans chaque échantillon de peinture.	172
Tableau 39 Analyse Rietveld de l'échantillon 1_700 (alumine γ). Les incertitudes sont celles données par FullProf.	186
Tableau 40 Résultats de l'analyse Rietveld des échantillon 0 à 0.43 de 850 à 1400 °C, en utilisant le modèle de l'alumine gamma dopée au cobalt I4 ₁ /amd de Li et al.[127] pour les échantillons	

0.25_850, 0.25_1000, 0.25_1200, 0.43_850, 0.43_1000, 0.43_1200 et 0.43_1400 et un modèle cubique Fd-3m pour les autres. Le taux de cobalt est fixé d'après les proportions introduites. Y désigne ici le taux d'inversion. Les incertitudes sont celles données par FullProf.....	187
Tableau 41 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillon 0.5 à 0.75 de 850 à 1400 °C. Les incertitudes sont celles données par FullProf. Les tailles de cristallites et facteurs de contrainte ont été déterminés par Analyse de Williamson Hall. Pour la phase alumine gamma, x représente la grandeur x dans $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$. Si $x = 1$, la phase ne contient pas de cobalt.	188
Tableau 42 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillon P0 à P0.43 de 850 à 1400 °C (sauf 0.43_1200 et 1400). Les incertitudes sont celles données par FullProf. Les tailles de cristallites et facteurs de contrainte ont été déterminés par Analyse de Williamson-Hall.	189
Tableau 43 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillon P0.43_1200, P0.43_1400 et P0.5 à P0.75 de 850 à 1400 °C. Les incertitudes sont celles données par FullProf. Les tailles de cristallites et facteurs de contrainte ont été déterminés par Analyse de Williamson-Hall.....	190
Tableau 44 Analyse Rietveld de l'échantillon Co_SG_900 ($\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$). Les incertitudes sont celles données par FullProf.	191
Tableau 45 Analyse Rietveld de l'échantillon Cu_SG_900 ($\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$). Les incertitudes sont celles données par FullProf.	192
Tableau 46 Analyse Rietveld de l'échantillon PCo_VS2_1000x2_33 ($\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$). Les incertitudes sont celles données par FullProf.	193

Avertissement

Tout au long de ce manuscrit, les valeurs numériques ont été écrites avec la notation anglaise, c'est-à-dire en employant un point plutôt qu'une virgule pour séparer les décimales.

De plus, un grand nombre de termes spécifiques à la fabrication de la porcelaine et de vocabulaire utilisé à la Manufacture de Sèvres seront employés ici. Ces termes seront en *italique* lorsqu'ils apparaîtront pour la première fois et seront définis dans le corps du texte. Leur définition sera également disponible dans un glossaire à la fin de ce manuscrit.

Introduction générale

Dès sa création, la Manufacture de Vincennes puis de Sèvres a fait preuve d'une remarquable force d'innovation, afin de parvenir à produire de magnifiques porcelaines, capables de rivaliser avec celles des autres grandes manufactures européennes et avec les porcelaines chinoises. Dirigée par de grands noms de la science française, comme le céramiste Alexandre Brongniart ou le chimiste Jacques-Joseph Ebelmen tout au long du XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles, la Manufacture a accompagné le développement de la chimie et de la minéralogie.

En effet, encore aujourd'hui, la Manufacture produit elle-même la totalité des pigments et des peintures qu'elle emploie pour décorer les porcelaines. Ainsi, elle a acquis à travers ses 280 ans d'histoire, une incroyable collection d'échantillons historiques, fruit d'années de travail et de recherches empiriques. Peu de caractérisations physico-chimiques ont été menées sur les pigments une fois synthétisés, et sur les peintures, hormis celles conduites par *Louisiane Verger* dans son travail de thèse ¹. Ainsi, même si certains sont utilisés par d'autres fabricants de porcelaines, nous ne connaissons pas entièrement l'état des pigments, et donc ne connaissons pas leurs mécanismes de transformation au sein des glaçures, ce qui rend difficile l'optimisation de la création de peintures pour porcelaine.

Or, l'une des missions principales de la Manufacture de Sèvres aujourd'hui est la préservation d'un riche patrimoine humain et de savoir-faire acquis depuis plus de deux siècles. Afin de valoriser la collection du laboratoire de la Manufacture, il a été décidé, grâce à un financement de la Fondation Bettencourt-Schueller, de proposer une caractérisation physico-chimique des pigments de la collection.

La première mention des spinelles date de 1546 par Georgius Agricola dans son traité *De Natura Fossilium* ². Le premier minéral spinelle décrit était le spinelle $MgAl_2O_4$ dopé au chrome, lui donnant une couleur rouge semblable à celle du rubis. Suite à cela, avec le développement de la minéralogie, de nombreux autres minéraux spinelles sont découverts. Et avec le développement des méthodes d'analyse chimique des roches et celui de la cristallographie, peu à peu, les grands savants reconnaissent l'appartenance de plusieurs de ces minéraux à une famille commune, qui prend alors le nom de son premier membre : Spinelle. La structure cristallographique spinelle fut résolue pour la première fois par William Henry Bragg et William Lawrence Bragg en 1915 ³. Depuis, de nombreux autres composés spinelles ont été étudiés. Cette structure peut en effet accueillir de nombreuses substitutions et forme très facilement des solutions solides. Encore aujourd'hui, il reste énormément de choses inconnues sur les spinelles, notamment sur leurs diverses pertes de symétries, sur leur caractère potentiellement lacunaire souvent en lien avec des écarts à la stœchiométrie, et, ce qui va nous intéresser particulièrement, sur leur stabilité en glaçure pour porcelaine. Aujourd'hui, les pigments spinelles représentent près de la moitié des pigments employés à la Manufacture de Sèvres.

Le Bleu Thénard $CoAl_2O_4$ est un composé spinelle utilisé comme pigment bleu. Il fut préparé en 1803 par Louis-Jacques Thénard. Celui-ci avait pour mission, confiée par le ministre de l'Intérieur de l'époque Jean-Antoine Chaptal, de concevoir un pigment bleu capable de remplacer le Bleu Outremer, préparé à partir de Lapis Lazuli, ce qui le rendait extrêmement cher et peu accessible dans le contexte du blocus continental. Le pigment synthétisé devait être capable de résister aux hautes températures des fours à porcelaine, de façon à être utilisable par la Manufacture de Sèvres. Pourtant,

l'adaptation de ce pigment en peinture pour porcelaine fut difficile. De nombreuses zones d'ombres persistent entre 1803, date de la première publication de Thénard sur son pigment bleu, et 1880, date à laquelle la peinture Bleu Outremer N°25, à base de Bleu Thénard, rejoint officiellement la *palette* de Sèvres. Même si pendant ce laps de temps, ce pigment fut utilisé pour d'autres applications que les arts du feu, l'adaptation du Bleu Thénard en glaçure aura donc pris près de 77 ans. Une étude détaillée, reprenant la synthèse de Thénard, et évaluant sa stabilité et sa réactivité en peinture pour porcelaine, permettrait de lever le voile sur cette période de 77 ans, et d'offrir une meilleure compréhension de la réactivité des pigments spinelles en général dans les glaçures.

Par ailleurs, la Manufacture de Sèvres incarne la préservation des savoir-faire, tout en gardant son esprit d'innovation : apprendre du passé et expérimenter pour développer toujours de nouvelles couleurs. Dans cet esprit, la publication d'une étude concernant l'utilisation de composés de structure NZP comme pigments a attiré notre attention ⁴. La famille des NZP (de l'archétype $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) bénéficie d'une grande stabilité et de nombreuses possibilités de substitutions qui lui ont valu par ailleurs d'être très étudié comme superconducteur ionique sous l'acronyme NASICON. Plusieurs pigments comme $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ont ainsi été synthétisés et intégrés dans des glaçures pour céramiques commerciales. Les premiers résultats semblent prometteurs.

Ce manuscrit de thèse s'organise donc comme suit :

- ❖ Le **Chapitre 1** constitue une introduction générale sur la porcelaine et sur la Manufacture de Sèvres. L'histoire du Bleu Thénard et de son adaptation aux procédés de la Manufacture y est décrite. Elle est remise dans le contexte du développement de la chimie, de la minéralogie et de la cristallographie, et dans celui de l'histoire des spinelles en général. De cette manière, nous pouvons mieux comprendre à chaque étape, quelles étaient les connaissances disponibles aux différents acteurs rencontrés.
- ❖ Le **Chapitre 2** propose un état de l'art sur les composés spinelles, le Bleu Thénard et sa stabilité dans un verre ou une glaçure pour porcelaine, afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu, et les zones d'ombres qui restent à comprendre.
- ❖ Le **Chapitre 3** porte sur la reproduction de la synthèse de Thénard et l'étude des spinelles de composition intermédiaire entre CoAl_2O_4 et Al_2O_3 , leur structure cristalline, leurs propriétés optiques et leur couleur.
- ❖ Le **Chapitre 4** concerne l'intégration des pigments préparés au Chapitre 3 dans une peinture pour porcelaine, leur caractérisation cristallographique et leurs propriétés optiques. Ce chapitre vise à comprendre les mécanismes de dissolution et de recristallisation qui ont lieu lors de la cuisson de la peinture, afin de choisir les conditions initiales optimales pour obtenir la couleur bleue désirée.
- ❖ Le **Chapitre 5** étudie le phénomène de modification de la valence du cobalt lors de la cuisson de la peinture. L'objectif est de déterminer le degré d'oxydation de l'ion colorant et son environnement, aussi bien dans la phase cristalline que dans la matrice vitreuse.
- ❖ Le **Chapitre 6** examine la différence de réactivité des alumines α et γ , composants secondaires du Bleu Thénard, en peinture pour porcelaine, leur limite de solubilité et leurs dynamiques de recristallisation. Les verres du système $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainsi synthétisés sont caractérisés.

- ❖ Le **Chapitre 7** s'intéresse à la synthèse de composés $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ à structure NZP, leur potentiel comme pigment, la résolution de leur structure cristalline et leur stabilité dans une peinture pour porcelaine.

Chapitre 1

1. Introduction

Puisque nous allons nous intéresser aux pigments historiques de la Manufacture de Sèvres, étudions dans un premier temps son histoire et la nature de ses productions pour mieux comprendre les enjeux de ce projet. Nous commencerons donc par une présentation de la Manufacture et des différents types de porcelaines et de décors. Puis, étant donné que la majorité des pigments employés à Sèvres sont des spinelles, nous nous intéresserons à leur histoire, placée dans le contexte du développement de la Chimie, de la Minéralogie et de la Cristallographie aux XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles. Au cours des Chapitres suivants, nous nous intéresserons à un pigment en particulier, emblématique de l'histoire de Sèvres : le Bleu Thénard CoAl_2O_4 . L'objet de la cinquième partie de ce Chapitre 1 sera donc de présenter son histoire, et comment elle s'inscrit dans celle de la collection de Sèvres, ainsi que les problèmes d'utilisation liés à ses particularités physico-chimiques.

1.1. La Porcelaine de la Manufacture de Sèvres

1.1.1. Définitions

Une céramique est un matériau inorganique, non métallique, monolithique, mono ou polyphasé, polycristallin, obtenu à haute température. Il peut présenter une phase amorphe mais, contrairement au verre, comporte au moins une phase cristalline.

La porcelaine est une céramique caractérisée par sa finesse, sa couleur blanche et sa transparence. Elle est composée d'une phase vitreuse et d'une ou plusieurs phases cristallines.

La porcelaine dite *dure*¹ est préparée à partir de kaolin, de quartz et de feldspath ($(M^{I-x}, M^{II-x})\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$, $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$). Le kaolin est une argile à base de kaolinite de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Grâce à la quasi-absence d'éléments de transition substitués, elle permet d'obtenir une pâte très blanche contrairement à la plupart des phyllosilicates.

Par ailleurs, de par sa structure TO (ou 1:1), le kaolin contient plus d'alumine que la plupart des phyllosilicates TOT (ou 2:1), plus communs (pyrophyllite, smectites) (voir Figure 1), ce qui a pour effet d'augmenter le caractère réfractaire de la pâte : plus il y en a, plus la température de cuisson de la pâte (entre 1200 et 1400 °C) pourra être élevée, favorisant la densification.

¹ Ce terme sera expliqué plus loin

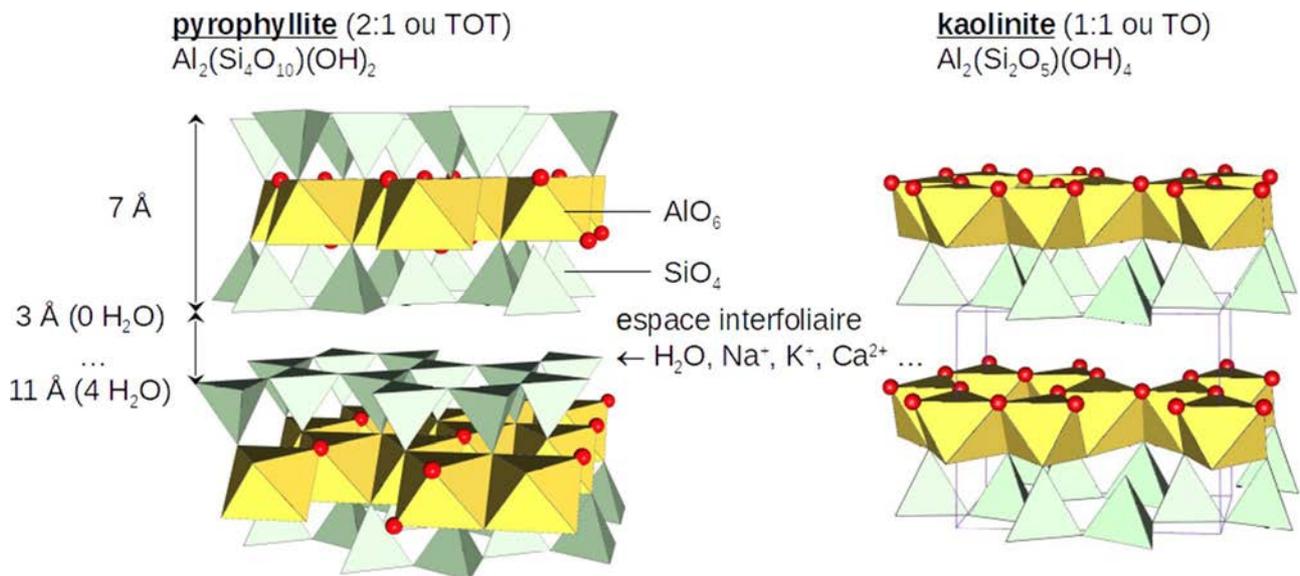


Figure 1 Schéma de la structure de la pyrophyllite (TOT) et de la kaolinite (TO).

Après cuisson, la pâte comporte des cristaux de solides infondus (quartz, ...) ou néoformés (cristobalite SiO_2 , mullite $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$, $0.17 \leq x \leq 0.5$) inclus dans une phase vitreuse très peu poreuse, ce à quoi elle doit sa transparence, voir Figure 2. Cette phase vitreuse est due à la présence de quartz et de feldspath, mais aussi à l'excès de silice restant après la transformation indirecte de la kaolinite en mullite. Le silicium est alors le formateur du réseau vitreux et le feldspath apporte les oxydes modificateurs (Na_2O , K_2O et CaO) qui vont abaisser la température de vitrification.

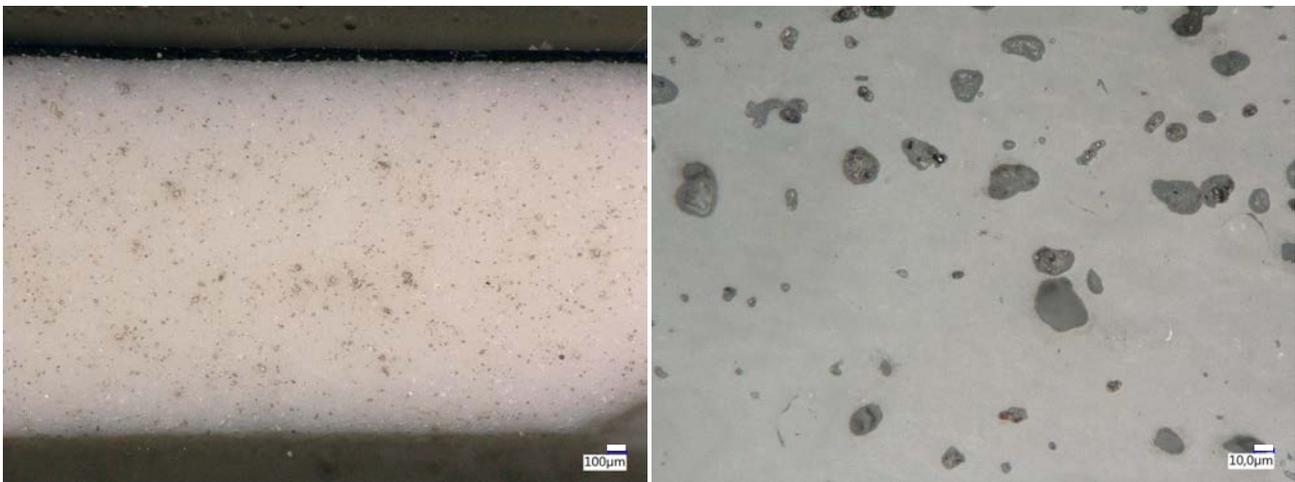


Figure 2 Photographies prises au Microscope Optique d'une coupe de porcelaine. Les taches sombres observées sont des pores résiduels après cuisson.

1.1.2. Les différentes Pâtes à Sèvres

Il existe aujourd'hui à Sèvres trois pâtes de porcelaine dure et une de porcelaine tendre². Chacune présente une composition et une température de cuisson propre. Pour chaque type de pâte et de décor associé, il existe une palette de couleurs dédiée. Chacune de ces pâtes sera donc utilisée pour des applications différentes⁵.

Porcelaine tendre

La pâte tendre contient :

Cendre d'os (~ Ca₃(PO₄)₂) ...50%

Pegmatite de Marcognac³.....25%

Kaolin.....20%

Argile blanche.....5%

Les proportions sont données en masses. La cuisson s'effectue à 1260 °C sous atmosphère oxydante.

Porcelaine dure

Comme mentionné plus haut, trois formules de pâtes dures ont été développées à Sèvres : la pâte dure ancienne (P.A. ou D.A.), la pâte dure nouvelle (P.N. ou D.N.) et la pâte Antoine d'Albis (P.A.A.), dont les formulations sont données dans le Tableau 1. La composition chimique de la pâte dure ancienne D.A. est donnée dans le Tableau 2.

	<i>D.A.</i>	<i>D.N.</i>	<i>P.A.A.</i>
<i>Kaolin</i>	73	45	50
<i>Feldspath</i>	10	30	21
<i>Quartz</i>	13	25	29
<i>Craie</i>	4	0	0
<i>T° cuisson (°C)</i>	1380	1280	1400
<i>Atmosphère</i>	Oxydante	Oxydante	Réductrice

Tableau 1 Compositions (en pourcentages massiques) et conditions de cuisson des pâtes dures

<i>Matières</i>	<i>D.A.</i>
<i>SiO₂</i>	61.3
<i>Al₂O₃</i>	
<i>Fe₂O₃</i>	31.68
<i>TiO₂</i>	
<i>CaO</i>	4.53
<i>MgO</i>	
<i>K₂O</i>	2.49
<i>Na₂O</i>	

Tableau 2 Composition chimique (en pourcentages massiques) de la pâte dure ancienne D.A.

² La différence entre porcelaine dure et porcelaine tendre est expliquée plus en détail au paragraphe 1.2.

³ La pegmatite de Marcognac est une roche blanche composée de feldspath (potassique, sodique et calcique), de quartz et d'un peu de kaolin.

1.1.3. Les types de décors

Avant cuisson, la pâte de porcelaine façonnée est qualifiée de *porcelaine crue*. Elle subit une première cuisson dite de *dégourdi* à 980 °C afin d'éliminer une grande partie de l'eau présente dans la porcelaine et de faciliter sa manipulation. A l'issue de cette cuisson la porcelaine est ainsi appelée *porcelaine dégourdie*. Elle reste très poreuse, non vitrifiée et peut être recouverte ou non d'un émail avant de subir une seconde cuisson à plus haute température (entre 1260 et 1400°C) conduisant à la vitrification en profondeur de la porcelaine. Une porcelaine cuite avec émail à haute température sera appelée *porcelaine émaillée* tandis qu'une porcelaine cuite sans émail sera appelée *biscuit*. Le biscuit sera blanc mat, là où une porcelaine émaillée pourra être blanc brillant si l'émail est transparent ou coloré.

Pour la suite, nous ne nous intéresserons qu'à la *porcelaine dure*.

A Sèvres, l'émail sera appelé *couverte*. Sa formule varie selon la pâte utilisée, comme le montre le Tableau 3. La couverte peut être incolore ou colorée s'il l'on ajoute des oxydes colorés à sa composition. La Couverte Incolore de Pâte dure ancienne sera notée CI-DA et celle de Pâte nouvelle CI-DN.

	CI-DA	CI-DN
K_2O	0.27	0.2
Na_2O	0.45	0
MgO	0	0.4
CaO	0.28	0.4
Al_2O_3	1.27	0.7
SiO_2	11.48	5

Tableau 3 Tableau des compositions (en moles) des couvertes incolores de pâte D.A. et D.N. Cette façon d'écrire en fixant les proportions en éléments fondants (K_2O , Na_2O , MgO et CaO) à 1,0 permet de voir rapidement comment la couverte va se comporter. Le rapport entre oxydes fondants et SiO_2/Al_2O_3 détermine la température de cuisson et l'aspect une fois cuite.

Pour la réalisation des décors, on distingue ceux de *Grand Feu*, pour les fonds colorés et cuits à la même température que la pâte (1280 ou 1380 °C selon la pâte) et ceux de *Petit Feu* pour les motifs colorés, apposés sur la *porcelaine émaillée* (avec une couverte incolore) et cuits vers 780 – 920 °C.

Décors de Grand Feu

Ils sont de quatre types : les *Pâtes colorées*, les *sous-couvertes*, les *couvertes colorées* et les *sur-couvertes*.

Les *Pâtes Colorées* sont un peu différentes des autres types de décors de *Grand Feu*. Il s'agit de pâtes de porcelaine auxquelles on a ajouté un oxyde colorant. Elles sont posées sur *porcelaine crue* afin d'obtenir des décors en relief. La Pâte et son décor sont ensuite cuits en *dégourdi*, puis un émail incolore est ajouté et la pièce cuite à nouveau à 1280 °C.

Les *Sous-Couvertes* sont appliquées sur *porcelaine dégourdie*. Il s'agit d'un mélange très concentré en pigment (60% massique en moyenne) auquel on ajoute un composant incolore⁴. Une couche de Couverte Incolore est appliquée par-dessus et le tout est cuit à 1280 °C.

Les *Couvertes Colorées* sont également appliquées sur *porcelaine dégourdie*. Entre 2 et 10 % massiques de pigment ou directement d'oxyde coloré sont mélangés à la couverte incolore. Le tout est cuit à 1280 °C.

Les *Sur-Couvertes* sont appliquées sur *porcelaine émaillée*. Composées d'un mélange d'en moyenne 40% massiques de pigment et de couverte incolore, elles permettent d'obtenir une couleur plus intense que les *couvertes colorées*, comme les *sous-couvertes* mais sans l'effet de transparence due à l'émail incolore qui les recouvre.

Décors de Petit Feu

Les décors de *Petit Feu*, ou *Peintures de Petit Feu*, sont appliqués sur *porcelaine émaillée* avec une couverte incolore et cuits entre 780 et 920 °C. Il s'agit d'un mélange de pigment (en moyenne 20 à 30 % massiques) avec un *fondant* incolore, qui est une fritte de verre borosilicaté riche en plomb (voir Tableau 4). Ils présentent des couleurs plus chatoyantes, destinées à réaliser des motifs plus fins que les couvertes colorées.

Oxyde	Fondant 4 DA
PbO	39.5
B ₂ O ₃	35.9
SiO ₂	24.6

Tableau 4 Composition en pourcentages molaires du fondant de Petit feu 4 DA.

La couche de peinture de petit feu est posée sur porcelaine émaillée, comme montré sur la Figure 3. En effet, les deux autres possibilités seraient de la poser sur porcelaine dégourdie ou sur biscuit. La première impliquerait de cuire la peinture en grand feu ce qui la détruirait et la seconde conduirait à appliquer la peinture sur une porcelaine dont les pores sont quasiment fermés, et donc l'adhésion entre les couches serait mauvaise.

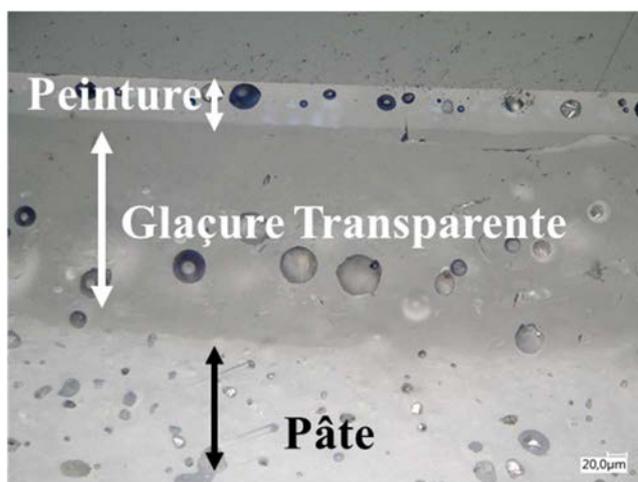


Figure 3 Photographie en Microscopie Optique d'une coupe de porcelaine émaillée sur laquelle on a posé une couche de peinture de petit feu.

⁴ Composé selon la pâte de kaolin, de CI-DA ou CI-DN, de pegmatite de Marcognac ou encore de Pâte D.N. crue

La peinture est posée en très fine couche, d'où la proportion importante de pigment. Ici le *fondant* n'a pour objectif que de fixer les grains de pigment à la surface de la porcelaine. Il est donc primordial que les pigments ne soient pas trop attaqués par le fondant et ne soient pas dissous dans la matrice vitreuse.

Dans la suite de cette thèse, seules les *peintures de petit feu* appliquées sur *porcelaine dure ancienne émaillée* nous intéresseront. Nous étudierons la stabilité des pigments spinelles dans la *peinture*. Désormais les termes *émail* ou *couverte* désigneront la couche de *couverte incolore* sous la peinture de petit feu, et les termes *peinture* ou *glaçure* désigneront le décor de petit feu.

Le Tableau 5 permet de faire un récapitulatif des différents types de décors.

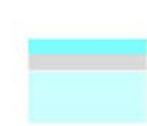
Décor	<i>Pâte Colorée</i>	<i>Sous-Couverte</i>	<i>Couverte Colorée</i>	<i>Sur-Couverte</i>	<i>Peinture de Petit Feu</i>
Stratigraphie					
	 Pâte	 Décor	 Email Incolore		

Tableau 5 Tableau récapitulatif des différents types de décors pour porcelaine à Sèvres

1.2. Histoire de la Manufacture de Sèvres

En 1740 est fondée à Vincennes une manufacture de porcelaine tendre, produite à partir de verre fritté, de craie et d'une argile blanche. Cuite en biscuit (voir 1.1.3), elle est ensuite recouverte d'une *couverte incolore* plombifère et cuite à basse température. Cet émail est amené à se ramollir lors des cuissons des décors appliqués par-dessus et qui donc le pénètrent. Les couleurs sont appliquées en couches épaisses et restent ainsi brillantes.



Figure 4 Trembleuse par Étienne-Jean Chabry (v. 1776), musée d'Art du comté de Los Angeles. Source : Wikipedia

Prise sous le patronage de Louis XV et de la marquise de Pompadour, elle devient Manufacture Royale en 1745. En effet, les porcelaines blanches chinoises sont très en vogue à la Cour, et il vient l'idée de développer en France une Manufacture de porcelaine capable de les égaler. Mais la porcelaine tendre de Vincennes est sensible aux changements température et son émail se raye facilement, contrairement à la porcelaine dure chinoise qui se caractérise par l'utilisation d'une argile blanche particulière : le kaolin. Se lance alors une course en France pour trouver cette argile si précieuse. C'est chose faite en 1768 avec la découverte d'un gisement à Saint-Yrieix près de Limoges.

Avec ce kaolin naît alors à Sèvres la porcelaine dure⁵ en 1772 qui fera la renommée de la Manufacture (voir Figure 4 et Figure 5).



Figure 5 Vénus faisant couronner la Beauté par les Grâces, d'après un modèle en terre cuite de Louis-Simon Boizot (1743-1809). Modèle créé en 1773. Biscuit de porcelaine dure, Manufacture royale de Sèvres, fin du XVIIIe siècle. Source : Wikipedia

Après la Révolution, la Manufacture devient Nationale et est placée à sa tête le céramiste Alexandre Brongniart (Figure 6). Celui-ci va travailler à développer des couleurs à peindre pour la porcelaine dure et permettre l'essor de la Manufacture. Il crée en 1802 une collection à l'origine d'un musée dédié à toutes les céramiques qui sera inauguré en 1824. En 1861 commence la construction de nouveaux ateliers de production et d'un nouveau musée sur une parcelle du Domaine de Saint-Cloud ; la Manufacture emménage officiellement en 1876 dans les bâtiments qu'elle occupe encore aujourd'hui.



Figure 6 Portrait d'Alexandre Brongniart, directeur de la Manufacture de Sèvres, Emile-Charles Wattier (1800-1868) — Cité de la céramique de Sèvres. Source : Wikipedia

⁵ Voir 1.1.2

Après la tourmente de la Révolution, Brongniart craint que la présence de la pâte tendre ne nuise à la pâte dure et décide donc, par soucis d'économies, d'abandonner la pâte tendre. La pâte dure (ou d'après 1.1.2 la pâte D.A.) est riche en kaolin, ce qui lui donne une très bonne blancheur. Mais cette pâte est très difficile à façonner et présente ce que l'on appelle la « mémoire de la pâte » : toute contrainte appliquée lors du façonnage réapparaîtra après cuisson sous forme de fente ou de déformation. Elle est cependant très résistante aux changements thermiques, grâce à sa faible dilatation thermique.

En 1847, Jacques-Joseph Ebelmen (1814-1852) devient Administrateur de la Manufacture, après avoir été deux ans adjoint au service de Brongniart. Nous parlerons plus loin (aux paragraphes 1.3 et 1.4) de ses travaux qui ont beaucoup apporté notamment à la synthèse cristalline. A sa mort en 1852, Victor Régnault prend sa suite comme directeur.

A partir du milieu du XIX^{ème} siècle, se fait ressentir un besoin de renouveau à la Manufacture. Il est alors décidé de développer une nouvelle pâte. Ainsi, la porcelaine nouvelle (P.N. ou D.N.) naît en 1882. Plus proche des porcelaines chinoises, elle ne contient que 40% de kaolin. Plus facile à façonner car ne présentant pas le problème de mémoire de forme, elle a une plus forte dilatation thermique. Moins blanche et transparente que la D.A., elle permet néanmoins d'employer des couvertes de couleurs vives et transparentes. Ainsi elle devient le support idéal pour les décors de grand feu.

Les longues années d'abandons de la pâte tendre eurent des conséquences lourdes, car peu de temps suffit pour que les savoir-faire se perdent. Lorsque vers 1860 Regnault voulut la retrouver, ce fut sans succès. Les recherches furent reprises et abandonnées pendant des décennies. Ce n'est que depuis 1977 que la Manufacture possède à nouveau une pâte tendre (voir 1.1.2). Elle n'est plus préparée comme au XVIII^{ème} siècle, mais comme les porcelaines tendres anglaises. D'une forte translucidité et d'une bonne blancheur, elle permet de rééditer les pièces du XVIII^{ème} siècle et d'obtenir des formes complexes.

Les pièces produites par la Manufacture sont d'une remarquable finesse et démontrent la maîtrise de la fabrication de la porcelaine, dont toutes les étapes sont réalisées à Sèvres, de la formulation des pâtes et des pigments à la mise en forme et au décor. Appartenant aujourd'hui au ministère de la Culture, la Manufacture continue de produire des pièces, que ce soient des reproductions d'anciens services ou à travers des collaborations avec des artistes contemporains. S'agissant d'un patrimoine culturel humain exceptionnel, elle continue de former des apprentis et d'entretenir et de préserver ses savoir-faire acquis pendant ses 280 ans d'histoire.

1.3. Contexte Historique

Nous allons, dans la partie 1.4., nous intéresser à l'histoire des Spinelles : comment, au fur et à mesure que de nouveaux minéraux sont découverts, le développement de la chimie et de la cristallographie permet aux scientifiques de comprendre que ces minéraux naturels appartiennent en réalité à une même famille. Afin de mieux comprendre le contexte de cette histoire, nous allons présenter dans cette partie les grandes étapes du développement de la chimie et de la cristallographie au XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècle qui nous seront utiles pour la suite.

Le développement de la chimie passe par la découverte de nouveaux éléments. En effet, dans l'Antiquité, seuls l'or, l'argent, le cuivre, l'étain, le plomb, le fer, le mercure, le soufre et le carbone sont connus. Plus tard les alchimistes découvrent d'autres éléments : l'arsenic isolé sous forme de corps pur simple est souvent attribué à Albertus Magnus (1193-1280), l'antimoine, le bismuth et le

phosphore (Brandt, 1669). Ensuite, au XVIII^{ème} siècle sont isolés le zinc (Homberg, 1695), le cobalt (Georg Brandt, 1737), le nickel (Cronstedt, 1751) et le manganèse (Scheele et Gahn, 1774).⁶

Louis-Nicolas Vauquelin^{7,8} (1763-1829) découvre le chrome en 1797 et le béryllium en 1798. Il publie dans le Journal des Mines en 1797 son «Analyse du plomb rouge de Sibérie» dans lequel il découvre le chrome comme nouveau métal⁹. Il réalise l'analyse chimique de très nombreux minéraux découverts depuis peu, comme nous le montrerons plus loin.

Parallèlement, la cristallographie se développe avec les travaux de Torbern Olof Bergman (1735-1784), et ceux de Jean-Baptiste Romé de L'Isle (1736-1790). L'utilisation du goniomètre d'application développé par Arnould Carangeot (1742-1806) en 1780¹⁰ permet à Romé de Lisle¹¹ de démontrer sa Loi de Constance des angles dans sa *Cristallographie* en 1783³. Cette loi qu'il énonce pour la première fois dans son *Essai de Cristallographie* en 1772 stipule : « Quelles que soient les dimensions relatives de deux faces déterminées d'un même cristal, elles présentent toujours entre elles le même angle dièdre ».

Cette constance des orientations des faces sera expliquée en 1781 par la loi des Indices Rationnels (prémice à la notion de réseau cristallin) de l'abbé René-Just Haüy^{12,13} (1743-1822) qui introduit également la notion de «molécule intégrante». Affinant sa théorie sur la structure des cristaux, il publie en 1801 son *Traité de Minéralogie* en cinq volumes, dans lequel il applique ladite théorie à une très grande quantité de minéraux, fournis par la collection des Mines⁶. Haüy et Romé de Lisle ensemble sont considérés comme les pères de la cristallographie géométrique.

En 1809, Berthollet publie dans le deuxième tome du *Mémoire de Physique et de Chimie de la société d'Arcueil*, un mémoire intitulé «Sur les rapports de quantité dans les éléments de combinaisons»¹⁴. Dans ce mémoire, se basant sur des expériences faites sur des carbonates, il postule l'existence de « combinaisons intermédiaires » de substances, notion qui sera appelée plus tard non-stœchiométrie.

Alexandre Brongniart (1770-1847)^{15,16,13} que nous avons rencontré en partie 1.2 est Administrateur de la Manufacture de Sèvres de 1800 à 1847. Il publie en 1844 son fameux *Traité des arts céramiques, ou des poteries considérées dans leur histoire, leur pratique et leur théorie*, dans lequel il présente de manière exhaustive la fabrication de la porcelaine.¹⁷

Le concept d'isomorphisme, c'est-à-dire le fait que des substances de compositions chimiques différentes puissent partager la même forme cristalline est introduit par Eilhard Mitscherlich en 1819.³ Il trouvera dans la large famille des spinelles un champ d'application particulièrement intéressant.

Pierre Berthier (1782-1861)^{18,13} publie en 1834 son *Traité des essais par la voie sèche, ou, des propriétés, de la composition et de l'essai des substances métalliques et des combustibles*.¹⁹

Gabriel Delafosse (1796-1878)¹², dernier élève de René Just Haüy, à partir de sa notion de molécule intégrante, développe la notion de maille élémentaire dans sa thèse en 1840.

Jacques-Joseph Ebelmen (1814-1852)^{13,20-22} (voir 1.2) prend la suite des travaux de Berthier sur la synthèse par voie sèche. Celui-ci avait déjà réussi à reproduire des péridots et des pyroxènes. Il publie quatre mémoires sur une *Nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par voie sèche et sur l'application à la reproduction des espèces minérales*, en 1847, 1849 et deux en 1852²³. Pour faciliter la synthèse, il ajoute à son mélange un fondant, composé d'acide borique H₃BO₃ ou de borax Na₂B₄O₇.10H₂O. Ebelmen a l'intuition que le fondant constitue un « véhicule

⁶ Dont des spinelles comme nous le verront en 1.4

naturel » qui amène les réactifs à se rencontrer et améliore la synthèse. Il réussit donc à synthétiser des minéraux à des températures bien inférieures à leurs températures de fusion. Son héritage formidable est conservé, puisqu'après son décès son épouse lègue tous ses échantillons de synthèse à la Collection de Minéralogie des Mines où ils se trouvent toujours. Ces échantillons sont étudiés plus tard par M.J. Thoulet en 1879²⁴ puis par François Ernest Mallard en 1888²⁵. Nous verrons plus en détail en parties 1.4 et 1.5 des exemples spécifiques d'échantillons synthétisés par Ebelmen.

Auguste Bravais (1811-1863)¹³, postule en 1849 la structure réticulaire des cristaux. Ne réduisant pas les particules constituantes à des points géométriques, il introduit la notion de polyèdre moléculaire, dont la symétrie détermine le système cristallin. Il propose alors quatorze types de réseaux, appelés réseaux de Bravais.²⁶

François Ernest Mallard (1833-1894)¹³ continue les travaux de Bravais sur les groupes d'espace. Mallard travaille sur l'application des réseaux de Bravais pour expliquer les propriétés physiques des matériaux, et notamment les propriétés optiques. Dans son *Traité de cristallographie géométrique et physique* dont les deux volumes paraissent respectivement en 1879 et 1884, il expose et rend accessible les travaux de Bravais aux minéralogistes jusqu'alors rebutés par la complexité mathématique de ceux-ci. Il travaille également sur les cristaux hétérogènes, les macles, le polymorphisme et l'isomorphisme²⁷.

Dans la lignée des travaux de Bravais, Arthur Moritz Schoenflies (1853-1928) et Evgraf Fedorov (1853-1919) publient ensemble la liste complète des 230 groupes d'espace en 1892.

Peu après, en 1894, Pierre Curie publie son fameux Principe de Curie(-Neumann) qui stipule : « Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits... » ; il établit un lien fondamental entre la symétrie cristalline et les nombreuses propriétés physiques qui en dépendent.

La Diffraction des rayons X par un cristal est découverte en 1912 par Max von Laue, puis la Loi de Bragg qui relie la longueur d'onde et l'angle d'incidence des rayons X avec la distance interréticulaire ($2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$) est mise en évidence par William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg en 1915. Ils réalisent les premières déterminations de structures cristallines.

L'aventure cristallographique continue, avec entre autres les positions de Wyckoff, la diffraction électronique et celle aux neutrons, la fonction de Patterson et la Méthode de Rietveld. Nous présenterons plus loin le principe plus détaillé de Diffraction aux Rayons X et de Méthode de Rietveld.

Pour plus de détails sur cette histoire, vous pouvez consulter *Historical Atlas of Crystallography* de Lima De Faria^{3,10}.

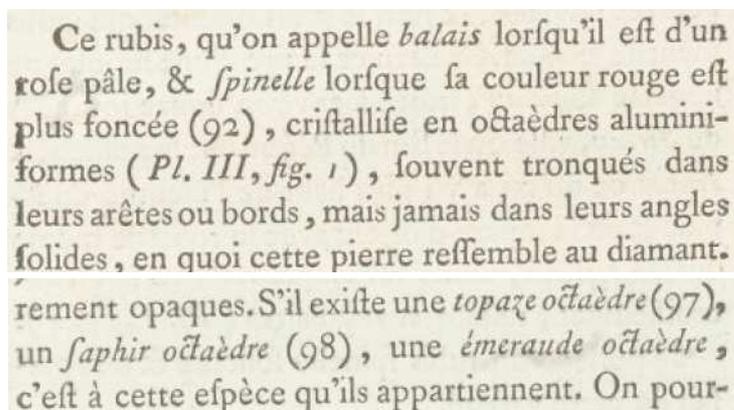
1.4. Une brève Histoire des Spinelles

Maintenant que nous avons toutes les clés nécessaires à la compréhension du contexte de développement scientifique des XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles, intéressons-nous à l'histoire des minéraux Spinelles. Pour chaque minéral naturel découvert, quelles considérations chimiques ou cristallographiques ont permis de les rapprocher en une même famille ?

A l'origine, le mot spinelle désigne une pierre (semi-) précieuse, décrite pour la première fois en 1546 par Georg Bauer dit Georgius Agricola (1494-1555). Auteur du traité *De Re Metallica*²⁸(1556) qui se veut une somme de toutes les connaissances en métallurgie de l'époque, il introduit le spinelle dans le traité *De Natura Fossilium*²(1546). Il le décrit comme ayant des cristaux pointus et des arêtes bien nettes et lui donne donc ce nom, dérivant du latin *spina* signifiant « épine ».

Longtemps, le spinelle rouge naturel ($\text{Cr}^{3+} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$ cf. Figure 8) est confondu avec le rubis ($\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ corindon), partageant une couleur similaire. On lui donne le nom de rubis spinelle. Ainsi dans la première édition de l'*Encyclopédie* de Diderot et d'Alembert, l'article Spinelle (1751, Tome 15, p. 463) renvoie à l'article Rubis (1751, Tome 14, p. 425-426) qui le décrit comme une pierre précieuse transparente d'un rouge clair.^{29,30} En effet la couleur est souvent pour les minéralogistes de l'époque l'argument principal pour distinguer deux minéraux.

Dans le Tome II de sa *Cristallographie* (1783), pages 224-230, Romé de Lisle décrit le rubis spinelle comme une pierre d'une couleur rouge cristallisant en « octaèdres aluminiformes ». De dureté inférieure à celle du diamant et du rubis mais d'une pesanteur spécifique⁷ supérieure, il n'est pas altéré par un feu violent. Romé de Lisle décrit sept variétés de spinelles, tous avec des « octaèdres aluminiformes ». Il explique qu'il possède également des rubis de diverses couleurs comme « violets, bleuâtres, jaunâtres, verdâtres, noirâtres, & d'autres entièrement opaques. » Il est le premier à différencier le rubis spinelle du rubis (corindon). Il explique également que « s'il existe une topaze octaèdre, un saphir octaèdre, une émeraude octaèdre, c'est à cette espèce [le spinelle] qu'ils appartiennent », voir Figure 7. Il faut comprendre à cela que si l'on rencontre un minéral de la couleur de la topaze, du saphir ou de l'émeraude mais présentant des cristaux octaédriques, il s'agit en réalité d'une variété de spinelle. En utilisant les propriétés de dureté, de masse volumique et de forme, Romé de Lisle est ainsi l'un des premiers à faire le rapprochement entre différents spinelles, et ce malgré des couleurs différentes.



Ce rubis, qu'on appelle *balais* lorsqu'il est d'un rose pâle, & *spinelle* lorsque sa couleur rouge est plus foncée (92), cristallise en octaèdres aluminiformes (Pl. III, fig. 1), souvent tronqués dans leurs arêtes ou bords, mais jamais dans leurs angles solides, en quoi cette pierre ressemble au diamant. S'il existe une *topaze octaèdre* (97), un *saphir octaèdre* (98), une *émeraude octaèdre*, c'est à cette espèce qu'ils appartiennent. On pour-

Figure 7 Extrait de la *Cristallographie* de Romé de Lisle (1783, Tome II, pages 224 et 228), section sur le « rubis spinelle » ($\text{Cr}^{3+} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$) source : Gallica

⁷ Pesanteur spécifique signifie ici la masse volumique

Louis-Nicolas Vauquelin publie en 1797 une analyse de Rubis Spinelle dont il montre qu'elle est composée de magnésie (MgO), d'alumine (Al₂O₃) et d'oxyde de chrome ou « acide chromique » (Cr₂O₃), responsable de la couleur rouge³¹. En 1799, Pierre-Henri Pontier rapporte du Var un minéral nouveau, qui après analyse par Tassaert et Vauquelin se trouve être de la chromite, qu'ils appellent fer chromaté³², cf. Figure 8. L'analyse chimique révèle que ce minéral contient de la magnésie, de l'alumine, de l'« acide chromique » et de l'oxyde de fer (et de la silice). D'après les explications de Vauquelin, « l'acide chromique » qui colore en rouge et où le chrome est moins lié à l'oxygène, est à différencier de l'oxyde de chrome qui colore l'émeraude en vert et qui est plus lié à l'oxygène. Un premier pas vers la compréhension de la différence de couleurs due au champ cristallin.

Ainsi, 100 parties de rubis spinelle sont composées,		Voici le tableau de leurs proportions relatives :	
1.° d'alumine	82,47.	Acide chromique	43.
2.° de magnésie	8,78.	Oxide de fer.	34. 7.
3.° d'acide chrômique.	6,18.	Alumine.	20. 3.
Perte	2,57.	Silice	2.
	<u>100,00.</u>	Total.	<u>100. 0.</u>

Figure 8 Extraits du Journal des Mines ; gauche : 1797-1798 Analyse du Rubis Spinelle (Cr³⁺ : MgAl₂O₄) par Nicolas Vauquelin (p89) ; droite : 1800-1801 Analyse du Fer Chromaté (chromite) par Nicolas Vauquelin (p523)

Dans le Tome II de son *Traité de Minéralogie* publié en 1801 p.496, Haüy décrit l'espèce Spinelle comme ayant comme forme primitive (ou ordinaire) un octaèdre régulier, comme molécule intégrante un tétraèdre régulier, rayant fortement le quartz et rayé par la *télesie* (corindon), ayant une réfraction simple (ce qui permet de le différencier du rubis), une cassure vitreuse et étant insensible au chalumeau. Il décrit des variétés rouges/roses, violettes, rouge-jaunâtres voire noirâtres. Il compare le spinelle et la ceylonite (qu'il nomme pléonaste), minéral spinelle découvert sur l'île de Ceylan (actuel Sri Lanka) en 1793³³. Dans le Tome III, page 12, il décrit ce minéral, dont l'analyse chimique révèle qu'il est composé de magnésie, d'alumine et d'oxyde de fer. Le pléonaste et le spinelle partagent la même forme primitive d'octaèdre régulier, une pesanteur spécifique proche et une dureté relativement proche. De même, on retrouve chez les deux pierres les mêmes formes secondaires. Haüy écrit même : «Le spinelle comparé au pléonaste, offre un exemple d'une conformité de caractères assez rare entre deux minéraux de diverse nature.»³⁴ En revanche, Haüy ne rapproche pas le spinelle du fer chromaté (chromite), car les seules variétés qu'il a pu observer étaient amorphes⁸. Il le décrit dans le Tome IV page 129 de son *Traité*.³⁵ Les représentations des variétés de spinelle et de ceylonite dessinées par Haüy sont données en Figure 9.

⁸ Selon les mots de Haüy : « nous n'avons encore la substance dont il s'agit qu'en masses informes, dont l'aspect seul paroît annoncer qu'elle n'est point homogène... ».

SPINELLE

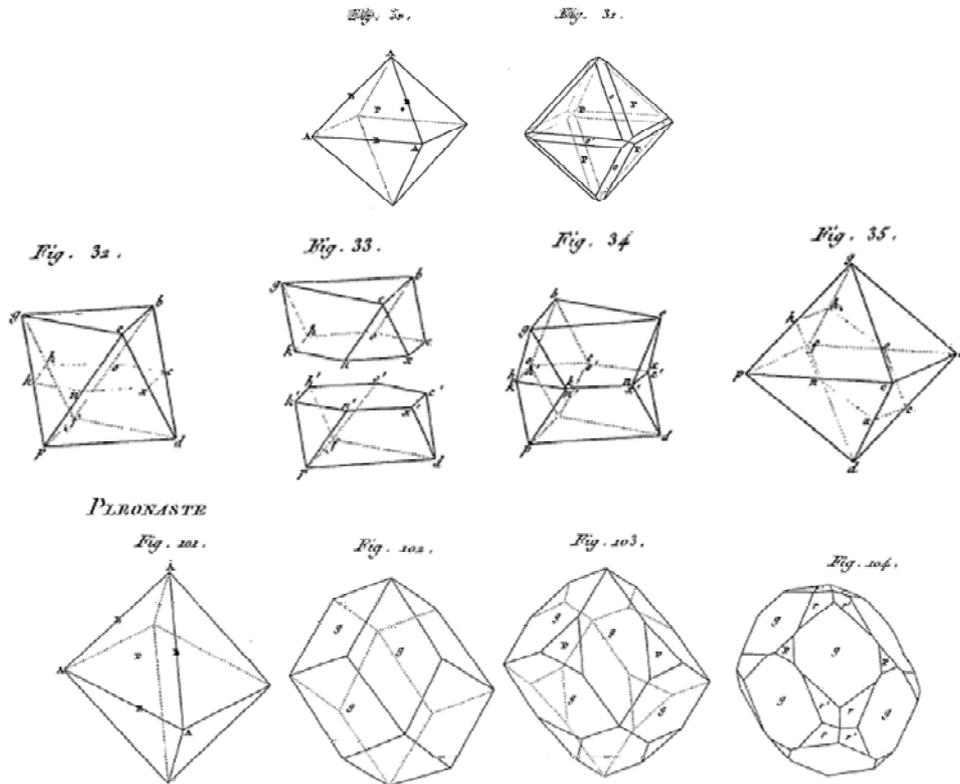


Figure 9 Extraits du Tome V du *Traité de Minéralogie* de René Just Haüy (1801) : haut : plaque XLIII figure 30 Spinelle primitif* (= forme cristalline simple), et 31-35 variétés de spinelle. bas : plaque L figure 101 Pléonaste primitif et 102 - 104 autres variétés de Pléonaste. Source : Gallica

La magnétite Fe_3O_4 est un minéral connu depuis longtemps, nommé fer oxydulé par les minéralogistes. Néanmoins il faut attendre 1845 pour que Wilhelm Karl von Haidinger en donne la première description complète. Avant cela, Haüy, dans son *Traité* (Tome IV, page 10), indique que sa forme primitive est un octaèdre régulier, et donne une description de toutes ses propriétés magnétiques. Il reconnaît que la forme d'octaèdre régulier est la même que dans le spinelle, mais les propriétés sont tellement différentes qu'il ne les rapproche pas. Les représentations des variétés de la magnétite dessinées par Haüy sont données en Figure 10.

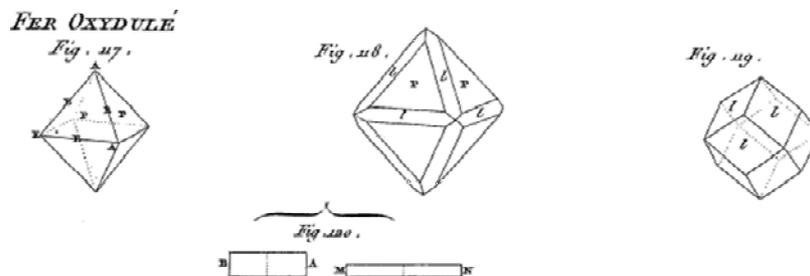


Figure 10 Extrait du Tome V du *Traité de Minéralogie* de René Just Haüy (1801) plaque LXXIV figure 117 Fer Oxydulé (magnétite Fe_3O_4) Primitif et figures 118-120 autres variétés de Fer Oxydulé (Magnétite Fe_3O_4)

La gahnite $ZnAl_2O_4$, fut décrite pour la première fois en 1807 par Karl von Moll. Analysée par Eckberg et Vauquelin, elle contiendrait de l'alumine et du zinc oxydé, ainsi qu'une légère quantité de silice et de fer. Dans son *Tableau comparatif des résultats de la cristallographie et de l'analyse chimique, relativement à la classification des minéraux*³⁶, publié en 1809, Haüy rapproche la gahnite du spinelle et la nomme même spinelle zincifère. On remarque ainsi que Haüy, à la manière de Romé de Lisle, utilise les mêmes critères pour rapprocher du spinelle des minéraux naturels récemment découverts, comme le pléonaste ou la gahnite.

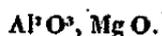
En 1813, la hausmannite Mn_3O_4 , un oxyde de manganèse spinelle, est décrite pour la première fois par Johann Friedrich Ludwig Hausmann.

Pierre Berthier découvre la franklinite $ZnFe_2O_4$ en 1819.

Dans son premier mémoire intitulé *Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales*, Ebelmen décrit le spinelle comme un aluminat de magnésie de formule Al_2O_3, MgO . Il explique que le spinelle rouge est coloré par environ 1% de chrome, mais d'autres couleurs existent également. De plus on peut échanger une partie de la magnésie avec du protoxyde de fer (FeO). Chacun de ces spinelles cristallise sous forme d'octaèdres réguliers, voir Figure 11. Ebelmen commence alors par reproduire des spinelles naturels ($MgAl_2O_4$) : le spinelle rouge dopé au chrome, bleu dopé au cobalt, incolore non dopé, et enfin noir où le fer remplace en partie le magnésium. Il tente ensuite de reproduire des aluminates trouvés dans la nature, comme le cymophane qui est un aluminat de béryllium⁹. Le Cymophane a comme formule chimique $BeAl_2O_4$ mais n'est pas isomorphe du spinelle. Ebelmen a ainsi conscience que pour rapprocher un minéral du spinelle, il faut considérer à la fois sa formule chimique et son système cristallin.

Spinelle.

Le spinelle est, comme on sait, un aluminat de magnésie de la formule



La nature nous le présente avec différentes couleurs. Le spinelle rouge, le plus estimé des lapidaires, doit sa couleur à $\frac{1}{100}$ environ d'oxyde de chrome. Quand la magnésie est remplacée en partie par du protoxyde de fer, on a des variétés plus ou moins colorées, plus ou moins opaques. Toutes cristallisent en octaèdres réguliers, peu ou point modifiés, à l'exception de la variété connue sous le nom de *pléonaste*, qui cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux.

La dureté du spinelle naturel est de 8 ; il raye fortement le quartz. Sa densité varie de 3,523 à 3,585.

Au chalumeau, toutes les variétés sont infusibles. Les variétés rouges noircissent et deviennent opaques; en les laissant refroidir, elles prennent, par transmission, une teinte verte, puis leur couleur primitive reparaît.

Figure 11 Extrait du Premier mémoire d'Ebelmen sur la synthèse cristalline en sels fondus.

⁹ Qu'il nomme aluminat de glucine, de l'ancien nom du béryllium : glucinium, car il avait un goût sucré. Un constat que chacun prendra la précaution de croire sur parole.

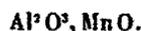
Ebelmen synthétise par la suite plusieurs aluminates : de manganèse (voir Figure 12), de fer (l'hercynite, décrite pour la première fois en 1847), de cobalt¹⁰, de chaux, de baryte et de cérium. Reprenant la synthèse du fer chromé ((Fe,Mg)(Cr,Al)₂O₄), il continue dans la synthèse de minéraux inédits, en mélangeant de l'oxyde de chrome et de manganèse pour obtenir du chromite de manganèse. En observant leur forme d'octaèdre régulier et leur capacité à rayer le quartz, il rapproche tous ces minéraux des spinelles, élargissant de manière significative le champ de cette classe de minéraux, en leur donnant pour formule A₂O₃.BO.

La jacobsite MnFe₂O₄ est décrite pour la première fois en 1869.

Aluminate de manganèse. — Pour obtenir cette combinaison, on a mêlé :

Alumine.....	3,30 ^{gr}
Protoxyde de manganèse....	2,27
Acide borique fondu.....	2,25

L'alumine et le protoxyde de manganèse sont entre eux dans le rapport indiqué par la formule



On a obtenu, après la cuisson, une matière d'un brun noir, bulleuse, et présentant dans les cavités de larges lames, qui sont brunes et transparentes quand elles sont très-minces, mais qui paraissent complètement noires quand elles ont une certaine épaisseur. Ces lames cristallisées paraissent appartenir au système régulier, car on y distingue en plusieurs points des triangles équilatéraux, et toutes les stries qu'on observe sur les lames se croisent sous l'angle de 60 ou 120 degrés. La partie lamelleuse raye fortement le quartz. **Il est probable qu'elle constitue le spinelle manganésien Al²O³, Mn O, qui n'a pas été rencontré jusqu'à présent dans le règne minéral.**

Figure 12 Extrait du Premier mémoire d'Ebelmen sur la synthèse cristalline en sels fondus.

Plus tard, en 1915, William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg déterminent la structure cristalline spinelle, donnant un critère final pour qualifier un composé de spinelle. Néanmoins, là où la structure cristalline permet de générer une grande famille des spinelles, il existe des sous-catégories, où la structure spinelle est partiellement déformée ou où la formule chimique AB₂O₄ n'est pas respectée comme pour l'hausmannite Mn₃O₄ ou pour l'alumine γ Al_{2,67}O₄ dont nous parlerons en partie 2.5.

Les principales dates de cette histoire (parties 1.3 et 1.4) sont résumées dans la frise de la Figure 13.

¹⁰ Dont nous reparlerons plus tard

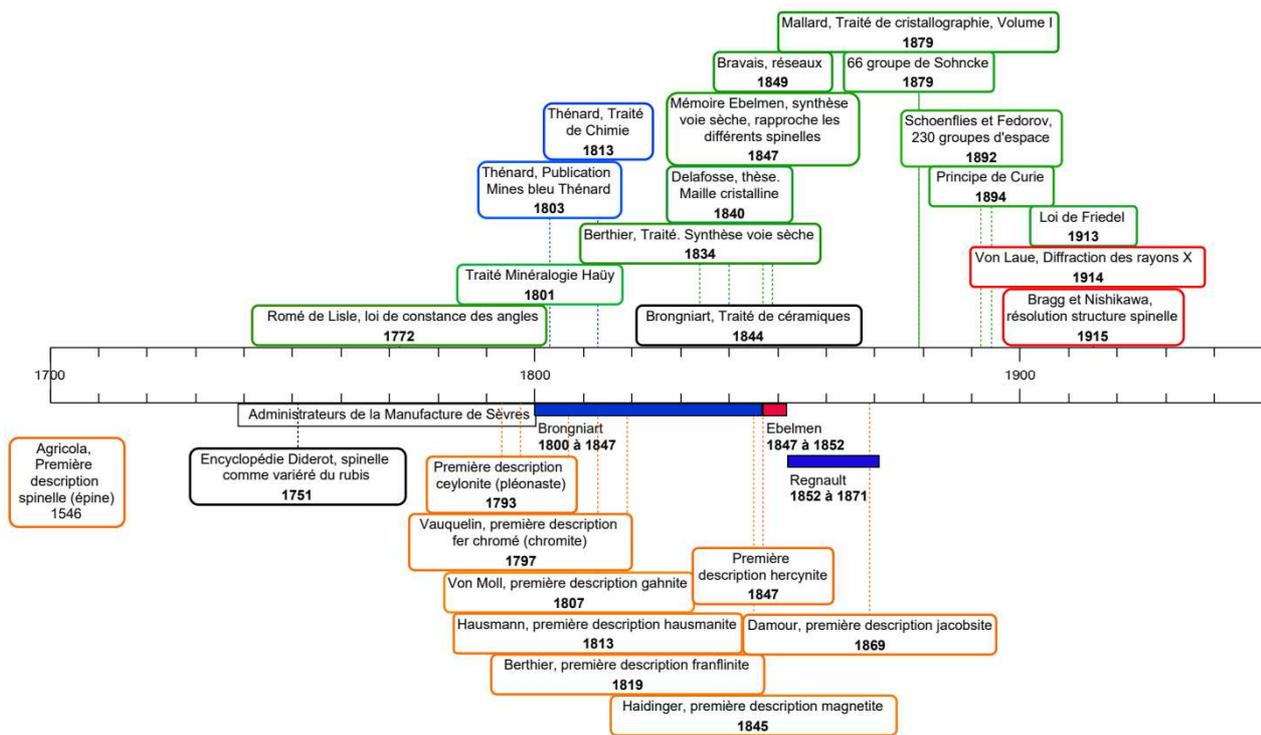


Figure 13 Principales dates de l'histoire des Spinelles. Orange : découvertes de minéraux spinelles ; vert : développement de la minéralogie/cristallographie ; bleu : Traités de Thénard (cf. partie 1.5) ; rouge : Découverte rayons X et résolution de la structure.

1.5. Histoire du Bleu Thénard

Le Bleu Thénard, c'est ce pigment bleu que nous connaissons aujourd'hui comme étant le spinelle CoAl_2O_4 . Mélangé avec plus ou moins d'alumine résiduelle de sa synthèse, il permet l'obtention de diverses nuances de bleu. Mais avant de décrire de plus près sa structure et ses propriétés (voir Chapitre 2), examinons son histoire, et le contexte de sa création.

En Egypte, la coloration du verre mais aussi des faïences et des poteries en bleu par du cobalt se développe au milieu de la 18^{ème} dynastie (1550-1295 av. J.-C.), sous le règne de Touthmosis II (1479-1424 av. J.-C.). Les sources du cobalt sont très probablement des aluns cobaltifères provenant des oasis de la région. Il a été détecté sur les poteries peintes en bleu cobalt, que le pigment est sous forme de spinelle CoAl_2O_4 , soit formé lors de la réaction entre le sel de cobalt et l'aluminium présent lors de la cuisson, soit préparé délibérément à l'avance³⁷⁻⁴⁰.

En Chine, le composé CoAl_2O_4 est également détecté sur les porcelaines à décor bleu qui apparaissent à partir de la dynastie des Tang (618-916 apr. J.-C.). Le pigment bleu est alors appliqué comme sous-glaçure¹¹. De nombreuses études se sont penchées sur l'origine possible de ce CoAl_2O_4 , que ce soit par réaction du sel de cobalt appliqué comme pigment avec l'alumine de la glaçure ou qu'il ait été synthétisé avant application. Ariane Pinto conclut dans le cadre de son travail de thèse qu'il s'agit de la deuxième possibilité.⁴¹⁻⁴⁸

Au XV^{ème} siècle, en Europe, on trouve dans une mine de Saxe un minerai jugé inutile (car impossible à réduire par le procédé direct de chauffage avec du charbon de bois) et appelé kobalt, en

¹¹ Voir partie 1.1.3

référence à un gobelin malveillant qui viendrait voler les minerais de cuivre. Les deux minerais ayant un aspect similaire, les mineurs en quête de cuivre revenaient souvent bredouilles et déçus. Ceci, combiné à la présence d'arsenic dans le minerai, détériorant la santé des mineurs, a largement participé à la mauvaise réputation du cobalt.

Ce n'est qu'au milieu du 16^e siècle que Christoph Schürer découvre une utilité pour ce minerai : grillé pour colorer le verre en bleu, en préparant ce que l'on appelle du safre ou smalt.⁶ Thénard explique dans son *Traité de Chimie Elémentaire* (Tome 1, 1^{ere} édition, 1813) que « Le cobalt est sans usages. Quoiqu'on employât, dès le quinzième siècle, la mine de cobalt grillée pour colorer le verre en bleu, il paraît que ce n'est qu'en 1733 qu'on a su qu'elle contenait un métal particulier. Brandt paraît être l'auteur de cette découverte. » En effet, vers 1735 Georg Brandt établit le fait que le cobalt est un élément à part et le qualifie de semi-métal, résultat qu'il ne publie qu'en 1739. Néanmoins le caractère élémentaire du cobalt n'est pas immédiatement accepté. Ce n'est qu'en 1780 que Tornberg Bergman obtient du cobalt métallique à partir de smalt et montre bien la différence entre le nickel et le cobalt.

Par ailleurs, en 1737, Jean Hello publie dans *Histoire de l'académie royale des sciences* la recette d'une encre sympathique, c'est-à-dire qui est invisible à moins de la chauffer, à base de cobalt⁴⁹. Ce même Hellot est chargé en 1752 d'améliorer les procédés et techniques de la Manufacture de Sèvres, où il développe notamment des colorants bleus à base de cobalt. Ultérieurement, vers 1778 est défini le fameux Bleu de Sèvres qui fait la renommée de la Manufacture, fait à base d'oxyde de cobalt.⁵⁰ D'après Antoine d'Albis, « on entend par « bleu de Sèvres » une couleur de fond, transparente, de grand feu, appliquée par putoisage¹² sur la porcelaine dure préalablement émaillée, cuite en blanc¹³ et donc le principe colorant est l'oxyde de cobalt. » Selon la nomenclature décrite au paragraphe 1.1.3, il s'agit de la sur-couverte de pâte dure N°20⁵.

Néanmoins, le pigment bleu de prédilection reste le bleu Outremer, préparé à base de Lapis Lazuli¹⁴. Thénard décrit l'obtention de ce pigment à partir de la pierre dans son *Traité de Chimie Elémentaire* : la pierre broyée est mêlée à un mastic qui sera pétri dans l'eau chaude. La première eau est jetée, la deuxième eau donne le plus beau bleu et les eaux suivantes donnent des bleus plus clairs. « Cette couleur, en raison de sa rareté, de sa beauté et de sa solidité, se vend jusqu'à 200 fr. et plus, l'once. Il paraît qu'elle était moins rare autrefois qu'aujourd'hui; car les peintres la prodiguaient dans leurs tableaux.»⁵¹

C'est pour cette raison que le Ministre de l'intérieur Jean-Antoine Chaptal demande à Thénard de trouver un autre pigment bleu capable de remplacer l'outrémer, à la fois beau et solide dans le temps, qui puisse résister aux hautes températures des fours de la Manufacture de Sèvres¹⁵. Thénard accomplit sa mission et prépare ce pigment bleu en **1799**, dont il présentera des échantillons à l'École des Mines de Paris. Il décrit pour la première fois dans le *Journal des Mines* de **1803** comment il obtient un pigment bleu en calcinant ensemble des sels de cobalt (arséniates ou phosphates) avec de l'alumine : « pour le bleu à base d'arséniate, 1 d'arséniate et 1, 1.5, 2 d'alumine ; et pour le bleu à base de phosphate, 1 de phosphate, 1.5, 2 , 3 d'alumine¹⁶. » Les proportions employées dictent la

¹² La couleur est appliquée grossièrement au pinceau, puis est régularisée par tamponnement avec un pinceau à longs poils de section circulaire et de surface plate. Le pinceau en question est appelé « blaireau » ou « putois » selon l'épaisseur des poils.

¹³ C'est-à-dire à la température de cuisson de la pâte.

¹⁴ Le bleu outremer peut être utilisé comme encre, en peinture ou en teinture mais pas pour décorer des céramiques car il ne supporte pas les hautes températures.

¹⁵ Contrairement au Lapis Lazuli.

¹⁶ Thénard ne précise pas s'il donne des proportions en masses ou en moles. En effet, la « loi des proportions définies » écrite par Joseph Louis Proust en 1794, qui explique que si deux corps simples s'unissent pour donner un composé, ce sera toujours selon un même rapport pondéral, était sûrement connue de Thénard. Néanmoins, la « loi des proportions

température de calcination : rouge cerise (~ 800 °C) pour des proportions égales et un feu plus fort pour plus d'alumine, sans être trop violent. Ici, seule la couleur dicte le choix des proportions et des températures employées. Il estime, dans le même article, le prix de fabrication du pigment à 20 à 29 francs les cinq hectogrammes. De plus il indique avoir fait tester ses préparations en peintures à la gomme et à l'huile et qu'il est difficile de le discerner du vrai outremer.⁵² Trente ans plus tard, Guimet publie une méthode de synthèse d'un Lapis Lazuli, appelé bleu Guimet.

En 1814, Thénard propose une nouvelle voie de synthèse dans le Tome 2 de son *Traité de Chimie Élémentaire, Théorique et Pratique*. Il y décrit que l'on peut calciner du phosphate de cobalt avec de l'alumine « pour obtenir une couleur bleue qui peut remplacer l'outre-mer. » Il précise que le phosphate de cobalt est « rassemblé sur un filtre et encore en gelée, on en prend 1 partie que l'on mêle le plus exactement possible avec 8 parties d'hydrate d'alumine ou d'alumine en gelée¹⁷ ». Le mélange est tout d'abord séché à l'étuve et seulement après calciné, en chauffant au rouge cerise pendant une demi-heure. Même en supposant qu'il s'agit de proportions massiques, il est difficile de formuler la composition du matériau obtenu, car le degré d'hydratation du gel d'alumine est sujet à variations, de même pour le phosphate de cobalt. Par exemple, en assimilant ces réactifs à $Al(OH)_3$ et $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, on aboutit à un rapport molaire très différent de celui du spinelle et peu réaliste pour un pigment bleu intense : $Al/O \approx 17.5$. Sans doute le degré d'hydratation du gel d'alumine est-il largement sous-estimé. Quoiqu'il en soit, l'utilisation par Thénard de précurseurs sous forme de gels diffère de ses écrits de 1803, et constitue un procédé assez novateur pour l'époque. De même, les proportions d'hydroxyde d'aluminium tendent vers un très large excès.

Par la suite, la Manufacture de Sèvres va tenter de tirer parti de ce pigment qui lui est consacré. Mais celui-ci n'intègre officiellement la palette des peintures de petit feu sous le nom de Bleu Outremer N°25 qu'en 1880. Que s'est-t-il donc passé entre 1803 et 1880 ? Nous ne connaissons que peu de choses de cette histoire, seulement les bribes laissées par les quelques échantillons historiques retrouvés à la Manufacture, et le *Traité des arts céramiques ou des poteries* (Tome 2) que Brongniart publie en 1844.



Figure 14 Palette des couleurs de petit feu de la Manufacture de Sèvres du 25 Août 1819

Dans ce traité, Brongniart décrit le Bleu Outremer N°25 comme étant obtenu en mettant le cobalt « en combinaison avec l'alumine et l'acide phosphorique ».⁵³ Il ajoute les difficultés qu'il a rencontré pour développer cette couleur : « Mais cette coloration se détruit sous l'influence des

multiples » et la théorie atomistique de Dalton, reprenant les idées de Proust n'est émise qu'en 1803 et l'hypothèse d'Avogadro seulement en 1811 et elle ne sera entièrement acceptée par la communauté scientifique qu'en 1860.

¹⁷ Là encore, les unités utilisées par Thénard ne sont pas clairement mentionnées.

alcalis¹⁸, dans des conditions que nous n'avons pu, jusqu'à présent, faire naître à volonté, pour apprendre à les éviter. » Il semble donc que la belle coloration bleue du pigment n'est pas stable dans la glaçure, et se dégrade lors de la mise en peinture sur porcelaine.

Nous ne connaissons pas exactement la démarche de recherche de Brongniart, seulement qu'il aurait reçu des échantillons de Bleu Thénard¹⁹ et les aurait soumis à l'analyse. Il y aurait trouvé du cobalt, de l'alumine, de l'oxyde de zinc, un peu d'arsenic avec en plus dans certains échantillons de l'« acide phosphorique ». Sachant cela, il tente de le reproduire par calcination « d'un mélange d'hydrate d'alumine, et d'hydrate de phosphate de cobalt ». Nous ne connaissons ni les températures de calcination employées à la synthèse du pigment, ni les proportions utilisées.

Les échantillons historiques de Bleu Outremer N°25 ne nous fournissent que peu d'informations supplémentaires : celui-ci n'a pas encore intégré la palette des couleurs de petit feu en 1819, comme le montre la Figure 14. Le tout premier échantillon produit date de **1836** (voir Figure 15).



Figure 15 Echantillon de Bleu Outremer N°25 produit en 1836

Un second échantillon de Bleu N°25 est produit en 1844 et attribué à Salvetat²⁰ (voir Figure 16), puis un autre échantillon en **1846**. Ce dernier fut présenté à une conférence le 22 mars **1872** puis fut utilisé comme accepté-type le 20 octobre **1880**, comme en atteste le verso de la plaquette (voir Figure 17).



Figure 16 Echantillon de Bleu Outremer N°25 produit en 1844

¹⁸ Les alcalis désignent ici très probablement les oxydes modificateurs introduits dans la glaçure.

¹⁹ Nous ignorons si ces échantillons ont été fournis par Thénard lui-même ou par un tiers.

²⁰ Louis-Alphonse Salvetat (1820-1882) chimiste chef des moufles (atelier des fours) de 1846 à 1880 à la Manufacture de Sèvres



Figure 17 Echantillon Accepté type de Bleu Outremer N°25 produit en 1846

Comme mentionné au paragraphe 1.4, Ebelmen (Directeur de la Manufacture de 1847 à 1852) travaille à la synthèse cristalline à partir de précurseurs qui ne sont pas des gels, mais en présence d'un fondant. Sans faire de lien avec le Bleu Thénard, il mélange de l'alumine et de l'oxyde de cobalt en proportions pour obtenir le composé $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CoO}$, avec de l'acide borique (voir Figure 18). Il obtient alors des cristaux en forme d'octaèdre régulier, rayant le quartz même si assez difficilement et « d'un bleu tellement foncé, qu'ils paraissent noirs », qu'il rapproche du spinelle²¹.

Aluminate de cobalt. — On a mêlé :

Alumine.	3,30 ^{gr}
Oxyde de cobalt.	2,40
Acide borique fondu.	2,25

Le mélange a été placé sur du platine, dans un godet en biscuit, et chauffé au four à porcelaine. Après la cuisson, la feuille de platine était recouverte de cristaux d'un bleu tellement foncé, qu'ils paraissent noirs. Ces cristaux sont des octaèdres réguliers sans modification. Leur dureté ne doit pas différer beaucoup de celle du quartz; ils le rayent, mais assez difficilement; ils sont moins durs déjà que les combinaisons précédentes.

L'oxyde de cobalt et l'alumine ayant été mêlés dans les proportions qui constitueraient la combinaison $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{CoO}$,

Figure 18 Extrait du Premier mémoire d'Ebelmen sur la synthèse cristalline en sels fondus

Il apparaît donc que la synthèse de CoAl_2O_4 fut réalisée bien avant Thénard (en Egypte (XV^{ème} s. av. J.-C.), en Chine (à partir VII^{ème} s. apr. J.-C.), par Leithner (Vienne, 1775), Gahn (Falun, 1777) et Wenzel (Fribourg, 1777)^{37,54}) et que le procédé a subi des adaptations postérieures. Mais la simplicité et la nouveauté de sa synthèse, notamment avec l'emploi de réactifs en gels, autorisant des températures de calcinations plus faibles, et le lien avec la Manufacture de Sèvres ont permis de retenir son nom. Néanmoins, les années sont longues avant que le Bleu Outremer N°25 rejoigne officiellement la palette de Sèvres. Il semble que des échantillons de Bleu Thénard aient été fournis à Brongniart et analysés par celui-ci, le conduisant à reproduire ce bleu par voie solide, non sans difficultés.

²¹ Les masses indiquées par Ebelmen correspondent bien à un rapport molaire $\text{Al/Co} = 2$ pour obtenir un spinelle stoechiométrique

Dans la suite de ce travail, et notamment dans le Chapitre 3, nous nous intéresserons à la reproduction de la synthèse de Thénard, afin de comprendre l'impact du procédé « gels » et du fort excès d'aluminium sur les pigments obtenus et de comprendre pourquoi l'adaptation en glaçure par Brongniart fut si difficile.

1.6. Origine du Projet

A travers ses 280 ans d'histoire, le Laboratoire de la Manufacture a acquis une importante collection technique de plus de 70 000 échantillons de pigments, peintures et tessons de porcelaine décorés. En effet, au XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècle se sont développées la chimie, la minéralogie et la cristallographie. Ainsi, chaque fois qu'un nouvel élément chimique était découvert, tel que le cobalt, le chrome, le vanadium ou encore le béryllium ou l'uranium, on cherchait à Sèvres à l'utiliser pour développer de nouvelles couleurs. De cette culture de la recherche et de l'innovation est née cette unique collection, qui contribue non seulement à l'enrichissement des savoirs de la Manufacture mais aussi au maintien du savoir accumulé depuis le XVIII^{ème} siècle.

Malheureusement, cette collection fut longtemps oubliée et a été parfois maladroitement stockée et non valorisée (voir Figure 19). Cette collection est une source de savoir dont il faut récolter l'information, la traiter et l'archiver. Il est donc apparu nécessaire de procéder à sa réhabilitation comme collection technique de référence et sa valorisation au sein de la Cité de la Céramique voire par la suite à sa mise à disposition aux professionnels scientifiques, artisans ou grand public.

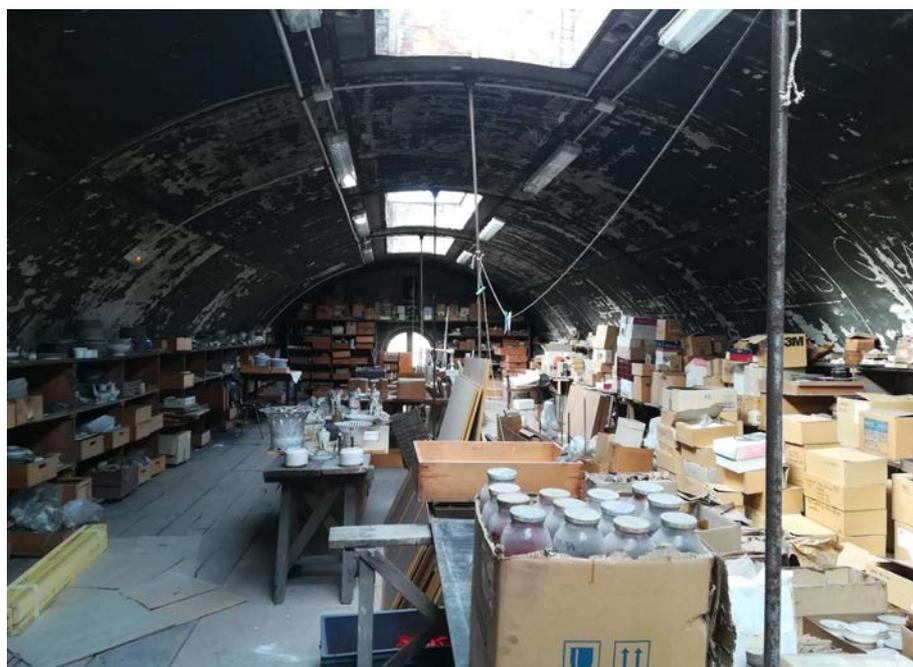


Figure 19 Photographie du grenier du Laboratoire de la Manufacture de Sèvres, prise en 2018.

C'est pourquoi il a été décidé, sous l'impulsion d'Olivier Dargaud, Chef du Service de la Recherche Appliquée (Laboratoire de la Manufacture) de 2016 à 2019 puis de son successeur Atika Chemmi, de mener un ambitieux projet de « recherche appliquée en céramique ». Financé par la Fondation Bettencourt Schueller, ce projet s'articule en deux temps :

- La réhabilitation, l'inventaire et la valorisation de la collection technique par le biais d'un chantier de collection mené par Renaud Duverne (Chargé du projet des collections techniques du laboratoire) et Lucas Batory (technicien de Régie).
- Une étude physico-chimique de la collection à travers une thèse, dont les résultats sont présentés ici.

L'objectif de cette thèse était à l'origine de proposer une caractérisation physico-chimique de la collection de pigments historiques de la Manufacture de Sèvres, en se concentrant sur ceux de structure spinelle, qui représentent 50% de la collection, permettant ainsi de comprendre leur histoire, approfondir notre connaissance de leur élaboration et de leurs propriétés, enfin de s'en inspirer pour innover et proposer de nouvelles couleurs afin d'enrichir le patrimoine chromatique de la Manufacture.

Partant de cela, nous avons décidé de nous intéresser plus particulièrement à un des pigments spinelles emblématiques de la Manufacture : le bleu Thénard. Nous avons vu que l'Histoire des pigments spinelles et du Bleu Thénard est très liée à la Manufacture et pose plusieurs questions : Pourquoi a-t-il été si difficile d'adapter le pigment de Thénard en peinture pour porcelaine à Sèvres et quel était l'impact de l'excès d'aluminium qu'il employait ? Pour répondre à ces questions, nous allons devoir étudier la réactivité des pigments spinelles, et plus particulièrement celle de CoAl_2O_4 , ses propriétés et sa stabilité en peinture de petit feu. La compréhension de ces mécanismes apporterait des clés supplémentaires à la maîtrise de la fabrication de porcelaine de Sèvres.

Forts de cette étude, nous nous intéresserons ensuite à la potentialité d'utiliser des composés de structure NZP (isotypes de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) tels que $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ pour les décors de porcelaine, introduisant un type de pigment encore jamais utilisé à la Manufacture de Sèvres.

Chapitre 2

2. Les pigments spinelles– Etat de l’Art

Maintenant que nous sommes plus familiers avec l’histoire des spinelles et de CoAl_2O_4 , regardons de plus près ce qui est rapporté dans la littérature concernant leur nature, leurs propriétés et leur réactivité. Ainsi nous pourrions mieux comprendre les phénomènes en jeu et également mettre en lumière ce qu’il reste à comprendre.

2.1. Considérations Générales sur les spinelles

Un spinelle est un composé de formule générale $AB_2\phi_4$, avec A et B des cations, et ϕ un anion pouvant être O^{2-} , S^{2-} ou Se^{2-} . Dans le cas des oxydes, la plupart des spinelles sont dits « 2-3 », c’est-à-dire avec A un cation divalent (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} ...) et B un cation trivalent (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ...), l’exemple le plus connu étant MgAl_2O_4 . Mais il existe des spinelles « 4-2 » avec deux cations divalents et un cation tétravalent (Si^{4+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} ...). Pour ce qui est des sulfo- et selenospinelles, il reste des incertitudes concernant les degrés d’oxydation des différents cations.⁵⁵

Sont connus vingt-quatre minéraux naturels oxydes spinelles, et vingt-et-un selenospinelles et sulfospinelles. Les spinelles représentent un intérêt en pétrologie. En effet l’une des phases majoritaires du manteau terrestre est un polymorphe de l’olivine, prenant une structure spinelle sous haute pression, entre 410 et 660 km de profondeur ; ils peuvent ainsi servir de géo-baromètres, voire de géothermomètres. Par ailleurs, certains ont des propriétés électroniques et magnétiques très intéressantes (par exemple la magnétite Fe_3O_4 est un matériau ferrimagnétique certainement à l’origine de la découverte du magnétisme, les spinelles ZnCo_2O_4 et NiCo_2O_4 ont une très grande conductivité et peuvent être utilisés comme conducteurs transparents⁵⁶), d’autres font de très belles pierres semi-précieuses ou sont utilisés comme pigments, ou comme céramiques transparentes pour la protection balistique (MgAl_2O_4 ⁵⁷).

Le groupe d’espace auquel appartient l’archétype MgAl_2O_4 est $Fd-3m$. La maille conventionnelle est cubique avec un total de 8 unités $AB_2\text{O}_4$ (56 atomes dont 32 anions et 24 cations). Le paramètre de maille a varie en fonction des rayons ioniques des cations. Les anions sont répartis en empilement pseudocubique compact (position (u, u, u) , $32e$, symétrie $3m$), avec les cations répartis dans les sites tétraédriques (position $8a$, symétrie $-43m$) et octaédriques (position $16d$, symétrie $-3m$). Seuls 8 des 64 sites tétraédriques sont occupés, et 16 des 32 sites octaédriques. Le sous-réseau anionique ne forme un arrangement cubique compact parfait que si :

$$d_o = a/4$$

et

$$d_T = a\sqrt{3}/8$$

soit

$$d_O/d_T = 2/\sqrt{3}$$

d_O et d_T étant les distances cation-anion dans les octaèdres et tétraèdres respectivement. Cette condition ne pouvant être satisfaite que fortuitement, u s'éloigne de sa valeur idéale (0.375 ou 0.250 selon que l'origine choisie se situe en position $-43m$ ou $-3m$ respectivement). Selon les rayons des cations A et B , u va varier pour adapter la taille des sites tétraédriques et octaédriques : s'il augmente, la taille des sites tétraédrique augmente, celle des sites octaédriques diminue, et inversement. Là où la symétrie des sites tétraédriques est inchangée par la déformation de la matrice anionique, celle des sites octaédriques diminue, passant de la symétrie d'un octaèdre régulier $m-3m$ à $-3m$.⁵⁸ La maille spinelle est représentée en Figure 20.

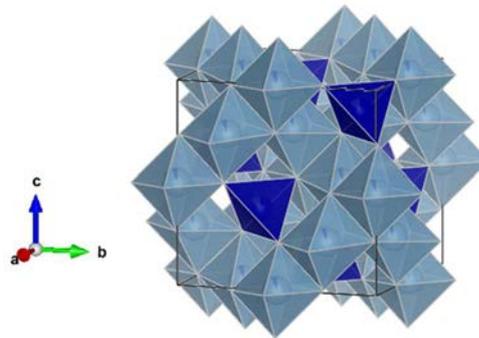


Figure 20 Structure spinelle. Bleu : sites tétraédriques ; Gris : sites octaédriques

En configuration dite *directe*, le cation divalent se trouve en site tétraédrique et les cations trivalents en site octaédrique. Mais cette configuration peut être amenée à changer, lorsque tout ou partie des cations divalents passent en site octaédrique et sont remplacés par des cations trivalent, générant un désordre défini par le taux d'inversion i . De nombreux paramètres peuvent l'influencer : la température, la contribution électrostatique à l'énergie de la matrice, les rayons ioniques, le caractère iono-covalent de la liaison, les charges cationiques et l'effet du champ cristallin.

Plusieurs effets peuvent conduire à une baisse de symétrie de la maille spinelle. En effet chez certains spinelles comme par exemple ceux de la série $[Mg^{2+}]_T(Al^{3+}_{2-x}Cr^{3+}_x)O_4$, le cation Cr^{3+} en site octaédrique ne va pas occuper le centre de gravité du site (position $-3m$) mais sera en position $3m$, générant une structure de symétrie $F-43m$. Par ailleurs, des distorsions peuvent être causées par l'effet Jahn-Teller – suite à la présence de cations de configuration électronique d^9 (Cu^{2+}) ou d^4 Haut Spin (Mn^{3+}) –, la formation de liaisons π , ou des transitions structurales induites par la température, la pression, l'environnement chimique ou des irradiations.⁵⁸

La grande variété des spinelles offre un large catalogue de propriétés. En maîtrisant la composition, on peut adapter le matériau à une application bien précise : couleur d'une pierre précieuse, haute température de fusion (matériaux réfractaires), ferrimagnétisme, catalyse chimique, haute résistivité, luminescence.⁵⁹ Richard Eppler catalogue les différents spinelles utilisés comme pigments (voir Tableau 6).⁶⁰

<i>Nom du pigment</i>	<i>Formule</i>
<i>Cobalt aluminate spinel</i>	CoAl_2O_4
<i>Cobalt tin blue-gray spinel</i>	Co_2SnO_4
<i>Cobalt zinc aluminate blue spinel</i>	$(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
<i>Cobalt chromite blue-green spinel</i>	$\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
<i>Cobalt chromite green spinel</i>	CoCr_2O_4
<i>Cobalt titanate green spinel</i>	Co_2TiO_4
<i>Chrome alumina pink spinel</i>	$\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
<i>Iron chrome brown spinel</i>	$\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
<i>Iron titanium brown spinel</i>	Fe_2TiO_4
<i>Nickel ferrite brown spinel</i>	NiFe_2O_4
<i>Zinc ferrite brown spinel</i>	$(\text{Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
<i>Zinc iron chromite brown spinel</i>	$(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
<i>Copper chromite black spinel</i>	CuCr_2O_4
<i>Iron cobalt black spinel</i>	$(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
<i>Iron cobalt chromite black spinel</i>	$(\text{Co,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
<i>Manganese ferrite black spinel</i>	$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$
<i>Chromium iron manganese brown spinel</i>	$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Cr,Mn})_2\text{O}_4$
<i>Cobalt tin alumina blue spinel</i>	$(\text{Sn,Co})(\text{Al,Co})_2\text{O}_4$
<i>Chromium iron nickel black spinel</i>	$(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$
<i>Chromium manganese zinc brown spinel</i>	$(\text{Zn,Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$

Tableau 6 Liste des spinelles utilisés comme pigments inorganiques utilisés pour les céramiques. [60]

Le Bleu Thénard CoAl_2O_4 est un pigment bleu caractérisé par une très haute stabilité thermique, mais aussi chimique, à l'exposition au soleil et aux agents atmosphériques.⁶¹ Principalement utilisé pour colorer les céramiques, il peut aussi être utilisé sur le plastique, le papier, des fibres, le caoutchouc, le verre, le ciment ou encore en peinture de chevalet.⁶² Néanmoins, la toxicité du cobalt à l'origine de sa couleur, son effet néfaste sur l'environnement et son prix élevé du fait de sa rareté, conduisent les industriels et de nombreux chercheurs à trouver des alternatives ou à en réduire les quantités : en incorporant le cobalt à une matrice spinelle incolore comme le spinelle proprement dit MgAl_2O_4 ou la gahnite ZnAl_2O_4 ⁶³⁻⁷³, en préparant une coquille de pigment autour d'un noyau de SiO_2 ou d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁷⁴ ou encore en utilisant un support de kaolin⁷⁵, d'halloysite⁷⁶ ou d'oxyde de titane TiO_2 ⁷⁷⁻⁸⁰.

Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées : la plus classique est la réaction à l'état solide, en co-broyant puis en calcinant un mélange d'oxydes^{70,74,81}. Très simple à mettre en œuvre, ne nécessitant aucun solvant et présentant un bon rapport coût/performance, elle permet d'obtenir des composés avec une surface spécifique faible. Elle nécessite néanmoins de fortes températures de calcination sur de longues périodes et peu donner des produits secondaires non désirés et une certaine hétérogénéité. Cela est d'autant plus vrai que les réactifs employés ont des réactivités très différentes, si l'un est un réfractaire par exemple. Ce sera le cas pour l'alumine α qui doit réagir avec l'oxyde de cobalt pour donner CoAl_2O_4 : peut alors résulter une non-stœchiométrie qui, comme nous le verrons, a un impact considérable sur la couleur. Citons également les méthodes par sol-gel⁸²⁻⁸⁵ ou par coprécipitation^{76,86,87}, parfois suivies d'une calcination ou encore la méthode de combustion d'un précurseur polymérique (aussi appelée Pecchini)^{63,72,88}. Ces voies de synthèses permettent de produire des pigments à plus faible température, et avec de faibles tailles de grains (donc une grande surface spécifique). La voie par coprécipitation peu aboutir à des composés non stœchiométriques là où Pecchini offre une bonne homogénéité et un bon contrôle de la stœchiométrie à faible coût car les solvants utilisés sont peu chers. La voie sol-gel donne une très bonne homogénéité et une pureté

élevée mais peut se montrer compliquée à mettre en œuvre, notamment à grande échelle. Il existe également des méthodes plus exotiques comme le freeze-drying⁶² ou le liquid-free spray pyrolysis⁷¹.

2.2. Etudes par diffraction des rayons X

Comme énoncé plus haut, CoAl_2O_4 cristallise comme la plupart des autres spinelles selon le groupe d'espace $Fd-3m$. Il est majoritairement direct et son paramètre de maille est d'environ 8.1 Å. Cependant, ce paramètre augmente avec la température de calcination tandis que le taux d'inversion diminue, l'augmentation de la cristallinité se traduisant également par une augmentation des tailles de domaines^{84,86,87,89,90}. Le taux d'inversion est généralement expliqué par la taille des cations, leur électronégativité, leur charge et l'effet du champ cristallin. Il peut néanmoins varier avec la température et l'histoire thermique de l'échantillon. Dans le cas de CoAl_2O_4 , les rayons cationiques (r_c) et les électronégativités sont résumés dans le Tableau 7⁹¹. La préférence de Al^{3+} pour les sites octaédriques s'explique par son rayon supérieur à celui de Co^{2+} , bien que la configuration électronique d^7 de ce dernier le stabiliserait davantage dans ce site qu'en tétraédrique, comme dans CoO , de structure halite. Même si la cristallisation à haute température tend à réduire le taux d'inversion, Nakatsuka *et al.*⁹², qui ont étudié son évolution après trempage ont montré une tendance inverse, qui s'explique par l'augmentation de l'entropie. Cependant, au-delà de 1100 °C, la trempe n'est pas assez rapide pour figer l'inversion, ce qui permet de conclure qu'un refroidissement "normal" permet d'obtenir CoAl_2O_4 dans sa configuration stable.

Lors de l'étude d'une solution solide, il est intéressant de suivre la variation du paramètre de maille, du taux d'inversion et de la taille des cristallites en fonction de la composition. La loi empirique de Vegard stipule que dans une solution solide ou un alliage, à température constante, le paramètre de maille du cristal doit évoluer linéairement avec la concentration des éléments constituants. Cependant, si la continuité des grandeurs extensives est toujours respectée, la linéarité ne l'est que rarement^{93,70} ; les déviations sont d'autant plus marquées que les solutions solides sont étendues, comme dans le cas des spinelles.

Ion	Charge	Spin	Z	Electronégativité	Coordinnence			
					4	5	6	8
Co	2	High	27		0.72		0.885	
Co	2	Low	27				0.79	
Co	2	/	27			0.81		1.04
Co	3	High	27	1,88			0.75	
Co	3	Low	27				0.685	
Co	4	High	27				0.67	
Co	4	/	27		0.54			
Al	3	/	13	1,61	0.53	0.62	0.675	
Zn	2	/	30	1,65	0.74	0.82	0.88	1.04

Tableau 7 Valeurs des rayons cristallins de Shannon [91] et électronégativité de Pauling du cobalt, de l'aluminium et du zinc.

L'analyse d'un diffractogramme X fournit deux types de données sur la structure cristalline : les angles de Bragg 2θ liés aux paramètres de réseau et les intensités I_{hkl} , proportionnelles aux carrés des modules des facteurs de structure $|F_{hkl}|$ qui permettent, par transformée de Fourier inverse, d'établir la fonction densité électronique $\rho_e(x,y,z)$. Un usage important de la DRX sur poudre étant fait par la

suite, il convient d'en signaler quelques aspects importants pour l'analyse des spinelles apparentés à CoAl_2O_4 :

- Il est difficile de différencier deux éléments chimiques de numéros atomiques Z – donc de densités électroniques proches. Ceux de Al et Co étant suffisamment différents, cela ne sera pas un problème.
- Dans le cas d'un spinelle présentant un taux d'inversion non nul, l'occupation d'un site doit être considérée comme la moyenne pondérée des atomes présents (ex. : $((1-x)f_{\text{Al}} + x f_{\text{Co}})$ si le site est occupé par $(1-x)$ Al et x Co)
- Les différences de degrés d'oxydation (par exemple, entre Co^{II} et Co^{III}) sont imperceptibles au niveau des facteurs de diffusion atomiques, car elles ne concernent que les orbitales externes, diffuses et largement incohérentes, donc contribuant peu aux intensités diffractées. Toutefois, elles peuvent être mesurées indirectement par l'occupation des sites résultant de la compensation de charge et par la longueur des liaisons. La présence de lacunes – notamment dans le cadre d'une compensation de charge – introduit alors un paramètre supplémentaire.

Comme on le voit, il est difficile d'affiner à la fois le taux d'inversion et le rapport de proportion entre deux éléments chimiques dans le cas d'une solution solide, ainsi que de différencier deux degrés d'oxydation d'un élément de transition. Cette difficulté peut être encore aggravée par plusieurs facteurs :

- La coexistence de plusieurs phases de paramètres de maille (donc d'angles de Bragg) proches, qui provoque des recouvrements de pics ;
- Ce recouvrement est accentué en cas de faible cristallinité des phases ;
- Dans ce dernier cas, l'éventuelle levée de dégénérescence liée à une perte de symétrie peu prononcée peut être difficile à observer ;
- La présence d'une phase amorphe empêche de corréler les compositions des différentes phases cristallines.

Le diagramme DRX de la gahnite pure ZnAl_2O_4 , ou dopée au cobalt $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, de CoAl_2O_4 ou encore de Co_2AlO_4 ou de Co_3O_4 sont très similaires et très difficiles à distinguer les uns des autres. Il existe néanmoins de petites différences qui permettent de les distinguer dans certains cas : *Kurajica et al.*⁶⁵ différencie le groupe des aluminates ZnAl_2O_4 , $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ et CoAl_2O_4 du groupe Co_2AlO_4 , ZnCo_2O_4 et Co_3O_4 . Dans le premier groupe, les sites octaédriques sont occupés par des cations nettement plus légers que les sites tétraédriques, au contraire du second, ce qui induit de profondes différences dans le facteur de structure. En conséquence, seuls les composés du second groupe présentent un pic de diffraction (222) visible à $38,5^\circ 2\theta$ ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$), en revanche ceux du premier groupe présentent un pic de diffraction (331) à $49^\circ 2\theta$ ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$) plus intense (voir Figure 21). Cette méthode pour distinguer CoAl_2O_4 de Co_3O_4 a été également utilisée par *Visinescu et al.*⁷³.

De plus, comme mentionné plus haut, la DRX ne peut pas différencier Co^{III} et Co^{II} . Or, ces deux degrés d'oxydation peuvent être présents simultanément dans le spinelle, comme dans Co_3O_4 . Il sera donc difficile de conclure sur la présence ou non d'une faible proportion de Co^{III} dans CoAl_2O_4 avec cette technique. Nous verrons, notamment au Chapitre 3 en quoi cela est important.

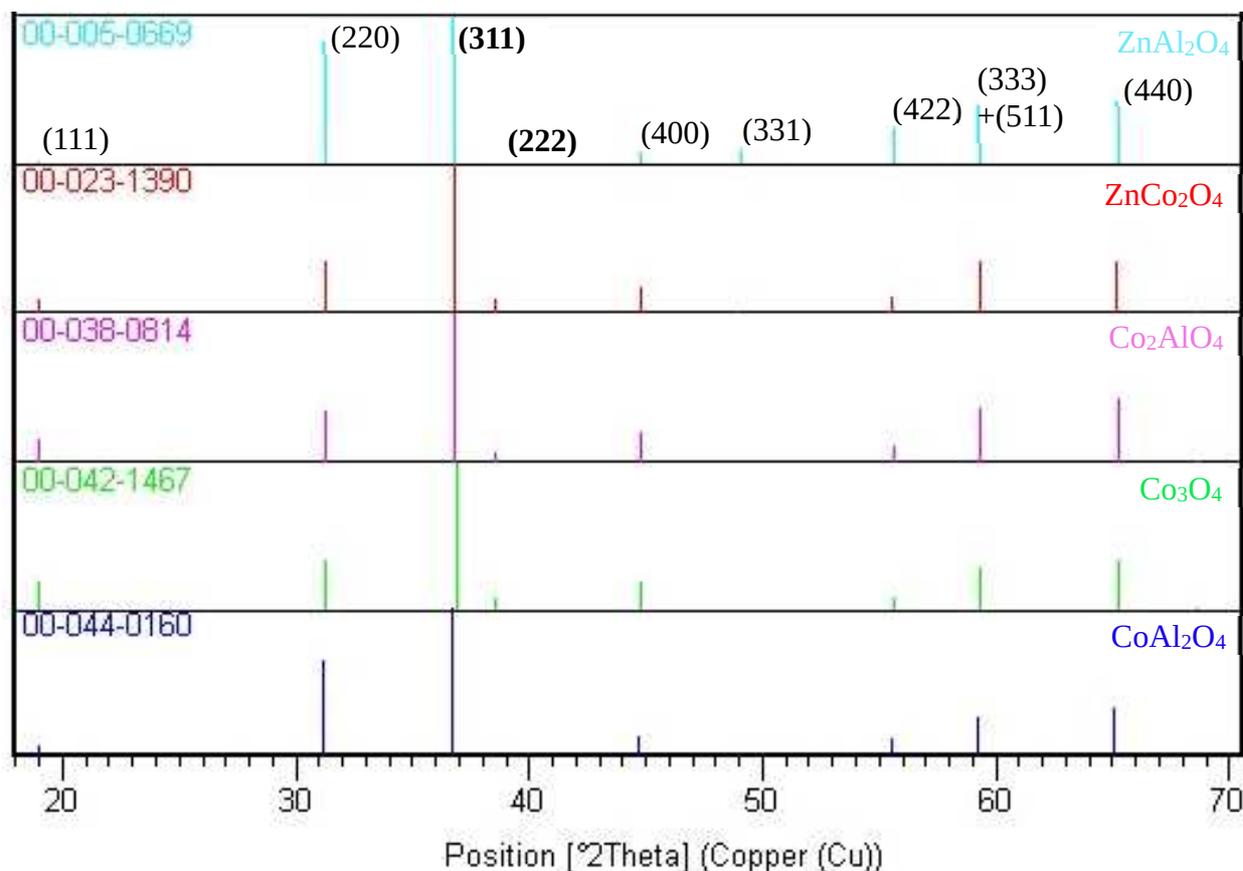


Figure 21 Positions des pics de Bragg, intensités et indices de Miller des composés ZnAl₂O₄ (cyan), ZnCo₂O₄ (rouge), Co₂AlO₄ (rose), Co₃O₄ (vert) et CoAl₂O₄ (bleu).

De nombreuses études ont été conduites sur la solution solide $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}^{\text{II}}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$). Toutes s'accordent à dire que lorsque x augmente, le paramètre u de position de l'oxygène diminue (car $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA} < r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$), mais paradoxalement, le paramètre de maille augmente. Par ailleurs, la **taille des cristallites diminue** quand x augmente. Lorsque la température de calcination augmente, la taille des cristallites augmente et le taux d'inversion diminue^{63,65,67,69-73,88}.

Wahba *et al.*⁶⁶ se sont intéressés à l'étude des composés nanocristallins de type $\text{ZnCo}^{\text{III}}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.00 \leq x \leq 1.50$) préparés par combustion d'un précurseur polymérique. La DRX et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IT) montrent que les échantillons sont bien composés d'une unique phase spinelle. Le taux d'inversion est déterminé par Analyse Rietveld et la taille des cristallites est mesurée par DRX et confirmée par Microscopie Electronique à Transmission. Ainsi, lorsque le taux de cobalt x augmente, le paramètre de maille a augmente puis reste constant après $x = 0.5$ (car $r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{VI}} = 0.685 \text{ \AA} < r_{\text{Al}^{3+}}^{\text{VI}} = 0.675 \text{ \AA}$), le **taux d'inversion augmente** (en présence de $\text{Co}^{3+}_{\text{VI}}$, la proportion de $\text{Al}^{3+}_{\text{IV}}$ et celle de $\text{Zn}^{2+}_{\text{VI}}$ augmentent), et la **taille des cristallites croît**.

Ainsi l'insertion dans la gahnite de Co^{2+} en site tétraédrique ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}^{\text{II}}_x\text{Al}_2\text{O}_4$) fait diminuer la taille des cristallites tandis que l'insertion de Co^{3+} en site octaédrique ($\text{ZnCo}^{\text{III}}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$) la fait augmenter. Wahba *et al.* pensent que l'explication vient du fait que les spinelles comme $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{Al}^{3+}\text{O}_4$, $\text{ZnCo}^{3+}_2\text{O}_4$ et $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_2\text{O}_4$ cristallisent à une température plus basse que ZnAl_2O_4 et CoAl_2O_4 et donc, à température de cuisson égale, ces spinelles ont la possibilité de croître en de plus gros cristaux.

Par ailleurs, *Pérez-Bernal et al.*⁹⁴ ont étudié les composés de type $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}^{\text{III}}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinés à 1200 °C. Lorsque le taux d'aluminium augmente, le paramètre de maille augmente. Si l'on confronte cette évolution aux rayons ioniques des différents cations (voir Tableau 7), l'augmentation de a quand x augmente ne peut s'expliquer que par une **augmentation du taux d'inversion**. En effet, si tout Co^{2+} est en site tétraédrique ($r_{\text{Co}^{2+}^{\text{IV}}} = 0.72 \text{ \AA}$), a devrait diminuer (car $r_{\text{Co}^{3+}^{\text{VI}}} = 0.685 \text{ \AA} < r_{\text{Al}^{3+}^{\text{VI}}} = 0.675 \text{ \AA}$), tandis que si une partie de Co^{2+} passe en site octaédrique et Al^{3+} passe en site tétraédrique, on a bien une décroissance du paramètre de maille (car $r_{\text{Co}^{2+}^{\text{VI}}} = 0.885 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Al}^{3+}^{\text{IV}}} = 0.53 \text{ \AA}$). Ainsi, que le cation bivalent soit du zinc (*Wahba et al.*) ou du cobalt (*Pérez-Bernal et al.*) **la présence de Co^{3+} en site octaédrique va conduire à une augmentation du taux d'inversion**.

*Watson et al.*⁹⁵ ont investigué la croissance du spinelle à l'interface entre MgO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et l'inter-diffusivité Al-Mg entre 1200 et 2000°C à des pressions entre 1.0 et 4.0 GPa. Il en ressort que les interfaces spinelle/périclase et spinelle/alumine sont étroites et presque parfaitement plans et que la formation de spinelle a une dépendance parabolique du temps c'est-à-dire que l'épaisseur formée est proportionnelle à la racine du temps de réaction, typique d'un mécanisme de diffusion selon un gradient linéaire. L'analyse élémentaire de la section du spinelle montre effectivement (voir Figure 22) une variation de composition entre MgAl_2O_4 stœchiométrique à l'interface avec MgO et une forme lacunaire $\text{Mg}_{1-3x}\text{Al}_{2+2x}\text{O}_4$ correspondant à une occupation $(\text{Mg}_{\text{Mg}^{\text{X}}})_{1-3x} (\text{Al}_{\text{Mg}^{\text{Y}}})_{2x} (\text{V}_{\text{Mg}^{\text{Z}}})_x$ du sous-réseau tétraédrique au contact d' Al_2O_3 . La diffusion des cations est donc favorisée à la fois par les gradients de concentration et par les lacunes résultant de la non-stœchiométrie. Il est vraisemblable que la synthèse de CoAl_2O_4 s'opère de façon similaire, mais la variabilité du degré d'oxydation de Co peut rendre le mécanisme plus complexe. Plusieurs études de cinétique de formation des spinelles ont été conduites, principalement sur MgAl_2O_4 en présence de titane ou de fer. L'intérêt majoritaire est la compréhension des matériaux du manteau terrestre⁹⁶⁻¹⁰⁰. Parmi elles, *Murphy et al* ont étudié les deux mécanismes possibles de diffusion des défauts, que ce soit via des lacunes ou via des sites interstitiels. Il semble que les ions Mg^{2+} soient plus mobiles que les ions Al^{3+} et que ces derniers se déplacent via des lacunes dans le sous-réseau du magnésium. Comme dans les travaux de *Watson et al.*, le rôle des lacunes $\text{V}_{\text{Mg}^{\text{Z}}}$ dans la diffusion des deux cations a été par ailleurs établi par les travaux de *Murphy et al.*⁹⁷

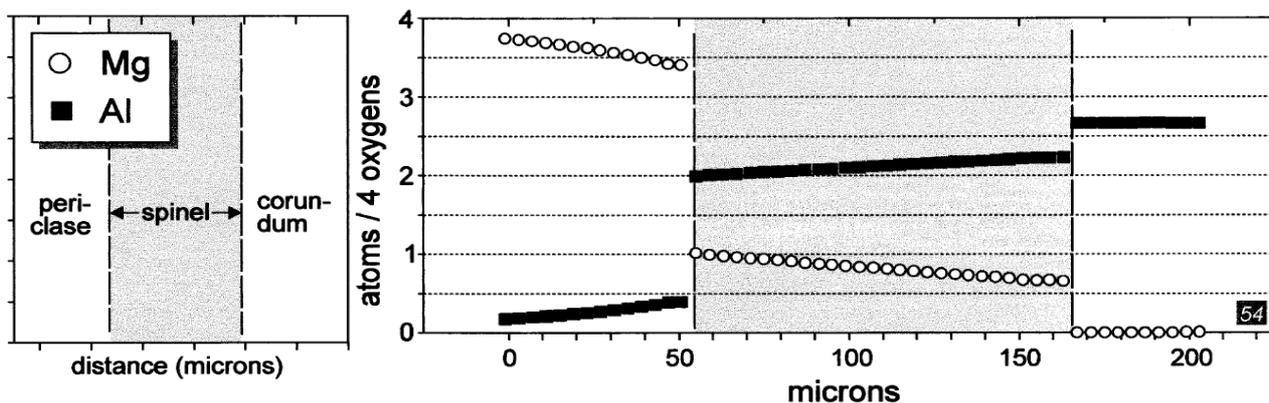


Figure 22 Schéma représentatif d'une coupe d'un échantillon de Watson et al [95] avec les concentrations en cations Mg^{2+} et Al^{3+} rapportés en atomes pour 4 oxygènes

2.3. Microstructures

Selon la microstructure d'un pigment, différentes applications peuvent être envisagées. Si la poudre est de taille micrométrique, elle sera opaque et aura un bon pouvoir couvrant, tandis que si elle est de taille nanométrique elle permettra une fois dispersée dans une matrice de garder un aspect transparent tout en générant la couleur. La première option est plutôt utilisée pour les peintures pour céramiques par exemple, tandis que la seconde est préférée pour les encres⁶⁵. *Xi et al.*⁶², *Duan et al.*⁸⁴ et *Rajabi et al.*⁸² (voir Tableau 8) ont étudié la synthèse de CoAl_2O_4 , respectivement par freeze-drying puis calcination entre 750 et 1100 °C, par synthèse sol-gel puis calcination entre 500 et 1000 °C et par sol-gel puis calcination par micro-ondes. Ils décrivent les échantillons obtenus comme étant des poudres formées de nanosphères ayant une forte tendance à s'agglomérer pour former de plus grandes structures. Plus la température de calcination est importante, plus la taille des cristallites augmente. *Rajabi* parle de structure en forme de fleurs. *Yoneda et al.*⁸¹ réalisent la synthèse de CoAl_2O_4 par réaction à l'état solide à 1200 °C et obtiennent des poudres dont les grains sont assez gros (entre 1 et 7 μm) mais dont la DRX révèle que la taille des cristallites est plutôt entre 60 et 140 nm. Les mêmes observations sont faites pour le système $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ⁷¹⁻⁷³. *Serment et al.*⁸⁷ (méthode Pechini, calcination entre 600 et 1400 °C) expliquent obtenir pour CoAl_2O_4 un système hétérogène, composé de nanosphères riches en aluminium et de plus larges sphères riches en cobalt, rappelant la différence de réactivité du cobalt et de l'aluminium. *Wahba et al.* obtiennent pour les composés $\text{ZnCo}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ des structures en feuilles et en aiguilles qui s'agrègent et s'intriquent, formant ici aussi une structure pareille à une fleur⁶⁶. Pour ce qui est du composé Co_3O_4 , *Hosny et al.* indiquent obtenir des nanocristaux octaédriques¹⁰¹. La forme octaédrique, dont les faces correspondent aux plans compacts (111) est par ailleurs celle observée par *Ebelmen* lorsqu'il prépare divers spinelles par synthèse en sels fondus²³, ainsi que la plus commune chez les minéraux apparentés. Les spinelles ont par ailleurs une forte tendance à former des macles le long de l'axe [111].
102,103

Référence	Méthode de synthèse	T (°C)	Taille des cristallites d (nm)	Diamètre des particules D (nm)
Xi et al [62]	Freeze-drying	750	36.3	
		800	32.9	
		900	23.6	
		1000	23.8	
		1100	27.5	25
Duan et al [84]	Sol-gel	500	10.5	10
		600	16	17
		800	24	25
		900		27
Rajabi et al [82]	Sol-gel (Micro-ondes)	1000	30	
		8 min	39.5	
Serment et al [87]	Combustion d'un précurseur polymérique	15 min	53.3	~ 60
		600	20	~ 10 + ~ 100
Wahba et al [66]	Combustion d'un précurseur polymérique	1400	100	~ 100
		900	26	~ 26
Yoneda et al [81]	Réaction Etat Solide	1200	60 - 140	1000 - 7000

Tableau 8 Tableau comparatif des tailles de cristallites (mesurées par DRX) et de particules (mesurées par microscopie électronique ou par analyse de distribution de tailles) de CoAl_2O_4 selon les méthodes de synthèse et températures de calcination employées dans la littérature. A l'exception de Yoneda et al. toutes ces études portent sur des nanoparticules, la mesure par DRX et par Microscopie Electronique permet de vérifier si les données sont cohérentes. Dans le cas de Serment et al., les tailles de particules étant hétérogènes, la DRX donne une valeur moyennée.

2.4. La couleur du cobalt dans les spinelles

Selon son environnement, l'effet du champ cristallin, sa coordinence et son degré d'oxydation, le cobalt n'aura pas la même couleur. Co^{2+} en site tétraédrique (T_d , coordinence IV) est bien connu pour apporter entre autres la couleur bleue de CoAl_2O_4 . Par ailleurs, en site octaédrique (O_h , coordinence VI), il donne une couleur rose comme celle que l'on observe en dissolvant un sel de cobalt dans l'eau : le complexe de géométrie octaédrique $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se forme. En dehors des composés cubiques, la coordinence de Co^{2+} est cependant déformée, les géométries évoquées dans les composés qui suivent sont donc plus ou moins affectées par l'abaissement de symétrie. Il existe des géométries où Co^{2+} adopte une coordinence V : la bipyramide à base triangulaire ($\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ donne un bleu-violet¹⁰⁴ et $\text{LiMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ est bleu¹⁰⁵) ou la pyramide à base carrée ($\text{SrZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}_2\text{O}_7$ est gris¹⁰⁶).

Il existe des cas où la couleur est encore plus impactée par une déformation de l'environnement. Ainsi, la couleur violette de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ ($x < 0.3$) vient d'une combinaison de Co^{2+} en sites octaédriques et bipyramidale à base triangulaire, tous deux déformés^{107,108}. Les pigments de type $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)$ sont d'un violet intense à cause de la distorsion du site tétraédrique¹⁰⁹. Il en est de même pour les pigments $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ dont nous discuterons au Chapitre 7⁴. Au-delà du polyèdre de coordinence, il faut également prendre en compte le champ cristallin généré par le reste de la matrice cristalline. Par exemple, pour ZnO dopé au cobalt, même si Co^{2+} forme un tétraèdre

quasi-régulier (contrairement à Zn^{2+} , qui présente une distorsion C_{3v} prononcée), le reste de la matrice, par sa symétrie hexagonale de groupe d'espace $P6_3mc$ (n°186) donne à ce pigment une couleur verte, et non bleue¹¹⁰.

De même, les pigments de type $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ sont roses pour $x < 1$, bruns pour $1 \leq x \leq 1.8$ et verts pour $x = 2$. Les ions Cr^{3+} sont en site octaédrique dont la géométrie peu impactée par le ratio Al/Cr ne permet pas d'expliquer ce changement de couleur. En revanche, il apparaît qu'un taux de chrome élevé impacte la couleur en modifiant la couche des seconds voisins¹¹¹.

Dans $CoAl_2O_4$, les transitions électroniques d-d attribuées à Co^{2+} en site T_d sont les trois transitions autorisées de spin : ${}^4A_2 \leftarrow {}^4T_2({}^4F)$, ${}^4A_2 \leftarrow {}^4T_1({}^4F)$ et ${}^4A_2 \leftarrow {}^4T_1({}^4P)$. En effet Co^{2+} a une configuration électronique d^7 , il faut donc lire pour le site octaédrique le diagramme de Tanabe-Sugano des ions d^7 ^{112,113}, et pour le site tétraédrique, celui des ions d^3 (voir Figure 23). Ces bandes ont une structure multiplet très complexe, principalement dû à un effet de non-croisement entre les niveaux ${}^4T_1({}^4F)$ et ${}^4T_1({}^4P)$ avec les niveaux interdits de spin 2T_1 et 2E entre autres. Pour décrire cet effet, l'effet du couplage spin-orbite (couplage L-S Russel-Saunders) est souvent invoqué. A cela peuvent s'ajouter des effets de perte de symétrie, levant la dégénérescence de la bande 4T_1 ⁶⁵.

*Ardit et al.*⁷⁰ décomposent le spectre de Co^{2+} dans $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ en trois domaines (voir Figure 24): entre 4000 et 6000 cm^{-1} (I : 1670-2500 nm) se trouve deux bandes issues de ${}^4T_2({}^4F)$ (4150 et 4000 cm^{-1}); entre 6000 et 9000 cm^{-1} (II : 2500-1100 nm) se trouvent la bande de ${}^4T_1({}^4F)$ divisées en trois composantes (6700, 7200 et 7600 cm^{-1}); entre 15000 et 20000 cm^{-1} (III : 500-670 nm) se trouve le quadruplet de ${}^4T_1({}^4P)$ qui se chevauche avec les doublets provenant du terme 2G (2E , 2T_1 , 2T_2 and 2A_1). 4T_1 est divisée en trois entre 16000 et 17000 cm^{-1} , deux seulement sont visibles et la première est mélangée avec 2E et 2T_1 . Une troisième bande à 18500 cm^{-1} est attribuée à 2A_1 et 2T_2 .

Des effets vibroniques semblent également s'ajouter aux structures multiplet. Au-delà de 20000 cm^{-1} (IV) sont occasionnellement observées les transitions interdites de spin ${}^4A_2 \leftarrow {}^2T_1({}^2P)$ à 21000 cm^{-1} (475 nm) et ${}^2T_1({}^2G)$ 24500 cm^{-1} (410 nm)⁷⁰.

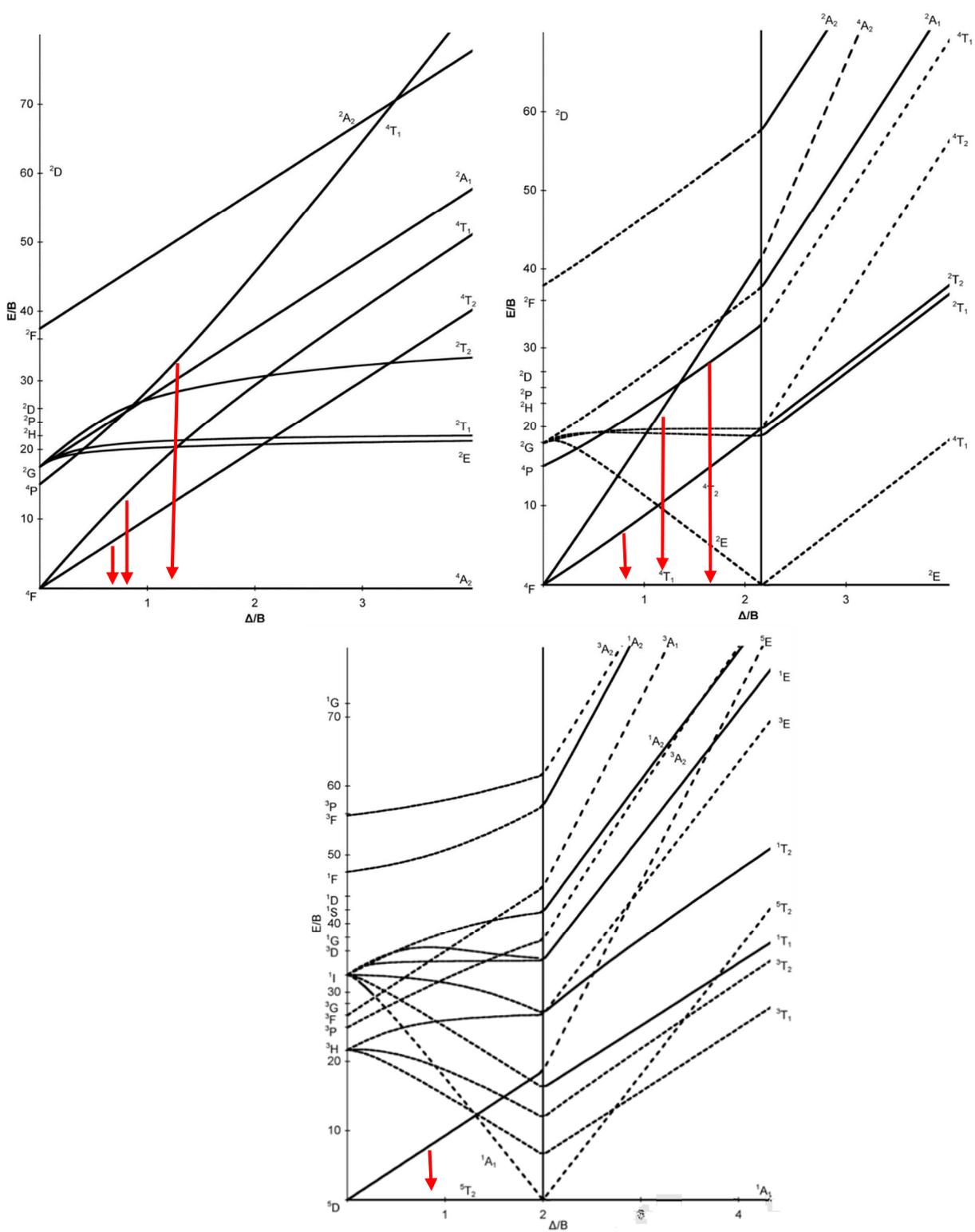


Figure 23 Diagramme de Tanabe-Sugano des ions d³ (gauche), d⁷ (droite) et d⁶ (bas) en environnement octaédrique. Les flèches rouges indiquent les transitions autorisées de spin.

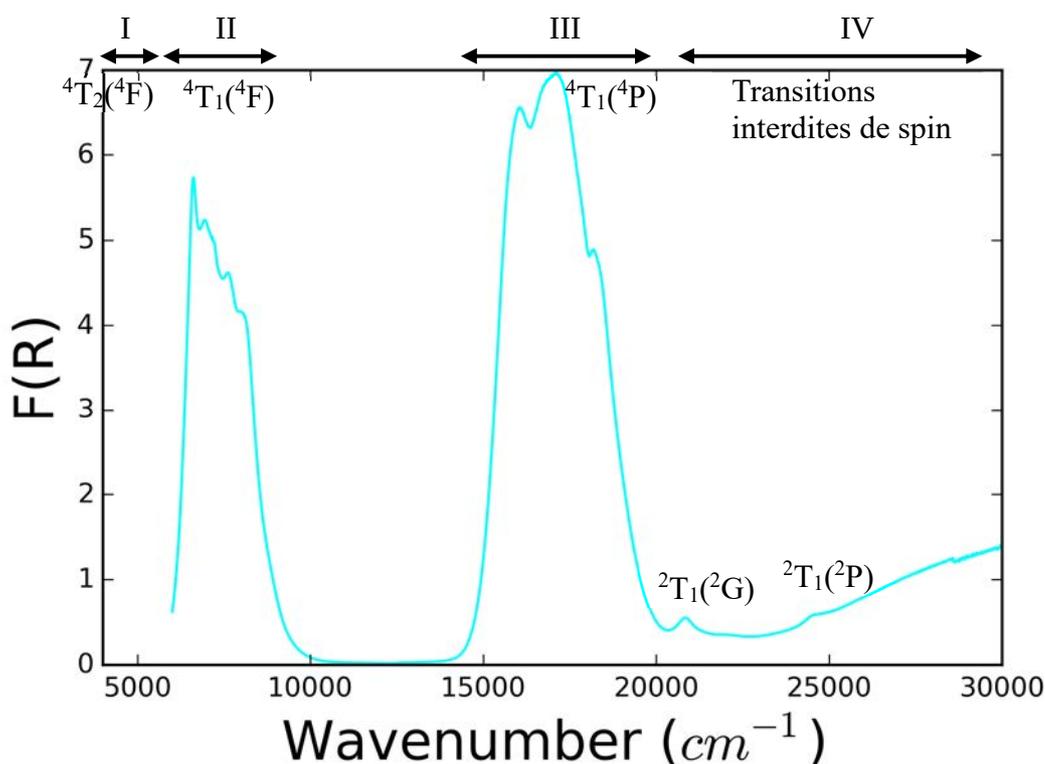


Figure 24 D'après Ardit et al. [70] : Spectre d'absorption UV-visible de CoAl_2O_4 avec les zones principales I à IV décrites dans le texte.

Les transitions électroniques de spin attribuées à Co^{2+} en site O_h sont ${}^4A_{2g}({}^4F)$ à 8000 cm^{-1} (1250 nm) et ${}^4T_{1g}({}^4P)$ à 19000 cm^{-1} (525 nm) mais celles-ci sont souvent superposées aux bandes de Co^{2+} en site T_d ⁷⁰. Il faut garder à l'esprit que de manière générale les transitions électroniques en symétrie O_h sont cent fois moins intenses que celle en symétrie T_d . En effet le site O_h est centrosymétrique alors que le site T_d ne l'est pas. Ce dernier peut ainsi permettre une hybridation p-d et lever l'interdiction de la règle de Laporte ($\Delta l = \pm 1$, les transitions d-d étant en principe interdites donc de faible intensité). Fernandez-Osorio rapporte avoir synthétisé des pigments nanométriques roses de type $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ où la totalité du cobalt est en site octaédrique. Cette configuration est très inattendue (en effet, comme vu en 2.2, Co^{2+} a une préférence pour le site tétraédrique dans CoAl_2O_4) et les auteurs l'attribuent à la très faible taille des cristaux ($\sim 10\text{ nm}$). Néanmoins, les transitions qu'il observe sont : ${}^4T_{1g}({}^4F) \leftarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ entre 22222 et 28571 cm^{-1} (350-450 nm), ${}^4T_{1g}({}^4F) \leftarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ entre 16129 et 20000 cm^{-1} (500-620 nm) et ${}^4T_{1g}({}^4F) \leftarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ entre 14285 et 15625 cm^{-1} (640-700 nm)¹¹⁴ (voir Figure 23).

De nombreuses études portant sur les pigments CoAl_2O_4 ou $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ rapportent l'occurrence d'une couleur verte lorsqu'ils sont synthétisés à basse température. Certaines l'attribuent à la présence de Co^{2+} en site O_h ^{73,84}, Gaudon et al.⁷² estiment qu'il s'agit de Co^{2+} en site octaédrique très fortement distordu, voire à la présence de coordinence V dans leur pigment $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, mais la plupart invoquent la présence d'ions Co^{3+} en site O_h ^{86,62,87,115,65}. L'attribution de ces transitions est compliquée. En effet, même les transitions du spectre de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ sont mal connues. La littérature fait état de transitions autour de 6580 cm^{-1} (1550 nm), 7880 cm^{-1} (1270nm), entre 12500 et 14300 cm^{-1} (700-800 nm), entre 20000 et 22200 cm^{-1} (450-500 nm) et autour de 43480 cm^{-1} (230 nm). Mais leur attribution est assez floue et de nombreuses études ne s'accordent pas entre elles. Celle à 6580 cm^{-1} est attribuée par Barreca et al., Belova et al., et par Miedzinka et al. à la transition ${}^4T_1({}^4F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ de Co^{2+} en site T_d ¹¹⁶⁻¹¹⁸. Celle à 7880 cm^{-1} est assignée par Barreca et al. et par Miedzinka et al. à un transfert de charge de Co^{2+} T_d vers Co^{3+} O_h ^{116,118}. Celle à 43480 cm^{-1} est attribuée par Belova et al. à un transfert de charge de O^{2-} vers Co^{2+} T_d ¹¹⁷, mais Xu et al. invoquent le même mécanisme pour la

transition entre 12500 et 14300 cm^{-1} , que *Barreca et al.* associent au transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, *Belova et al.* à une transition entre une orbitale d du Co^{2+} T_d vers le niveau 4s du cobalt et *Miedzinka et al.* à un transfert de charge $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ^{86,116-120}. Quant à la transition entre 20000 et 22200 cm^{-1} , *Xu et al.* l'attribuent au transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, *Miedzinka et al.* et *Barreca et al.* au transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ tandis que *Belova et al.* y voient une transition d-d du Co^{3+} O_h ^{86,116-119}.

Cette difficulté d'attribution se retrouve dans les publications traitant de CoAl_2O_4 présentant des traces de Co^{3+} : *Serment et al.* observent des bandes à 28570 et 12500 cm^{-1} (350 et 800 nm)⁸⁷; *Taguchi et al.* parlent d'une bande attribuée à $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ située à 13888 cm^{-1} (720 nm)⁸⁶. Par ailleurs, *Kurajica et al.*, observent deux bandes, entre 23800 et 31250 cm^{-1} (320-420 nm) et à 15150 cm^{-1} (660 nm) attribuées aux transitions d-d du Co^{3+} en site O_h ⁶⁵.

De ces informations on peut tirer la conclusion que la signature de Co^{3+} dans CoAl_2O_4 est attendue à deux endroits : entre 12500 et 15400 cm^{-1} (650-800 nm) par une bande associée aux transitions d-d de Co^{3+} en site O_h (probablement la transition ${}^5T_2({}^5D) \leftarrow {}^5E({}^5D)$, voir Figure 23) et entre 23800 et 31250 cm^{-1} (300-420 nm) par une bande large et intense associée aux transferts de charge entre Co^{2+} et Co^{3+} . La Figure 25 présente les spectres d'absorption UV-visible de Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et de CoAl_2O_4 avec les indications des positions des transitions observées.

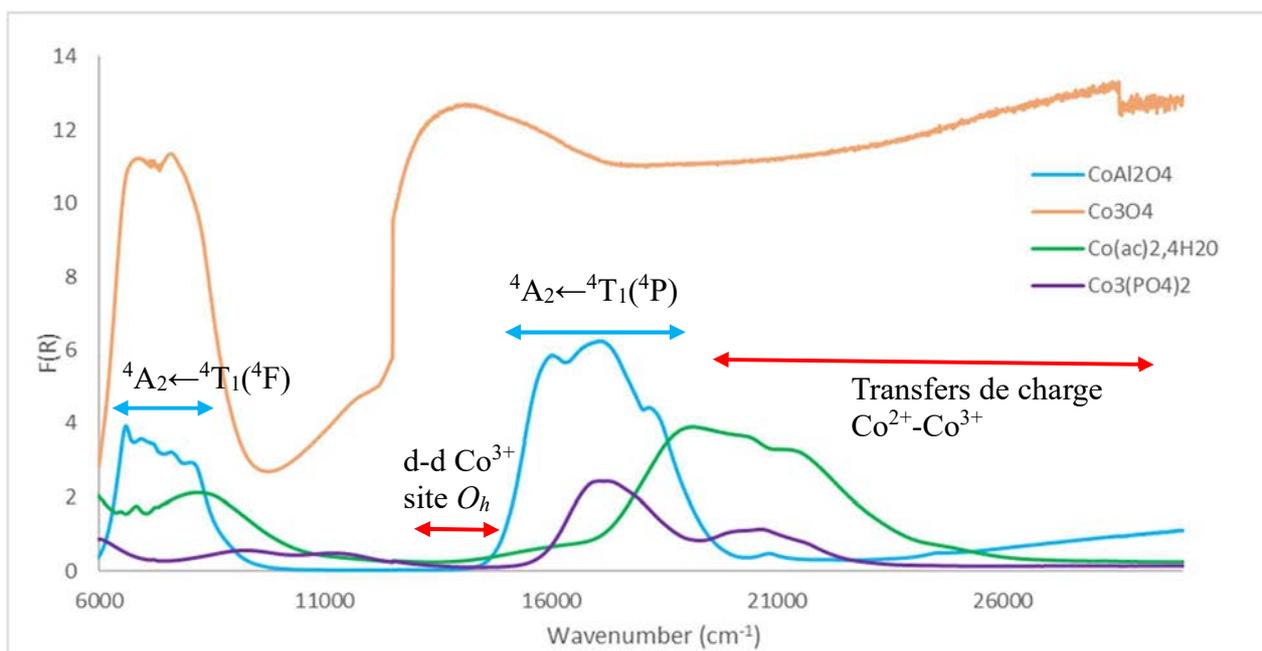


Figure 25 Spectre d'absorption UV-visible de Co_3O_4 (orange, Co^{2+} en T_d et Co^{3+} en O_h), $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (vert, Co^{2+} en O_h), $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (violet, Co^{2+} en O_h et D_{3h}) et de CoAl_2O_4 (bleu, Co^{2+} en T_d). Les doubles flèches bleues indiquent les transitions de Co^{2+} en site T_d , et les rouges indiquent les positions où l'on attend les transitions dues à la présence de Co^{3+} en site O_h .

2.5. Une alumine spinelle : l'Alumine Gamma

L'alumine γ est une alumine de transition métastable. Obtenue par déshydratation de la boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ cristalline ou amorphe, elle se transforme à plus haute température en alumine δ puis θ puis en alumine α , la phase corindon stable à haute température¹²¹⁻¹²³. *Wefers & Misra* décrivent selon le précurseur d'alumine et selon la température de calcination, quelle alumine de transition sera obtenue, voir Figure 26¹²⁴. De nombreux chercheurs se sont intéressés au mécanisme de déshydratation de la boehmite pour donner l'alumine γ . La boehmite a une structure orthorhombique en couches reliées entre elles par des groupes hydroxyles. Il semble que sa déshydratation se produise en deux grandes étapes : d'abord le transfert d'hydrogène d'un groupe hydroxyle inter-lamellaire à un autre et l'extraction d'eau conduisent à l'effondrement de la structure de la boehmite, puis, par une migration de l'aluminium, la structure de l'alumine γ apparaît.

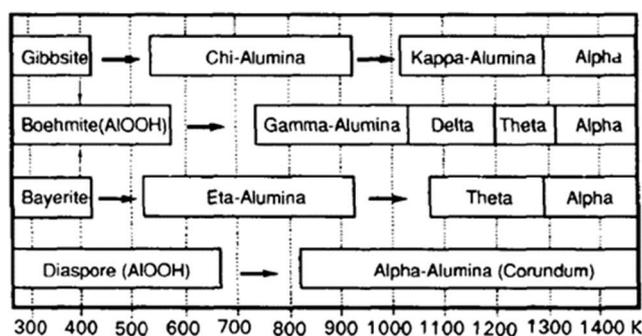


Figure 26 Diagramme thermique des alumines de transitions, d'après *Wefers & Misra*, 1987 [124]

De par sa microstructure très poreuse, l'alumine γ a une très grande aire spécifique, ce qui fait d'elle un très bon catalyseur. Elle est très utilisée dans l'industrie automobile, pétrochimique, comme matériau composite pour l'aérospatial, comme abrasif ou encore comme revêtement de protection thermique¹²³.

Il est établi que l'alumine γ a une structure spinelle. Néanmoins, le ratio cation/anion, ici de 2/3 au lieu de 3/4, impose une formule $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$. Le spinelle obtenu est ainsi lacunaire. La position des dites lacunes ainsi que la structure détaillée de ce composé ont été longuement débattues et de nombreux modèles ont été proposés¹²⁴⁻¹²⁹. Le modèle cubique $Fd-3m$ est souvent privilégié, avec les oxygènes en position de Wyckoff $32e$ (taux d'occupation 1) et les aluminiums en positions $8a$ (site tétraédrique, taux d'occupation ~ 0.86) et $16d$ (site octaédrique, taux d'occupation ~ 0.82). Néanmoins l'alumine γ présente une contraction des paramètres de maille a et b par rapport à c , donnant une distorsion tétragonale. L'éclatement des pics de Bragg est cependant difficile à observer car les tailles des cristallites des alumines de transition sont généralement de l'ordre de la centaine de nanomètres. Plusieurs modèles de structure spinelle idéale non lacunaire ont été proposés, en supposant la présence d'eau ou de groupements hydroxyles dans la structure. Cette présence d'eau induirait une partie de l'aluminium en coordinance V, ce qui est observé par RMN de l'aluminium dans le cas de composés issus de la déshydratation de boehmite amorphe. La plupart des études rendant comptes d'échantillons préparés à partir de boehmite cristalline montrent que la présence d'eau dans la structure est extrêmement limitée et que la majorité est adsorbée en surface, ce qui est incompatible avec un modèle de spinelle cubique hydraté. La structure cristalline semble dépendre du précurseur employé et de l'histoire thermique. C'est le cas également de la distorsion tétragonale observée, qui diminue avec des températures de calcination plus élevées, ou avec des temps de cuisson plus long¹²⁹. Ainsi,

*Li et al.*¹²⁸ proposent en 1990 une structure de l'alumine γ tétragonale, de groupe d'espace $I4_1/amd$, sous-groupe maximal de $Fd-3m$, résultant du changement de maille :

$$a_T = (a_O + b_O)/2 ; b_T = (-a_O + b_O)/2 ; c_T = c_O$$

Les oxygènes y sont en position $16h$ (équivalente de la position $32e$ pour $Fd-3m$), et les aluminiums en positions $4a$ ($\equiv 8a$) et $8d$ ($\equiv 16d$) avec toutes les lacunes d'aluminium en site octaédrique $8d$. Ce modèle sera repris et modifié en 2003 par *Paglia et al.*, en ajoutant la possibilité pour les aluminiums d'occuper la position $8c$ (site octaédrique) et avec des lacunes d'aluminium sur les trois positions $4a$, $8d$ et $8c$. Les différentes structures proposées sont résumées dans le Tableau 9.

L'alumine γ étant une alumine de transition, elle se transforme en alumine α à haute température (vers 1050 °C)¹³⁰. De nombreuses études, certaines théoriques¹³¹⁻¹³³, d'autres expérimentales^{85,134-137}, se sont intéressées à l'impact de cations dopants sur la stabilisation de la phase γ . *Okada et al.* s'intéressent à l'incorporation dans γ -Al₂O₃ de **10 %mol** de Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ et Ba²⁺. Ils définissent ainsi 3 groupes d'influence de cations : (i) ceux qui accélèrent la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ (Cu²⁺ et Mn²⁺) (ii) ceux qui ont peu d'impact (Co²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺) et (iii) ceux qui retardent la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et donc stabilisent la forme γ (Ca²⁺, Sr²⁺ et Ba²⁺). *Maglia et al.* s'intéressent à l'incorporation dans γ -Al₂O₃ de Cr³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, Lu³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Y³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺ et La³⁺ et concluent qu'ils contribuent tous à la stabilisation de la forme γ . *Chakravorty et al.* et *Nahif et al.* s'intéressent à l'impact du dopage par Si⁴⁺ et concluent qu'il stabilise la forme γ . *Jiang et al.* concluent également que le dopage par Si stabilise la forme γ , tandis que Cr³⁺ stabilise la forme α . *Odaka et al.* ont étudié l'influence de **0.1 à 2 %mol** de dopage par Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ et Zn²⁺. Ils observent que jusqu'à 0.3 %mol, tous les cations permettent de stabiliser la forme γ . En revanche pour un dopage supérieur, là où la plupart continuent de stabiliser la forme γ , Cu²⁺ et Mn²⁺ stabilisent la forme α . *Cava et al.* étudient l'effet d'un dopage de **4 %mol de Co²⁺** et concluent également à la stabilisation de la forme γ . Il apparaît donc que les substituants tendent plutôt à stabiliser la forme γ et à retarder sa transformation en α , ce qui peut s'expliquer par le fait que la forme γ est moins compacte que la forme α et que, contrairement à la seconde, les sites tétraédriques et octaédriques peuvent être occupés en fonction de l'affinité des cations, mais aussi comporter des lacunes, ce qui lui confère une tolérance beaucoup plus large vis-à-vis des substitutions aliovalentes.

Référence	Groupe d'espace	Atome	Position	Taux d'occupation
Zhou et al. [124]	Fd-3m	O	32e	1.0
		Al	16d	0.58
		Al	8a	0.84
		Al	32e	0.17
		O	32e	1.0
Smrcok et al. [125]	Fd-3m	Al	16d	0.816
		Al	8a	0.863
		Al	16c	0.028
		Al	48f	0.019
		O	32e	1.0
Saraswati et al. [126]	Fd-3m	Al	16c	1.0
		Al	8b	0.67
		O	16h	1.0
Li et al. [128]	I4 ₁ /amd	Al	8d	0.833
		Al	4a	1.0
		O	16h	1.0
Paglia et al. [129]	I4 ₁ /amd	Al	8d	0.58
		Al	8c	0.36
		Al	4a	0.78
		O	16h	1.0

Tableau 9 Tableau récapitulatif des structures cristallines proposées dans la littérature pour γ -Al₂O₃ avec les positions de Wyckoff et les taux d'occupation.

Yoneda et al.⁸¹ étudient l'influence de la source d'aluminium sur la synthèse de CoAl₂O₄ par réaction à l'état solide. Il apparaît d'après la DRX que la réaction de Co₃O₄ avec γ -Al₂O₃ donne des tailles de cristallites plus petites que la réaction avec α -Al₂O₃. Les analyses thermiques ATD indiquent que le pic de réduction de Co₃O₄ en CoO observé à 900 °C pour les échantillons préparés à partir de α -Al₂O₃ n'apparaît presque pas chez ceux préparés à partir de γ -Al₂O₃. Pour les auteurs cela signifie que Co₃O₄ et γ -Al₂O₃ ont déjà réagi ensemble à cette température. Ces résultats rejoignent ceux de Bolt et al.¹³⁸ qui ont étudié la synthèse de plusieurs aluminates spinelles, dont CoAl₂O₄ par calcination entre 800 et 1000°C d'une couche de Co₃O₄ déposée sur un substrat d'alumine α ou γ sous différentes atmosphères (100 % N₂, 100 % O₂ et 80% N₂-20 % O₂). Ils observent que l'alumine γ réagit beaucoup plus vite avec Co₃O₄ que l'alumine α en raison de sa plus forte densité en joints de grains, de sa métastabilité et de sa structure spinelle lacunaire proche de celle du produit. De plus, là

où la formation de CoAl_2O_4 à partir de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a une dépendance parabolique du temps²², ce n'est pas le cas de la réaction à partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cela semble indiquer que la réaction qui s'opère est plus complexe que la simple formation d'une couche de CoAl_2O_4 entre les deux couches de réactifs, comme on l'observe pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

L'analogie structurale entre CoAl_2O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ permet l'existence d'une solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Cependant, si l'on place sur un graphique les différentes compositions et températures de calcination étudiées dans la littérature, on obtient la Figure 27^{62,85-87,92,110,134,136,137,139}. On se rend compte qu'une large portion de ce graphique n'a pas été étudiée et que la question d'une solution solide totale reste posée. Or, la variabilité du rapport Co/Al s'avèrera par la suite être un paramètre-clé dans la synthèse, la couleur et l'incorporation en glaçure du Bleu Thénard, c'est pourquoi nous avons voulu y remédier. De plus, il est très probable que Thénard lui-même travaillait dans des proportions analogues à celles présentées ici. L'étude complète des compositions intermédiaires entre CoAl_2O_4 et Al_2O_3 permettrait de mieux comprendre sa démarche, et sera l'objet du **Chapitre 3**.

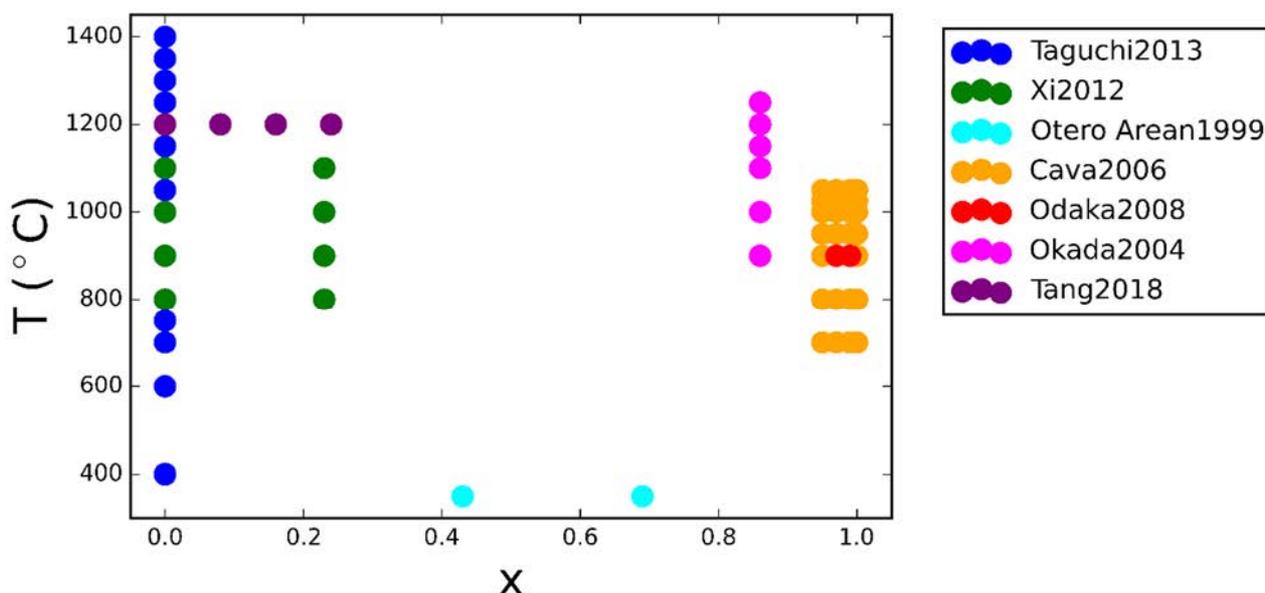


Figure 27 Diagramme composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^{\circ}\text{C}$) étudiées dans la littérature : en bleu Taguchi et al. 2013, Serment et al. 2019, Nakatsuka et al. 2003 et Gaudon et al. 2014 ; en vert Xi et al. 2012 ; en violet Tang et al. 2018 ; cyan Otero Arean et al. 1999, rose Okada et al. 2004, en rouge Odaka et al. 2008 et en orange Cava et al. 2006.

²² C'est-à-dire que l'épaisseur formée est proportionnelle à la racine du temps de réaction. Voir p.30 et Watson et al. ⁹⁵

2.6. Spectroscopie Raman

D'après la théorie des groupes, les modes Raman actifs d'un spinelle de groupe d'espace $Fd-3m$ sont : un mode A_{1g} , un mode E_g et 3 modes F_{2g} . Un des modes F_{2g} est associé à la position de Wyckoff $8a$ du site tétraédrique, les autres sont associés à la position $32e$ de l'oxygène. Pour un spinelle tétragonal de groupe d'espace $I4_1/amd$ comme l'alumine γ , les modes Raman actifs sont : deux modes A_{1g} , deux modes B_{1g} , un mode B_{2g} et 3 modes E_g , tous associés à la position $16h$ de l'oxygène, ainsi qu'un mode B_{1g} et un mode E_g associés à la position $4a$ du site tétraédrique¹⁴⁰. Ainsi, la littérature nous permet d'attribuer les pics Raman du spinelle $CoAl_2O_4$: un pic à 200 cm^{-1} associé à la vibration F_{2g} , avec une translation complète du tétraèdre AlO_4 dans la structure spinelle, un pic à 421 cm^{-1} attribué au mode de vibration E_g , un pic à 513 cm^{-1} attribué à F_{2g} avec un stretching dans les sites tétraédriques, un second pic F_{2g} à 615 cm^{-1} , et enfin les pics à 703 cm^{-1} et 757 cm^{-1} attribués respectivement à A_{1g}^* et A_{1g} .^{69,141-144} Dans le cas de l'alumine γ , malgré les modes actifs prévus par la théorie des groupes, la littérature rapporte que, comme de nombreuses autres alumines de transition, celle-ci n'a pas de signal Raman^{121,122,145-147}. Ceci permet de la distinguer très nettement de l'alumine α dont les pics Raman sont attendus à $378, 432, 451, 578$ et 751 cm^{-1} attribués au mode de symétrie A_{1g} et à 418 et 645 cm^{-1} attribués au mode E_g .^{130,148}

Dans la suite de cette thèse, et notamment dans le paragraphe 2.7 et au Chapitre 4, nous nous intéresserons à la stabilité des pigments spinelles en peintures de petit feu et donc placés dans un verre de type $PbO-SiO_2-B_2O_3$. Nous allons donc nous intéresser aux positions des pics Raman pour différents systèmes de verres. *Sawvel et al.*¹⁴⁹ ont étudié des verres des systèmes $PbO-B_2O_3-SiO_2$, $PbO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ et $PbO-Al_2O_3-SiO_2$. Ils ont attribué les pics à $600, 690$ et $850-950\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations au sein du pontages $Si-O-Pb$. Pour les verres du système $PbO-B_2O_3-SiO_2$, leur intensité augmente avec le taux de PbO , montrant une augmentation des pontages $Si-O-Pb$. Un faible pic à 1100 cm^{-1} est attribué aux vibrations symétriques $Si-O$ des oxygènes non-pontants dans les unités Q^3 . Un pic centré entre 1200 et 1300 cm^{-1} est attribué au réseau vitreux B_2O_3 . *Arnaud Quintas*¹⁵⁰ s'est intéressé dans sa thèse aux verres $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-CaO-ZrO_2-Nd_2O_3$. Il y observe en 450 et 500 cm^{-1} , deux bandes associées aux liaisons pontantes $Si-O-Si$ de la silice vitreuse, une bande à 630 cm^{-1} causée par les vibrations des unités BO_4 incorporées dans le réseau silicaté, une très large bande entre 850 et 1300 cm^{-1} où se superposent les différentes contributions des modes de vibration d'élongation des liaisons $Si-O$ dans les unités SiO_4 ou AlO_4 et enfin une large bande entre 1300 et 1500 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des unités BO_3 . Par ailleurs *Gauthier Roisine*¹⁵¹ s'est intéressé aux verres des systèmes SiO_2-PbO et $SiO_2-PbO-Al_2O_3$. Il observe les pics Raman suivants : à 100 et 140 cm^{-1} des pics associés à la présence de Pb^{2+} dans le réseau, en 500 cm^{-1} une large bande attribuée aux oxygènes pontants dans des anneaux de tétraèdres SiO_4 et entre 800 et 1200 cm^{-1} une large bande associée à l'élongation des liaisons $Si-O$ dans les tétraèdres SiO_4 .

2.7. Stabilité des spinelles en glaçures

Au Chapitre 4, nous nous intéresserons à la stabilité de pigments spinelles de composition $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ dans les *peintures de petit feu*, telles que décrites au Chapitre 1 paragraphe 1.1.3. Nous ferons également une étude plus approfondie de la réactivité des verres de type $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ et de l'incorporation d'alumine en glaçure de petit feu dans le Chapitre 6. Ici, nous n'allons nous intéresser qu'à la stabilité de pigments spinelles dans des glaçures pour céramiques, sur laquelle seules quelques études portent, à notre connaissance.

Lors d'une thèse précédente réalisée conjointement au Laboratoire de la Manufacture de Sèvres et à l'IMPMC de Sorbonne Université, *Louisiane Verger* s'est intéressée à la stabilité des pigments spinelles de type $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ dans les *Couvertes Colorées de Grand Feu* (cf 1.1.3)^{152,153}. Elle y décrit que le pigment rose $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$ donne une couleur marron une fois placé dans une CI-PN (cuite à 1280 °C) tandis que lorsqu'il est placé dans une CI-PD (cuite à 1380°C) la couleur rose est conservée. Ainsi le pigment $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$ devient après cuisson $\text{ZnAl}_{0.54}\text{Cr}_{1.46}\text{O}_4$, par migration de l'aluminium dans la matrice vitreuse. Cet enrichissement du pigment en chrome est à l'origine de la couleur marron. L'observation en Microscopie Electronique à Transmission de coupes de porcelaines permet d'observer la microstructure des grains de pigments : autour du cœur du grain original $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$ se trouvent des grains de spinelle $\text{ZnAl}_{0.54}\text{Cr}_{1.46}\text{O}_4$. Des mesures de diffraction électronique montrent que ces derniers ont la même orientation cristallographique que les premiers et donc ont été formés à partir de ceux-ci. La stabilité du pigment est donc régie par la possibilité de l'aluminium de diffuser dans la matrice vitreuse. Celle-ci dépend de la taille initiale des grains et de s'ils sont agrégés. La diffusion au sein de la glaçure étant limitée, l'environnement autour des grains devient saturé en aluminium, empêchant la migration supplémentaire de l'aluminium et préservant le cœur du grain. Une cuisson plus longue ou une température de cuisson plus élevée augmentent la diffusion et la totalité des grains réagit. Un enrichissement préalable en aluminium de la fritte de verre permet de s'affranchir de ce changement de couleur, néanmoins la hausse du point de fusion du mélange impose d'utiliser une température de cuisson supérieure. Ces résultats expliquent pourquoi dans la CI-PD, plus riche en Al et cuite à plus haute température, le pigment reste rose. Une autre possibilité pour améliorer sa stabilité est d'ajouter de l'oxyde de zinc ZnO dans la fritte de verre et d'utiliser un pigment de type $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ afin de cristalliser la gahnite lors de la cuisson. Les mêmes résultats sont observés pour des pigments spinelles de type $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ et $\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: une dissolution partielle du pigment conduisant à son enrichissement en Cr^{3+} .

Ariane Pinto s'est intéressée à la stabilité de 6 w% Co_3O_4 et de CoAl_2O_4 dans une glaçure similaire à celles des porcelaines bleu et blanc chinoises ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-MgO-FeO}$). Il apparaît que Co_3O_4 est entièrement dissous lors de la cuisson à 1100 °C de la glaçure, tandis que CoAl_2O_4 est toujours présent⁴¹.

Duan et al. ont synthétisé par voie sol-gel des composés de type $(100-x)\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4 - x\text{SiO}_2$ ($x = 0-95$). Les nanocristaux de gahnite sont enveloppés dans une matrice de silice vitreuse. La RMN de ^{27}Al montre, outre les environnements tétraédriques et octaédriques observés dans les cristaux de gahnite, une contribution d'aluminium pentavalent dans la matrice de silice. En diminuant la proportion de silice et la température de calcination, la part d' Al^{3+} en site tétraédrique et celle de Co^{2+} en site octaédrique augmentent⁸³.

Mais qu'advient-il de Co^{2+} une fois dissous dans la matrice vitreuse ? Plusieurs études sur les verres colorés au cobalt comme le smalt peuvent nous aider. Entre autres, *Myrtille Hunault* a étudié l'intégration de Co^{2+} (entre 0.1 et 1 w%) dans des verres de borates contenant différents taux

d'alcalins R_2O ($R = Li, Na, K$). Pour une faible quantité d'alcalins (10 mol%), le verre est rose et contient du Co^{2+} en coordination VI, $[^VI]Co^{2+}$. Pour un taux d'alcalins plus élevé (30 mol%), le verre est bleu et le cobalt est en coordination IV, $[^IV]Co^{2+}$. Entre les deux une troisième espèce apparaît : $[^V]Co^{2+}$. En effet, à faible taux d'alcalin, le bore est majoritairement présent sous forme de groupes BO_3 , et l'ajout progressif d'alcalins dans le verre convertit les groupes BO_3 en BO_4^- . Ainsi, selon le taux d'alcalins, le réseau borate sera organisé différemment et les ions Co^{2+} s'inséreront avec des coordinences différentes, comme l'illustre la Figure 28. Les verres silicatés sont également étudiés. Il apparaît que Co^{2+} est majoritairement présent dans ces verres sous la forme $^IVCo^{2+}$ et $^VCo^{2+}$. *Duan et al.* confirment la présence majoritaire de $^IVCo^{2+}$ dans des verres de silice dopés au cobalt préparés par voie sol-gel¹⁵⁶.

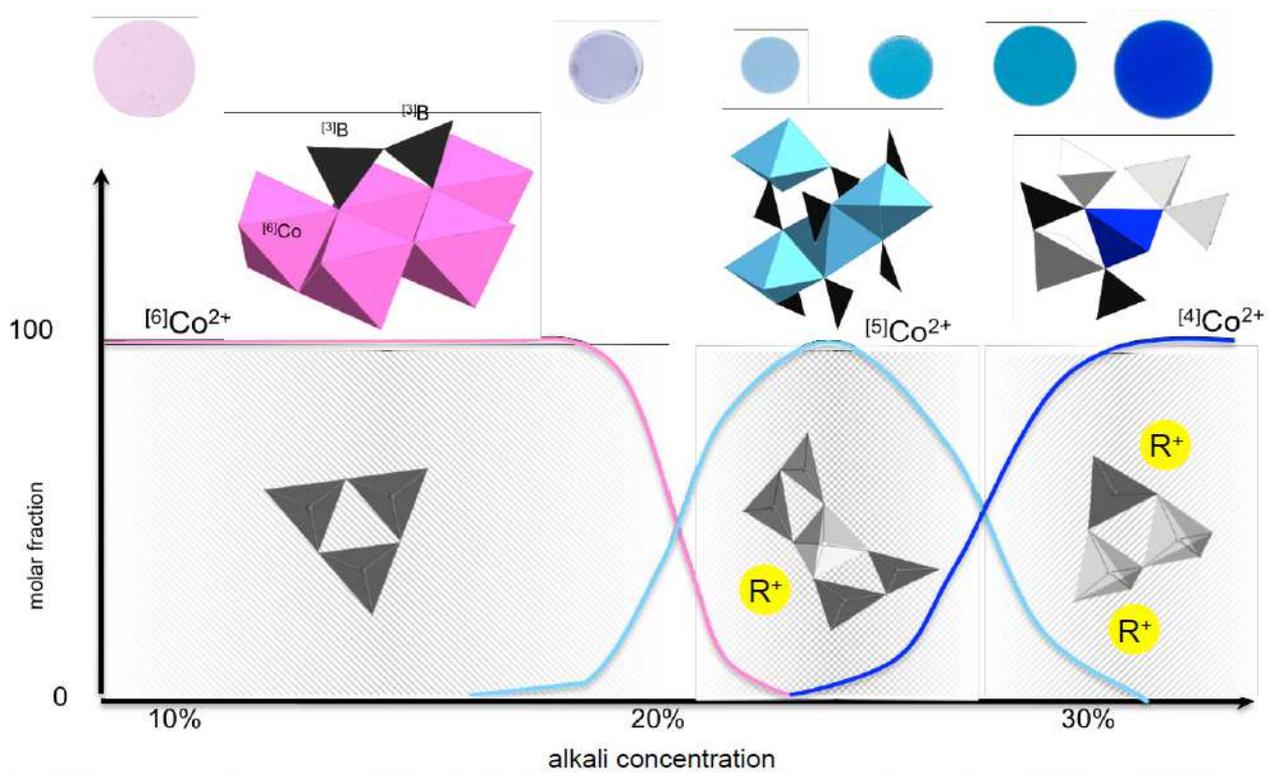


Figure 28 Evolution de la coordinence de Co^{2+} dans un verre borate selon la concentration en alcalins. Gris foncé : unités $[^3]B$; gris clair : unités $[^4]B$; rose : unités $[^6]Co$; cyan : unités $[^5]Co$; bleu : unités $[^4]Co$. Modèle proposé par Hunault et al.[154]

2.8. Conclusion

CoAl_2O_4 est donc un composé spinelle cubique ($Fd-3m$), caractérisé par une grande stabilité chimique, thermique et vis-à-vis de l'exposition au soleil et aux agents atmosphériques. Ceci fait qu'il est très utilisé comme pigment sur tout type de supports, comme les céramiques, le verre, le papier ou encore en peinture. C'est un spinelle majoritairement direct donc on s'attend à observer Co^{2+} en site tétraédrique et Al^{3+} en site octaédrique. Néanmoins il est possible qu'il présente un léger taux d'inversion et donc d'observer Co^{2+} en site octaédrique. De plus, selon les méthodes de synthèse, il a été reporté une possible présence de Co^{3+} en site octaédrique, donnant ainsi des couleurs allant du noir au vert foncé.

L'alumine γ est un composé spinelle présentant une déformation tétragonale ($I4_1/amd$). Nanocristalline, il s'agit d'une alumine métastable qui se transforme en alumine α à haute température. Néanmoins l'ajout de cations comme le cobalt dans sa structure permet de ralentir la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. Les compositions intermédiaires entre CoAl_2O_4 et Al_2O_3 ie. les produits $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été peu étudiées et une large gamme de compositions reste inconnue. Nous avons voulu remédier à cela. L'étude complète des compositions intermédiaires entre CoAl_2O_4 et Al_2O_3 sera l'objet du **Chapitre 3**. On pourrait s'attendre à observer une solution solide, respectant la Loi de Végard, comme souvent entre des composés spinelles. De plus on s'attend à ce que la cristallinité se détériore avec un taux d'aluminium croissant.

Pour ce qui est de leur intégration en glaçure, il semble que les pigments soient globalement stables, mais que la migration des différents cations vers la matrice vitreuse ne soit pas uniforme et donne lieu à une dissociation non congruente. En effet, l'aluminium semble se dissoudre dans la matrice beaucoup plus facilement que le chrome ou le cobalt. Néanmoins cette saturation en aluminium du verre autour des grains de pigment pourrait aider à les stabiliser. Une fois dissous dans une matrice vitreuse silicatée, Co^{2+} adopte une coordinence IV, rendant le verre bleu. Mais dans un verre borate, il peut adopter selon la concentration en alcalins les coordinences VI (verre peu alcalin, rose), V ou IV (verre fortement alcalin, bleu). Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, d'étude mentionnant la présence et le comportement de Co^{3+} dans un verre.

La problématique de la couleur, causée par la potentielle présence de Co^{3+} dans le pigment, l'emploi par Thénard d'un large excès d'aluminium pour s'en affranchir, donnant des compositions de spinelles peu étudiées encore aujourd'hui, sont intrinsèquement liés à la démarche de Thénard, et aux difficultés qui ont suivi dans l'adaptation de ce pigment en peinture pour porcelaine à la Manufacture de Sèvres. Une étude plus poussée de ces compositions et de leur stabilité dans une glaçure permettra, outre de combler un vide dans la littérature, de lever le voile sur cette histoire méconnue.

Chapitre 3

3. Les pigments $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$

Comme nous l'avons vu au cours des deux Chapitres précédents, le domaine de composition $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) n'a jamais fait l'objet d'une caractérisation complète dans la littérature, car si les solutions solides proches des pôles purs sont relativement bien connues, à notre connaissance, aucune étude ne s'est portée sur la portion $0.3 \leq x \leq 0.8$ ²³. Or, il semble que le rapport Al/Co joue un rôle déterminant dans la couleur obtenue et dans la stabilité du pigment. Le but du présent chapitre est donc de proposer une étude complète de ce domaine, avec une méthode de synthèse inspirée de celle de Thénard et en faisant varier la température de calcination ainsi que le rapport Al/Co. La nature des phases cristallines en présence dans chaque échantillon, ainsi que la couleur, la microstructure et la nature des liaisons chimiques seront étudiées. Par la suite, les Chapitres 4 et 5 porteront sur la stabilité de ces échantillons en *peinture de petit feu*.

3.1. Méthodes Expérimentales

3.1.1. Méthode de Synthèse

Nous inspirant de la synthèse proposée par Thénard et de celle employée par *Taguchi et al.*⁸⁶, nous avons préparé nos échantillons par coprécipitation d'un précurseur suivie d'une calcination. Les réactifs employés sont l'acétate de cobalt hydraté $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka > 99.0 %), le nitrate d'aluminium hydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck > 98.5 %) et la soude NaOH (VWR Chemicals, 99.2 %). L'acétate de cobalt et le nitrate d'aluminium sont dissous ensemble dans l'eau permutée selon les proportions Al/Co souhaitées. Puis une solution de soude 2M est ajoutée lentement. Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant 24 heures puis centrifugé et lavé quatre fois à l'eau permutée. Enfin, le gel obtenu est séché à l'étuve à 70 °C pendant 24 heures, ensuite broyé et calciné dans un creuset en alumine dans un four Nabertherm entre 850 et 1400 °C (rampe de 5 °C/min, palier d'1h30,

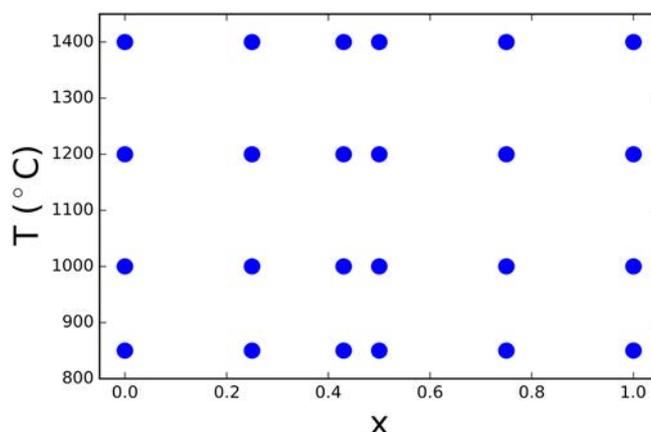


Figure 29 Diagramme composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination (°C) des échantillons préparés.

²³ Seuls *Moori et al.* (publication en japonais) et *Azurdia et al.*^{157,158} ont travaillé sur le diagramme binaire $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces derniers ont préparé leurs échantillons par Liquid-Feed Flame spray analysis, qui sont des conditions de calcination à haute température suivie d'une trempe très rapide, dans des conditions très différentes de celles qui nous intéressent ici.

refroidissement lent). La Figure 29 présente la totalité des points expérimentaux étudiés, leur température de calcination ainsi que la valeur de x dans $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Par la suite, chaque échantillon sera noté avec le taux x suivi de la température de calcination : x_T . En plus de ceux présentés sur la Figure 29, l'échantillon 1_700 a été préparé.

3.1.2. Méthodes de Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée sur poudre sur un diffractomètre Bruker D8 Endeavor en configuration Bragg-Brentano à la longueur d'onde du doublet K_α du cobalt ($K_\alpha(\text{Co}) = 1.788970 \text{ \AA}$). L'affinement de la structure par analyse Rietveld a été effectuée à l'aide de la suite FullProf^{159,160}. Les paramètres de décalage angulaire, les paramètres de maille, de profil (fonction pseudo-Voigt), d'asymétrie, la ligne de base (modélisée par interpolation entre des points hors pics), le facteur d'échelle et l'occupation des sites (notamment le taux d'inversion dans les spinelles), les positions atomiques ainsi que les facteurs de déplacement atomiques B_{iso} ont tous été affinés. Une présentation plus détaillée de la Diffraction des Rayons X et de l'analyse Rietveld se trouve en Annexe A. Par ailleurs, les échantillons 0_1400, 0.25_850 à 1400 et 0.5_850 à 1400 ont pu être analysés par DRX en transmission sur la ligne ID22 de l'European Synchrotron Research Facility (ESRF), dans des capillaires de 500 μm de diamètre, avec une longueur d'onde de 0.354493 Å , étalonnée avec la raie (111) du silicium. Les résultats de l'analyse Rietveld présentés dans la suite de ce chapitre pour les échantillons ayant été analysés par diffraction synchrotron seront donc ceux-là.

Les spectres UV-visible en réflexion diffuse ont été mesurés entre 6000 et 30000 cm^{-1} sur un spectromètre Cary 6000i équipé d'une sphère intégrante. Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) a été utilisé comme référence. Les valeurs de réflectance diffuse ont été converties en absorbance, aussi appelée fonction de réémission grâce à la formule de Kubelka-Munk :

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

Où $R_\infty = 10^{-A}$ est la réflectance d'une couche d'échantillon d'épaisseur infinie (ou en pratique d'un échantillon opaque), relative au standard blanc, A étant l'absorbance mesurée.

Les spectres Raman ont été mesurés sur un spectromètre Invia Renishaw entre 126 et 1770 cm^{-1} avec un laser vert à 532 nm et une puissance de 10 mW.

Les observations au Microscope électronique à balayage (MEB) à effet de champ ont été réalisées sur un microscope type FEG JEOL au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) avec l'aide de Christel Doublet et Eric Laval. Les images ont été prises en électrons rétrodiffusés. Les niveaux de gris représentent le contraste chimique, les zones les plus claires correspondant aux éléments les plus lourds. Les images MEB ont été couplées avec une analyse EDS (Energy-Dispersive Spectrometry). Les spectres ont été enregistrés avec une accélération de 15 kV avec un courant d'électrons de 1.3 nA et comparés avec des standards minéraux. La polarisation de la surface de l'échantillon a été effectuée avec une tension de 2 kV afin de décélérer les électrons incidents (mode Gentle Beam), ce qui permet de mieux focaliser les électrons dans la colonne et d'améliorer la collecte des électrons rétrodiffusés par les détecteurs.

3.2. Analyses

3.2.1. Couleur

Puisque le but principal de Thénard, que nous nous sommes efforcés de suivre ici, est la préparation de pigments bleus, intéressons-nous d'abord à la couleur de nos échantillons. La Figure 30 reprend la Figure 29 en y ajoutant les photographies des échantillons. La plupart sont d'un bleu plus ou moins clair selon le taux de cobalt. Néanmoins, on s'aperçoit que ceux préparés à basse température ou proches de la stœchiométrie présentent une couleur vert foncé – noir. Ce phénomène, observé de nombreuses fois dans la littérature bien que de façon moins systématique, est associé à la présence de Co^{3+} comme nous l'expliquerons par la suite. ^{65,86,87}

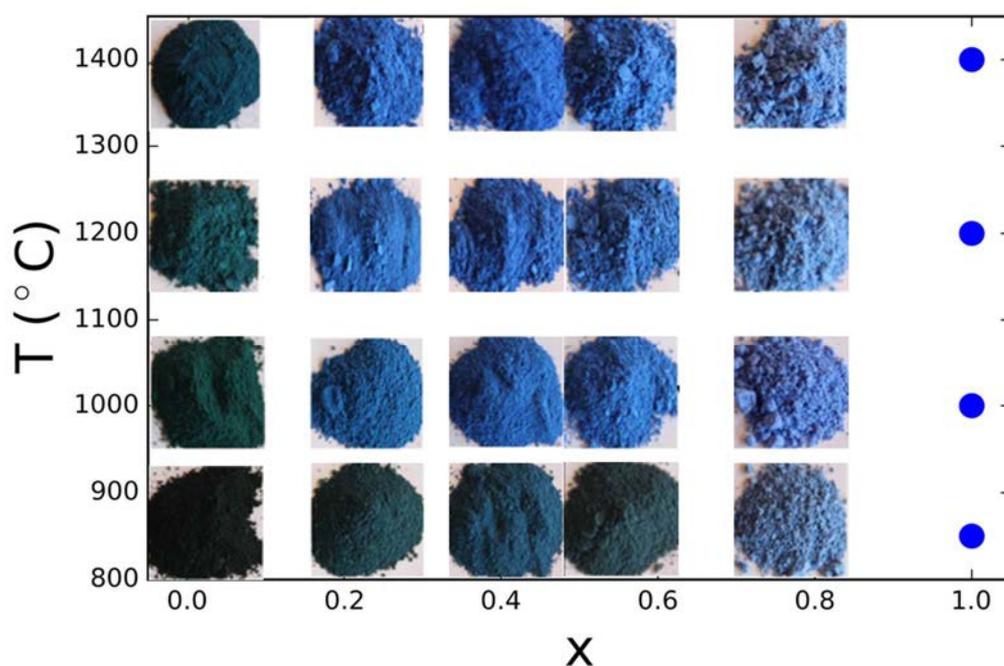


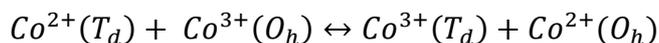
Figure 30 Diagramme de phase : composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^{\circ}\text{C}$) montrant les phases cristallines en présence et les photographies des échantillons.

Cette différence se vérifie sur les spectres UV-visible (voir Figure 31). Pour les échantillons $x > 0$ et $T > 850$ $^{\circ}\text{C}$, le spectre obtenu correspond à celui de CoAl_2O_4 « idéal », avec les transitions caractéristiques de Co^{2+} en site tétraédrique, comme décrit en 2.4 : entre 6000 et 9000 cm^{-1} (2500-1100 nm) la bande de ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$; entre 15000 et 20000 cm^{-1} (500-670 nm) celle de ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ divisée en trois à cause du chevauchement avec les doublets provenant du terme ${}^2\text{G}$ (${}^2\text{E}$, ${}^2\text{T}_1$, ${}^2\text{T}_2$ and ${}^2\text{A}_1$). Et enfin au-delà de 20000 cm^{-1} , les transitions interdites de spin ${}^4\text{A}_2 \leftarrow {}^2\text{T}_1({}^2\text{P})$ à 21000 cm^{-1} (475 nm) et ${}^2\text{T}_1({}^2\text{H})$ 24500 cm^{-1} (410 nm). L'intensité de ces transitions est d'autant plus élevée que le taux de cobalt est important.

Pour les échantillons $x = 0$ et/ou $T = 850$ $^{\circ}\text{C}$, on retrouve les mêmes transitions mais avec en plus une transition autour de 13000 cm^{-1} et une large bande au-delà de 20000 cm^{-1} . Comme nous en avons discuté en partie 2.4, il s'agit des transitions associées à la présence de Co^{3+} en site octaédrique, à l'origine de la couleur verte. La première est due aux transitions d-d de Co^{3+} en site O_h , tandis que la deuxième provient d'un transfert de charge entre Co^{2+} et Co^{3+} . Pourquoi ce transfert de charge est-il possible, et entre quels sites opère-t-il ? Co^{3+} se trouve en site octaédrique (en effet sa configuration

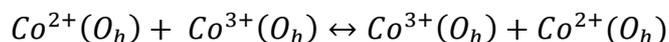
électronique est plus stable dans ce site), tandis que Co^{2+} peut être en site tétraédrique ou octaédrique (cas d'un taux d'inversion non nul). D'après les données de DRX, que nous développerons plus loin, la distance entre deux sites tétraédriques est en moyenne de $d(T_d-T_d) \sim 3.5 \text{ \AA}$, celle entre un site tétraédrique et un site octaédrique est de $d(T_d-O_h) \sim 3.36 \text{ \AA}$ et celle entre deux sites octaédriques est de $d(O_h-O_h) \sim 2.87 \text{ \AA}$. Les électrons échangés peuvent passer soit directement d'un cation à l'autre (ceux-ci doivent être très proches l'un de l'autre), ou en sautant via les orbitales p de l'oxygène.

Un transfert de charge entre $\text{Co}^{2+} (T_d)$ et $\text{Co}^{3+} (O_h)$ implique que pendant un court laps de temps, Co^{2+} soit en site octaédrique et Co^{3+} en site tétraédrique :



Cette configuration (présence de Co^{3+} en site tétraédrique) est très peu stable et doit avoir un temps de vie très court. Ceci, couplé à la grande distance entre les sites tétraédriques et octaédriques rend ce phénomène peu probable et donc peu intense.

En revanche, dans le cas d'un taux d'inversion non nul, un transfert de charge entre Co^{2+} et Co^{3+} tous deux en site octaédrique est très probable :



Ceci engendre des transitions très intenses. Ainsi, un taux d'inversion non nul et la présence de Co^{2+} en site O_h favorisent nettement ce transfert de charge. Le spectre de l'échantillon 0_850 rappelle fortement celui de Co_3O_4 (voir Figure 25). Ce dernier est certes un spinelle parfaitement direct (taux d'inversion nul), mais la proportion de chacune des deux espèces est telle que des transferts de charges très intenses sont observés. Ainsi, pour les échantillons $x = 0$, l'intensité de ces transitions diminue avec la température de calcination, à mesure que Co^{3+} est réduit en Co^{2+} .

On note que l'intensité des transitions entre 15000 et 20000 cm^{-1} propres à Co^{2+} diminue avec la température de calcination croissante jusqu'à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ puis réaugmente à $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, accompagnant la diminution de la présence de Co^{3+} . L'augmentation de l'intensité pour $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ rend compte d'une bien meilleure cristallinité de ces échantillons.

Par ailleurs, il semble que l'allure du massif entre 15000 et 20000 cm^{-1} change légèrement en fonction de x . Afin de mieux la percevoir, la Figure 32 trace les spectres normalisés des échantillons préparés à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Celui de l'échantillon 0_1000 est particulier : il semble décalé vers les nombres d'ondes plus faibles, en raison d'une plus forte intensité des transitions dues à Co^{3+} (car présent en plus fortes concentrations) à ces nombres d'onde. Pour les autres échantillons (0.25_1000, 0.43_1000, 0.5_1000 et 0.75_1000, pour lesquels il n'y a pas ou très peu de Co^{3+}), on remarque que le maximum d'intensité est toujours au même endroit, vers 17500 cm^{-1} . Les autres transitions vers 16000 , 16500 et 18500 cm^{-1} (indiquées par les traits noirs sur la Figure 32) perdent en intensité à mesure que le taux de cobalt diminue (x augmente).

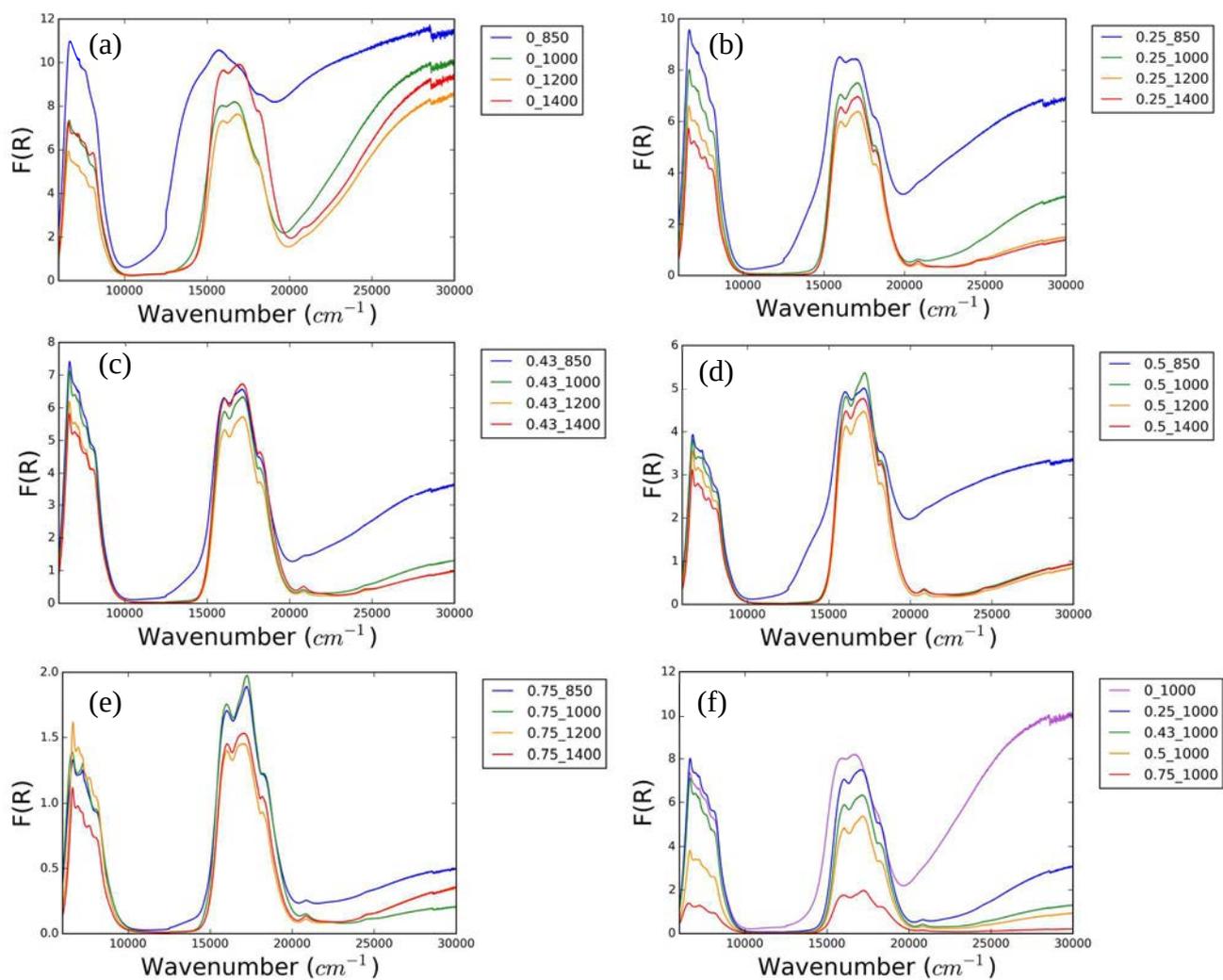


Figure 31 Spectres UV-visible de la fonction de réflectance (Absorbance de Kubelka-Munk) des échantillons (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.43$, (d) $x = 0.5$, (e) $x = 0.75$ pour chaque température ; (f) pour chaque composition, à la température de 1000 °C.

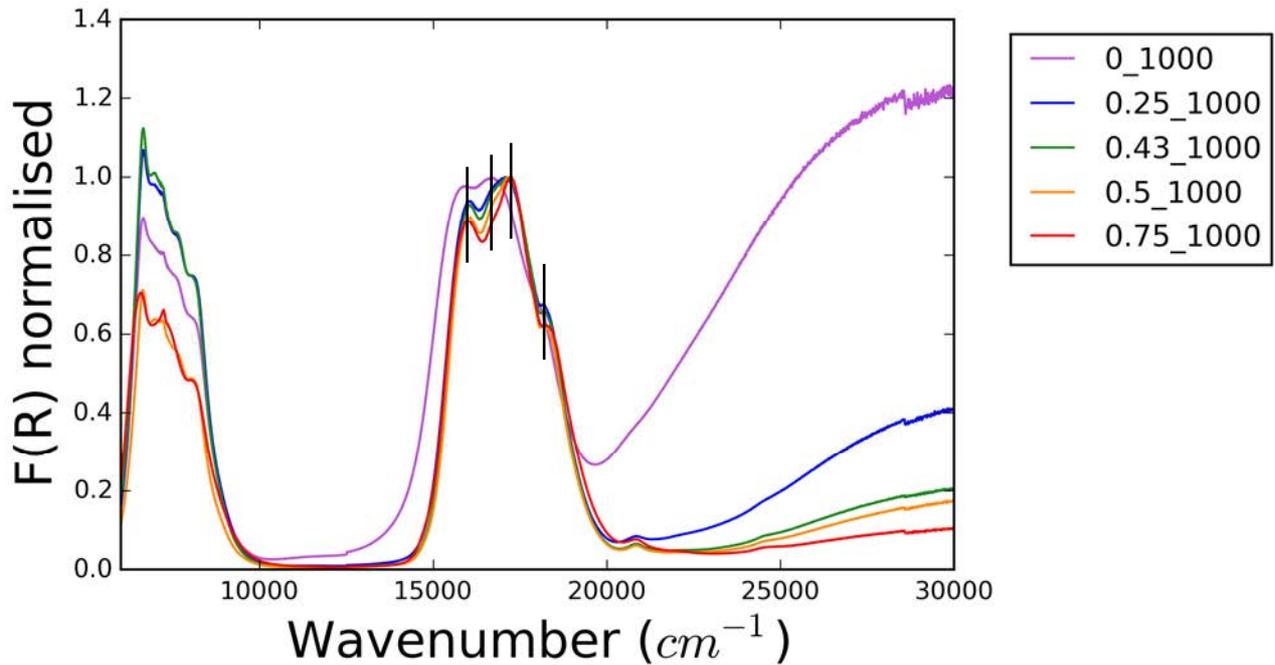


Figure 32 Spectre UV-visible de la fonction de réémission normalisée (Absorbance de Kubelka-Munk) des échantillons préparés à 1000 °C. Les spectres ont été normalisés en fixant à 1 la valeur maximale de l'absorbance entre 15000 et 2000 cm^{-1} .

3.2.2. Spectroscopie Raman

Nous nous sommes également intéressés à la spectroscopie Raman, car celle-ci est très sensible à la présence de défauts, tels que les nombreuses lacunes cationiques qui peuplent nos échantillons (une solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ comporte en effet $x/3$ lacunes par formule). Or, il n'y a pas, à notre connaissance, d'étude dans la littérature traitant de la solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) par spectroscopie Raman.

Comme établi dans la littérature et en partie (2.6), l'alumine γ ne donne aucun signal Raman. Au contraire, on observe bien pour les autres échantillons, quel que soit leur taux de cobalt, les pics attendus pour CoAl_2O_4 (Figure 33 (a-d))^{69,141-144} : autour de 200 cm^{-1} le pic associé à F_{2g} , autour de 410 cm^{-1} , celui de E_g , vers 515 cm^{-1} et 615 cm^{-1} deux autres pics F_{2g} , et enfin en 703 et 757 cm^{-1} les pics attribués à A_{1g}^* et A_{1g} . Le pic de A_{1g}^* n'est visible que pour les échantillons préparés à haute température (0_1200 et 0_1400). Les modes de vibration attribués à chaque pic sont indiqués sur la Figure 33 (e). On remarque également sur les spectres de 0_850, 0.25_850 et 0.5_850 des pics en 160, 480 et 685 cm^{-1} , correspondant au spectre Raman de Co_3O_4 (respectivement les modes E_g , F_{1g} et A_{1g})¹⁶¹, qui confirment la présence de Co^{3+} , comme mentionné précédemment (3.2.1). Leur intensité décroît très rapidement lorsque la température et x augmentent, au profit des pics de CoAl_2O_4 . On observe sur les spectres de 0.5_1200 et 0.5_1400 les pics associés à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: en 378, 432, 451, 578 et 751 cm^{-1} les pics de A_{1g} et en 418 et 645 cm^{-1} ceux de E_g .

On note, sur la Figure 33 (e), que lorsque x augmente, l'intensité du pic E_g en 410 cm^{-1} augmente, le pic F_{2g} en 515 cm^{-1} devient plus fin tandis que les intensités des pics F_{2g} en 615 cm^{-1} et A_{1g} en 757 cm^{-1} diminuent jusqu'à devenir quasiment nulles. Dans le cas de 0.5_1000 et 0.75_1000, le spectre ressemble fortement à celui de 0_1400. Nous verrons plus tard par DRX qu'il s'agit d'un mélange de deux phases spinelles proches de CoAl_2O_4 et de l'alumine γ . Cette dernière ne produisant pas de signal Raman, il est normal de retrouver le spectre de CoAl_2O_4 .

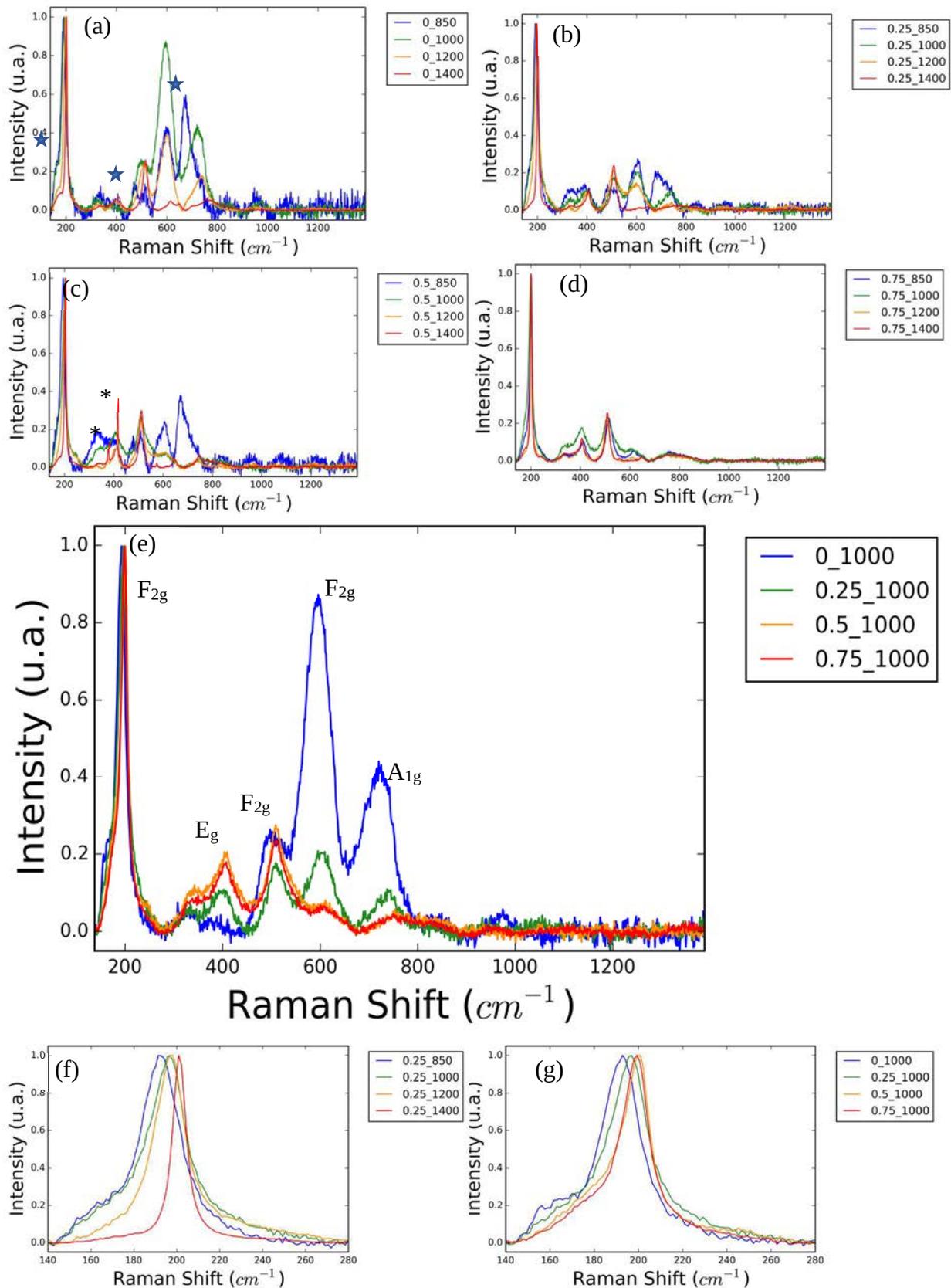


Figure 33 Spectres Raman des échantillons (a) $x = 0$; (b) $x = 0.25$; (c) $x = 0.5$; (d) $x = 0.75$. (e) comparaison des spectres Raman des échantillons calcinés à 1000 °C pour chaque composition. (f) et (g) : zoom sur les figures (b) et (e) autour du pic à 200 cm^{-1} , montrant le décalage vers les nombres d'ondes plus élevés et la diminution du pic en 160 cm^{-1} quand x et/ou T augmente. Les étoiles désignent les pics associés à Co_3O_4 et les * ceux de $\alpha-Al_2O_3$.

La Figure 34, réalisée par Foerster *et al.* pour le spinelle inverse CoFe_2O_4 ¹⁶², nous indique pour chaque mode Raman comment se déplacent les atomes dans ce type de structure.

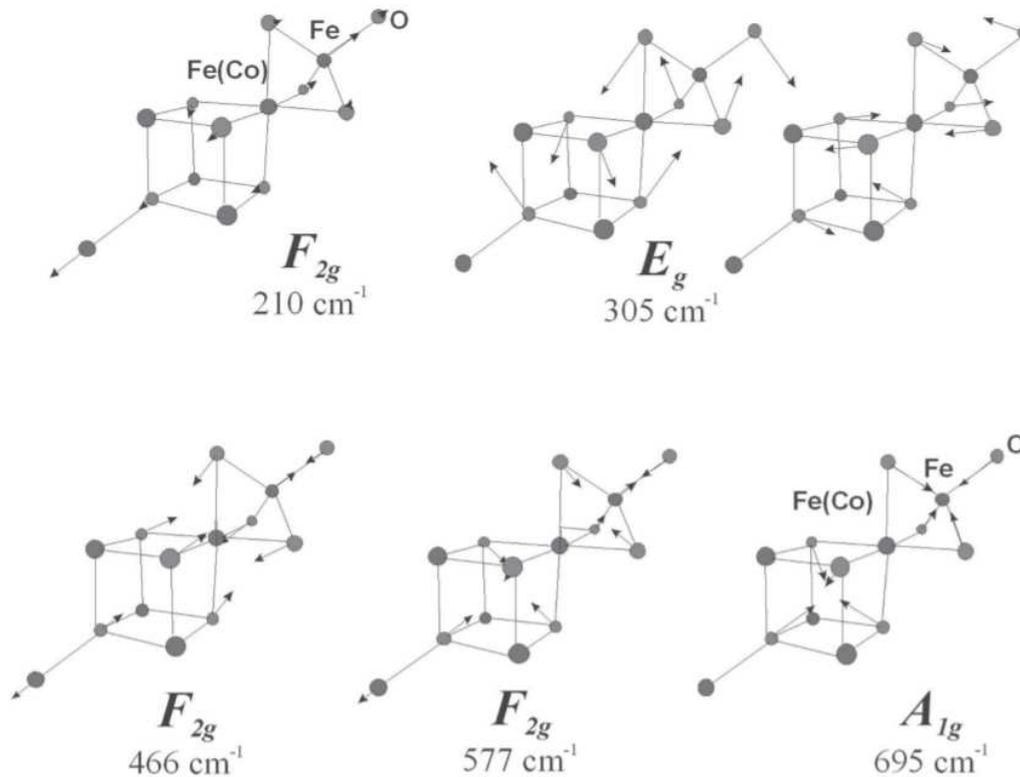


Figure 34 Déplacements atomiques pour chaque mode Raman actif de la structure spinelle. Ici illustré pour CoFe_2O_4 par Foerster *et al.*[162]. Le site indiqué comme « Fe » correspond au site tétraédrique, et celui noté « Fe(Co) » correspond au site octaédrique. Les lacunes cationiques sont placées sur le site octaédrique et vont le déformer partiellement.

Or, lorsque x augmente, le nombre de lacunes en site octaédrique augmente ce qui se traduit par une modification du spectre Raman. La déformation au niveau des sites octaédriques entraîne ainsi une augmentation du pic E_g (410 cm^{-1}) ainsi qu'une forte diminution des pics F_{2g} (615 cm^{-1}) et A_{1g} (757 cm^{-1}).

Les Figure 33 (f) et (g) montrent un zoom sur le pic en 200 cm^{-1} des spectres de 0.25_850 à 0.25_1400 d'une part et de 0_1000 à 0.75_1000 d'autre part. Les deux indiquent une diminution en intensité de l'épaule en 160 cm^{-1} , ainsi qu'un décalage du pic en 200 cm^{-1} vers les nombres d'onde supérieurs à mesure que la température ou x augmente. Dans le cas où x augmente, ce décalage du pic vers des nombres d'onde supérieurs peut être expliqué comme suit : la part de cobalt, plus lourd que l'aluminium, diminue dans le site tétraédrique, la masse pondérée du site diminue ce qui a pour conséquence d'augmenter la fréquence de vibration de ce mode, et donc de décaler le pic vers les nombres d'onde plus grands.

3.2.3. Microscopie Electronique à Balayage

Nous avons observé nos échantillons au Microscope Electronique à Balayage et en imagerie EDX. La Figure 35 montre les échantillons 0_850 à 0_1400, la Figure 36 les échantillons 0.5_1000 et 0.75_1000. Les poudres ont été placées dans une résine époxy puis coupées en tranches et polies. Les images correspondent donc à l'observation en coupe des grains. L'analyse EDX montre que tous les échantillons contiennent une très légère quantité de sodium (1 à 3 % atomiques), en plus de l'oxygène, de l'aluminium et du cobalt dans des rapports variés.

Les échantillons apparaissent constitués de particules (10-300 nm) agglomérées en grains légèrement submicroniques. Leur taille augmente avec la température de calcination, comme le montre la Figure 35.

Les images ont été prises en électrons rétrodiffusés. Les niveaux de gris représentent le contraste chimique, les zones les plus claires correspondant aux éléments les plus lourds. Néanmoins, le fait que certains des grains soient plus ou moins recouverts par la résine fausse le contraste. En effet la résine organique absorbe une partie des électrons rétrodiffusés, c'est pourquoi ces grains apparaissent plus foncés. L'analyse EDX est donc nécessaire pour confirmer la composition.

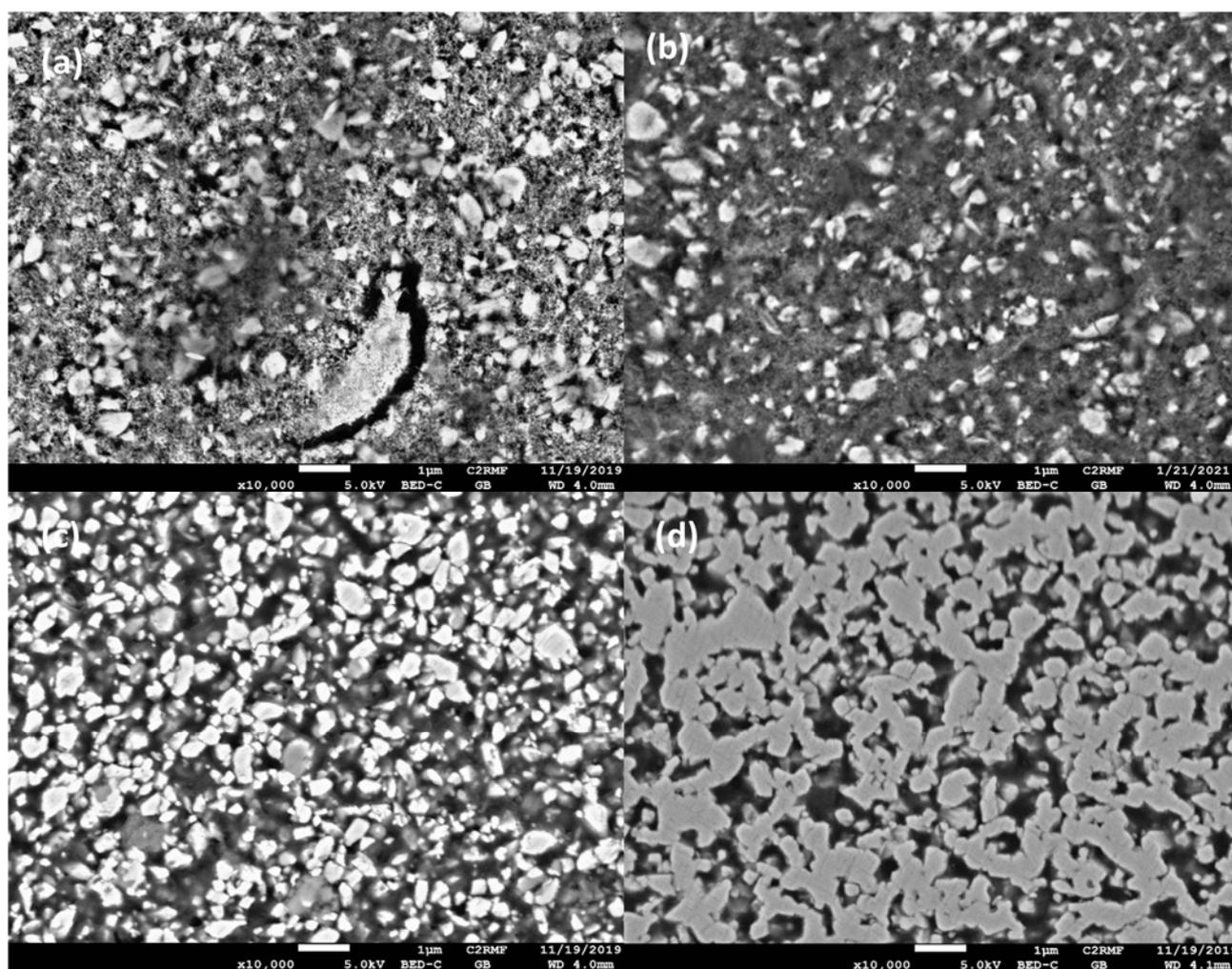


Figure 35 Images MEB en contraste chimique des échantillons (a) 0_850, (b) 0_1000, (c) 0_1200 et (d) 0_1400. La barre d'échelle correspond à 1 μm.

Par exemple, sur la Figure 36, même si d'un point de mesure à l'autre, le rapport Al/Co varie, il n'y a pas de corrélation entre le contraste sur l'image MEB et la valeur de Al/Co.

Pour les échantillons $x = 0$, l'analyse EDX (Figure 36) montre une certaine hétérogénéité, avec des rapports Al/Co parfois inférieurs à 2, pouvant varier de 1.7 à 2.2 pour 0_1000. Cette hétérogénéité disparaît progressivement avec la température (au-delà de 1200 °C, la dispersion des mesures de Al/Co est très faible et ne varie plus, on passe de Al/Co = 1.9(2) en moyenne pour 0_1000, à 2.06(9) pour 0_1400)²⁴. Les échantillons sont donc, à l'échelle du faisceau d'électrons, relativement homogènes.

Néanmoins, ces résultats ne permettent pas de visualiser l'hétérogénéité que suppose la présence de Co^{3+} dans ces échantillons, détectée par spectroscopie UV-visible : il y a un **déficit local de Al^{3+} dans le spinelle**, il est donc nécessaire qu'une partie du Co^{2+} devienne Co^{3+} afin d'assurer la neutralité électrique. Cette hétérogénéité est donc présente à très faible échelle, que seule les mesures d'absorption X nous permettront de confirmer. Ces mesures seront présentées dans le Chapitre 5.

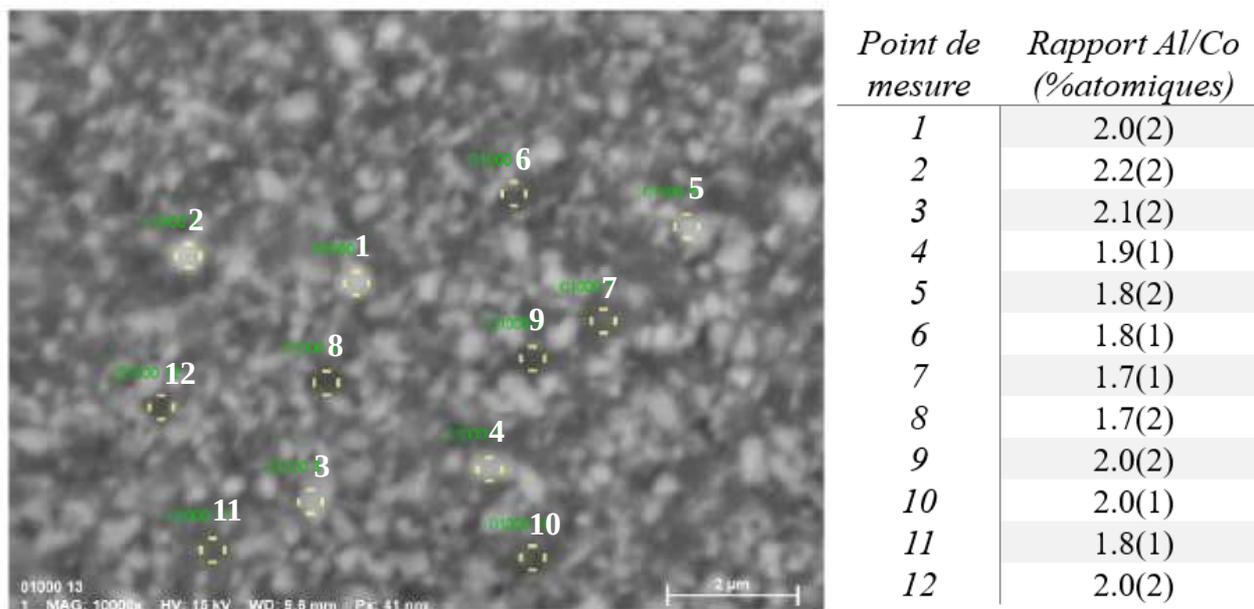


Figure 36 Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 0_1000 indiquant les points de mesure EDX. Le tableau donne pour chaque point de mesure, le rapport Al/Co (des % atomiques) mesurés. La barre d'échelle correspond à 2 μm .

Pour les échantillons $x = 0.25$, l'EDX révèle des rapports Al/Co = 2.88 en moyenne, ce qui correspond bien aux proportions introduites. Néanmoins, dans certains échantillons, notamment à 1000 °C, des zones plus riches en cobalt ou au contraire en aluminium apparaissent, malgré la voie de synthèse par coprécipitation. L'hétérogénéité au sein de ces échantillons est plus importante que chez ceux de composition stœchiométrique.

Pour les échantillons $x = 0.5$ et $x = 0.75$, deux zones distinctes sont observées : l'une riche en cobalt, tandis que l'autre en est presque dénuée (Figure 37) avec des rapports Al/Co approchant 55,

²⁴ Le point de mesure d'analyse EDX présenté dans la Figure 36 a une taille correspondant à la taille du faisceau, ce qui englobe plusieurs grains de pigment, moyennant ainsi la mesure de Al/Co et donnant l'impression que l'hétérogénéité est moins importante.

aussi bien pour 0.5_1000 que pour 0.75_1000. Mais cette phase n'est pas pour autant pure en aluminium : environ 1 % atomique de cobalt est détecté. D'un autre côté, la seconde phase présente plutôt un rapport Al/Co de 2.8 pour 0.5_1000, et de 4.8 pour 0.75_1000 (voir la cartographie EDX de 0.5_1200 Figure 38).

Si l'échantillon 0_1000 apparaît relativement homogène, ceux élaborés dans les mêmes conditions à partir de compositions non stœchiométriques montrent jusqu'à 1000 °C une inhomogénéité importante, jusqu'à l'échelle de la dizaine de micromètres qui reflète probablement celle du précurseur avant calcination. La ségrégation relativement nette montre qu'à ces températures, la réactivité de l'alumine avec l'oxyde de cobalt reste faible du fait de la lenteur des processus de diffusion.

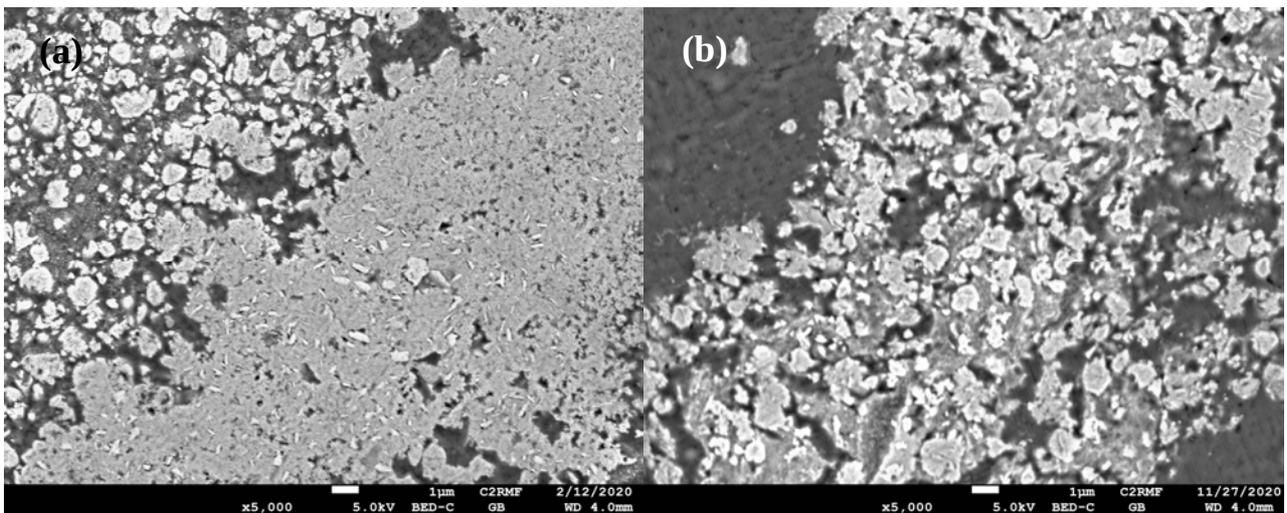


Figure 37 Images MEB en contraste chimique des échantillons (a) 0.5_1000 et (b) 0.75_1000. La barre d'échelle correspond à 1 µm.

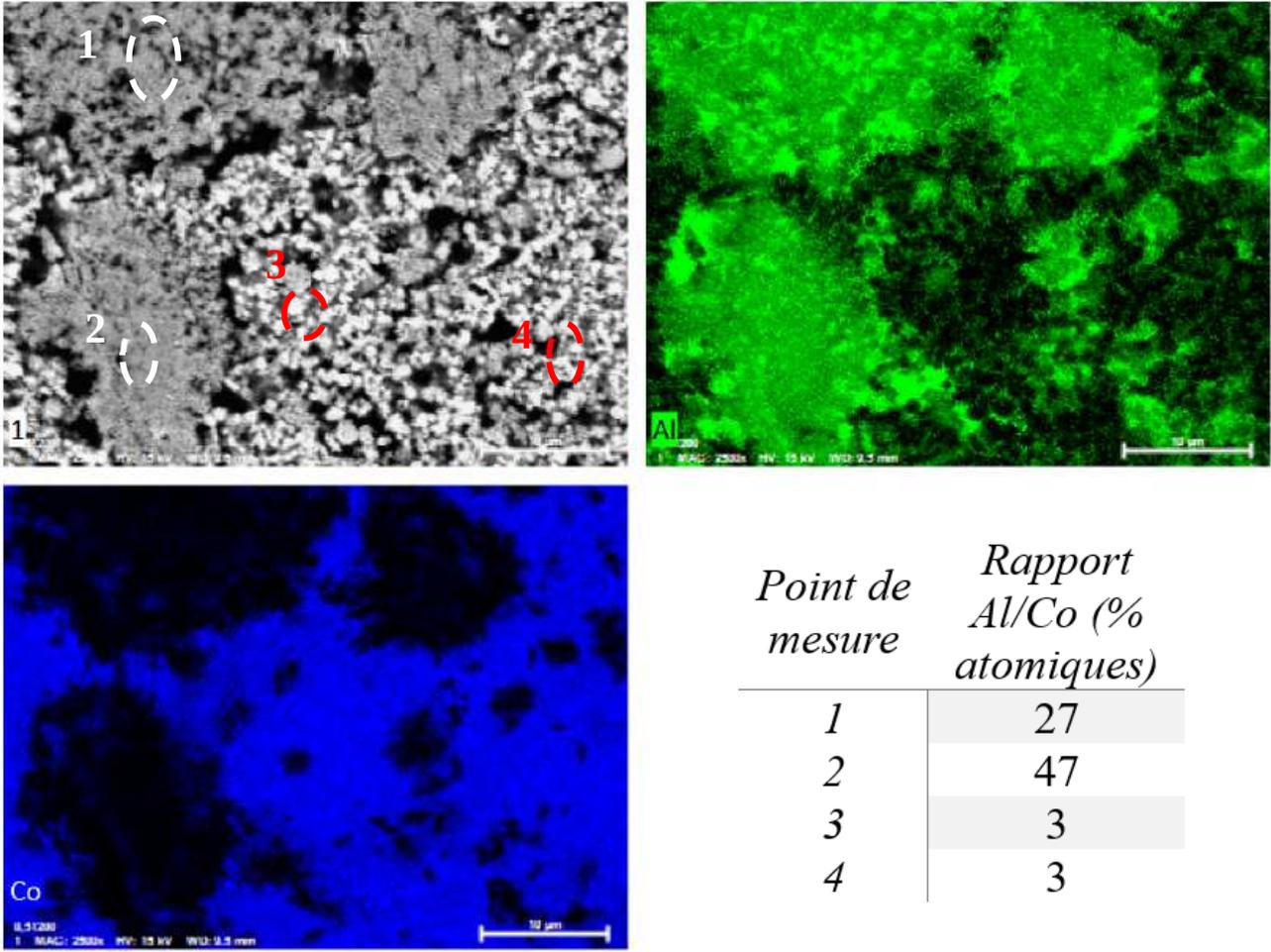


Figure 38 Cartographie EDX de l'échantillon 0.5_1200, avec en haut à gauche l'image MEB en électrons rétrodiffusés, en haut à droite la cartographie de l'aluminium et en bas à gauche celle du cobalt. La barre d'échelle correspond à 10 µm. Les deux phases (l'une riche en cobalt, l'autre riche en aluminium apparaissent clairement. Le tableau indique pour chaque point de mesure (repéré en blanc et rouge sur l'image MEB) la valeur du rapport Al/Co (rapport des pourcentages atomiques).

3.2.4. Analyses par diffraction des rayons X

❖ Cas $0 \leq x \leq 0.43$

Intéressons-nous dans un premier temps à la gauche du diagramme de la Figure 29, c'est-à-dire aux échantillons de compositions $x = 0, 0.25$ et 0.43 , pour toutes les températures. D'après la DRX (voir Figure 39), tous ces échantillons sont constitués d'une unique phase spinelle, sauf 0.43_{1400} qui contient 8(0) w% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Quelques impuretés à base de sodium (NaAlO_2 , 8 w% dans 0_{1200}) sont présentes dans les échantillons 0_{1200} , 0_{1400} , 0.25_{1200} et 0.25_{1400} , conséquence d'un résidu de sodium laissé lors de la synthèse. La phase spinelle semble présenter pour certains échantillons une légère distorsion tétragonale identique à celle de l'alumine gamma, comme discuté en partie 2.5. Cette distorsion tétragonale est visible sur le pic en 8.3° sur la Figure 39. Par ailleurs, l'hétérogénéité au sein des échantillons $x = 0.25$ observée en microscopie électronique, plus importante que pour les échantillons stœchiométriques contribue à l'élargissement de leurs pics de diffraction.

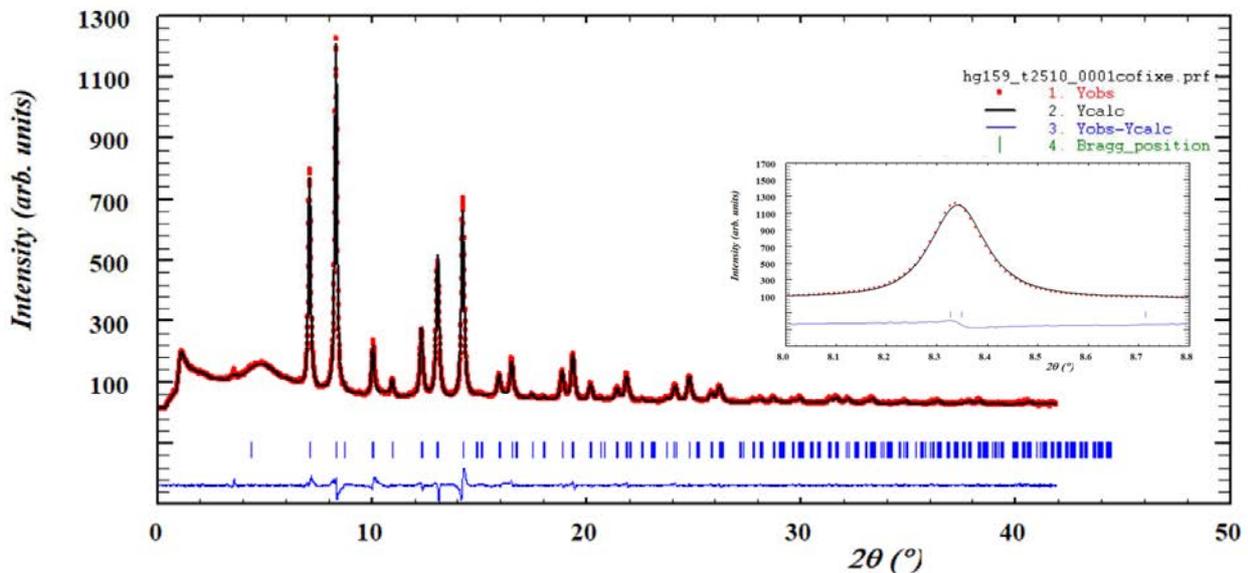


Figure 39 Analyse Rietveld du diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon 0.25_{1000} enregistré sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 \AA , avec un zoom sur le pic en $2\theta = 8.3^\circ$ ((103) et (211)).

Les échantillons 0_{850} à 0_{1400} et 0.25_{1400} , tous monophasés, correspondent à un spinelle cubique du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les autres s'apparentent à un spinelle tétragonal. Pour ceux-là, nous avons employé le modèle $I4_1/amd$ de *Li et al.* de l'alumine gamma¹²⁸. D'après ce modèle, les lacunes cationiques se situent dans les sites octaédriques ; par ailleurs, l'ion Co^{2+} occupe les sites tétraédriques dans CoAl_2O_4 , c'est pourquoi les affinements Rietveld ont été effectués sur un modèle d'occupation $(\text{Co}_{1-x}, \text{Al}_x)_T(\text{Al}_{2-x/3})_O$. Le taux de cobalt x a été fixé selon les proportions Al/Co introduites. Dans le cas particulier de 0.43_{1400} , pour lequel on a mesuré 8(0) w% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, la phase spinelle a pour formule $\text{Co}_{0.76}\text{Al}_{2.16}\text{O}_4$. C'est donc cette valeur que nous utilisons pour l'Analyse Rietveld. Les résultats obtenus sont présentés en Annexe B.

Nous avons voulu sonder l'éventuelle occupation d'autres sites tétraédriques ou octaédriques chez les échantillons 0_{850} et 0.25_{850} , qui sont les plus susceptibles de présenter ce type de désordre.²⁵

²⁵ Normalement, le contraste entre Al et Co est suffisant pour permettre une bonne mesure des taux d'occupation par transformée de Fourier, en particulier en cas d'inversion et en cas de non-stœchiométrie (présence éventuelle de Co^{3+}). Mais, seul le taux d'inversion aura un effet visible sur les intensités de diffraction et sera donc mesurable, au contraire de

Pour cela nous avons observé les cartes de densité électronique Fourier-différence. Il en ressort que le résidu est extrêmement faible : entre -0.028 et 0.072 électrons / \AA^3 pour 0_850 et entre -0.53 et 1.15 électrons / \AA^3 pour 0.25_850 (voir Figure 40). Ce dernier semble ainsi présenter une occupation partielle du site 4b, affinée et évaluée à 2% d'un atome d'Al (voir les taux d'occupation de chaque site dans le Tableau 10).

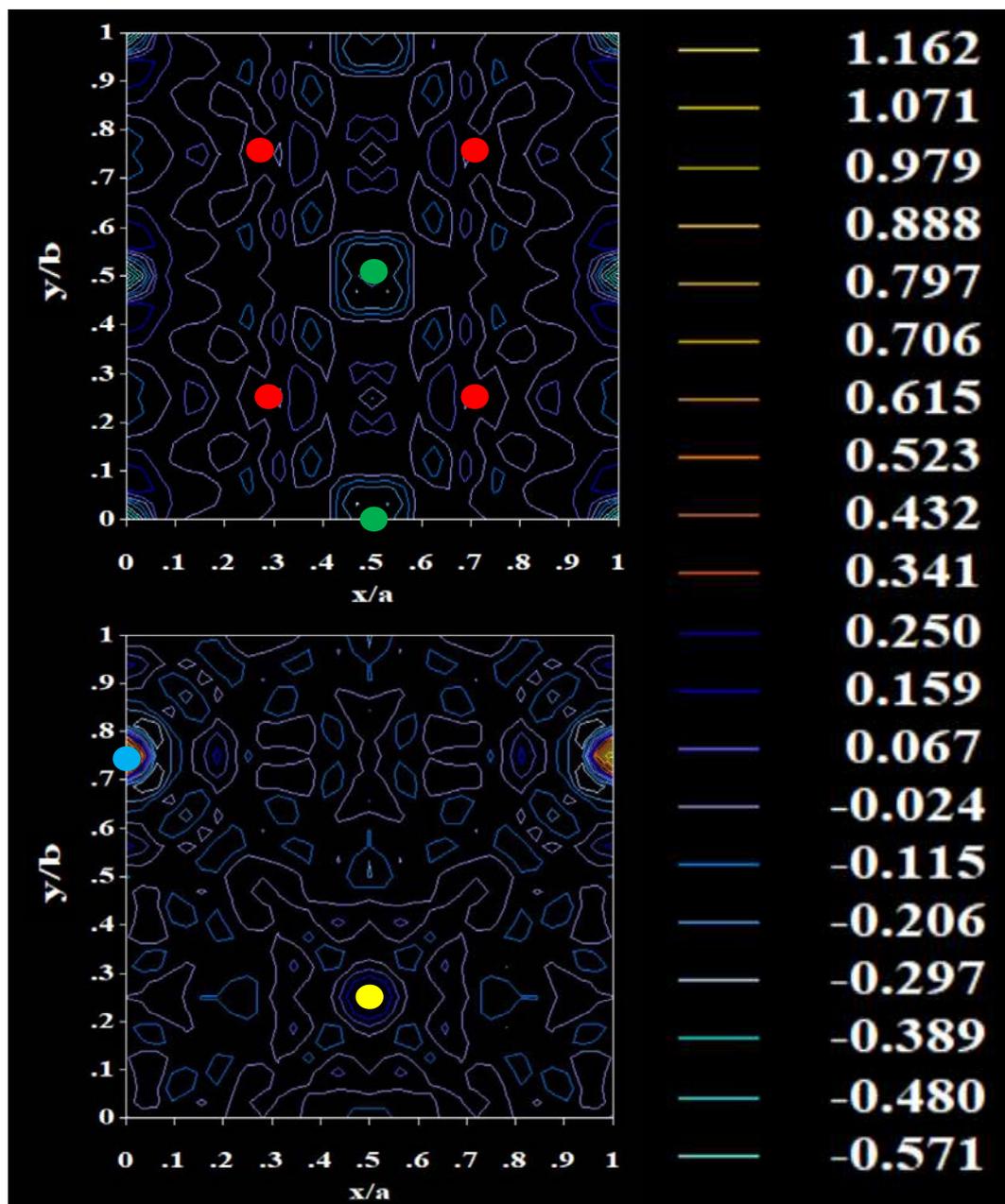


Figure 40 Carte de densité électronique Fourier-Différence de l'échantillon 0.25_850 dans le plan $z = 0$ (haut, contenant les sites octaédriques 8d (vert) et les oxygènes (site 16h rouge)) et $z = 0.125$ (bas, contenant les sites tétraédriques 4a (bleu) et 4b (jaune)) avec échelle de couleur du résidu (en électrons / \AA^3).

la non-stœchiométrie. Une explication plus détaillée sur ce qu'il est possible de faire ou ne pas faire en diffraction dans le cas de nos échantillons sera présentée en Annexe A.

Site	x	y	z	Occupation
O en 16h	0	0.470(1)	0.258(1)	1.00000
Al en 8d	0	0	0.5	0.838(4)
Co en 8d	0	0	0.5	0.122(4)
Al en 4a	0	0.75	0.125	0.495(7)
Co en 4a	0	0.75	0.125	0.505(7)
Al en 4b	0.5	0.25	0.125	0.019(3)

Tableau 10 Sites cristallographiques, positions et taux d'occupation pour l'échantillon 0.25_850 obtenus par l'affinement Rietveld. Les incertitudes affichées sont celles données brutes par FullProf.

Les taux d'inversion indiqué dans le Tableau 10 et plus loin dans le Tableau 11 ont été déterminés en utilisant des taux d'occupation corrélés. Dans le cas non stœchiométrique $(\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_{x+y})_{\text{T}}[\text{Co}_y\text{Al}_{2-x/3-y}]_{\text{O}}\text{O}_4$, le taux d'inversion y est déterminé soit à partir du taux de cobalt dans le site octaédrique (y), soit à partir du taux d'aluminium en site tétraédrique (x+y), en retranchant la valeur de x.

Comme pour beaucoup de cristaux présentant un sous-réseau anionique cubique compact, il est fréquent que les spinelles cubiques forment des macles le long de la direction [111] (dont l'équivalente dans la maille *I* est [101]).^{102,103} Par ailleurs, il est fort probable que des macles associées à la distorsion tétragonale apparaissent. Un parallèle peut être fait avec la hausmannite Mn_3O_4 qui présente une transformation structurale réversible, passant d'une maille tétragonale à basse température à une maille cubique autour de 1050 °C. Au refroidissement, la multiplicité des variantes (la direction c_1 pouvant s'aligner aléatoirement sur a_c , b_c ou c_c) fait que des macles dites par "pseudo-mériédrie" (avec un léger déplacement des nœuds du réseau) peuvent apparaître le long de la direction [112]_T.^{163,164} Elles peuvent aussi se former dans nos échantillons lors du refroidissement. Ainsi les échantillons calcinés à basse température cumuleraient les problèmes de désordre cationique et de macles. Mais la largeur des pics et la distorsion tétragonale nous empêchent de prouver avec certitude la présence ces dernières, c'est pourquoi nous nous en affranchirons par la suite. Les pics présentent par ailleurs une asymétrie semblable pour un même échantillon, alors qu'une macle affecterait différemment les distances interplanaires d'indices différents.

On note que le taux d'inversion (voir Tableau 11) diminue avec la température de calcination, ce qui rejoint les observations faites dans la littérature pour CoAl_2O_4 (voir 2.2,^{69,70,72,86,87}) et qui est sans doute à l'origine de la variation du volume de la maille. Il convient également de rappeler qu'à haute température, l'entropie configurationnelle fait augmenter le taux d'inversion, qui diminue ensuite lors du refroidissement. Ainsi, selon la vitesse de refroidissement, le taux d'inversion variera, ce qui explique les différences observées avec les valeurs de la littérature. Par ailleurs, le taux d'inversion diminue globalement avec la composition x. Une explication serait que le désordre apporté par les lacunes cationiques contribuerait déjà à l'entropie et limiterait le phénomène d'inversion, ou bien que ces lacunes favoriseraient la diffusion de chaque type de cation vers son site d'équilibre.

$T (^{\circ}\text{C}) \setminus y$	0	0.25	0.43	Références		
800				0.400(3) ^a	0.317(1) ^c	0.19 ^e
850	0.102(1)	0.208(5)	0.057(5)			
1000	0.064(1)	0.072(5)	0.000(1)		0.095(1) ^c	
1100						0.12 ^e
1200	0.0395(5)	0.020(3)	0.000(1)		0.073(1) ^c	
1300				0.072 ^b	0.05 ^d	
1400	0.0378(5)	0.000(1)	0.000(1)		0.095(1) ^c	

Tableau 11 Valeurs du taux d'inversion y obtenues par l'affinement Rietveld. Les incertitudes affichées sont celles données brutes par FullProf. Références (pour CoAl_2O_4 stœchiométrique) : a Taguchi et al. (2013) [86], b Ardit et al. (2012) [70] (pour CoAl_2O_4), c Serment et al. (2019) [87], d Nakane et al. (2015) [69] (pour CoAl_2O_4) et e Gaudon et al. (2009) [72] (pour CoAl_2O_4).

La Figure 41 présente l'évolution du volume de maille « équivalent cubique » ($V_C = V_T \times 2$), en fonction de x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$), pour chaque température de calcination, avec les valeurs données dans le Tableau 40 (Annexe B). Il en ressort qu'à température croissante, le volume de maille augmente mais à x croissant, sa variation peut être légèrement différente selon la température. Ces variations sont sans doute dues à celles du taux d'inversion. Aussi la détermination précise du taux de cobalt d'un spinelle par corrélation avec le paramètre de maille apparaît trop hasardeuse pour être mise en application.

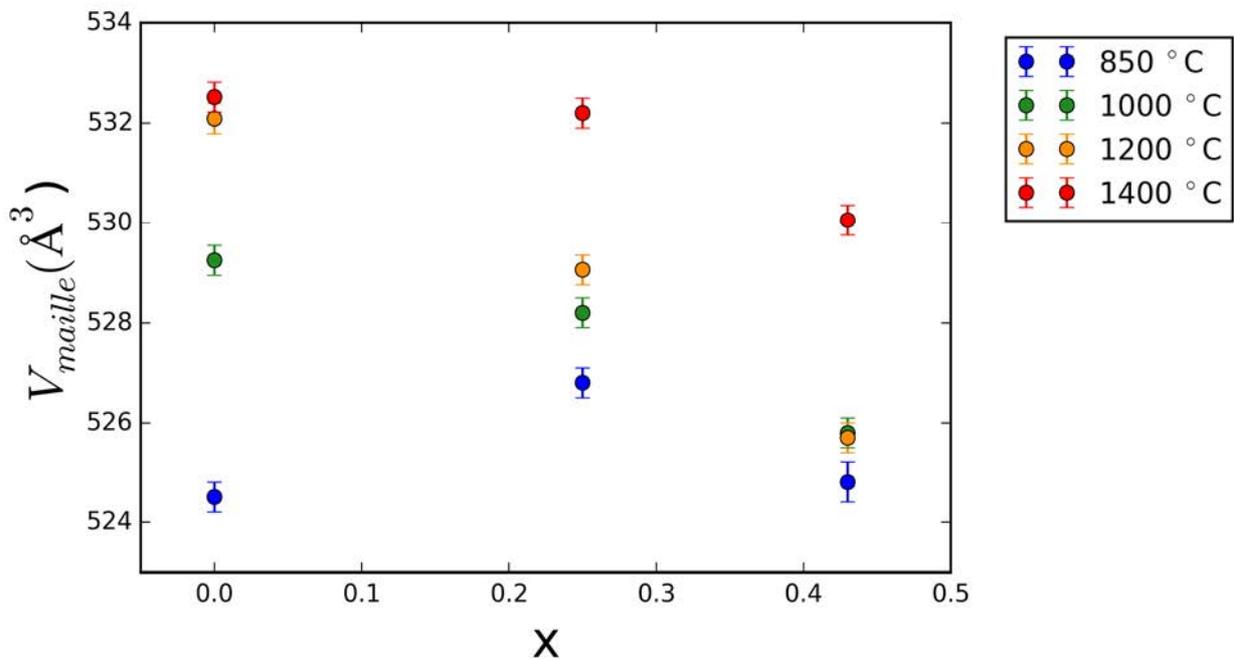


Figure 41 Variation du volume de maille en fonction de la composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) pour chaque température de calcination.

❖ Cas $0.5 \leq x \leq 0.75$

Intéressons-nous maintenant aux échantillons de composition $x = 0.5$ et 0.75 . En observant les diagrammes de diffraction obtenus, on remarque qu'au lieu d'une phase spinelle, nous en observons deux, de paramètres de maille relativement proches, dont les pics se recouvrent partiellement et sont mieux discernables aux grands angles (voir Figure 42). En effet, l'éclatement angulaire déduit de la loi de Bragg ($\Delta\theta = \tan\theta \Delta d/d$) montre qu'une légère différence de paramètre de maille donne une différence d'angle θ qui augmente aux grands angles. Ce phénomène persiste à haute température, jusqu'à ce que la forme riche en alumine se transforme en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ces deux phases spinelles sont les deux aluminates de cobalt détectés au MEB, dont les paramètres de maille rendent compte des taux de cobalt différents. Le pic fin à un angle plus faible correspond au spinelle riche en cobalt, l'autre plus large à celui pauvre en cobalt. Ce dernier est très semblable à l'alumine γ , et comme elle, il n'est pas thermiquement stable : à plus haute température il se transforme en alumine α . Néanmoins, la présence de cobalt dans la structure permet de stabiliser la solution solide que l'on retrouve toujours à $1200\text{ }^\circ\text{C}$, alors que l'alumine γ pure se transforme en α vers $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

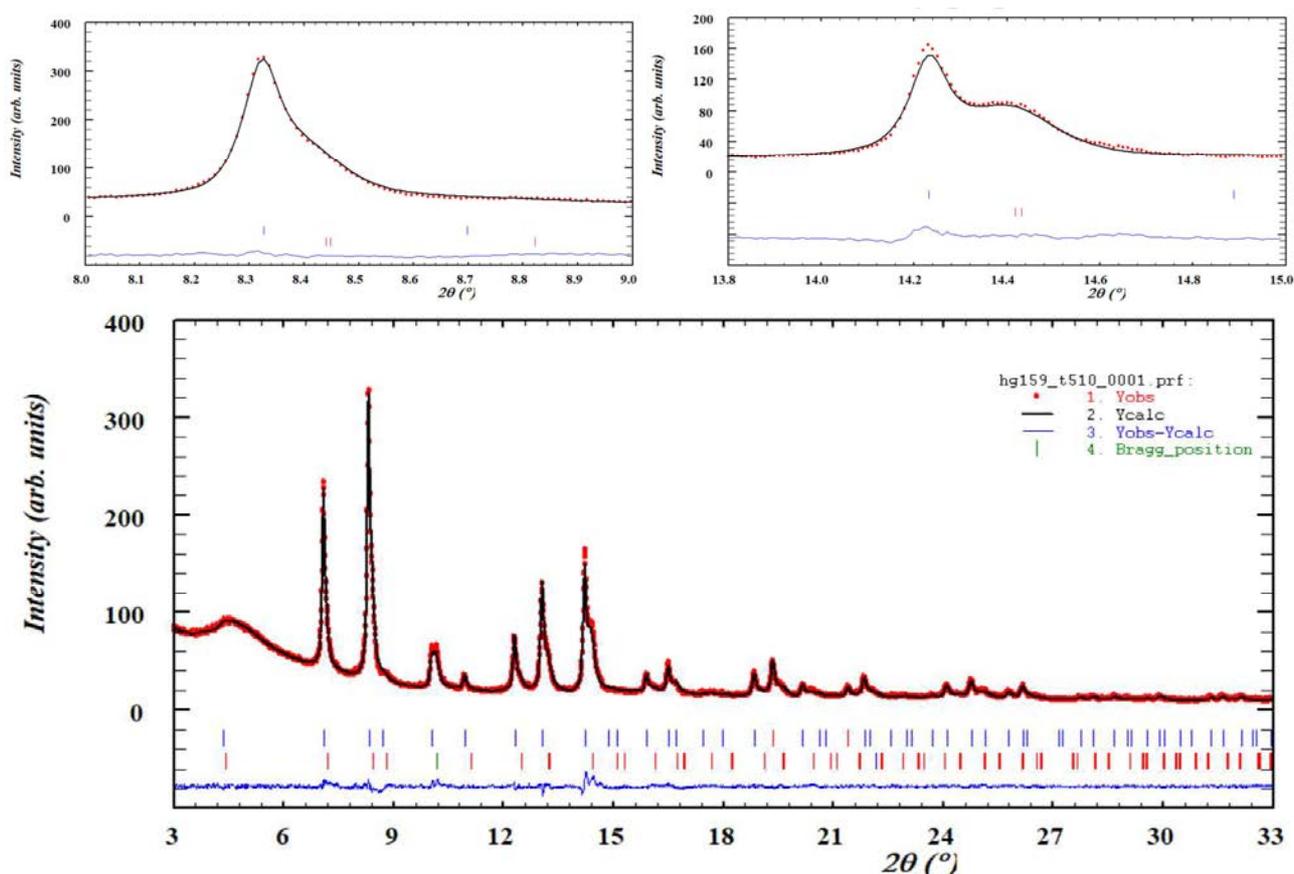


Figure 42 Diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon 0.5_1000 avec en haut à gauche un zoom sur les pics en $2\theta = 8.35^\circ$ ((311) pour la phase bleue et (211) et (103) pour la phase rouge) et en haut à droite un zoom sur les pics vers 14.2° ((440) pour la phase bleue et (400) et (224) pour la phase rouge). Aux grands angles, les pics des deux phases spinelles sont mieux discernables. Enregistrements effectués sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 \AA .

Alors qu'une solution solide s'étend jusqu'à $x = 0.43$, il semble qu'il y ait au-delà un domaine biphasé composé de deux solutions solides saturées, l'une cubique et l'autre tétragonale et qu'il y ait donc un phénomène de démixtion. Quelles seraient alors les compositions des deux phases ? D'après nos observations précédentes sur la variation du volume de maille en fonction de x ($0 \leq x \leq 0.43$), il n'est hélas pas possible de les déterminer seulement à partir du volume de maille mesuré.

Nous savons grâce à nos échantillons que pour $x = 0.43$ nous avons une solution solide, et, d'après la littérature (Okada et al. ¹³⁴), pour $x = 0.86$ une seule phase d'alumine gamma dopée au cobalt est obtenue. Les deux phases spinelles obtenues pour $x = 0.5$ seraient donc relativement proches de $\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$ ($x = 0.45$; $\text{Al/Co} = 4.18$) et de $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.56667}\text{O}_4$ ($x = 0.85$; $\text{Al/Co} = 17.11$). Or, les taux de cobalt détectés par Analyses EDX ne concordent pas vraiment : $\text{Al/Co} = 2.8$ pour 0.5_1000 et 4.8 pour 0.75_1000.

Par ailleurs, si nos quatre échantillons 0.5_850, 0.5_1000, 0.75_850 et 0.75_1000 appartiennent à un même domaine du diagramme de phase, ils devraient respecter la règle des phases, selon laquelle les paramètres de maille des deux phases doivent rester constants. Or, d'après l'analyse EDX, celle-ci n'est pas vérifiée (les rapports Al/Co des phases en présentes chez 0.5_1000 et 0.75_1000 sont différents). Cela signifie que nos échantillons ne sont probablement pas à l'équilibre. En considérant que les températures de calcination sont faibles (< 1000 °C) et que les paliers étaient limités à 1h30, ceci n'est pas étonnant, au vu de la lenteur des processus diffusifs.

Alors, pourquoi ne pas employer des traitements thermiques plus longs ? Rappelons que le but de cette étude est avant tout de comprendre la démarche de recherche de Thénard. Celui-ci effectuait des traitements thermiques de 30 minutes. Ceux de cette étude ont été allongés afin de se rapprocher de l'équilibre. Néanmoins, pour des raisons économiques et écologiques, il n'est pas envisageable de trop les rallonger. Dans la littérature, toutes méthodes de synthèses confondues, la plupart des traitements thermiques employés sont autour de 2 heures ^{62,66,67,69,73,74,86,115,165}, même si certains peuvent aller plus loin, jusqu'à 24 heures ^{70,72,84,87,88,92}. Ainsi, il nous a paru raisonnable de nous limiter à un traitement thermique de 1h30, acceptant le fait d'être hors équilibre. Pour s'assurer de l'aspect reproductif de nos résultats, l'échantillon 0.5_1000 a été synthétisé une seconde fois dans les mêmes conditions, et les deux mêmes phases spinelles ont été détectées par DRX.

Par la suite, nous avons tenté d'évaluer les quantités des deux phases par analyse Rietveld, en considérant qu'il s'agissait d'un mélange de $\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$ cubique et de $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.56667}\text{O}_4$ tétragonal. Les paramètres et les volumes de mailles (voir Tableau 12), présentés en Annexe B, confirment que la règle des phases n'est pas complètement vérifiée et que nos échantillons ne sont pas à l'équilibre. Cependant, l'écart entre les volumes de mailles des deux phases se réduit à plus haute température, du fait de l'augmentation de la solubilité (effet thermodynamique) et de la réactivité (effet cinétique) : le domaine de démixtion se réduit.

	0.5_850	0.5_1000
$Co_{0.55}Al_{2.3}O_4$	529.12(7)	530.71(6)
$Co_{0.15}Al_{2.56667}O_4$	501.8(4)	509.4(8)
	0.75_850	0.75_1000
$Co_{0.55}Al_{2.3}O_4$	525.3(2)	528.3(4)
$Co_{0.15}Al_{2.56667}O_4$	498.8(2)	504.8(6)

Tableau 12 Volumes de mailles « équivalent cubique » ($V_C = V_T \times 2$) des phases cubiques et tétraogonales pour les échantillons présents dans le domaine diphasé (0.5_850, 0.5_1000, 0.75_850 et 0.75_1000). La lecture horizontale permet de suivre l'évolution en température et la lecture verticale celle en composition x . Les incertitudes sont celles données par FullProf.

La stabilisation de l'alumine γ par le cobalt est un phénomène connu et vérifié ici. En effet la phase $Co_{0.15}Al_{2.56667}O_4$ présente dans les échantillons $x = 0.5$ est très proche de l'alumine gamma et persiste même à 1200 °C. Nous avons voulu vérifier qu'il s'agissait bien d'une solution solide de type alumine gamma et non d'une autre alumine de transition. Pour cela, nous avons sondé l'éventuelle occupation d'autres sites cristallographiques et inspecté le résidu sur les cartes de densité électronique Fourier-différence de cette phase. Là encore, le résidu est très faible : entre -0.433 et 1.160 électrons / Å³ pour 0.5_850 et entre -0.243 et 0.766 électrons / Å³ pour 0.5_1000, avec une éventuelle présence cationique sur les sites 4b et 8c normalement inoccupés. Leurs occupations dans l'échantillon 0.5_850 a été évaluée et s'élève respectivement à 2 et 5 % en atomes d'aluminium. Nous pouvons donc considérer qu'il s'agit bien d'une structure de type alumine γ stabilisée grâce à la présence de cobalt.

❖ Cas $x = 1$: l'alumine

Les échantillons 1_700 et 1_850 contiennent de l'alumine γ , 1_1000 et 1_1200 contiennent diverses aluminés de transition (aluminés δ et θ , mais celles-ci peuvent être difficiles à distinguer les unes des autres) ainsi que de l'alumine α , tandis que 1_1400 ne contient que de l'alumine α . Cette évolution des phases aluminés présentes en fonction de la température est conforme à la littérature (voir Figure 26) ¹²⁴. La structure de l'alumine gamma a longtemps fait débat, aussi bien du point de vue de la symétrie (cubique $Fd-3m$ ou tétraogonale $I4_1/amd$) que de l'occupation des sites. Aussi il nous a paru intéressant de procéder à notre tour à sa résolution. Elle a été déterminée à partir du diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 1_700 (enregistré sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å, voir Figure 43). Les pics de diffraction présentent effectivement la distorsion tétraogonale permettant de retenir le groupe d'espace $I4_1/amd$; la répartition de la densité électronique indiquant quant à elle un remplissage partiel des sites 8d et 8c (sites octaédriques) et 4a, 8e et 16g (sites tétraédriques). Le site 4b qui partage des faces avec les deux types de sites octaédriques est lui, entièrement vide. En cela, notre modèle diffère de ceux de *Li et al.* ¹²⁸ et de *Paglia et al.* ¹²⁹, qui décrivaient un remplissage électronique des sites 16h, 8d et 4a (*Li et al.*) et également 8c (*Paglia et al.*). Les enregistrements synchrotrons nous permettent certainement une meilleure détermination des intensités électroniques. La structure est détaillée en Annexe B.

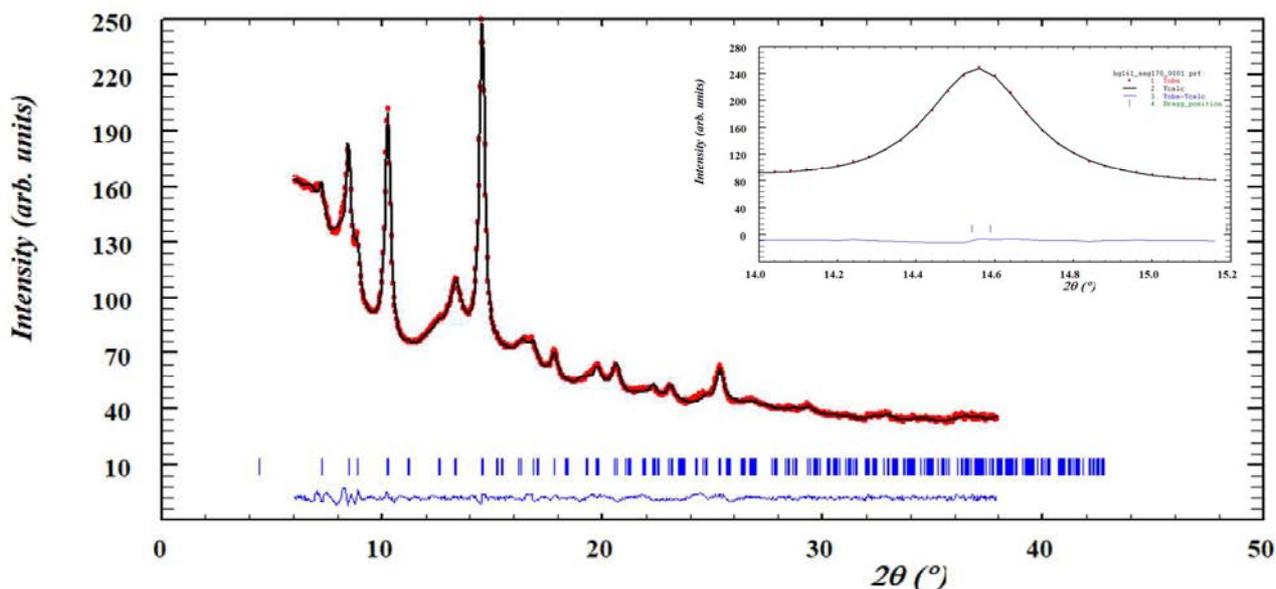


Figure 43 Diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon 1_700 avec un zoom sur le pic en $2\theta = 14.54^\circ$ ((224) et (400)).

Enregistrements effectués sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 \AA .

La solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ pour $0.85 \leq x \leq 1$, qui représente l'alumine γ dopée par du cobalt a une structure différente de celle pour $0 \leq x \leq 0.45$. Côté riche en cobalt, les sites occupés sont les mêmes que dans CoAl_2O_4 , tandis que l'alumine γ est plus complexe. Cette non-continuité pourrait expliquer la démixtion et l'existence d'un domaine diphasé.

La Figure 44 donne une ébauche du diagramme de phase obtenu à partir de nos résultats. Il doit être considéré avec précautions car, comme nous l'avons vu précédemment, il n'est pas basé sur des systèmes à l'équilibre. Pour les échantillons $x = 1$, la nature des alumines de transitions obtenues dépend de la source d'aluminium utilisée, comme nous l'avons mentionné en partie 2.5¹²⁴. Par la suite, nous ne nous intéresserons plus aux échantillons 1_1000 et 1_1200. Par simplicité, nous avons utilisé pour la partie droite du diagramme de phase présenté ici, celui proposé par Cava *et al.*¹³⁷

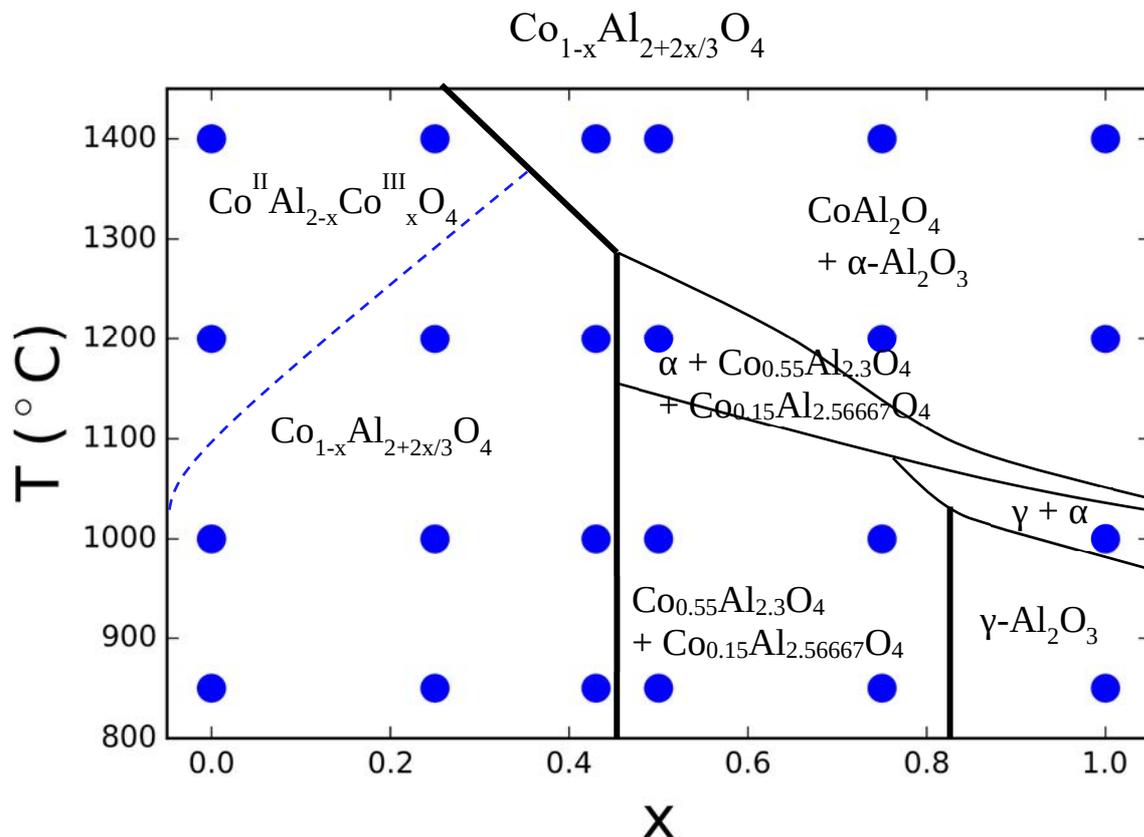


Figure 44 Diagramme de phase : composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^{\circ}\text{C}$) indiquant les phases cristallines en présence. La ligne pointillée bleue montre la frontière entre les spinelles tétraogonaux et cubiques. $\text{Co}^{\text{II}}\text{Al}_{2-x}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{O}_4$ indique la présence de Co^{3+} , ce que nous montrons dans la partie 3.1.1. La partie droite du diagramme, pour x proche de 1, a été représentée à partir des résultats présentés par Cava et al. [137]

❖ Etude Microstructurale

La taille des cristallites s'avèrera être un paramètre important lors de la mise en glaçure (voir Chapitre 4). Le mélange pigment-fondant, soumis à un palier de cuisson relativement court, n'a en effet pas le temps d'atteindre l'équilibre, ce qui permet à un pigment bien cristallisé de mieux résister à la dissolution, et donc à l'ion cobalt II de conserver son degré d'oxydation et son environnement tétraédrique. La taille des cristallites des alumines α et γ joue de la même façon sur leur capacité à se dissoudre et donc à saturer la phase vitreuse en aluminium, ce qui modifiera sa réactivité vis-à-vis du pigment. Ces deux mécanismes étant déterminants pour la couleur, nous avons cherché à mesurer les tailles des cristallites par la méthode de Williamson-Hall. Ici aussi, il convient de regarder les résultats avec précaution, car l'inhomogénéité chimique de certaines phases peut contribuer à l'élargissement des pics de diffraction.

Le Tableau 13 donne les tailles de cristallites et facteurs de contraintes ε (voir Figure 45). Le cas des phases tétraogonaux est particulièrement délicat à cause du recouvrement des pics issus de la levée de dégénérescence. Quand cela est possible (pour les échantillons pour lesquels nous disposons de données synchrotron), la différence entre les angles de Bragg des pics extrêmes a été soustraite à la largeur de pic, afin d'obtenir un résultat plus pertinent. On observe ainsi que la taille des cristallites augmente avec la température, ce qui est conforme à la littérature, et à ce qui est observé en microscopie électronique. Mais d'une composition x à l'autre, aucune tendance claire ne se dégage.

Le facteur de contrainte ε décroît avec la température, quelle que soit la composition, ce qui est la conséquence de la cristallisation. Les valeurs les plus faibles sont observées pour la phase stœchiométrique $x = 0$, alors que les solutions solides semblent davantage affectées par le désordre de répartition Co/Al à mesure que x tend vers $\frac{1}{2}$. La faiblesse du facteur de contrainte ε pour $x = 0$ est en accord avec l'augmentation de l'homogénéité observée en analyse EDX. Par ailleurs, les contraintes mesurées sur les échantillons cuits à 850 °C sont vraisemblablement sous-évaluées ; cette anomalie pourrait être la conséquence de l'élargissement de Scherrer très important qui perturbe leur mesure.

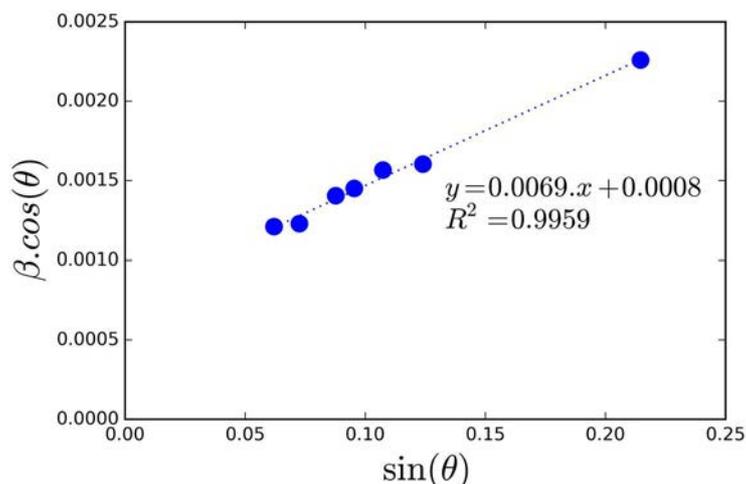


Figure 45 Analyse de Williamson-Hall de l'échantillon 0.25_1200.

Echantillon	L (nm)	ε
0_850	10	0.0012
0_1000	30	0.0018
0_1200	230	0.0004
0_1400	350	/
0.25_850	20	0.0033
0.25_1000	20	0.0015
0.25_1200	40	0.0017
0.25_1400	160	0.0007
0.43_850	10	0.0028
0.43_1000	40	0.0046
0.43_1200	70	0.0043
0.43_1400	70	0.0012
<i>Taguchi et al. (2013)</i>		
800 °C	53.3	
1000 °C	78.3	
1200 °C	111	
1400 °C	132	
<i>Duan et al. (2011)</i>		
800 °C	24	
1000 °C	30	

Tableau 13 Tailles de cristallites et facteurs de contrainte ε déterminés par Analyse de Williamson-Hall. Références : Taguchi et al. (2013) [86] (CoAl_2O_4) et Duan et al. (2011) [84] (CoAl_2O_4).

Le Tableau 14 renseigne les tailles de cristallites et facteurs de contrainte ε des différentes phases en présence dans les échantillons 0.5 et 0.75 de 850 à 1400 °C. On note tout d'abord, que dès qu'elle apparaît, l'alumine α présente des facteurs de contrainte très faibles voire nuls et des tailles de cristallites élevées qui augmentent encore avec la température. Les tailles des cristallites de CoAl_2O_4 et de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ augmentent avec la température, la première étant plus élevée que la seconde. Ceci n'est pas étonnant puisque la littérature décrit l'alumine γ comme une phase métastable quasiment toujours nanométrique. Ce constat n'est pourtant pas vérifié dans le cas de l'échantillon 0.5_1200, pour lequel la présence simultanée d'alumine α semble permettre une meilleure croissance des grains d'alumine γ .

	0.5_850		0.5_1000		0.5_1200		0.5_1400	
$\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$	20	0.0000	40	0.0015	40	0.0009	80	0.0012
$\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.56667}\text{O}_4$	10	0.0022	20	0.0060	320	0.0060	/	/
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	/	/	/	/	320	0.0000	460	0.0000
	0.75_850		0.75_1000		0.75_1200		0.75_1400	
$\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$	10	0.0000	20	0.0000	60	0.0012	190	0.0006
$\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.56667}\text{O}_4$	/	/	/	/	/	/	/	/
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	/	/	/	/	650	0.0002	2630	0.0000

Tableau 14 Tailles de cristallites et facteurs de contrainte ε des échantillons 0.5 et 0.75 de 850 à 1400 °C pour les phases CoAl_2O_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, déterminés par analyse de Williamson-Hall. La forme des pics chez 0.75_850 et 0.75_1000 ne nous permet pas d'obtenir des valeurs satisfaisantes pour la phase γ . La lecture horizontale permet de suivre l'évolution en température et la lecture verticale celle en composition x .

3.2.5. Conclusion

Cette étude nous a ainsi permis de combler certaines lacunes de la littérature concernant les spinelles de composition $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$, phases-clés dans le cadre de l'élaboration du Bleu Thénard.

Ainsi il existe une solution solide jusqu'à $x = 0.43$, de structure spinelle cubique pour $x = 0$ et à 1400 °C et tétragonale dans les autres cas, dont la taille des cristallites augmente avec la température. La microscopie électronique a mis en évidence une certaine hétérogénéité de composition au sein des échantillons, principalement ceux non stœchiométriques, contribuant à la largeur des pics observés en DRX. Cette hétérogénéité disparaît peu à peu avec les températures croissantes et explique la diminution des facteurs de contraintes ε .

Nous avons également mis en évidence un phénomène de démixtion au-delà de $x = 0.5$: deux phases spinelles sont observées, à la fois en DRX et au MEB, l'une riche en cobalt et l'autre en étant quasiment dépourvue. La connaissance de la littérature et l'analyse EDX nous ont permis, en prenant en compte le fait que nos échantillons ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, de postuler la composition de ces deux phases et de réaliser les affinements Rietveld. Grâce à la résolution de sa structure, la phase pauvre en cobalt a été rapprochée de l'alumine γ , bien qu'elle comporte quelques différences dans la répartition des cations. Ceci, couplé à la persistance de cette phase même à 1200 °C , nous a permis de confirmer expérimentalement la stabilisation thermique de l'alumine γ par le cobalt (voir section 2.5).

De plus, à proximité de la stœchiométrie ou à basse température, on remarque que la réaction est incomplète : Al^{3+} est localement déficitaire dans la structure, et afin de compenser cette perte de charge, une partie du Co^{2+} devient Co^{3+} . Cette présence de Co^{3+} en site octaédrique va faire passer une partie de l'aluminium en site tétraédrique et donc augmenter le taux d'inversion (nous avons déjà expliqué ce mécanisme dans la partie 2.2^{66,94}). Ainsi, la présence simultanée de Co^{2+} et de Co^{3+} en site octaédrique va provoquer des transferts de charge et donner une couleur verte très foncée, qui persiste, pour $x = 0$, même à 1400 °C .

Thénard faisait donc appel à un excès d'aluminium pour s'affranchir de la couleur verte et obtenir le bleu désiré. Bien que ce résultat ne soit pas nouveau, le phénomène étant connu, nous avons ici mis en évidence de manière complète les phénomènes qui ont inspiré la démarche de Thénard et le mécanisme de synthèse et de coloration du Bleu Thénard. Par ailleurs, en considérant que Thénard faisait appel à une méthode de synthèse semblable à celle employée ici, c'est-à-dire en partant d'un précurseur sol-gel et en calcinant à des températures relativement basses, et qu'il employait des excès d'aluminium importants²⁶, il est vraisemblable que les pigments qu'il préparait appartenaient au domaine diphasé que nous avons mis en évidence ici, avec une phase spinelle riche en cobalt et l'autre proche de l'alumine γ . Au contraire, la synthèse de prédilection à la Manufacture de Sèvres est la réaction à l'état solide à très hautes températures avec potentiellement un excès d'aluminium. Les pigments ainsi obtenus sont donc du CoAl_2O_4 avec ou non de l'alumine α ²⁷. Cette différence de composition ($\text{CoAl}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à Sèvres contre $\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4 + \text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$ chez Thénard), et la différence de réactivité entre les alumines α et γ que nous avons observée au cours de ce Chapitre

²⁶ Pour rappel (Paragraphe 1.5), dans le Journal des Mines en 1803, Thénard indique mélanger 1 partie de phosphate de cobalt avec 1.5 à 3 parties d'alumine et calciner vers 800 °C (plus il y a d'alumine, plus la température augmente). De plus, dans son traité de 1914, il précise mélanger 1 partie de phosphate de cobalt avec 8 parties d'alumine « en gelée ». Ces proportions sont certainement en masses, et le degré d'hydratation de chacun des composants est inconnu. Néanmoins, nous pouvons considérer que le rapport Al/Co était très élevé. Aucun échantillon de Thénard n'a été retrouvé dans la collection du Laboratoire de la Manufacture afin d'être analysé.

²⁷ Nous ne disposons pas de texte décrivant la démarche effectuée à Sèvres, mais il s'agit de la méthode la plus souvent employée et encore en usage aujourd'hui.

sont sans doute ce qui a rendu difficile l'adaptation de ce pigment en peinture pour porcelaine, à la fois en termes de couleur et de stabilité. En effet, nous avons vu dans le Chapitre 1 qu'entre le moment où Thénard prépare son pigment et publie sa méthode de synthèse, et celui où la peinture pour porcelaine associée intègre officiellement la palette de Sèvres, presque 80 ans se sont écoulés. Le seul commentaire de cette époque dont nous disposons est celui écrit par Brongniart dans son *Traité de Céramiques* en 1844 ⁵³, expliquant que la couleur n'était pas stable dans la glaçure et qu'il n'avait pas trouvé de conditions satisfaisantes pour la préserver. Les résultats de ce Chapitre apportent donc un premier élément de réponse sur cette question.

Il reste à savoir ce que deviendront ces pigments une fois placés en peinture de petit feu. En effet, la métastabilité et l'aspect nanométrique de l'alumine γ laissent présager qu'elle sera dissoute dans la matrice vitreuse. Quel sera alors l'impact sur la dissolution du reste du pigment, sur la stabilité du verre lui-même et sur la couleur obtenue ? Comment évoluera la stœchiométrie du pigment lors de l'interaction avec la glaçure ? Nous tenterons de répondre à ces questions dans le Chapitre 4.

Chapitre 4

4. Réactivité des pigments $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ en glaçure

Comme nous l'avons vu au Chapitre 3, l'étude des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ peut réserver bien des surprises : une structure spinelle tétragonale, un phénomène de démixtion avec deux phases spinelles obtenues, dont une métastable, la présence de Co^{3+} pour des compositions proches de la stœchiométrie et à basse température, donnant une couleur verte... A cela viennent s'ajouter les questions de stabilité une fois le pigment placé en glaçure. Car si nous avons répondu à notre première interrogation, concernant l'usage d'un excès d'aluminium par Thénard, restent à comprendre les conséquences de la présence de l'alumine, et pourquoi l'adaptation du Bleu Thénard en peinture de petit feu fut si difficile.

Ainsi, dans ce chapitre, chaque pigment décrit dans le chapitre précédent sera introduit dans une peinture de petit feu et caractérisé. La première partie concerne les méthodes expérimentales de préparation et de caractérisation des échantillons et la seconde les résultats obtenus.

4.1. Méthodes Expérimentales

4.1.1. Préparation

4.1.1.1. Préparation des supports de porcelaine

Afin de disposer d'un support adapté aux méthodes d'analyse, nous avons préparé de petites pastilles de porcelaine dure, grâce à des moules en plâtre développés par Louisiane Verger (doctorante au laboratoire de la Manufacture et à l'IMPMC de 2012 à 2015) et fabriqués par Philippe Crédeville à l'atelier des moules de la Manufacture (voir Figure 46). Ces pastilles subissent une première cuisson à 980°C (cuisson de dégourdi) puis sont émaillées et cuites à 1380°C à l'atelier des Fours. La préparation des peintures ainsi que l'application sur porcelaine ont été réalisées selon les savoir-faire



Figure 46 Moule en plâtre servant à la préparation des pastilles de porcelaine, pastille de porcelaine dégourdie (gauche) et pastille émaillée (droite).

de la Manufacture avec l'aide de Dorothée Ratajczak, Elise Sueur et Ombeline Grün du Service de la Recherche Appliquée de la Manufacture.

4.1.1.2. Préparation des peintures

Les peintures ont été réalisées au Laboratoire de la Manufacture. Afin de ne pas multiplier les paramètres expérimentaux, nous ne nous sommes intéressés qu'au fondant le plus classique parmi tous ceux employés à Manufacture, employé dans la peinture N°25 : le fondant 4 D.A. Il s'agit d'un verre borosilicaté riche en plomb, dont la composition est donnée dans le Tableau 4, dans la partie 1.1.3. De même, nous n'avons étudié qu'une seule proportion pigment/fondant, à savoir celle standard, de 33% en masse de pigment.

Ainsi, un tiers de pigment et deux tiers de fondant sont pesés et broyés ensemble à la « molette sur glace » à l'eau distillée puis à l'alcool. A la différence d'un mortier et d'un pilon, il s'agit d'une plaque de verre et d'un pilon large et plat (Figure 47 (a)). La deuxième étape de broyage à l'alcool permet d'éviter que les poudres ne s'agglomèrent avant l'application au pinceau.

Nous avons ensuite deux cas de figure :

- La poudre pigment/fondant est appliquée sur les supports en porcelaine au pinceau, grâce à de l'essence de térébenthine (voir Figure 47), puis cuite en petit feu, c'est-à-dire avec une montée en 6 heures jusqu'à 880 °C, suivie d'un palier de 15 minutes et enfin un refroidissement lent jusqu'à température ambiante.
- La poudre est prélevée et placée dans un creuset en platine et cuite également en cuisson de petit feu. Après cuisson, le verre obtenu est broyé afin de le récupérer sous forme de poudre.

Par la suite nous désignerons comme « pastille » les pastilles de porcelaines peintes, et comme « peinture » les poudres pigment/fondant cuites et broyées.

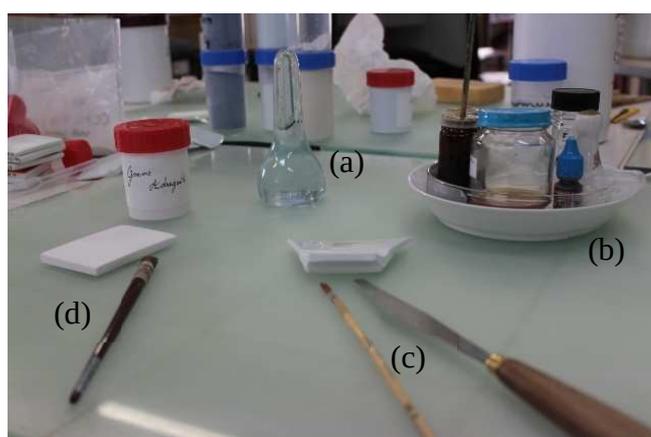


Figure 47 Photographies présentant les ustensiles pour peindre les colorants de petit et grand feu : (a) la molette qui permet de broyer les composés, (b) assiettes comportant l'essence grasse de térébenthine, l'essence maigre de térébenthine et l'encre pour écrire sur la porcelaine pour petit feu, (c) le couteau à palette, le pinceau et un tesson de porcelaine dure émaillée pour peindre les peintures de petit feu et (d) le pinceau, la gomme adragante et le tesson de porcelaine nouvelle non émaillée pour appliquer les décors de grand feu.

4.1.2. Méthodes de Caractérisation

Une fois cuites, les pastilles sont découpées, mises en résine époxy et polies afin de pouvoir observer les coupes au Microscope Electronique à Balayage avec une analyse EDX. Les observations au Microscope à balayage à effet de champ ont été réalisées sur un microscope de type FEG JEOL au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) avec l'aide de Christel Doublet et Eric Laval. Les images ont été prises en électrons rétrodiffusés. Les niveaux de gris représentent le contraste chimique, les zones les plus claires correspondant aux éléments les plus lourds. Les images MEB ont été couplées avec une analyse EDS (Energy-Dispersive Spectrometry). Les spectres, enregistrés avec une accélération de 15 kV et un courant d'électrons de 1.3 nA, ont été comparés avec des standards minéraux. Une polarisation de la surface de l'échantillon a été effectuée avec une tension de 2 kV (mode Gentle Beam).

Des échantillons de coupes minces ont été analysés par Marine Cotte sur la ligne ID13 de l'ESRF afin de réaliser des cartographies XRF et XRD. Pour ce faire, nous avons collé nos résines contenant les coupes de porcelaines peintes sur une plaque de verre dépoli avec de la colle super glue 3. Nous avons coupé à travers la résine pour ne plus avoir qu'une épaisseur d'un millimètre sur la plaque de verre, puis poli progressivement afin de réduire l'épaisseur à 30 μm . L'épaisseur de la couche a été déterminée grâce aux couleurs de biréfringence des cristaux de quartz contenus dans la couche d'émail. Une fois l'épaisseur voulue obtenue, la plaque de verre a été placée dans l'acétone pour dissoudre la super glue et isoler la coupe mince. Celle-ci a ensuite été placée entre deux feuilles de parafilm afin de la protéger. Les échantillons de coupes minces ont été réalisés au C2RMF avec l'aide de Yvan Coquinot. Les cartographies ont été traitées grâce au logiciel PyMca¹⁶⁶. La résolution des cartes obtenues est de 1 μm (1 pixel fait 1 μm de large).

Les peintures sous forme de poudre ont été analysées par DRX sur un diffractomètre Bruker D8 Endeavor en configuration Bragg-Brentano à la longueur d'onde du doublet K_{α} du cobalt ($K_{\alpha}(\text{Co}) = 1.788970 \text{ \AA}$).

Puis, afin de quantifier les phases amorphes en présence, nous avons réalisé des Analyses DRX sur les échantillons après avoir ajouté 10 % en masse de fluorine CaF_2 comme étalon interne et en effectuant une analyse Rietveld. Connaissant la quantité de CaF_2 dans l'échantillon, nous pouvons, à partir des proportions mesurées, retrouver la proportion de phase amorphe dans l'échantillon, et ainsi déterminer dans quelle mesure nos pigments ont été dissous. Connaissant la composition du fondant employé et les phases cristallines introduites, il nous est également possible de déterminer le pourcentage de chaque oxyde dans la phase vitreuse.

Les spectres UV-visibles en réflexion diffuse des peintures en poudre ont été mesurés sur un spectromètre Cary 6000i équipé d'une sphère intégrante entre 6000 et 30000 cm^{-1} .

Les spectres Raman ont été mesurés sur un spectromètre Invia Renishaw entre 126 et 1770 cm^{-1} avec un laser vert à 532 nm et une puissance de 10 mW.

Pour décrire les échantillons de peintures préparés à partir du pigment x_T , nous serons amenés à utiliser l'écriture Px_T .

Le Tableau 15 donne un récapitulatif des techniques utilisées pour caractériser chaque échantillon. S'il s'agit d'un échantillon de peinture cuite en creuset de platine, l'échantillon sera repéré par un C dans le tableau, si en revanche elle a été peinte sur pastille de porcelaine, elle sera repérée par un P.

		DRX	MEB	Cartographies XRF/DRX	Raman	UV-visible
P0	850	C			P	C
	1000	C	P		P	C
	1200	C	P		P	C
	1400	C	P	P	P	C
P0.25	850	C			P	C
	1000	C	P	P	P	C
	1200	C	P	P	P	C
	1400	C			P	C
P0.43	850	C				C
	1000	C	P			C
	1200	C	P			C
	1400	C				C
P0.5	850	C			P	C
	1000	C	P	P	P	C
	1200	C	P	P	P	C
	1400	C			P	C
P0.75	850	C			P	C
	1000	C	P	P	P	C
	1200	C	P	P	P	C
	1400	C			P	C

Tableau 15 Récapitulatif des techniques employées pour caractériser chaque échantillon. S'il s'agit d'un échantillon de peinture cuite en creuset de platine, l'échantillon sera repéré par un C, si en revanche elle a été peinte sur pastille de porcelaine, elle sera repérée par un P.

4.2. Analyses

Pour chaque échantillon, les phases cristallines en présence dans le pigment d'origine sont détaillées dans la Figure 44.

4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse Rietveld de chaque échantillon (de peinture en poudre, cuite en creuset de platine) est présentée en Annexe C.

- *Le cas des pigments monophasés ($x \leq 0.43$)*

La DRX met en évidence que systématiquement, quelle que soit la température de calcination du pigment ou sa composition initiale ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$), la phase cristalline détectée après cuisson est un spinelle de type CoAl_2O_4 . Pour P0.43_1400, l'alumine α qui était présente dans le pigment a été entièrement dissoute dans le verre et aucune trace n'est détectée par DRX. La Figure 48 présente l'évolution du volume de maille équivalent cubique en fonction de la température pour chaque composition x , pour les pigments et leurs peintures.

Il semble qu'une ligne puisse être tracée vers 531 \AA^3 autour de laquelle s'organisent tous les points expérimentaux. Ainsi, nous observons que la même phase cristalline est formée quelle que soit la composition initiale et quelle qu'ait été la température de synthèse.

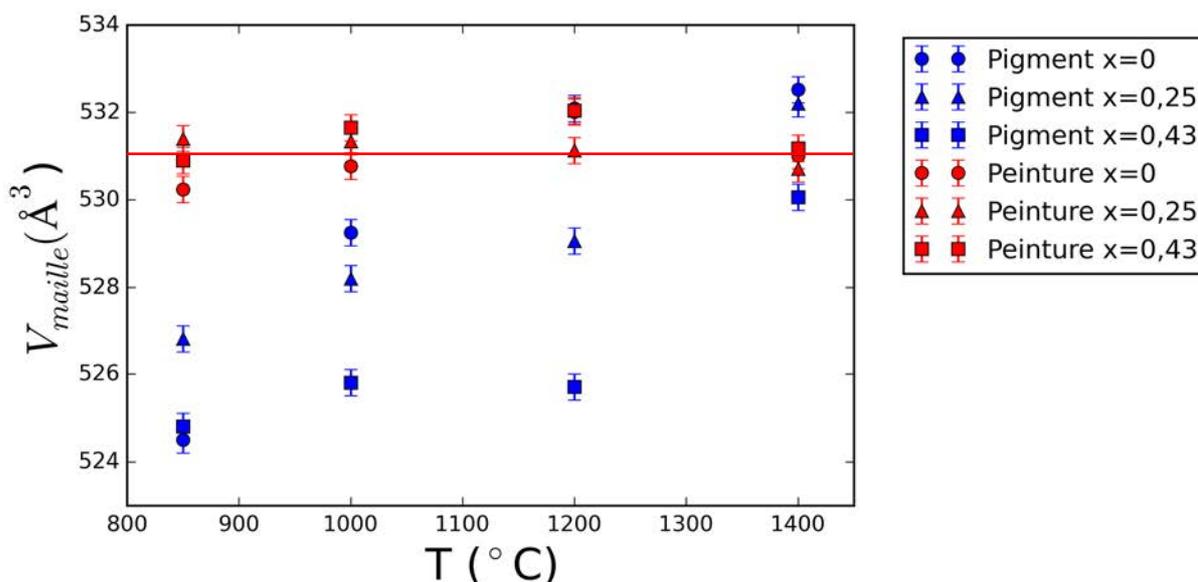


Figure 48 Evolution du volume de maille équivalent cubique ($V_C = 2.V_T$) de la phase spinelle en fonction de la température, pour chaque valeur de x (0; 0.25 et 0.43) pour les pigments et leurs peintures correspondantes.

A mesure que la température de calcination du pigment augmente, le pigment se rapproche de l'équilibre thermodynamique, son taux d'inversion diminue et son volume de maille augmente (voir Chapitre 3). L'échantillon 0_1400 correspond donc au composé CoAl_2O_4 et est le mieux cristallisé et le plus proche de l'équilibre thermodynamique. Or, la droite décrite par les peintures correspond justement à l'asymptote vers laquelle tendent entre autres les pigments $x = 0$. Il apparaît donc que **quelle que soit la composition initiale du pigment (entre CoAl_2O_4 et $\text{Co}_{0,57}\text{Al}_{2,17}\text{O}_4$), après dissolution, la phase recristallisée sera toujours CoAl_2O_4 à l'équilibre thermodynamique**. La recristallisation permet donc d'effacer l'histoire thermique du matériau. Les pigments $x = 0.43$ sont les plus éloignés de la stœchiométrie, et donc ceux pour lesquels la variation du volume de maille lors du passage en peinture est maximale. Pour ces échantillons, en proportion, une plus grande part d'aluminium est dissoute dans la matrice vitreuse.

La Figure 49 présente pour les mêmes échantillons l'évolution du taux d'inversion dans la phase spinelle. Nous remarquons que lors du passage en peinture, ce taux augmente significativement pour tous les échantillons. Or, si la phase spinelle recristallisée est plus proche de l'équilibre thermodynamique que celle d'origine, on s'attend à ce que son taux d'inversion soit quasiment nul, à l'instar de celui de 0_1400. Cette différence peut être due à une différence de temps de refroidissement, ou à la présence de Co^{3+} en site octaédrique. Cette dernière possibilité sera discutée par la suite grâce à la spectroscopie UV-visible, et dans le Chapitre 5 grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X.

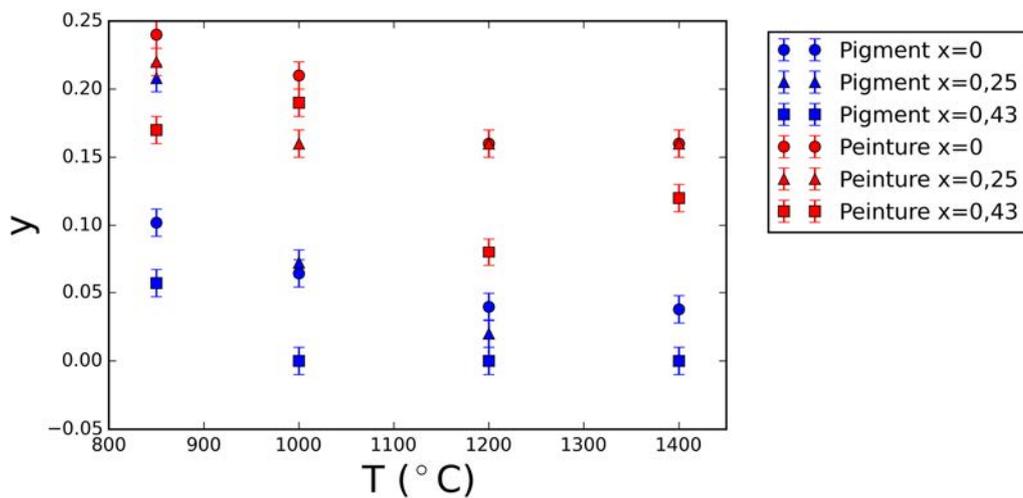


Figure 49 Evolution du taux d'inversion de la phase spinelle en fonction de la température, pour chaque valeur de x (0; 0.25 et 0.43) pour les pigments et leurs peintures correspondantes.

- *Le cas $x = 0.5$*

Les pigments 0.5_850 et 0.5_1000 appartiennent au domaine biphasé et contiennent les phases $\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$ et $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$ en proportions variables. 0.5_1200 appartient au domaine triphasé et contient, en plus des deux phases précédentes, de l'alumine α . 0.5_1400 contient CoAl_2O_4 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Une fois placés dans la peinture, la phase $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$, proche de l'alumine γ , est dissoute.** Dans les échantillons P0.5_850 et P0.5_1000, seule la phase CoAl_2O_4 est détectée. En revanche, dans les échantillons P0.5_1200 et P0.5_1400, la phase α est également détectée en plus de la phase spinelle. Cette phase spinelle a le même volume de maille que dans les peintures du domaine monophasé, ce qui nous laisse penser qu'il s'agit bien du composé CoAl_2O_4 proche de l'équilibre thermodynamique (voir Figure 50).

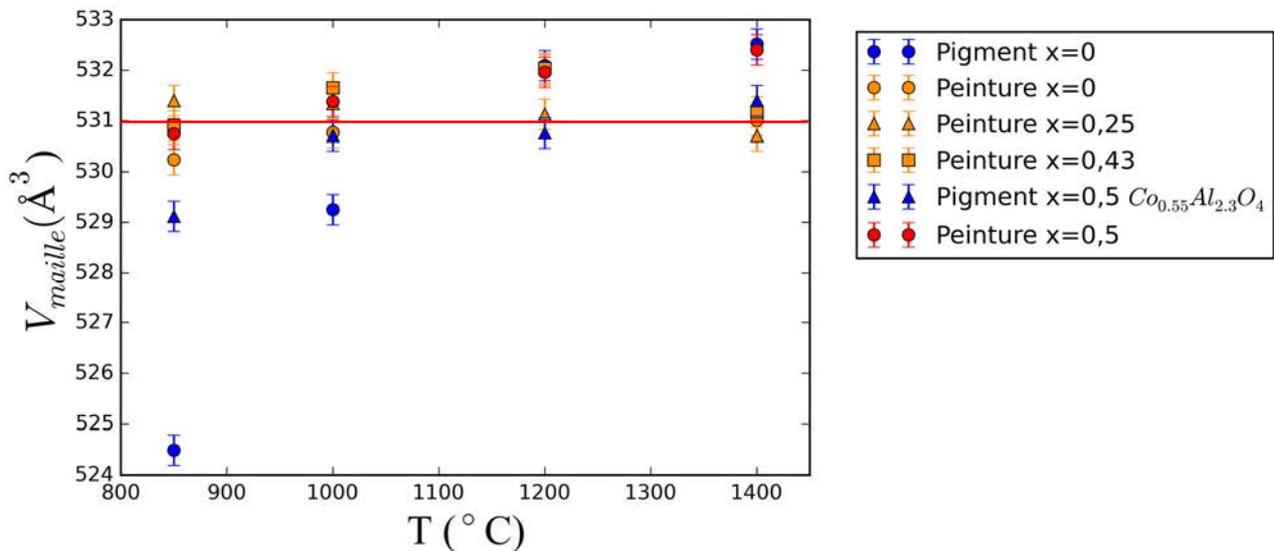


Figure 50 Evolution du volume de maille équivalent cubique ($V_C = 2.V_T$) de la phase spinelle en fonction de la température, pour le pigment $x = 0$ et sa peinture, pour les peintures $x = 0.25$ et 0.43 , pour la phase $\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$ du pigment $x = 0.5$ et sa peinture.

De plus, comme nous le verrons plus loin, les tailles de cristallites des phases CoAl_2O_4 et α augmentent, confirmant qu'il y a recristallisation. Ainsi, il semble que les deux (ou trois) phases présentes dans les pigments soient dissoutes, mais que seule la phase spinelle pauvre en cobalt ne recristallise pas. Une hypothèse est que les phases qui recristallisent n'ont pas été dissoutes en totalité, et que les grains persistants servent alors de germes à la recristallisation. Nous reviendrons sur cette hypothèse plus loin.

Le taux d'inversion de la phase CoAl_2O_4 (voir Figure 51), est supérieur à celui observé dans la phase $\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$ dans le pigment, ce qui, comme dans le cas monophasé, peut être dû à la présence de Co^{3+} en site octaédrique.

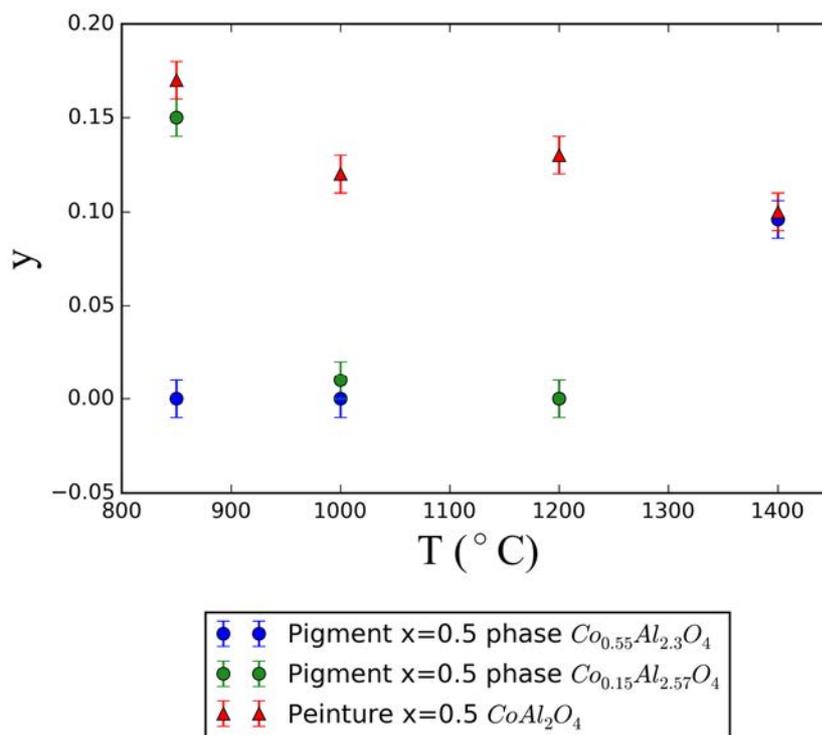
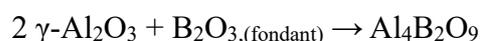


Figure 51 Evolution du taux d'inversion de la phase spinelle en fonction de la température, pour chacune des phases du pigment $x = 0.5$ et pour sa peinture correspondante.

- *Le cas $x = 0.75$*

Les échantillons P0.75_1200 et P0.75_1400 contiennent tous deux les phases $CoAl_2O_4$ et $\alpha-Al_2O_3$. En revanche, les cas de P0.75_850 et de P0.75_1000 sont particuliers. En effet, leurs pigments contiennent initialement $Co_{0.55}Al_{2.3}O_4$ et une grande proportion de $Co_{0.15}Al_{2.57}O_4$, comparable à l'alumine γ . Dans leurs peintures respectives, la phase $CoAl_2O_4$ est détectée, la totalité de la phase $Co_{0.15}Al_{2.57}O_4$ est quant à elle dissoute, mais une autre phase cristalline apparaît : $Al_4B_2O_9$. Cela signifie que quand elle est dissoute en trop grande quantité dans la matrice vitreuse, l'alumine γ ($Co_{0.15}Al_{2.57}O_4$) réagit avec l'oxyde de bore B_2O_3 présent dans le verre pour former cette nouvelle phase, selon l'équation :



Cette dévitrification va donner à la glaçure une rugosité et une fragilité néfastes qu'il faut éviter.

- *Microstructure*

Comme mentionné plus haut, la taille des cristallites mesurée par analyse de Williamson-Hall augmente drastiquement lors de la mise en glaçure, pour tous les échantillons, comme le montrent les Figure 52 et Figure 53.

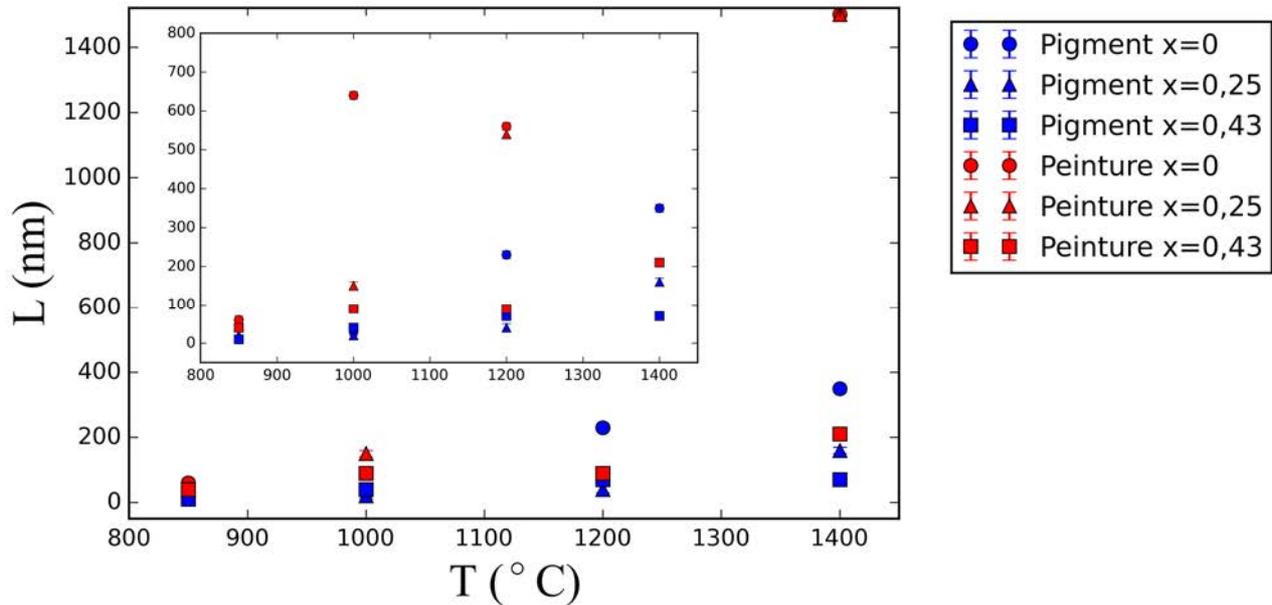


Figure 52 Evolution de la taille des cristallites de la phase spinelle en fonction de la température, pour chaque valeur de x (0; 0,25 et 0,43) pour les pigments et leurs peintures correspondantes. L'encart présente un zoom sur les valeurs de L inférieures à 800 nm.

L'ordre $x = 0,43 < 0,25 < 0$ est conservé, signifiant que les pigments de composition stœchiométrique et de taille de cristallites plus importante, résistent mieux à la dissolution et

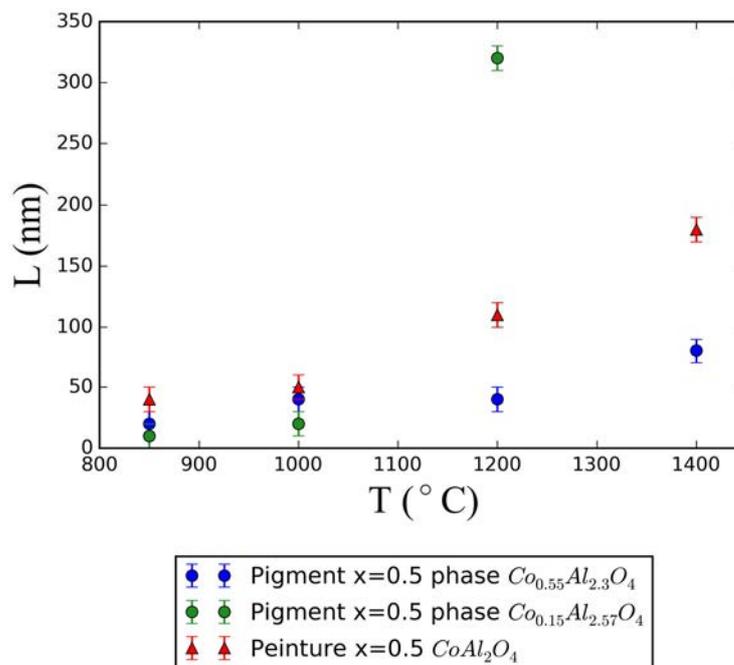


Figure 53 Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température, pour chacune des phases présentes dans le pigment $x = 0,5$ ($Co_{0,55}Al_{2,3}O_4$ et $Co_{0,15}Al_{2,57}O_4$) et pour la peinture correspondante. A 1400 °C, la phase $Co_{0,15}Al_{2,57}O_4$ n'est pas présente dans le pigment.

favorisent la recristallisation d'un spinelle de taille plus importante que leurs homologues non stœchiométriques.

- *Quantification de la phase vitreuse*

L'utilisation de la fluorine comme étalon interne de quantification nous permet de connaître les proportions des phases cristallines dans l'échantillon, en particulier de la phase CoAl_2O_4 . Comme nous l'avons expliqué au Chapitre 1 (partie 1.1.3), le but du fondant dans une peinture de petit feu est uniquement de fixer le pigment sur la porcelaine. Idéalement, il faut pouvoir minimiser le pourcentage de perte, sans causer de dévitrification.

La connaissance de la composition initiale du fondant et de la proportion de phases cristallines restantes après cuisson nous permet de calculer les compositions molaires en oxydes dans le verre. Le Tableau 16 donne les proportions molaires en oxydes CoO et Al_2O_3 introduits avant cuisson et dissous dans le verre après cuisson pour chaque échantillon.

	<i>0_850</i>	<i>0_1000</i>	<i>0_1200</i>	<i>0_1400</i>	<i>0.25_850</i>	<i>0.25_1000</i>	<i>0.25_1200</i>
<i>CoO intro</i>	21	21	21	21	16.9	16.9	16.9
<i>Al₂O₃ intro</i>	21	21	21	21	24.4	24.4	24.4
<i>CoO dissous</i>	16.7	16.5	17.4	17.4	12.3	11.8	11.1
<i>Al₂O₃ dissous</i>	16.7	16.5	17.4	17.4	20.3	19.8	19.2
	<i>0.25_1400</i>	<i>0.43_850</i>	<i>0.43_1000</i>	<i>0.43_1200</i>	<i>0.43_1400</i>	<i>0.5_850</i>	<i>0.5_1000</i>
<i>CoO intro</i>	16.9	13.6	13.6	13.6	15.8	14.1	13.3
<i>Al₂O₃ intro</i>	24.4	27.2	27.2	27.2	22.4	25.5	25.9
<i>CoO dissous</i>	12.2	8.7	8.6	6.7	10.8	3.3	2.6
<i>Al₂O₃ dissous</i>	20.1	23.1	23.0	21.5	17.8	27.8	28.1
	<i>0.5_1200</i>	<i>0.5_1400</i>	<i>0.75_850</i>	<i>0.75_1000</i>	<i>0.75_1200</i>	<i>0.75_1400</i>	
<i>CoO intro</i>	12.4	14.1	4	4.6	7.0	6.6	
<i>Al₂O₃ intro</i>	27.7	26.8	35.3	34.7	32.7	33.0	
<i>CoO dissous</i>	1.7	9.2	2	3	5.2	4.5	
<i>Al₂O₃ dissous</i>	26.8	20.8	33	32.2	26.98	26.0	

Tableau 16 Pourcentages molaires de CoO et Al_2O_3 introduits et dissous dans la matrice vitreuse pour chaque échantillon.

La Figure 54 reprend le diagramme de phase développé au Chapitre 3 avec les phases en présence pour chaque pigment, en ajoutant le rapport des pourcentages molaires d'oxyde de cobalt dissous et introduit, symbolisant la part du pigment perdue.

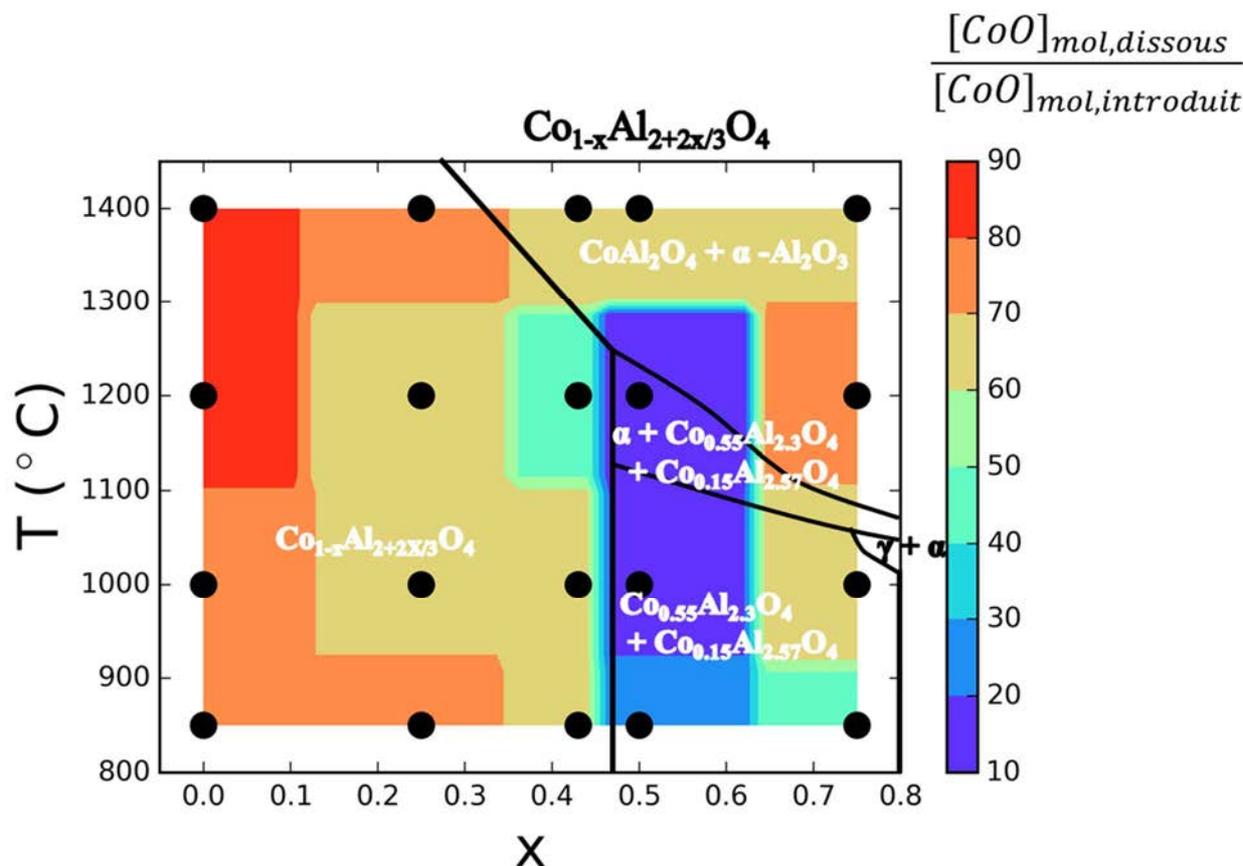


Figure 54 Diagramme de phase : composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^{\circ}\text{C}$) indiquant les phases cristallines en présence dans les pigments d'origine. L'échelle des couleurs indique le taux molaire d'oxyde de cobalt dissous dans la matrice vitreuse.

En retirant le cas de 0.75_850 et 0.75_1000 qui causent la dévitrification de la peinture, nous nous rendons compte du fait que le pourcentage de perte est de manière générale très élevé, mais qu'il est le plus faible lorsque le spinelle est introduit accompagné au moins d'alumine γ ($\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$), voire en plus d'alumine α . **Cette alumine γ est entièrement dissoute dans la matrice vitreuse, mais, en étant sacrifiée de la sorte, elle permet de préserver la phase colorée CoAl_2O_4 .** Il faut en revanche l'utiliser avec parcimonie afin d'éviter la dévitrification.

- *Etudes de solubilité*

Nous avons voulu déterminer la limite de solubilité de l'oxyde de cobalt CoO dans le fondant 4DA. Pour cela nous avons réalisé des échantillons de peinture à partir d'oxyde de cobalt CoO en différentes proportions massiques (20, 25 et 33%). Les poudres ont été cuites dans un creuset en platine en cuisson de petit feu, puis broyées et analysées par DRX sans, puis avec CaF_2 comme étalon interne.

La DRX (Figure 55) révèle que, lorsque CoO est introduit en plus grandes proportions que la limite de solubilité, CoO dévitrifie et forme, d'abord Co_3BO_5 (à 20% massiques), puis $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ et Co_2SiO_4 (à 25 et 33% massiques).

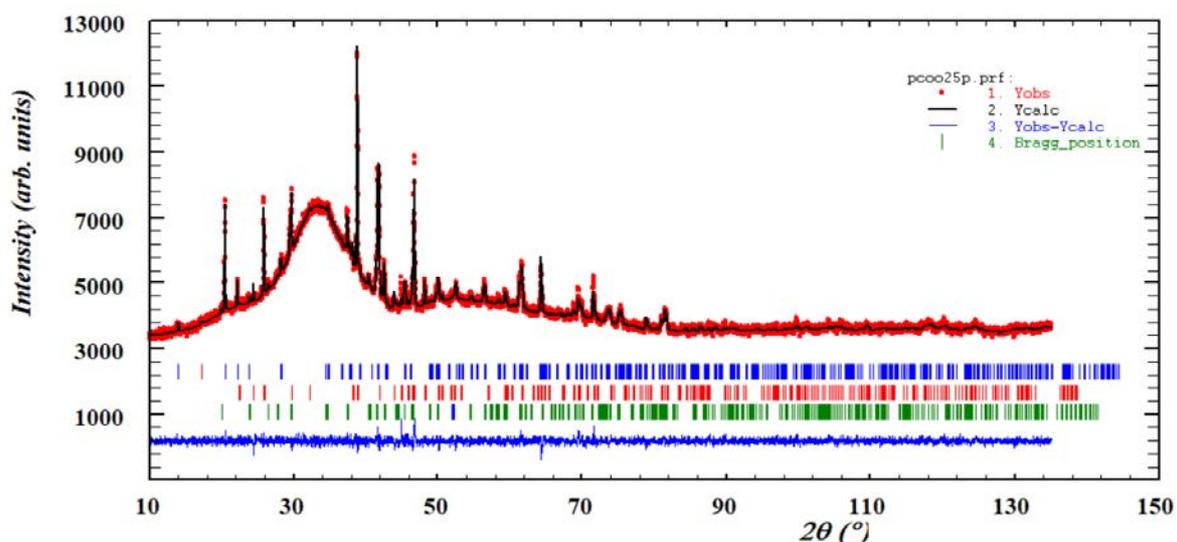


Figure 55 Diagramme DRX de l'échantillon de peinture PCoO_25, réalisé à partir de 25% massiques de CoO dans le fondant 4DA. Sont représentés les pics de Bragg de : en bleu Co_3BO_5 , en rouge $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ et en vert Co_2SiO_4 .

Les données de quantification, reportées dans le Tableau 17, nous permettent de connaître pour chaque échantillon la proportion molaire de CoO dissous dans la matrice vitreuse. Celle-ci tracée en fonction de la proportion molaire en CoO introduite nous donne une droite d'équation $y = 0.5297x + 12.855$ (voir Figure 56). Cela signifie que la **limite de solubilité de CoO dans le fondant est de 27 %mol** (ou 18 w%).

Précurseur	w% introduit	% mol équivalent CoO introduit	% mol CoO dissous
CoO	20	30	29
CoO	25	36	31
CoO	33	46	38
Co ₃ O ₄	33	44	21

Tableau 17 Pourcentages de précurseur (CoO ou Co₃O₄) introduit, en masse, puis en mole de CoO et pourcentage molaire de CoO dissous dans le verre pour chacun des échantillons.

Néanmoins, il semble que **la concentration (introduite) à partir de laquelle la dévitrification survient dépend du précurseur employé**. En effet, nous avons préparé un échantillon de peinture contenant 33 w% de Co₃O₄ (soit $[\text{CoO}]_{\text{intro}} = 44.35$ mol%). Après cuisson, la DRX révèle la présence de cristaux de Co₃BO₅ dans des proportions bien plus importantes qu'en introduisant CoO. Cela laisse penser que **la limite de solubilité du CoO est atteinte plus vite en introduisant Co₃O₄ que CoO** (à nombre de moles de Co égale). Pour autant, les cristaux formés lors de la dévitrification sont les mêmes dans les deux cas. La différence peut s'expliquer par le fait que Co₃BO₅ (Co^{II}₂ Co^{III}BO₅) est un composé à valence mixte, tout comme Co₃O₄ et contrairement à CoO. La présence des deux degrés d'oxydation favorise probablement la cristallisation de Co₃BO₅.

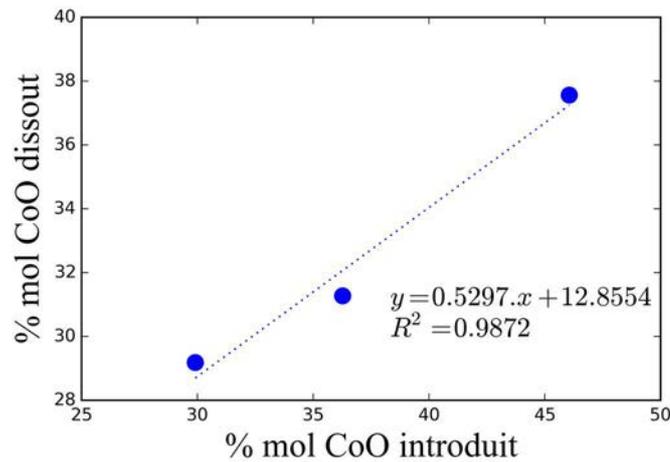


Figure 56 %mol de CoO dissout en fonction du %molaire de CoO introduit, avec régression linéaire.

Ainsi, lors de la dissolution-recristallisation dans la glaçure, les phases recristallisent de la façon suivante :

- CoAl_2O_4 donne CoAl_2O_4
- Co_3O_4 donne Co_3BO_5
- CoO donne Co_3BO_5
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ donne $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donne $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$

Les deux oxydes de cobalt étant très solubles, ils ont peu de chances d'être recristallisés, et ce sont donc les borates qui se forment.

Cependant, l'alumine γ et l'alumine α donnent naissance à des cristaux de type différents, alors que l'étape de dissolution est censée effacer l'histoire thermique de l'oxyde d'aluminium. Pourquoi conserve-t-on CoAl_2O_4 et l'alumine α , et observe-t-on une augmentation de leurs tailles de cristallites ? Une hypothèse est que ces deux phases ne sont pas complètement dissoutes.

Rappelons que la cuisson de petit feu n'observe qu'un palier de 15 minutes. La cinétique de dissolution de ces phases est sans doute plus lente. Lors de la cuisson, lorsque la température augmente, la solubilité (de l'oxyde de cobalt et d'aluminium dans la glaçure) augmente, entraînant la dissolution d'une partie du pigment ; puis lors du refroidissement, la solubilité diminue : l'excès d'aluminium ou de cobalt dissout doit donc recristalliser sous une forme ou sous une autre.

Ainsi, **si une partie de l'alumine n'est pas dissoute**, ses grains vont servir de **germe et favoriser la croissance** de la phase α , à la défaveur de la phase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. **Le même mécanisme s'opère avec la phase CoAl_2O_4** . A l'inverse, l'alumine γ est beaucoup plus réactive et métastable. Comme toutes les alumines de transition, elle ne peut être obtenue que par une voie solide. Elle sera donc immédiatement dissoute et ne pourra recristalliser que sous la forme de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dans le cas où elle serait introduite en proportions trop importantes.

Que se passe-t-il alors si le temps de cuisson est plus long ? Nous verrons dans le Chapitre 6 que des peintures contenant des proportions variables en alumine (α ou γ) ont été préparées, et que l'influence du temps de palier lors de la cuisson a été étudiée. Il ressort que pour des paliers de 15 min et 1 h, les phases cristallines obtenues sont les mêmes et dans les mêmes proportions. Le temps nécessaire à la dissolution complète de ces phases est donc sans doute beaucoup plus long. Cet argument nous permet de dire que **le spinelle CoAl_2O_4 est stable thermiquement dans la glaçure** :

bien qu'il soit partiellement dissous, une partie des grains persistera et permettra la recristallisation d'une forme proche de la stœchiométrie.

Nous avons voulu étudier plus en détail cette différence de réactivité entre les alumines α et γ dans la glaçure, par DRX et RMN, et déterminer leurs limites de solubilité dans le verre. Les résultats de cette étude seront présentés dans le Chapitre 6.

4.2.2. Observation en coupe : MEB et Carto XRF et DRX

La première chose dont on s'aperçoit en observant au Microscope Electronique à Balayage une coupe de peinture, est que **la totalité des grains occupent la moitié supérieure de la couche picturale** (voir Figure 57). En effet la densité de notre pigment est très inférieure à celle du fondant riche en plomb. Les grains de pigment flottent donc vers la surface. Cette concentration des grains de pigments est ce qui donne aux peintures de petit feu de la Manufacture de Sèvres leur aspect brillant, ou « glacé », si particulier.

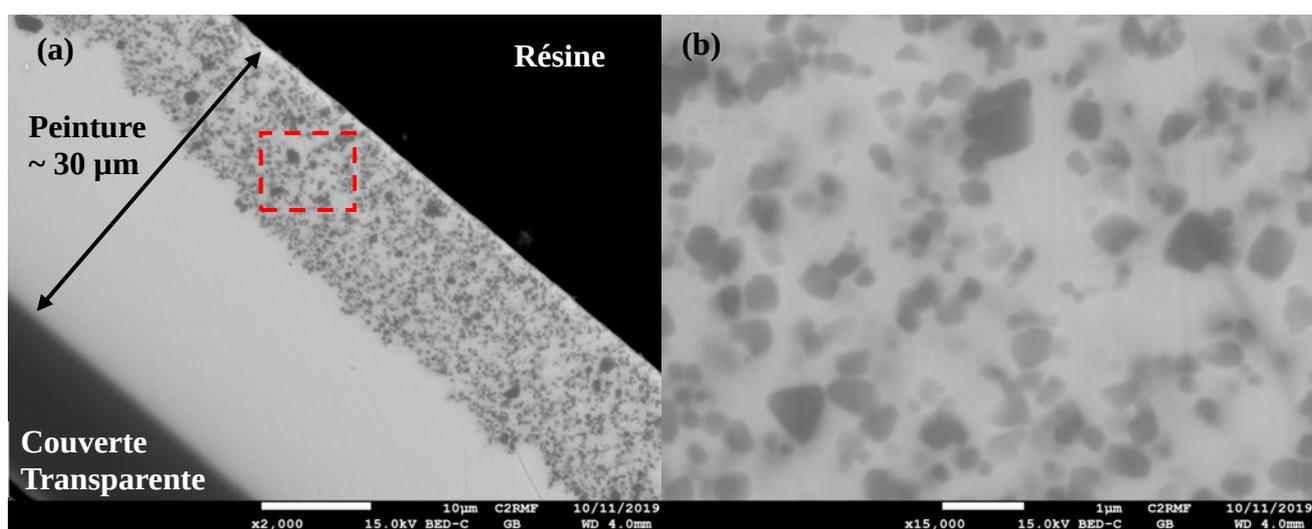


Figure 57 Images au Microscope Electronique à Balayage en contraste chimique de l'échantillon P0_1400. La figure (b) est un zoom sur la zone entourée en rouge sur la figure (a). Les barres d'échelle correspondent à 10 μm (a) et 1 μm (b).

De manière générale, les échantillons sont tous assez semblables à P0_1400 présenté en Figure 57 et à P0.25_1000 en Figure 58 (a), avec des tailles de grains qui varient de manière similaire à celle des tailles de cristallites (DRX). Dans les échantillons P0.5_1200 et P0.75_1200, une deuxième population de grains apparaît, plus foncés car plus légers : il s'agit de l'alumine α (Figure 58 (b) et (d)).

Par ailleurs, on remarque sur la Figure 58 (c) les conséquences d'une trop forte proportion d'alumine γ : les très grands cristaux de la phase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, détectés en DRX, forment de longues aiguilles et fragilisent la couche de peinture en lui donnant une surface rugueuse, là où les autres échantillons présentent une belle surface lisse.

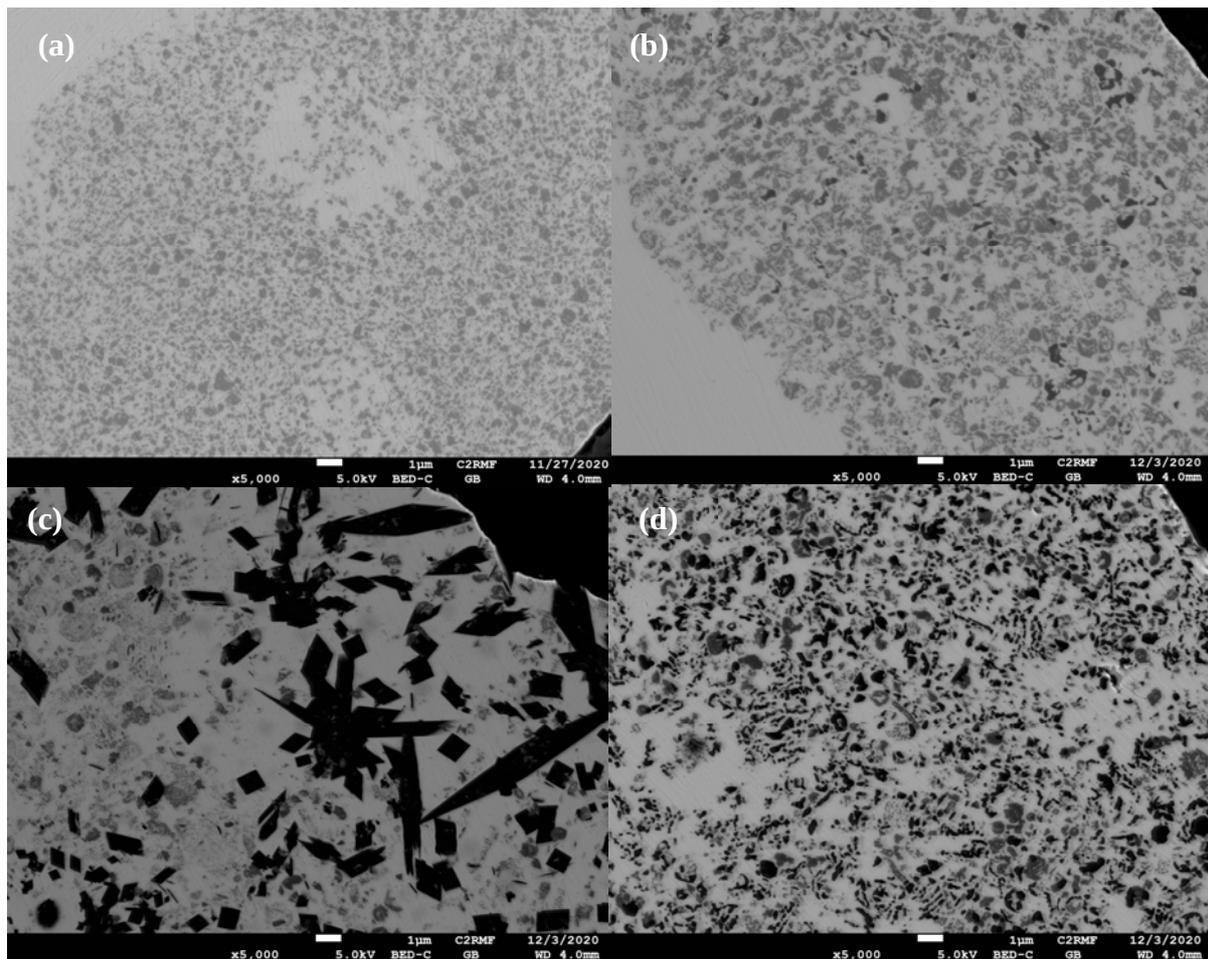


Figure 58 Images MEB en contraste chimique des échantillons : (a) P0.25_1000, (b) P0.5_1200, (c) P0.75_1000 et (d) P0.75_1200. La barre d'échelle correspond à 1 μm .

L'analyse EDX est rendue difficile par la faible taille des grains : l'acquisition d'un spectre sur un grain précis révèle les éléments chimiques en présence dans ce grain et dans son voisinage. Or, nous savons qu'une portion d'aluminium et de cobalt a été dissoute dans la glaçure, et l'analyse EDX ne fait pas la différence entre ces éléments présents dans le spinelle et présents dans le verre. Il est donc ardu d'essayer de mesurer le rapport Al/Co dans les grains. Néanmoins on remarque une forte ségrégation du cobalt entre la zone des grains et la couche sous-jacente.

L'acquisition d'une cartographie EDX de l'échantillon P0.5_1200 (Figure 59) permet bien de mettre en évidence les grains de la phase CoAl_2O_4 et ceux d'alumine et de voir que la totalité du

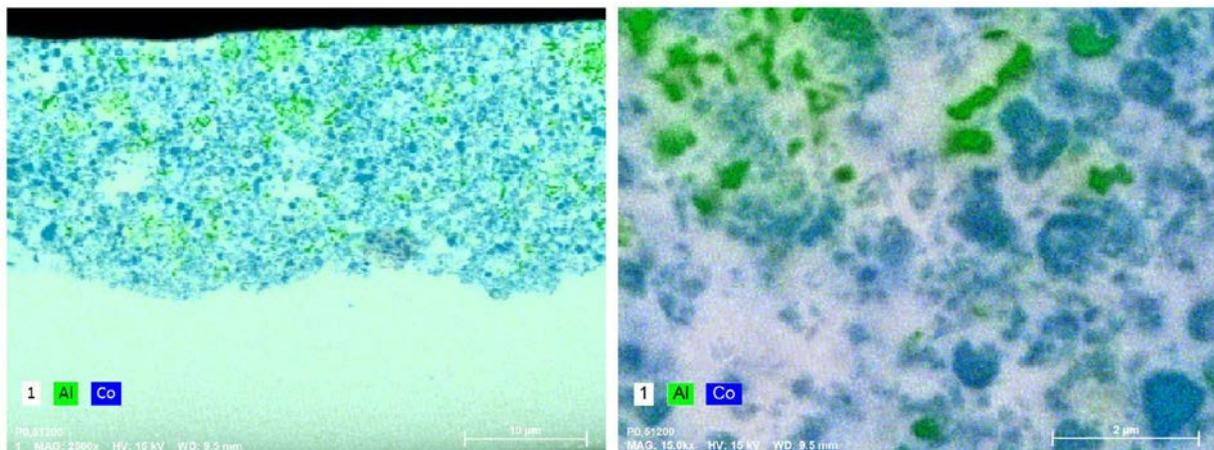


Figure 59 Cartographie EDX de l'échantillon P0.5_1200. La barre d'échelle correspond à 10 μm à gauche et 2 μm à droite.

cobalt détecté se trouve dans la partie supérieure de la peinture, au niveau des grains de pigments, tandis que de l'aluminium est détecté également dans la partie inférieure alors que la glaçure n'en contient pas initialement.

Par ailleurs, dans le cas de l'échantillon P0_1400, les grains du pigment d'origine O_1400 étaient suffisamment gros pour être moins attaqués par le fondant une fois placés dans la glaçure. Ainsi, dans l'échantillon P0_1400, les petits grains de pigment ont été dissous et il ne reste que les gros grains. Ces grains sont suffisamment gros pour permettre une mesure du rapport atomique Al/Co dans le grain et non dans le fondant. La Figure 60 donne une image de cet échantillon avec les points de mesures qui ont été réalisés et le Tableau 18 les pourcentages atomiques des éléments qui nous intéressent : Al, Co, Si et Pb. Sont également présents O, Ca, K, Na et B (ce dernier est trop léger pour permettre une mesure satisfaisante).

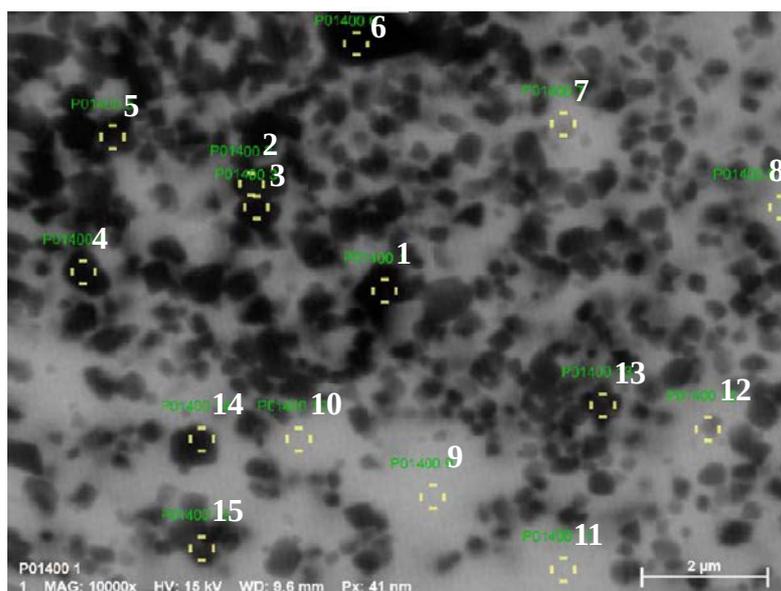


Figure 60 Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon P0_1400 indiquant les points de mesure EDX. La barre d'échelle correspond à 2 µm.

% atomiques	Al	Co	Si	Pb	Al/Co
1	24.9(2)	13.4(2)	2.12(5)	0.9(1)	1.86(3)
2	20.5(1)	10.9(2)	3.21(6)	1.8(2)	1.89(4)
3	20.3(1)	10.7(2)	3.25(6)	1.8(2)	1.89(4)
4	21.7(1)	11.7(2)	2.97(5)	1.6(2)	1.85(3)
5	21.4(2)	11.4(2)	3.16(6)	1.7(2)	1.87(4)
6	24.3(2)	13.0(3)	1.43(5)	0.7(1)	1.87(5)
7	12.87(9)	5.9(2)	8.71(7)	4.3(2)	2.19(8)
8	11.71(8)	4.6(1)	10.29(8)	5.0(3)	2.53(6)
9	8.27(7)	2.7(1)	12.60(8)	6.4(3)	3.0(1)
10	10.31(8)	4.0(1)	10.47(8)	5.5(3)	2.55(7)
11	9.52(7)	3.8(1)	11.59(8)	5.9(3)	2.53(7)
12	12.67(9)	6.2(2)	8.72(8)	4.4(3)	2.05(7)
13	21.1(1)	11.4(2)	3.65(6)	1.9(2)	1.85(3)
14	20.6(1)	11.4(2)	4.45(6)	2.2(2)	1.81(3)
15	16.4(1)	9.4(2)	6.11(7)	3.2(2)	1.75(4)

Tableau 18 Pourcentages atomiques des éléments Al, Co, Si et Pb et rapport des pourcentages d'Al et de Co, détectés sur l'échantillon P0_1400 par analyse EDX pour chaque point de mesure représenté sur la Figure 59.

On remarque qu'au niveau des grains suffisamment gros, les pourcentages en plomb et en silicium sont assez faibles, montrant que le faisceau sonde quasi exclusivement le cristal. Ces mesures (points 1 à 6) nous donnent **pour les grains de pigment un rapport Al/Co autour de 1.85(4)**. Par ailleurs, pour les points de mesure éloignés des grains de pigments, la part de plomb et de silicium augmente car nous sommes au niveau de la matrice vitreuse. Pour ces zones (points 9 à 11), les pourcentages d'aluminium et de cobalt diminuent drastiquement, celui d'aluminium est divisé par 3 et celui de cobalt par presque 5 entre le point n°1 et le n°9. Le rapport Al/Co augmente donc dans ces zones-là.

A partir de ces données, et avec celles récoltées pour les échantillons P0.25_1000, P0.25_1200 et P0.5_1200, on trace l'évolution du rapport Al/Co (rapport atomique) en fonction du pourcentage de plomb (voir Figure 61).

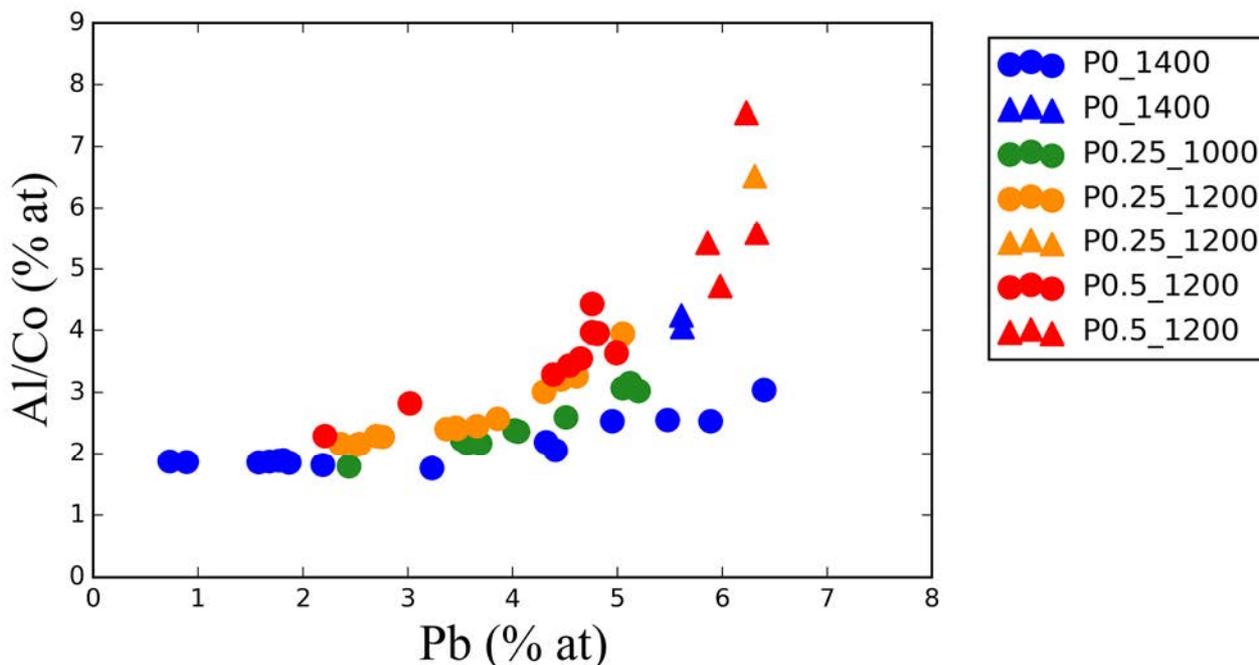


Figure 61 Rapports atomiques Al/Co tracés en fonction du taux de Pb dans les échantillons P0_1400, P0.25_1000, P0.25_1200 et P0.5_1200, mesurés par analyse EDX au MEB. Les points représentés par des ronds ont été mesurés dans la partie supérieure de la peinture contenant les grains, ceux représentés par des triangles ont été mesurés dans la zone inférieure de la peinture, où il n'y a pas de grains. L'incertitude sur la mesure de Al/Co est toujours inférieure à 0.1 % (voir Tableau 18)

On retrouve bien le résultat selon lequel quand le taux de plomb tend vers 0 (donc si on ne mesure qu'au sein des grains de pigment), **le rapport Al/Co tend vers 2, montrant que l'on recristallise CoAl_2O_4** , alors que le pigment présentait initialement un rapport de 2.8 pour $x = 0.25$. Par ailleurs, si nous mesurons au niveau du fondant (taux de plomb élevé), tout en restant à proximité des grains, dans la zone supérieure de la peinture (points représentés par des ronds sur la Figure 61), on note que le rapport Al/Co reste proche de 2 dans le cas stœchiométrique (P01400) et s'en éloigne très légèrement dans le cas non stœchiométrique, reflétant bien la dissolution du pigment selon $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$, sans apport extérieur. En revanche, si nous effectuons une mesure du rapport Al/Co dans le fondant dans la zone inférieure de la glaçure (points représentés par des triangles dans la Figure 61), nous observons que le rapport Al/Co augmente drastiquement. Cela vient très certainement de la migration d'aluminium dans cette zone depuis la couche de couverte incolore sous-jacente (celle-ci contient du quartz et du feldspath). Cet apport d'aluminium fait augmenter le rapport Al/Co. Cette diffusion de l'aluminium est causée par le différentiel de concentration entre la couverte incolore (riche en Al) et la zone inférieure de la peinture (pauvre en Al). L'aluminium de la couverte incolore

ne diffuse pas jusqu'à la zone supérieure de la peinture (zone pigmentaire) car celle-ci est déjà riche en Al (d'où le rapport Al/Co proche de 2).

L'acquisition de cartes XRF et DRX, réalisées sur la ligne ID13 de l'ESRF, peut se révéler être un outil puissant, et apporter plus de réponses. En effet la fluorescence des rayons X permet de localiser le cobalt dans la couche picturale, en couplage avec la DRX qui détecte les phases cristallines.

Nous ne disposons malheureusement pas des données de fluorescence X de l'échantillon P0.5_1200, mais la superposition des cartographies DRX du spinelle et de l'alumine α pour cet échantillon nous donne la Figure 62. Seule la partie supérieure de la peinture apparaît colorée, celle qui correspond à la présence de grains de pigments sur l'image MEB. On note que le spinelle est homogènement réparti sur la couche, alors que **l'alumine se trouve principalement à proximité de la surface** du fait de sa plus faible densité. Cette concentration de cristaux d'alumine α susceptibles de diffuser la lumière joue probablement un rôle dans l'aspect extérieur de cette peinture.

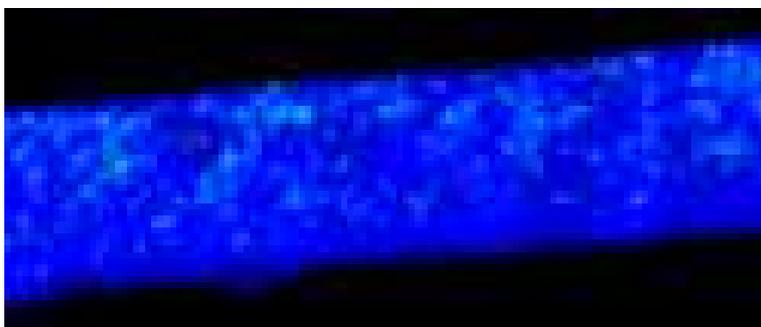


Figure 62 Cartographie DRX de la partie supérieure de l'échantillon P0.5_1200. En bleu est représenté le signal de CoAl_2O_4 et en vert celui de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Echelle de couleur logarithmique. L'épaisseur de la couche bleue est d'environ $30\ \mu\text{m}$.

Pour les autres échantillons, comme sur la Figure 63, le spinelle (vu par DRX) se répartit de façon homogène alors que le cobalt (fluorescence X) se concentre à proximité de la surface. Cela signifie qu'**une large portion de cobalt dissous dans la matrice vitreuse est concentrée juste sous la surface**. Ce phénomène est plus marqué pour les pigments synthétisés à basse température (échantillons P0.25_1000, P0.5_1000 et P0.75_1000). Cela peut venir du fait que leurs pigments d'origine (0.25_1000, 0.5_1000 et 0.75_1000) présentent des tailles de grains plus petites (que dans le cas stœchiométrique par exemple), et sont donc dissous plus rapidement dans la glaçure.

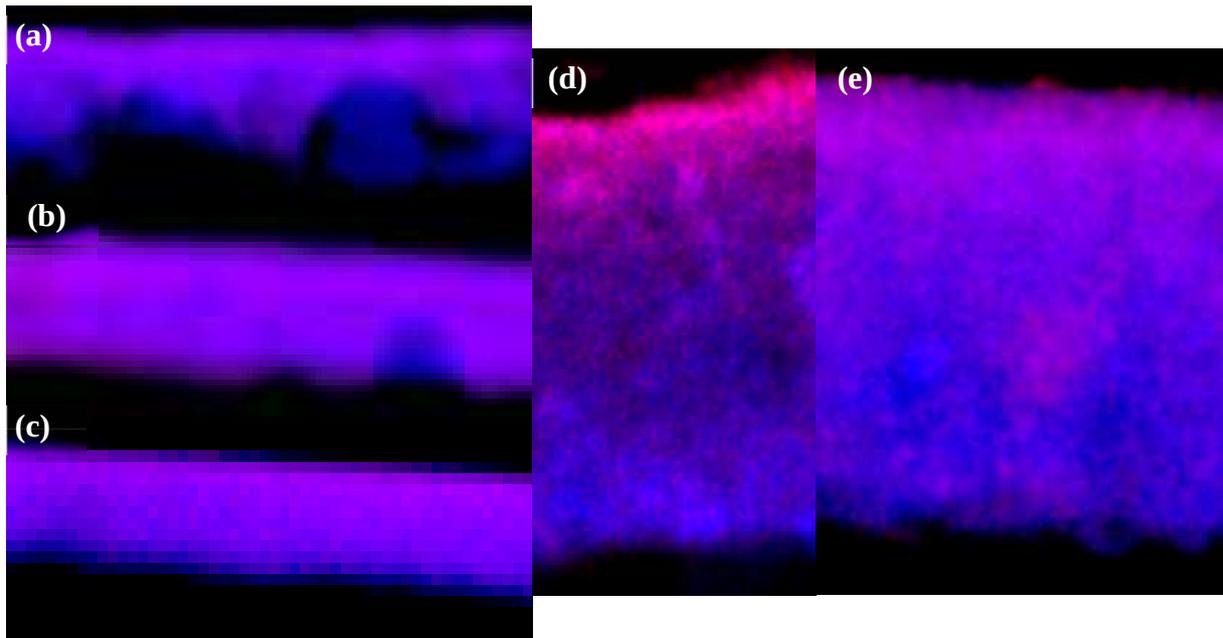


Figure 63 Cartographies XRF (Rouge = Co) et DRX (bleu = CoAl_2O_4) des échantillons (a) P0.25_1000, (b) P0.25_1200, (c) P0.5_1000, (d) P0.75_1000 et (e) P0.75_1200. Echelle de couleur logarithmique. L'épaisseur de la couche de CoAl_2O_4 est d'environ $30\ \mu\text{m}$, l'épaisseur de la couche où le signal XRF de Co est très intense est d'environ $10\ \mu\text{m}$.

Quel mécanisme expliquerait qu'une fois dissous dans le verre, le cobalt ait tendance à se concentrer juste sous la surface ? Une explication possible serait que le cobalt présent dans le verre au niveau de la surface réagisse avec l'oxygène de l'atmosphère pour donner Co^{III} . La consommation du Co^{II} de subsurface induit un gradient de concentration et encourage sa diffusion vers la surface. Ce mécanisme, analogue à ceux rencontrés dans certains phénomènes de corrosion, implique la **présence de Co^{III} dans la matrice vitreuse dans certains échantillons**. Nous verrons par la suite, grâce à la spectroscopie UV-visible, que certains de nos échantillons présentent effectivement des traces de ce degré d'oxydation.

Par ailleurs, on peut voir dans la Figure 64 la répartition des différentes phases cristallines dans les échantillons P0.75_1000 (CoAl_2O_4 et $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) et P0.75_1200 (CoAl_2O_4 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, également de faible densité, semble être plus concentré vers la surface, alors qu' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ semble répartie de manière légèrement plus homogène.

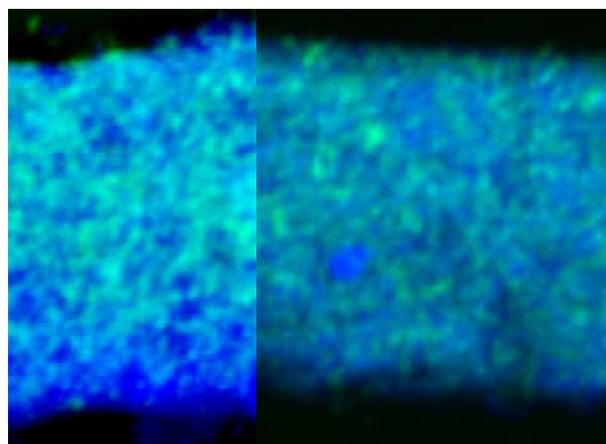


Figure 64 Cartographie DRX des échantillons (a) P0.75_1000 Bleu = CoAl_2O_4 , Vert = $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, (b) P0.75_1200 Bleu = CoAl_2O_4 et Vert = $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Le schéma de la Figure 65 permet de faire un bilan des résultats que nous avons obtenus.

Lors de la mise en peinture, nous observons une dissolution partielle de nos pigments et leur recristallisation sous la forme de CoAl_2O_4 (Al/Co dans les grains de pigment proche de 2). Ces grains sont concentrés dans la partie supérieure de la peinture du fait de leur plus faible densité. Lors de ce processus, une partie du cobalt et de l'aluminium est dissoute dans la glaçure, dans des rapports atomiques égaux ou légèrement supérieurs à 2 suivant la composition du pigment d'origine.

La zone inférieure de la glaçure est très pauvre en cobalt et en aluminium et le gradient de concentration entraîne la diffusion de l'aluminium vers la zone inférieure. De plus, la couverte incolore sous-jacente à la peinture contient également de l'aluminium en grande quantité : le gradient de concentration provoque donc la diffusion d'aluminium vers la zone inférieure de la peinture.

Les ions Co^{2+} quant eux réagissent en surface avec l'oxygène de l'atmosphère et s'oxydent en Co^{3+} . La consommation de Co^{2+} en surface crée un gradient de concentration, et la diffusion de cobalt vers la surface de la peinture (et non vers la couche inférieure, au contraire de l'aluminium).

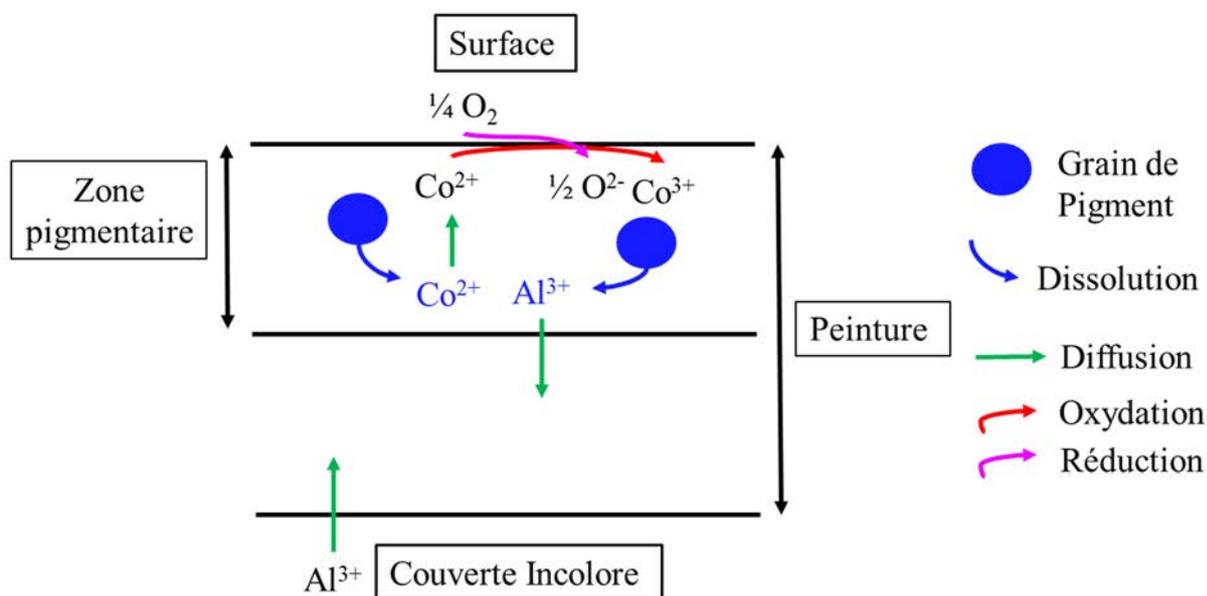


Figure 65 Schéma résumant les différents mécanismes de dissolution, diffusion et oxydation à l'œuvre au sein des échantillons de peinture.

4.2.3. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman mesurés au niveau des grains de pigments des coupes de porcelaines sont similaires à celui de CoAl_2O_4 .

Ainsi, les spectres des échantillons P0.25_1400, P0.5_850, P0.5_1000, P0.5_1200, P0.5_1400, P0.75_1000 et P0.75_1200 sont quasiment identiques à celui du pigment 0_1400. Pour des pigments plus concentrés en cobalt et / ou synthétisés à plus basse température (P0.25_1200, P0.25_1000, P0.25_850 et P0_1000 à 1400), on remarque que le pic observé autour de 414 cm^{-1} est moins intense, tandis que les pics en 615 et 760 cm^{-1} sont plus importants (Figure 66 (a)). Par ailleurs, dans les échantillons P0_850, P0.25_850 et P0.25_1000, les pics à 483 , 687 et 708 cm^{-1} , habituellement associés à Co_3O_4 se renforcent, et deviennent même prédominants dans l'échantillon P0_850 (Figure 66 (b) et Figure 67). Pour tous les échantillons, les pics détectés à 414 et 516 cm^{-1} sont beaucoup plus fins que dans les pigments (voir Figure 66 (c)). On remarque également un même décalage du pic principal à 200 cm^{-1} vers les nombres d'ondes plus importants quand on passe du pigment à la peinture (Figure 66 (d)).

Comme l'ont montré la DRX et l'analyse EDX, il semble que la mise en peinture a pour effet de recristalliser les phases spinelles des pigments en CoAl_2O_4 . La présence de pics semblables à ceux de Co_3O_4 présage de la persistance de Co^{3+} dans les phases cristallines de certains échantillons, modifiant ainsi la couleur obtenue. La mise en glaçure, si elle a pour effet de recristalliser les pigments quelle que soit leur composition, ne semble pas réduire le Co^{3+} éventuellement présent. En d'autres termes, elle ne permet pas de "corriger" un pigment trop vert et trop sombre du fait des transferts de charge.

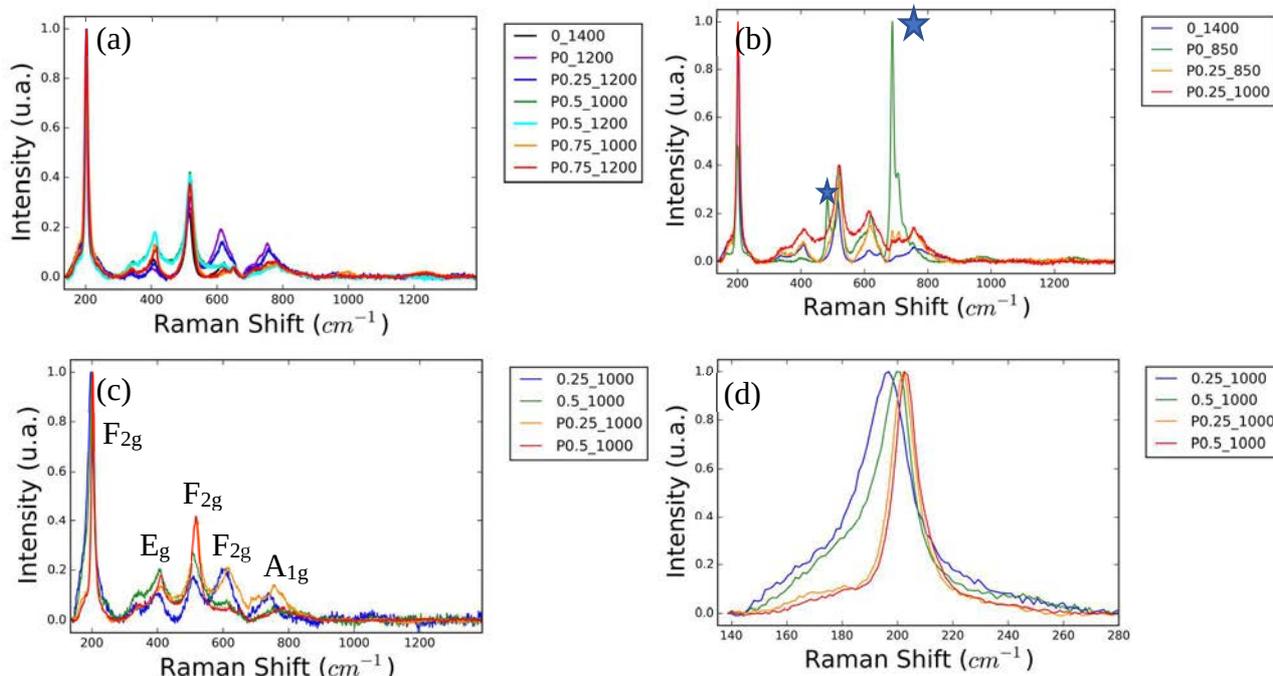


Figure 66 Spectres Raman des échantillons de peintures, mesurés sur les coupes de porcelaines peintes, au niveau de la couche de pigment dans la peinture. (a) échantillons 0_1400, P0_1200, P0.25_1200, P0.5_1000 et 1200, P0.5_1000 et 1200. (b) échantillons P0_850, P0.25_850 et P0.25_1000. (c) échantillons 0.25_1000, P0.25_1000, 0.5_1000 et P0.5_1000. (d) zoom sur le pic de 200 cm^{-1} sur la figure (c).

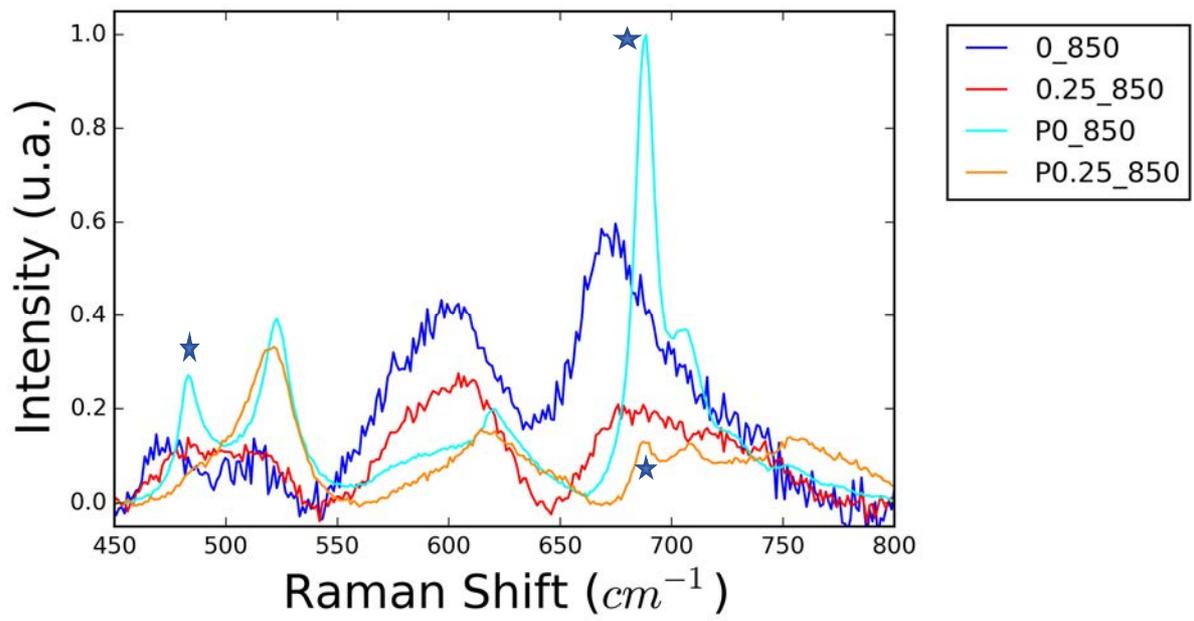


Figure 67 Spectres Raman des échantillons 0_850, 0.25_850, P0_850 et P0.25_850, zoomé entre 450 et 800 cm^{-1} . Les pics marqués d'une étoile sont ceux caractéristiques de Co_3O_4 .

4.2.4. Spectroscopie UV-visible

Intéressons-nous maintenant à la couleur de nos peintures. Etant donné qu'une large partie du pigment est dissoute dans la matrice vitreuse et que le reste subit une recristallisation, on s'attend à ce que la couleur finale soit légèrement différente de celle du pigment original. La Figure 68 représente le diagramme de phases développé au Chapitre 3 avec les photographies des pastilles de porcelaine peintes. Il faut noter que les mesures optiques ne permettent pas de distinguer clairement le pigment de la matrice vitreuse environnante. Les couleurs perçues à l'œil, tout comme les spectres d'absorption sont le résultat de la superposition des contributions des phases en présence.

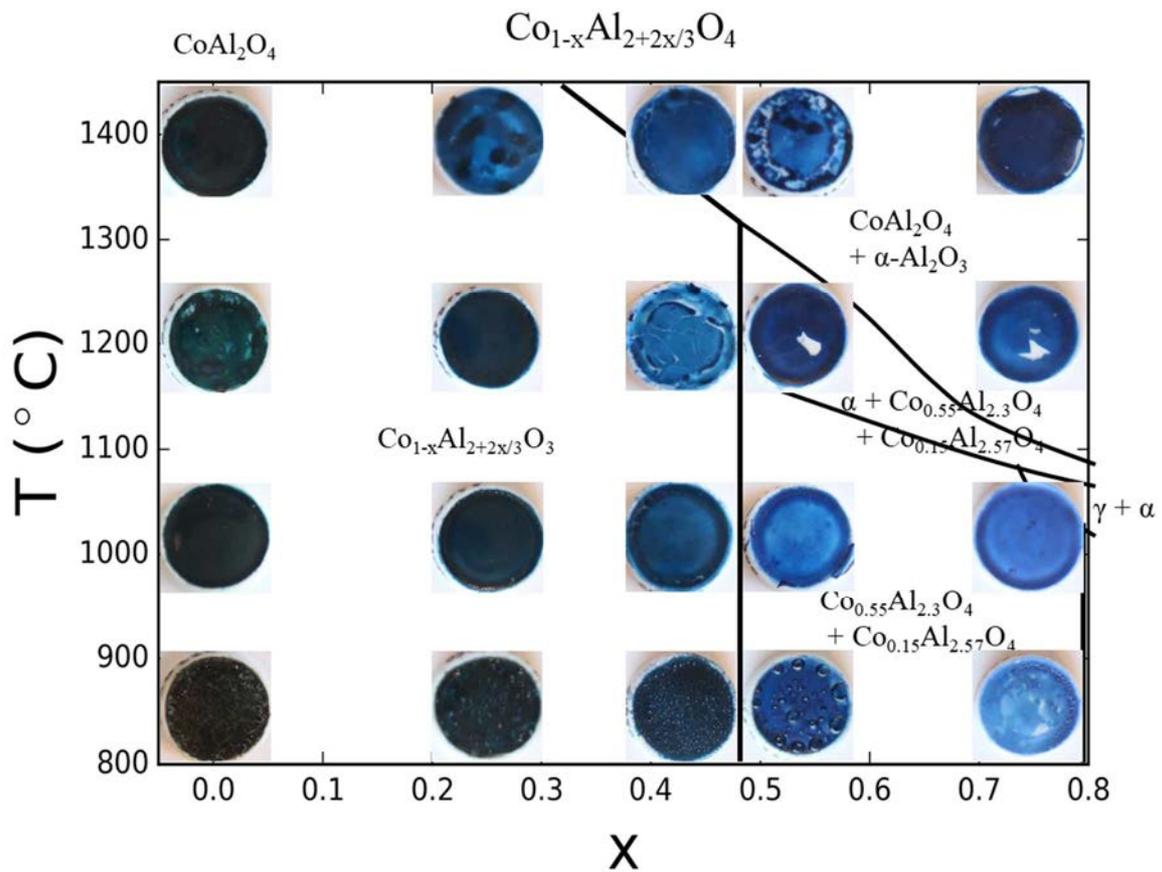


Figure 68 Diagramme de phase : composition x ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$) – Température de calcination ($^{\circ}\text{C}$) montrant les phases cristallines en présence et les photographies des pastilles peintes.

En réalisant des mesures de spectroscopie UV-visible sur nos échantillons de peintures en poudre, nous obtenons des spectres analogues à celui de CoAl_2O_4 . Néanmoins, pour tous ces échantillons, la **bande d'absorption ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ est plus large que pour les pigments associés, traduisant une légère déformation de l'environnement tétraédrique moyen** (voir Figure 69). En effet, comme nous l'avons vu au Chapitre 2 partie 2.7, **une fois dans le verre, le cobalt est certes dans un environnement tétraédrique, mais moins régulier que dans celui de symétrie T_d du spinelle**.

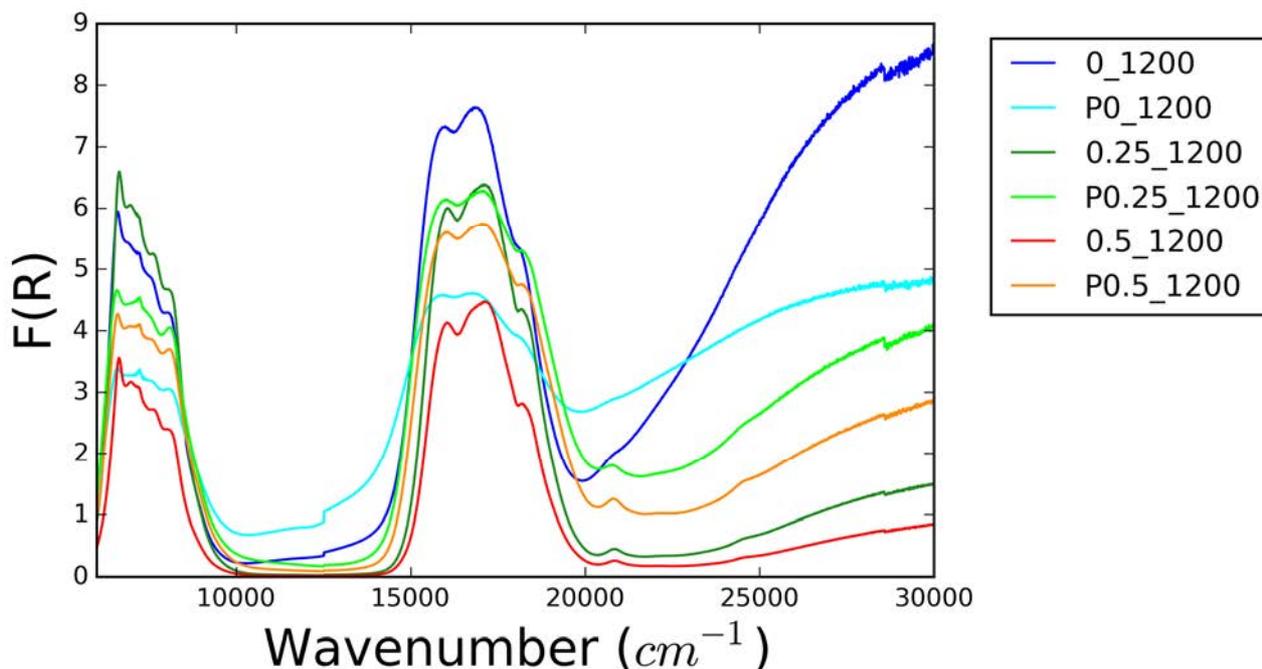


Figure 69 Spectres d'absorption UV-visible des échantillons 0_1200, 0.25_1200, 0.5_1200, P0_1200, P0.25_1200 et P0.5_1200.

Pour les échantillons P0_850 à P0.43_1400, cette bande perd en intensité comparé aux pigments originaux, tandis que pour les autres échantillons, elle gagne en intensité. Cela est sans doute lié au fait que le pourcentage de perte en phase CoAl_2O_4 est beaucoup plus important pour ce premier groupe d'échantillons. De plus, nous avons vu en DRX que lors de la cuisson, la phase spinelle recristallisée est CoAl_2O_4 , ce qui implique pour la plupart des échantillons une augmentation du taux de cobalt au sein du spinelle. Néanmoins, cette augmentation du taux de cobalt au sein de la phase spinelle ne compense pas le fait que la majeure partie de cette même phase spinelle est dissoute dans le verre. Pour les autres échantillons en revanche, la perte de pigment est plus faible et donc la bande d'absorption ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ est plus intense.

La bande au-delà de 22000 cm^{-1} est également plus intense pour les peintures. Cela est sans doute dû à la présence d'un transfert de charge $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$. On note également une augmentation de la bande autour de 13000 cm^{-1} de la transition d-d de Co^{3+} en site octaédrique, pour tous les échantillons, lors du passage en peinture. C'est le cas pour les échantillons qui présentaient déjà des traces de Co^{3+} (comme 0_1000) et de ceux qui n'en présentaient pas (comme 0.25_1000). Ce phénomène est mieux visible en observant les spectres d'absorption normalisés sur la bande ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ (voir Figure 70). Il semble donc y avoir une **modification de la valence du cobalt lors du passage en peinture**. Ce résultat avait déjà été annoncé par les mesures d'analyse EDX (rapport Al/Co dans les grains de pigment recristallisés légèrement inférieur à 2), de DRX (augmentation du taux d'inversion dans le spinelle, pouvant résulter de la présence de Co^{3+}), de spectroscopie Raman (présence du signal de

Co₃O₄ chez certains échantillons) et de cartographies de fluorescence X et de DRX (présence accrue du Co dissous dans le verre juste sous la surface). Le diffractogramme X et les pics de Co₃O₄ détectés en Raman correspondent à la phase cristalline. La fluorescence X couplée à la DRX permet de mettre en évidence la présence de Co³⁺ dans le verre mais ne peut exclure sa présence dans le spinelle. La spectroscopie UV-visible, qui mesure la somme des contributions du verre et du spinelle, ne permet pas ici de trancher cette question. La spectroscopie d'absorption X, couplée à de la diffraction anormale des rayons X (DANES) pourrait nous aider à y répondre, nous en présenterons les résultats dans le Chapitre 5. Il est raisonnable de penser que les deux hypothèses sont correctes, même s'il est très probable que le comportement soit différent d'un échantillon à un autre.

Les spectres normalisés de la Figure 70 nous permettent également de voir que la différence de l'allure de la bande de ⁴T₁(⁴P) que nous avons observée sur les pigments (partie 3.2.1), notamment vers 16500 cm⁻¹, n'apparaît pas dans les peintures. Ce résultat concorde avec la **recristallisation de CoAl₂O₄** dans toutes les peintures, quelle que soit la composition d'origine du pigment.

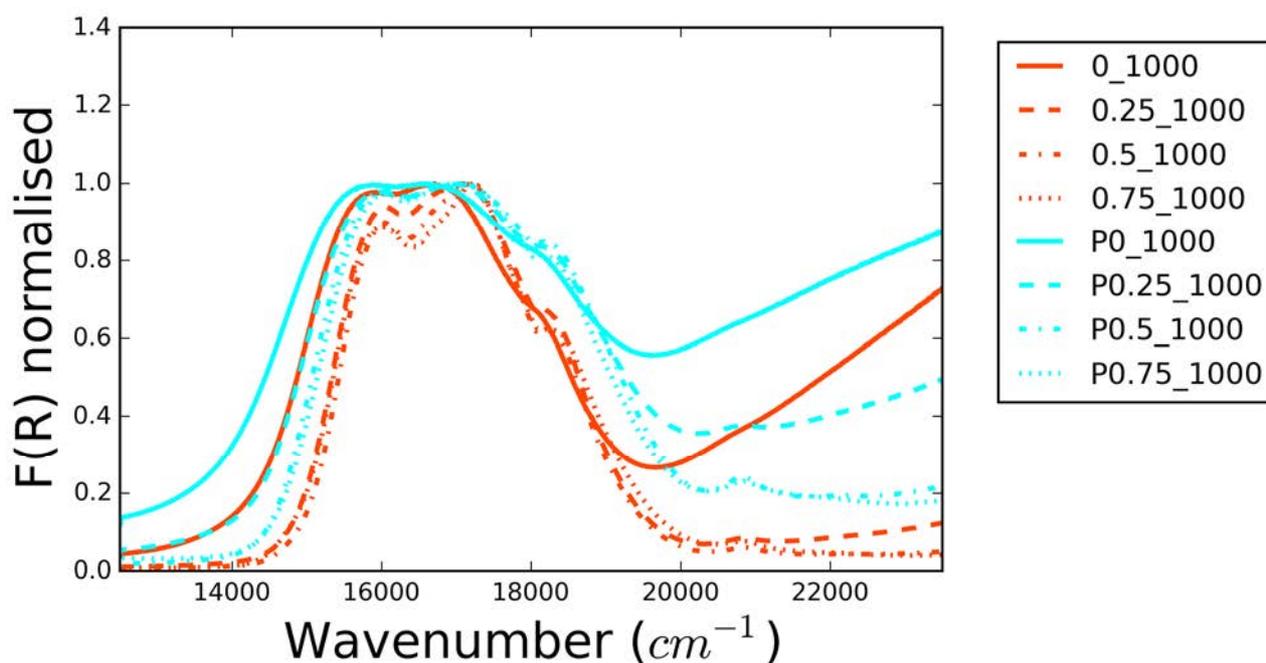


Figure 70 Spectres d'absorption UV-visible normalisés sur la transition ⁴T₁(⁴P) des échantillons 0_1000, 0.25_1000, 0.5_1000, 0.75_1000, P0_1000, P0.25_1000, P0.5_1000 et P0.75_1000.

4.2.5. Conclusion

Nous apprenons ainsi que lorsque nous introduisons des échantillons de type $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ en peinture de petit feu, un phénomène de dissolution se produit, suivi d'une recristallisation. Ce phénomène efface en grande partie l'histoire thermique du composé, et pour une même composition, quelle que soit la température de calcination la même phase spinelle est obtenue, même si les différences de taille de cristallites peuvent encore être observées. La composition x initiale du pigment est elle-même largement modifiée, car la phase spinelle recristallisée est très proche de CoAl_2O_4 , mais le processus s'avère peu efficace pour réduire un éventuel Co^{3+} antérieurement présent.

La recristallisation implique que dans le cas des pigments monophasés non stœchiométriques, une plus grande proportion d'aluminium soit dissoute dans la matrice vitreuse (par rapport au rapport $\text{Al}/\text{Co} = 2$). Dans le cas des pigments diphasés contenant la phase spinelle $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$ de type alumine γ , celle-ci est entièrement dissoute dans la matrice vitreuse et ne recristallise pas. Au contraire, quand elle est introduite en trop grandes quantités comme dans les échantillons P0.75_850 et P0.75_1000, elle réagit avec l'oxyde de bore du fondant pour former $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Ces cristaux sous forme de longues aiguilles fragilisent la couche picturale et causent la dévitrification de la glaçure. L'oxyde de cobalt, dont nous avons établi la limite de solubilité dans le fondant 4DA à 27 mol%, réagit de la même façon avec l'oxyde de bore pour donner Co_3BO_5 si cette limite est atteinte, phénomène d'autant plus marqué que le pigment contient du Co^{3+} . A l'inverse, l'alumine α recristallise en alumine α . Cela peut s'expliquer par une différence de réactivité à la dissolution : l'alumine γ et l'oxyde de cobalt sont rapidement dissous et ne recristallisent pas, là où quelques grains de CoAl_2O_4 et d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ persistent et servent de germes pour leur recristallisation.

La quantification de la phase cristalline par rapport à la phase amorphe nous permet d'établir la part du cobalt toujours présent dans le pigment, et celle perdue dans le verre. Ainsi, il semble qu'une large proportion du pigment soit dissoute dans la matrice vitreuse, mais que la présence d'alumine γ dans le pigment original permette de préserver la phase d'intérêt CoAl_2O_4 . Ce phénomène peut s'avérer très utile, même s'il faut veiller à ne pas dépasser la limite de solubilité de l'alumine afin de ne pas causer la dévitrification. Il est connu par ailleurs que l'alumine tend à augmenter la viscosité des verres, ce qui peut avoir des conséquences sur le nappage de la porcelaine.

La microscopie électronique indique que dans le fondant au plomb 4DA présentement étudié, la totalité des grains de pigments sont situés dans la partie supérieure de la couche de peinture, résultat de leur densité inférieure à celle du fondant. Cela impacte très certainement l'aspect extérieur des *peintures de petit feu*, si brillantes (ou « glacées »). L'analyse EDX révèle un rapport Al/Co proche de 2 au niveau des grains. Dans la partie sous-jacente de la glaçure, un rapport plus élevé montre qu'une partie de l'aluminium de l'émail a migré vers la glaçure, mais le phénomène s'arrête à la limite de la couche de pigments, qui assure à lui seul la saturation de la phase vitreuse environnante.

La mise en peinture des pigments provoque une altération de la couleur, à cause de la dissolution partielle du pigment et donc un changement de l'environnement du cobalt d'une part, et de la modification de sa valence d'autre part. La spectroscopie UV-visible montre la présence de Co^{3+} dans nos peintures, dans des proportions supérieures à celle des pigments. Quel est alors son emplacement, dans le spinelle ou dans la matrice vitreuse, et quel est son mécanisme de production ? La DRX détecte une augmentation du taux d'inversion, et la spectroscopie Raman donne des pics correspondant à Co_3O_4 , signifiant que Co(III) serait dans la phase spinelle. Les cartographies XRF et DRX montrent que le cobalt dissous dans la matrice vitreuse a tendance à être plus concentré sous la surface de la peinture. Une hypothèse serait donc que le Co^{2+} dissous dans la matrice vitreuse proche de la surface est oxydé en Co^{3+} , grâce à l'apport en oxygène de l'air, et que cette consommation de Co^{2+} entraîne un gradient de concentration, et donc la diffusion du Co^{2+} vers la surface. La réponse à

ces interrogations sera faite par mesures d'absorption X, couplées à de la diffraction résonnante et fera l'objet du Chapitre 5.

Par ailleurs, ces premiers résultats semblent montrer une différence de réactivité dans la peinture entre l'alumine α et l'alumine γ . Nous avons voulu étudier plus en détail cette différence de réactivité, par DRX et RMN, et déterminer leurs limites de solubilité dans le verre. Les résultats de cette étude seront présentés dans le Chapitre 6.

Chapitre 5

5. Evolution de la valence du cobalt

Nous avons vu dans le Chapitre 4 que lors de la mise en glaçure de nos pigments de type $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$, une partie du cobalt se retrouve sous la forme de Co^{3+} . La question reste de savoir où se trouve ce Co^{3+} , dans le spinelle, dans la matrice vitreuse, ou dans les deux. La Diffraction des Rayons X ne pouvant apporter aucune réponse, nous nous sommes tournés vers des techniques de spectroscopie d'absorption des rayons X. Nous avons pu réaliser une campagne de mesures sur la ligne Diffabs du Synchrotron Soleil, et des mesures de XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy), couplées à des mesures de DANES (Diffraction Anomalous Near-Edge Structure). La première permet de connaître le degré d'oxydation du cobalt et son environnement moyenné dans tout l'échantillon, la seconde permet de déterminer ces mêmes données mais spécifiquement dans la phase cristalline qui nous intéresse. Le couplage des deux techniques doit nous permettre de répondre à notre question.

L'objet de ce Chapitre est donc de présenter l'état des connaissances sur les mesures XANES du cobalt dans les spinelles et dans les verres, d'exposer la technique de diffraction résonnante dont le DANES est une composante, d'expliquer comment a été réalisée la campagne de mesures et enfin d'analyser les résultats.

5.1. Littérature et Théorie

5.1.1. XANES

Lors de mesures d'absorption des rayons X, on enregistre l'intensité transmise pour chaque énergie autour du seuil d'absorption de l'élément que l'on veut sonder. Le spectre obtenu se divise en deux parties : la partie proche du seuil ou XANES et la partie plus étendue au-delà du seuil ou EXAFS. La première permet de sonder l'environnement local des premiers voisins et le degré d'oxydation de l'absorbeur, et la seconde offre des informations sur l'organisation de la couche des premiers et seconds voisins. Seule la partie XANES nous intéressera par la suite. Malheureusement, aucune formule exacte n'existe pour modéliser le signal XANES, et si les nombreux modèles qui existent permettent certes d'interpréter les caractéristiques principales du spectre, l'obtention d'un affinement précis est difficile, comme le montrent bien *Jiang et al.*¹⁶⁷ dans le cas d'oxydes de cobalt. La plupart des études font donc appel à des références bien choisies pour comparer leurs échantillons, et modéliser leurs spectres comme des combinaisons linéaires de leurs spectres de références.

Par exemple, *Wang et al.*⁴⁶ ont analysé les décors bleus des porcelaines de la dynastie Ming en employant comme référence CoAl_2O_4 . Ils décrivent un pré-pic en 7709 eV, un seuil en 7717 eV, un épaulement en 7719 eV, la ligne blanche en 7726 eV puis après le seuil, trois crêtes caractéristiques de CoAl_2O_4 en 7741, 7758 et 7781 eV. *Luo et al.*⁴⁸ ont également utilisé CoO et CoAl_2O_4 comme références.

De la même manière, *Maurizio et al.*⁹⁰ ont étudié des couches de CoAl_2O_4 préparées par dépôt chimique en phase vapeur, à différentes températures et sous différentes atmosphères. Ils ont utilisé comme références pour leurs spectres XANES : les composés CoO (Co^{2+} en site octaédrique), CoAl_2O_4 (Co^{2+} en site tétraédrique), Co_3O_4 (Co^{2+} et Co^{3+}) et enfin $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (Co^{3+} en site octaédrique). Les spectres de CoO et de CoAl_2O_4 présentent un pré-pic en 7709.4 eV tandis que celui de $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ se trouve en 7710.5 eV. On remarque que le pré-pic de CoAl_2O_4 est constitué d'un épaulement en 7711.3 eV, tandis que celui de Co_3O_4 est composé du même premier pic que CoAl_2O_4 et d'un épaulement plus large en 7711.8 eV. Le seuil d'absorption est le même pour tous les échantillons composés de Co^{2+} : 7717.3 eV, tandis que $\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ présente un seuil en 7724.5 eV. Co_3O_4 , dont 1/3 des atomes de cobalt sont $2+$ et 2/3 sont $3+$, a un comportement intermédiaire. On note sur le spectre de CoAl_2O_4 un épaulement en 7719 eV, caractéristique de la présence de cobalt en site tétraédrique.

*Wang et Wang*⁴³ se sont intéressés à la condition du cobalt dans les porcelaines bleu et blanc chinoises. Ils ont pour cela fait appel comme références à CoO et Co_2O_3 , ce dernier contenant du Co^{3+} en site octaédrique. Ils obtiennent des spectres dont le seuil est à 7719.7 eV pour Co_2O_3 et 7717.8 eV pour CoO , et dont la ligne blanche (le point maximal d'absorption) est en 7731.4 eV pour Co_2O_3 et 7727.3 eV pour CoO .

Les différentes valeurs de seuils et d'énergies remarquables sur les spectres de chaque référence sont synthétisées dans le Tableau 19. A noter que plusieurs méthodes peuvent exister pour déterminer la valeur du seuil, les deux plus courantes consistant à mesurer l'énergie à la moitié de l'intensité maximale, ou à prendre la première valeur maximale de la première dérivée de l'intensité. Selon la méthode employée, les valeurs obtenues peuvent être différentes, d'où les écarts entre les valeurs rapportées. C'est aussi pourquoi il est important d'utiliser suffisamment de références lors de sa propre expérience, plutôt que d'utiliser les valeurs de la littérature.

	<i>Pré-pic</i>	<i>Seuil</i>	<i>Epaulement</i>	<i>Ligne blanche</i>	<i>Référence</i>	
<i>CoO</i>	7709.4	7717.3			Maurizio et al.	
		7717.8		7727.3	Wang et Wang	
	7709.9	7717.0		7726	Luo et al.	
<i>CoAl₂O₄</i>	7709.4	7711.3	7717.3	7719	Maurizio et al.	
	7709		7717	7719	7726	Wang et al.
	7709.9		7717.0	7719.5	7723.1	7728.2
<i>Co₃O₄</i>	7709.4	7711.8		7719	Maurizio et al.	
<i>Co(C₅H₇O₂)₃</i>	7710.5		7724.5		Maurizio et al.	
<i>Co₂O₃</i>		7719.7		7731.4	Wang et Wang	

Tableau 19 Récapitulatif des différentes énergies rapportées dans la littérature pour le seuil K du cobalt.

5.1.2. Présentation de la technique DANES et Théorie

La méthode DANES consiste à mesurer le diagramme de diffraction d'au moins un pic de Bragg voire de tout le diagramme à plusieurs énergies autour du seuil d'absorption de l'élément considéré.

En effet, elle utilise le fait que le facteur de diffusion atomique, dont dépend le facteur de structure F et donc l'intensité du pic de diffraction I , varie en fonction de l'énergie incidente E . L'intensité I du pic est proportionnel au carré du facteur de structure F selon :

$$I = |F|^2$$

Et

$$F = \sum_i f_i(\mathbf{Q}, E) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \exp(-\beta_i \mathbf{Q}^2)$$

Avec \mathbf{Q} le vecteur de diffusion, f_i le facteur de diffusion atomique et β_i le paramètre de déplacement thermique et \mathbf{r}_i le vecteur position de l'atome i . Or, f_i peut également s'écrire :

$$f_i(\mathbf{Q}, E) = f_i^\circ(\mathbf{Q}) + f_i'(E) + i f_i''(E) = f_i^\circ(\mathbf{Q}) + \Delta f(E)$$

Avec $f_i^\circ(\mathbf{Q})$ le facteur de diffusion de Thomson qui ne dépend que du vecteur de diffusion et donc du pic de Bragg considéré et $\Delta f(E)$ le facteur de diffusion résonnante, qui ne dépend que de l'énergie incidente.

Sachant que f_i' est relié à l'absorption de l'échantillon et f_i'' à la dispersion et que les deux sont reliées par la transformée de Kramers-Kronig, il est possible, en traçant l'intensité du pic de Bragg en fonction de l'énergie, d'extraire $f_i'(E)$ et d'accéder à une grandeur comparable à ce que les mesures XAS offrent. En pratique on écrit :

$$\Delta f(E) = \Delta f_a(E) + f_o''(E)\chi(E)$$

La partie imaginaire de χ correspond au $\chi''(E)$ que l'on extrait d'un spectre XAS.

Ainsi cette technique est capable de différencier à la fois les degrés d'oxydation de l'élément absorbeur et les différents sites cristallographiques, le tout pour chaque phase cristalline séparément. Elle a été par exemple utilisée pour déterminer le taux d'inversion de films de spinelles CoFe_2O_4 ¹⁶⁸, ou le degré d'oxydation du cuivre dans les deux sites des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ¹⁶⁹, de localiser Eu^{3+} et Eu^{2+} dans les trois sites de Eu_3O_4 ¹⁷⁰, ou encore pour isoler le spectre d'absorption de chaque atome de cobalt dans Co_3O_4 ^{171,172}.

Une présentation plus complète de la méthode est faite par *Palancher et al.*¹⁷³ et par *Julie O. Cross* dans son travail de thèse¹⁷⁴.

5.2. Méthodes

5.2.1. Acquisition des données

Les données d'absorption X et de diffraction résonnante ont été acquises sur la ligne Diffabs du Synchrotron Soleil, avec l'aide de Dominique Thiaudière et de Cristian Mocuta, responsables de la ligne. Les échantillons 0_1400, 0.25_1000, 0.25_1200, 0.5_1000, 0.5_1200, P0_1400, P0.25_1000, P0.25_1200, P0.5_1000 et P0.5_1200 décrits dans les Chapitres 3 et 4 ont été analysés, et nous avons utilisé comme références l'échantillon 0_1400 considéré comme CoAl_2O_4 stœchiométrique, CoO , Co_3O_4 ainsi qu'un échantillon de peinture préparée à partir de 33 w% de $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissous dans le fondant 4DA (cuisson de petit feu à 880 °C, montée en 6 h, palier de 15 min, refroidissement lent), noté PCo(ac). Cet échantillon est amorphe, c'est-à-dire que la totalité du cobalt est dissous dans la matrice vitreuse.

En raison de la saturation du détecteur de fluorescence X, les échantillons 0_1400 (CoAl_2O_4) et Co_3O_4 ont été dilués avec 10 w% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et CoO avec 25 w% de NaCl . Comme Al_2O_3 et NaCl n'absorbent pas aux énergies considérées et présentent des pics de Bragg bien séparés de ceux de nos échantillons, ils ne posent pas de problème à la mesure DANES.

Les mesures de DRX ont été faites en transmission avec un détecteur ruban permettant de faire l'acquisition de toute la plage angulaire souhaitée, et celles d'absorption X en fluorescence grâce à un détecteur SDD. Les échantillons de pigments ont été placés dans des capillaires de 500 μm et ceux de peintures dans des capillaires de 300 μm , afin de limiter l'absorption causée par le plomb. Une photographie de l'installation est présentée en Figure 71.

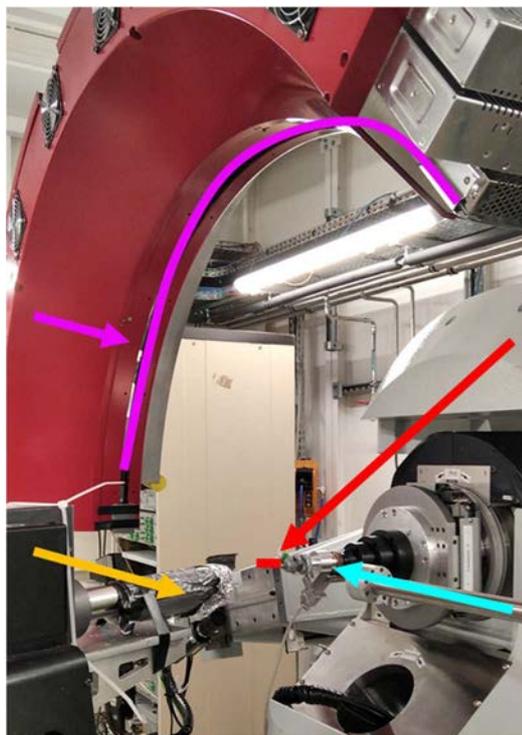


Figure 71 Montage de mesure DRX et Absorption X réalisé sur la ligne Diffabs du synchrotron Soleil. Les flèches indiquent les éléments importants : en rose le détecteur ruban de DRX, en jaune le détecteur SDD de la fluorescence X, en rouge le capillaire contenant l'échantillon et en bleu l'axe du faisceau incident de rayons X.

Pour chaque échantillon, on fait varier l'énergie de 7.65 à 7.88 eV, en resserrant les points autour du seuil. Pour chaque énergie, l'absorption X est mesurée grâce au capteur SDD, et l'intégralité du diagramme de DRX est mesurée grâce au détecteur ruban. Une fois acquises, les données sont traitées par un programme python écrit par Cristian Mocuta : on sélectionne le pic de Bragg désiré et pour chaque énergie le programme affine le pic avec une Gaussienne. En traçant ensuite l'aire du pic et l'aire sous la ligne de base en fonction de l'énergie, on obtient respectivement les spectres de DANES et de XANES. Ce dernier est également obtenu grâce au capteur SDD.

5.2.2. Analyses

Une fois les spectres XANES et DANES bruts obtenus, ceux-ci sont traités. Les spectres XANES sont analysés avec le programme Athéna de la suite Demeter.¹⁷⁵ Les spectres sont alignés en utilisant la valeur du pré-pic de CoO, normalisés et un affinement est réalisé par combinaison linéaire des différentes références : CoAl₂O₄ (échantillon 0_1400 décrit dans le Chapitre 3), CoO et Co₃O₄, avec en plus PCo(ac)₂ pour les peintures.

Les spectres DANES sont traités avec le logiciel FDMNES.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ Celui-ci permet, en renseignant la structure cristalline du composé (paramètres de maille, sites occupés et taux d'occupation), de calculer le spectre DANES théorique. Le logiciel utilise une technique relativiste de calcul mono-électronique (Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)) appelée formalisme de Green (diffusion multiple) sur un potentiel muffin-tin. Un potentiel muffin-tin est une approximation de la forme du puit de potentiel dans la matrice cristalline. Les calculs ont été faits dans une sphère de rayon 6.0 Å centrée autour de l'origine de la maille spinelle.

5.3. Résultats

5.3.1. XANES

On se souvient qu'au Chapitre 4, nous avons vu par spectroscopie UV-visible que le taux de Co³⁺ dans nos échantillons semble augmenter lors de la mise en glaçure. Or, la spectroscopie UV-visible nous donne des informations moyennées sur tout l'échantillon, il est donc difficile de savoir si ce Co³⁺ est dans le pigment ou dans la matrice vitreuse. De plus, l'absorption UV-visible ne nous fournit que des informations non quantitatives, car non proportionnelles à la quantité réelle de Co³⁺ présente dans l'échantillon. En effet, les phénomènes comme les transferts de charges sont excessivement représentés, tandis que la transition d-d de Co³⁺ en site octaédrique (à 1300 cm⁻¹) est sous-représentée.

Au contraire, la spectroscopie XANES nous donne un aperçu du degré d'oxydation réel du cobalt dans nos échantillons. Le Tableau 20 rassemble les valeurs des seuils d'absorption pour chaque échantillon. La grille d'énergie a été calibrée sur la valeur du pré-pic de CoO, puis le seuil d'absorption de chaque échantillon a été déterminé en prenant l'énergie à laquelle la dérivée seconde de l'absorption $\mu(E)$ s'annule.

Les spectres de nos échantillons de pigments et de peintures correspondent bien à la littérature sur le spectre de CoAl₂O₄ (voir Figure 72) : un pré-pic en 7709 eV, intense dû à la présence de Co²⁺ en site tétraédrique, un seuil autour de 7717 eV (qui révèle une présence très majoritaire de Co²⁺ dans les échantillons), deux épaulements en 7719 eV (indicateur de la position majoritairement tétraédrique du cobalt) et en 7723 eV et une ligne blanche autour 7727 eV. La valeur du seuil correspond également à celle de CoO dont la majeure partie du cobalt est au degré d'oxydation +II.

Pour Co_3O_4 , le seuil est décalé vers les plus hautes énergies en raison de ses 2/3 de Co^{3+} . On note par ailleurs que la valeur du seuil pour les échantillons de pigment $x = 0.25$ et $x = 0.5$ est inférieure à celle de CoAl_2O_4 (0_1400) et de CoO . En effet, nous soupçonnons la présence d'une très légère proportion de Co^{3+} dans notre référence CoO (indiqué par le fort transfert de charge vu par spectroscopie UV-visible) et également dans l'échantillon 0_1400, et ce, dans des proportions plus importantes que dans les autres pigments. Pour cette raison, on remarque également que la valeur du seuil augmente lors de la mise en glaçure pour tous les échantillons sauf pour 0.5_1200 et 0_1400.

Echantillon	Energie de seuil (eV)
0_1400 (CoAl_2O_4)	7717.970
Co_3O_4	7718.910
CoO	7717.870
PCo(ac)	7719.280
0.25_1000	7717.530
0.25_1200	7717.570
0.5_1000	7717.520
0.5_1200	7717.690
P0_1400	7717.810
P0.25_1000	7717.810
P0.25_1200	7717.830
P0.5_1000	7717.730
P0.5_1200	7717.630

Tableau 20 Valeurs des énergies de seuil du cobalt (seuil-K du cobalt) pour chaque échantillon.

De plus, la valeur du seuil de l'échantillon PCo(ac) , où la totalité du cobalt est dissous dans la matrice vitreuse, est plus élevée, plus élevée même que celle de Co_3O_4 , avec des valeurs rappelant celles de Co_2O_3 observées par Wang et Wang⁴³, même si elle reste plus faible que pour $\text{Co}^{3+}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ mesurées par Maurizio et al.⁹⁰. Cela signifie que dans cet échantillon, la proportion de cobalt est telle

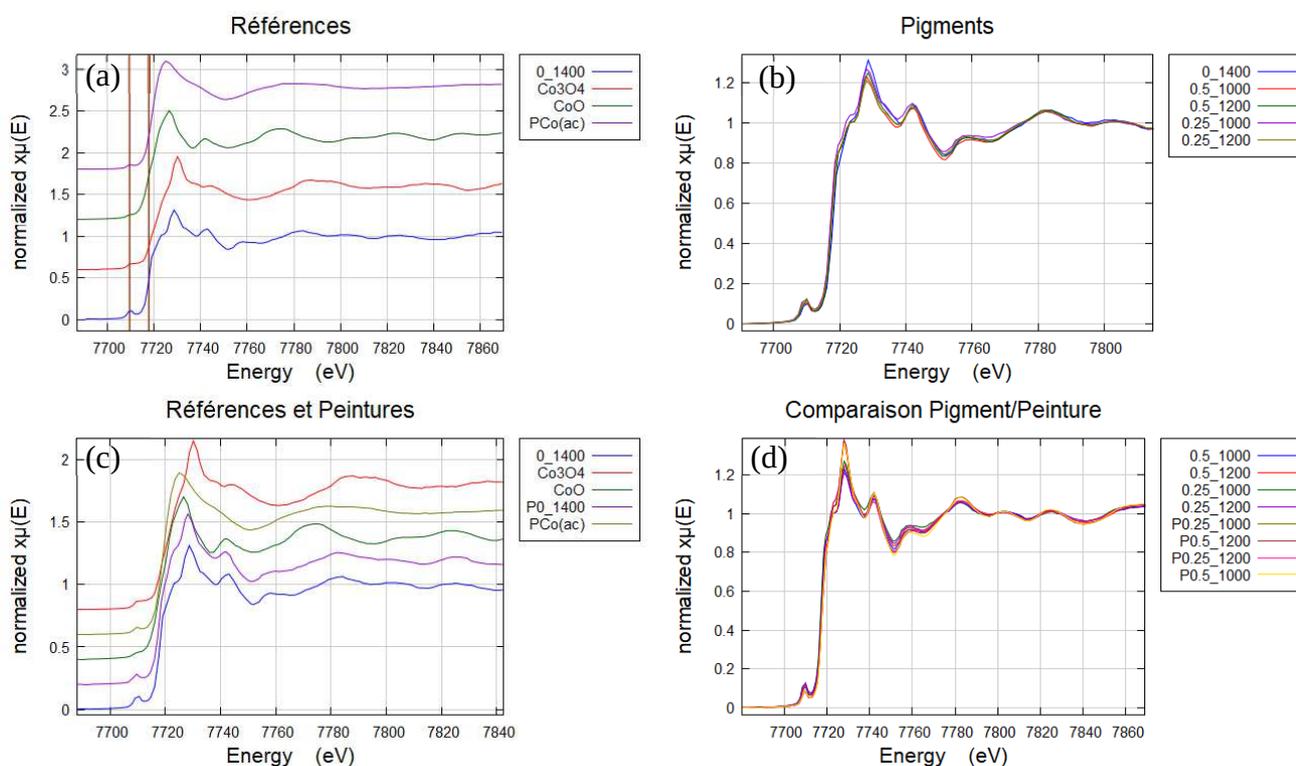


Figure 72 Spectres XANES au seuil K du cobalt : (a) des références CoAl_2O_4 (0_1400), Co_3O_4 , CoO et PCo(ac) , (b) des pigments, (c) des références et de P0_1400, (d) des pigments et leurs peintures.

que, même si une majorité est de degré d'oxydation +II (échantillon bleu foncé), une partie importante se retrouve sous la forme de Co^{3+} . L'allure du spectre (Figure 72 (a)) après le seuil est également plus plate, traduisant un environnement plus déformé et désordonné autour du cobalt que dans les échantillons cristallins. Cette présence de Co^{3+} dans le verre n'est pas en soit un problème. En effet, l'effet de dispersion au sein de la matrice vitreuse permet d'éviter le phénomène d'intervalence. De plus, les transitions associées à Co^{3+} en environnement octaédrique sont relativement faibles en intensité, et superposées à celles de Co^{2+} en environnement tétraédrique. Le spectre UV-visible sera donc peu impacté.

- *Affinement des spectres des pigments par combinaison linéaire*

Dans un premier temps, nous réalisons un affinement des spectres des pigments 0.25_1000, 0.25_1200, 0.5_1000 et 0.5_1200 en utilisant comme références 0_1400, CoO et Co_3O_4 . Sachant que 0_1400 contient déjà du Co^{3+} en plus grande quantité que les autres pigments, on s'attend à ce que la part de Co_3O_4 dans les pigments soit nulle. C'est bel et bien ce que nous obtenons, comme l'indiquent les résultats présentés dans le Tableau 21.

<i>Echantillon</i>	<i>R_factor</i>	χ^2	<i>0_1400</i>	<i>Co₃O₄</i>	<i>CoO</i>
0.25_1000	0.009376	0.08722	0.8(1)	0.00(6)	0.2(1)
0.25_1200	0.006004	0.05297	0.9(1)	0.00(5)	0.1(1)
0.5_1000	0.006978	0.0612	0.9(1)	0.00(5)	0.1(1)
0.5_1200	0.002811	0.0251	1(0)	0(0)	0(0)

Tableau 21 Décomposition par combinaison linéaire des échantillons de pigment en utilisant 0_1400, Co_3O_4 et CoO comme références.

Or, si maintenant nous décidons d'utiliser comme référence, à la place de 0_1400, le pigment qui contient le moins de Co^{3+} , c'est-à-dire 0.5_1000, nous nous attendons à ce que la contribution de Co_3O_4 dans l'affinement soit non nulle. Les résultats sont résumés dans le Tableau 22. On note effectivement que chaque échantillon contient une quantité de Co^{3+} très légèrement supérieure à celle présente dans 0.5_1000, d'autant plus dans l'échantillon 0_1400. L'affinement s'en trouve d'ailleurs nettement amélioré comme le souligne la diminution des R-facteurs et des χ^2 . Cette phase sera donc utilisée comme référence pour $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$ par la suite, à la place de CoAl_2O_4 .

<i>Echantillon</i>	<i>R_factor</i>	χ^2	<i>0.5_1000</i>	<i>Co₃O₄</i>	<i>CoO</i>
0_1400	0.0035098	0.04258	0.81(4)	0.18(3)	0.01(4)
0.25_1000	0.0041073	0.04665	1.00(4)	0.00(2)	0.00(3)
0.25_1200	0.0009416	0.01032	0.99(2)	0.01(1)	0.00(2)
0.5_1200	0.0010056	0.01105	0.94(2)	0.06(1)	0.00(2)

Tableau 22 Décomposition par combinaison linéaire des échantillons de pigment en utilisant 0.5_1000, Co_3O_4 et CoO comme références.

On note également que la contribution de CoO , et donc de Co^{2+} en site octaédrique est très faible, ce qui est cohérent avec les taux d'inversion dans les phases spinelles des pigments détectés par DRX au Chapitre 3. On en déduit que si 0.5_1000 ne contient pas du tout de Co^{3+} , alors on peut écrire 0_1400 comme : $(\text{Co}^{2+}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{\text{T}}[\text{Co}^{2+}_{0.01}\text{Co}^{3+}_{0.14}\text{Al}_{1.85}]_{\text{O}}\text{O}_4$. Cette formule n'est pas corrélable avec les données DRX, en raison de l'incapacité de cette technique à différencier les degrés d'oxydation. Les taux de chaque espèce de cobalt ($\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$, Co^{3+} et $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$) peuvent être calculés (en prenant en compte le fait que Co_3O_4 correspond à $\frac{1}{3}$ de $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$ et $\frac{2}{3}$ de Co^{3+}) pour chaque échantillon, et sont donnés dans le Tableau 23.

<i>Echantillon</i>	$Co^{2+}[IV]$	Co^{3+}	$Co^{2+}[VI]$
<i>0_1400</i>	0.87(5)	0.12(3)	0.01(4)
<i>0.25_1000</i>	1.00(4)	0.00(2)	0.00(3)
<i>0.25_1200</i>	0.99(2)	0.01(1)	0.00(2)
<i>0.5_1000</i>	1.00	0.00	0.00
<i>0.5_1200</i>	0.96(2)	0.04(1)	0.00(2)

Tableau 23 Proportions de chaque espèce de cobalt au sein des échantillons de pigments, calculés à partir de la décomposition donnée dans le Tableau 23.

Pour la plupart des échantillons, la quantité de Co^{3+} détectée est négligeable, ce qui confirme l'hypothèse faite au Chapitre 3 partie 3.2.4, considérant que la proportion en Co^{3+} était suffisamment faible pour ne pas remettre en cause le modèle structural $Co_{1-x}Al_{2+2x/3}O_4$. Pour *0_1400* en revanche, la proportion en Co^{3+} n'est pas négligeable. Comme mentionné au paragraphe 3.2.4, cela ne remet pas en cause les résultats énoncés précédemment.

- *Affinement des spectres des peintures par combinaison linéaire*

Intéressons-nous maintenant aux échantillons de peintures, constituées, d'après le Chapitre 4, d'une phase cristalline $CoAl_2O_4$, en proportions variables, et d'une phase amorphe. Le Tableau 24 indique pour chaque échantillon de peinture, dont *PCo(ac)*, ainsi que pour le fondant *4DA* pur, la composition chimique en oxydes dans la phase vitreuse, déterminée par différence d'après les résultats de DRX avec étalonnage d'intensité (Chapitre 4). Le pourcentage de phase cristalline résiduelle et le taux de cobalt dissous sont également renseignés.

<i>mol %</i>	<i>PbO</i>	<i>B₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>CoO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>mol % CoAl₂O₄</i>	<i>% du cobalt dissous</i>
<i>Fondant 4DA</i>	39.5	35.9	24.6	0	0	0	
<i>PCo(ac)</i>	31.4	28.6	19.6	20.4	0	0	100
<i>P0_1400</i>	25.1	22.8	15.6	18.2	18.2	4.5	82.9
<i>P0.25_1000</i>	26.2	23.8	16.3	12.6	21.1	6.1	69.8
<i>P0.25_1200</i>	26.6	24.2	16.6	12.0	20.6	6.9	65.7
<i>P0.5_1000</i>	26.7	24.3	16.6	2.8	29.6	5.0	19.5
<i>P0.5_1200</i>	27.3	24.8	17.0	1.9	28.9	5.6	13.7

Tableau 24 Composition chimique en oxydes dans la phase vitreuse de chaque échantillon, pourcentage de phase cristalline résiduelle et pourcentage du cobalt introduit dissous dans la matrice vitreuse.

Les rapports $[PbO]/[B_2O_3]$ et $[SiO_2]/[B_2O_3]$ sont les mêmes pour tous les échantillons. L'échantillon *PCo(ac)* contient une quantité de cobalt très importante, bien plus élevée que ce qui est étudié dans la littérature. Rappelons que *M. Hunault*¹⁵⁴ a étudié par spectroscopie XANES des verres de borates et de silice contenant jusqu'à 1 w% de Co (voir Chapitre 2 partie 2.7). Dans les verres de silice, la totalité du cobalt est sous forme tétraédrique $Co^{2+}[IV]$ (verre bleu) mais dans les verres de borate, cela dépend du taux d'alcalins : pour un taux élevé, le cobalt est sous forme $Co^{2+}[IV]$ (le verre est donc bleu) mais quand le verre devient moins riche en alcalins peu à peu les espèces $Co^{2+}[V]$ et enfin $Co^{2+}[VI]$ apparaissent pour donner un verre rose. La spectroscopie EXAFS renseigne la structure des seconds voisins et permet donc de postuler un modèle structural des tétraèdres ou octaèdres de Co^{2+} avec les unités BO_3 ou BO_4^- , selon le taux d'alcalins. On peut supposer que **plus le taux de cobalt est important, plus celui des alcalins (et donc de modificateurs) doit être élevé pour observer $Co^{2+}[IV]$.**

Les résultats présentés dans le Chapitre 4 semblent suggérer la présence de Co^{3+} dans le verre. Quelle serait alors son impact ? Se comportera-t-il comme Al^{3+} , qui sous forme de tétraèdre AlO_4 est chargé négativement et nécessite donc une compensation de charge par un modificateur ? Ou restera-t-il sous la forme d'octaèdre CoO_6 ? Compte tenu du manque de stabilité de Co^{3+} en site tétraédrique, il est raisonnable de penser qu'il restera en $\text{Co}^{3+}[\text{VI}]$.

Si nous effectuons un affinement en utilisant comme références le pigment 0.5_1000 (afin de s'affranchir de la présence de Co^{3+} dans le spinelle), Co_3O_4 et CoO , nous obtenons les résultats présentés dans le Tableau 25.

<i>Echantillon</i>	<i>R_factor</i>	χ^2	<i>0.5_1000</i>	<i>Co₃O₄</i>	<i>CoO</i>
<i>PCo(ac)</i>	0.0178769	0.20983	0.2(1)	0.2(1)	0.6(1)
<i>P0_1400</i>	0.0094702	0.10891	0.74(7)	0.11(4)	0.15(9)
<i>P0.25_1000</i>	0.0066776	0.08079	0.72(7)	0.12(4)	0.14(8)
<i>P0.25_1200</i>	0.0066780	0.08080	0.72(7)	0.14(4)	0.16(8)
<i>P0.5_1000</i>	0.0075176	0.08120	0.84(7)	0.14(4)	0.02(8)
<i>P0.5_1200</i>	0.0082100	0.09827	0.88(7)	0.09(4)	0.03(9)

Tableau 25 Décomposition par combinaison linéaire des échantillons de peintures en utilisant 0.5_1000, Co_3O_4 et CoO comme références.

Ainsi, 60 % du cobalt présent dans $\text{PCo}(\text{ac})$ est sous la forme $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$, 20% sous la forme $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$ et 20 % en Co^{3+} , soit en pourcentages molaires dans l'échantillon total respectivement 12, 5.4 et 2.6 mol%. Cet affinement nous permet donc de connaître la proportion en espèces $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$, $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$ et Co^{3+} dans nos échantillons. Si nous réalisons maintenant le même calcul mais en ajoutant comme référence $\text{PCo}(\text{ac})$ pour modéliser le cobalt dissous (Tableau 26), il nous est possible de déterminer quelle proportion de chacune de ces espèces se trouve dans le pigment et dans la phase vitreuse.

<i>Echantillon</i>	<i>R_factor</i>	χ^2	<i>0.5_1000</i>	<i>Co₃O₄</i>	<i>CoO</i>	<i>PCo(ac)</i>
<i>P0_1400</i>	0.0052763	0.06064	0.58(6)	0.06(3)	0.00(5)	0.36(8)
<i>P0.25_1000</i>	0.0038646	0.04676	0.59(5)	0.09(3)	0.00(5)	0.32(8)
<i>P0.25_1200</i>	0.0038649	0.04676	0.59(5)	0.09(3)	0.00(5)	0.32(8)
<i>P0.5_1000</i>	0.0069114	0.07465	0.76(6)	0.12(3)	0.00(6)	0.12(9)
<i>P0.5_1200</i>	0.0070335	0.08419	0.77(7)	0.07(4)	0.00(6)	0.16(9)

Tableau 26 Décomposition par combinaison linéaire des échantillons de peintures en utilisant 0.5_1000, Co_3O_4 , CoO et $\text{PCo}(\text{ac})$ comme références.

Le poids attribué à $\text{PCo}(\text{ac})$ suit la même évolution que les pourcentages de pertes de la phase CoAl_2O_4 lors de la cuisson (indiqués dans le Tableau 24) : très élevé pour 0_1400, beaucoup plus faible pour 0.5_1000 et 0.5_1200. Ainsi le cobalt dissous dans la matrice vitreuse apparaît bien dans l'affinement sous la forme de $\text{PCo}(\text{ac})$ ($\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$).

Enfin, ces résultats nous permettent de calculer, pour chaque échantillon, les proportions en chaque espèce de cobalt dans la phase cristalline et dans la phase vitreuse respectivement. Les résultats sont consignés dans le Tableau 27.

Echantillon	Phase Vitreuse			Phase Cristalline		
	Co ²⁺ [IV]	Co ³⁺	Co ²⁺ [VI]	Co ²⁺ [IV]	Co ³⁺	Co ²⁺ [VI]
P0_1400	0.5(3)	0.1(1)	0.4(3)	0.9(3)	0.1(4)	0.0(1)
P0.25_1000	0.4(3)	0.1(2)	0.5(3)	0.9(3)	0.1(3)	0.0(1)
P0.25_1200	0.5(3)	0.1(2)	0.4(3)	0.9(3)	0.1(3)	0.0(1)
P0.5_1000	0.7(9)	0.1(4)	0.2(8)	0.9(7)	0.1(3)	0.0(1)
P0.5_1200	0.7(9)	0.1(4)	0.2(6)	0.9(6)	0.1(3)	0.0(1)

Tableau 27 Proportions en chaque espèce de cobalt, dans la phase vitreuse et dans la phase cristalline des échantillons de peinture.

Ces valeurs restent à prendre avec précaution. En effet, la référence PCo(ac) contenant plus de Co²⁺[VI] que les autres échantillons de peintures (d'après l'affinement présenté dans le Tableau 25), il est probable que la proportion de CoO déterminée est sous-évaluée. La proportion de Co²⁺[VI] dans la phase cristalline est donc sans doute non nulle, contrairement à ce que suggère le Tableau 27. De plus, dans le Chapitre 4, nous avons vu grâce à la DRX que lors du passage en peinture, le taux d'inversion (et donc le taux de Co²⁺[VI]) avait tendance à augmenter.

Les incertitudes présentées dans le Tableau 27 ont été calculées en toute rigueur. On remarque ainsi qu'elles sont beaucoup trop élevées pour nous permettre de conclure quoi que ce soit, ni concernant l'évolution de la coordinence de Co²⁺, ni sur la présence ou non de Co³⁺. Néanmoins, nous avons voulu vérifier si une tendance pouvait être observée. La Figure 73 nous permet de visualiser les pourcentages en chaque espèce de cobalt dans la phase vitreuse, en fonction du pourcentage molaire d'oxyde de cobalt dissous dans le verre (obtenu par DRX), et indiqué dans le Tableau 24, avec des incertitudes « postulées » plus faibles.

Ainsi, nous pouvons comparer les compositions des phases cristallines dans les pigments (Tableau 23) et dans les peintures (Tableau 27), et notamment la proportion de Co³⁺. Il en ressort que cette dernière augmente pour tous les échantillons sauf pour 0_1400.

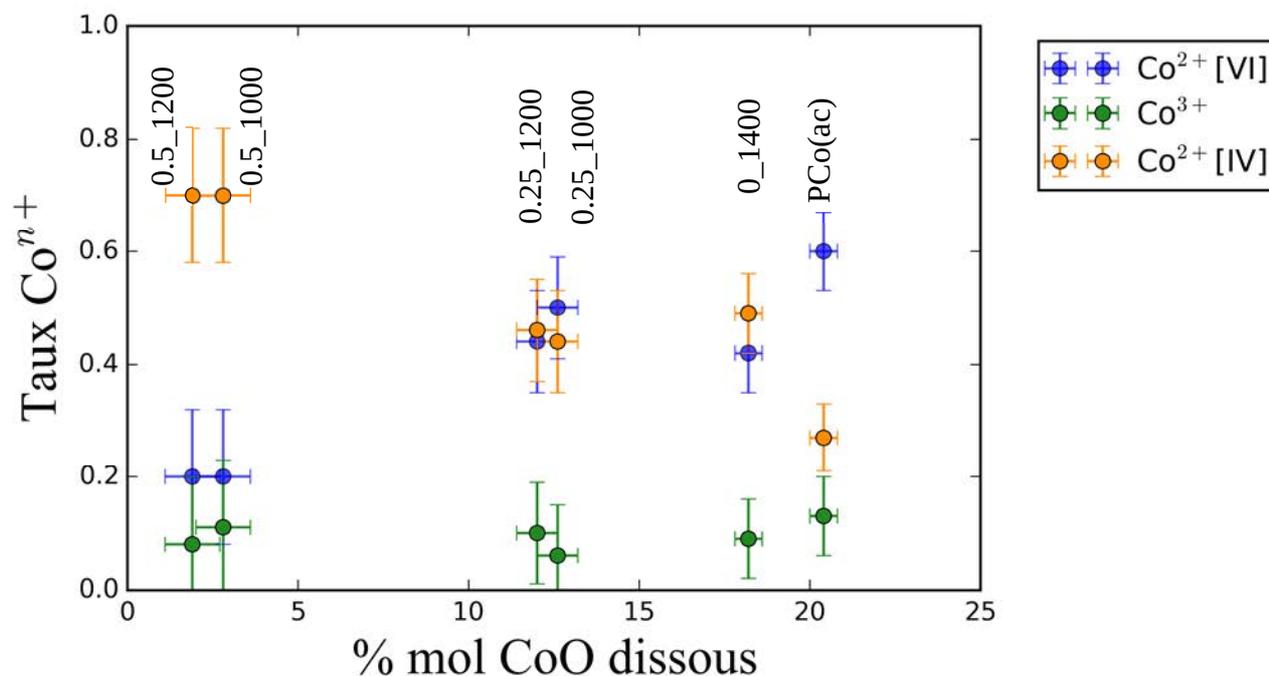


Figure 73 Evolution des taux en chaque espèce de cobalt présent dans la phase vitreuse en fonction du pourcentage molaire d'oxyde de cobalt dissous dans le verre.

De plus, la proportion de Co^{3+} dans la phase vitreuse, bien que faible, est étonnement assez constante, ce qui laisse penser qu'elle n'est pas strictement nulle. Ces premiers résultats semblent donc suggérer que le degré d'oxydation 3 détecté en spectroscopie UV-visible est présent à la fois dans la phase vitreuse et dans la phase cristalline.

De la même manière, on observe une évolution complémentaire des taux de Co^{2+} tétraédrique et octaédrique, ce qui n'est sans doute pas le fruit du hasard. Ainsi, plus on introduit de cobalt dans le verre, plus celui-ci a tendance à être présent en coordinence octaédrique. Nous avons émis l'hypothèse plus haut grâce aux travaux de *M. Hunault* que plus le taux de cobalt dans le verre était important, plus un taux d'oxydes modificateurs important était nécessaire pour observer l'espèce $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$. A faible taux de cobalt, le rapport $[\text{PbO}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ (taux d'oxydes modificateurs disponibles) est suffisant pour observer $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$. A fort taux de cobalt en revanche, il faudrait augmenter $[\text{PbO}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ pour continuer à observer $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$. Or, ce rapport $[\text{PbO}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ est identique pour tous les échantillons. Ainsi, à fort taux de cobalt, le nombre de modificateurs disponibles (non liés à des BO_4^-) n'est pas suffisant pour observer $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$. Nos résultats rejoignent donc l'hypothèse faite à partir des travaux de *M. Hunault*.

Par ailleurs, un paramètre utile pour caractériser les verres de borates est le rapport R. Celui-ci est défini comme le rapport des concentrations en oxydes modificateurs (pour *M. Hunault* $[\text{Na}_2\text{O}]$ ou $[\text{K}_2\text{O}]$ et dans notre cas $[\text{PbO}]+[\text{CoO}]$) sur la concentration en oxyde de bore. Or, l'oxyde d'aluminium sous la forme AlO_4^- chargé négativement va accaparer les oxydes modificateurs et empêcher la conversion des unités BO_3 en BO_4^- ²⁸. Nous définissons donc ici le paramètre R comme :

$$R = \frac{[\text{PbO}] + [\text{CoO}]}{[\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3]}$$

Ainsi, dans les travaux de *M. Hunault*, quand $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ augmente, la proportion de $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$ diminue pour laisser place d'abord à $\text{Co}^{2+}[\text{V}]$ puis à $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$. Les références que nous avons employées pour nos mesures XANES ne nous ont pas permis de détecter la présence de $\text{Co}^{2+}[\text{V}]$, mais sa présence ne peut pas être entièrement écartée. Néanmoins, grâce à la Figure 74, nous observons dans nos échantillons la tendance inverse : le $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$ laisse place au $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$.

²⁸ Une description plus détaillée des verres de borates et des verres du système $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sera faite au cours du Chapitre 6.

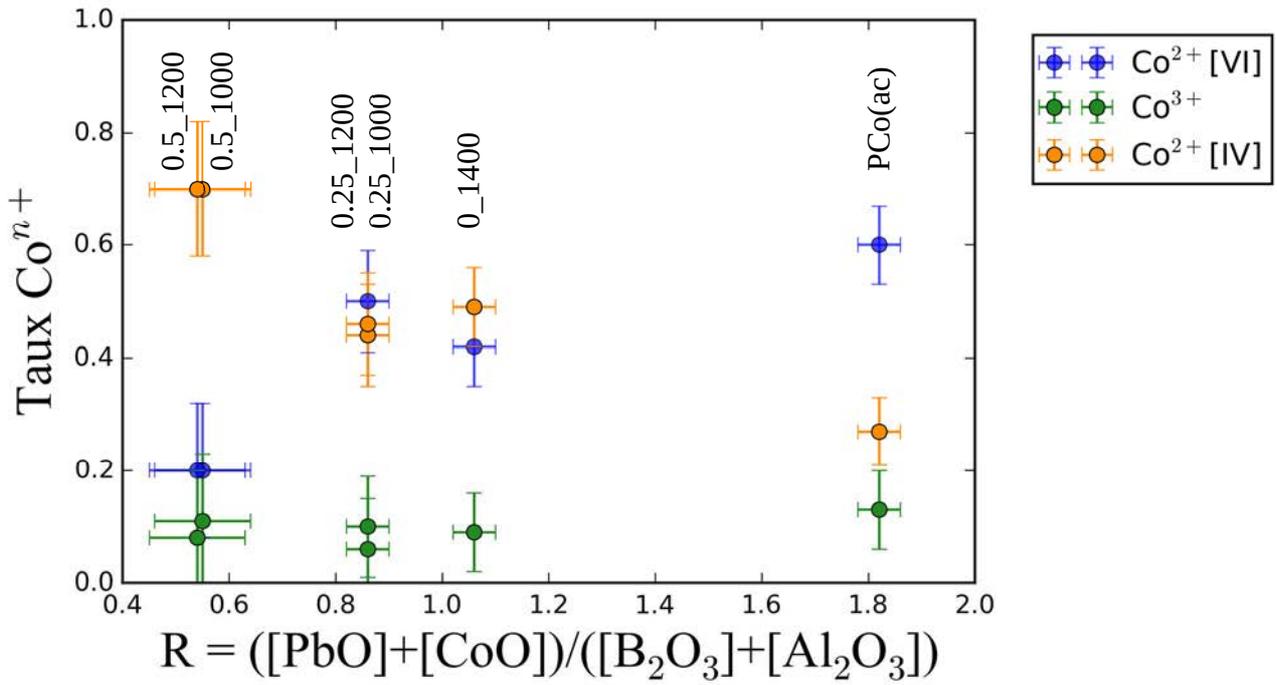


Figure 74 Evolution des taux de chaque espèce de cobalt dans la phase vitreuse en fonction du rapport R.

Cette différence vient sans doute du rôle du plomb, dont le comportement peut passer de modificateur à formateur de réseau.

5.3.2. DANES

Le programme FDMNES permet de calculer le spectre DANES théorique, et de le comparer au spectre expérimental. Dans un premier temps nous réalisons une série de calculs théoriques afin d'étudier l'influence de divers paramètres sur l'allure du spectre, et seulement ensuite nous nous intéressons aux spectres expérimentaux.

- *Calcul des spectres DANES théoriques*

Effectuons le calcul de spectres DANES de CoAl_2O_4 , de groupe d'espace $Fd-3m$, en utilisant le paramètre de maille de l'échantillon 0_1400 (8.1054(1) Å). Le pic de Bragg considéré est (311), le plus intense. Plusieurs taux d'inversion y sont testés et plusieurs excès z de Co^{3+} sont explorés selon la formule : $(\text{Co}^{2+}_{1-y}\text{Al}^{3+}_y)_\text{T}[\text{Co}^{2+}_y\text{Co}^{3+}_z\text{Al}^{3+}_{2-y-z}]_0\text{O}_4$. Les spectres sont ensuite normalisés entre 0 et 1.

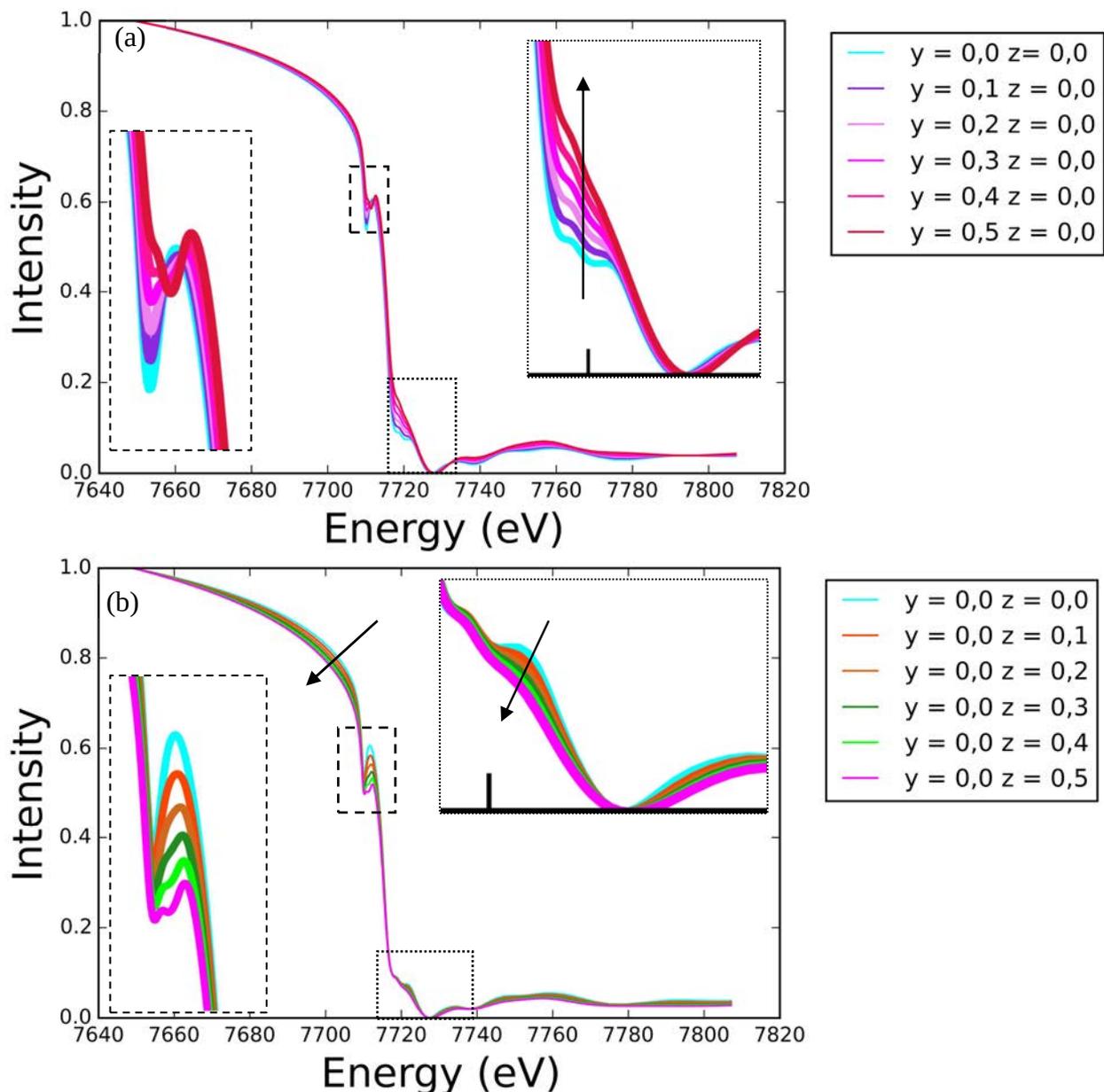


Figure 75 Spectres DANES (énergie transmise) calculés de $(\text{Co}^{2+}_{1-y}\text{Al}^{3+}_y)_\text{T}[\text{Co}^{2+}_y\text{Co}^{3+}_z\text{Al}^{3+}_{2-y-z}]_0\text{O}_4$ sur le pic de Bragg (311), en faisant varier : (a) y pour $z = 0.0$ et (b) z pour $y = 0.0$. Le spectre couleur cyan est commun aux deux figures.

Les spectres DANES ainsi calculés sont présentés Figure 75. On remarque l'impact de l'excès de Co^{3+} et celui du taux d'inversion sur le pré-pic et sur le pic lui-même. L'inversion entraîne une diminution de l'intensité du pré-pic à 7709 eV, avec l'apparition d'un deuxième pic à plus haute énergie (7710 eV), et la diminution de l'épaule en 7719 eV. La présence de Co^{3+} au contraire se ressent par un abaissement de l'intensité autour de 7700 eV, le maintien de l'intensité du pré-pic et l'apparition d'un important second pic en 7710 eV, ainsi que par la diminution du pic en 7721 eV. Néanmoins, nous remarquons que pour observer une différence notable dans le spectre, il faut une variation de y ou de z relativement importante. Or, la spectroscopie XANES a montré que nos pigments et nos peintures contenaient des taux de Co^{3+} compris entre 0.0 et 0.12(3). Ces variations seront donc difficiles à observer.

Tous les spectres présentés ici ont été calculés pour la raie (311). Les mêmes observations sont faites pour les spectres calculés pour la raie (440), mais gare à ne pas comparer des spectres mesurés sur des raies de diffraction différentes : la Figure 76 montre pour le cas $y = 0$ et $z = 0$ les spectres DANES calculés pour les raies (311), (440), (220) et (400). Les structures des spectres sont les mêmes mais la différence d'intensité de chaque élément peut induire en erreur au moment de conclure sur nos échantillons.

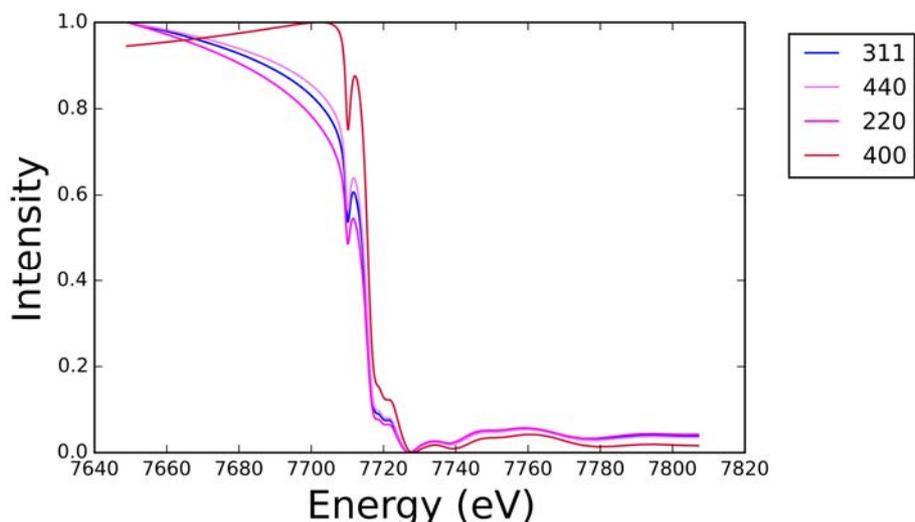


Figure 76 Spectres DANES de CoAl_2O_4 ($y = 0$ et $z = 0$), calculés pour différentes raies de diffraction.

Puisque certains de nos échantillons répondent au groupe d'espace $I4_1/amd$ et/ou ont un déficit en cobalt dans leur structure, nous avons effectué les calculs pour $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ $x = 0.25$ dans les deux groupes d'espace (Figure 77). En symétrie tétragonale, on note une augmentation de l'intensité vers 7700 eV et au niveau du pic en 7719 eV. La forme du pré-pic en revanche reste la même.

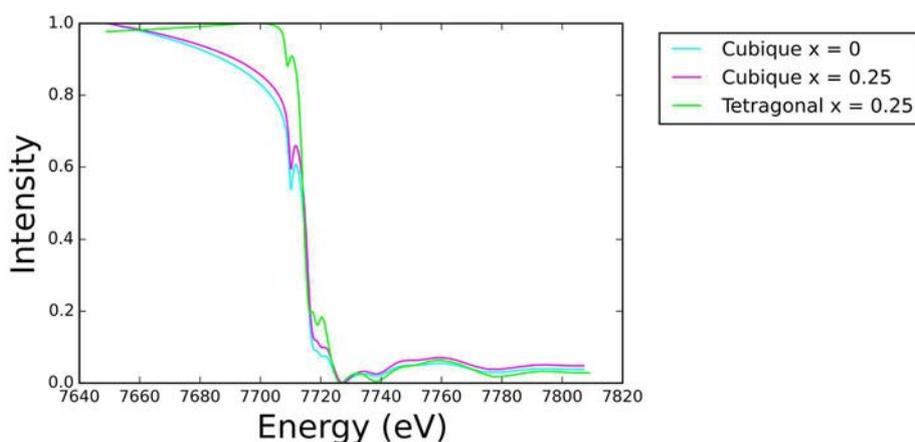


Figure 77 Spectres DANES calculés de CoAl_2O_4 ($x = 0$) cubique et de $\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{2.17}\text{O}_4$ ($x = 0.25$) cubique et tétragonal. (Raie de Bragg (311)).

- *Comparaison des spectres expérimentaux*

Pour ce qui est des spectres expérimentaux, nous avons pu mesurer les spectres DANES des raies (311) et (440). Malheureusement, selon les échantillons, le rapport signal sur bruit peut être assez mauvais, principalement pour les peintures, dont l'absorption du plomb empêche d'avoir une bonne intensité de signal diffracté aux hautes énergies, aussi les deux raies de Bragg ne sont pas toujours exploitables.

Vérifions d'abord si le calcul correspond à l'expérience (Figure 78) : on remarque les mêmes éléments du spectre, même si le pré-pic est moins intense (traduisant le taux d'inversion et le taux de Co^{3+} non nuls de 0_1400), et la partie après le pic plus élevées dans la réalité.

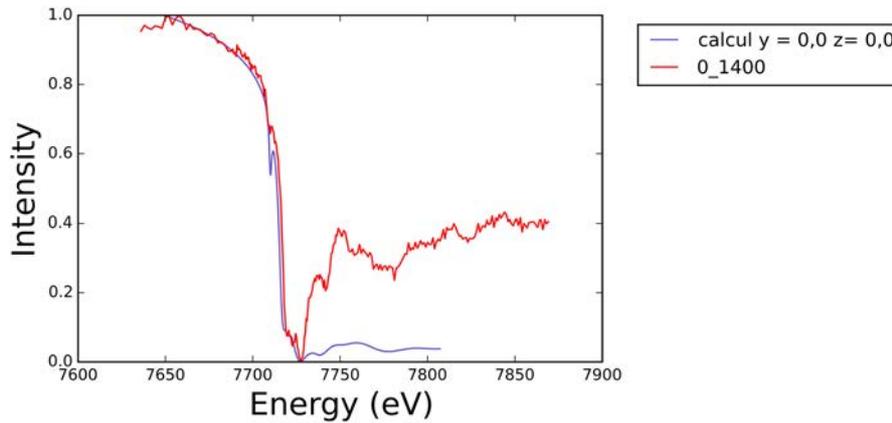


Figure 78 Spectres DANES (311) calculé de CoAl_2O_4 ($y = 0, z = 0$) et expérimental de l'échantillon 0_1400.

Observation des pigments

Comparons dans un premier temps 0_1400 avec Co_3O_4 , afin de noter l'influence de Co^{3+} sur l'allure du spectre. On remarque sur la Figure 79 que lorsque le taux de Co^{3+} dans le spinelle augmente, l'intensité diminue vers 7700 eV (ce qui rejoint les observations faites grâce aux simulations). Par contre, l'augmentation de l'intensité vers 7719 eV va dans le sens opposé à ce qui est prédit par le calcul. Pour la suite nous utiliserons donc les observations faites grâce aux références expérimentales.

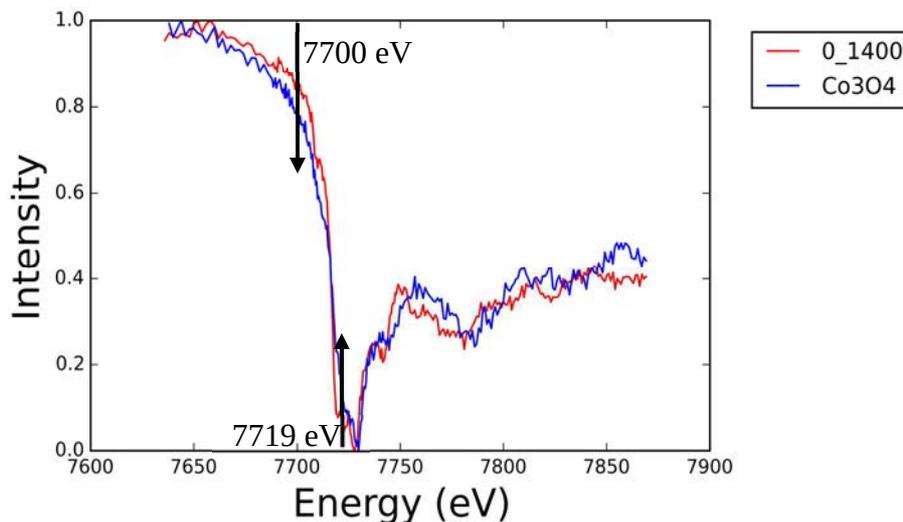


Figure 79 Spectres DANES (Raie de Bragg (311)) des échantillons 0_1400 et Co_3O_4

Intéressons-nous d'abord aux pigments monophasés, c'est-à-dire 0_1400, 0.25_1000 et 0.25_1200. Les conclusions obtenues grâce au DANES sont censées être les mêmes que celles de la spectroscopie XANES. La Figure 80 donne les spectres DANES de ces trois échantillons pour le pic de Bragg (440). Le spectre de 0_1400 est de piètre qualité, mais on obtient des informations grâce à la forme du pré-pic et l'intensité plus élevée en 7719 eV pour 0_1400. Ainsi, 0_1400 est l'échantillon contenant le plus de Co^{3+} , suivi de 0.25_1000 puis de 0.25_1200. La différence entre ces deux derniers est minimale, ce qui rejoint les conclusions obtenues grâce au XANES.

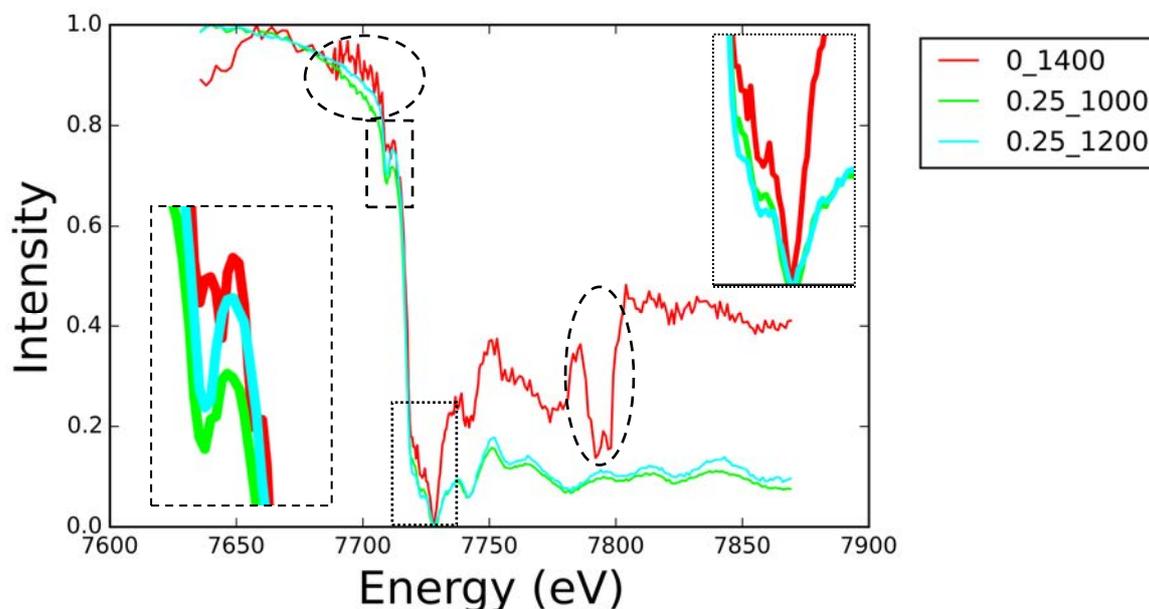


Figure 80 Spectres DANES des échantillons 0_1400, 0.25_1000 et 0.25_1200 faits sur les pics de Bragg de (440). Les zones entourées en noir sur le spectre (440) de 0_1400 sont des points aberrants. Pour la zone proche de 7700 eV le spectre devrait être moins intense que 0.25_1000 et 0.25_1200.

Par ailleurs, si nous comparons ces spectres avec celui de la phase CoAl_2O_4 de 0.5_1000 (Figure 81), on remarque que celle-ci semble contenir plus de Co^{3+} que 0.25_1000 et 0.25_1200. Or, d'après la spectroscopie XANES, l'échantillon 0.5_1000 toutes phases confondues est celui en possédant le moins. Cela signifie donc que la majeure partie du Co^{3+} présent dans cet échantillon est concentrée dans la phase CoAl_2O_4 , et non dans la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ceci est confirmé en comparant les spectres DANES de chacune de ces deux phases : la première contient nettement plus de Co^{3+} . En revanche, pour 0.5_1200 malheureusement les données ne nous permettent pas de conclure.

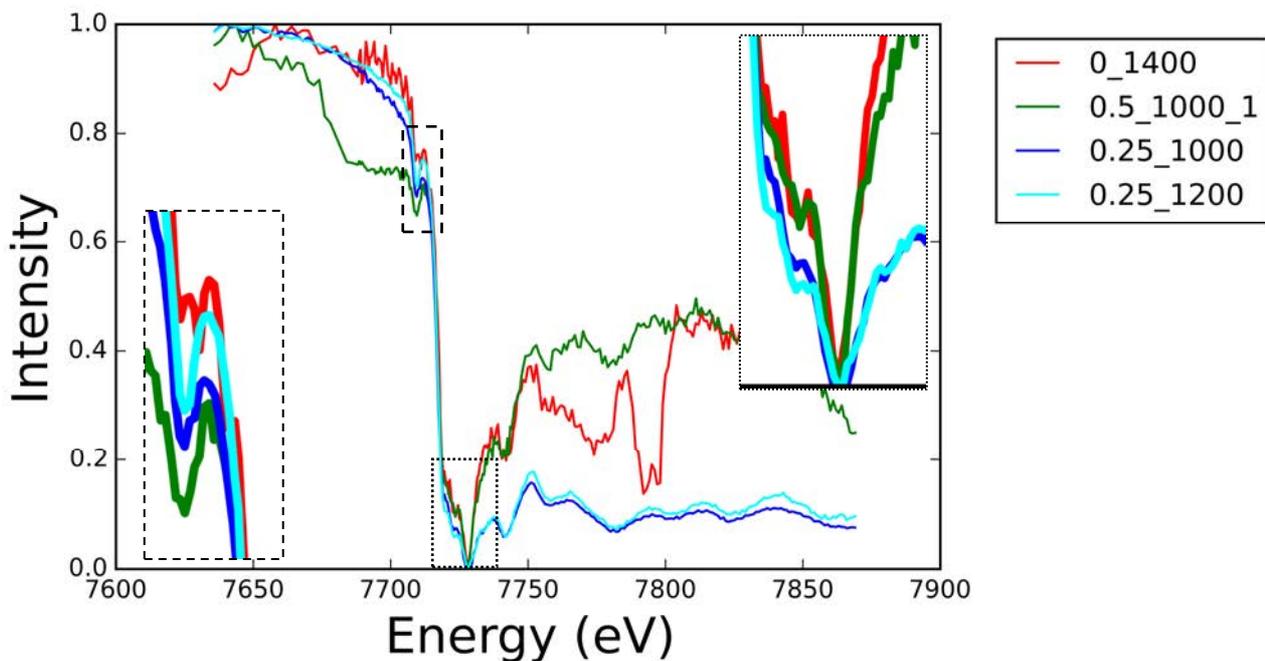


Figure 81 Spectre DANES des échantillons 0_1400, 0.5_1000 (phase CoAl_2O_4), 0.25_1000 et 0.25_1200. (Raie de Bragg (440)).

Observation des peintures

Malheureusement, les données des échantillons de peintures sont très difficilement exploitables. Seul l'échantillon P0_1400 est relativement satisfaisant. Si nous le comparons à son pigment d'origine, nous obtenons la Figure 82. La baisse d'intensité autour de 7700 eV et l'allure du pic nous laissent penser que la phase CoAl_2O_4 dans P0_1400 contient un niveau de Co^{3+} équivalent à 0_1400, ce qui rejoint les résultats de la spectroscopie XANES, qui indique que la part de Co^{3+} passe de 0.12(3) à 0.1(4) entre le pigment et la peinture.

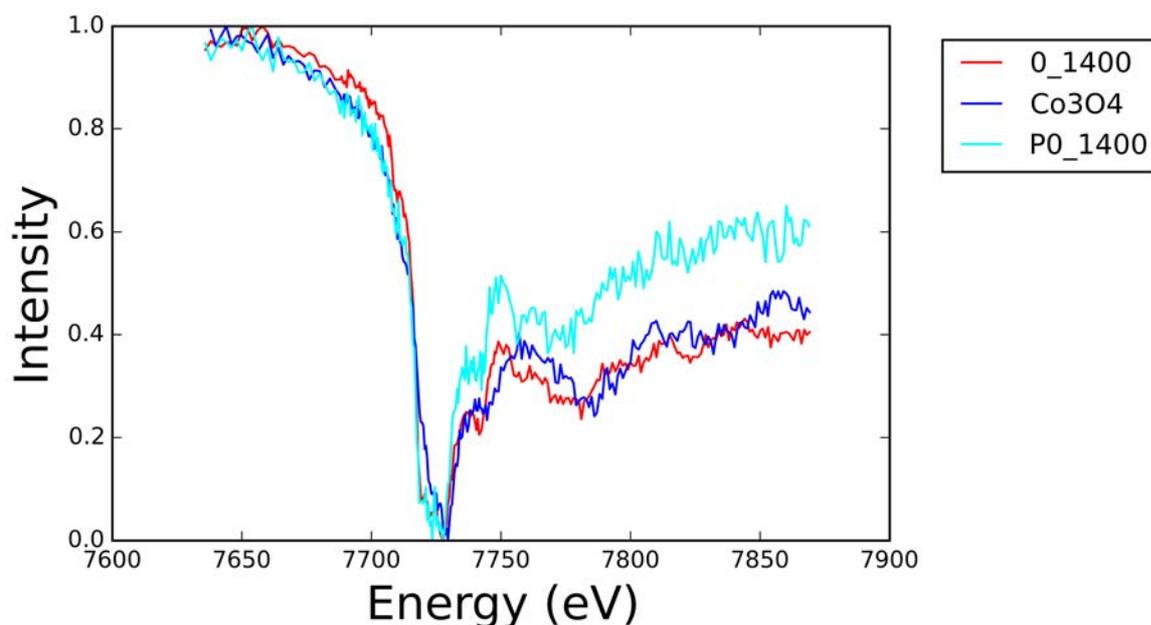


Figure 82 Spectre DANES des échantillons 0_1400, Co_3O_4 et P0_1400. (Raie de Bragg (311)).

5.3.3. Conclusion

Ainsi, les spectres XANES sont conformes à ce que l'on observe dans la littérature pour CoAl_2O_4 : un pré-pic en 7709 eV, intense grâce à la présence de Co^{2+} en site tétraédrique, un seuil autour de 7717 eV (qui révèle une présence très majoritaire de Co^{2+} dans les échantillons), deux épaulements en 7719 eV (indicateur de la position majoritairement tétraédrique du cobalt) et en 7723 eV et une ligne blanche autour 7727 eV. Le spectre de notre échantillon de cobalt dissous dans la glaçure (PCo(ac), sans phase cristalline) présente une quantité non négligeable de Co^{3+} , ainsi qu'une majorité de $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$, qui confirme la tendance à la suroxydation du cobalt lorsqu'il se dissout dans la glaçure.

La plupart des pigments que nous avons étudiés ne contiennent pas de Co^{3+} , sauf 0.5_1200 et 0_1400. Pour les peintures, l'affinement par combinaison linéaire, d'abord avec seulement 0.5_1000, CoO et Co_3O_4 puis en ajoutant comme référence PCo(ac), nous a permis d'obtenir une approximation de la quantité de $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$, Co^{3+} et $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$ dans la phase cristalline et dans la phase vitreuse. Il en ressort que dans les deux phases, la présence de Co^{3+} semble être certes faible mais non nulle. Ces conclusions rejoignent les observations faites au Chapitre 4, qui montraient que lors de la mise en glaçure, le taux de Co^{3+} augmente. Ce Co^{3+} se trouve dans la phase cristalline spinelle, ce qui induit l'augmentation du taux d'inversion et l'apparition de pics associés à Co_3O_4 dans le spectre Raman, mais également dans la phase vitreuse, résultat de l'oxydation de Co^{2+} par l'oxygène de l'atmosphère.

On remarque également, que selon le taux de cobalt dissous dans la matrice vitreuse, la part de chaque espèce $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$, Co^{3+} et $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$ change : à faible taux de cobalt, celui-ci est plutôt présent sous la forme de $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$ et plus on introduit de cobalt, plus la part de $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$ augmente et devient majoritaire. Celle de Co^{3+} reste constante. Ces résultats rejoignent ceux de *M. Hunault* dans le sens où plus on introduit de cobalt, plus il est nécessaire d'ajouter des modificateurs pour observer $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$. Néanmoins la variation de chaque espèce en fonction du paramètre R est inverse par rapport aux résultats de *M. Hunault*, illustrant la réactivité différente des verres contenant du plomb.

Les mesures DANES concordent avec celles obtenues par spectroscopie XANES et montrent le fort potentiel de cette technique pour répondre à ce type de question, même si la présence de plomb dans nos échantillons rend l'acquisition de spectres de bonne qualité difficile. Probablement, ce type de mesure sélective au sein d'un mélange de phases, avec des temps d'acquisition plus longs, et des échantillons sans plomb (avec un autre type de fondant) peut donner des résultats de très bonne qualité et une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre lors de la cuisson d'une peinture de petit feu.

Chapitre 6

6. Différences de réactivité des alumines gamma et alpha dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

Nous avons entrevu au Chapitre 4 que les alumines γ et α présentaient un comportement et une stabilité différents en peinture de petit feu. En effet, nous avons remarqué qu'introduite en trop grandes proportions, la première avait tendance à réagir avec l'oxyde de bore du fondant pour former $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, tandis que la seconde restait sous forme d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mais nous n'avons jusque-là étudié que des échantillons contenant également du cobalt. Or, il est probable que la présence de cobalt influe sur la solubilité de l'aluminium dans la glaçure. Nous avons donc voulu aller plus loin dans cette observation et étudier plus en détail la limite de solubilité de chacune de ces alumines et son environnement une fois dissoute dans la peinture. Pour cela nous avons réalisé des peintures contenant des proportions croissantes d'alumine α et γ et les avons étudiées par DRX et par RMN à l'état solide, grâce à la collaboration de Thibault Charpentier du NIMBE-CEA. La première partie de ce chapitre portera donc sur un état de l'art des différents systèmes de verres binaires $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, ternaires $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ et quaternaires $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$. Puis nous présenterons les différents échantillons qui ont été préparés dans le cadre de cette étude, et enfin les résultats apportés par la Diffraction des Rayons X d'abord, puis par la RMN à l'état solide.

6.1. Etat de l'art

6.1.1. Le système $\text{SiO}_2\text{-PbO}$

Tous les oxydes ne sont pas en mesure de former un verre. Pour expliquer cela, une classification a été développée en trois catégories afin de prédire le comportement d'un mélange d'oxydes :

- Les **formateurs de réseaux** (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ...). Ces oxydes sont capables par fusion-trempe de produire seuls un réseau vitreux. Ils forment un réseau entièrement polymérisé d'éléments formateurs reliés entre eux par des atomes d'oxygènes appelés Oxygènes Pontants (OP).
- Les **modificateurs de réseau** (Na_2O , K_2O , CaO ...). Incapables eux-mêmes de former un verre, ils permettent néanmoins, ajoutés à un formateur de réseau, d'abaisser la température de fusion du verre et d'augmenter la fluidité du mélange fondu, en dépolymérisant le réseau vitreux. Les liaisons Si-O-Si sont coupées pour laisser des Oxygènes Non-Pontants (ONP) Si-O⁻ stabilisés par les cations modificateurs comme Na^+ .

- Les **intermédiaires** (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2). Comme les modificateurs, ils ne peuvent pas former de réseaux vitreux par eux-mêmes. Selon les cas et les proportions dans lesquelles ils sont ajoutés, ils peuvent aussi bien renforcer le réseau ou l'affaiblir.

La **silice SiO_2 est un formateur de réseau** : elle forme un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 tous reliés entre eux par leurs sommets. **L'ajout d'un modificateur de réseau va entraîner la formation d'oxygènes non-pontants** et dépolymériser le réseau. Plus la proportion de modificateurs est importante, plus le nombre d'ONP sera important, passant de tétraèdres SiO_4 , notés Q^4 , à SiO_4^- notés Q^3 , SiO_4^{2-} (Q^2), puis SiO_4^{3-} (Q^1) et enfin SiO_4^{4-} (Q^0) entièrement isolé du reste du réseau.

Quel sera alors le rôle du plomb une fois ajouté à la silice ? Il est communément admis qu'il n'est pas un formateur de réseau, car il n'est pas possible de former un verre composé uniquement de PbO . Néanmoins il est possible de former des silicates de plomb avec des taux de plomb remarquablement élevées (jusqu'à 83 mol%), chose impossible avec des modificateurs de réseaux usuels comme Na_2O . Plusieurs critères de classification ont été proposés, afin de déterminer le caractère modificateur ou intermédiaire de PbO : en utilisant tour à tour les rayons ioniques (Goldschmidt 1926, Zachariassen 1932), le degré de covalence des liaisons cations-oxygène (Stanworth 1946), les forces de liaisons (Sun 1947, Rawson 1956) ou les rayons ioniques combinés à la force de liaison en introduisant la notion de force de champ (Dietzel 1957), **PbO sera tantôt considéré comme intermédiaire ou comme modificateur.**

La raison principale de ce comportement particulier du plomb (et qui le différencie des alcalino-terreux) vient de sa configuration électronique : $[\text{Xe}]6s^25d^{10}4f^{14}6p^2$. Trois degrés d'oxydation sont possibles : 0, +II et +IV. Pb^{2+} est celui qui nous intéresse ici. Sa structure électronique $[\text{Xe}]6s^25d^{10}4f^{14}$ lui confère une paire d'électrons sur l'orbitale 6s, très éloignée du noyau, qui, dans les oxydes peut être considérée comme libre ou inerte et va grandement influencer la structure autour de l'atome de plomb en repoussant les anions présents dans le même hémisphère, tandis que ceux situés à l'opposé ne "verront" que les orbitales de cœur et formeront des liaisons semblables à des $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-O}$. Ces liaisons iono-covalentes avec l'oxygène, contrairement à un alcalin ou un alcalino-terreux qui formera une liaison plutôt ionique, se traduisent au travers d'une électronégativité de Pauling relativement élevée.

Dans son travail de thèse, *Gauthier Roisine*¹⁵¹ s'est intéressé aux **silicates de plomb $\text{SiO}_2\text{-PbO}$** . Il a dressé un état de l'art sur l'influence de l'ajout de plomb sur la distribution de Q^n dans le réseau silicaté, c'est-à-dire l'état de polymérisation du verre, la nature des liaisons autour du plomb et son environnement dans la matrice. La conclusion en est que **le plomb participe à la dépolymérisation du réseau, en créant des ONP sur les groupes silicates**. Plusieurs études ont porté sur des échantillons de verres contenant entre 31 et 73 mol% de plomb. Trois domaines sont décrits : entre 30 et 42-45 mol%, entre 42-45 et 60 mol% et au-delà de 60 mol%. Pour chaque domaine, un type d'unité Q^n prédomine (d'abord Q^3 puis Q^2 et enfin Q^1 et n décroît avec le taux de plomb). Aucune unité Q^4 n'est détectée au-delà de 50 mol%, ce qui traduit la disparition du réseau silicaté tridimensionnel, et plus aucune unité Q^3 après 70 mol%, ce qui signifie que le réseau est formé de chaînes indépendantes.

L'effet de paire libre du plomb se caractérise par un environnement asymétrique. L'effet est peu marqué quand sa concentration est faible, ce qui donne aux liaisons Pb-O un caractère plutôt ionique. Au contraire, lorsqu'il est en forte concentration, Pb^{2+} répartit l'essentiel de sa valence vers quelques oxygènes situés à l'opposé de la paire libre, formant ainsi des liaisons courtes et covalentes pouvant se réticuler.

Nous disions plus haut que le plomb a tendance à former des liaisons plutôt iono-covalentes. Toujours d'après *G. Roisine*, pour de faibles proportions de plomb, celui-ci forme dans le verre des liaisons plutôt ioniques, et il faut **augmenter le taux de plomb pour augmenter le caractère covalent de la liaison Pb-O** et se rapprocher des valeurs observées dans les équivalents cristallins de PbO. Au fur et à mesure de l'augmentation du caractère covalent de la liaison, s'effectue **autour de 40 mol% de Pb, un changement de comportement du plomb lui-même, passant d'un modificateur à un formateur de réseau**. Ce changement a lieu vers 40 mol% et illustre la disparition du réseau tridimensionnel silicaté et la formation d'un réseau plombifère.

6.1.2. Le système SiO₂-B₂O₃

L'oxyde de bore est un formateur de réseau, il est donc capable de former un verre par lui-même. Lorsque le réseau est entièrement polymérisé, tous les atomes de bore sont sous la forme d'unités BO₃, organisées en anneaux plans boroxols [B₃O₆]³⁻ (voir Figure 83) (rassemblant 70% des atomes de bore dans le verre) et en BO₃ indépendants.

Lorsque des oxydes modificateurs M₂O sont ajoutés à un verre de borate, **les unités BO₃ sont peu à peu transformées en espèces BO₄**. Cette évolution est illustrée par l'augmentation du taux relatif N₄ défini comme :

$$N_4 = \frac{[BO_4]}{[BO_3] + [BO_4]}$$

Contrairement aux unités BO₃, ces tétraèdres BO₄, chargés négativement et donc **nécessitant une compensation de charge par un cation modificateur**, forment un réseau tridimensionnel et non bidimensionnel. A mesure que [M₂O] augmente, les boroxols vont laisser place aux groupes tétraborate, puis aux diborates (voir Figure 83¹⁷⁹). Puis, **pour [M₂O] ≥ 25 mol%, ces unités BO₄ sont converties en BO₃ contenant des Oxygènes Non-Pontants et N₄ diminue**.^{150,180}

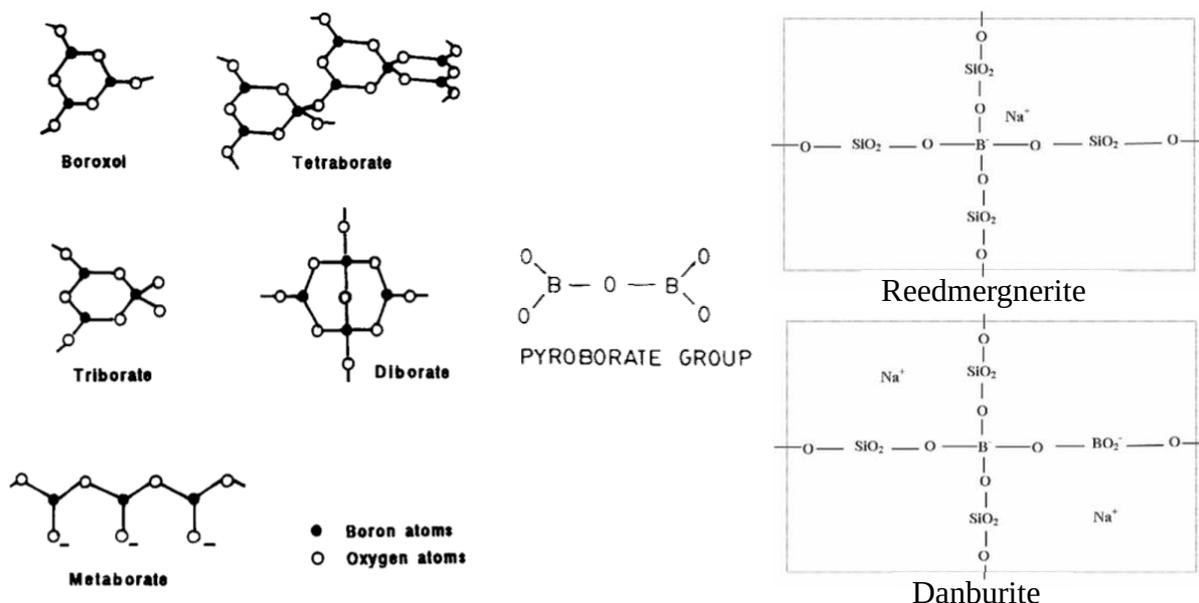


Figure 83 Schéma de différents groupes présents dans les verres de borates. [179][180][186]

Pour les verres borosilicatés, il existe un **domaine d'immiscibilité** pour les faibles concentrations en alcalins, c'est-à-dire que si la concentration [M₂O] est trop faible (≤ 20 mol% de Na₂O), deux réseaux vitreux seront obtenus, l'un riche en silice et l'autre en bore.

Yun, Bray et Dell. ¹⁸¹⁻¹⁸³ ont développé un modèle structural capable de décrire la structure des verres du système SiO₂-B₂O₃-Na₂O. Celui-ci introduit les deux paramètres R et K définis selon :

$$R = \frac{[Na_2O]_{mol}}{[B_2O_3]_{mol}}$$

Et

$$K = \frac{[SiO_2]_{mol}}{[B_2O_3]_{mol}}$$

Le modèle qui suit s'applique au domaine $K < 8$ qui nous intéresse.

- Pour $R < 0.5$

Deux phases sont obtenues, l'une riche en silicium et l'autre en bore et en sodium. Les ions modificateurs vont principalement transformer les unités BO₃ en BO₄, et N₄ augmente. Pour $R = 0.5$, la phase borate est majoritairement composée de groupes diborates.

- Pour $0.5 < R < R_{max} = 0.5 + K/16$

Les ions modificateurs ajoutés détruisent les groupes diborates, changeant les BO₃ en BO₄. Ces derniers étant des tétraèdres, ils peuvent s'insérer dans le réseau silicate. Ils forment alors des groupes reedmergnerite [BSi₄O₁₀]⁻ (voir Figure 83). Ainsi, N₄ augmente proportionnellement à [Na₂O] jusqu'à $R = R_{max}$, où toutes les unités SiO₄ ont été incorporés à des groupes reedmergnerite. Pour $K = 8$, le verre contient tout juste assez de SiO₄ pour que tous les diborates soient changés en reedmergnerite.

- Pour $R_{max} = 0.5 + K/16 < R < R_{D1} = 0.5 + K/4$

Les ions Na⁺ ne vont plus transformer BO₃ en BO₄ (N₄ reste constant), mais former des ONP sur les tétraèdres SiO₄ des groupes reedmergnerite. Pour $R = R_{D1}$, il n'y a plus d'OP sur les tétraèdres SiO₄. Des améliorations ont été apportées au modèle de *Yun, Bray et Dell*, montrant que les ONP appartiendraient à des SiO₄ non liés à des atomes de bore, incorporés dans des groupes danburite et non reedmergnerite (voir Figure 83). ^{184,185}

- Pour $R_{D1} = 0.5 + K/4 < R < 2 + K$

D'abord, chaque Na⁺ ajouté va détruire les groupes reedmergnerite pour donner des SiO₄ Q² et des groupe pyroborates (dont chaque BO₃ compte deux ONP, voir Figure 83). Puis c'est au tour des diborates d'être détruits par les Na⁺ en excès, donnant successivement des métaborates puis des pyroborates. N₄ diminue alors jusqu'à atteindre zéro pour $R = 2 + K$, valeur à laquelle le verre est majoritairement constitué de SiO₄ Q² et de BO₃ chargés d'ONP. Dans les faits, les réseaux silicates et borates sont moins mélangés que ce que suggère le modèle de *Bray*. ¹⁸⁴

Par ailleurs, pour $R > 0.33$, il a été suggéré que les réseaux silicates et borates sont légèrement mélangés via la formation de groupes danburite et reedmergnerite ¹⁸⁶. De plus, les BO₄ seraient formés prioritairement à partir de triangles BO₃, les boroxols plus stables étant, dans un premier temps, épargnés. ¹⁸⁵

6.1.3. Le système SiO₂-B₂O₃-PbO

Nous avons présenté les systèmes SiO₂-PbO et SiO₂-B₂O₃, mais qu'en est-il du système ternaire rassemblant ces trois oxydes ? Peut-on adapter le modèle de *Yun, Dell et Bray* en remplaçant le sodium par du plomb ? Quelles seraient alors les bornes de ce modèle ? De plus, quel sera le rôle du plomb, simple modificateur, ou interviendra-t-il comme formateur de réseau ? Plusieurs études se sont penchées sur ce système.

*Kim et al.*¹⁸⁷ ont étudié de nombreux verres de ce système par ¹¹B et ²⁰⁷Pb RMN, en faisant varier les rapports $R = [PbO]/[B_2O_3]$ et $K = [SiO_2]/[B_2O_3]$. Ils remarquent que la grandeur N_4 **représentant la proportion de bore tétraédrique [BO₄]⁻ augmente avec R pour $R < R_{max}$ puis diminue pour $R > R_{max}$** . Les valeurs maximales de N_4 (N_{4max}), **et R_{max} ont tendance à augmenter avec la valeur de K** (en augmentant la proportion de SiO₂). Pour les verres du système PbO-B₂O₃ ($K = 0$), la valeur de R_{max} est 1. Il semble également que la liaison Pb-O, majoritairement ionique pour de faibles taux de plomb, gagne peu à peu en caractère covalent à mesure que R augmente. Le caractère ionique de la liaison est associé à Pb²⁺ modificateur de réseau, tandis que le caractère covalent apparaît avec des atomes de plomb liés à des oxygènes non-pontants portés par des atomes de bore ou de silicium. Ainsi, **pour de faibles taux, la totalité du plomb va convertir les unités [BO₃] en [BO₄]⁻, puis, en augmentant, va peu à peu former des ONP**. Le taux de plomb pour lequel on trouve autant de plomb ionique que covalent semble se trouver à 50 mol%. Cette valeur est déplacée vers les taux plus faibles quand K augmente. En effet, pour rappel, pour les silicates de plomb ($K = \infty$), ce changement a lieu vers 40 mol%. Les auteurs pensent observer mais ne concluent pas sur une préférence de Pb²⁺ pour le réseau borate par rapport au réseau silicate. Par ailleurs, ils excluent la présence d'ONP sur les groupes borates, car ils n'en trouvent pas la trace sur le spectre de ¹¹B.

*Fujino et al.*¹⁸⁸ ont mesuré l'évolution des propriétés de verres borosilicatés en fonction du taux de plomb. Il en ressort que la densité augmente de façon quasi-linéaire avec le taux de plomb, pour PbO < 60 mol % la tension de surface diminue avec l'augmentation de la proportion en groupes [BO₃] et diminue quand le taux de PbO augmente au-delà de 60 mol%. La viscosité diminue fortement en augmentant le taux de plomb, et en diminuant le rapport SiO₂/B₂O₃. Les données semblent indiquer un **changement structural du verre autour de 40-50 mol% de PbO**. Celui-ci **passant d'un rôle de modificateur à celui d'un formateur de réseau**. Ces observations rejoignent celles faites par *Kim et al.*

*Khanna et al.*¹⁸⁹ se sont intéressés à l'impact de **l'ajout de silice dans un verre de borate de plomb** en préparant des échantillons de type $xPbO-ySiO_2-(100-x-y)B_2O_3$ ($x = 30, 40, 50$ et 60 mol%, $y = 0, 5, 10, 20$ et 30 mol%). Selon le taux x de plomb, la variation de N_4 et de f_{ONP} (la proportion d'ONP dans le verre) avec le taux y de silice sera différente. Deux phénomènes peuvent se produire : pour un même taux x de PbO, l'augmentation du taux y de SiO₂ implique une diminution de la proportion de B₂O₃ et donc le rapport $R = [PbO]/[B_2O_3]$ augmente : il y a plus de Pb²⁺ par rapport au bore et donc ce plomb convertit les [BO₃] en [BO₄]⁻. Mais un autre mécanisme existe, selon lequel la silice améliore le taux de conversion de [BO₃] en [BO₄]⁻. En effet, les unités Q⁴ peuvent capter l'anion O²⁻ apporté par PbO pour devenir Q³, puis ce Q³ réagit avec [BO₃] pour donner [BO₄]⁻ et Q₄. Le premier mécanisme implique une augmentation de N_4 sans changement de f_{ONP} , tandis que le second signifie l'inverse. Ils observent ainsi que pour de faibles taux de plomb (< 50 mol%), l'augmentation de N_4 est principalement, voire exclusivement due à l'augmentation de R, tandis que pour un taux de PbO de 50 mol%, elle est due à l'augmentation de R et à l'impact de SiO₂ sur le taux de conversion de [BO₃]. Pour un taux de plomb de 60 mol%, il y a deux cas de figures. Pour de faibles proportions de silice, N_4 augmente en raison de l'augmentation de R et de l'impact de SiO₂ comme discuté juste au-dessus. En revanche, pour un fort taux de silice, on observe une diminution de N_4 et

la formation d'ONP à la fois sur les groupes borates et silicates. De plus, la proportion d'ONP sur les groupes $[BO_3]$ par rapport aux groupes $[SiO_4]$ augmente avec le taux de silice. Ces observations contredisent celles de *Kim et al.* qui ne détectaient pas d'ONP sur les groupes borates. Cette différence vient sûrement du fait qu'entre temps les techniques de RMN se sont très nettement développées et permettent de meilleures caractérisations. Par ailleurs, les mesures de températures de transitions vitreuses montrent deux transitions pour les verres contenant 40 mol% de plomb, révélant une séparation de phases due à un mauvais mélange entre les réseaux borates et silicates.

Pour résumer, il apparaît que pour les borates et borosilicates de plomb, la proportion d'unités $[BO_4]^-$ N_4 augmente avec le rapport $R = [PbO]/[B_2O_3]$ pour $R < R_{max}$ puis diminue pour $R > R_{max}$. R_{max} vaut 1 (50 mol% de Pb) pour les borates de plomb ($K=0$) et augmente avec K . **Pour $R < R_{max}$ le plomb s'entoure de liaisons plutôt ioniques et pénètre le réseau comme modificateur. Pour $R > R_{max}$ au contraire, la liaison Pb-O acquiert un caractère covalent et le plomb devient formateur de réseau.** La limite modificateur/formateur se trouve à 50 mol% de Pb pour $K = 0$ et diminue lorsque K augmente, rejoignant la valeur de 40 mol% observée pour les silicates de plomb. La démarche de *Khanna et al.* nous permet également d'observer un phénomène supplémentaire : pour de faibles taux de SiO_2 et à taux de PbO fixe et faible ($PbO < 50$ mol%), l'augmentation de la quantité de SiO_2 induit une augmentation de R et donc également de N_4 , comme observé par les autres auteurs. **Mais, pour un taux de plomb de 50 mol%, N_4 ne varie pas avec le taux de SiO_2 , alors que l'augmentation de R devrait le faire augmenter. Les auteurs y voient une amélioration du taux de conversion de $[BO_3]$ en $[BO_4]^-$ grâce à la formation d'ONP sur les groupes $[SiO_4]$.**

6.1.4. L'aluminium dans les verres

L'oxyde d'aluminium est un oxyde intermédiaire. Il forme avec l'oxygène des liaisons plutôt iono-covalentes et peut adopter des coordinences de 4, 5 voire 6. L'aluminium étant trivalent, les tétraèdres AlO_4 (ainsi que AlO_5 et AlO_6) seront forcément chargés négativement. Il sera donc nécessaire de compenser cette charge, mais dans les **verres binaires $SiO_2-Al_2O_3$** , l'absence d'oxyde modificateur conduit l'aluminium à former des arrangements structuraux avec le silicium en mettant en commun leurs atomes d'oxygène (Figure 84) ¹⁹⁰.

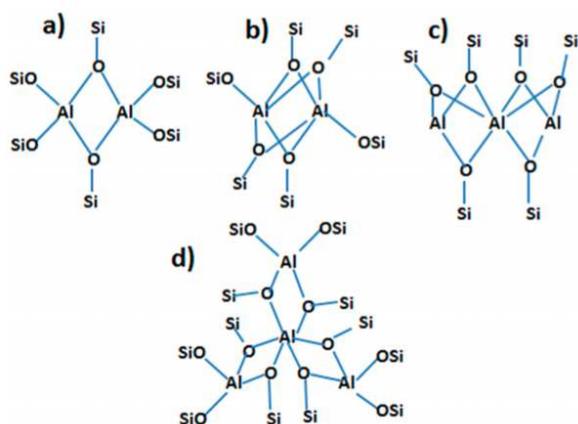


Figure 84 Différents arrangements possibles adoptés par le silicium et l'aluminium pour compenser la charge négative de ce dernier dans les verres $SiO_2-Al_2O_3$. (a) dimère de AlO_4 , (b) dimère de AlO_5 , (c) chaîne d'octaèdres AlO_6 connectés par leurs arêtes, (d) tétramère composé de 3 AlO_4 et un AlO_6 . [190]

L'introduction d'un **oxyde modificateur** M_2O dans un verre aluminosilicaté $SiO_2-Al_2O_3$ va permettre aux ions M^+ de compenser la charge négative de $[AlO_4]^-$. Ainsi deux domaines distincts existent :

- Le **domaine péralumineux** où $[M_2O] < [Al_2O_3]$. Les ions M^+ vont compenser en priorité les $[AlO_4]^-$ mais ne sont pas présents en quantité suffisante. Le reste des atomes d'aluminium va donc former les groupes structuraux avec l'aluminium comme présenté précédemment, et les coordinences 5 et 6 peuvent apparaître.
- Le **domaine peralcalin** où $[M_2O] > [Al_2O_3]$. Les ions M^+ compensent la totalité des $[AlO_4]^-$ et tout l'aluminium est en coordination 4. Les M^+ restants vont dépolymériser le réseau et former des unités Q^3 , Q^2 , etc.

Inversement, l'ajout d'aluminium dans un verre SiO_2-M_2O conduit ainsi à repolymériser le réseau, car les ions M^+ passent de modificateurs de réseau (création d'ONP) à compensateurs de charge (compensation de la charge des AlO_4), et le nombre d'ONP diminue.

Pour les **verres de borates**, l'ajout d'alumine induit une compétition entre la compensation de charge des AlO_4 et la transformation des BO_3 en BO_4 . Dans la plupart des cas, les ions modificateurs M^+ vont en priorité compenser la charge des $[AlO_4]^-$. Dans le domaine péralumineux, il n'y a pas assez d'oxydes modificateurs. Les AlO_4 qui le peuvent sont compensés, les autres forment des arrangements spécifiques (coordinences 5 et 6). Tous les atomes de bore sont alors sous forme de BO_3 et il n'y a pas d'ONP. Dans le domaine peralcalin, tous les AlO_4 sont compensés et le reste des M^+ vont transformer les BO_3 en BO_4 , voire créer des ONP.

Qu'en est-il alors du système $SiO_2-B_2O_3-Na_2O-Al_2O_3$? En l'absence d'aluminium, le modèle de *Dell et Bray* décrit plus haut permet de suivre l'évolution de ce système en fonction du taux de modificateur. Un modèle de *Dell et Bray* modifié a été proposé par *Stebbins et al.*¹⁹¹ Le principe de l'évolution de N_4 en fonction de la proportion en oxydes modificateurs est le même, excepté qu'il faut retrancher la part des M^+ qui stabilisent l'aluminium. Il a été proposé d'utiliser les paramètres définis ainsi :

$$R' = \frac{[Na_2O]}{[B_2O_3] + [Al_2O_3]}$$

$$K' = \frac{[SiO_2]}{[B_2O_3] + [Al_2O_3]}$$

$$R'_{max} = 0.5 + \frac{K'}{16}$$

$$R'_{D1} = 0.5 + \frac{K'}{4}$$

G. Roisine a étudié l'impact de l'ajout d'oxyde d'aluminium sur les verres **plombosilicatés**. Il a ainsi préparé des verres de rapport $R = \text{SiO}_2/\text{PbO}$ de 1.86, 1.5 et 1.2 et y a ajouté des teneurs croissantes en Al_2O_3 (0, 5, 10, 15 mol% et pour $R = 15.5$ également 20 et 25 mol%)²⁹. Il observe dans un premier temps que la densité du verre diminue avec l'ajout d' Al_2O_3 , et que la viscosité et la température de transition vitreuse T_g augmentent avec la proportion d' Al_2O_3 et de SiO_2 . Le réseau est ainsi de plus en plus rigide et le nombre d'oxygènes pontants augmente (repolymérisation du réseau). Les mesures thermogravimétriques nous apprennent l'existence d'un pic exothermique de cristallisation pour $[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 15$ mol%. Pour $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 15$ mol%, la tridymite est formée et le pic de cristallisation se décale vers les hautes températures quand le taux de SiO_2 augmente. Pour $[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 20$ mol% c'est le corindon (la phase α) qui est formé et le pic exothermique de cristallisation se décale vers les hautes températures quand le taux d'aluminium augmente. Cela est en partie dû à l'augmentation de la viscosité du verre.

Les analyses spectroscopiques Raman et RMN montrent que lorsque le taux d'aluminium augmente, le désordre autour du plomb augmente et la liaison Pb-O est affaiblie, illustrant le passage de Pb^{2+} de modificateur de réseau à compensateur de charge. L'introduction d'aluminium conduit à une repolymérisation du réseau et à la diminution des ONP. L'aluminium se trouve majoritairement en coordinance 4. Néanmoins, à partir de $[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 15$ mol% des liaisons Al-O-Al sont observées et au-delà de 20 mol% la coordinance devient 5. Cela s'explique par le fait que ces compositions sont très proches de la limite entre domaine peralcalin et peralumineux, et, même si la quantité de plomb devrait être suffisante pour compenser tout l'aluminium, à cause du désordre chimique et de la viscosité élevée, localement, un déficit de plomb peut entraîner la présence d' AlO_5 .

Sawvel et al.¹⁴⁹ ont étudié des verres de composition $\text{PbO}_x[(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-z}(\text{Al}_2\text{O}_3)_z]_{(1-x)/2}(\text{SiO}_2)_{(1-x)/2}$ (avec $x = 0.35, 0.5$ et 0.65 et $z = 0, 0.5$ et 1)³⁰. Ils remarquent ainsi que l'ajout d'aluminium exacerbe l'effet du plomb. En effet l'ajout de plomb dans le verre borosilicaté (pour $R > R_{\max}$) augmente le nombre de BO_3 et donc diminue N_4 , de façon plus marquée en présence d'aluminium. En présence d'aluminium et pour de faibles taux de plomb ($[\text{PbO}] = 0.35$ mol%), les auteurs pensent observer la présence d'aluminium de coordinance 5 et 6.

6.1.5. Synthèse de la littérature

Ainsi, là où les systèmes binaires sont bien caractérisés, avec des modèles permettant de prédire le comportement du verre selon sa composition, les systèmes ternaires sont moins bien connus et les quaternaires peu étudiés. Dans les silicates de plomb, **le plomb dépolymérise le réseau**, créant des Oxygènes Non-Pontants. **Agissant comme modificateur de réseau à faibles taux, le plomb devient peu à peu formateur de réseau quand sa proportion augmente**, et la liaison Pb-O passe de plutôt ionique à de plus en plus covalente. **Dans les verres borosilicatés, le modèle de Dell et Bray permet de décrire le réseau. Quand le rapport $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ augmente, la proportion N_4 de $[\text{BO}_4]^-$ augmente puis diminue.** La valeur R_{\max} telle que N_4 est maximale dépend du rapport $[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$. **Pour les verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, le plomb transforme les BO_3 en BO_4^- pour $R < R_{\max}$ et N_4 augmente, puis pour $R > R_{\max}$ N_4 diminue et des ONP sont formées sur les BO_3 . D'abord modificateur de réseau, Pb^{2+} devient peu à peu formateur.**

²⁹ On remarque que pour toutes ces compositions, nous avons $[\text{PbO}] > [\text{Al}_2\text{O}_3]$ et donc nous sommes dans le domaine « peralcalin ».

³⁰ A noter que pour toutes les compositions étudiées, nous avons toujours $[\text{PbO}] > [\text{Al}_2\text{O}_3]$ et $[\text{PbO}] > [\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{B}_2\text{O}_3]$, et donc nous sommes toujours dans le domaine « peralcalin ».

L'ajout d'aluminium dans un verre a généralement tendance à repolymériser le réseau, en réduisant la proportion d'ONP. L'aluminium est majoritairement présent sous la forme AlO_4^- , **chargé négativement.** Celui-ci va donc nécessiter une **compensation de charge** de la part des oxydes modificateurs, qu'ils soient alcalins ou de plomb. Deux domaines sont alors définis : le **domaine peralumineux** où il y a plus d'aluminium que d'oxyde modificateur, et le **domaine peralcalin** où il y a plus d'oxyde modificateur que d'aluminium. Dans le premier cas, la totalité des oxydes modificateurs sont compensateurs de charge des AlO_4^- et le reste de l'aluminium forme des arrangements avec la silice pour compenser sa charge négative, et les coordinences 5 et 6 peuvent être rencontrées. Dans le second cas, tout l'aluminium est en coordinence 4 et est compensé, et le reste des oxydes modificateurs forme des ONP. Dans le cas des verres $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$, une trop forte proportion d'alumine peut donner des pics de cristallisation, et le désordre chimique important couplé à la viscosité élevée va entraîner la présence de coordinence 5 même dans le domaine peralcalin. L'introduction d'aluminium dans un verre borosilicaté peut être décrite par une adaptation du modèle de *Dell et Bray* : **on considère que l'oxyde modificateur va en priorité compenser la charge de AlO_4^- avant de transformer BO_3 en BO_4^- .** Enfin, pour les verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ qui vont nous intéresser dans la suite de ce chapitre, il semble que **l'ajout d'aluminium exacerbe l'effet de l'augmentation du taux de plomb sur la valeur de N_4 .** D'abord modificateur et compensateur de charge, le plomb ne devient formateur de réseau qu'à un taux élevé.

6.2. Méthodes de Synthèse et de Caractérisation

Des glaçures contenant 5, 10, 16, 20, 33 et 50 w% d'alumine α ou γ ont été préparées et cuites dans des creusets en platine en cuisson de petit feu (montée en 6 h à 880 °C, palier de 15 min et refroidissement lent). Une autre série d'échantillons a été préparée avec les mêmes proportions (excepté 16 et 50 w%) mais en observant un palier de cuisson de 1 h. Les glaçures obtenues ont ensuite été broyées et analysées.

Les échantillons ont été analysés par DRX (sur le Bruker D8 Endeavor en configuration Bragg-Brentano à la longueur d'onde du doublet K_α du cobalt ($K_\alpha(\text{Co}) = 1.788970 \text{ \AA}$)) avec et sans CaF_2 comme étalon interne de quantification. Les échantillons (ainsi que le fondant sans alumine) ont par ailleurs été envoyés au CEA de Saclay pour être analysés par RMN à l'état solide, en collaboration avec Thibault Charpentier.

Un récapitulatif des échantillons ayant été préparés, de leur nom et des techniques employées pour les caractériser se trouve dans le Tableau 28.

$[\text{Al}_2\text{O}_3]_w$ (%)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	15 min	1h	15 min	1h
5	P γ _5%_15min	P γ _5%_1h	P α _5%_15min	P α _5%_1h
10	P γ _10%_15min	P γ _10%_1h	P α _10%_15min	P α _10%_1h
16	P γ _16%_15min	/	P α _16%_15min	/
20	P γ _20%_15min	P γ _20%_1h	P α _20%_15min	P α _20%_1h
33	P γ _33%_15min	P γ _33%_1h	P α _33%_15min	P α _33%_1h
50	P γ _50%_15min	/	P α _50%_15min	/

Tableau 28 Récapitulatif des échantillons ayant été synthétisés, selon le taux massique d'alumine introduit, la nature de l'alumine utilisée (γ ou α), le temps de palier de cuisson (15 min ou 1 h). Tous les échantillons ont été analysés par DRX, les échantillons surlignés en orange ont été analysés par RMN.

Dans la suite de ce Chapitre, les échantillons seront repérés (nom des échantillons) selon leur taux massique d'alumine ($[Al_2O_3]_{w,I}$), mais nous aurons besoin de considérer le taux molaire d'alumine introduit ($[Al_2O_3]_{mol,I}$). C'est pourquoi dans la partie DRX, les tableaux de résultats préciseront les deux valeurs (taux d'alumine massique et molaire), mais les raisonnements et les graphiques seront établis à partir du pourcentage molaire. Après cuisson, certains échantillons contiennent à la fois une phase vitreuse et une phase cristalline, aussi il faudra faire attention à différencier le pourcentage molaire d'alumine dans l'échantillon complet ($[Al_2O_3]_{mol,T}$), de celui dans la phase vitreuse seule ($[Al_2O_3]_{mol,V}$).

6.3. Résultats

6.3.1. DRX

- *Cas de $[Al_2O_3]_{w,I} \leq 10$ w%*

Lorsque l'on introduit l'alumine en quantité relativement faible, après cuisson, on obtient un verre totalement amorphe, exempt de phases cristallines, quel que soit le type d'alumine employé et le temps de palier.

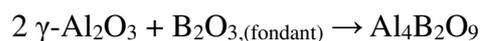
- *Cas de $16 \leq [Al_2O_3]_{w,I} \leq 20$ w%*

Lorsque 16 w% d'alumine α sont introduits, on obtient après cuisson de l'alumine α . Au contraire, lorsque l'alumine introduite est de structure γ , aucune phase cristalline n'est détectée après cuisson, tout a été dissous.

- *Cas de $[Al_2O_3]_{w,I} \geq 20$ w%*

En revanche, si le taux d'alumine est plus important, le verre obtenu après cuisson contient des phases cristallines :

- Si l'alumine introduite était de structure α , on obtient la phase α après cuisson
- Si l'alumine γ est introduite, on obtient des cristaux de $Al_4B_2O_9$. Ces résultats rappellent ceux obtenus dans le cas des pigments de type « $Co_{0.25}Al_{2.5}O_4$ » ($x = 0.75$) vus au Chapitre 4. Nous y avons développé le fait que l'alumine γ est entièrement dissoute dans le verre lors de la cuisson et que lors du refroidissement, l'excès d'aluminium recristallise sous la forme de $Al_4B_2O_9$ en suivant la réaction :



La fluorine CaF_2 , utilisée comme étalon interne nous permet de quantifier les phases cristallines au sein des échantillons (voir Tableau 29).

$[Al_2O_3]_{w,l}$	16		20		33		50	
$[Al_2O_3]_{mol,l}$	19.3		23.9		38.5		55.6	
Temps de palier	15 min	15 min	1h	15 min	1h	15 min	1h	
$\alpha-Al_2O_3$	1.3	2.7	2.7	9.3	8.7	27.3	/	
$\gamma-Al_2O_3$	0	1.5	1.8	6.6	6.6	9	/	

Tableau 29 Pourcentage molaire en phase cristalline ($\alpha-Al_2O_3$ si la phase introduite est $\alpha-Al_2O_3$, $Al_4B_2O_9$ si elle est de type γ) mesuré dans les échantillons de glaçure, selon le pourcentage massique (et molaire) en alumine introduit et le temps de palier.

On note ainsi que les mêmes phases dans des proportions très proches sont obtenues, indépendamment du temps de palier (15 min ou 1h). De plus, indépendamment de la quantité d'alumine gamma introduite, la phase recristallisée est toujours $Al_4B_2O_9$.

Dans le Chapitre 4, nous avons discuté des possibles raisons de la différence de réactivité entre les aluminés α et γ dans le fondant. Quand la température augmente lors de la cuisson, la solubilité de l'oxyde d'aluminium augmente et l'alumine est dissoute. Lors du refroidissement, la solubilité diminue, et l'aluminium en excès doit recristalliser sous une forme ou sous une autre. L'alumine γ étant instable thermiquement et très réactive, elle est très rapidement dissoute. Or, c'est une alumine de transition, largement stabilisée par un rapport surface/volume élevé ; elle ne peut donc pas se former autrement que par voie solide, et donc elle ne peut recristalliser ici. Le borate étant plus facile à former que l'alumine α , c'est cette phase qui recristallise.

Pourtant, une fois dissous dans la matrice vitreuse, l'oxyde d'aluminium est censé se comporter de la même façon, indépendamment de la source d'aluminium employée. Alors pourquoi l'alumine α recristallise-t-elle sous la forme α et non $Al_4B_2O_9$? La phase corindon étant plus stable thermiquement et mieux cristallisée (taille de cristallites plus importante), sa vitesse de dissolution est réduite, et lors de la recristallisation, des germes de cristaux sont probablement toujours présents et favorisent la croissance d'oxyde d'aluminium plutôt que la germination de cristaux d' $Al_4B_2O_9$.

La Figure 85 représente l'évolution du pourcentage molaire de phase cristalline détectée après cuisson ($\alpha-Al_2O_3$ ou $Al_4B_2O_9$), en fonction du pourcentage molaire d' Al_2O_3 introduit ($[Al_2O_3]_{mol,l}$), pour les échantillons cuits pendant 15 minutes.

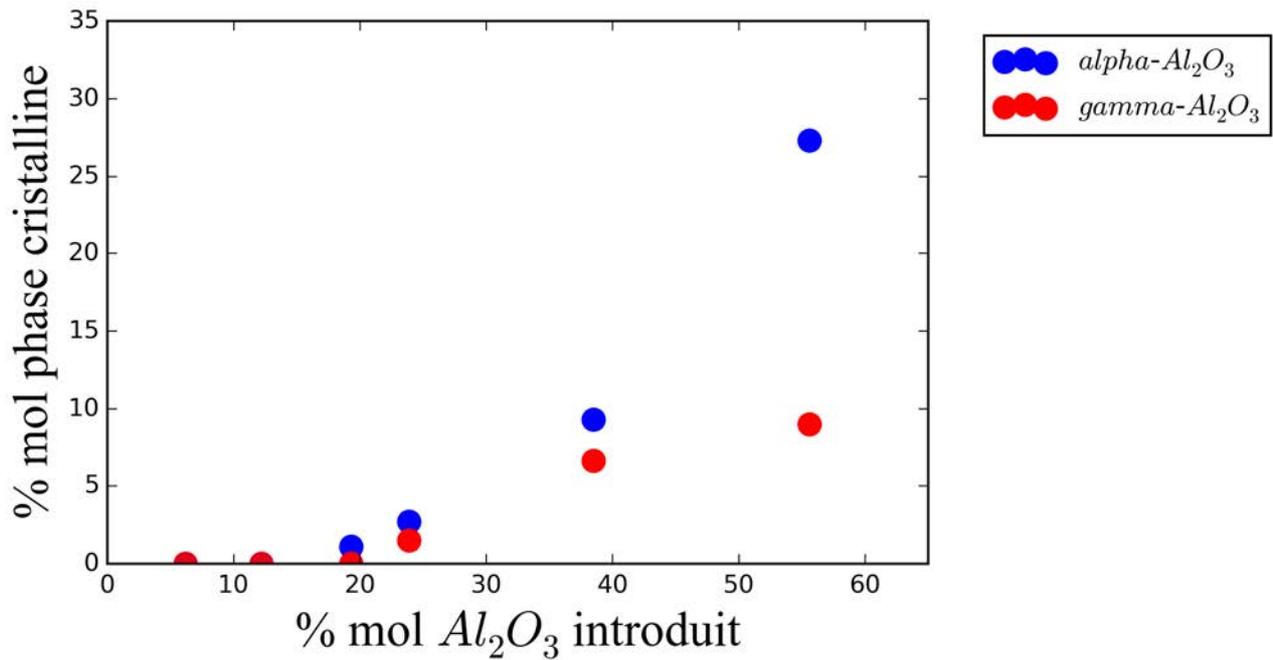


Figure 85 Evolution du pourcentage molaire de phase cristalline ($\alpha-Al_2O_3$ ou $Al_4B_2O_9$), en fonction du pourcentage molaire d' Al_2O_3 introduit ($[Al_2O_3]_{mol,l}$), pour les échantillons cuits pendant 15 minutes.

Ainsi, pour un taux d'alumine introduite faible (6.2 à 12.2 mol%), aucune phase cristalline n'est détectée. Au-delà de 23.9 mol%, des cristaux sont formés. L'évolution du pourcentage molaire de phase cristalline n'est pas linéaire dans les deux cas : pour l'alumine γ , elle tend à décrire un plateau, tandis que pour l'alumine α , elle augmente cependant avec une pente tendant vers 1. La Figure 86 propose un récapitulatif de l'état de cristallisation des différents échantillons.

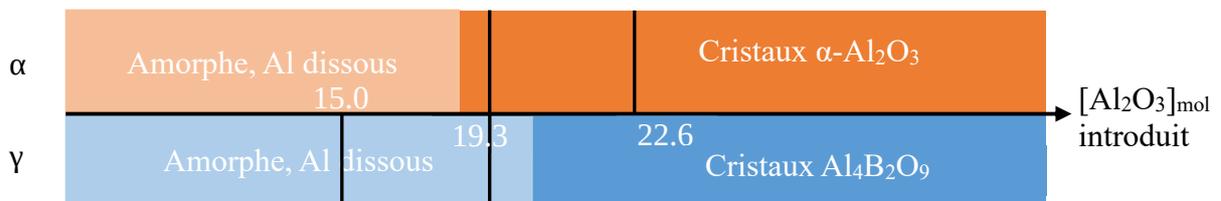


Figure 86 Schéma récapitulatif de l'état de cristallisation des différents échantillons.

Ces données nous permettent de calculer pour chaque échantillon les pourcentages en chacun des oxydes dans la phase vitreuse, qui sont donnés dans le Tableau 30.

$[Al_2O_3]_{w,I}$ $[Al_2O_3]_{mol,I}$		α				γ			
15 min		PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0	0	39.5	35.9	24.6	0	39.5	35.9	24.6	0
5	6.2	37.0	33.7	23.1	6.2	37.0	33.7	23.1	6.2
10	12.2	34.7	31.5	21.6	12.2	34.7	31.5	21.6	12.2
16	19.3	32.3	29.4	20.1	18.2	31.9	29.0	19.9	19.3
20	23.9	30.9	28.1	19.3	21.7	31.4	27.0	19.6	22.0
33	38.5	26.7	24.3	16.7	32.3	29.4	19.7	18.3	32.6
50	55.6	24.1	21.9	15.0	39.0	22.7	10.8	14.1	52.4

$[Al_2O_3]_{w,I}$ $[Al_2O_3]_{mol,I}$		α				γ			
1h		PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0	0	39.5	35.9	24.6	0	39.5	35.9	24.6	0
5	6.2	37.0	33.7	23.1	6.2	37.0	33.7	23.1	6.2
10	12.2	34.7	31.5	21.6	12.2	34.7	31.5	21.6	12.2
20	23.9	30.9	28.1	19.3	21.7	31.7	27.0	19.8	21.5
33	38.5	26.6	24.1	16.6	32.7	29.4	19.7	18.3	32.6

Tableau 30 Pourcentages molaires de chaque oxyde ($[PbO]_{mol,V}$, $[B_2O_3]_{mol,V}$, $[SiO_2]_{mol,V}$ et $[Al_2O_3]_{mol,V}$) dans la phase vitreuse, selon le pourcentage massique (et molaire) d'alumine introduit dans l'échantillon complet ($[Al_2O_3]_{w,I}$ et $[Al_2O_3]_{mol,I}$), le temps de palier et la nature de l'alumine utilisée (α ou γ).

Notons que les verres contenant 33 et 50 w% d'Al₂O₃ appartiennent au domaine péralumineux : il n'y a pas assez d'oxydes modificateurs (PbO) pour compenser la charge de tous les groupes AlO₄, et donc les unités AlO₅ voire AlO₆ sont susceptibles d'apparaître. La moins bonne stabilité de ces groupes favorise la recristallisation.

A partir de ces valeurs, la Figure 87 illustre l'évolution du pourcentage molaire d'Al₂O₃ dissous dans le verre (pourcentage dans l'échantillon complet, phase cristalline incluse, $[Al_2O_3]_{mol,T}$) en fonction du pourcentage molaire d'Al₂O₃ introduit ($[Al_2O_3]_{mol,I}$). L'écart à la droite d'équation $y = x$ montre le taux à partir duquel la cristallisation se produit.

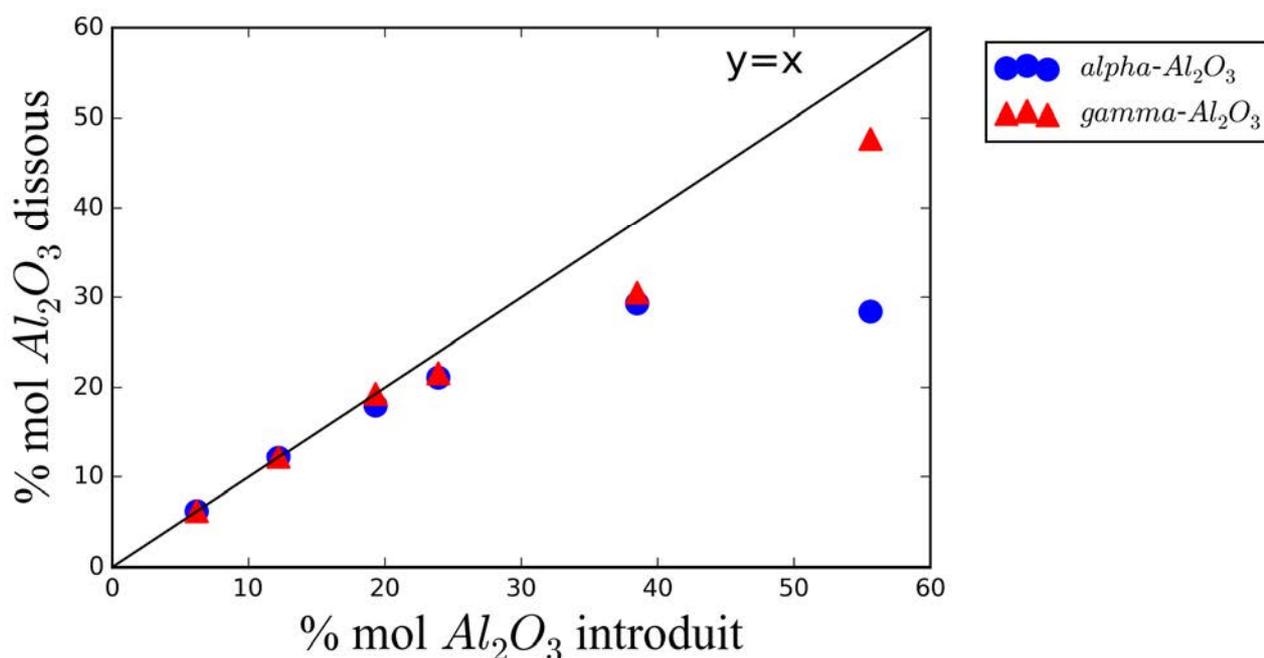


Figure 87 Evolution du pourcentage molaire d' Al_2O_3 dissous dans le verre (dans l'échantillon complet, phase cristalline incluse, $[Al_2O_3]_{mol,T}$) en fonction du pourcentage molaire d' Al_2O_3 introduit ($[Al_2O_3]_{mol,I}$), pour les échantillons cuits pendant 15 minutes.

Pour l'alumine α , on remarque que le pourcentage d'oxyde d'aluminium dissous décrit un plateau vers 30 mol%. Il s'agit donc de la limite de solubilité : au-delà de cette concentration, nous sommes à saturation et l'excès d'aluminium recrystallise. Or, cette limite ne correspond pas à la concentration à partir de laquelle nous observons des cristaux, observée sur la Figure 85 (< 19.3 mol%). A cette concentration, des cristaux sont formés, mais nous ne sommes pas encore à saturation, et en introduisant plus d'alumine, nous pouvons en dissoudre davantage. La première raison de cette observation est que nous ne sommes pas à l'équilibre, et la seconde est la forte viscosité du milieu. En effet, comme développé en partie 6.1.4, *G. Roisine* qui a travaillé sur l'introduction d'aluminium dans les verres SiO_2 - PbO a observé que l'ajout d'aluminium augmente la température de transition vitreuse et la viscosité. Ainsi, même à des concentrations inférieures à la limite de solubilité, il peut y avoir localement une très forte concentration d'aluminium, avec l'apparition d'unités AlO_5 moins stables que AlO_4 , ce qui peut favoriser la nucléation de cristaux.

Pour l'alumine γ en revanche, aucun palier n'est atteint, et la part d'aluminium dissous augmente, en longeant la droite $y = x$, atteignant des valeurs supérieures à la limite de solubilité de 30 mol%. Or, la limite de solubilité devrait être la même quel que soit le type d'alumine introduit. Mais cela n'est vrai que si le « verre » dans lequel l'aluminium est dissous reste inchangé. Or, quand $Al_4B_2O_9$ recrystallise, l'équilibre entre les oxydes dans le verre change, le rapport $[PbO]/[B_2O_3]$ augmente, et avec lui la valeur de la limite de solubilité de l'aluminium. Car s'il y a moins de bore dans le verre, plus de plomb est disponible pour compenser la charge négative des AlO_4 , et donc la solubilité de ce dernier augmente.

6.3.2. RMN du solide

Nous avons analysé nos échantillons par RMN en utilisant trois sondes : ^{11}B ($I = 3/2$), ^{27}Al ($I = 5/2$, 100%) et ^{29}Si ($I = 1/2$, 4.7%). Les spectres ont été réalisés par Thibault Charpentier au laboratoire NIMBE du CEA Saclay et analysés avec son aide.

De même que les données DRX, la RMN montre que les spectres des échantillons cuits pendant 1 h sont identiques à ceux des échantillons cuits pendant 15 min. Aussi pour la suite, sauf si nécessaire, nous ne décrivons que les spectres des échantillons de 15 minutes.

- *RMN ^{11}B*

La Figure 88 présente les spectres RMN du bore ^{11}B de tous les échantillons. Tous les spectres présentent une bande fine centrée autour de 1 ppm correspondant à la coordinence 4 (BO_4), et une large bande de deux pics centrés en 8 et 14 ppm attribuée à la coordinence 3 (BO_3).

Dans le cas des échantillons Pa , en-dessous de 20 w%, tout l'échantillon est amorphe, et au-delà on observe des cristaux de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ainsi le spectre RMN du ^{11}B ne correspond qu'à la phase vitreuse dans tous les cas. On note donc une diminution du nombre de BO_4 quand le taux d'aluminium augmente, jusqu'à 20w%, car le plomb vient compenser la charge négative des AlO_4 et ne peut plus transformer les BO_3 en BO_4 .

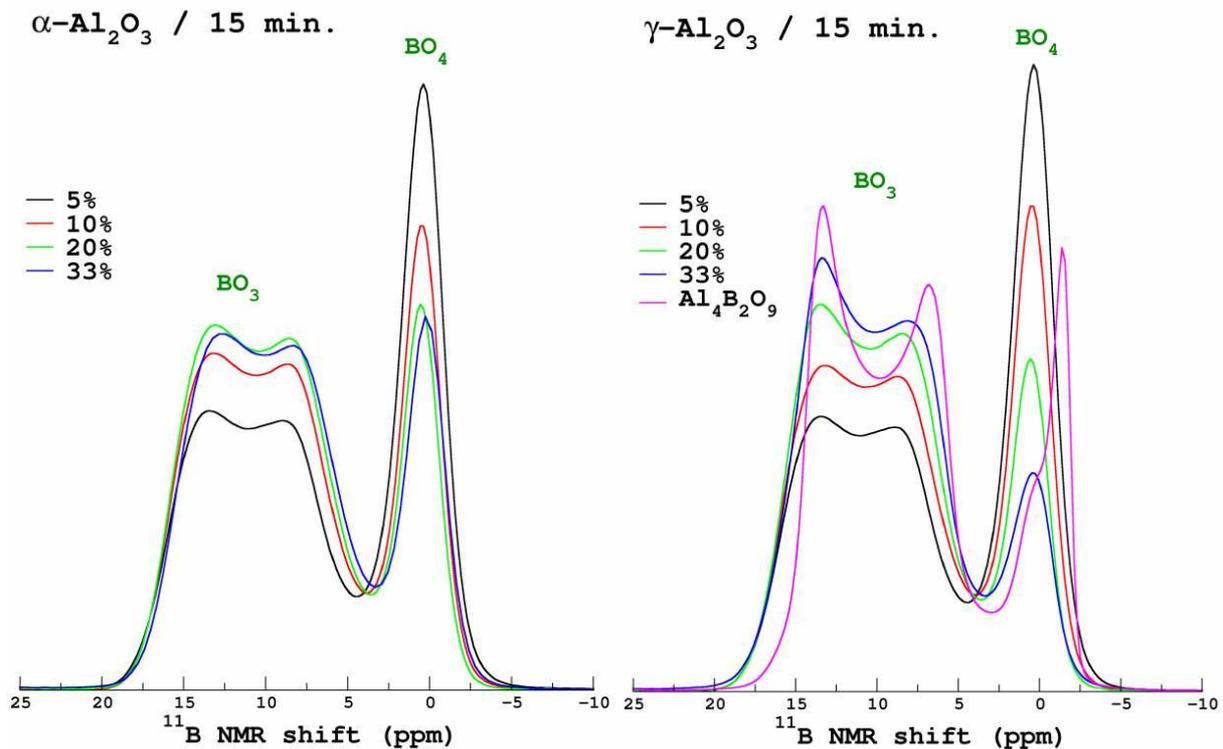


Figure 88 Spectre RMN du bore ^{11}B des échantillons de glaçures (gauche) $\text{Pa}_5_{15\text{min}}$ à $\text{Pa}_{33}_{15\text{min}}$ et (droite) $\text{P}\gamma_5_{15\text{min}}$ à $\text{P}\gamma_{33}_{15\text{min}}$ ainsi que $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

Dans le cas des échantillons P γ , en-dessous de 20 w%, tout l'échantillon est amorphe, mais au-delà on observe des cristaux d'Al₄B₂O₉. Ainsi, pour 5 et 10 w%, le spectre de ¹¹B reflète la phase vitreuse, tandis que pour 20 et 33 w% il reflète à la fois la phase vitreuse et les cristaux d'Al₄B₂O₉. Le spectre de ce dernier est également représenté sur la Figure 88. Celui-ci présente une bande BO₃ d'une forme très particulière qui nous permet de l'identifier dans les spectres P γ _20%_15min et P γ _33%_15min (pic très fin en 14 ppm, qui reflète un environnement riche en bore, avec des anneaux de BO₃). L'échantillon de Al₄B₂O₉ présente quelques impuretés, ce qui explique la présence d'une bande BO₄ dans le spectre de l'échantillon (pics en 0 et -2 ppm).

En soustrayant dans nos spectres la bande BO₃ de Al₄B₂O₉ (voir Figure 89), il est possible de retrouver parmi la totalité des atomes de bore, la proportion qui se trouve dans la phase cristalline Al₄B₂O₉ : 8 mol% pour P γ _20_15min et 27 mol% pour P γ _33_15min. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par DRX : ~ 6 mol% pour P γ _20_15min et ~ 26 mol% pour P γ _33_15min.

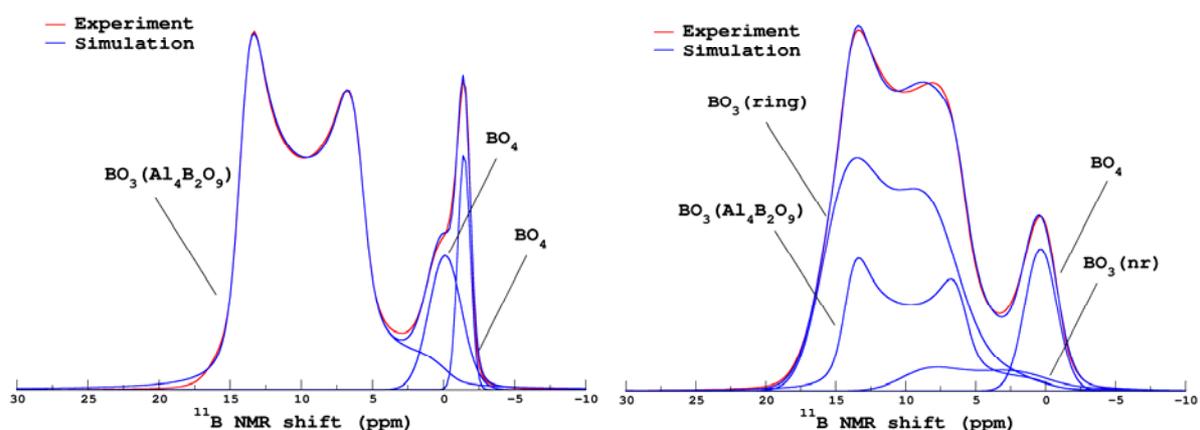


Figure 89 Simulation de la forme du pic de Al₄B₂O₉ (gauche) et sa soustraction dans le spectre de l'échantillon P γ _33%_15min (droite). (BO₃ (nr) = BO₃ non-ring)

A partir de cela, il est possible d'accéder au pourcentage N₄ d'unités BO₄ ($N_4 = \frac{[BO_4]}{[BO_3]+[BO_4]}$) pour tous nos échantillons (P γ et P α) uniquement dans la phase vitreuse (voir Figure 90). Ainsi, N₄ diminue avec l'ajout d'aluminium, de la même façon pour P γ et P α , montrant bien qu'une fois dissous, le comportement de l'oxyde d'aluminium ne dépend pas de sa structure d'origine. Cette diminution de N₄ sous l'effet de l'aluminium rejoint les observations faites par Sawvel et al.¹⁴⁹

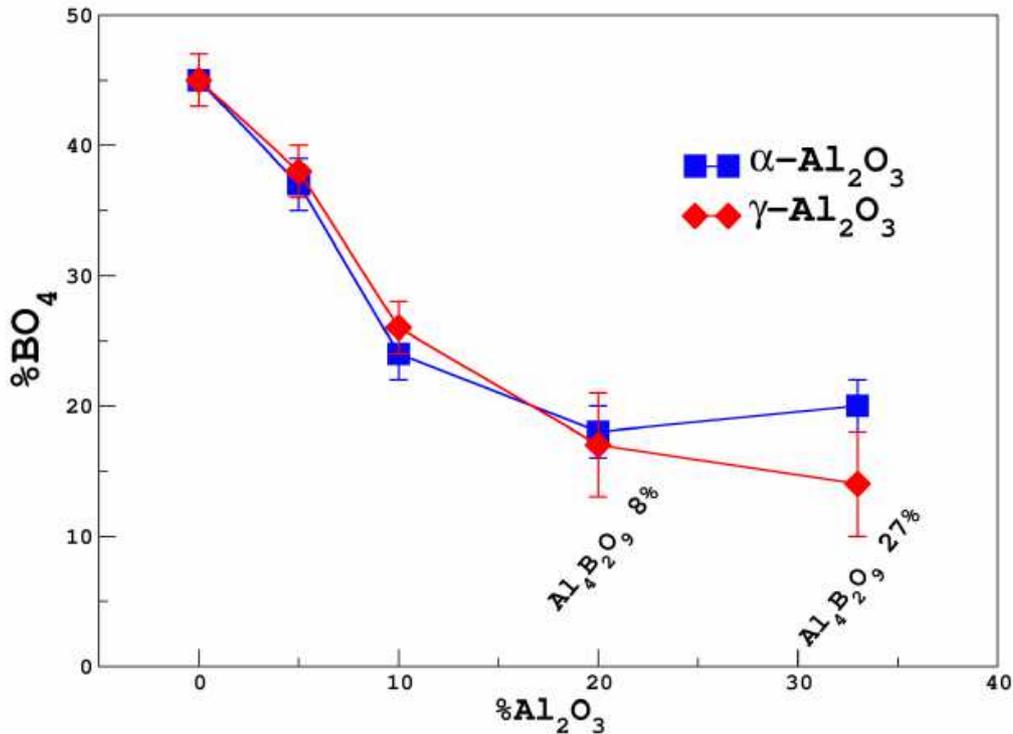


Figure 90 Evolution du pourcentage de BO_4 (N_4) dans les échantillons de glaçures P_α et P_γ en fonction du taux d'alumine (massique) introduit.

Il est également possible de calculer la fraction d'Oxygènes Non Pontants (f_{ONP}). Il faut pour cela considérer que chaque atome de plomb qui n'est ni engagé à compenser la charge de AlO_4^- ni à transformer BO_3 en BO_4^- , fournit 2 ONP.

$[Al_2O_3]_{w,intro}$	$[Al_2O_3]_{mol,intro}$	$f_{ONP} \gamma-Al_2O_3$	$f_{ONP} \alpha-Al_2O_3$
0	0	0.238	0.238
5	6.2	0.208	0.211
10	12.2	0.195	0.201
20	23.9	0.145	0.137
33	38.5	0.093	0.049

Tableau 31 Fractions d'Oxygènes Non-Pontants (f_{ONP}) dans les échantillons de glaçures cuites pendant 15 minutes.

L'ajout d'oxyde d'aluminium induit la diminution du nombre d'Oxygènes Non Pontants, d'abord plus rapidement pour P_γ , puis (après 10 w%) plus rapidement pour P_α . Cette inversion entre P_γ et P_α se produit dès que l'on commence à observer la recristallisation. L'oxyde d'aluminium a donc pour effet de repolymériser le verre. Cet effet de l'aluminium est connu et a été observé aussi bien sur les verres silicatés et borosilicatés (voir 6.1.4). A fort taux d'aluminium, les échantillons P_γ sont donc plus dépolymérisés que les P_α .

- RMN ^{27}Al -MAS

La Figure 91 représente les spectres RMN ^{27}Al -MAS (« Magic Angle Spinning ») de tous les échantillons, ainsi que de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ et des alumines α et γ seules, sans glaçure. Le spectre de l'alumine α présente une bande centrée vers 22 ppm, ce qui indique que l'aluminium est très majoritairement en coordinence 6, en accord avec la structure corindon. La présence d'une très faible bande centrée vers 55 ppm dans cette alumine indique une faible portion d'aluminium en coordinence 4, ce qui laisse penser qu'elle contient une très légère quantité de phase amorphe ou d'une alumine de transition.

Le spectre de l'alumine γ est composé d'une large bande centrée en 55 ppm et d'une fine bande centrée sur 22 ppm, traduisant la présence d'aluminium en coordinences 4 et 6, ce qui correspond bien à la structure spinelle. Le rapport d'intensité des AlO_6 sur les AlO_4 donne comme valeur 1.6(3), ce qui s'accorde bien avec la valeur trouvée par DRX (1.5). Pour $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, le spectre comporte trois bandes, vers 60, 45 et 5 ppm, qui correspondent à des coordinences de 4, 5 (dû probablement à une impureté) et 6 respectivement, ce qui est cohérent avec la structure de ce composé.

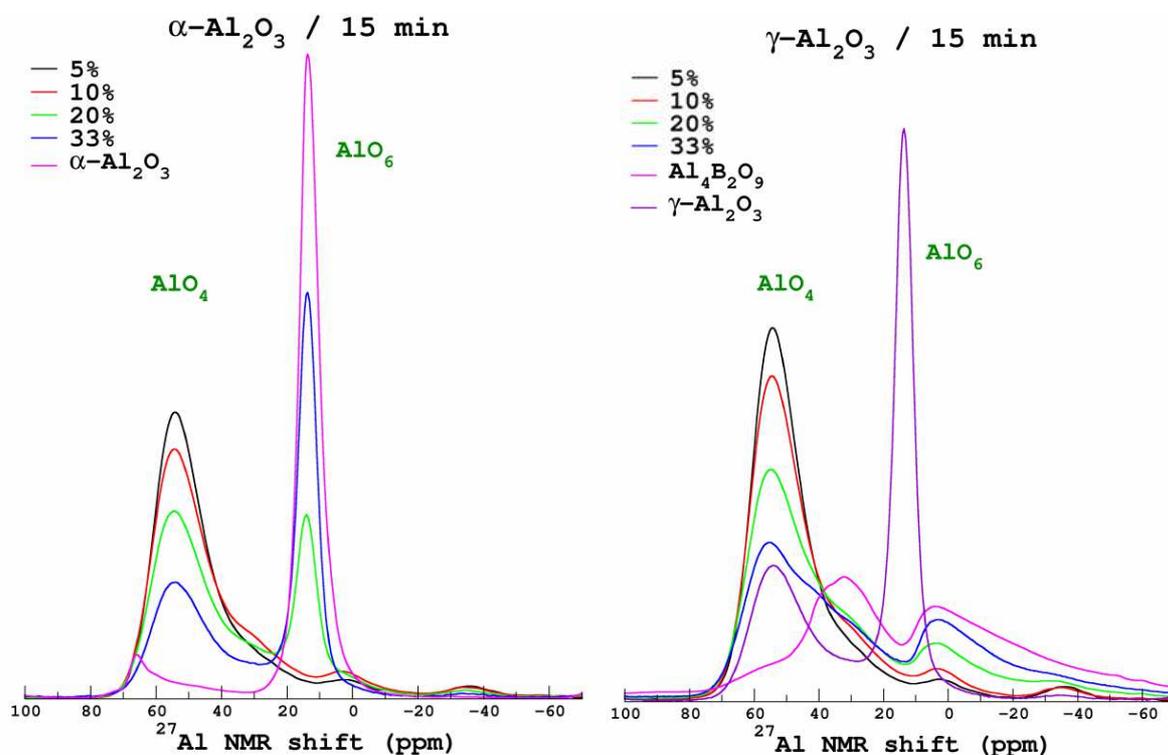


Figure 91 Spectres RMN ^{27}Al -MAS des échantillons de glaçures (gauche) $\text{Pa}_5_{15\text{min}}$ à $\text{Pa}_{33}_{15\text{min}}$ ainsi que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seule et (droite) $\text{Py}_5_{15\text{min}}$ à $\text{Py}_{33}_{15\text{min}}$ ainsi que $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ seule.

Pour les glaçures Pa , on observe bien la présence d'alumine α à partir de 20 w% grâce à l'apparition du pic de AlO_6 . Dans le verre, l'aluminium est majoritairement en coordinence 4, mais on détecte également la présence d' AlO_5 , et ce dès 10 w%. Le spectre ^{27}Al -MQMAS (« multi-quantum magic angle spinning ») de l'échantillon $\text{Pa}_{20\%}_{1\text{h}}$ a été enregistré (voir Figure 92), et démontre bien la présence d'aluminium penta-coordiné dans le verre (en effet la bande de AlO_5 ne peut pas provenir de la phase cristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ présente dans le verre à 20 % car la structure corindon ne présente que la coordinence 8).

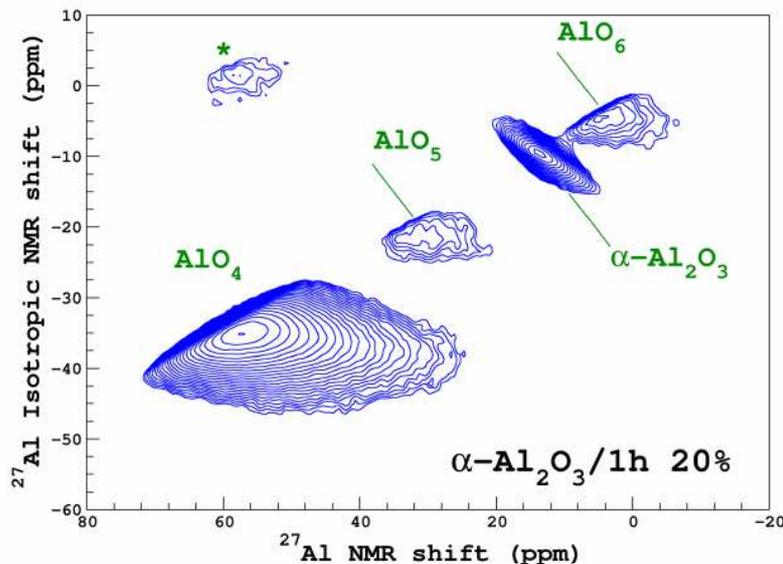


Figure 92 Spectre RMN ^{27}Al -MQMAS de l'échantillon $P\alpha_{20\%_1h}$.

Quant aux glaçures $P\gamma$ (Figure 91), les spectres sont composés d'une bande centrée en 55 ppm (AlO_4), d'une centrée en 5 ppm très similaire à celle observée chez $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (AlO_6) et d'un épaulement en 45 ppm (AlO_5). Pour les échantillons $P\gamma_{20\%_15\text{min}}$ et $P\gamma_{33\%_15\text{min}}$, la coordinence 6 peut être en partie attribuée à la présence de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ cristallin dans l'échantillon. Néanmoins, ces bandes (coordinences 5 et 6) sont également présentes pour les échantillons à 5 et 10 %, indiquant que ces coordinences sont présentes également dans la phase vitreuse, pour tous les échantillons.

- RMN ^{29}Si

La Figure 93 représente les spectres RMN ^{29}Si du fondant 4DA seul, ainsi que des échantillons $P\alpha$ et $P\gamma$. Le spectre du Fondant 4DA (sans Al) est relativement large, traduisant la présence d'unités Q^4 , Q^3 voir Q^2 . L'influence de la présence de liaisons Si-O-B décale le pic vers des déplacements chimiques plus élevés par rapport à un verre plombosilicaté. Pour les échantillons de glaçure, le silicium n'étant présent que dans la phase vitreuse, le spectre RMN ^{29}Si nous donne des informations uniquement sur le verre.

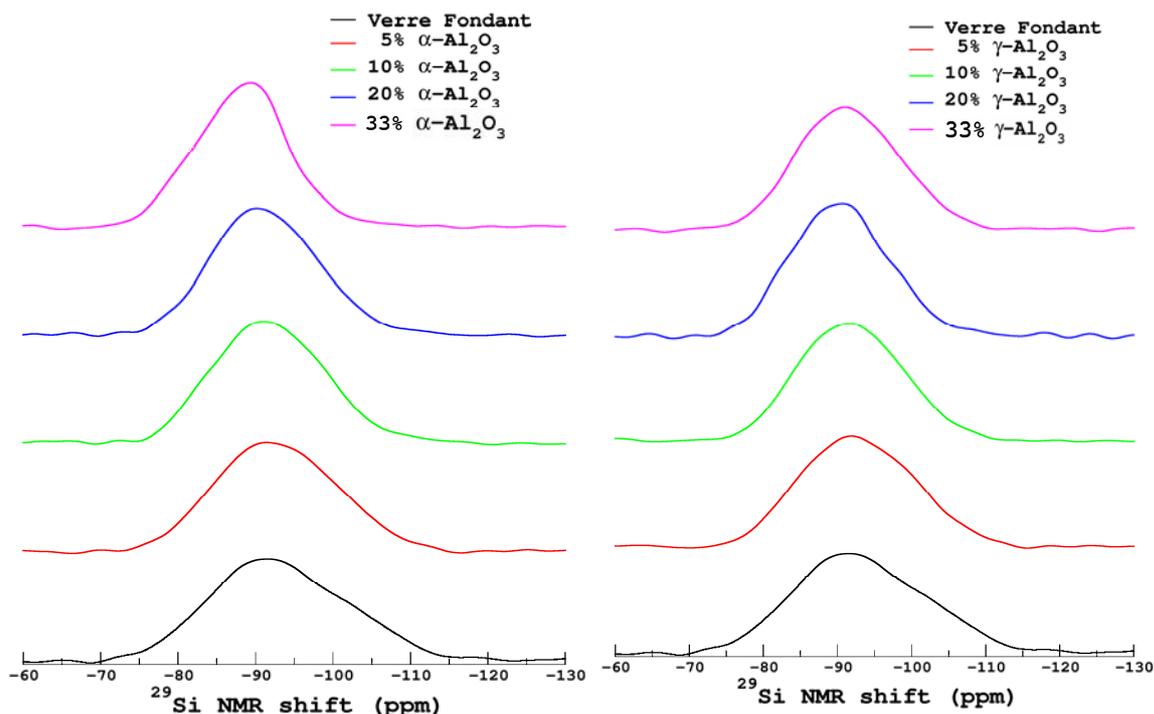


Figure 93 Spectre RMN ^{29}Si du fondant 4DA seul, ainsi que des échantillons Pa (gauche) et Py (droite).

L'introduction d'aluminium dans le verre provoque l'affinement du spectre et son décalage vers des déplacements chimiques plus élevés. Nous savons que l'effet de l'aluminium sur le silicium est de modifier le déplacement chimique vers des valeurs plus élevées, cette évolution n'est donc pas le signe d'un abaissement de la polymérisation. En effet nous savons grâce au spectre ^{11}B que l'introduction d'aluminium induit une diminution du nombre d'ONP, et donc une diminution des espèces Q^2 et Q^3 . L'affinement du spectre traduit une meilleure homogénéité du verre : la composante à -110 ppm (Q^4) disparaît avec la création de liaisons Si-O-Al, jusqu'à ce que tous les atomes de silicium soient liés à de l'aluminium. L'aluminium est donc absorbé de manière assez homogène.

La Figure 94 représente les spectres RMN ^{29}Si du fondant 4DA seul, ainsi que des échantillons Pa_33%_15min et Py_33%_15min.

On note que le spectre de Py_33%_15min est plus fin que celui de Pa_33%_15min. Ce verre est donc plus dépolymérisé que son équivalent α , principalement en raison du plus fort taux de plomb par rapport au bore ($[\text{PbO}]/[\text{B}_2\text{O}_3]_{\gamma} = 2.1 > [\text{PbO}]/[\text{B}_2\text{O}_3]_{\alpha} = 1.1$, et le taux d'aluminium est le même dans les deux verres). Le plomb est donc plus libre de créer des ONP.

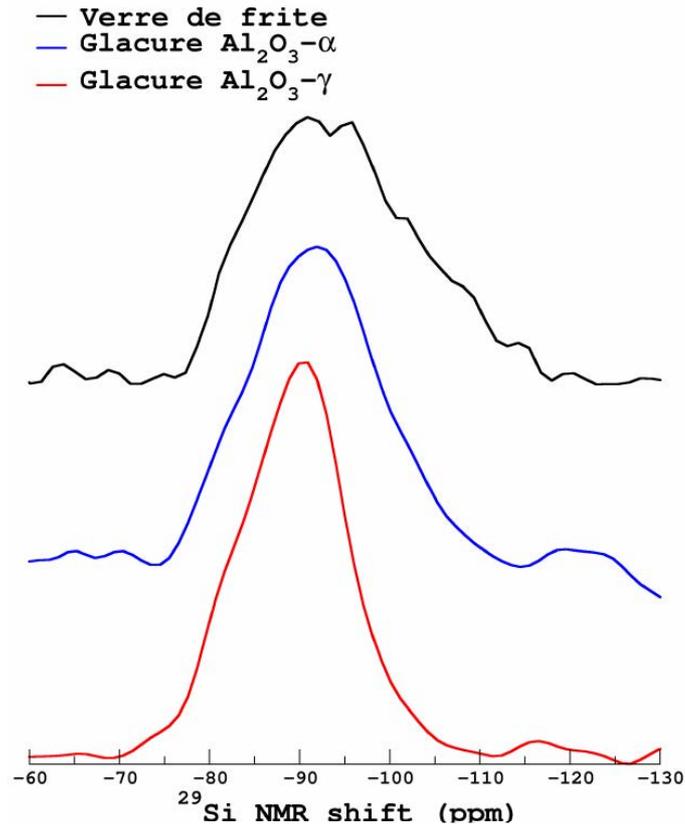


Figure 94 Spectres RMN ^{29}Si du fondant 4DA seul, ainsi que des échantillons Pa_33%_15min et P γ _33%_15min.

6.3.3. Conclusion

On remarque que pour des proportions d'alumine relativement faibles (jusqu'à 10 w% soit 12.2 mol%), la totalité de l'alumine est dissoute lors de la cuisson, et le verre obtenu est le même quelle que soit la source d'alumine utilisée (α ou γ). A ces concentrations, la RMN montre que lorsque le taux d'aluminium augmente, le pourcentage de BO_4 diminue. En effet les aluminiums introduits sont présents majoritairement sous la forme AlO_4 chargé négativement, qui devront être compensés par les atomes de plomb. Ces mêmes atomes de plomb ne pourront donc plus transformer BO_3 en BO_4 . De plus le nombre d'Oxygènes Non Pontants diminue, signifiant une repolymérisation du verre. Toutefois, la RMN ^{27}Al détecte la présence d'aluminium en coordination 5, ce qui explique qu'à taux d'aluminium croissant, le verre est déstabilisé et a tendance à cristalliser.

Ainsi, à partir de 20 w% (soit 23.93 mol%) d'alumine, nous observons un phénomène de recristallisation (même à partir de 19.3 mol% pour l'alumine α). Dans le cas des échantillons préparés avec de l'alumine α , on remarque la recristallisation de cette même alumine α . Pour ceux préparés à partir d'alumine γ , la phase recristallisée est $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. L'alumine γ étant très réactive, elle est très rapidement dissoute dans le verre à haute température, et quand la température diminue et que l'aluminium se retrouve en sursaturation, elle ne peut pas se reformer car elle ne peut être préparée que par voie solide. C'est donc le borate qui se forme, car plus facile à former que l'alumine α . Au contraire, l'alumine α est plus stable thermiquement et donc sera dissoute moins facilement, et lorsque la température diminue et que la solubilité diminue, des germes d'alumine α sont encore présents. Ceux-ci vont servir de support à la croissance de l'alumine α et inhiber la nucléation d' $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

Nous avons mesuré la proportion en alumine à partir de laquelle nous observons la recristallisation, ainsi que la limite de solubilité de l'oxyde d'aluminium dans le Fondant 4DA (sur les échantillons P α). Ces deux grandeurs diffèrent en raison de la forte viscosité du milieu et du fait que le milieu n'est pas à l'équilibre : ainsi même si globalement la limite de solubilité n'est pas atteinte, localement nous pouvons avoir un taux d'aluminium très fort et observer la cristallisation. La limite de solubilité n'est pour autant pas atteinte et en introduisant plus d'alumine α , on en dissout plus jusqu'à atteindre la saturation vers 30 mol%.

Avec l'alumine γ , la recristallisation de Al₄B₂O₉, modifie le rapport [PbO]/[B₂O₃] dans le verre et donc la solubilité. Ainsi, plus nous ajoutons d'alumine γ , plus nous en dissolvons.

Si néanmoins nous n'étudions que la phase vitreuse de ces échantillons, nous voyons qu'en augmentant le taux d'alumine, la proportion de BO₄ diminue de la même manière pour les échantillons P α et P γ . L'aluminium est majoritairement en coordinence 4, même si la coordinence 5 a été détectée. De plus le nombre d'oxygènes non pontants diminue dans les deux cas, mais pour P γ , comme le bore recristallise, le rapport [PbO]/[B₂O₃] augmente, et donc les atomes de plomb surnuméraires créent des ONP. Le verre est donc plus dépolymérisé que chez P α , et cela se ressent sur les spectres ²⁹Si.

Cette étude nous a permis de mieux comprendre la différence de réactivité entre les aluminés α et γ en peinture de petit feu, et ce qui cause la dévitrification. En pratique, pour l'application qui nous intéresse ici, c'est-à-dire l'intégration en peinture de petit feu de pigments de type Bleu Thénard et de spinelles aluminates en général, nous ne parlerons de dévitrification que lorsque l'alumine réagit avec le bore du fondant pour donner des cristaux aciculaires massifs de Al₄B₂O₉. En effet la survie de l'alumine α dans la glaçure n'est pas considérée comme un problème et n'endommagera pas la couche de peinture. A la Manufacture de Sèvres, plusieurs pigments pour peinture de petit feu contiennent de l'alumine α comme phase secondaire (dont le pigment 10102 contenant CoAl₂O₄ et α -Al₂O₃) sans que ne soient rencontrés de problèmes. On comprend donc que l'alumine α peut être présente en grande quantité dans notre pigment sans que cela soit un inconvénient. Pour l'alumine γ en revanche, comme mis en évidence au Chapitre 4, il convient de ne pas l'introduire en trop grande proportions, et de rester sous la limite de cristallisation. Ainsi, au Chapitre 4, les échantillons P0.5_850, P0.5_1000 et P0.5_1200 (introduction respectivement de 13.3, 14.5 et 8.6 mol % d'alumine γ) ne présentent pas de dévitrification, à l'opposé de P0.75_850 et P0.75_1000 (32.6 et 31.5 mol%) qui dévitrifient.

Chapitre 7

7. Des pigments de type NZP en glaçures pour porcelaine ?

Forts de nos résultats et de notre meilleure compréhension des mécanismes de coloration par le cobalt et de réactivité d'un pigment céramique dans une glaçure pour porcelaine, nous avons voulu innover et proposer à la Manufacture un nouveau type de pigments. En effet, la moitié de ceux employés à Sèvres sont des spinelles, et une large partie des autres sont des mélanges simples d'oxydes. Nous avons donc voulu envisager l'utilisation de structures plus complexes pour la décoration des porcelaines.

Ainsi, il a été porté à notre attention la possibilité d'employer des composés de type NZP (famille de composés donc l'archétype est $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) substitués avec des éléments de transition (dont Co et Cu) comme pigments. Les premières études concernant les pigments de ce type étant très exploratoires, nous nous sommes intéressés de plus près à la synthèse de ces phases et à leur stabilité, qui conditionne leur utilisation.

La première partie de ce Chapitre porte sur un état des connaissances sur ces composés et détaillera les premières études qui ont été réalisées pour en faire des pigments. Puis, nous étudierons la synthèse de deux NZP en particulier : $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, et leur potentiel comme pigment. Enfin, nous évaluerons la stabilité de ces pigments une fois placés en peinture de petit feu.

7.1. Etat de l'art

L'archétype de cette famille est le composé $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ou NZP. Synthétisé pour la première fois en 1967 par *Sljukic et al.*¹⁹², sa structure fut résolue par *Hagman et Kierkegaard*¹⁹³. Cette famille est surtout connue pour inclure les Nasicon (ou Na-Super Ion Conductor), des composés du système $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($2 < x < 2.4$) présentant une conductivité cationique très élevée.

Cristallisant selon le groupe d'espace $R-3c$ ($Z = 6$, $a = 8.8003(2)$ Å, $c = 22.7585(9)$ Å), la structure consiste en un enchaînement d'octaèdres ZrO_6 et de tétraèdres PO_4 liés par leurs sommets et formant un réseau en trois dimensions, si bien que tous les oxygènes appartiennent à la fois à un ZrO_6 et à un PO_4 . Deux sites cristallographiques sont possibles pour la position du sodium : le site M_1 (position $6b$ (0,0,0)) et le site M_2 ($18e$ (x,0,1/4)). En pratique, le site M_2 est toujours vide pour une composition de type $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, mais il se remplit si le taux de sodium augmente par substitution compensée. Ainsi, les atomes de zirconium occupent la position de Wyckoff $12c$, ceux de phosphore $18e$, ceux de sodium $6b$ (environnement octaédrique) et les oxygènes $36f$. Ceux-ci s'organisent en groupes $\text{O}_3\text{ZrO}_3\text{NaO}_3\text{ZrO}_3$, qui forment des colonnes infinies le long de l'axe c , reliées entre elles par d'autres tétraèdres PO_4 (voir *Figure 95*¹⁹⁴).

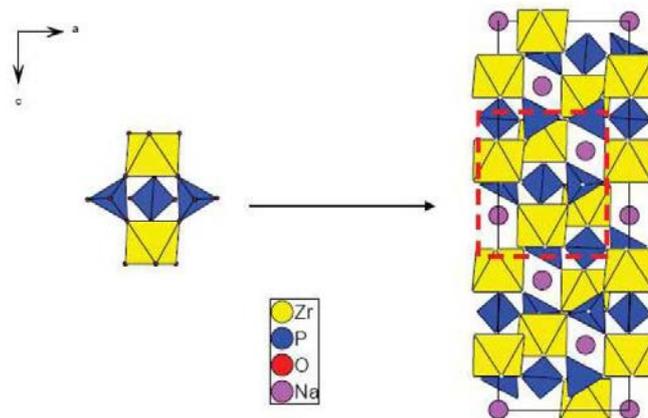


Figure 95 Structure cristalline de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, constituée d'enchaînements de groupes $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, aussi appelé motif en lanterne.[194]

L'un des avantages de cette structure est qu'elle offre un très grand nombre de substitutions possibles : $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$, où A peut être un cation monovalent (Li^+ , Na^+ ...) ou divalent (Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ...), M peut être un ion di-, tri-, tétra- ou encore pentavalent (Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} ...) et enfin X est un cation de petite taille (Si^{4+} , P^{5+} ...). Ces substitutions peuvent être à l'origine d'une baisse de symétrie, et donner des structures orthorhombiques de type $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (SW, *Pbcn*), monocliniques de type $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (*P2₁/n*), monoclinique *C2/c* ou encore triclinique *C-1*¹⁹⁵.

Nomura et al. se sont intéressés aux composés de type $\text{M}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{M}^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$, Na , K , Ag , Rb , Cs et $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$, Zn , Ca , Sr , Ba , Mn , Co , Ni , Cd et Pb), préparés par réaction à l'état solide ou par voie sol-gel suivie d'une calcination¹⁹⁶⁻¹⁹⁸. Ainsi, les composés tels que $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$, Ag , K , Rb , Cs et $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}$, Ca , Sr , Pb , Ba adoptent une structure rhomboédrique *R-3c*, tandis que les autres ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$, Mg , Zn , Co), de plus petit rayon ionique, adoptent une structure monoclinique *P2₁/n*. Les NZP de structure *P2₁/n* présentent une transition de phase ordre-désordre de monoclinique vers orthorhombique entre 500 et 700 °C (selon le cation considéré), que les NZP trigonaux (*R-3c*) n'ont pas. Les cas de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{MnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ sont particuliers : synthétisés à 900 °C, ils ont une structure monoclinique (*P2₁/n*) et synthétisés à 1200 °C, leur structure est trigonale (*R-3c*) pour $\text{MnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et monoclinique *C2/c* pour $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Les auteurs mettent en évidence le lien entre le rayon ionique du cation M et la structure adoptée. Les cations de grande taille (> 0.97 Å) vont occuper le site octaédrique M_1 de la structure trigonale, tandis que les cations plus petits (< 0.9 Å) vont occuper un site tétraédrique de la structure monoclinique *P2₁/n*. Les cations Mn et Li ont une taille dite « critique » (respectivement 0.97 et 0.90 Å⁹¹), ce qui fait que leur structure est très sensible à leur méthode de synthèse ou à leur température de calcination.

Chaque site M_1 est entouré de 6 sites M_2 , formant des canaux de diffusion et assurant aux matériaux NZP une grande conductivité électronique, d'où l'acronyme Nasion (pour Na-super ion conductor). Ceci, couplé avec la grande diversité de substitutions possibles font des NZP des matériaux prometteurs pour les applications d'électrodes solides pour les batteries^{199,200}, de catalyseurs pour la conversion de l'éthanol²⁰¹ ou du méthanol²⁰², ou encore de matrice cristalline de stockage de déchets radioactifs²⁰³.

Depuis qu'a été déposé par *Komarneni et Gould* un brevet en 2002²⁰⁴ sur la synthèse de composés de type $\text{MZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Fe , Co , Ni et Cu) et leur utilisation comme pigment pour céramiques, plusieurs études se sont penchées sur le potentiel des NZP comme pigments. *Gorodylova et al.* ont ainsi synthétisé par réaction à l'état solide et par voie sol-gel des composés de type

$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ [108],[204], $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ²⁰⁶, $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ²⁰⁷ et enfin $\text{Cr}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ²⁰⁸.

Dans ces travaux, les échantillons sont calcinés entre 800 et 1300 °C et analysés par DRX, et spectroscopie UV-visible (et analyse colorimétrique), analyse ATD/ATG et observation au MEB. La stabilité thermique est évaluée grâce à un microscope chauffant et la stabilité en glaçure est mesurée en insérant entre 7 et 10 w% dans deux glaçures commerciales (G1 = 0.35SiO₂-0.11B₂O₃-0.11Al₂O₃-0.06CaO-0.34PbO-0.01Na₂O-0.02K₂O et G2 = 0.33SiO₂-0.03B₂O₃-0.08Al₂O₃-0.03CaO-0.53PbO-0.01Na₂O-0.01K₂O) et en cuisant 15 minutes à 950 °C. Les glaçures sont ensuite étudiées par spectroscopie UV-visible.

Pour $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, la synthèse par réaction à l'état solide ne permet d'obtenir le composé recherché qu'à partir de 1100 °C. Celui-ci adopte le groupe d'espace $P2_1/n$, mais sa structure cristalline n'a pas été résolue. A plus haute température, il commence à se dégrader en $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. La synthèse par voie sol-gel permet de produire $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ dès 800 °C, mais celui-ci se dégrade également à haute température et les échantillons sont moins stables thermiquement que ceux produits par réaction à l'état solide. L'ajout de magnésium dans la structure ($\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$) permet d'augmenter la stabilité thermique. Les spectres UV-visible sont mesurés, et deux bandes d'absorption à 500 et 600 nm sont attribuées aux transitions d-d de Co^{2+} en site octaédrique. Pourtant, dans la structure $P2_1/n$, le cobalt a une coordination tétraédrique ¹⁹⁸. Les auteurs notent une forme similaire des spectres UV-visible (en réflectivité) des pigments en poudre et des glaçures et en concluent qu'il n'y a pas eu de changement dans l'environnement du cobalt lors de la cuisson et donc que $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ est stable en glaçure.

Pour $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, le composé ne peut être obtenu par réaction à l'état solide. Il est obtenu avec une structure $P2_1/n$ dès 800 °C par voie sol-gel, mais commence à se dégrader à 1000 °C (formation de ZrP_2O_7 et à 1200 °C $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$). A 1200 °C, les deux degrés d'oxydation du cuivre sont obtenus, avec la production de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($P2_1/n$) et de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R-3c$). L'échantillon monophasé de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (cyan) est intégré en glaçure et donne une couleur cyan-vert et une surface lisse. Les auteurs concluent donc à la stabilité du pigment en glaçure.

La synthèse de composés du système $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) est réalisée par réaction à l'état solide. La structure des deux composés extrêmes ($x = 0$ et $x = 2$) est rhomboédrique, tandis que le reste de la solution solide passe d'une structure triclinique inconnue au $Pbcn$ de $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ lorsque x augmente. La substitution du zirconium par le cuivre en site octaédrique fait varier la couleur de rose à beige et à vert. Les auteurs tentent également de synthétiser le composé $\text{Cr}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ par réaction à l'état solide et par voie sol-gel. Seule cette dernière permet à 800 °C d'obtenir le produit souhaité de structure $P2_1/n$. La stabilité de ce pigment dans les glaçures mentionnées plus haut a été étudiée. L'observation au MEB et les mesures DRX révèlent la cristallisation de ZrSiO_4 lors de la cuisson pour la première glaçure, tandis que dans la seconde les cristaux de $\text{Cr}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sont conservés.

Chavarriaga et al. ont préparé par combustion d'un précurseur polymérique le composé $\text{Mg}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ de structure $R-3c$. Dans cette structure, le cobalt se trouve dans un environnement octaédrique et donc ce sont bien les transitions d-d de Co^{2+} en coordinence octaédrique qui sont observées par spectroscopie UV-visible²⁰⁹.

Dans la suite de ce Chapitre, nous nous intéresserons à la synthèse de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, et à leur potentielle utilisation comme pigments, ainsi qu'à leur stabilité en peinture de petit feu. Leur appartenance au groupe d'espace $P2_1/n$ est connue et les paramètres de mailles de chacun de ces composés ont été déterminés. Néanmoins, il n'y a pas à ce jour de fiche cristallographique détaillant la structure complète de ces deux composés, avec la position des atomes,

or la coordinence des ions Co^{2+} et Cu^{2+} est particulièrement importante en lien avec la couleur des pigments. Nous tâcherons donc, après avoir synthétisé chaque composé le plus purement possible, de résoudre leurs structures respectives grâce aux données de diffraction des rayons X sur poudre et à la fiche cristallographique d'un composé proche : $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (PDF 04-011-4629). La position en site tétragonal déformé du Ni^{2+} dans ce composé nous laisse entendre que le même type d'environnement sera observé pour Co^{2+} . Cet axe de recherche a pu être initié grâce au travail expérimental de Laura Prigent, qui a effectué son stage M2 (Master de Chimie de Paris-Centre) en février-juillet 2020 au sein de notre équipe et sous notre direction.

7.2. Méthodes Expérimentales

7.2.1. Méthodes de Synthèse

- *Synthèse des pigments*

Nous avons préparé $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ par réaction à l'état solide et par voie sol-gel. Les réactifs employés pour la synthèse par voie solide sont $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka > 99.0 %) ou $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Merck, extra pure), ZrO_2 (Sigma-Aldrich, 99%) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Rhône Poulenc, pro analysis). Les quantités stœchiométriques de chaque réactif (ie. 1 Co (ou Cu) : 4 Zr : 6 PO_4) sont pesées et broyées ensemble dans un mortier en agate. Le mélange est ensuite placé dans un creuset en alumine et calciné 4 h à 300 °C pour Co, 1 h à 150 °C puis 4 h à 450 °C pour Cu, en veillant à réaliser des broyages entre chaque cuisson. Ce traitement progressif permet de limiter les pertes de P_2O_5 . Les poudres sont ensuite calcinées pendant 24 h (100 °C/h) à 800, 900 ou 1000 °C.

Les réactifs employés pour la voie sol-gel sont $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka > 99.0 %) ou $\text{Cu}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck, pro analysis >99%) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Rhône Poulenc, pro analysis). Deux gels de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (ou $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) et de « $\text{Zr}_{12}(\text{PO}_4)_{16}$ » sont préparés séparément. Le premier en mélangeant en proportions stœchiométriques $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, et le second en mélangeant en proportions stœchiométriques $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Le gel de phosphate de zirconium est lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions chlorure (test au nitrate d'argent). Les deux gels sont ensuite mélangés et mis sous agitation 24 h, puis séchés à 80 °C 24h. Une fois broyé, le produit est calciné dans un creuset en alumine 1 h à 150 °C, 1 h à 450 °C, 4 h à 700 °C et enfin 24 h à 800, 900 ou 1000 °C (100 °C/h). Le produit est broyé entre chaque cuisson.

Une autre synthèse par voie sol-gel a été tentée, en mélangeant directement les trois réactifs afin qu'un gel se forme. Malheureusement l'étape de lavage visant à se débarrasser des ions chlorure élimine également une grande partie des ions cobalt (et cuivre). C'est pourquoi la voie de synthèse présentée ici a été développée, les acétates utilisés comme réactif étant brûlés lors de la cuisson.

Dans le cas de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, une seconde voie de synthèse par réaction à l'état solide a été explorée. En broyant ensemble dans un mortier en agate les mêmes réactifs que la première voie solide, le mélange est calciné dans un creuset en alumine 4 h à 300 °C, 4 h à 700 °C, puis 24 h à 1000 °C (300 °C/h) et une nouvelle fois 24 h à 1000 °C (300 °C/h). Le *Tableau 32* résume les différentes voies de synthèse employées et les échantillons synthétisés ainsi que leurs dénominations.

<i>Méthode</i>	<i>Rampe (°C/h)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Nom échantillon</i>	
<i>Voie Solide</i>	100	800	Co_VS_800	Cu_VS_800
		900	Co_VS_900	Cu_VS_900
		1000	Co_VS_1000*	Cu_VS_1000*
<i>Sol-Gel</i>	100	800	Co_SG_800*	Cu_SG_800*
		900	Co_SG_900*	Cu_SG_900*
		1000	Co_SG_1000*	Cu_SG_1000*
<i>Voie Solide 2</i>	300	1000 24h	Co_VS2_1000	/
		1000 48h	Co_VS2_1000x2*	/

Tableau 32 Récapitulatif des différents échantillons préparés, leur voie de synthèse et leur température de calcination. Les échantillons repérés par un astérisque a été analysé en DRX sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å.

- Mise en peinture

La procédure de mise en peinture est la même que celle décrite au Chapitre 4, excepté que les échantillons ont été élaborés presque uniquement en creuset avant d'être analysés sous forme de poudre. Le fondant employé est toujours le Fondant 4DA, avec la même cuisson de petit feu. Le Tableau 33 présente les différents échantillons de peintures qui ont été préparés, à partir de quels pigments et en quelles proportions.

<i>Pigment</i>	<i>Proportion Pigment (w%)</i>	<i>Peinture</i>
<i>Co_VS2_1000x2</i>	5	PCo_VS2_1000x2_5
	10	PCo_VS2_1000x2_10
	33	PCo_VS2_1000x2_33*
<i>Co_VS_1000</i>	10	PCo_VS_1000_10
<i>Co_SG_800</i>	5	PCo_SG_800_5
	5	PCu_SG_900_5
<i>Cu_SG_900</i>	10	PCu_SG_900_10
	33	PCu_SG_900_33

Tableau 33 Récapitulatif des échantillons de peintures préparés, à partir de quels pigments et en quelles proportions. L'échantillon repéré par un astérisque a été analysé en DRX sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å.

Quelques échantillons ont été préparés sous la forme de pastilles de porcelaine peintes afin d'avoir un rendu visuel. Les photographies de ces échantillons seront présentées plus loin dans le Chapitre.

7.2.2. Méthodes de caractérisation

De même qu'au Chapitre 3 :

- Les pigments et peintures ont été analysés par DRX sur le diffractomètre Bruker D8 Endeavor en configuration Bragg-Brentano à la longueur d'onde du doublet K_{α} du cobalt ($K_{\alpha}(\text{Co}) = 1.788970 \text{ \AA}$), et sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 \AA . L'affinement de la structure par analyse Rietveld a été effectuée à l'aide de la suite FullProf^{159,160}. Les paramètres de décalage angulaire, les paramètres de maille, de profil (fonction Tom-Cox-Hastings), d'asymétrie, la ligne de base (modélisée par interpolation entre des points hors pics), le facteur d'échelle et l'occupation du site du cobalt, les positions atomiques ainsi que les facteurs de déplacement atomiques B_{iso} ont tous été affinés.
- Les spectres UV-visibles en réflexion diffuse des peintures en poudre ont été mesurés sur un spectromètre Cary 6000i équipé d'une sphère intégrante entre 6000 et 30000 cm^{-1} .

7.3. Les NZP comme pigments

7.3.1. Caractérisation par DRX

- Cas de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$

La synthèse par voie solide (100 °C/h) ne permet d'obtenir le composé $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ qu'à partir de 1000 °C. En effet à 800 et 900 °C nous observons la présence de ZrP_2O_7 , ZrO_2 et CoP_2O_6 . A 1000 °C, en plus du composé recherché de structure $P2_1/n$, sont présents ZrP_2O_7 et ZrO_2 . Pour la deuxième synthèse par voie solide (300 °C/h), les deux échantillons calcinés à 1000 °C (Co_VS2_1000 et Co_VS2_1000x2) contiennent tous les deux $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et ZrP_2O_7 . L'apparition de ces phases secondaires résulte probablement de la perte de P_2O_5 , mais la DRX ne permet pas d'identifier sous quel forme le cobalt associé se trouve. La synthèse par voie sol-gel au contraire permet d'obtenir le composé pur dès 800 °C (voir Figure 96). A 1000 °C néanmoins, celui-ci commence à se dégrader et à donner $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$.

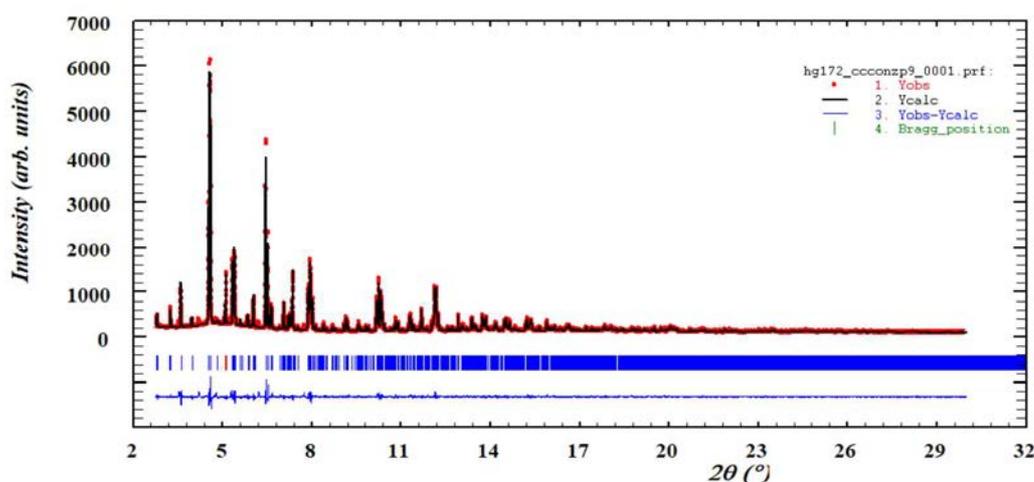


Figure 96 Analyse Rietveld du diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon Co_SG_900 enregistré sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å.

Lors de l'affinement Rietveld, l'occupation du site du cobalt est laissée libre afin de vérifier son taux. Pour $\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, l'occupation devrait être à 0.5. Les résultats de l'Analyse Rietveld des échantillons contenant le composé $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ sont résumés dans le Tableau 34.

Echantillon	SG 800	SG 900	SG 1000	VS 1000	VS2 1000	VS2 1000x2
T (°C)	800	900	1000	1000	1000	1000
a (Å)	12.4260(1)	12.4229(1)	12.4314(1)	12.4119(1)	12.4093(5)	12.4128(1)
b (Å)	8.9517(1)	8.9528(1)	8.9505(1)	8.9519(1)	8.9486(3)	8.9524(1)
c (Å)	8.8444(1)	8.8445(1)	8.8415(1)	8.8413(1)	8.8425(4)	8.8417(1)
β (°)	90.5247(4)	90.5191(3)	90.5413(2)	90.4569(2)	90.434(3)	90.4673(2)
V_{maille} (Å ³)	983.74(1)	983.642(9)	983.727(7)	982.328(6)	981.89(6)	981.89(6)
Occ Co	0.478(5)	0.468(4)	0.508(5)	0.497(4)	0.484(9)	0.489(3)
w%	100	100	94.8	78.7(7)	82.0(6)	84.6(2)
χ ²	0.497	0.539	4.79	6.13	8.13	8.15
R_bragg	6.02	6.07	6.51	5.37	7.82	5.85
Phases secondaires	/	/	ZrP_2O_7 , $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	ZrP_2O_7 , ZrO_2	ZrP_2O_7	ZrP_2O_7 , ZrO_2

Tableau 34 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillon Co_SG_800 , Co_SG_900 , Co_SG_1000 , Co_VS_1000 , Co_VS2_1000 et Co_VS2_1000x2 . Les incertitudes sont celles données par FullProf.

De manière générale, les taux d'occupation du site du cobalt sont très proches de 0.5, ce qui veut dire que notre composé s'est correctement formé. On remarque que pour la voie sol-gel, les paramètres de mailles changent relativement peu avec la température.

Entre les échantillons Co_VS_1000 et Co_VS2_1000, la seule différence dans la méthode de synthèse est la vitesse de montée en température lors de la cuisson (100 °C/h contre 300 °C/h). On remarque que lorsque la vitesse de montée en température augmente, on forme plus de NZP, mais moins riche en cobalt, et de volume de maille plus faible. En comparant Co_VS2_1000 et Co_VS2_1000x2, on remarque que l'application d'un second traitement thermique n'affecte que très peu le composé NZP, ses paramètres de maille et d'occupation étant inchangés, mais celui-ci est présent en plus grandes proportions. Attention, l'échantillon Co_VS2_1000 est le seul échantillon pour lequel nous n'avons pas de données synchrotron, il est donc possible que la quantification des impuretés soit légèrement faussée.

Nous remarquons également une différence entre les échantillons préparés par voie sol-gel et par voie solide : à température égale (1000 °C), ces derniers ont des volumes de maille nettement inférieurs à ceux des premiers. Les paramètres de maille des composés obtenus par voie solide sont inférieurs probablement en raison de la présence d'une faible proportion de Co^{3+} dans le site du cobalt. Les différents sites du cobalt étant très éloignés les uns des autres, cette présence simultanée de Co^{2+} et Co^{3+} ne causent donc pas de transfert de charge et ne pose donc pas en soit de problème pour l'application comme pigment.

On voit sur la *Figure 97* la représentation de la structure cristalline de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (obtenue à partir de l'échantillon Co_SG_900). Comme énoncé dans la littérature, le cobalt se trouve dans un site tétraédrique très déformé.

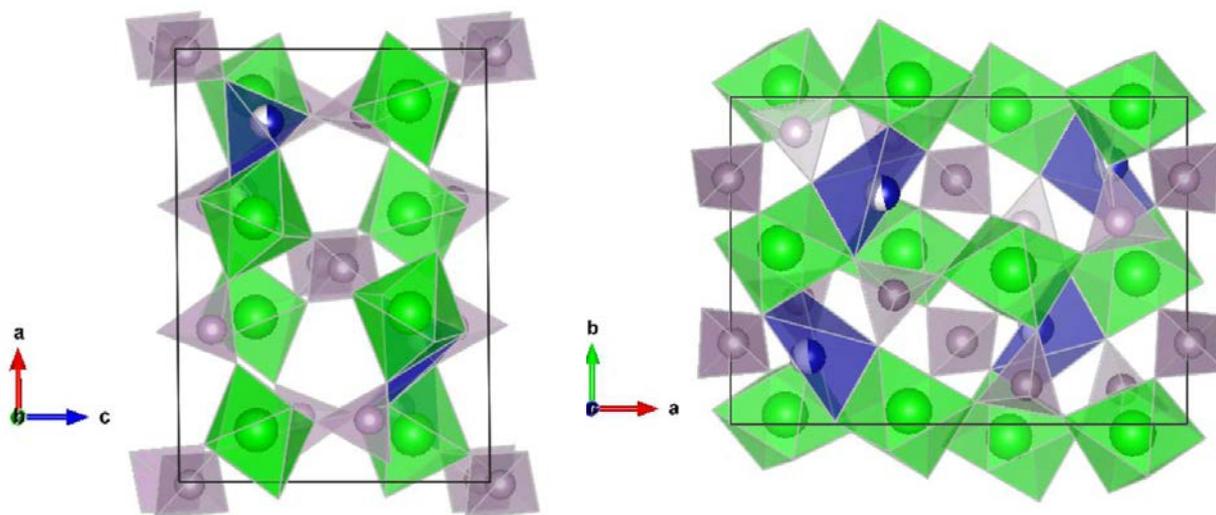


Figure 97 Structure cristalline de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, selon la direction $[010]$ (gauche) et selon la direction $[001]$ (droite). Vert = Zirconium, Gris = Phosphore, Bleu = Cobalt

L'analyse Rietveld nous permet d'obtenir les distances cobalt-oxygène et les angles du tétraèdre, indiqués dans le *Tableau 35*. Celui-ci présente des distances Co-O toutes les quatre différentes, avec deux courtes et deux longues et des angles très différents du 109.5° du tétraèdre régulier. Ces distances sont nettement plus grandes que la somme des rayons ioniques (1.96 Å), sans doute du fait de l'occupation partielle du site cationique, comme pour $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (2.11 Å contre 1.93 Å)¹⁹⁷. D'un échantillon à l'autre, ces distances sont extrêmement proches, excepté pour $d(\text{Co}-\text{O}_3)$ et $\text{O}_2-\text{Co}-\text{O}_3$. $\text{O}_2-\text{Co}-\text{O}_3$ varie sans lien apparent avec la voie de synthèse ou la température de calcination. En revanche, $d(\text{Co}-\text{O}_3)$ est nettement plus faible pour les échantillons préparés par voie

solide que pour ceux synthétisés par voie sol-gel. De manière générale **les tétraèdres dans les échantillons voie solide présentent des distances Co-O plus courtes et moins dispersées que leurs homologues voie sol-gel**. Cela est probablement lié à la présence de Co^{3+} dans le site du cobalt des échantillons voie solide, énoncée plus haut. Comme pour les spinelles au cobalt évoqués dans les autres chapitres, l'inhomogénéité du solide est probablement la cause de ce changement de valence qui permet de compenser la charge locale. Les valeurs des angles et leur dispersion ne montrent pas de variation claire selon la voie de synthèse. Ces différences structurales se ressentiront sûrement dans le spectre UV-visible. Les résultats de l'analyse cristallographique de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ sont détaillés en Annexe D.

Echantillon	SG_800	SG_900	SG_1000	VS_1000	VS2_1000x2
T (°C)	800	900	1000	1000	1000
$d(\text{Co-O}_1)$ (Å)	2.10(2)	2.07(1)	2.11(1)	2.04(1)	2.07(1)
$d(\text{Co-O}_2)$ (Å)	2.24(2)	2.25(1)	2.26(1)	2.18(1)	2.17(1)
$d(\text{Co-O}_3)$ (Å)	2.18(2)	2.20(2)	2.22(2)	2.13(1)	2.11(1)
$d(\text{Co-O}_4)$ (Å)	1.99(2)	1.98(1)	1.94(2)	1.97(1)	1.95(1)
Moyenne (Å)	2.13	2.13	2.13	2.08	2.08
Sigma (Å)	0.11	0.12	0.14	0.09	0.09
$O_1\text{-Co-O}_2$ (°)	79.7(9)	79.1(8)	79.8(8)	79.6(7)	79.8(8)
$O_1\text{-Co-O}_3$ (°)	99(1)	100.5(9)	99.7(9)	101.5(9)	99.7(9)
$O_1\text{-Co-O}_4$ (°)	145(1)	146(1)	146(1)	145(1)	146(1)
$O_2\text{-Co-O}_3$ (°)	101(1)	102.4(9)	97.1(8)	106.6(8)	97.1(8)
$O_2\text{-Co-O}_4$ (°)	134(1)	134(1)	134(1)	133(1)	134(1)
$O_3\text{-Co-O}_4$ (°)	83.6(9)	82.6(8)	82.9(9)	83.3(8)	82.9(9)
Moyenne (°)	107.1	107.4	106.6	108.2	106.6
Sigma (°)	26.7	27.2	27.3	26.3	27.3

Tableau 35 Distances cobalt-oxygène et angles O-Co-O dans $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ pour chaque échantillon (pour lesquels nous disposons de données synchrotron), ainsi que leurs moyennes et dispersions.

- Cas de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$

De même que pour *Gorodyova et al.*, la synthèse par voie solide ne nous a pas permis de former $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, ou alors comme phase secondaire. Celles présentes à 800 et 900 °C sont ZrP_2O_7 , ZrO_2 et $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$. A 1000 °C, nous observons une réduction partielle du Cu^{2+} en Cu^+ , avec la formation à la fois de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($P2_1/n$) et de $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R-3c$). ZrP_2O_7 étant majoritaire dans cet échantillon, nous suspectons la présence de cuivre sous une autre forme (présence de pics d'impuretés que nous n'avons pas pu identifier).

La synthèse par voie sol-gel au contraire permet d'obtenir $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ pur dès 800 °C (voir *Figure 98*). A 1000 °C, commence à apparaître ZrP_2O_7 , ce qui signifie que comme pour Co_SG_1000 , nous avons du cuivre présent dans une impureté (présence de pics d'impuretés que nous n'avons pas pu identifier).

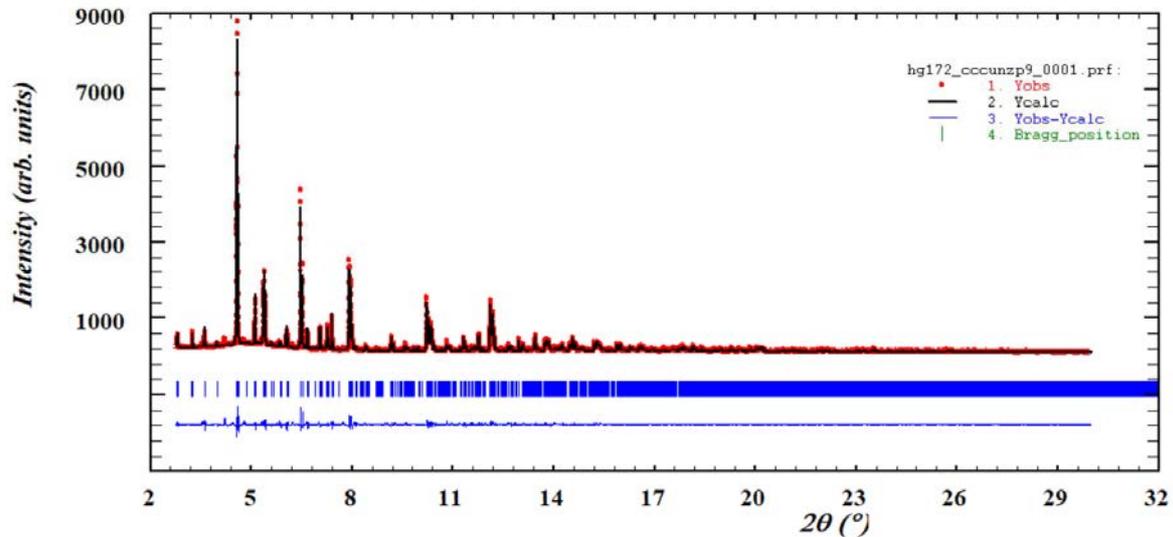


Figure 98 Analyse Rietveld du diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon Cu_SG_900 enregistré sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å.

Les résultats de l'Analyse Rietveld des échantillons contenant le composé $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ sont résumés dans le *Tableau 36*.

Echantillon	SG 800	SG 900	SG 1000
T (°C)	800	900	1000
a (Å)	12.4374(1)	12.4346(1)	12.4362(1)
b (Å)	8.8895(1)	8.8891(1)	8.8858(1)
c (Å)	8.8585(1)	8.8576(1)	8.8567(1)
β (°)	90.4952(5)	90.5085(3)	90.5227(2)
V_{maille} (Å ³)	979.37(1)	979.011(9)	978.651(7)
Occ Co	0.457(7)	0.456 (5)	0.470(4)
w%	100	100	89.3(4)
χ^2	0.546	0.707	1.42
R_{bragg}	7.97	7.02	9.34
Phases secondaires	/	/	ZrP ₂ O ₇

Tableau 36 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillons Cu_SG_800, Cu_SG_900 et Cu_SG_1000. Les incertitudes sont celles données par FullProf.

De même que pour $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, le taux d'occupation du site contenant Cu est légèrement inférieur à 0.5. Le volume de maille diminue très légèrement avec la température de calcination. De même que pour $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, le cuivre se trouve en coordinence 4. Mais la différence est qu'au lieu d'adopter la forme d'un tétraèdre déformé, il forme quasiment un plan avec les oxygènes l'entourant (voir *Figure 99*). De plus, ses quatre premiers voisins, avec lesquels il forme des liaisons, ne sont pas les mêmes que dans $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Cette distorsion s'explique à la fois par l'effet Jahn-Teller dû à la structure électronique d^9 de Cu^{2+} et par la grande déformabilité de cette structure dont les polyèdres ne sont liés que par les sommets. A notre connaissance, c'est la première fois que cet effet est observé dans une structure de type NZP.

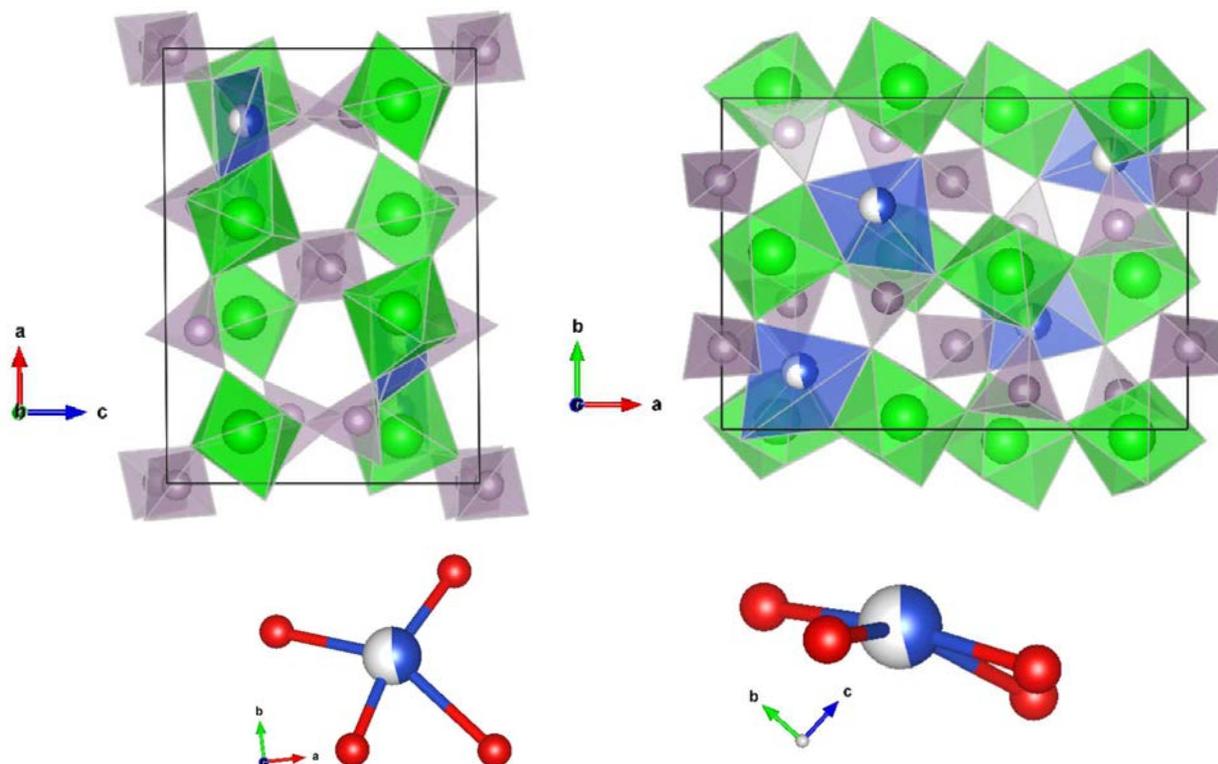


Figure 99 Structure cristalline de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, selon la direction $[010]$ (haut gauche) et selon la direction $[001]$ (haut droite), ainsi qu'un zoom sur le site plan carré du cuivre selon $[001]$ (bas gauche) et $[100]$ (bas droite). Vert = Zirconium, Gris = Phosphore, Bleu = Cuivre

L'analyse Rietveld nous permet d'obtenir les distances cuivre-oxygènes et les angles du polyèdre, indiqués dans le *Tableau 37*. La structure cristalline complète de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ est détaillée en Annexe D.

Echantillon	SG 800	SG 900	SG 1000
T ($^{\circ}\text{C}$)	800	900	1000
$d(\text{Cu}-\text{O}_1)$ (Å)	2.02(2)	2.01(2)	2.02(2)
$d(\text{Cu}-\text{O}_2)$ (Å)	2.15(2)	2.15(2)	2.19(2)
$d(\text{Cu}-\text{O}_3)$ (Å)	1.91(2)	1.89(2)	1.86(2)
$d(\text{Cu}-\text{O}_4)$ (Å)	2.48(2)	2.45(2)	2.42(1)
$\text{O}_1-\text{Cu}-\text{O}_2$ ($^{\circ}$)	100(1)	102(1)	102(1)
$\text{O}_1-\text{Cu}-\text{O}_3$ ($^{\circ}$)	167(1)	167(1)	165(1)
$\text{O}_1-\text{Cu}-\text{O}_4$ ($^{\circ}$)	102(1)	101(1)	100.3(9)
$\text{O}_2-\text{Cu}-\text{O}_3$ ($^{\circ}$)	88(1)	88(1)	87(1)
$\text{O}_2-\text{Cu}-\text{O}_4$ ($^{\circ}$)	148(1)	149(1)	148(1)
$\text{O}_3-\text{Cu}-\text{O}_4$ ($^{\circ}$)	66(9)	67.4(9)	67.0(8)

Tableau 37 Distances cuivre-oxygène et angles O-Cu-O dans $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ pour Cu_SG_800, Cu_SG_900 et Cu_SG_900.

7.3.2. Couleur

• Cas de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$

La totalité de nos échantillons sont d'un violet plus ou moins profonds. Ceux préparés par voie solide ont une couleur beaucoup plus intense. La *Figure 100* représente les spectres de nos échantillons contenant $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Les six spectres ont des formes similaires, correspondant aux transitions de Co^{2+} dans un site tétraédrique très déformé. On remarque une bande d'absorption vers 6000 cm^{-1} , une vers 9000 cm^{-1} et une large bande entre 14000 et 22000 cm^{-1} décomposée en trois bandes en 15000 , 17500 et 19000 cm^{-1} .

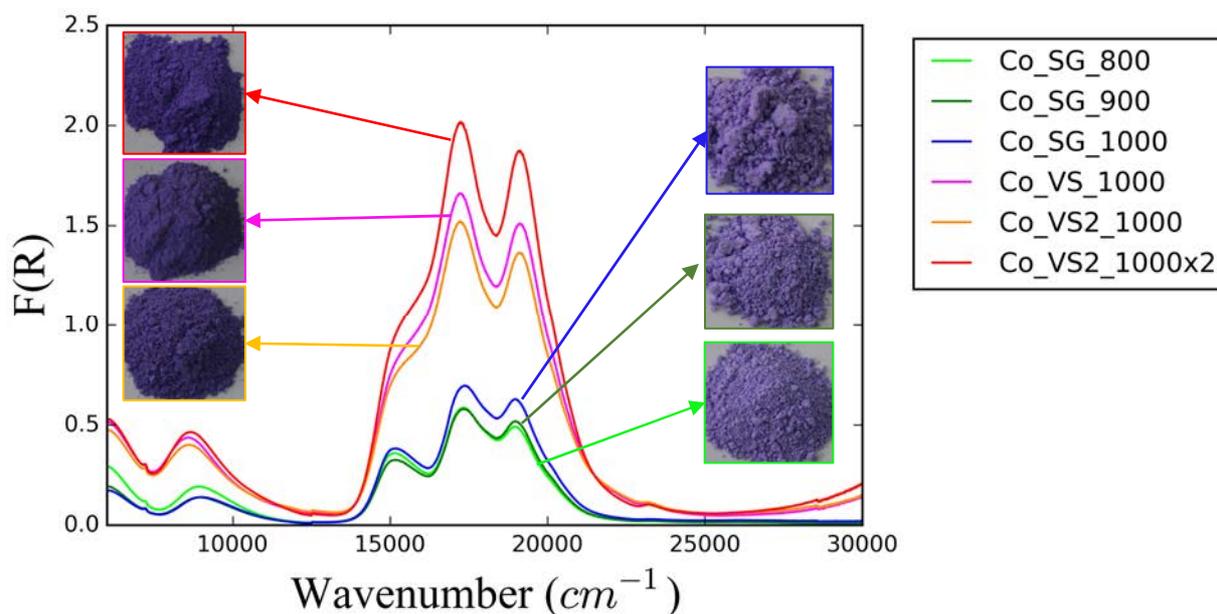


Figure 100 Spectres UV-visible des échantillons Co_SG_800, Co_SG_900, Co_SG_1000, Co_VS_1000, Co_VS2_1000 et Co_VS2_1000x2, accompagnés des photographies de chaque pigment.

Les échantillons préparés par voie solide présentent des transitions d'intensités beaucoup plus importantes, traduisant la couleur plus intense. Or nous savons que ces échantillons contiennent du cobalt sous la forme d'une impureté que nous n'avons pas pu identifier et que la phase $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ contient une faible proportion de Co^{3+} . Ce Co^{3+} ne cause pas de transfert de charge car les sites du cobalt sont trop éloignés les uns des autres et les transitions associées à Co^{3+} sont superposées à celles de Co^{2+} en coordination 4.

Parmi les échantillons préparés par voie sol-gel, Co_SG_1000 a une absorption plus importante, probablement liée au fait que son taux de cobalt est plus élevée, mais également au fait qu'une partie du cobalt est sûrement présent dans une impureté non identifiée.

Afin de mieux comparer la forme des spectres, nous les avons normalisés sur le maximum d'intensité de la bande en 17500 cm^{-1} (voir *Figure 101*). Celui de CoAl_2O_4 permet de comparer avec les transitions de Co^{2+} en site tétraédrique régulier. On note ainsi que la bande d'absorption de Co^{2+} en site tétraédrique est bien présente, avec ses trois composantes mais qu'elle est considérablement élargie, majoritairement vers les nombres d'ondes plus grands. Cet élargissement vient de la baisse de symétrie et de la déformation du tétraèdre. Par ailleurs, on remarque une très nette différence entre les spectres des échantillons préparés par voie sol-gel et ceux par voie solide. Les premiers présentent trois bandes bien marquées en 15000 , 17500 et 19000 cm^{-1} , tandis que chez les seconds la bande en 15000 cm^{-1} est moins marquée et donc plus lissée. Cela est peut-être lié au fait que les sites

tétraédriques dans les échantillons obtenus par voie solide présentent des distances Co-O en moyenne plus courte et moins dispersées, en particulier la distance $d(\text{Co-O}_3)$. Ces différences dans les distances Co-O vient probablement de la présence de Co^{3+} . De plus, la présence de cobalt dans une impureté a également un impact sur les transitions observées.

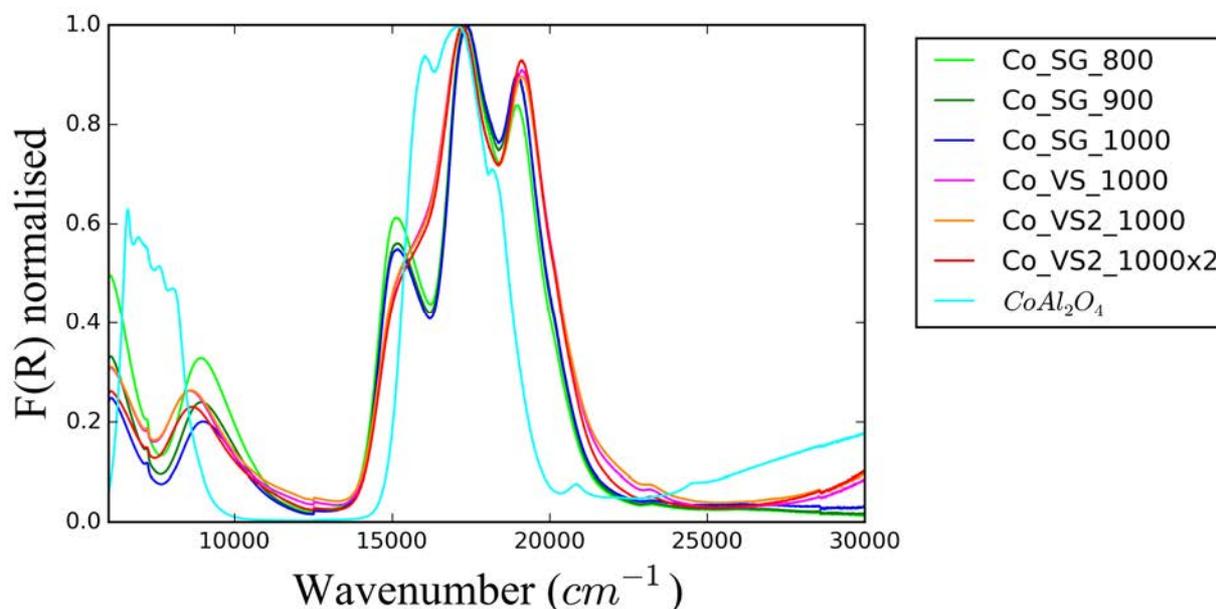


Figure 101 Spectres UV-visible normalisés sur le maximum d'intensité de la bande en 17500 cm^{-1} des échantillons Co_SG_800 , Co_SG_900 , Co_SG_1000 , Co_VS_1000 , CoVS2_1000 et CoVS2_1000x2 . Le spectre de CoAl_2O_4 est également présenté en guise de comparaison avec les transitions de Co^{2+} en site tétraédrique régulier.

- Cas de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$

Les échantillons Cu_VS_800 et Cu_VS_900 sont très pâles avec une teinte légèrement vert clair, les échantillons Cu_SG_800 et Cu_SG_900 sont bleu clair pâle et les échantillons calcinés à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sont marron.

Les spectres d'absorption UV-visible des échantillons au cuivre sont présentés *Figure 102*. Pour les échantillons calcinés à 800 et $900\text{ }^\circ\text{C}$, on note deux bandes d'absorption très faibles en intensité centrées en 11000 cm^{-1} (pour les deux voies de synthèse), et au-delà de 27000 cm^{-1} (pour la voie sol-gel). En revanche, les deux échantillons calcinés à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ présentent une bande d'absorption très large et relativement importante entre 14000 et 30000 cm^{-1} . Cu^+ ayant une configuration électronique d^{10} , il ne présente pas de transitions d-d. Cu^{2+} a une configuration électronique d^9 et se trouve en symétrie plan carré. Dans cette configuration, il présente deux transitions attribuées à $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2u}$ et $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_u$ ²¹⁰.

Pour Cu_VS_1000 , cela est lié à la présence combinée de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, ainsi que d'une impureté inconnue. Pour Cu_SG_1000 , nous suspectons la présence d'une impureté non identifiée contenant du cuivre, et donnant à l'échantillon sa couleur marron.

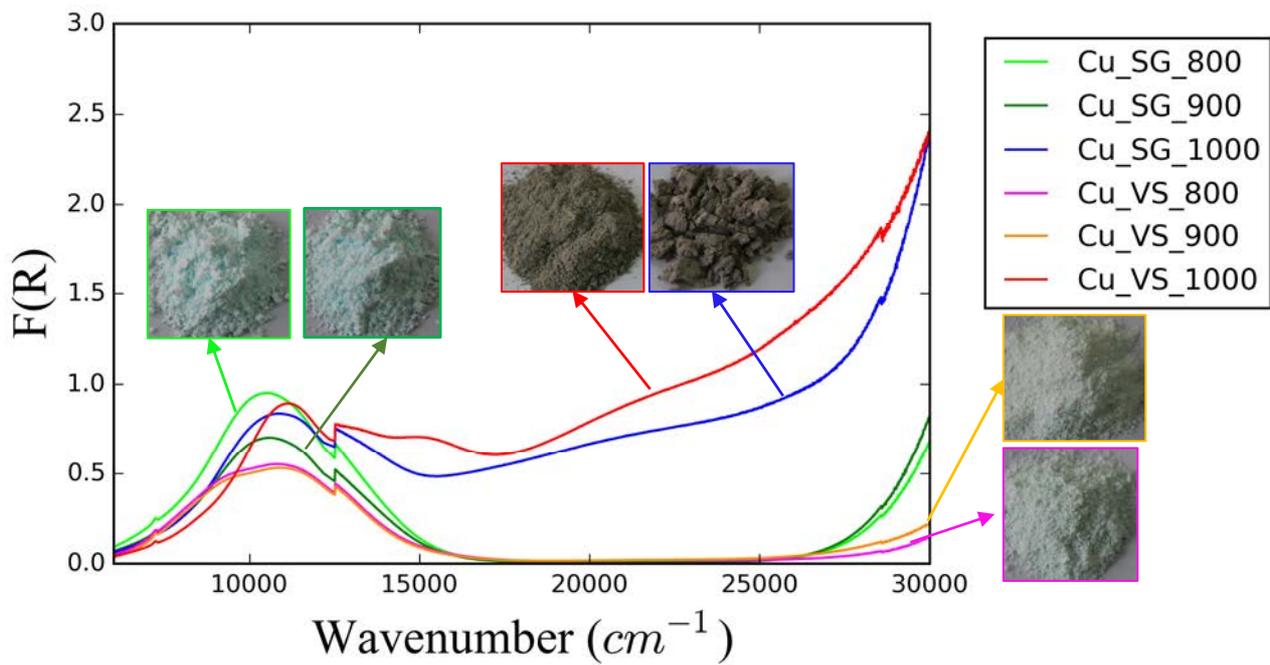


Figure 102 Spectres d'absorption UV-visible des échantillons Cu_SG_800, Cu_SG_900, Cu_SG_1000, Cu_VS_800, Cu_VS_900 et Cu_VS_1000, accompagnés des photographies de chaque pigment.

7.4. Réactivité en glaçure

7.4.1. Caractérisation par DRX

La *Figure 103* présente les diagrammes DRX des échantillons PCo_VS2_1000x2_5, PCo_VS2_1000x2_10, PCo_VS2_1000x2_33, PCu_SG_900_5, PCu_SG_900_10 et PCu_SG_900_33. Ces diagrammes montrent que les six glaçures contiennent plusieurs phases cristallines, dont aucune n'est notre pigment $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (ou $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$) d'origine. Les phases en présence dans chaque échantillon sont résumées dans le *Tableau 38*. La phase cristalline majoritaire est toujours $\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ ($I-43d$, $a = 10.31443(4) \text{ \AA}$).

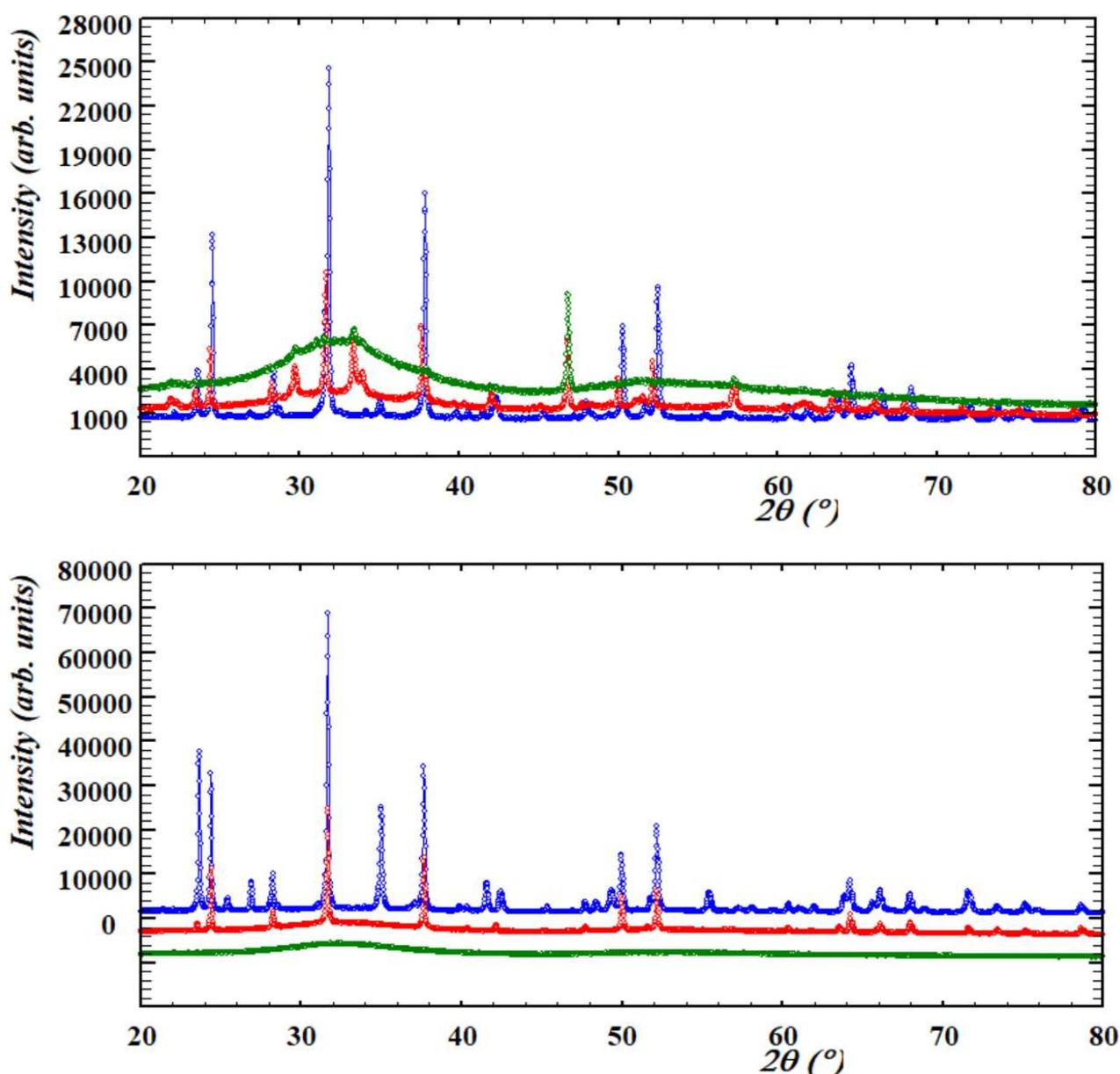


Figure 103 Diagramme de Diffraction des rayons X des échantillons : (haut) PCo_VS2_1000x2_5 (vert), PCo_VS2_1000x2_10 (rouge) et PCo_VS2_1000x2_33 (bleu) ; (bas) (haut) PCu_SG_900_5 (vert), PCu_SG_900_10 (rouge) et PCu_SG_900_33 (bleu), enregistrés sur le Bruker Endeavor D8 à la longueur d'onde du doublet K_α du cobalt ($K_\alpha(\text{Co}) = 1.788970 \text{ \AA}$).

Echantillon	Pigment d'origine	Proportion Pigment introduite (w%)	Phases cristallines
PCo_VS2_1000x2_5	Co_VS2_1000x2	5	Pb ₃ (PO ₄) ₂ Inconnue
PCo_VS2_1000x2_10		10	Pb ₇ Zr(PO ₄) ₆ ZrSiO ₄ Pb ₃ (PO ₄) ₂
PCo_VS2_1000x2_33		33	Pb ₇ Zr(PO ₄) ₆ ZrSiO ₄
PCo_VS_1000_10	Co_VS_1000	10	Pb ₇ Zr(PO ₄) ₆ ZrSiO ₄ Pb ₃ (PO ₄) ₂
PCo_SG_800_5	Co_SG_800	5	/
PCu_SG_900_5	Cu_SG_900	5	/
PCu_SG_900_10		10	Pb ₇ Zr(PO ₄) ₆
PCu_SG_900_33		33	Pb ₇ Zr(PO ₄) ₆ SiO ₂ (Trydimite)

Tableau 38 Récapitulatif des phases cristallines en présence dans chaque échantillon de peinture.

Ainsi, il semble que les pigments CoZr₄(PO₄)₆ et CuZr₄(PO₄)₆ ne soient pas stables dans le Fondant 4DA (39.5PbO-35.9B₂O₃-24.6 SiO₂) : quelles que soient les proportions dans lesquelles ils sont introduits, ils sont totalement dissous dans la matrice vitreuse et causent dans certains cas des dévitrifications.

La structure cristalline de Pb₇Zr(PO₄)₆ n'ayant jamais été résolue (le groupe d'espace et les paramètres sont déjà connus), nous avons utilisé les données de DRX synchrotron de l'échantillon PCo_VS2_1000x2_33 (voir *Figure 104*) pour résoudre sa structure (voir *Figure 105*). La structure cristalline complète de Pb₇Zr(PO₄)₆ est détaillée en Annexe D. Il s'agit d'un isotype de l'eulytine Bi₄(SiO₄)₃²¹¹. De nombreux autres isotypes ont été décrits, dont en particulier BiCa₃(PO₄)₃²¹², (Pb_{0.917}Nb_{0.083})₄(PO₄)₃²¹³ et Pb₄(PO₄)₂(SO₄)²¹⁴.

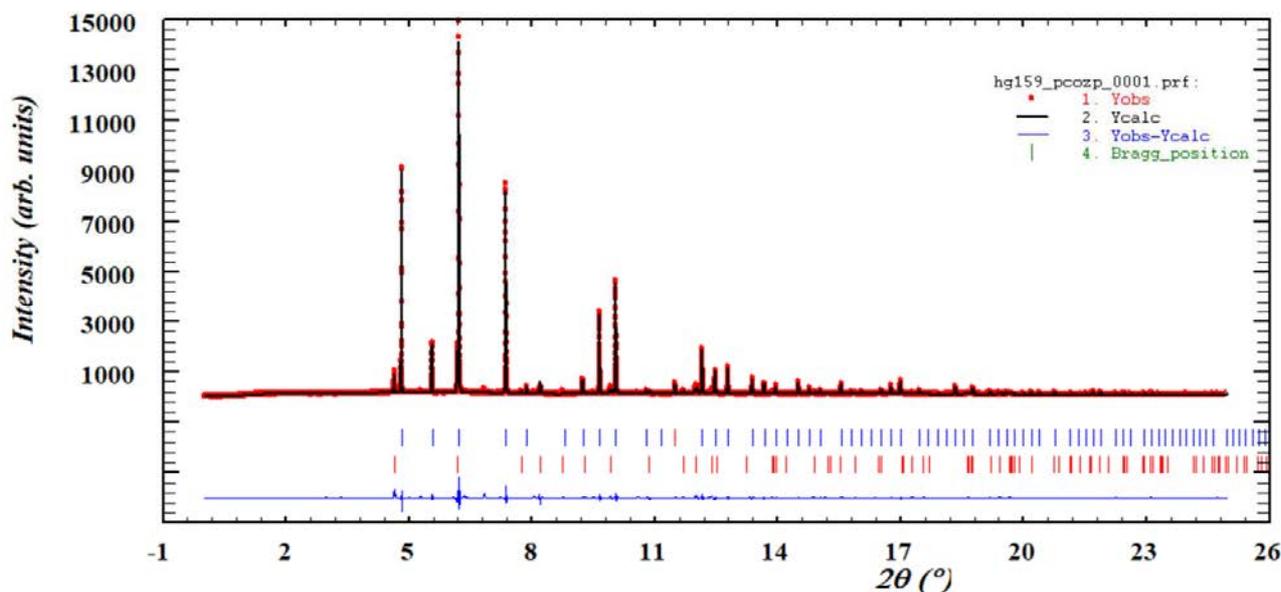


Figure 104 Analyse Rietveld du diagramme de Diffraction des rayons X de l'échantillon PCo_VS2_1000x2_33 enregistré sur la ligne ID22 de l'ESRF à la longueur d'onde 0.354493 Å. Bleu = Pb₇Zr(PO₄)₆, Rouge = ZrSiO₄.

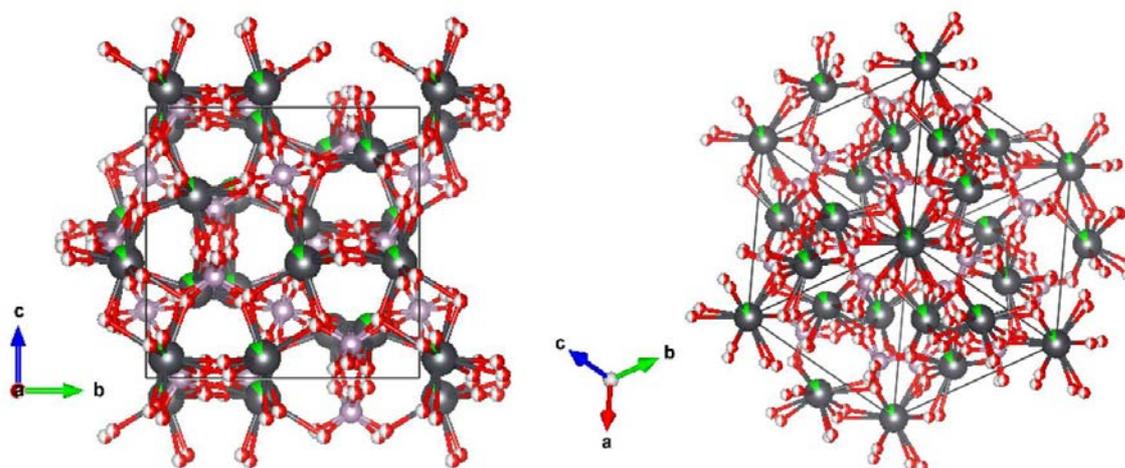


Figure 105 Structure de $Pb_7Zr(PO_4)_6$ selon les directions $[100]$ (gauche) et $[111]$ (droite). Rouge = Oxygène, Noir = Plomb, Vert = Zirconium

7.4.2. Couleur

La Figure 106 présente les spectres d'absorption du pigment Co_SG_900 (contenant $CoZr_4(PO_4)_6$) et des échantillons de peintures au cobalt. On remarque que tous les spectres de peintures ont une allure similaire, ce qui reflète un même environnement du cobalt. En revanche ces spectres sont très différents de celui du pigment d'origine, ce qui reflète bien que le composé NZP a été dissous lors de la cuisson. Le spectre obtenu est donc celui du cobalt dissous dans le fondant.

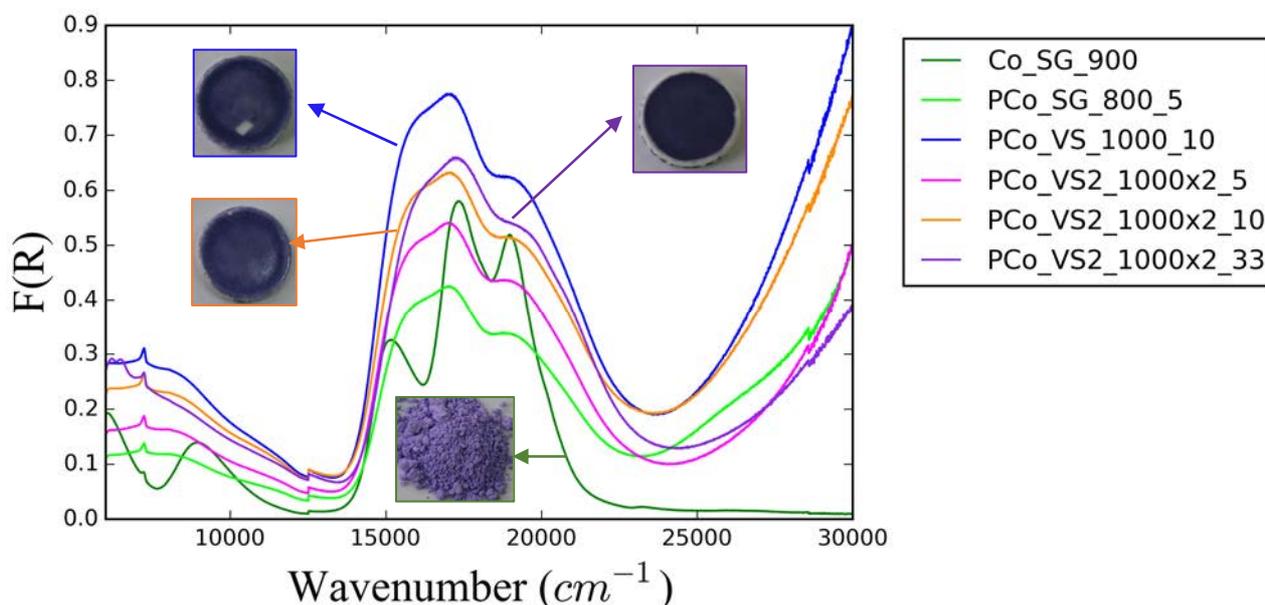


Figure 106 Spectres UV-visible des échantillons Co_SG_900, PCo_SG_800_5, PCo_VS_1000_10, PCo_VS2_1000x2_5, PCo_VS2_1000x2_10 et PCo_VS2_1000x2_33, accompagnés des photographies du pigment et de certaines peintures.

Afin de mieux comparer les spectres, nous les avons normalisés sur le maximum d'intensité de la bande en 17500 cm^{-1} (voir Figure 107). Le spectre de PCo(ac) (échantillon de 33 w% d'acétate de cobalt dissous dans le Fondant 4DA, décrit au Chapitre 5) est également présenté en guise de comparaison avec les transitions de Co^{2+} dissous dans le fondant 4DA. On note ainsi que tous les spectres des peintures ont des formes très proches, et que la totalité de notre cobalt a été dissous dans

le verre, confirmant ainsi la perte de notre pigment. La couleur obtenue est certes belle, mais elle peut être produite bien plus facilement en introduisant directement de l'acétate de cobalt dans la peinture. Les différences entre les spectres viennent des différentes proportions de zirconium et de phosphates dissous dans le verre, ainsi que par le taux de plomb et de silicium, qui a été modifié par la recristallisation.

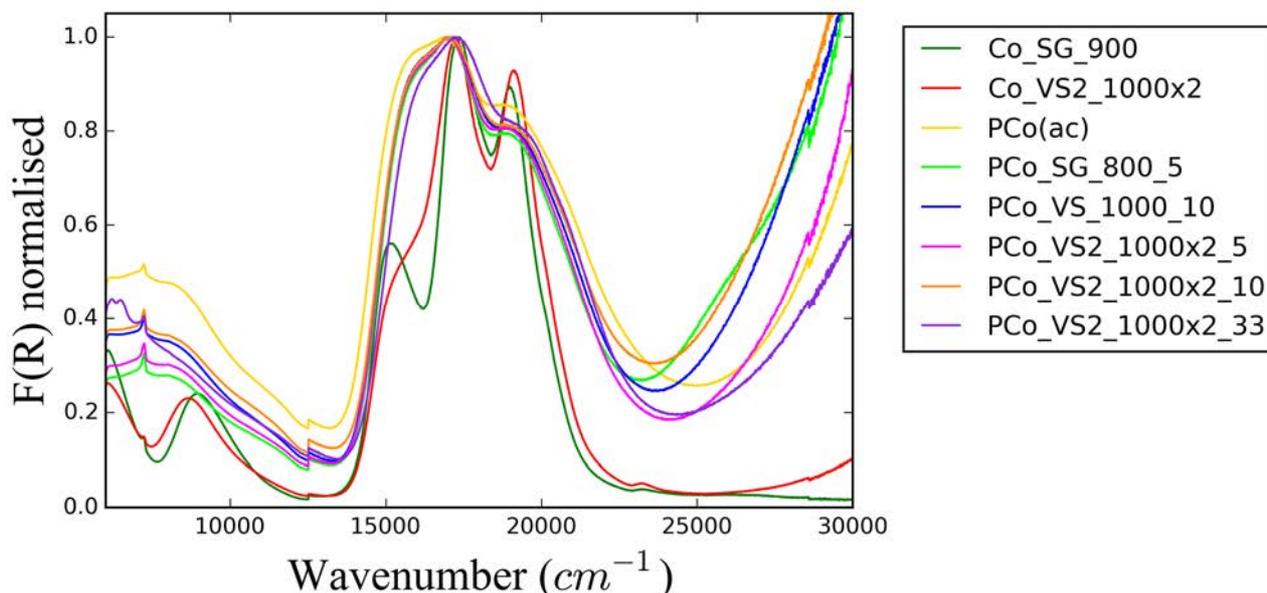


Figure 107 Spectres UV-visible normalisés sur le maximum d'intensité de la bande en 17500 cm^{-1} des échantillons Co_SG_900 , Co_VS2_1000x2 , PCo_SG_800_5 , PCo_VS_1000_10 , PCo_VS2_1000x2_5 , PCo_VS2_1000x2_10 et PCo_VS2_1000x2_33 . Le spectre de PCo(ac) (33 w% dans le Fondant 4DA) est également présenté en guise de comparaison avec les transitions de Co^{2+} dissous dans le fondant 4DA.

Dans le cas de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, on voit sur la Figure 108 que le spectre d'absorption dans les glaçures est modifié par rapport à celui du pigment d'origine : en effet le NZP est dissous dans la matrice vitreuse. Son spectre d'absorption se rapproche de plus en plus de celui de l'acétate de cobalt dissous dans le fondant à mesure que la proportion de phase NZP introduite augmente.

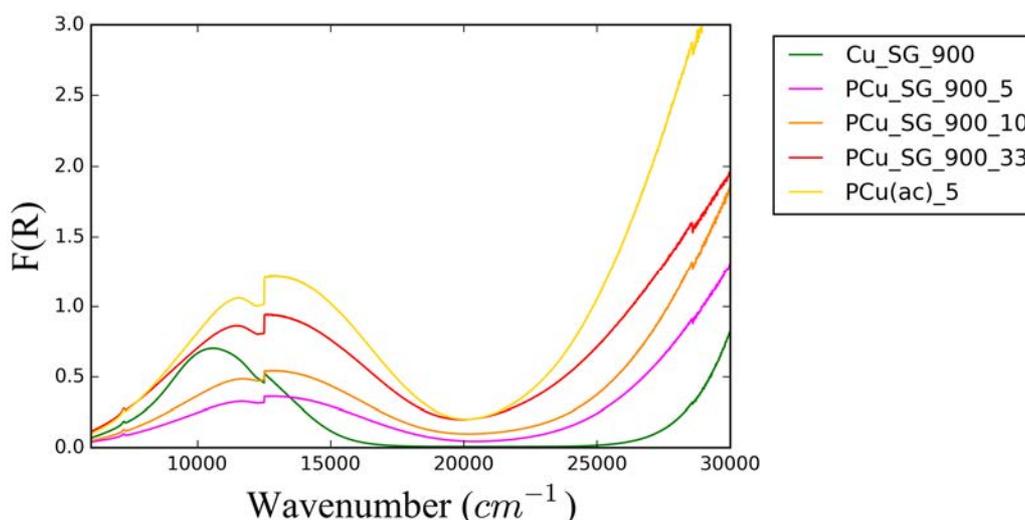


Figure 108 Spectres UV-visible des échantillons Cu_SG_900 , PCu_SG_900_5 , PCu_SG_900_10 , PCu_SG_900_33 . Le spectre de PCu(ac)_5 (5 w% d'acétate de cuivre dissous dans le Fondant 4DA) est également présenté en guise de comparaison avec les transitions de Cu^{2+} dissous dans le fondant 4DA. Le décrochement à 12500 cm^{-1} est dû au changement de filtre du spectromètre.

7.5. Conclusion

Ainsi, la possible utilisation des composés $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ à structure NZP distordue comme pigments a été étudiée. Plusieurs méthodes de synthèse ont été explorées, la voie solide et la voie sol-gel, et cela va influencer sensiblement les caractéristiques structurales et surtout la couleur des phases obtenues.

Dans le cas de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, le composé NZP n'est obtenu qu'à partir de 1000 °C par voie solide avec des impuretés, alors qu'il est obtenu pur dès 800 °C par voie sol-gel. La voie de synthèse entraînera également des conséquences sur la structure du NZP : dans la structure $P2_1/n$ le cobalt se trouve dans un site tétraédrique très déformé. Et la voie de synthèse va influencer sur la forme de ce tétraèdre. En effet par voie solide le tétraèdre présente des distances Co-O plus courtes, ce qui fait que le spectre UV-visible du pigment présente une forme différente de celui obtenu par voie sol-gel, et beaucoup plus intense. Nous suspectons dans les échantillons préparés par voie solide à 1000 °C, la présence de cobalt dans une impureté que nous n'avons pas pu identifier et celle de Co^{3+} dans le site du cobalt de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, expliquant ses paramètres de mailles et ses distances Co-O plus faibles. Le cobalt dans l'impureté aura un impact certain sur la couleur du composé, là où le Co^{3+} n'en aura que peu : en effet les distances Co-Co sont trop longues pour causer des transferts de charge, compte tenu par ailleurs de l'occupation à 50 % des sites. Ainsi, les pigments obtenus par voie solide, bien que moins purs et nécessitant une plus grande température de calcination, sont plus stables thermiquement (d'après les résultats de *Gorodylova et al.*⁴) et ont une couleur violette beaucoup plus prononcée. Seuls les échantillons Co_SG_800 et Co_SG_900 sont ainsi considérés comme les plus proches de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ idéal et leurs données structurales seront donc retenues.

Dans le cas de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, la voie solide ne permet pas d'obtenir le composé recherché, ou alors comme phase secondaire. La voie sol-gel en revanche, permet de l'obtenir pur dès 800 °C. Néanmoins, à plus haute température (1000 °C), la présence d'une impureté contenant du cuivre donne au pigment une couleur marron. Les pigments contenant $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ monophasé (voie sol-gel à 800 ou 900 °C) ont une couleur bleu clair très légère. Cette coloration vient du fait que le Cu^{2+} adopte une coordinence plan carré. Mais la couleur obtenue est extrêmement claire et nous laisse penser que son utilisation comme pigment est difficile.

Pour ce qui est de la stabilité en glaçure pour porcelaine, il semble que les pigments $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ne soient pas stable dans le fondant 4DA de peinture de petit feu : systématiquement, le composé est dissous dans la matrice vitreuse et n'est plus détecté en DRX. Et lorsque celui-ci est introduit en proportions importantes, un phénomène de cristallisation est observé, avec la formation de $\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ et Zr_4SiO_2 . Pourtant, les études publiées dans la littérature semblent donner des résultats prometteurs dans d'autres glaçures. Il pourrait être intéressant de poursuivre les études de stabilité de ces pigments dans d'autres types de fondants.

Grâce aux enregistrements DRX synchrotron réalisés sur la ligne ID22 de l'ESRF, nous avons eu la possibilité de résoudre les structures de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, ainsi que celle du composé de dévitrification $\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ à structure eulytine, qui n'avaient à ce jour pas été rapportées.

Conclusion générale

L'un des objectifs de cette thèse était de proposer une caractérisation physico-chimique de la collection du Laboratoire de la Manufacture de Sèvres, en étudiant plus particulièrement un de ses pigments emblématiques : le Bleu Thénard CoAl_2O_4 . L'idée était de comprendre la démarche de recherche de Thénard lors de la création de ce pigment et de comprendre pourquoi son adaptation en glaçure pour porcelaine à Sèvres fut si difficile. Ce faisant, nous voulions avoir une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution et recristallisation du pigment lors de la cuisson de la peinture. Un dernier objectif était d'appliquer ces connaissances au développement de nouvelles couleurs, via l'étude de composés de type NZP.

Nous avons dans un premier temps retracé l'histoire du Bleu Thénard, de sa création à son intégration dans la palette de Sèvres, en nous replaçant dans le contexte du développement de la chimie, de la minéralogie et de la cristallographie aux XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles, et de l'évolution des connaissances concernant la famille des minéraux spinelles. Nous avons ainsi montré que Thénard faisait appel à une synthèse par voie sol-gel (novateur pour l'époque) suivie d'une calcination, en utilisant un large excès d'alumine. Nous savons également qu'à Sèvres, Brongniart a soumis à l'analyse chimique des échantillons de Bleu Thénard et a ensuite tenté de reproduire la synthèse, très probablement par réaction à l'état solide, et probablement aussi avec un excès d'aluminium moins important, si ce n'est nul. Le seul témoignage dont nous disposons sur les difficultés d'adaptation en glaçure sont les quelques échantillons historiques retrouvés, et le texte de Brongniart indiquant ne pas trouver les conditions telles que la couleur ne se détruise pas lors de la cuisson⁵³.

Ces informations nous ont conduits à nous intéresser à la synthèse de pigments spinelles de compositions intermédiaires entre CoAl_2O_4 et Al_2O_3 , et à leur stabilité dans une peinture de petit feu. Une étude exhaustive de la littérature nous a montré que les compositions qui nous intéressent ici ont été très peu étudiées, à l'exception des points extrêmes CoAl_2O_4 et Al_2O_3 . De plus, peu d'études se sont intéressées à la stabilité de pigments spinelles en glaçures de porcelaines, et celles-ci laissent penser que la dissolution du pigment peut être dans certains cas non-congruente, et induire une modification de la couleur lors de la cuisson^{152,153}.

Nous avons donc revisité la synthèse de Thénard par coprécipitation suivie d'une calcination de mélanges de composition initiale $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), et les avons analysés par DRX, Spectroscopie UV-visible et Raman et observation au MEB couplées à l'analyse EDX. Ainsi, il existe une solution solide jusqu'à $x = 0.43$, de structure spinelle cubique pour $x = 0$ et à 1400 °C et tétragonale dans les autres cas. Nous observons un phénomène de démixtion au-delà de $x = 0.5$: deux phases spinelles co-existent, l'une microcristalline et riche en cobalt, l'autre nanométrique qui en est quasiment dépourvue. La connaissance de la littérature et l'analyse EDX nous ont permis, en prenant en compte le fait que nos échantillons ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, de postuler la composition de ces deux phases et de réaliser les affinements Rietveld. Grâce à la résolution de sa structure, la phase pauvre en cobalt a été rapprochée de l'alumine γ . À proximité de la stœchiométrie ou à basse température, on remarque que la réaction est incomplète : Al^{3+} est localement déficitaire dans la structure, et afin de compenser cette perte de charge, une partie du Co^{2+} devient Co^{3+} . La présence simultanée de Co^{2+} et de Co^{3+} en site octaédrique va provoquer des transferts de charge et donner une couleur verte très sombre, qui persiste, pour $x = 0$, même à 1400 °C. Thénard faisait donc appel à un excès d'aluminium pour s'affranchir de la couleur verte et obtenir le bleu désiré.

Suite à cela, les pigments synthétisés ont été introduits dans une peinture de petit feu et analysés. Nous apprenons ainsi que lors de la cuisson de la peinture, un phénomène de dissolution se produit, suivi d'une recristallisation. Ce phénomène efface en grande partie l'histoire thermique du composé, et pour une même composition, quelle que soit la température de calcination la même phase spinelle est obtenue. La composition x initiale du pigment est elle-même largement modifiée, car la phase spinelle recristallisée est très proche de CoAl_2O_4 . La recristallisation implique que dans le cas des pigments monophasés non stœchiométriques, une plus grande proportion d'aluminium soit dissoute dans la matrice vitreuse. Dans le cas des pigments diphasés contenant la phase spinelle $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$ de type alumine γ , celle-ci est entièrement dissoute dans la matrice vitreuse et ne recristallise pas. La présence de cette alumine γ permet de préserver la phase spinelle CoAl_2O_4 qui elle est moins dissoute. Néanmoins, quand elle est introduite en trop grandes quantités, elle réagit avec l'oxyde de bore du fondant pour former $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Ces cristaux sous forme de longues aiguilles fragilisent la couche picturale et causent la dévitrification de la glaçure. A l'inverse, l'alumine α recristallise en alumine α micrométrique sans conséquence visible.

La mise en glaçure des pigments provoque une altération de leur couleur, à cause de la dissolution partielle du pigment et donc un changement de l'environnement du cobalt d'une part, et de la modification de sa valence d'autre part. La spectroscopie UV-visible montre la présence de Co^{3+} dans nos peintures, dans des proportions supérieures à celle des pigments. La spectroscopie XANES nous a permis d'obtenir une approximation de la quantité de $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$, Co^{3+} et $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$ dans la phase cristalline et dans la phase vitreuse. Il en ressort que dans les deux phases, la présence de Co^{3+} semble certes faible mais non nulle. On remarque également, que selon le taux de cobalt dissous dans la matrice vitreuse, la part de chaque espèce $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$, Co^{3+} et $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$ change : à faible taux de cobalt, celui-ci est plutôt présent sous la forme de $\text{Co}^{2+}[\text{IV}]$ et plus on en introduit, plus la part de $\text{Co}^{2+}[\text{VI}]$ augmente jusqu'à devenir majoritaire. La part de Co^{3+} reste constante. Les mesures DANES concordent avec les résultats obtenus par spectroscopie XANES et montrent le fort potentiel de cette technique pour répondre à ce type de questions, même si la présence de plomb dans nos échantillons rend l'acquisition de spectres de bonne qualité difficile. Probablement, ce type de mesure sélective au sein d'un mélange de phases, avec des temps d'acquisition plus longs, et des échantillons sans plomb (avec un autre type de fondant) peut donner des résultats de très bonne qualité et une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre lors de la cuisson d'une peinture de petit feu.

Le fait que l'alumine γ recristallise en $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ alors que l'alumine α recristallise en alumine α nous a interrogés. Nous avons donc entrepris d'étudier de plus près les mécanismes de dissolution et de recristallisation de ces aluminés séparément. Pour ce faire, nous avons préparé plusieurs échantillons de glaçures contenant diverses proportions en alumine (α ou γ). On remarque que pour des proportions d'alumine relativement faibles (jusqu'à 10 w%), la totalité est dissoute lors de la cuisson, et le verre obtenu est le même quelle que soit la source d'alumine utilisée (α ou γ). A partir de 20 w% d'alumine, nous observons un phénomène de recristallisation. L'alumine γ étant très réactive, elle est très rapidement dissoute dans le verre à haute température, et quand la température diminue et que l'aluminium se retrouve en sursaturation, elle ne peut pas se reformer car elle est métastable et ne peut être préparée que par voie solide. C'est donc le borate qui se forme, car plus facile à former que l'alumine α . Au contraire, l'alumine α est plus stable thermiquement et donc sera dissoute moins facilement. Lorsque la température diminue et que la solubilité diminue, des germes d'alumine α encore présents vont servir de support à la croissance de l'alumine α et inhiber la germination d' $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Si néanmoins nous n'étudions que la phase vitreuse de ces échantillons, nous voyons qu'en augmentant le taux d'alumine, la proportion de BO_4 diminue de la même manière pour les glaçures α et γ . L'aluminium est majoritairement en coordinence 4, même si la coordinence 5 a été détectée. De plus le nombre d'oxygènes non pontants diminue dans les deux cas, mais pour les glaçures γ , comme le bore recristallise, le rapport $[\text{PbO}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ augmente, et donc les atomes de plomb surnuméraires créent des ONP. Le verre est donc plus dépolymérisé que pour les glaçures α .

En pratique, pour l'application qui nous intéresse ici, c'est-à-dire l'intégration en peinture de petit feu de pigments de type Bleu Thénard, nous ne parlerons de dévitrification que lorsque l'alumine réagit avec le Bore du fondant pour donner des cristaux aciculaires massifs de $Al_4B_2O_9$. En effet, la substance de l'alumine α microcristalline dans la glaçure n'est pas considérée comme un problème et n'endommagera pas la couche de peinture. A la Manufacture de Sèvres, plusieurs pigments pour peinture de petit feu contiennent de l'alumine α comme phase secondaire (dont le pigment 10102 contenant $CoAl_2O_4$ et $\alpha-Al_2O_3$) sans que ne soient rencontrés de problèmes. Pour l'alumine γ en revanche, comme mis en évidence au Chapitre 4, il convient de ne pas l'introduire en trop grande proportions, et de rester sous la limite de cristallisation.

Ces résultats ont mis en évidence le processus de dissolution/recristallisation des spinelles dans les peintures de petit feu, la formation de Co^{3+} à la fois dans la matrice vitreuse et dans la phase spinelle et les phénomènes de dévitrification. Il semble que la manière optimale de produire une peinture de petit feu au Bleu Thénard, avec une belle couleur bleue, suffisamment stable et ne présentant pas de dévitrification, consiste à employer une composition initiale « $Co_{0,5}Al_{2,33}O_4$ », et calciner à 1000 ou 1200 °C. Le pigment est donc composé de deux phases spinelles (et d'alumine α si calciné à 1200 °C) exemptes de Co^{3+} . La seconde phase pauvre en cobalt est entièrement dissoute dans la peinture, mais en quantités suffisamment faibles pour ne pas causer de dévitrifications. La phase spinelle riche en cobalt est quant à elle préservée et colore notre peinture d'un beau bleu. Elle contient une très faible quantité de Co^{3+} , sans conséquence pour autant sur la couleur. De plus, le pigment étant préservé, la part de cobalt dissous dans le verre est très faible. Ce dernier sera donc majoritairement en coordinence IV, assurant un faible impact sur la couleur bleue de la peinture.

Enfin, forts de ces résultats, nous nous sommes intéressés à la synthèse de $CoZr_4(PO_4)_6$ et $CuZr_4(PO_4)_6$, à leur couleur et à leur stabilité en peinture de petit feu, dans l'optique de développer de nouvelles couleurs. $CoZr_4(PO_4)_6$ et $CuZr_4(PO_4)_6$ présentent un potentiel pour une utilisation comme pigments. Plusieurs méthodes de synthèses ont été explorées, la voie solide et la voie sol-gel, ce qui va grandement influencer les phases obtenues, leurs caractéristiques structurales ainsi que leur couleur. Dans le cas de $CoZr_4(PO_4)_6$, le composé NZP n'est obtenu qu'à partir de 1000 °C par voie solide, alors qu'il est obtenu pur dès 800 °C par voie sol-gel. Dans la structure $P2_1/n$, le cobalt se trouve dans un site tétraédrique très déformé. Et la voie de synthèse va influencer la forme de ce tétraèdre. En effet par voie solide le tétraèdre présente des distances Co-O plus courtes, ce qui fait que le spectre UV-visible du pigment aura une forme différente de celui obtenu par voie sol-gel, et beaucoup plus intense. Nous suspectons dans les échantillons préparés par voie solide à 1000 °C, la présence de cobalt dans une impureté que nous n'avons pas pu identifier et celle de Co^{3+} dans le site du cobalt de $CoZr_4(PO_4)_6$, expliquant ses paramètres de mailles et ses distances Co-O plus faibles. Le cobalt dans l'impureté aura un impact certain sur la couleur du composé, là où le Co^{3+} n'en aura que peu : en effet les distances Co-Co sont trop longues pour causer des transferts de charge. Ainsi, les pigments obtenus par voie solide, bien que moins purs et nécessitant une plus grande température de calcination, ont une couleur violette beaucoup plus prononcée. Dans le cas de $CuZr_4(PO_4)_6$, la voie solide ne permet pas d'obtenir le composé recherché que comme phase secondaire. La voie sol-gel en revanche, permet de l'obtenir pur dès 800 °C. Néanmoins, à plus haute température (1000 °C), la présence d'une impureté contenant du cuivre donne au pigment une couleur marron. Les pigments contenant $CuZr_4(PO_4)_6$ monophasé (voie sol-gel à 800 ou 900 °C) ont une couleur bleu clair très légère. Cette coloration est due à l'environnement plan carré de Cu^{2+} . Mais la couleur obtenue est extrêmement claire et nous laisse penser que l'utilisation de ce composé comme pigment est difficile.

Pour ce qui est de la stabilité en glaçure pour porcelaine, il semble que les pigments $CoZr_4(PO_4)_6$ et $CuZr_4(PO_4)_6$ ne soient pas stables dans le fondant 4DA de peinture de petit feu : systématiquement, le composé est dissous dans la matrice vitreuse et n'est plus détecté en DRX. Et lorsque celui-ci est introduit en proportions importantes, un phénomène de recristallisation est observé, avec la formation de $Pb_7Zr(PO_4)_6$ et Zr_4SiO_2 . Pourtant, les études publiées dans la littérature

semblent donner des résultats prometteurs dans d'autres glaçures. Il pourrait être intéressant de poursuivre les études de stabilité de ces pigments dans d'autres types de fondants.

Enfin, grâce aux enregistrements DRX synchrotron réalisés sur la ligne ID22 de l'ESRF, nous avons eu la possibilité de résoudre les structures de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, ainsi que le composé de dévitrification $\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ à structure eulytine, qui n'avaient à ce jour pas été rapportées.

Glossaire

Le glossaire présenté ici est tiré de celui écrit par Louisiane Verger dans sa thèse ¹ et de celui donné dans la fiche *Les arts de la table* disponible sur le site internet de la Manufacture ^{50,215}.

Biscuit : Porcelaine cuite à haute température sans décor ni émail.

Céramique : Au sens traditionnel, terme générique désignant l'ensemble des industries de l'argile soumises à l'épreuve du feu : terre cuite ou poterie, terre vernissée, faïence, grès, porcelaine.

Colorant : A Sèvres, un colorant est distingué d'un pigment qui est issu d'une plante. Ici, nous utiliserons indifféremment le terme colorant ou pigment.

Couleur de grand feu : Les couleurs de grand feu cuisent à plus de 1200 °C. Elles ne se retouchent pas après cuisson.

Couleurs de petit feu (ou Peinture) : Les couleurs de petit feu étaient appelées couleurs de moufles au 19^e siècle. Elles cuisent à moins de 1000 °C. Elles peuvent être retouchées après cuisson ; la pièce est alors cuite de nouveau mais à une température inférieure.

Couverte (ou émail) : enduit vitrifiable posé sur une céramique imperméable après cuisson (grès, porcelaine) pour lui donner un aspect brillant.

Cuisson : opération qui donne à la céramique sa solidité. Le résultat obtenu est irréversible.

Cuisson de dégourdi : Correspond à la cuisson préliminaire de la porcelaine crue à 980 °C. Elle permet d'enlever lentement l'eau présente dans la porcelaine crue et provoquer la métakaolinisation, ce qui confère une solidité à l'objet tout en conservant une porosité nécessaire pour appliquer un émail. La montée en température varie suivant la taille de l'objet à dégourdir. Elle est en moyenne de 10 h.

Faïence : terre cuite recouverte d'une glaçure à base d'étain (glaçure stannifère) qui la rend blanche, opaque et imperméable.

Faïence fine : terre cuite blanche, obtenue par l'ajout de silex calciné et broyé à l'argile, recouverte d'une simple glaçure.

Feldspath : Les feldspaths sont des minéraux qui entrent dans la composition des pâtes de porcelaine. Ils jouent le rôle de fondant car ils sont riches en alcalins et alcalino-terreux. Trois types sont distingués : le feldspath sodique ou albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, le feldspath potassique ou orthose KAlSi_3O_8 et le feldspath calcique ou anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Les feldspaths sont rarement trouvés purs naturellement et présentent des teneurs variées en sodium, potassium et calcium. Suivant l'origine géographique du feldspath utilisé, la composition de la pâte de porcelaine doit donc être ajustée.

Fondant : Peut avoir deux sens. 1° composé formant facilement un verre avec lequel est mélangé un colorant pour donner une peinture de petit feu. 2° Composé à point de fusion peu élevé, ajouté lors d'une calcination pour qu'il passe à l'état liquide et facilite la cristallisation.

Glaçure (ou émail) : enduit vitrifiable posé sur une céramique dont la pâte reste poreuse après cuisson (terre cuite, faïence) pour la rendre imperméable et pour pouvoir la décorer. Glaçure stannifère (à base d'étain), glaçure plombifère (à base de plomb).

Grès : argile imperméable après cuisson, même sans émaillage.

Kaolin : Le kaolin est une argile alumineuse de type TO qui se distingue par sa blancheur. Il est le constituant essentiel de la pâte dure de porcelaine. Il apporte de la plasticité à la pâte et lui procure également une bonne tenue au feu.

Palette de couleurs : Ensemble de couleurs obtenues à partir d'un type de décor, déposé sur un type de pâte. Exemple : palette des couvertes colorées de pâte dure nouvelle (CCPN).

Pâte dure ancienne D.A. : La pâte de porcelaine dure ancienne ou D.A. doit son existence à la découverte d'un gisement de kaolin près de Limoges. Sa composition est proche de celle des porcelaines chinoises. Cette pâte très riche en kaolin (70% massique) présente une bonne tenue au feu contrairement à la pâte tendre. Elle cuit entre 1360 et 1400°C, soit une température moyenne de 1380°C, sous atmosphère réductrice.

Pâte dure nouvelle D.N. : La pâte dure nouvelle ou D.N. a été mise en service à la manufacture en 1882. Son élaboration répond à une volonté d'obtenir des décors colorés qui ne pouvaient être obtenus sur la pâte D.A. Les recherches effectuées par les chimistes de la Manufacture ont conduit à une pâte moins riche en kaolin (40% massique), cuisant à 1280°C. Bien que moins blanche que les autres pâtes, la D.N. permet d'obtenir un compromis entre la solidité de la pâte dure D.A. et les couleurs vives de la pâte tendre.

Porcelaine : céramique composée de kaolin, feldspath et quartz, dite **porcelaine dure**, par opposition à la **porcelaine tendre**, sans kaolin et rayable à l'acier. Après cuisson, la porcelaine est blanche, translucide et sonore. La porcelaine dure est fabriquée en Chine depuis le VIII^e siècle, en Europe il a fallu attendre le XVIII^e siècle. A Sèvres, cette porcelaine est utilisée à partir de 1770, grâce à la découverte d'un gisement de kaolin dans la région de Limoges en 1768.

Porcelaine crue : Désigne une porcelaine n'ayant subi aucune cuisson.

Porcelaine dégourdie : Porcelaine qui a subi la cuisson de dégourdi à 980°C.

Porcelaine émaillée : Porcelaine recouverte d'émail coloré ou incolore, cuite à la température de cuisson de la pâte.

Smalt (ou Saffre) : Verre coloré à partir d'oxyde de cobalt fritté et broyé afin d'être utilisé comme colorant.

Annexe A : La Diffraction aux Rayons X et l'analyse Rietveld

1. La diffraction des rayons X sur poudre

La Diffraction des Rayons X ou (DRX) est une technique d'analyse permettant la caractérisation de la structure cristalline d'un échantillon. En effet, un cristal peut être décrit comme un réseau de nœuds sur lesquels sont placés des motifs et qui s'organisent sous la forme de familles de plans (hkl) d'équation $hx + ky + lz = m$ définis par leur distance interréticulaire d_{hkl} .

Lorsqu'un photon de rayon X arrive sur un atome, il peut être soit absorbé, soit diffusé, c'est-à-dire qu'il continuera sa route avec une direction modifiée. Cette diffusion peut être élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie, soit inélastique (avec perte d'énergie). La diffraction des rayons X est basée sur la diffusion cohérente élastique. Quand un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les photons diffusés peuvent entrer en interférence : un signal diffracté sera mesuré en cas d'interférence constructive dans le cas de photons diffusés par des atomes d'une même famille de plans (hkl). La loi de Bragg donne les conditions d'interférence constructive :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec d_{hkl} la distance interréticulaire, θ l'angle de diffraction (entre le faisceau incident et le plan hkl), n un entier et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Ainsi, en scannant sur plusieurs angles, ou plusieurs longueurs d'ondes, il est possible d'accéder aux distances interréticulaires des différentes familles de plans du cristal et ainsi à sa structure cristallographique.

Dans le cas d'un échantillon en poudre, le plus souvent on mesure l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. On obtient alors un diffractogramme sur poudre caractérisé par la position des pics de diffraction, leur forme et leur intensité.

- *Position des pics*

D'après la loi de Bragg, pour une longueur d'onde constante, la position du pic de Bragg (angle diffracté) est directement liée à la distance interréticulaire et donc aux paramètres de maille. Il est possible d'utiliser des logiciels d'indexation automatique afin de déterminer la maille d'un composé à partir de la position des pics, ou de faire appel à une base de données si la structure est déjà connue.

- *Profil des pics*

Le profil des pics de diffraction dépend de plusieurs paramètres : la distribution en longueurs d'onde du rayonnement incident, les caractéristiques instrumentales du diffractomètre (largeur des fentes etc.) et de la microstructure de l'échantillon (taille des cristallites, contraintes dans l'échantillon, orientations préférentielles).

- *Intensité des pics*

L'intensité du pic de diffraction dépend de la géométrie de diffraction choisie. En géométrie de Bragg-Brentano, l'équation dictant l'intensité est :

$$I_{hkl} = \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64\pi R} \frac{1}{\mu} \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{j_h}{V_c^2} Lp |F_h|^2$$

Avec I_0 l'intensité du rayonnement incident, λ la longueur d'onde du rayonnement incident, l_s la hauteur de la fente du détecteur, R la distance échantillon-détecteur, μ le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon, e la charge de l'électron, m_e la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière, j_h la multiplicité de la réflexion $h = (hkl)$, V_c le volume de la maille, Lp le facteur de Lorentz-polarisation et enfin F_h le facteur de structure de la réflexion h , ou amplitude diffractée de la maille élémentaire. Il est égal à :

$$F = \sum_i f_i(\mathbf{Q}, E) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \exp(-\beta_i \mathbf{Q}^2)$$

Avec \mathbf{Q} le vecteur de diffusion, f_i le facteur de diffusion atomique et β_i le paramètre de déplacement atomique d'origine thermique ou résultant d'un désordre et \mathbf{r}_i le vecteur position de l'atome i . f_i peut également s'écrire :

$$f_i(\mathbf{Q}, E) = f_i^\circ(\mathbf{Q}) + f_i'(E) + i f_i''(E) = f_i^\circ(\mathbf{Q}) + \Delta f(E)$$

Avec $f_i^\circ(\mathbf{Q})$ le facteur de diffusion de Thomson qui ne dépend que du vecteur de diffusion et donc du pic de Bragg considéré et $\Delta f(E)$ le facteur de diffusion résonnante, qui ne dépend que de l'énergie incidente. Dans le cas présent, nous travaillons à longueur d'onde et donc à énergie constante.

Pour résumer :

- La symétrie (groupe d'espace) et les paramètres de maille déterminent la position des pics.
- La forme des pics dépend des caractéristiques instrumentales et de la microstructure de l'échantillon.
- L'intensité des pics est fonction des coordonnées atomiques, de la nature des atomes présents dans la maille (dont dépend le facteur de diffusion), des paramètres de déplacement thermique et du taux de la phase considérée dans l'échantillon dans le cas d'un mélange.

2. Stratégie d'analyse d'un diffractogramme : l'Analyse Rietveld

L'analyse Rietveld est une méthode d'analyse des diagrammes de diffraction développée par *H. Rietveld* en 1969^{216,217}. Il s'agit d'une méthode très puissante, même si elle nécessite une connaissance préalable des phases en présence dans l'échantillon. Une première étape consiste donc à utiliser les bases de données cristallographiques pour identifier les phases cristallines, et/ou utiliser un logiciel d'indexation automatique.

Cette méthode s'appuie sur un algorithme qui, à partir des caractéristiques instrumentales, des paramètres structuraux de chaque phases (groupe d'espace et paramètres de maille, coordonnées atomiques etc.) et des caractéristiques micro-structurales des échantillons, simule le diagramme de diffraction. Suite à cela, l'algorithme peut affiner ces paramètres afin de minimiser la différence entre le diagramme mesuré et celui simulé, en utilisant la méthode des moindres carrés.

L'intensité y_i au point i est la somme de l'intensité du fond continu et des contributions de chaque pic se superposant en ce point. L'affinement Rietveld vise à minimiser le résidu R :

$$R = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$$

Avec w_i un coefficient indépendant représentant le poids associé à l'intensité mesurée, y_i^{obs} l'intensité au point i mesurée et y_i^{calc} l'intensité au point i calculée.

Afin de mesurer la qualité de l'affinement, on fait appel à des figures de mérite, ou facteurs de reliabilité R , qui représentent l'accord entre le modèle calculé et les données mesurées expérimentalement. Il est possible d'utiliser le facteur de profil R_p et le facteur de profil pondéré R_{wp} .

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i y_i^{obs}}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i \cdot y_i^{obs^2}}}$$

R_{wp} est plus sensible à la forme des pics qu'aux paramètres structuraux.

Il est également possible d'utiliser le R de Bragg, c'est-à-dire la comparaison avec un affinement de structure par intensités intégrées.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k}$$

Avec I_k l'intensité intégrée de la réflexion k , en distribuant les intensités y_i sur les différents pics de Bragg y contribuant.

Une bonne façon de mesurer la qualité de l'affinement est de calculer χ^2 .

$$\chi^2 = \frac{R_p}{N - P + C}$$

Avec N le nombre de points de mesures, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes. Le but étant de faire tendre χ^2 vers 1.

3. Application à l'étude des spinelles

Dans le cadre de cette thèse, nous allons à plusieurs reprises vouloir déterminer le taux d'inversion y de notre composé spinelle $(Co_{1-x}Al_y)[Co_yAl_{2-y}]O_4$. De plus, nous savons que certains de nos échantillons contiennent une certaine quantité de Co^{3+} . La DRX ne pouvant faire la différence entre les degrés d'oxydation d'un même élément chimique, nous avons voulu connaître l'influence d'un excès de cobalt z tel que l'on ait $Co[Co_zAl_{2-z}]O_4$, sur les intensités des différents pics de Bragg.

Pour ce faire, nous avons simulé les diagrammes de diffraction de $(Co_{1-x}Al_y)[Co_yAl_{2-y}]O_4$ et de $Co[Co_zAl_{2-z}]O_4$ (structure cubique $Fd-3m$) pour plusieurs valeurs de y et de z , à facteur d'échelle constant. Nous avons ensuite mesuré la variation en intensité des pics de Bragg principaux. Les résultats sont présentés Figure 109.

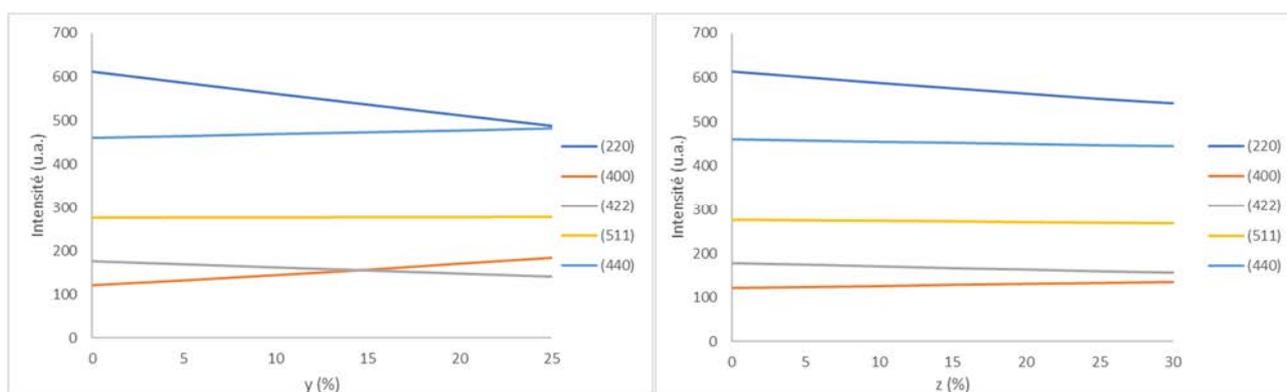


Figure 109 Variations en intensité des pics de Bragg (220), (400), (422), (511) et (440) avec le taux d'inversion (gauche) et avec l'excès de cobalt (droite).

On note ainsi que, seules les raies de Bragg (220) et (400) varient de façon significative et dans des sens opposés. Dans le cas du taux d'inversion, cette variation est suffisante pour espérer déterminer de façon satisfaisante le taux d'inversion. En revanche, la variation avec z est trop faible et la détermination de l'excès de cobalt n'est donc pas possible.

Annexe B : Affinements Rietveld du Chapitre 3

Annexe B1 : Structure de l'alumine γ : Résultats de l'analyse Rietveld de l'échantillons 1_700.

Groupe d'espace	I4 ₁ /amd	Li et al.[127]	Paglia et al. [128]
a (Å)	5.603(2)	5.600(1)	5.652(1)
c (Å)	7.864(4)	7.854(6)	7.871(5)
V_{maille} (Å ³)	246.8(2)	246.30	251.44
R_{bragg}	9.44	/	/
χ^2	5.71	/	/
Nombre de pics	324	/	/
Nombre de variables	8	/	/

Atome	Wickoff	x	y	z	B_{iso}	Occupation	Li et al.[127]	Paglia et al. [128]
O	16h	0	0.515(1)	0.250(9)	1.2(2)	1.00000	1.0	1.0
Al	8d	0	0	0.5	1.0(1)	0.559(5)	0.833	0.58
Al	8c	0	0	0	1.0(1)	0.52(1)	/	0.36
Al	4a	0	0.75	0.125	1.0(1)	0.24(1)	1.0	0.78
Al	8e	0	0.25	0.127(1)	1.0(1)	0.15(1)	/	/
Al	16g	0.262(1)	0.488(1)	0.125	1.0(1)	0.066(5)	/	/

Tableau 39 Analyse Rietveld de l'échantillon 1_700 (alumine γ). Les incertitudes sont celles données par FullProf.

Annexe B2 : Résultats de l'analyse Rietveld des échantillons 0, 0.25 et 0.43 850 à 1400.

	<i>0_850</i>	<i>0_1000</i>	<i>0_1200</i>	<i>0_1400</i>	<i>0.25_850</i>	<i>0.25_1000</i>	<i>0.25_1200</i>	<i>0.25_1400</i>	<i>0.43_850</i>	<i>0.43_1000</i>	<i>0.43_1200</i>	<i>0.43_1400</i>
<i>a</i> (Å)	8.065(1)	8.0888(4)	8.1033(1)	8.1054(1)	5.723(1)	5.7088(5)	5.7128(4)	8.1038(2)	5.695(1)	5.7208(7)	5.7211(6)	5.7297(3)
<i>c</i> (Å)	-	-	-	-	8.044(2)	8.103(1)	8.105(1)	-	8.092(4)	8.034(2)	8.031(1)	8.0729(6)
<i>y</i>	0.102(1)	0.064(1)	0.0395(5)	0.0378(5)	0.208(5)	0.072(5)	0.020(3)	0.000(1)	0.057(5)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)
<i>wr%</i>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	92(1)
<i>R_bragg</i>	2.28	2.12	0.613	1.21	2.55	2.33	2.47	5.72	2.22	1.74	3.77	2.88
χ^2	15.8	12.2	2.96	1.47	20.3	9.74	11.3	6.25	13.9	20.8	36.9	15.0
<i>V_maille</i> (Å ³)	524.49(9)	529.25(4)	532.09(1)	532.52(1)	263.4(1)	264.09(5)	264.53(4)	532.20(1)	262.4(2)	262.92(7)	262.86(6)	265.03(3)

Tableau 40 Résultats de l'analyse Rietveld des échantillon 0 à 0.43 de 850 à 1400 °C, en utilisant le modèle de l'alumine gamma dopée au cobalt I4₁/amd de Li et al.[127] pour les échantillons 0.25_850, 0.25_1000, 0.25_1200, 0.43_850, 0.43_1000, 0.43_1200 et 0.43_1400 et un modèle cubique Fd-3m pour les autres. Le taux de cobalt est fixé d'après les proportions introduites. Y désigne ici le taux d'inversion. Les incertitudes sont celles données par FullProf

Annexe B3 : Résultats de l'analyse Rietveld des échantillons 0.5 et 0.75 850 à 1400.

	0.5_850	0.5_1000	0.5_1200	0.5_1400	0.75_850	0.75_1000	0.75_1200	0.75_1400
<i>Co_{0.55}Al_{2.3}O₄</i>								
<i>a</i> (Å)	8.0882(6)	8.0963(6)	8.0965(1)	8.0998(2)	8.069(2)	8.084(3)	8.0964(1)	8.1027(1)
<i>y</i>	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.095(3)	0.00(1)	0.00(1)	0.081(8)	0.080(6)
<i>L</i> (nm)	20	40	40	80	10	20	60	190
ε	0.0000	0,0015	0.0009	0.0012	0.0000	0.0000	0.0012	0.0006
%wt	58(1)	54(2)	56.5(4)	65.8(2)	25(1)	18(2)	32.0(3)	30.3(2)
<i>R</i> _bragg	3.86	4.05	3.52	2.42	2.95	3.27	1.47	1.63
χ^2	3.35	2.80	2.44	4.42	14.4	16.5	5.16	7.44
<i>V</i> _{maille} (Å ³)	529.12(7)	530.71(6)	530.76(1)	531.40(1)	525.3(2)	528.3(4)	530.74(2)	531.97(1)
<i>Co_{0.15}Al_{2.56667}O₄</i>								
<i>a</i> (Å)	5.589(2)	5.645(4)	5.667(1)	/	5.624(1)	5.641(3)	/	/
<i>c</i> (Å)	8.032(5)	7.991(9)	8.037(4)	/	7.884(3)	7.932(7)	/	/
<i>y</i>	0.15(1)	0.01(1)	0.00(1)	/	0.15(1)	0.08(1)	/	/
<i>L</i> (nm)	10	20	320	/	/	/	/	/
ε	0.0022	0.0060	0.0060	/	/	/	/	/
%wt	42(1)	46(2)	26.0(4)	0	75(3)	82(4)	0	0
<i>R</i> _bragg	30.6	21.8	9.52	/	4.29	8.21	/	/
<i>V</i> _{maille} (Å ³)	250.9(2)	254.7(4)	258.1(2)	/	249.4(1)	252.4(3)	/	/
<i>α-Al₂O₃</i>								
%wt	0	0	17.5(1)	34.2(1)	0	0	68.0(3)	69.7(2)
<i>L</i> (nm)	/	/	20	460	/	/	650	2630
ε	/	/	0.0000	0.0000	/	/	0.0002	0.0000
<i>R</i> _bragg	/	/	7.35	4.70	/	/	4.40	4.67

Tableau 41 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillon 0.5 à 0.75 de 850 à 1400 °C. Les incertitudes sont celles données par FullProf. Les tailles de cristallites et facteurs de contrainte ont été déterminés par Analyse de Williamson Hall. Pour la phase alumine gamma, *x* représente la grandeur *x* dans *Co*_{1-*x*}*Al*_{2+2*x*/3}*O*₄. Si *x* = 1, la phase ne contient pas de cobalt.

Annexe C : Affinements Rietveld du Chapitre 4

Annexe C1 : Résultats de l'analyse Rietveld des échantillons P0_850 à P0.43_1000.

	<i>P0_850</i>	<i>P0_1000</i>	<i>P0_1200</i>	<i>P0_1400</i>	<i>P0.25_850</i>	<i>P0.25_1000</i>	<i>P0.25_1200</i>	<i>P0.25_1400</i>	<i>P0.43_850</i>	<i>P0.43_1000</i>
<i>a</i> (Å)	8.0939(8)	8.0966(7)	8.1029(4)	8.1024(1)	8.100(1)	8.0995(7)	8.0984(7)	8.0963(4)	8.0970(9)	8.1011(5)
<i>y</i>	0.24(1)	0.21(1)	0.16(1)	0.16(8)	0.22(1)	0.16(1)	0.16(1)	0.16(1)	0.17(1)	0.19(1)
<i>L</i> (nm)	60	640	560	1980	40	150	540	4450	40	90
ε	0.0009	0.0017	0.0007	0.0002	0.0001	0.0013	0.0020	0.0007	0.0009	0.0015
%wt	100(1)	100(2)	100(2)	100.0(8)	100(2)	100(2)	100(1)	100(1)	100(2)	100.0(6)
<i>R</i> _{bragg}	2.73	0.395	2.08	3.46	2.3	2.31	2.51	3.65	2.71	2.83
χ^2	1.03	1.33	1.75	2.25	1.21	1.28	1.25	1.68	1.24	1.27
<i>V</i> _{maille} (Å ³)	530.24(9)	530.77(8)	532.01(5)	531.92(2)	531.4(1)	531.34(9)	531.13(8)	530.71(4)	530.9(1)	531.65(6)

Tableau 42 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillon P0 à P0.43 de 850 à 1400 °C (sauf 0.43_1200 et 1400). Les incertitudes sont celles données par FullProf. Les tailles de cristallites et facteurs de contrainte ont été déterminés par Analyse de Williamson-Hall.

Annexe C2 : Résultats de l'analyse Rietveld des échantillons P0.43_1200 à P0.75_1400.

	P0.43_1200	P0.43_1400	P0.5_850	P0.5_1000	P0.5_1200	P0.5_1400	P0.75_850	P0.75_1000	P0.75_1200	P0.75_1400
<i>CoAl₂O₄</i>										
<i>a</i> (Å)	8.1031(6)	8.0987(5)	8.0964(6)	8.0997(5)	8.1026(4)	8.1049(3)	8.091(1)	8.1002(9)	8.0961(9)	8.1066(3)
<i>y</i>	0.08(1)	0.12(1)	0.17(2)	0.12(2)	0.13(1)	0.10(1)	0.07(6)	0.11(4)	0.13(2)	0.09(2)
<i>L</i> (nm)	90	210	40	50	110	180	20	30	110	18030
ε	0.0012	0.0011	0.0008	0.0076	0.0019	0.0009	0.0005	0.0008	0.0013	0.0009
%wt	100(1)	100(1)	100(2)	100(2)	85.7(6)	84.1(5)	49(1)	42(1)	44(1)	43.0(8)
<i>R</i> _{bragg}	1.74	3.07	1.99	2.05	2.72	2.53	2.24	3.55	4.33	3.23
χ^2	1.31	1.45	1.33	1.33	1.33	1.32	1.3	1.32	1.27	1.45
<i>V</i> _{maille} (Å ³)	532.04(7)	531.18(5)	530.74(7)	531.38(6)	531.96(5)	532.40(4)	529.7(1)	530.7(1)	532.48(4)	532.75(3)
<i>α-Al₂O₃</i>										
%wt	0	0	0	0	14.3(3)	15.9(3)	0	0	56(1)	57.0(8)
<i>d</i> (Å)	/	/	/	/	> résolution	> résolution	/	/	> résolution	> résolution
ε	/	/	/	/	> résolution	> résolution	/	/	> résolution	> résolution
<i>R</i> _{bragg}	/	/	/	/	8.04	8.68	/	/	7.1	6.46
<i>Al₄B₂O₉</i>										
%wt	0	0	0	0	0	0	51(1)	58(1)	0	0
<i>R</i> _{bragg}	/	/	/	/	/	/	6.51	11.1	/	/

Tableau 43 Résultats de l'Analyse Rietveld des échantillon P0.43_1200, P0.43_1400 et P0.5 à P0.75 de 850 à 1400 °C. Les incertitudes sont celles données par FullProf. Les tailles de cristallites et facteurs de contrainte ont été déterminés par Analyse de Williamson-Hall.

Annexe D : Affinements Rietveld du Chapitre 7.

Annexe D1 : Structure de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, Résultats de l'analyse Rietveld de l'échantillon Co_SG_900.

<i>Groupe d'espace</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> (Å)	12.42306(5)
<i>b</i> (Å)	8.95282(5)
<i>c</i> (Å)	8.84461(5)
β (°)	90.5192(3)
<i>V_{maille}</i> (Å ³)	983.670(9)
<i>R_{bragg}</i>	5.95
χ^2	0.536
<i>Nombre de pics</i>	9353
<i>Nombre de variables</i>	63

<i>Atome</i>	<i>Wickoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{iso}</i>	<i>Occupation</i>
Co	4e	0.1685(5)	0.2060(7)	0.7080(7)	1.5(2)	0.468(5)
Zr	4e	0.1195(2)	0.0282(2)	0.2495(2)	0.49(2)	1.00000
Zr	4e	0.3903(2)	0.0393(2)	0.7465(2)	0.49(2)	1.00000
P	4e	0.5061(5)	0.2519(8)	0.4665(7)	1.01(8)	1.00000
P	4e	0.1483(5)	0.3809(7)	0.3914(7)	1.01(8)	1.00000
P	4e	0.3574(5)	0.3943(7)	0.8862(7)	1.01(8)	1.00000
O	4e	0.585(1)	0.338(1)	0.581(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.568(1)	0.167(1)	0.343(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.429(1)	0.359(1)	0.379(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.4373(9)	0.145(1)	0.559(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.154(1)	0.415(1)	0.569(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.171(1)	0.212(1)	0.366(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.0367(9)	0.433(1)	0.337(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.226(1)	0.481(2)	0.311(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.323(1)	0.239(1)	0.825(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.2709(9)	0.505(2)	0.830(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.4596(9)	0.456(1)	0.819(1)	1.42(8)	1.00000
O	4e	0.362(1)	0.389(1)	1.061(1)	1.42(8)	1.00000

Tableau 44 Analyse Rietveld de l'échantillon Co_SG_900 ($\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$). Les incertitudes sont celles données par FullProf.

Annexe D2 : Structure de $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, Résultats de l'analyse Rietveld de l'échantillon Cu_SG_900.

<i>Groupe d'espace</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> (Å)	12.43458(6)
<i>b</i> (Å)	8.88905(5)
<i>c</i> (Å)	8.85764(5)
β (°)	90.5085(3)
<i>V_{maille}</i> (Å ³)	979.011(9)
<i>R_{bragg}</i>	7.02
χ^2	0.708
<i>Nombre de pics</i>	9353
<i>Nombre de variables</i>	63

<i>Atome</i>	<i>Wickoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{iso}</i>	<i>Occupation</i>
<i>Cu</i>	4e	0.1662(6)	0.1759(8)	0.7406(9)	2.7(3)	0.456(6)
<i>Zr</i>	4e	0.1196(2)	0.0250(2)	0.2481(3)	0.46(2)	1.00000
<i>Zr</i>	4e	0.3920(2)	0.0361(2)	0.7495(3)	0.46(2)	1.00000
<i>P</i>	4e	0.5053(6)	0.2520(9)	0.4701(8)	1.14(7)	1.00000
<i>P</i>	4e	0.1482(5)	0.3834(8)	0.3929(8)	1.14(7)	1.00000
<i>P</i>	4e	0.3569(5)	0.3974(8)	0.8861(8)	1.14(7)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.587(1)	0.333(2)	0.574(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.570(1)	0.174(2)	0.343(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.417(1)	0.347(2)	0.389(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.441(1)	0.147(2)	0.562(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.158(1)	0.413(2)	0.565(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.162(1)	0.208(2)	0.369(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.029(1)	0.441(1)	0.350(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.236(1)	0.479(2)	0.311(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.322(1)	0.245(2)	0.822(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.267(1)	0.503(2)	0.840(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.461(1)	0.472(2)	0.812(2)	1.88(9)	1.00000
<i>O</i>	4e	0.363(1)	0.394(2)	1.062(2)	1.88(9)	1.00000

Tableau 45 Analyse Rietveld de l'échantillon Cu_SG_900 ($\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$). Les incertitudes sont celles données par FullProf.

Annexe D3 : Structure de $\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$, Résultats de l'analyse Rietveld de l'échantillon PCo_VS2_1000x2_33.

<i>Groupe d'espace</i>	<i>I-43d</i>
<i>a</i> (Å)	10.31441(4)
<i>V</i> _{maille} (Å ³)	1097.320(8)
<i>R</i> _{bragg}	1.5
χ^2	7.14
<i>Nombre de pics</i>	344
<i>Nombre de variables</i>	13

<i>Atome</i>	<i>Wickoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}	<i>Occupation</i>
<i>Pb</i>	16c	0.07421(4)	0.07421(4)	0.07421(4)	/	0.87500
<i>Zr</i>	16c	0.07421(4)	0.07421(4)	0.07421(4)	/	0.12500
<i>P</i>	12a	0.375	0.00000	0.25	2.2(2)	1.0
<i>O</i>	48e	0.560(2)	0.350(23)	0.716(3)	9(1)	0.5
<i>O</i>	48e	0.513(3)	0.378(2)	0.695(2)	4.3(8)	0.5

<i>B</i> _{aniso}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
<i>Pb</i>	0.0381(2)	0.0381(2)	0.0381(2)	0.0017(4)	0.0017(4)	0.0017(4)
<i>Zr</i>	0.0381(2)	0.0381(2)	0.0381(2)	0.0017(4)	0.0017(4)	0.0017(4)

Tableau 46 Analyse Rietveld de l'échantillon PCo_VS2_1000x2_33 ($\text{Pb}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$). Les incertitudes sont celles données par FullProf.

Bibliographie

- (1) Verger, L. Les Oxydes de Chrome Dans Les Pigments et Les Décors de Porcelaine. 231.
- (2) Morello, N. De Natura Fossilium - Full Streaming Text & Illustrated <http://farlang.com/books/agricola-bandy-de-natura-fossilium> (accessed 2019 -07 -03).
- (3) *Historical Atlas of Crystallography*; Lima-de-Faria, J., Ed.; Springer Netherlands, 1990.
- (4) Gorodylova, N.; Kosinová, V.; Dohnalová, Ž.; Bělina, P.; Šulcová, P. New Purple-Blue Ceramic Pigments Based on $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$. *Dyes and Pigments* **2013**, *98* (3), 393–404. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.03.004>.
- (5) Albis, A. d'. *Traité de la porcelaine de Sèvres*; Editions Faton: Dijon, France, 2003.
- (6) Mary Elvira Weeks. *Discovery Of The Element*; Journal Of Chemical Education, 1956.
- (7) KAYAS, G. VAUQUELIN NICOLAS LOUIS (1763-1829); Encyclopædia Universalis.
- (8) Mémoires de l'Académie Des Sciences de l'Institut de France. 734.
- (9) Vauquelin, N. Analyse Du Plomb Rouge de Sibérie, et Expériences Sur Le Nouveau Métal Qu'il Contient. *Journal des Mines*. 1797, pp 737–760.
- (10) Maitte, B. *Histoire des cristaux*; Hermann, 2014.
- (11) JOHAN, Z. ROMÉ DE LISLE JEAN-BAPTISTE-LOUIS (1736-1790); Encyclopædia Universalis.
- (12) Un peu d'histoire - Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie <http://www.imPMC.upmc.fr/fr/a-propos-de-l-imPMC/historique2.html#N10069> (accessed 2019 -07 -03).
- (13) Guillemin, C.; Poullen, J.-F. Deux siècles de minéralogie à l'École des Mines de Paris. *bulmi* **1984**, *107* (1), 1–14. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1984.7787>.
- (14) Bernard, J. J. Observations sur les proportions des élémens de quelques combinaisons. 25.
- (15) Alexandre Brongniart Louis de Launay Alexandre <http://www.annales.org/archives/x/brongniart2.html> (accessed 2019 -07 -03).
- (16) BRUNET, M. BRONGNIART ALEXANDRE (1770-1847); Encyclopædia Universalis.
- (17) *Traité des arts céramiques ou Des poteries considérées dans leur histoire, leur pratique et leur théorie*. 725.
- (18) Pierre BERTHIER <http://www.annales.org/archives/x/berthier.html> (accessed 2018 -10 -12).
- (19) Berthier, P. (1782-1861). *Traité des essais par la voie sèche, ou Des propriétés, de la composition et de l'essai des substances métalliques et des combustibles Tome I* par M. P. Berthier. 695.
- (20) Emptoz, G. Ebelmen. In *Dictionnaire biographique des professeurs du Conservatoire national des arts et métiers Tome 1*; 1994.
- (21) Jacques-Joseph EBELMEN (1814-1852) <http://www.annales.org/archives/x/ebelmen.html> (accessed 2018 -10 -01).
- (22) Jacques-Joseph Ébelmen (1814-1852) https://data.bnf.fr/fr/12563038/jacques-joseph_ebelmen/ (accessed 2020 -06 -29).
- (23) Ébelmen, J.-J. (1814-1852). *Recueil des travaux scientifiques de M. Ébelmen Tome I* revu et corrigé par M. Salvétat, précédé d'une notice sur M. Ébelmen, par M. E. Chevreul., 638.
- (24) *Bulletin de la Société minéralogique de France*. 5.
- (25) Tissandier, G. Académie Des Sciences - Séance Du 19 Décembre 1887 - Les Produits d'Ebelmen. *La Nature. Revue des sciences et de leurs applications aux arts et à l'industrie. Journal hebdomadaire illustré. Suivi de : Bulletin météorologique de La Nature, Boîte aux lettres, Nouvelles scientifiques* **1888**.
- (26) Bravais, A. *Études cristallographiques*, par M. A. Bravais,... 193.
- (27) Mallard, E. (1833-1894) A. du texte. *Traité de cristallographie géométrique et physique. Tome 1 / par M. Ernest Mallard,...*; 1879.
- (28) Team, F. De Re Metallica full text & illustrated. Agricola. Hoover. <http://farlang.com/books/agricola-hoover-de-re-metallica> (accessed 2019 -07 -03).

- (29) D’Alembert, D. L’Encyclopédie, 1re éd. 6.
- (30) L’Encyclopédie, 1re éd. 12.
- (31) Vauquelin, N. Analyse Du Rubis Spinnelle. *Journal des Mines*. 1798 1797, pp 81–92.
- (32) Vauquelin, N. Analyse Du Fer Chromaté. *Journal des Mines*. 1801 1800, pp 519–524.
- (33) Traité de minéralogie Tome II Haüy. 626.
- (34) Traité de Minéralogie Tome III Haüy. 440.
- (35) Traité de minéralogie Tome IV Haüy. 600.
- (36) Tableau comparatif des résultats de la cristallographie et de l’analyse chimique : relativement à la classification des minéraux / par M. l’abbé Haüy,... 376.
- (37) Riederer, J. Recently Identified Egyptian Pigments. *Archaeometry* **1974**, *16* (1), 102–109. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1974.tb01098.x>.
- (38) Shortland, A. J.; Hope, C. A.; Tite, M. S. Cobalt Blue Painted Pottery from 18th Dynasty Egypt. *Geological Society, London, Special Publications* **2006**, *257* (1), 91–99. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.257.01.07>.
- (39) Shortland, A. J.; Tite, M. S.; Ewart, I. Ancient Exploitation and Use of Cobalt Alums from the Western Oases of Egypt*. *Archaeometry* **2006**, *48* (1), 153–168. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2006.00248.x>.
- (40) Abe, Y.; Harimoto, R.; Kikugawa, T.; Yazawa, K.; Nishisaka, A.; Kawai, N.; Yoshimura, S.; Nakai, I. Transition in the Use of Cobalt-Blue Colorant in the New Kingdom of Egypt. *Journal of Archaeological Science* **2012**, *39* (6), 1793–1808. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.01.021>.
- (41) Pinto, A. Microstructure et Procédés Techniques Des Porcelaines Qinghua : Une Approche de Type Science Des Matériaux. Theses, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019.
- (42) Figueiredo, M. O.; Silva, T. P.; Veiga, J. P. A XANES Study of Cobalt Speciation State in Blue-and-White Glazes from 16th to 17th Century Chinese Porcelains. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2012**, *185* (3), 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.02.007>.
- (43) Wang, L.; Wang, C. Co Speciation in Blue Decorations of Blue-and-White Porcelains from Jingdezhen Kiln by Using XAFS Spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2011**, *26* (9), 1796–1801. <https://doi.org/10.1039/C0JA00240B>.
- (44) Qu, Y.; Xu, J.; Xi, X.; Huang, C.; Yang, J. Microstructure Characteristics of Blue-and-White Porcelain from the Folk Kiln of Ming and Qing Dynasties. *Ceramics International* **2014**, *40* (6), 8783–8790. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.100>.
- (45) Wang, T.; Zhu, T.; Brunet, M.; Deshayes, C.; Sciau, P. Raman Study of Yuan Qinghua Porcelain: The Highlighting of Dendritic CoFe₂O₄ Crystals in Blue Decorations. *Journal of Raman Spectroscopy* **2017**, *48* (2), 267–270. <https://doi.org/10.1002/jrs.5029>.
- (46) Wang, T.; Zhu, T. Q.; Feng, Z. Y.; Fayard, B.; Pouyet, E.; Cotte, M.; De Nolf, W.; Salomé, M.; Sciau, Ph. Synchrotron Radiation-Based Multi-Analytical Approach for Studying Underglaze Color: The Microstructure of Chinese Qinghua Blue Decors (Ming Dynasty). *Analytica Chimica Acta* **2016**, *928*, 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.04.053>.
- (47) Wen, R.; Wang, C. S.; Mao, Z. W.; Huang, Y. Y.; Pollard, A. M. THE CHEMICAL COMPOSITION OF BLUE PIGMENT ON CHINESE BLUE-AND-WHITE PORCELAIN OF THE YUAN AND MING DYNASTIES (Ad 1271–1644)*. *Archaeometry* **2007**, *49* (1), 101–115. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00290.x>.
- (48) Luo, M.; Zhang, M.; Yan, W.; Wang, L.; Jiang, Z. X-Ray Absorption Spectroscopy Study of Synthetic Cobalt Blue Pigments Similar to Kangxi Blue and White Porcelain. *Journal of the American Ceramic Society* **2018**, *101* (5), 2130–2136. <https://doi.org/10.1111/jace.15353>.
- (49) Histoire de l’Académie Royale Des Sciences ... Avec Les Mémoires de Mathématique , de Physique... Tirez Des Registres de Cette Académie. 662.
- (50) L’histoire de Sèvres <https://www.sevresciteceramique.fr/timelinesevres.html> (accessed 2019 -09 -02).
- (51) Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique, par L.-J. Thenard. 643.

- (52) Thénard, L. J. Considérations Sur Les Couleurs, Suivie d'un Procédé Pour Préparer Une Couleur Bleue Aussi Belle Que l'outremer. *Journal des Mines*. 1803.
- (53) Brongniart, A. Traité des arts céramiques ou Des poteries considérées dans leur histoire, leur pratique et leur théorie. 640.
- (54) Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*; Routledge, 2007.
- (55) Biagioni, C.; Pasero, M. The Systematics of the Spinel-Type Minerals: An Overview. *American Mineralogist* **2014**, *99* (7), 1254–1264. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4816>.
- (56) Stoica, M.; Lo, C. S. P-Type Zinc Oxide Spinel: Application to Transparent Conductors and Spintronics. *New J. Phys.* **2014**, *16* (5), 055011. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/5/055011>.
- (57) Tsukuma, K. Transparent MgAl₂O₄ Spinel Ceramics Produced by HIP Post-Sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114* (1334), 802–806. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.802>.
- (58) Sickafus, K. E.; Wills, J. M.; Grimes, N. W. Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *82* (12), 3279–3292. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>.
- (59) Grimes, N. W. The Spinel: Versatile Materials. *Physics in Technology* **1975**, *6* (1), 22–27. <https://doi.org/10.1088/0305-4624/6/1/I02>.
- (60) Eppler, R. A. Colorants for Ceramics. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; American Cancer Society, 2013; pp 1–17. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0315121505161612.a01.pub3>.
- (61) Carta, G.; Casarin, M.; El Habra, N.; Natali, M.; Rossetto, G.; Sada, C.; Tondello, E.; Zanella, P. MOCVD Deposition of CoAl₂O₄ Films. *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (23), 4592–4599. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.094>.
- (62) Xi, X.; Nie, Z.; Ma, L.; Li, L.; Xu, X.; Zuo, T. Synthesis and Characterization of Ultrafine Co₂AlO₄ Pigment by Freeze–Drying. *Powder Technology* **2012**, *226*, 114–116. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.029>.
- (63) Desouza, L.; Zamian, J.; Darochafilho, G.; Soledade, L.; Dossantos, I.; Souza, A.; Scheller, T.; Angelica, R.; Dacosta, C. Blue Pigments Based on CoxZn_{1-x}Al₂O₄ Spinel Synthesized by the Polymeric Precursor Method. *Dyes and Pigments* **2009**, *81* (3), 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.09.017>.
- (64) Peng, X.; Cheng, J.; Yuan, J.; Jin, N.; Kang, J.; Hou, Y.; Zhang, Q. Environmental Blue CoAl₂O₄ Pigment Co-Doped by Zn²⁺ and Mg²⁺: Synthesis, Structure and Optical Properties. *Advances in Applied Ceramics* **2018**, *117* (5), 303–311. <https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1410941>.
- (65) Kurajica, S.; Tkalčec, E.; Gržeta, B.; Iveković, D.; Mandić, V.; Popović, J.; Kranzelić, D. Evolution of Structural and Optical Properties in the Course of Thermal Evolution of Sol–Gel Derived Cobalt-Doped Gahnite. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509* (7), 3223–3228. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.099>.
- (66) Wahba, A. M.; Imam, N. G.; Mohamed, M. B. Flower-like Morphology of Blue and Greenish-Gray Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄ Nanopigments. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1105*, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.10.052>.
- (67) Popovic, J.; Tkalcec, E.; Grzeta, B.; Kurajica, S.; Rakvin, B. Inverse Spinel Structure of Co-Doped Gahnite. *American Mineralogist* **2009**, *94* (5–6), 771–776. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3173>.
- (68) Nataf, L.; Rodríguez, F.; Valiente, R.; Ulanov, V. Optical Characterization of Fourfold (Td)- and Sixfold (Oh)-Transition-Metal Species in MgAl₂O₄:Co²⁺ by Time-Resolved Spectroscopy. *Journal of Luminescence* **2009**, *129* (12), 1602–1605. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.12.030>.

- (69) Nakane, T.; Naka, T.; Sato, K.; Taguchi, M.; Nakayama, M.; Mitsui, T.; Matsushita, A.; Chikyow, T. Spectroscopic and Crystallographic Anomalies of $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ Spinel Oxide. *Dalton Transactions* **2015**, 44 (3), 997–1008. <https://doi.org/10.1039/C4DT01599A>.
- (70) Ardit, M.; Cruciani, G.; Dondi, M. Structural Relaxation in Tetrahedrally Coordinated Co^{2+} along the Gahnite-Co-Aluminate Spinel Solid Solution. *American Mineralogist* **2012**, 97 (8–9), 1394–1401. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4093>.
- (71) Granados, N. B.; Yi, E.; Laine, R. M.; Baena, O. J. R. Synthesis of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ Spinel Nanoparticles by Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis: Ceramic Pigments Application. *JOM* **2016**, 68 (1), 304–310. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1658-3>.
- (72) Gaudon, M.; Apeceixborde, A.; Ménétrier, M.; Le Nestour, A.; Demourgues, A. Synthesis Temperature Effect on the Structural Features and Optical Absorption of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ Oxides. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (19), 9085–9091. <https://doi.org/10.1021/ic900482v>.
- (73) Visinescu, D.; Paraschiv, C.; Ianculescu, A.; Jurca, B.; Vasile, B.; Carp, O. The Environmentally Benign Synthesis of Nanosized $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ Blue Pigments. *Dyes and Pigments* **2010**, 87 (2), 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.03.006>.
- (74) Yoneda, M.; Gotoh, K.; Nakanishi, M.; Fujii, T.; Konishi, Y.; Nomura, T. Solid-State Synthesis and Characterization of Cobalt Blue Core-Shell Pigment Particles. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, 102 (6), 3468–3476. <https://doi.org/10.1111/jace.16191>.
- (75) Liu, W.; Du, T.; Ru, Q.; Zuo, S.; Yang, X.; Yao, C.; Kong, Y. Facile Synthesis and Characterization of 2D Kaolin/ CoAl_2O_4 : A Novel Inorganic Pigment with High near-Infrared Reflectance for Thermal Insulation. *Applied Clay Science* **2018**, 153, 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.030>.
- (76) Zhang, A.; Mu, B.; Luo, Z.; Wang, A. Bright Blue Halloysite/ CoAl_2O_4 Hybrid Pigments: Preparation, Characterization and Application in Water-Based Painting. *Dyes and Pigments* **2017**, 139, 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.12.055>.
- (77) Hamzah, M. H.; Eavani, S.; Rafiee, E. $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Nano Composite as an Anti-Corrosion Pigment. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, 242, 122495. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122495>.
- (78) Yan, S.-R.; Gholami, T.; Amiri, O.; Salavati-Niasari, M.; Seifi, S.; Amiri, M.; Sabet, M.; Foong, L. K. Effect of Adding TiO_2 , SiO_2 and Graphene on of Electrochemical Hydrogen Storage Performance and Coulombic Efficiency of CoAl_2O_4 Spinel. *J. Alloy. Compd.* **2020**, 828, 154353. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154353>.
- (79) He, X.; Wang, F.; Liu, H.; Niu, L.; Wang, X. Synthesis and Color Properties of the $\text{TiO}_2@/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ Blue Pigments with Low Cobalt Content Applied in Ceramic Glaze. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, 101 (6), 2578–2588. <https://doi.org/10.1111/jace.15422>.
- (80) Zheng, W.; Zou, J. Synthesis and Characterization of Blue $\text{TiO}_2/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ Complex Pigments with Good Colour and Enhanced near-Infrared Reflectance Properties. *RSC Adv.* **2015**, 5 (107), 87932–87939. <https://doi.org/10.1039/c5ra17418j>.
- (81) Yoneda, M.; Gotoh, K.; Nakanishi, M.; Fujii, T.; Nomura, T. Influence of Aluminum Source on the Color Tone of Cobalt Blue Pigment. *Powder Technology* **2018**, 323, 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.021>.
- (82) Rajabi, M.; Kharaziyan, P.; Montazeri-Pour, M. Microwave-Assisted Processing of Cobalt Aluminate Blue Nano-Ceramic Pigment Using Sol-Gel Method. *J. Aust. Ceram. Soc.* **2019**, 55 (1), 219–227. <https://doi.org/10.1007/s41779-018-0226-z>.
- (83) Duan, X.; Wang, X.; Yu, F.; Yuan, D. Effects of Annealing Temperature and SiO_2 Matrix on the Structure and Optical Properties of Co-Doped $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Nanoglass–Ceramic Composites. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (3), 2313–2321. <https://doi.org/10.1021/jp209837q>.
- (84) Duan, X.; Pan, M.; Yu, F.; Yuan, D. Synthesis, Structure and Optical Properties of CoAl_2O_4 Spinel Nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509 (3), 1079–1083. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.199>.
- (85) Otero Areán, C.; Peñarroya Mentrut, M.; Escalona Platero, E.; Llabrés i Xamena, F. X.; Parra, J. B. Sol–Gel Method for Preparing High Surface Area CoAl_2O_4 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–CoAl}_2\text{O}_4$

- Spinel. *Materials Letters* **1999**, *39* (1), 22–27. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00209-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00209-2).
- (86) Taguchi, M.; Nakane, T.; Hashi, K.; Ohki, S.; Shimizu, T.; Sakka, Y.; Matsushita, A.; Abe, H.; Funazukuri, T.; Naka, T. Reaction Temperature Variations on the Crystallographic State of Spinel Cobalt Aluminate. *Dalton Transactions* **2013**, *42* (19), 7167. <https://doi.org/10.1039/c3dt32828g>.
- (87) Serment, B.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Buffière, S.; Demourgues, A.; Gaudon, M. The Versatile Co²⁺/Co³⁺ Oxidation States in Cobalt Alumina Spinel: How to Design Strong Blue Nanometric Pigments for Color Electrophoretic Display. *RSC Adv.* **2019**, *9* (59), 34125–34135. <https://doi.org/10.1039/C9RA06395A>.
- (88) Gaudon, M.; Robertson, L. C.; Lataste, E.; Duttine, M.; Ménétrier, M.; Demourgues, A. Cobalt and Nickel Aluminate Spinel: Blue and Cyan Pigments. *Ceramics International* **2014**, *40* (4), 5201–5207. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.081>.
- (89) Jafari, M.; Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. Preparation of CoAl₂O₄ Nanoblue Pigment via Polyacrylamide Gel Method. *Powder Technology* **2014**, *266*, 236–239. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.06.018>.
- (90) Maurizio, C.; El Habra, N.; Rossetto, G.; Merlini, M.; Cattaruzza, E.; Pandolfo, L.; Casarin, M. XAS and GIXRD Study of Co Sites in CoAl₂O₄ Layers Grown by MOCVD. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (5), 1933–1942. <https://doi.org/10.1021/cm9018106>.
- (91) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (92) Nakatsuka, A.; Ikeda, Y.; Yamasaki, Y.; Nakayama, N.; Mizota, T. Cation Distribution and Bond Lengths in CoAl₂O₄ Spinel. *Solid State Communications* **2003**, *128* (2–3), 85–90. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00652-5](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00652-5).
- (93) Urusov, V. S. A Geometric Model of Deviations from Vegard's Rule. *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *98* (2), 223–236. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(05\)80230-0](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(05)80230-0).
- (94) Pérez-Bernal, M. E.; Ruano-Casero, R. J.; Rives, V. Effect of Added Zinc on the Properties of Cobalt-Containing Ceramic Pigments Prepared from Layered Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (9), 2566–2578. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.011>.
- (95) Watson, E. B.; Price, J. D. Kinetics of the Reaction MgO + Al₂O₃ → MgAl₂O₄ and Al-Mg Interdiffusion in Spinel at 1200 to 2000°C and 1.0 to 4.0 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2002**, *66* (12), 2123–2138. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00827-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00827-X).
- (96) Van Orman, J. A.; Crispin, K. L. Diffusion in Oxides. In *Diffusion in Minerals and Melts*; Zhang, Y. X., Cherniak, D. J., Eds.; Mineralogical Soc Amer: Chantilly, 2010; Vol. 72, pp 757–825. <https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.17>.
- (97) Murphy, S. T.; Uberuaga, B. P.; Ball, J. B.; Cleave, A. R.; Sickafus, K. E.; Smith, R.; Grimes, R. W. Cation Diffusion in Magnesium Aluminate Spinel. *Solid State Ionics* **2009**, *180* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.013>.
- (98) Liermann, H.-P.; Ganguly, J. Diffusion Kinetics of Fe²⁺ and Mg in Aluminous Spinel: Experimental Determination and Applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2002**, *66* (16), 2903–2913. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00875-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00875-X).
- (99) Hong, L.; Chen, W.; Hou, D. Kinetic Analysis of Spinel Formation from Powder Compaction of Magnesia and Alumina. *Ceramics International* **2020**, *46* (3), 2853–2861. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.278>.
- (100) Shamim, M.; Sinhamahapatra, S.; Hossain, J.; Lahiri, S.; Dana, K. Kinetic Analysis of Magnesium Aluminate Spinel Formation: Effect of MgO:Al₂O₃ Ratio and Titania Dopant. *Ceramics International* **2018**, *44* (2), 1868–1874. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.124>.
- (101) Hosny, N. M. Single Crystalline Co₃O₄: Synthesis and Optical Properties. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *144* (3), 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.12.022>.

- (102) Hornstra, J. Dislocations, Stacking Faults and Twins in the Spinel Structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1960**, *15* (3–4), 311–323. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90254-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90254-7).
- (103) Daneu, N.; Rečnik, A.; Yamazaki, T.; Dolenc, T. Structure and Chemistry of (111) Twin Boundaries in MgAl₂O₄ Spinel Crystals from Mogok. *Phys Chem Minerals* **2007**, *34* (4), 233–247. <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0142-1>.
- (104) Tamilarasan, S.; Reddy, M. L. P.; Natarajan, S.; Gopalakrishnan, J. Developing Intense Blue and Magenta Colors in α -LiZnBO₃: The Role of 3d-Metal Substitution and Coordination. *Chemistry – An Asian Journal* **2016**, *11* (22), 3234–3240. <https://doi.org/10.1002/asia.201601124>.
- (105) Tamilarasan, S.; Laha, S.; Natarajan, S.; Gopalakrishnan, J. Exploring the Colour of 3d Transition-Metal Ions in Trigonal Bipyramidal Coordination: Identification of Purple-Blue (CoO₅) and Beige-Red (NiO₅) Chromophores in LiMgBO₃ Host. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016* (2), 288–293. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501064>.
- (106) El Jazouli, A.; Tbib, B.; Demourgues, A.; Gaudon, M. Structure and Colour of Diphosphate Pigments with Square Pyramid Environment around Chromophore Ions (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺). *Dyes and Pigments* **2014**, *104*, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.11.021>.
- (107) Hunault, M.; Robert, J.-L.; Newville, M.; Galois, L.; Calas, G. Spectroscopic Properties of Five-Coordinated Co²⁺ in Phosphates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *117*, 406–412. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.021>.
- (108) Robertson, L.; Duttine, M.; Gaudon, M.; Demourgues, A. Cobalt–Zinc Molybdates as New Blue Pigments Involving Co²⁺ in Distorted Trigonal Bipyramids and Octahedra. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (9), 2419–2427. <https://doi.org/10.1021/cm200795p>.
- (109) Thejus, P. K.; Koley, B.; Nishanth, K. G. An Intense Purple Chromophore Based on Co²⁺ in Distorted Tetrahedral Coordination. *Dyes and Pigments* **2018**, *158*, 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.054>.
- (110) Gaudon, M.; Toulemonde, O.; Demourgues, A. Green Coloration of Co-Doped ZnO Explained from Structural Refinement and Bond Considerations. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (26), 10996–11002. <https://doi.org/10.1021/ic701157j>.
- (111) Verger, L.; Dargaud, O.; Rouse, G.; Rozsályi, E.; Juhin, A.; Cabaret, D.; Cotte, M.; Glatzel, P.; Cormier, L. Spectroscopic Properties of Cr³⁺ in the Spinel Solid Solution ZnAl₂-XCrxO₄. *Physics and Chemistry of Minerals* **2016**, *43* (1), 33–42. <https://doi.org/10.1007/s00269-015-0771-8>.
- (112) Tanabe, Y.; Sugano, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. I. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9* (5), 753–766. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.753>.
- (113) Tanabe, Y.; Sugano, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions II. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9* (5), 766–779. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>.
- (114) Fernández-Osorio, A.; Pineda-Villanueva, E.; Chávez-Fernández, J. Synthesis of Nanosized (Zn_{1-x}Cox)Al₂O₄ Spinel: New Pink Ceramic Pigments. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47* (2), 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.10.024>.
- (115) He, Y.; Cao, Y.; Liao, H.; Wang, J. Preparation of Porous Cobalt Aluminate and Its Chromogenic Mechanism. *Powder Technology* **2018**, *324*, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.056>.
- (116) Barreca, D.; Massignan, C.; Daolio, S.; Fabrizio, M.; Piccirillo, C.; Armelao, L.; Tondello, E. Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (2), 588–593. <https://doi.org/10.1021/cm001041x>.
- (117) Belova, I. D.; Roginskaya, Yu. E.; Shifrina, R. R.; Gagarin, S. G.; Plekhanov, Yu. V.; Venevtsev, Yu. N. Co (III) Ions High-Spin Configuration in Nonstoichiometric Co₃O₄ Films. *Solid State Communications* **1983**, *47* (8), 577–584. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90754-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90754-8).

- (118) Miedzinska, K. M. E.; Hollebhone, B. R.; Cook, J. G. An Assignment of the Optical Absorption Spectrum of Mixed Valence Co₃O₄ Spinel Films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1987**, *48* (7), 649–656. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90154-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(87)90154-5).
- (119) Xu, R.; Wang, J.; Li, Q.; Sun, G.; Wang, E.; Li, S.; Gu, J.; Ju, M. Porous Cobalt Oxide (Co₃O₄) Nanorods: Facile Syntheses, Optical Property and Application in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (11), 3177–3182. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.08.033>.
- (120) Cook, J. G.; van der Meer, M. P. The Optical Properties of Sputtered Co₃O₄ Films. *Thin Solid Films* **1986**, *144* (2), 165–176. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90409-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90409-8).
- (121) Roy, A.; Sood, A. Phonons and Fractons in Sol-Gel Alumina - Raman-Study. *Pramana-J. Phys.* **1995**, *44* (3), 201–209. <https://doi.org/10.1007/BF02848471>.
- (122) Dyer, C.; Hendra, P. J.; Forsling, W.; Ranheimer, M. Surface Hydration of Aqueous γ -Al₂O₃ Studied by Fourier Transform Raman and Infrared Spectroscopy—I. Initial Results. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1993**, *49* (5), 691–705. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(93\)80092-O](https://doi.org/10.1016/0584-8539(93)80092-O).
- (123) Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A.-E.; Rebours, B.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (22), 5121–5130. <https://doi.org/10.1021/jp0038310>.
- (124) Zhou, R.-S.; Snyder, R. L. Structures and Transformation Mechanisms of the η , γ and θ Transition Aluminas. *Acta Cryst B* **1991**, *47* (5), 617–630. <https://doi.org/10.1107/S0108768191002719>.
- (125) Smrčok, L.; Langer, V.; Křest'an, J. γ -Alumina: A Single-Crystal X-Ray Diffraction Study. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **2006**, *62* (9), i83–i84. <https://doi.org/10.1107/S0108270106026850>.
- (126) Saraswati, V.; Rao, G. V. N. X-Ray Diffraction in γ -Alumina Whiskers. *Journal of Crystal Growth* **1987**, *83* (4), 606–609. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90257-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90257-0).
- (127) Sun, M.; Nelson, A. E.; Adjaye, J. Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (5), 2310–2317. <https://doi.org/10.1021/jp056465z>.
- (128) Li, D. L.; O'Connor, B. H.; Roach, G. I. D.; Cornell, J. B. Structural Models of Eta-and Gamma-Aluminas by X-Ray Rietveld Refinement. In *XVth Congress of the International Union of Crystallography (Bordeaux)*; 1990.
- (129) Paglia, G.; Buckley, C. E.; Rohl, A. L.; Hunter, B. A.; Hart, R. D.; Hanna, J. V.; Byrne, L. T. Tetragonal Structure Model for Boehmite-Derived γ -Alumina. *Physical Review B* **2003**, *68* (14). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.144110>.
- (130) Cava, S.; Tebcherani, S. M.; Souza, I. A.; Pianaro, S. A.; Paskocimas, C. A.; Longo, E.; Varela, J. A. Structural Characterization of Phase Transition of Al₂O₃ Nanopowders Obtained by Polymeric Precursor Method. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *103* (2–3), 394–399. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.046>.
- (131) Maglia, F.; Gennari, S.; Buscaglia, V. Energetics of Aluminum Vacancies and Incorporation of Foreign Trivalent Ions in γ -Al₂O₃: An Atomistic Simulation Study: Energetics of Aluminum Vacancies and Incorporation of Foreign Trivalent Ions in γ -Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, *91* (1), 283–290. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02149.x>.
- (132) Nahif, F.; Music, D.; Mráz, S.; to Baben, M.; Schneider, J. M. *Ab Initio* Study of the Effect of Si on the Phase Stability and Electronic Structure of γ - and α -Al₂O₃. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2013**, *25* (12), 125502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/12/125502>.
- (133) Jiang, K.; Music, D.; Sarakinos, K.; Schneider, J. M. *Ab Initio* Study of Effects of Substitutional Additives on the Phase Stability of γ -Alumina. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22* (50), 505502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/50/505502>.

- (134) Okada, K.; Hattori, A.; Taniguchi, T.; Nukui, A.; Das, R. N. Effect of Divalent Cation Additives on the γ -Al₂O₃-to- α -Al₂O₃ Phase Transition. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *83* (4), 928–932. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01296.x>.
- (135) Chakravorty, A. K.; Ghosh, D. K. Crystallization Behavior of Al₂O₃ in the Presence of SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society* **1987**, *70* (3), C-46-C-48. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04962.x>.
- (136) Odaka, A.; Yamaguchi, T.; Fujita, T.; Taruta, S.; Kitajima, K. Cation Dopant Effect on Phase Transformation and Microstructural Evolution in M²⁺-Substituted γ -Alumina Powders. *Journal of Materials Science* **2008**, *43* (8), 2713–2720. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2485-5>.
- (137) Cava, S.; Tebcherani, S. M.; Pianaro, S. A.; Paskocimas, C. A.; Longo, E.; Varela, J. A. Structural and Spectroscopic Analysis of γ -Al₂O₃ to γ -Al₂O₃-CoAl₂O₄ Phase Transition. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *97* (1), 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.057>.
- (138) Bolt, P. H.; Habraken, F. H. P. M.; Geus, J. W. Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates From α - and γ -Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study. *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, *135* (1), 59–69. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7590>.
- (139) Tang, Y.; Wu, C.; Song, Y.; Zheng, Y.; Zhao, K. Effects of Colouration Mechanism and Stability of CoAl₂O₄ Ceramic Pigments Sintered on Substrates. *Ceramics International* **2018**, *44* (1), 1019–1025. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.038>.
- (140) Kroumova, E.; Aroyo, M. I.; Perez-Mato, J. M.; Kirov, A.; Capillas, C.; Ivantchev, S.; Wondratschek, H. Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies. *Phase Transitions* **2003**, *76* (1–2), 155–170. <https://doi.org/10.1080/0141159031000076110>.
- (141) D’Ippolito, V.; Andreozzi, G. B.; Bersani, D.; Lottici, P. P. Raman Fingerprint of Chromate, Aluminate and Ferrite Spinel: Raman Fingerprint of Chromate, Aluminate and Ferrite Spinel. *Journal of Raman Spectroscopy* **2015**, *46* (12), 1255–1264. <https://doi.org/10.1002/jrs.4764>.
- (142) Bouchard, M.; Gambardella, A. Raman Microscopy Study of Synthetic Cobalt Blue Spinel Used in the Field of Art. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41* (11), 1477–1485. <https://doi.org/10.1002/jrs.2645>.
- (143) Kock, L. D.; De Waal, D. Raman Studies of the Underglaze Blue Pigment on Ceramic Artefacts of the Ming Dynasty and of Unknown Origins. *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, *38* (11), 1480–1487. <https://doi.org/10.1002/jrs.1805>.
- (144) Jongsomjit, B.; Panpranot, J.; Goodwin, J. G. Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts. *Journal of Catalysis* **2001**, *204* (1), 98–109. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3387>.
- (145) Jbara, A. S.; Othaman, Z.; Ati, A. A.; Saeed, M. A. Characterization of γ -Al₂O₃ Nanopowders Synthesized by Co-Precipitation Method. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, *C* (188), 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.015>.
- (146) Nagabhushana, K. R.; Lakshminarasappa, B. N.; Singh, F. Photoluminescence and Raman Studies in Swift Heavy Ion Irradiated Polycrystalline Aluminum Oxide. *Bull Mater Sci* **2009**, *32* (5), 515–519. <https://doi.org/10.1007/s12034-009-0076-y>.
- (147) Jbara, A. S.; Othaman, Z.; Saeed, M. A. Structural, Morphological and Optical Investigations of θ -Al₂O₃ Ultrafine Powder. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *718*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.085>.
- (148) Zoppi, A.; Lofrumento, C.; Castellucci, E. M.; Dejoie, C.; Sciau, Ph. Micro-Raman Study of Aluminium-Bearing Hematite from the Slip of Gaulsigillata Wares. *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, *37* (10), 1131–1138. <https://doi.org/10.1002/jrs.1597>.
- (149) Sawvel, A. M.; Chinn, S. C.; Bourcier, W. L.; Maxwell, R. S. Local Structure of Amorphous (PbO)_x[(B₂O₃)_{1-z}(Al₂O₃)_z](SiO₂)_y Dielectric Materials by Multinuclear Solid State NMR. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (6), 1493–1500. <https://doi.org/10.1021/cm035261x>.

- (150) Quintas, A. Etude de La Structure et Du Comportement En Cristallisation d'un Verre Nucléaire d'aluminoborosilicate de Terre Rare. Theses, Chimie ParisTech, 2007.
- (151) Roisine, G. Céramiques Glaçurées de Bernard Palissy : À La Recherche Des Secrets d'un Maître de La Renaissance. These de doctorat, Paris Sciences et Lettres (ComUE), 2018.
- (152) Verger, L.; Dargaud, O.; Menguy, N.; Troadec, D.; Cormier, L. Interaction between Cr-Bearing Pigments and Transparent Glaze: A Transmission Electron Microscopy Study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017**, *459*, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.016>.
- (153) Verger, L.; Dargaud, O.; Rousse, G.; Cotte, M.; Cormier, L. The Stability of Gahnite Doped with Chromium Pigments in Glazes from the French Manufacture of Sèvres. *Journal of the American Ceramic Society* **2017**, *100* (1), 86–95. <https://doi.org/10.1111/jace.14452>.
- (154) Hunault, M. O. J. Y.; Galois, L.; Lelong, G.; Newville, M.; Calas, G. Effect of Cation Field Strength on Co²⁺ Speciation in Alkali-Borate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2016**, *451*, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.025>.
- (155) Hunault, M.; Calas, G.; Galois, L.; Lelong, G.; Newville, M. Local Ordering Around Tetrahedral Co²⁺ in Silicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97* (1), 60–62. <https://doi.org/10.1111/jace.12709>.
- (156) Duan, X. L.; Yuan, D. R.; Cheng, X. F.; Wang, X. Q.; Wang, Z. M.; Xu, D.; Lv, M. K. Optical Absorption of Co²⁺-Doped Silica Gel-Derived Glasses. *Optical Materials* **2003**, *23* (1–2), 327–330. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00312-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00312-9).
- (157) MOORI, T. ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE ENTRE COO-AL₂O₃ ET AL₂O₃. *ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE ENTRE COO-AL₂O₃ ET AL₂O₃* **1976**.
- (158) Azurdia, J.; Marchal, J.; Laine, R. M. Synthesis and Characterization of Mixed-Metal Oxide Nanopowders Along the CoOx–Al₂O₃ Tie Line Using Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89* (9), 2749–2756. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01155.x>.
- (159) Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*; Toulouse, France:[sn], 1990; Vol. 127.
- (160) Rodríguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B: Condensed Matter* **1993**, *192* (1), 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
- (161) Lorite, I.; Romero, J. J.; Fernández, J. F. Effects of the Agglomeration State on the Raman Properties of Co₃O₄ Nanoparticles. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, *43* (10), 1443–1448. <https://doi.org/10.1002/jrs.4098>.
- (162) Foerster, M.; Iliev, M.; Dix, N.; Martí, X.; Barchuk, M.; Sanchez, F. The Poisson Ratio in CoFe₂O₄ Spinel Thin Films. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 4344–4351. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200257>.
- (163) Caslavská, V.; Roy, R. Epitaxial Growth of Mn₃O₄ Single-Crystal Films. *Journal of Applied Physics* **1970**, *41* (2), 825–825. <https://doi.org/10.1063/1.1658766>.
- (164) Couderc, J. J.; Fritsch, S.; Brieu, M.; Vanderschaeve, G.; Fagot, M.; Rousset, A. A Transmission Electron Microscopy Study of Lattice Defects in Mn₃O₄ Hausmannite. *Philosophical Magazine B* **1994**, *70* (5), 1077–1094. <https://doi.org/10.1080/01418639408240274>.
- (165) Kurajica, S.; Tkalčec, E.; Gržeta, B.; Iveković, D.; Mandić, V.; Popović, J.; Kranzelić, D. Evolution of Structural and Optical Properties in the Course of Thermal Evolution of Sol–Gel Derived Cobalt-Doped Gahnite. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509* (7), 3223–3228. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.099>.
- (166) Solé, V. A.; Papillon, E.; Cotte, M.; Walter, Ph.; Susini, J. A Multiplatform Code for the Analysis of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2007**, *62* (1), 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.002>.

- (167) Jiang, T.; Ellis, D. E. X-Ray Absorption near Edge Structures in Cobalt Oxides. *Journal of Materials Research* **1996**, *11* (9), 2242–2256. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0285>.
- (168) De Santis, M.; Bailly, A.; Coates, I.; Grenier, S.; Heckmann, O.; Hricovini, K.; Joly, Y.; Langlais, V.; Ramos, A. Y.; Richter, C.; Torrelles, X.; Garaudée, S.; Geaymond, O.; Ulrich, O. Epitaxial Growth and Structure of Cobalt Ferrite Thin Films with Large Inversion Parameter on Ag(001). *Acta Cryst B* **2019**, *75* (1), 8–17. <https://doi.org/10.1107/S2052520618016177>.
- (169) Kwei, G. H.; Von Dreele, R. B.; Williams, A.; Goldstone, J. A.; Lawson, A. C.; Warburton, W. K. Structure and Valence from Complementary Anomalous X-Ray and Neutron Powder Diffraction. *Journal of Molecular Structure* **1990**, *223*, 383–406. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(90\)80482-Y](https://doi.org/10.1016/0022-2860(90)80482-Y).
- (170) Atfield, J. P. Determination of Valence and Cation Distributions by Resonant Powder X-Ray Diffraction. *Nature* **1990**, *343* (6253), 46–49. <https://doi.org/10.1038/343046a0>.
- (171) Pickering, I. J.; George, G. N.; Sansone, M.; Marsch, J. Diffraction Anomalous Fine Structure. A New Technique for Probing Local Atomic Environment. *Journal of the American Chemical Society; (United States)* **1993**, *115*:14. <https://doi.org/10.1021/ja00067a052>.
- (172) Pickering, I. J.; Sansone, M.; Marsch, J.; George, G. N. Site-Specific X-Ray Absorption Spectroscopy Using DIFFRAXAFS. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32* (S2), 206. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S2.206>.
- (173) Palancher, H.; Bos, S.; Bézar, J. F.; Margiolaki, I.; Hodeau, J. L. X-Ray Resonant Powder Diffraction. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2012**, *208* (1), 275–289. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01624-1>.
- (174) Cross, J. O. Analysis of Diffraction Anomalous Fine Structure, 1996.
- (175) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J Synchrotron Rad* **2005**, *12* (4), 537–541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>.
- (176) Bunău, O.; Joly, Y. Self-Consistent Aspects of x-Ray Absorption Calculations. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21* (34), 345501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/34/345501>.
- (177) Bourke, J. D.; Chantler, C. T.; Joly, Y. FDMX: Extended X-Ray Absorption Fine Structure Calculations Using the Finite Difference Method. *J Synchrotron Rad* **2016**, *23* (2), 551–559. <https://doi.org/10.1107/S1600577516001193>.
- (178) Guda, S. A.; Guda, A. A.; Soldatov, M. A.; Lomachenko, K. A.; Bugaev, A. L.; Lamberti, C.; Gawelda, W.; Bressler, C.; Smolentsev, G.; Soldatov, A. V.; Joly, Y. Optimized Finite Difference Method for the Full-Potential XANES Simulations: Application to Molecular Adsorption Geometries in MOFs and Metal–Ligand Intersystem Crossing Transients. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (9), 4512–4521. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00327>.
- (179) Julien, C.; Massot, M.; Balkanski, W.; Krol, A.; Nazarewicz, W. Infrared Studies of the Structure of Borate Glasses. *Materials Science and Engineering: B* **1989**, *3* (3), 307–312. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(89\)90026-3](https://doi.org/10.1016/0921-5107(89)90026-3).
- (180) Meera, B. N.; Sood, A. K.; Chandrabhas, N.; Ramakrishna, J. Raman Study of Lead Borate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, *126* (3), 224–230. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90823-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90823-5).
- (181) Yun, Y. H.; Bray, P. J. Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Glasses in the System Na₂O B₂O₃ SiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1978**, *27* (3), 363–380. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(78\)90020-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(78)90020-0).
- (182) Xiao, S. Z. A Discussion about the Structural Model of “Nuclear Magnetic Resonance Studies of Glasses in the System Na₂O B₂O₃ SiO₂.” *Journal of Non-Crystalline Solids* **1981**, *45* (1), 29–38. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(81\)90086-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(81)90086-7).
- (183) W.J.DellP.J.BrayS.Z.Xiao. ¹¹B NMR Studies and Structural Modeling of Na₂O B₂O₃ SiO₂ Glasses of High Soda Content. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1983**, *58* (1), 1–16. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90097-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90097-2).

- (184) Wang, S.; Stebbins, J. F. Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning ^{17}O NMR Studies of Borate, Borosilicate, and Boroaluminate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82* (6), 1519–1528. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01950.x>.
- (185) Du, L.-S.; Stebbins, J. F. Solid-State NMR Study of Metastable Immiscibility in Alkali Borosilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *315* (3), 239–255. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01604-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01604-6).
- (186) Manara, D.; Grandjean, A.; Neuville, D. R. Structure of Borosilicate Glasses and Melts: A Revision of the Yun, Bray and Dell Model. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355* (50), 2528–2531. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.033>.
- (187) Kim, K. S.; Bray, P. J.; Merrin, S. Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Glasses in the System $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 4459–4465. <https://doi.org/10.1063/1.432125>.
- (188) Fujino, S.; Hwang, C.; Morinaga, K. Density, Surface Tension, and Viscosity of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Melts. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87* (1), 10–16. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb19937.x>.
- (189) Khanna, A.; Saini, A.; Chen, B.; González, F.; Ortiz, B. Structural Characterization of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* **2014**, *55* (2), 65–73.
- (190) Ren, J.; Zhang, L.; Eckert, H. Medium-Range Order in Sol–Gel Prepared $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses: New Results from Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (9), 4906–4917. <https://doi.org/10.1021/jp412774h>.
- (191) Du, L.-S.; Stebbins, J. F. Network Connectivity in Aluminoborosilicate Glasses: A High-Resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{17}O NMR Study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351* (43), 3508–3520. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.033>.
- (192) Šljukić, M.; Matković, B.; Prodić, B.; Ščavničar, S. Preparation and Crystallographic Data of Phosphates with Common Formula $\text{M}_1\text{M}_2\text{v}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}_1 = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $\text{M}_2 = \text{Zr, Hf}$). *Croatica Chemica Acta* **1967**, *39* (2), 145–148.
- (193) Hagman, L.; Kierkegaard, P. Crystal Structure of $\text{Na}_2\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$. *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22* (6), 1822–. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-1822>.
- (194) Difi, S. Phosphates de type NASICON comme matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion à haute densité d'énergie. 281.
- (195) Anantharamulu, N.; Koteswara Rao, K.; Rambabu, G.; Vijaya Kumar, B.; Radha, V.; Vithal, M. A Wide-Ranging Review on Nasicon Type Materials. *J Mater Sci* **2011**, *46* (9), 2821–2837. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5302-5>.
- (196) Nomura, K.; Ikeda, S.; Ito, K.; Einaga, H. Framework Structure, Phase Transition and Ionic Conductivity of $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ and $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *326* (1), 351–356. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80523-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80523-7).
- (197) Nomura, K.; Ikeda, S.; Ito, K.; Einaga, H. Framework Structure, Phase Transition, and Transport Properties in $\text{MIIZr}_4(\text{PO}_4)_6$ Compounds ($\text{MII} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, and Pb}$). *BCSJ* **1992**, *65* (12), 3221–3227. <https://doi.org/10.1246/bcsj.65.3221>.
- (198) Nomura, K.; Ikeda, S.; Ito, K.; Einaga, H. Ionic Conduction Behavior in Zirconium Phosphate Framework. *Solid State Ionics* **1993**, *61* (4), 293–301. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90395-J](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90395-J).
- (199) Zhao, Y.; Wei, Z.; Pang, Q.; Wei, Y.; Cai, Y.; Fu, Q.; Du, F.; Sarapulova, A.; Ehrenberg, H.; Liu, B.; Chen, G. NASICON-Type $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ Negative Electrode Material Exhibits Different Electrochemical Energy Storage Mechanisms in Na-Ion and Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (5), 4709–4718. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14196>.
- (200) El-Shinawi, H.; Regoutz, A.; J. Payne, D.; J. Cussen, E.; A. Corr, S. NASICON $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ Electrolyte ($\text{M} = \text{Zr}$) and Electrode ($\text{M} = \text{Ti}$) Materials for All Solid-State Li-Ion Batteries with High Total Conductivity and Low Interfacial Resistance. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (13), 5296–5303. <https://doi.org/10.1039/C7TA08715B>.

- (201) Ermilova, M. M.; Sukhanov, M. V.; Borisov, R. S.; Orekhova, N. V.; Pet'kov, V. I.; Novikova, S. A.; Il'in, A. B.; Yaroslavtsev, A. B. Synthesis of the New Framework Phosphates and Their Catalytic Activity in Ethanol Conversion into Hydrocarbons. *Catalysis Today* **2012**, *193* (1), 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.029>.
- (202) Shchelokov, I.; Asabina, E.; Sukhanov, M.; Ermilova, M.; Orekhova, N.; Pet'kov, V.; Tereshchenko, G. Synthesis, Surface Properties and Catalytic Activity of Phosphates $\text{Cu}_{0.5(1+y)}\text{Fe}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ in Methanol Conversion. *Solid State Sciences* **2008**, *10* (4), 513–517. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.005>.
- (203) Scheetz, B. E.; Agrawal, D. K.; Breval, E.; Roy, R. SODIUM ZIRCONIUM PHOSPHATE (NZIP) AS A HOST STRUCTURE FOR NUCLEAR WASTE IMMOBILIZATION: A REVIEW. 17.
- (204) Komarneni, S.; Gould, W. W. High Stability Transition Metal NZIP Type Phosphates. US6387832B1, May 14, 2002.
- (205) Gorodylova, N.; Kosinová, V.; Dohnalová, Ž.; Šulcová, P.; Bělina, P. A Comparative Study of the Influence of Mineralisers on the Properties of $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ -Based Pigments. *Dyes and Pigments* **2014**, *111*, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.06.009>.
- (206) Gorodylova, N.; Kosinová, V.; Dohnalová, Ž.; Šulcová, P.; Bělina, P. Thermal Stability and Colour Properties of $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$. *J Therm Anal Calorim* **2016**, *126* (1), 121–128. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5415-9>.
- (207) Gorodylova, N.; Kosinova, V.; Sulcova, P. Interrelations between Composition, Structure, Thermal Stability, and Chromatic Characteristics of New NASICON-Related Solid Solutions of $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (17), 14629–14635. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.135>.
- (208) Gorodylova, N.; Kosinova, V.; Sulcova, P.; Belina, P.; Vlcek, M. $\text{Cr}_{1/3}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ with Unusual Tetrahedral Coordination of Cr(III): Peculiarities of the Formation, Thermal Stability and Application as a Pigment. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (41), 15439–15449. <https://doi.org/10.1039/c4dt02001d>.
- (209) Chavarriaga, E. A.; Lopera, A. A.; Wermuth, T. B.; Restrepo, O. J.; Bergmann, C. P. Synthesis by Solution Combustion and Optical Characterization of Violet NASICON-Type $\text{Mg}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ Pigment. *Dyes Pigment.* **2018**, *157*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.04.041>.
- (210) Dubicki, L. The Electronic Spectrum of Binuclear Copper Acetate Monohydrate. *Aust. J. Chem.* **1972**, *25* (6), 1141–1149. <https://doi.org/10.1071/ch9721141>.
- (211) Menzer, G. Die Kristallstruktur von Eulytin. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1931**, *78* (1–6), 136–163. <https://doi.org/10.1524/zkri.1931.78.1.136>.
- (212) Barbier, J. Structural Refinements of Eulytite-Type $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *101* (2), 249–256. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90181-T](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90181-T).
- (213) Kanishcheva, A. S.; Kargin, V. F.; Kargin, Yu. F.; Mikhajlov, Yu. N.; Skorikov, V. M. Synthesis and Structure Study of Double Phosphate $\text{Pb}_{11}\text{Nb}(\text{PO}_4)_9$. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **1988**, *24* (6), 994–997.
- (214) BARBIER, J. Refinement of the Eulytite-Type $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ Structure. *Eur. j. solid state inorg. chem* **1994**, *31* (2), 163–171.
- (215) Sèvres - Manufacture et Musée nationaux - Accueil <https://www.sevresciteceramique.fr/> (accessed 2021 -10 -18).
- (216) Rietveld, H. M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystallographica* **1967**, *22* (1), 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.
- (217) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J Appl Cryst* **1969**, *2* (2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.

RÉSUMÉ

À travers ses 280 ans d'histoire, qui ont vu le développement de la chimie et de la minéralogie, la Manufacture de porcelaines de Sèvres a acquis un savoir-faire et développé une palette de pigments unique. Lors de cette thèse en collaboration avec la Manufacture, nous nous sommes intéressés à un de ses pigments emblématiques, le Bleu Thénard CoAl_2O_4 . Ce composé à structure spinelle pose des problèmes de coloration et d'instabilité lors de son intégration dans une glaçure de porcelaine, encore mal compris aujourd'hui. Nous avons revisité la synthèse de Thénard, pour des compositions variant entre CoAl_2O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et étudié leurs différences en termes de structure et de réactivité avec une glaçure de petit feu. La structure cristalline de chacun des échantillons a été résolue, mettant en évidence deux solutions solides de type spinelle $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ pour $0 \leq x \leq 0.45$ et $0.85 \leq x \leq 1$, séparées par un domaine diphasé où coexistent deux phases spinelles : $\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$ et $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$ (proche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Cette dernière est instable thermiquement et donne à haute température l'alumine α . Le lien entre les structures, les taux d'inversion, les degrés d'oxydation du cobalt et la couleur sont discutés.

Concernant les peintures, quelle que soit la température de calcination ou la composition initiale, nous observons un phénomène de dissolution, suivi de la recristallisation de la phase CoAl_2O_4 stœchiométrique. Les pigments appartenant au domaine diphasé sont ceux pour lesquels la part de cobalt dissous dans le verre est minimale, le "sacrifice" de la phase de type γ , entièrement dissoute, permettant de préserver le pigment. Néanmoins, une trop forte proportion d'alumine entraîne la formation de cristaux d' $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$; cette dévitrification est préjudiciable à l'aspect de la glaçure.

La présence de Co^{3+} au sein des pigments supposés stœchiométriques ou calcinés à basse température donne une couleur vert/noir indésirable par transfert de charge. De plus, lors du passage en peinture, une faible proportion de Co^{2+} devient Co^{3+} . La spectroscopie XANES et les mesures DANES ont été utilisées pour déterminer l'environnement de Co^{3+} , au sein du pigment ou dans la matrice vitreuse. Nous avons observé une différence de réactivité entre les aluminas γ et α avec la glaçure. Pour comprendre ce phénomène plus en détail, des glaçures contenant des taux variables de ces aluminas ont été étudiées par Diffraction aux Rayons X et par Résonance Magnétique Nucléaire. Forts de nos résultats, nous avons voulu développer de nouvelles couleurs pour porcelaines et avons synthétisé des pigments de type $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$.

MOTS CLÉS

Patrimoine Culturel, Pigments, Céramiques, Cristallochimie, Procédés thermiques.

ABSTRACT

Through its 280 years of existence, and the development of chemistry and mineralogy, the Manufacture de Sèvres has acquired an expertise in porcelain making and developed a unique colour palette. As part of this thesis, carried out in collaboration with the Manufacture, we studied one of its most iconic pigments: Thénard's Blue CoAl_2O_4 . This spinel compound causes some coloration and instability problems when embedded in a porcelain glaze, which are still not fully understood today. We reproduced Thénard synthesis method, with compositions varying between CoAl_2O_4 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and studied their differences in terms of structure and reactivity in a low-fire glaze. The samples' crystalline structure was determined, highlighting the existence of two different spinel-type solid solutions $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{2+2x/3}\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 0.45$ and $0.85 \leq x \leq 1$, separated by a two-phase domain where two spinel phases coexist: $\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{2.3}\text{O}_4$ and $\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{2.57}\text{O}_4$ (close to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). The latter is thermally unstable and leads to α alumina. The link between the structures, the inversion rates, the oxidation state of cobalt and the colour have been discussed.

Concerning glazes, we observe a dissolution process followed by the recrystallization of stoichiometric CoAl_2O_4 , independently from the initial composition of the pigment or the temperature. Quantitative analyses revealed that the two-phased pigments were the most spared ones, the "sacrifice" of the γ -like phase, entirely dissolved, helping to preserve the pigment. Nonetheless, when used in too high proportions, this alumina reacts into $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ crystals, causing a deleterious opacification.

The presence of Co^{3+} , within the stoichiometric pigments or the ones prepared at low temperature, causes a green/black coloration. However, we also noticed the oxidation of Co^{2+} into Co^{3+} when introducing the pigments into the glaze. XANES and DANES measurements were conducted to determine its environment, whether it is in the vitreous matrix or within the spinel pigment. We observed a difference in reactivity between γ and α aluminas with the glaze. To better understand this phenomenon, glazes containing these aluminas in various proportions were prepared and analysed by X-Ray Diffraction and Nuclear Magnetic Resonance. Based on our results, we wanted to develop new colours for porcelain and synthesized $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ and $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ pigments.

KEYWORDS

Cultural Heritage, Pigments, Ceramics, Crystal Chemistry, Thermal Processes