

## ÉVOLUTION THERMIQUE DES GELS D'OXYDE DE CHROME PRÉPARÉS PAR LE PROCÉDÉ "SOL-GEL"

N. GHARBI\*, A. GHORBEL\*\*, J. LIVAGE\*\*\*

\* Faculté des Sciences, Département de Chimie, B.P.W, 3038 Sfax, Tunisie

\*\* Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, Campus Universitaire 1060 Tunis, Tunisie

\*\*\* Laboratoire de spectrochimie du solide, Université de Pierre et Marie Curie,  
4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex, 05 France

**RÉSUMÉ :** Le procédé "Sol-Gel" nous a permis de préparer des gels de chrome (III). Le xérogel obtenu après séchage du gel est caractérisé par différentes techniques : diffusion des rayons X, analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique, Infra-rouge et par chromatographie. Le matériau reste amorphe jusqu'à une température de l'ordre de 400 °C, ensuite il cristallise pour donner la phase  $\alpha$   $Cr_2O_3$ .

### I. Introduction.

Les gels et solutions colloïdales d'oxyde de chrome trouvent un large domaine d'application, comme catalyseur dans les réactions de chimie organique, dans la fabrication des matières colorantes des céramiques et des verres [1, 2].

Notre travail consiste à préparer des gels d'oxyde de chrome (III), et à suivre leur évolution thermique.

Les réactions chimiques ont été effectuées à partir de différents sels de chrome (III) (sulfate, chlorure et nitrate), en présence d'un excès d'acétate. Ces acétates sont introduits sous forme d'acétate d'ammonium. Le choix de la base a été porté sur l'ammoniaque parcequ'elle présente l'avantage d'avoir un cation facile à enlever, et elle assure la stabilité du colloïde, elle présente en plus un cation volumineux.

Nous ne parlerons ici que des gels obtenus à partir de nitrate de chrome (III).

#### A. Préparation des gels d'oxyde de chrome.

Les gels d'oxyde de chrome (III) sont préparés à partir de nitrate de chrome (III) Prolabo-recta pur 99 %  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ; d'acétate d'ammonium cristallisé et d'ammoniaque 20 % (Prolabo-norma pur d = 0,92).

On porte à ébullition, dans un tricol, une solution aqueuse (250 ml), contenant 12 g d'acétate d'ammonium et 40 g de nitrate de chrome (III) pendant deux heures à une température de 80 °C et sous agitation.

Après refroidissement de la solution précédente on prélève 50 ml, on y ajoute 30 ml d'ammoniaque 3N sous agitation modérée ; le mélange est placé dans un bain-marie. Cette solution basifiée présente un pH égal à 9,5.

La solution devient de plus en plus visqueuse et prend en masse au bout de 30 min. Le gel ainsi obtenu est essoré sur un bûchner, prend l'aspect d'une gelée verte, et est ensuite séché en le plaçant dans une enceinte fermée, en présence de  $P_2O_5$ , dans les conditions normales de température et de pression. Le produit obtenu est un xérogel.

Le diffractogramme du xérogel est caractéristique d'une phase amorphe. La surface spécifique B.E.T. de ce matériau est de  $(16,0 \pm 0,5) m^2/g$ .

#### B. Évolution thermique du gel.

##### 1) Analyse thermique.

L'analyse thermogravimétrique est réalisée au moyen d'une thermobalance Adamel Ph59 avec une vitesse de chauffe de 2 °C/mn.

La transformation en fonction de la température est repérée à l'aide d'une micro-A.T.D. Sétéran H<sub>5</sub> dont la vitesse de montée en température est de 6 °C/mn.

La courbe d'analyse thermique différentielle (figure 1-c) présente un large pic endothermique important qui commence dès la température ambiante,

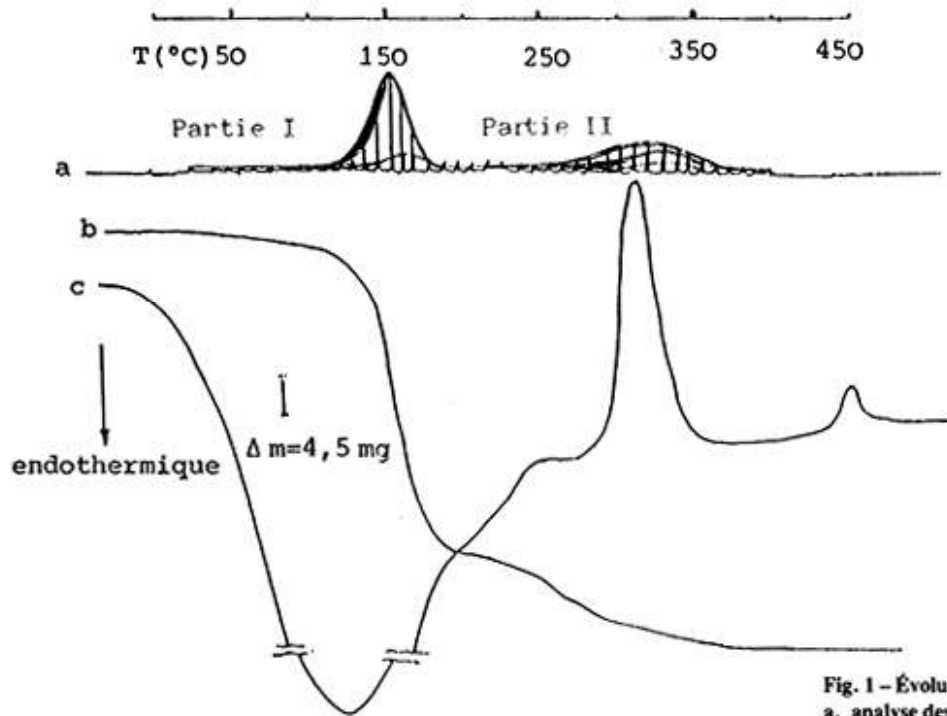


Fig. 1 - Évolution thermique du xérogel  
 a. analyse des gaz émis par chromatographie  
 b. A.T.G.  
 c. A.T.D.

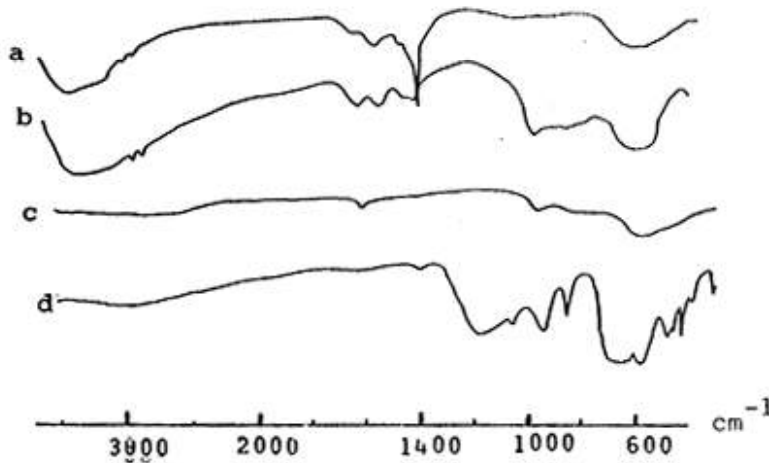


Fig. 2 - Spectres d'absorption I.R.  
 a. xérogel  
 b. matériau B  
 c. matériau C  
 d. matériau chauffé à 450 °C pendant 24 heures.

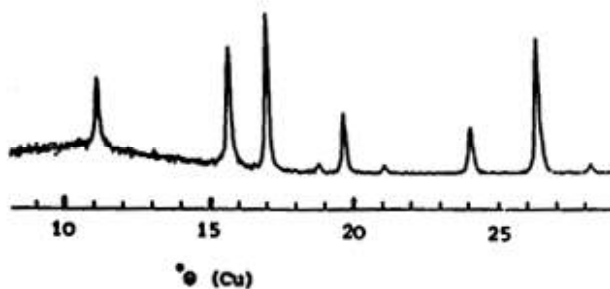


Fig. 3 - Diffractogramme de l'échantillon D (450 °C) (3).

atteint son maximum à 100 °C, et prend fin vers 170 °C, il correspond à un départ d'eau faiblement liée, ceci se manifeste en analyse thermogravimétrique par une perte de masse régulière (figure 1-b).

On observe sur cette courbe d'A.T.D. un épaulement endothermique se situant aux environs de 200 °C, la courbe d'A.T.G. donne une perte de masse à cette température. Cette perte est moins importante que la première. Elle correspond à un départ d'eau et de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>). Ce dernier provient probablement de la décomposition des acétates qui sont à

l'état libre ou adsorbés à la surface du matériau ; comme le montre l'analyse chromatographique des gaz émis (figure 1-a).

Un pic exothermique est observé sur la courbe A.T.D. se situant vers 300 °C, pour lequel l'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse chromatographique des gaz émis, montre respectivement une perte de masse et un dégagement gazeux (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O...). Ce pic d'A.T.D. correspond à la combustion des corps organiques, et disparaît lorsqu'on travaille sous argon.

Enfin un pic exothermique moins important que le précédent se manifeste pour une température de 437 °C. Le diffractogramme obtenu après l'A.T.D. sur l'échantillon chauffé jusqu'à 450 °C (D) (figure 3) est caractéristique de la phase  $\alpha$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal [3] ; tandis que ceux des produits B chauffés à 200 °C et C chauffés à 350 °C montrent qu'ils sont amorphes. Ce dernier pic exothermique correspond donc à la cristallisation de l'oxyde de chrome (III) amorphe.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un appareil Philips utilisant la longueur d'onde K $\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ).

## 2) Thermogravimétrie et analyse des gaz émis.

Dans le but d'analyser les gaz émis, et de corréler les transformations observées en A.T.D. et les pertes de masse signalées en A.T.G. avec ces gaz dégagés, des expériences thermogravimétriques sont réalisées sous atmosphère d'hélium en balayage ascendant au niveau de la nacelle porte échantillon (en alumine). La thermogravimétrie est couplée avec un chromatographe IGC 120 ML permettant l'analyse des gaz dégagés. La vitesse de chauffe est de 150 °C/mn. A la sortie de la thermobalance les gaz sont envoyés sur une colonne de Porapak S qui permet la séparation des gaz émis excepté l'azote.

Le cycle d'injection utilisé est de 5 mn. Nous avons répété les injections afin de contrôler régulièrement la concentration des gaz dégagés. Le chromatographe représenté par la figure (1-a) présente une série de pics dont l'enveloppe donne la courbe de chaque gaz.

Au cours de ces expériences, les détections chromatographiques apparaissent avec un retard de 13 mn par rapport à la variation de la masse correspondante.

L'analyse des courbes chromatographiques montre que le départ des molécules d'eau s'effectue en deux étapes, ce résultat confirme ceux obtenus par A.T.D. et A.T.G. Le dégagement de CO<sub>2</sub> s'effectue simultanément avec celui de H<sub>2</sub>O et il n'existe pas de domaines franchement séparés pour le dégagement de ces gaz (Partie I).

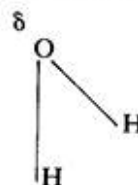
Sur le chromatogramme, on observe trois enveloppes correspondant au dégagement de H<sub>2</sub>O, de CO<sub>2</sub>, et des hydrocarbures (Partie II). L'enveloppe dont le maximum se situe aux environs de 300 °C correspond au CO<sub>2</sub> provenant de la combustion des radicaux organiques.

## C. Étude par spectroscopie infra-rouge.

L'appareil infra-rouge utilisé est un Perkin-Elmer 983 travaillant dans la région 4000 cm<sup>-1</sup> - 180 cm<sup>-1</sup>.

Le spectre infra-rouge du xérogel représenté par la figure 2-a fait apparaître une bande large s'étalant entre 3500 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup>, qui correspondrait aux vibrations d'élongation des groupements OH, et NH associés ; un petit épaulement est observé à 2960 cm<sup>-1</sup> que nous assignons aux vibrations d'élongation de -CH<sub>3</sub>.

La bande de 1630 cm<sup>-1</sup> est assigné aux vibrations de déformation de l'eau moléculaire



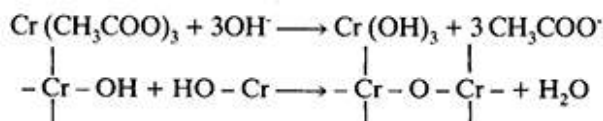
Deux autres bandes se manifestent sur le spectre, se situant à 1570 cm<sup>-1</sup> et 1450 cm<sup>-1</sup>, celles-ci sont attribuées aux ligands acétates directement liés au chrome [4]. La différence de fréquence entre  $\nu_{as}$  (COO) à 1570 cm<sup>-1</sup> et  $\nu_{sym}$  (COO) à 1450 cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu = 130 \text{ cm}^{-1}$ ) est en faveur d'un ligand acétate bidenté, c'est-à-dire que CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> est lié à un ou deux chromes (chélatant ou pontant) [4]. Les deux bandes 1540 cm<sup>-1</sup> et 1380 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation de NH ( $\delta_{NH}$ ) et de -CH<sub>3</sub> ( $\delta_{CH_3}$ ) [5]. Les spectres infra-rouge (figure 2-b, c et d) enregistrés sur les produits B (200 °C) C (350 °C) et D (450 °C) qui sont obtenus après A.T.D. en arrêtant le chauffage respectivement à 200 °C, 350 °C et 450 °C, donnent pour le produit B un spectre où la bande fine à 1380 cm<sup>-1</sup> disparaît, alors qu'apparaît une autre bande à 940 cm<sup>-1</sup> que nous attribuons aux vibrations de déformation de NH ( $\delta_{NH}$ ).

Le spectre infra-rouge du produit C montre que les bandes à 1630 cm<sup>-1</sup> et 940 cm<sup>-1</sup> persistent ce qui prouve qu'il y a encore de l'eau et des composés azotés. Ceux-ci sont présents à la surface du matériau puisque le chauffage de l'échantillon à 350 °C pendant 24 heures les fait disparaître du spectre IR. Comme la température atteint très vite 350 °C en ATD, il est possible que la combustion ne soit pas complète. Ces bandes ne sont pas non plus observées sur le spectre du produit D (450 °C).

Le xérogel chauffé à 450 °C sous air pendant 24 heures donne un spectre infra-rouge caractéristique de  $\alpha$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec du CO<sub>2</sub> adsorbé. On reconnaît les bandes à 410 cm<sup>-1</sup>, 445 cm<sup>-1</sup>, 510 cm<sup>-1</sup> et 618 cm<sup>-1</sup>, qui sont dues aux modes fondamentaux de vibration de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal actifs en infra-rouge [2]. D'autres bandes peuvent être attribuées à des groupements CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> (x = 2, 3, 4) dues à l'oxydation superficielle des ions Cr (III) [6].

## II. Discussion

Cette étude nous a permis de montrer par I.R. la formation d'un complexe d'acétate de chrome (III). L'addition d'un excès d'acétate d'ammonium est nécessaire pour la formation des gels de chrome lorsqu'on travaille en milieu inorganique. Les ions acétates jouent le rôle de ligands pour le Cr (III) pour former un complexe stable. Lors de la préparation, la solution de nitrate de chrome (III) de couleur violette, devient verte après l'addition de l'excès d'acétate d'ammonium à chaud. L'ajout de l'ammoniaque à la solution de chrome (III) fait remplacer, en partie ou complètement, les ligands acétates CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> par la suite :



L'analyse thermique (A.T.D., A.T.G.), ainsi que l'analyse chromatographique des gaz émis nous a permis de suivre l'évolution thermique des gels en fonction de la température pour tenter d'identifier les phases formées et la nature des gaz dégagés. On observe deux sortes de perte de masse ; la première correspond au départ d'eau faiblement liée et un dégagement de CO<sub>2</sub> provenant d'acétate adsorbé à la

surface du matériau, la deuxième perte de masse est attribuée à l'eau fortement liée, au dégagement de CO<sub>2</sub>, et aux hydrocarbures. Ce CO<sub>2</sub> et ces hydrocarbures proviennent de la combustion des radicaux organiques fortement liés à la matrice du produit. Ces pertes de masse se manifestent en A.T.D. par des transformations endothermiques pour la première et exothermique pour la deuxième. Par ailleurs l'A.T.D. met en évidence une transformation exothermique correspondant à la cristallisation du produit pour donner  $\alpha$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cette évolution thermique a été suivie par spectroscopie infra-rouge. L'analyse de ces spectres montre que les bandes aux alentours de 1500 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques de  $\nu_{\text{COO}}$  qui disparaissent lorsque le produit est chauffé à 350 °C pendant 24 heures. Le complexe d'acétate de Cr (III) est bien formé et ne se détruit qu'à une température de l'ordre de 350 °C, ce qui laisse supposer que l'hydrolyse n'est pas totale.

Les rayons X montrent que le xérogel reste amorphe jusqu'à une température voisine de 400 °C et ne cristallise qu'à 437 °C pour donner la phase  $\alpha$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal.

soumis en juin 1988  
accepté en septembre 1988

## RÉFÉRENCES

1. Weiser H.B. - *J. Phys. Chem.*, 1922, 22, 405.
2. Saraswat I.P., Vajpei A.C. - *U.M.A.J. Mater. Sci. Lett.*, 1984, 3, 515.
3. Fiche - A.S.T.M. 6. 0504.
4. Doeuf S., Henry M., Sanchez C. and Livage J. - *J. Non Cryst. Sol.*, 1987, 89, 206.
5. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1983, 1895.
6. Ratnasamy P. and Leonard A.J. - *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 1838.