

DES VITRAUX PHOSPHORESSENTS - SYNTHÈSE D'ALUMINATES DE STRONTIUM PHOSPHORESSENTS

LISE BOUTENÈGRE, SIMON BAILLET

Il est impossible d'admirer une église sans en admirer ses vitraux qui en sont, la plupart du temps, une pièce maîtresse. Il est cependant dommage de ne pouvoir les admirer même la nuit. Cette problématique a été abordée lors d'un projet commun à diverses écoles de chimie, le « Tournoi Français de Chimie ». Nous exposons dans cet article notre réponse apportée à ce sujet de création de vitraux pouvant rester illuminés de manière autonome la nuit dans le cadre de l'édition 2021 de ce tournoi.

1. INTRODUCTION

Dans le cadre du Tournoi Français de Chimie, nous avons traité plusieurs sujets de chimie appliquée à des problèmes du quotidien. Cet article va traiter du sujet **Noc-turne pour un vitrail** dont voici l'intitulé : « Proposer une méthode permettant la création de vitraux capables de continuer à illuminer les cathédrales, à faible luminosité ambiante ou une fois la nuit tombée. Les systèmes proposés devront autant que possible être autonomes ». Devant des vitraux la nuit, certains pourraient trouver dommage de ne pas pouvoir profiter de leur spectacle (Fig. 1). C'est donc à cette demande silencieuse que nous avons tenté d'apporter une réponse. Pour répondre à cette attente, les critères retenus ont été : la possibilité de fabriquer un vitrail avec le matériau final, la luminosité du matériau, et une autonomie d'une nuit environ pour cette luminosité.

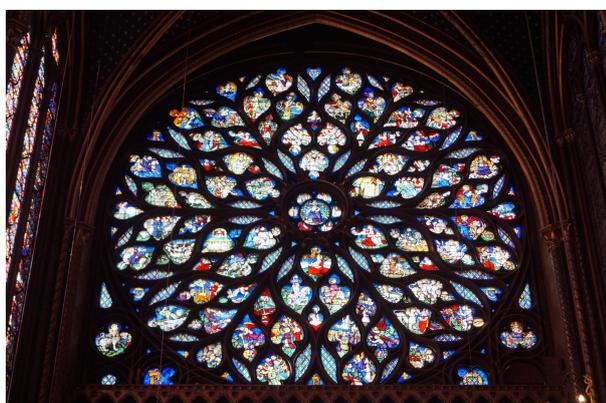


Fig. 1 Vitrail présent dans la Sainte-Chapelle à Paris (crédits photo : Lise Boutenègre).

2. LA COULEUR DES VITRAUX

La couleur des vitraux, tels que nous les connaissons habituellement, est due à un phénomène d'absorption. Pour colorer le verre, ce sont des métaux de transition qui sont utilisés. La couleur finale obtenue dépendra de leurs propriétés d'absorption qui dépendent de plusieurs critères. Les propriétés optiques du métal vont dépendre de son numéro atomique, de son degré d'oxydation, de sa géométrie, mais aussi de la géométrie du site dans lequel il est inséré. Ainsi, un même métal de transition peut donner différentes couleurs suivant la forme que l'on utilise. Par exemple, le cobalt est un métal de transition, de numéro atomique 27. On le trouve principalement sous sa forme oxydée +II, comme dans Co^{2+} . Cependant, les couleurs qu'il peut prendre au sein d'un complexe varient selon la coordinance de l'élément au sein de ce complexe (Fig. 2).¹



Fig. 2 Différents composés colorés dont la couleur est due à Co^{2+} à des coordinances différentes (indiquées à gauche en exposant de Co).¹

Dans le cas des vitraux les plus communément trouvés dans les églises, la couleur est donc due à un phénomène d'absorption. Mais bien que l'absorption régisse la couleur des vitraux, nous allons devoir nous intéresser à des composés qui émettent en plus d'absorber.

3. COMPOSÉ PHOSPHORESCENT - LES ALUMINATES DE STRONTIUM

3.1. Les différents types de luminescence

Pour pouvoir observer les vitraux même la nuit, il faut trouver un composé qui pourrait être utilisé comme les complexes de métaux mais qui soit luminescent. Il existe différents types de luminescence, notamment la phosphorescence, la fluorescence, l'électroluminescence et la chimioluminescence — cette dernière englobant d'autres types de luminescence comme la bioluminescence.

Les deux enjeux principaux des vitraux que nous cherchons à créer sont des défis temporels : notre but est d'arriver à un matériau suffisamment durable pour être utilisé dans une cathédrale, et dont la luminescence dure assez longtemps pour émettre de la lumière une bonne partie de la nuit. Ainsi, le type de composé luminescent choisi doit pouvoir avoir une durée de vie de plusieurs siècles et une luminescence de plusieurs heures.

La bioluminescence ne conviendra pas au type d'application voulu car le temps de vie d'un phénomène biologique est bien inférieur au temps de vie d'une cathédrale. L'électroluminescence n'est pas considérée dans notre cas comme un phénomène autonome puisqu'elle implique une stimulation électrique. Nous nous tournons donc vers la fluorescence et la phosphorescence.

La différence entre les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence est apparente sur un diagramme de Perrin-Jablonski (Fig 3). La fluorescence est un phénomène instantané résultant d'une absorption due à une transition permise d'un état singulet à un état singulet, suivie d'une conversion interne. La phosphorescence, elle, est le phénomène qui se produit suite à un croisement inter-système qui permet le passage d'un état singulet à un état triplet. L'émission qui se produit lors de la relaxation de l'état triplet excité est le phénomène de phosphorescence. Un phénomène de phosphorescence a une longueur d'onde plus importante que la fluorescence associée, une intensité plus faible, et un temps de vie plus long. Ces caractéristiques de temps de vie long et d'intensité faible correspondent parfaitement à nos attentes, c'est pourquoi nous nous sommes penchés sur la question des composés phosphorescents pour nos vitraux lumineux.

3.2. Les aluminates de strontium

3.2.1. Propriétés de luminescence

Les composés phosphorescents les plus visibles dans notre quotidien sont ceux utilisés pour rendre phosphorescents certains objets comme les aiguilles de montre. Ces objets sont peints grâce à une peinture appelée *Lumi-Nova*®. Le composé à partir duquel cette peinture est fabriqué est un aluminate de strontium $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_2^+, \text{Dy}_3^+$. Le dopage à l'euporium et au dysprosium permet d'obtenir une phosphorescence verte (Fig 4). Ce composé a rapidement remplacé les composés utilisés précédemment à base de ZnS en raison de leur bas coût et de leurs propriétés luminescentes 10 fois meilleures.³ De plus, ces composés sont

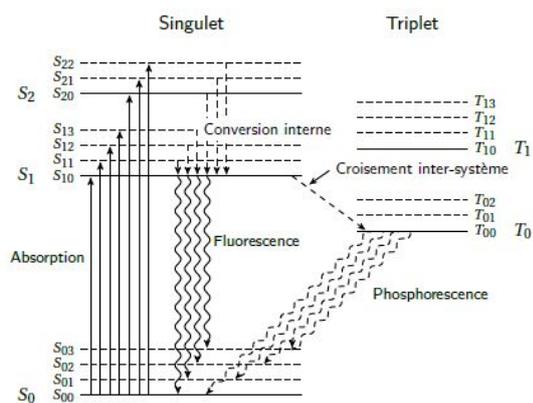


Fig. 3 Diagramme de Perrin-Jablonski; adapté par V. Krakoviack à partir d'une figure de D. Fokkema²

non-toxiques contrairement aux composés utilisés historiquement qui, eux, ont un temps de phosphorescence long mais sont radioactifs.⁴

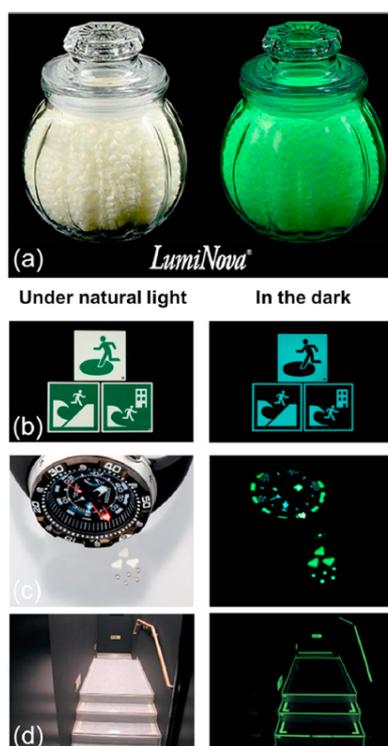


Fig. 4 (a) Le composé *LumièreNova*[®] et ses usages dans la vie quotidienne : (b) signal d'urgence, (c) aiguilles de montre et (d) marques de repère.³

Les aluminates de strontium existent avec différentes stœchiométries. On les trouve en effet avec les formules brutes SrAl₂O₄, Sr₃Al₂O₆, SrAl₄O₇ et SrAl₁₂O₁₉. Le phénomène de phosphorescence est dû à une transition 4d-5f des ions Eu²⁺. Cependant, la longueur d'onde, et donc la couleur, de la lumière émise peut changer avec les rapports de stœchiométrie entre les atomes. Par exemple, SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ donne une phosphorescence bleu-verte alors que SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ émet une lumière verte ou UV (Fig. 5). On observe, en effet, un décalage

de la longueur d'onde du pic d'émission en fonction de la stœchiométrie des aluminates de strontium.⁴

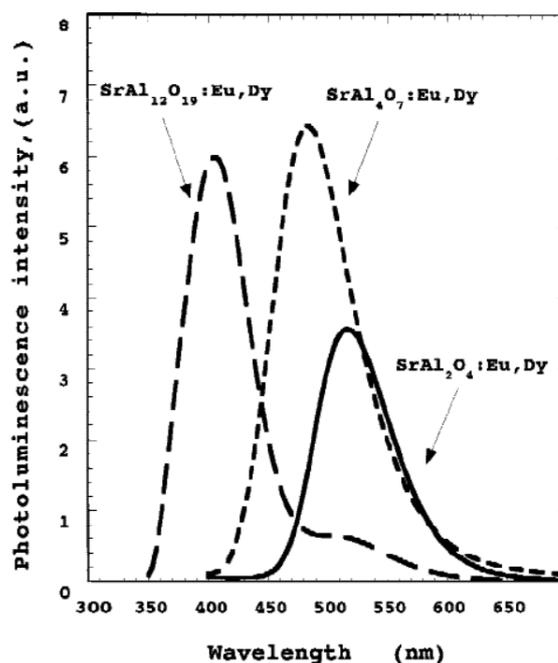


Fig. 5 Spectre d'émission de SrAl₁₂O₁₉, SrAl₄O₇ et SrAl₂O₄ dopés à Eu²⁺ et Dy³⁺.⁴

3.2.2. Propriétés cristallographiques

Les aluminates de strontium sous la forme SrAl₂O₄ appartiennent au groupe des spinelles qui sont des composés de formule AB₂X₄. Dans ce type de structure, les anions X forment un empilement cubique faces centrées et les cations A et B occupent une partie des sites tétraédriques et octaédriques (Fig 6). Plus précisément, les aluminates de strontium SrAl₂O₄ existent sous deux types de structures cristallographiques. La première est la phase α-SrAl₂O₄ qui existe à température ambiante et est de type monoclinique. La phase β-SrAl₂O₄ est, quant à elle, présente à plus haute température. La transition entre ces deux phases se fait à la température de 650 °C. Les dopants (europium et/ou dysprosium) se substituent au strontium dans la structure.⁵ Le phénomène de phosphorescence est due à un phénomène d'activation réalisé par les ions Eu²⁺. La phosphorescence apparaît suite à une transition entre les états 4f⁶5d¹ et 4f⁷,⁶ et à une interaction entre les électrons situés sur cette couche et les phonons.⁵ Le rôle de Dy³⁺ n'intervient que pour de la phosphorescence à temps longs. Lors de la transition due à Eu²⁺, un vide est formé qui permet au passage de Dy³⁺ à Dy⁴⁺. Puis le phénomène inverse conduit à la formation d'un ion Eu²⁺ de nouveau. Ainsi, un transfert d'électrons est opéré entre les ions dysprosium et europium qui conduit à une phosphorescence à temps long pour le composé.⁵

3.3. Les différents protocoles de synthèse

Il existe différents protocoles de synthèse pour obtenir des composés de type spinelles tels que les aluminates de strontium dopés à l'euporium et au dysprosium, les plus

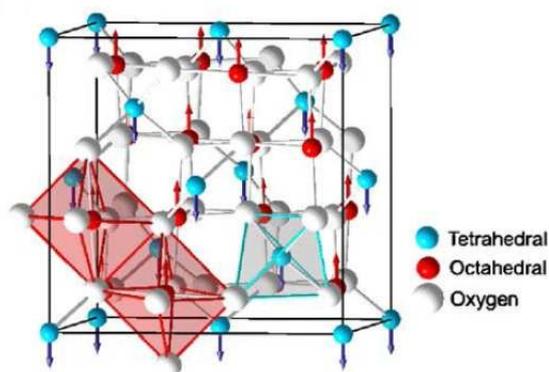


Fig. 6 Structure d'une spinelle de formule AB_2O_4 (A vert et B rouge) avec les sites interstitiels occupés.⁷

courants étant la précipitation simple, le procédé sol-gel ou encore l'atomisation.

3.3.1. Le procédé sol-gel suivi d'une combustion

Une autre technique possible pour la synthèse de spinelles est le procédé Pechini. La méthode consiste à partir de réactifs sous leurs formes de sels nitrates et de leur faire former un xérogel grâce à une réaction avec de l'acide citrique. Ce gel est ensuite porté à $110\text{ }^\circ\text{C}$ ce qui provoque sa combustion et le produit peut finalement être récupéré.⁸

3.3.2. La combustion

Une autre possibilité de synthèse est l'utilisation d'une combustion à l'urée, décrite par Fu *et al.*⁹ Des cristaux de $SrAl_2O_4$, Eu^{2+} sont synthétisés en utilisant cette méthode avec comme précurseurs les sels de nitrate de chaque élément qui sont mis en solution avec de l'urée dans un rapport 1:5 entre l'urée et les ions NO_3^- . La quantité relative d'urée peut avoir une influence sur la taille : plus la quantité est importante et plus les nanoparticules seront grandes. Le mélange est ensuite homogénéisé grâce à quelques minutes d'agitation puis introduit dans un four à $600\text{ }^\circ\text{C}$ ce qui conduit à la combustion du mélange, produisant les aluminates de strontium désirés.⁹

3.3.3. L'atomisation

L'atomisation est une technique de précipitation qui utilise un atomiseur et qui permet d'obtenir un produit très contrôlé notamment en taille. Grâce à cette technique, il est possible de contrôler, non seulement la stœchiométrie du composé, mais aussi la taille des nanoparticules. Le principe de l'atomisation se découpe en trois étapes : le pompage de la solution qui doit être homogène, la génération d'un aérosol grâce à un gaz vecteur et qui permet de générer de petites gouttelettes, et enfin le séchage de l'aérosol qui permet de récupérer le produit voulu (Fig 7).¹⁰

Nada *et al.*⁸ ont comparé les méthodes de précipitation simple et le procédé Pechini et en ont déduit que les produits obtenus grâce au procédé Pechini sont bien plus homogènes (Fig 8). La méthode de combustion semble être une méthode intéressante car simple à mettre en place et avec des résultats satisfaisants. L'atomisation, elle, est une

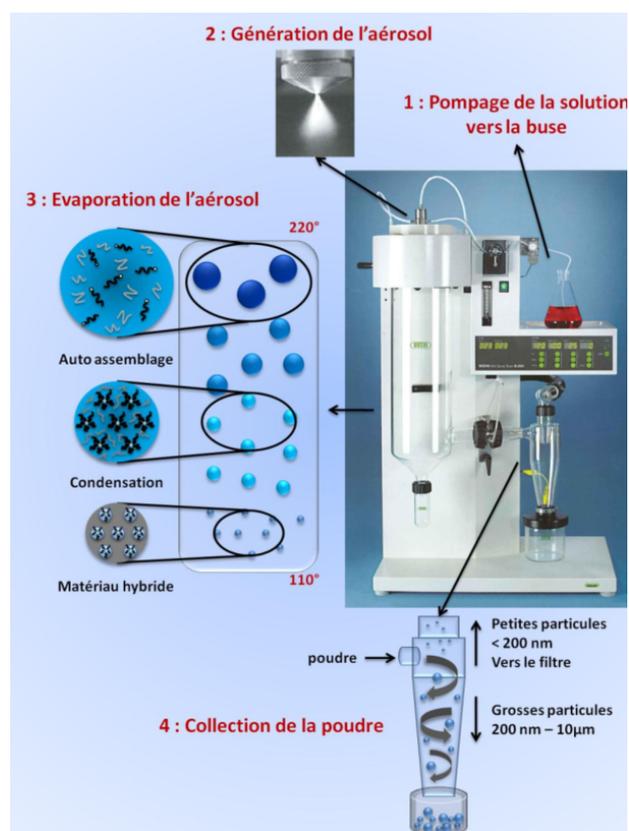


Fig. 7 Principe de fonctionnement d'un atomiseur.¹⁰

technique très précise mais qui nécessite un appareillage coûteux et qui est donc trop complexe à mettre en place.

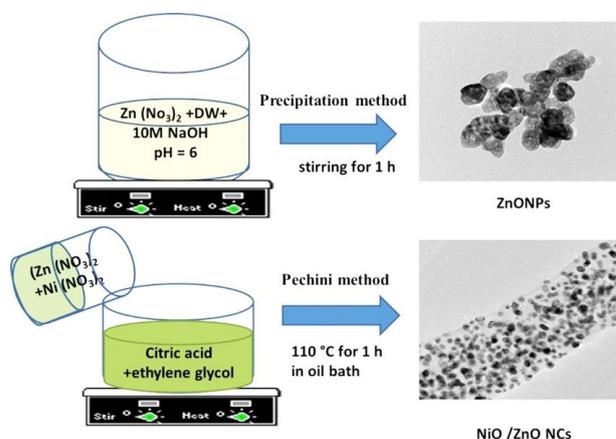


Fig. 8 Comparaison entre les résultats obtenus pour une synthèse de ZnO par une précipitation classique et une synthèse de ZnO dopé grâce au procédé Pechini.⁸

4. SYNTHÈSE PAR COMBUSTION À L'URÉE D'ALUMINATES DE STRONTIUM DOPÉS

La synthèse a été réalisée selon le protocole décrit par Fu *et al.*⁹ avec les proportions recensées dans le Tableau 1.

Les oxydes sont dissous avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré, les autres réactifs sont ensuite ajoutés

Composé	Quantité de matière (mol)	Equivalents
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	10,29	1
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	21	2
Eu_2O_3	0,05	0,5%
Dy_2O_3	0,05	0,5%
H_3BO_3	0,08	0,8%
Urée	100	10

Tab. 1 Réactifs utilisés pour la synthèse d'aluminates de strontium dopés aux lanthanides.

à cette solution. Après ajout d'eau distillée, le mélange est porté à ébullition jusqu'à un début de précipitation. La solution ainsi saturée est ensuite introduite dans un four à moufle à 650 °C dans un creuset. Après évaporation du liquide, le mélange a gonflé et donné un grand volume de cendres blanches qui, sous la lampe UV (365 nm), présentent une luminescence rouge.

4.1. Influence de la quantité d'acide borique

La synthèse est ensuite réalisée avec diverses quantités d'acide borique (synthèses 1, 2 et 3 avec respectivement 0.04%, 0.12%, 0.16% équivalents par rapport à Sr) pour voir l'influence que peut avoir ce composé sur la longueur d'onde d'émission du produit obtenu.

Suite à ces essais, le composé issu de la synthèse n°3 - avec 0.16% équivalents d'acide borique — placé dans le four à 600 °C donne lieu à un produit phosphorescent vert suite à une excitation sous la lampe UV à longueur d'onde 365 nm (Fig 9).



Fig. 9 Composé phosphorescent obtenu suite à la synthèse utilisant 10 mg d'acide borique et placé à 600 °C.

4.2. Influence de la température

Par la suite, l'influence de la température sur la phosphorescence des échantillons a été étudiée. Pour cela, nous avons utilisé une solution pour remplir quatre creusets, placés à 350 °C, 450 °C, 550 °C et 650 °C pendant dix minutes. Nous avons ensuite comparé l'aspect visuel de chaque composé sous lampe UV. Nous avons observé que le composé chauffé à une température de 350 °C n'est que fluorescent tandis que les autres sont tous à la fois fluorescents et phosphorescents suivant les zones. Nous avons

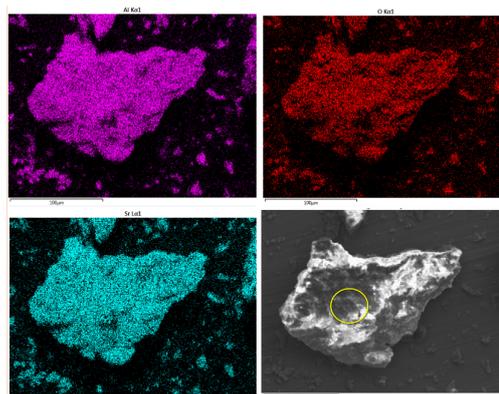


Fig. 10 Analyse EDS avec cartographie de présence des éléments aluminium (en rose), oxygène (en rouge) et strontium (en bleu).

décidé de poursuivre les analyses avec l'échantillon ayant chauffé à 450 °C car c'est celui qui, à l'oeil nu, a la phosphorescence la plus importante.

4.3. Analyse des composés

Les composés sont analysés par diffraction des rayons X (XRD), par analyse de fluorescence et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplée au microscope électronique à balayage (SEM). Les résultats EDS permettent de confirmer la synthèse d'un aluminate de strontium car les trois éléments Al, Sr et O sont répartis de manière équitable sur la cartographie EDS (Fig 10). Cependant, cette méthode ne permet pas de prouver le dopage car le pourcentage de dopant (inférieur à 1%) est trop faible pour être détecté.

L'analyse par XRD donne un cliché de diffraction assez proche des clichés décrits par Fu *et al.* (Fig 11 et 12, au dessus). La comparaison avec un spectre d'aluminates de strontium non dopés (Fig 12) nous indique assez clairement que notre composé est présent sous forme monoclinique de manière prépondérante.

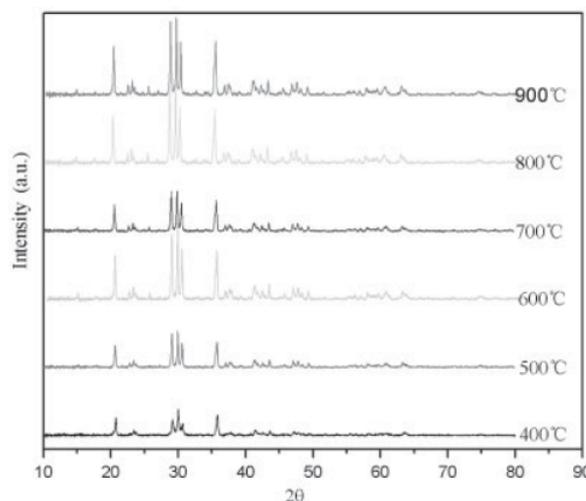


Fig. 11 Diffractogrammes des aluminates de strontium dopés en fonction de la température de chauffage.⁹

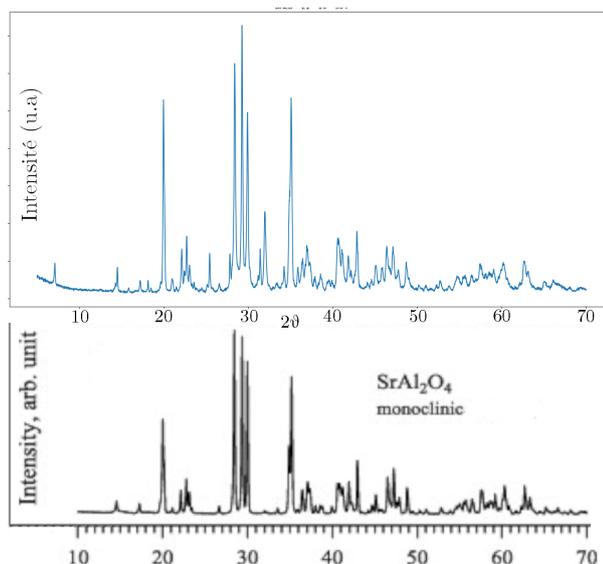


Fig. 12 Comparaison entre le diffractogramme des aluminates de strontium issus de la synthèse à 1.6% eq. H_3BO_3 et chauffés à 450 °C (au dessus) et un diffractogramme d'aluminates de strontium monocliniques¹¹ (en dessous).

Finalement, le dopage est confirmé par le spectre d'émission de fluorescence sur lequel apparaît la transition correspondant aux ions Eu^{2+} (pic très fin caractéristique des lanthanides) et un pic d'émission situé aux alentours de 560 nm (Fig 13) comme décrit par Fu *et al.*⁹

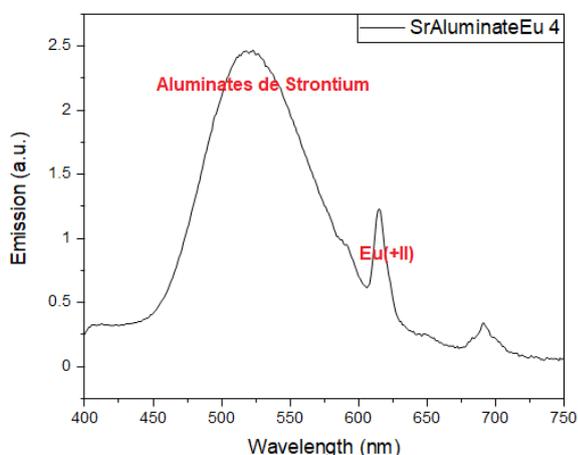


Fig. 13 Spectre d'émission des aluminates de strontium dopés pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm.

5. FORMATION D'UN VITRAIL

5.1. Fabrication de billes en verre

5.1.1. Incorporation des aluminates de strontium dans du verre à chaud

Pour former un vitrail, il faut réussir à incorporer nos composés phosphorescents dans du verre. Ainsi, 300 mg de verre est broyé pour y incorporer environ 10 mg de notre composé phosphorescent. Les deux sont broyés ensemble dans un mortier, puis la poudre produite est placée dans

un moule en graphite dans le four à 900 °C. A la sortie du four, des billes de verre blanches sont obtenues qui, sous la lampe UV à 365 nm sont seulement fluorescentes (Fig 14). Nous essayons donc d'incorporer différents composés que nous avons synthétisés préalablement, qu'ils soient fluorescents ou phosphorescents, et, en sortie de four, les billes obtenues sont toujours uniquement fluorescentes. Nous décidons donc de nous intéresser à l'impact d'une recuisson sur les composés phosphorescents.



Fig. 14 Bille fluorescente sous lampe UV (365 nm) obtenue après incorporation du composé phosphorescent dans du verre.

5.1.2. Influence de la recuisson d'un échantillon

Pour étudier l'impact de la recuisson sur un échantillon, des petites quantités d'un composé phosphorescent et d'un composé fluorescent sont prélevées, puis placées dans des creusets dans un four à 650 °C pendant 10 min. Nous constatons qu'après cette recuisson les deux composés sont fluorescents (en bleu), et celui qui était phosphorescent a perdu ses propriétés de phosphorescence. Nous en déduisons donc que la recuisson fait disparaître les propriétés de phosphorescence. Il devient donc nécessaire d'envisager une incorporation à froid de nos composés.

5.2. Incorporation du composé à froid grâce à une technique sol-gel

Nous avons choisi d'incorporer notre composé phosphorescent lors de la polymérisation sol-gel d'un précurseur de silice, afin d'obtenir après séchage un matériau ressemblant à un plastique dur. Pour cela, on prélève 52 mg de notre produit et on le place en suspension dans environ 1 mL de solution de précurseur silicaté à 10% dans l'éthanol (Fig 15).

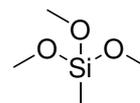


Fig. 15 Précurseur silicaté, dans la solution utilisée pour la synthèse du matériau.

Une fois la poudre mise en suspension dans la solution 50 μL de base (aminopropyldiméthylsilane) sont ajoutés pour lancer la gélification et une fois que la gélification est terminée (dans un petit récipient circulaire type Teflon®)

le récipient est placé à l'étuve pour 72 h afin d'évaporer le solvant et de récupérer le solide voulu. Nous récupérons finalement une pastille, blanche sous lumière naturelle et phosphorescente verte sous lampe UV (Fig 16 et 17).

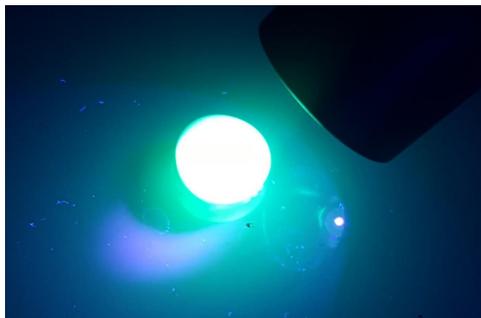


Fig. 16 Pastille de silice dans laquelle les aluminates de strontium dopés ont été incorporés éclairée sous lampe UV.



Fig. 17 Pastille de silice dans laquelle les aluminates de strontium dopés ont été incorporés une fois la lampe éteinte.

6. CONCLUSION

Ce sujet, qui peut parler à tout le monde, était très intéressant car il nous a permis de faire de la synthèse, de la caractérisation et de découvrir des domaines de la chimie que nous ne connaissions pas forcément. Nous avons finalement obtenu un composé phosphorescent qui peut être incorporé dans un matériau de silice tout en conservant ses propriétés luminescentes. Ce matériau de silice peut, de plus, prendre n'importe quelle forme du moment que l'on a un moule adapté. Il paraît donc assez adapté pour la formation de vitraux. Bien sûr, avec un temps plus long

de recherche, il y aurait d'autres défis à résoudre comme vérifier que la lumière du soleil suffirait à déclencher une phosphorescence de notre matériau ou encore combiner coloration du vitrail et luminescence puisqu'ici nos composés sont blancs sous la lumière naturelle. Ces questions pourraient conduire à un choix d'utilisation des aluminates de strontium plutôt comme un vernis, entre autres possibilités. Ce sujet permet aussi de mettre en lumière un réel champ de recherche qui est l'application des sciences au patrimoine culturel et à la conservation.

RÉFÉRENCES

- (1) HUNAULT, M. Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres : application aux vitraux du moyen âge, thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- (2) FOKKEMA, D. The Hisparc cosmic ray experiment : data acquisition and reconstruction of shower direction, English, University of Twente, 2012.
- (3) XU, J. ; TANABE, S. *Journal of Luminescence* **2019**, *205*, 581-620.
- (4) KATSUMATA, T. ; SASAJIMA, K. ; NABAE, T. ; KOMURO, S. ; MORIKAWA, T. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, *81* (2), 413-416.
- (5) JIA, W. ; YUAN, H. ; LU, L. ; LIU, H. ; YEN, W. *Journal of Luminescence* **1998**, *76*, 424-428.
- (6) XU, C.-N. ; YAMADA, H. ; WANG, X. ; ZHENG, X.-G. *Applied Physics Letters* **2004**, *84* (16), 3040-3042.
- (7) LUCAS, A. Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2010.
- (8) NADA, A. ; SELIM, H. ; BECHELANY, M. *Materials Science-Poland* **2018**, *36* (2), 327-336.
- (9) FU, Z. ; ZHOU, S. ; YU, Y. ; ZHANG, S. *Chemical Physics Letters* **2004**, *395* (4-6), 285-289.
- (10) COLBEAU-JUSTIN, F. Design de nouveaux catalyseurs par incorporation d'hétéropolyanion dans une matrice mésostructurée, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- (11) ZAKHARCHUK, K. ; YAREMCHENKO, A. ; FAGG, D. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *613* , 232-237.