

ÉLABORATION PAR VOIE SOL-GEL D'OXYDES MIXTES DE CHROME ET D'ALUMINIUM I - CHIMIE DE LA PRÉPARATION

L. BARAKAT, A. GHORBEL

*Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse,
Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Soumis en mars 1998, accepté en septembre 1998)

RESUME

Des gels d'oxydes de chrome et d'aluminium sont obtenus par hydrolyse et polycondensation de précurseurs organiques des métaux (acétylacétonate de chrome et le butylate secondaire d'aluminium). Dans ce travail, nous nous intéressons à la compréhension de la chimie intervenant dans la préparation afin de mieux contrôler la formation du matériau final. L'évolution des spectres UV-Visible, RPE et IR en fonction de la durée d'agitation des précurseurs met en évidence une modification de l'environnement de Cr^{3+} , attribuée à la formation d'un complexe $\text{Cr}[(\text{acac})\text{Al}(\text{O-Bu})_3]_3$. L'augmentation de la teneur en chrome ou de la quantité d'acide acétique utilisé comme agent gélifiant diminue la vitesse de gélification, tandis que le prolongement du temps d'agitation des précurseurs organiques favorise la gélification.

Mots clés: sol-gel, chrome, UV-Visible, RPE, IR.

ABSTRACT

Gels of mixed chromium and aluminium oxides were prepared by hydrolysis and polycondensation of organic precursors of metals. In this work, we try to understand the chemistry involved in the preparation, to better control the formation of final material. Evolution of UV-vis, ESR and IR spectra with stirring time, shows a modification of the environment of Cr^{3+} ions assigned to the formation of $\text{Cr}[(\text{acac})\text{Al}(\text{O-Bu})_3]_3$ complex. The rise of chromium amount or acetic acid reduces the gelation rate, whereas an extent of aging time favors the gelation.

Keywords: sol-gel, chromium, UV-Visible, ESR, IR.

PRÉPARATION ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Préparation

La synthèse des gels se fait en deux étapes, une complexation suivie d'une gélification. Le précurseur est un mélange de butylate-secondaire d'aluminium (Strem, pureté 98%) et d'acétylacétonate de chrome (Strem, pureté 97,5%) dans le butanol-2 (Merck, pureté 99%). La concentration de l'alcoolate d'aluminium est maintenue constante et égale à 1 mol/dm^3 . Le mélange est ensuite porté en agitation sous reflux à une température de 95°C . Les gels sont obtenus par addition d'acide acétique (Prolabo, pureté 99,7%) à température ambiante, suite à la formation d'eau "in-situ".

Techniques expérimentales

Afin d'étudier le comportement des précurseurs en solution au cours de l'agitation, nous avons suivi l'étape de complexation des sels organiques par spectroscopies IR, UV-Visible et RPE en effectuant des prélèvements à des instants variables. L'appareil utilisé pour la spectroscopie infrarouge est un Perkin-Elmer FTIR paragon 1000 PC, le domaine de fréquence balayé s'étend entre 200 et 4000 cm^{-1} . Les spectres UV-Visible ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer Lambda 2, alors que l'étude par RPE a été réalisée sur un spectromètre Bruker ER 200tt, muni d'une cavité rectangulaire employée en bande X.

ETUDE DE LA REACTION DE COMPLEXATION

UV-Visible

Tableau I: Evolution de $\lambda(\text{max})$ du complexe de chrome en fonction du temps d'agitation.

Cr/Cr+Al(%)=10				
Ta	1 jour	2 jours	3 jours	5 jours
$\lambda(\text{max})(\text{nm})$	589	594	599	602

Nous avons suivi en transmission les modifications de la sphère de coordination de l'ion Cr(III) lors du processus de complexation pour des solutions contenant des teneurs en chrome variables. Le tableau I résume l'évolution de la bande de transition (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{2g}$) de l'ion Cr^{3+} pour une solution de teneur en chrome $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})=10\%$.

On constate, que toutes les solutions contenant différentes teneurs en chrome présentent la même évolution, qui se traduit par un déplacement de la bande de transition d-d vers les faibles fréquences, pour se stabiliser au bout de quelques jours à environ 600 nm. Cette variation montre qu'il y a eu modification de la sphère de coordination de l'ion Cr(III), mais ce dernier garde sa symétrie octaédrique [5, 6].

Résonance paramagnétique électronique

Les ions chrome de configuration électronique d^3 constituent en général une bonne sonde paramagnétique lorsqu'ils se trouvent dans une matrice diamagnétique comme l'alcoxyde d'aluminium. En effet, Cr(III) a 3 électrons célibataires et des niveaux énergétiques sensibles aux modifications de son environnement [7]. Nous nous sommes servis de cette sonde pour obtenir des informations sur l'évolution du complexe $\text{Cr}(\text{acac})_3$ dans le mélange contenant le butylate secondaire d'aluminium. Les spectres RPE enregistrés au cours de l'agitation sont présentés dans la figure 1.

La modification des spectres enregistrés se traduit par un élargissement du signal à $g=3,97$ après 24 heures d'agitation du mélange, ce qui peut être expliqué par une modification de l'environnement des ions Cr(III). Le spectre enregistré au bout de 6 jours de complexation fait apparaître un nouveau signal intense à $g=1,98$ avec une largeur de raie $\Delta H=89\text{G}$, alors qu'à champ faible les signaux déjà observés persistent avec le développement d'un signal à $g=5,33$. Ce résultat

montre qu'une partie du complexe Cr(acac)₃ a probablement réagi avec l'alcoxyde d'aluminium pour donner lieu à une nouvelle espèce à g=1,98.

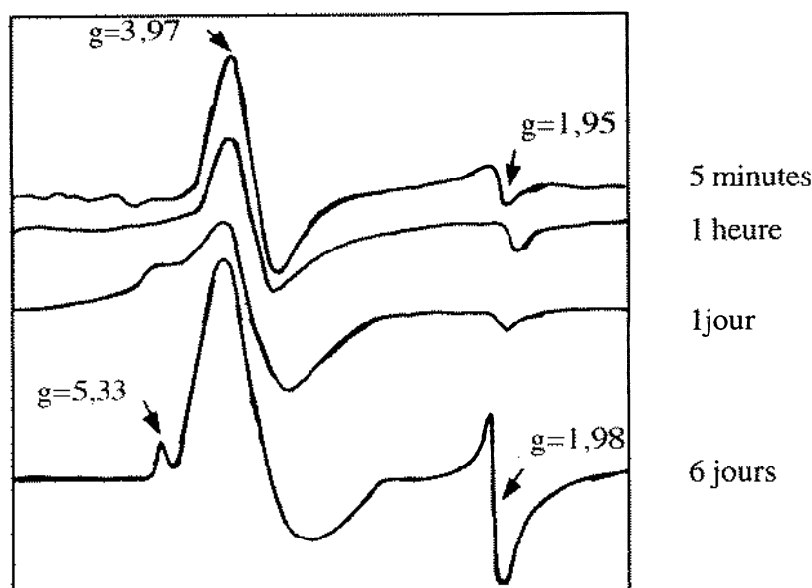
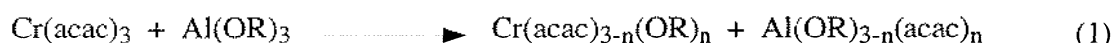


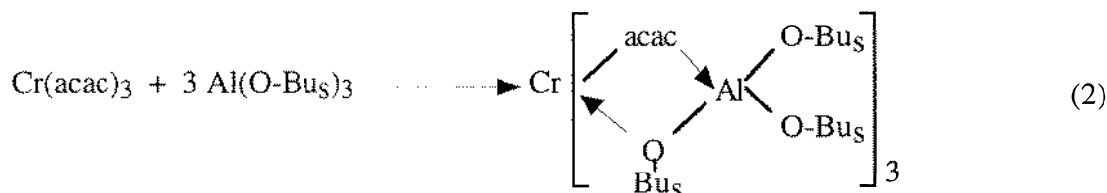
Figure 1: Evolution en fonction du temps d'agitation Ta des spectres RPE du mélange réactionnel relatif à une teneur Cr/(Cr+Al)=10%.

Les deux techniques RPE et UV-Visible nous ont permis de déduire qu'une agitation prolongée sous reflux affecte la sphère de coordination de l'ion chrome, ce qui fait apparaître une nouvelle espèce de Cr(III). Cette espèce est le résultat d'une réaction d'échange de ligands entre les précurseurs de chrome et d'aluminium et/ ou d'une formation d'un complexe mixte de chrome et d'aluminium à l'image des alcoxydes doubles d'aluminium et de gallium ou d'indium [9, 10]

-La réaction d'échange de ligands serait la suivante:



-La réaction de complexation serait:



Pour trancher entre ces deux hypothèses nous avons suivi l'évolution du mélange (acétyl-acétionate de chrome + butylate secondaire d'aluminium dans le butanol-2) pendant l'agitation par spectroscopie IR.

Spectroscopie infrarouge

La figure 2 est relative aux spectres IR du mélange enregistrés au cours du temps. Elle montre essentiellement, la diminution de l'intensité de la bande située vers 1575 cm⁻¹, ainsi que l'apparition

d'une nouvelle bande vers 1590 cm^{-1} . La première bande est relative à la vibration d'élongation de la liaison C=O du complexe $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [11].

D'autre part, le spectre IR de l'acétylacétonate d'aluminium pur présente une bande à 1590 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation C=O [11]. Ces résultats permettent d'envisager une réaction d'échange de ligands acétylacétonate entre le chrome et l'aluminium. Cependant, la bande à 1545 cm^{-1} relative à la vibration d'élongation C=C de $\text{Al}(\text{acac})_3$ [11] est absente dans les spectres du mélange (figure 2), ce qui permet d'écarter une éventualité d'échange.

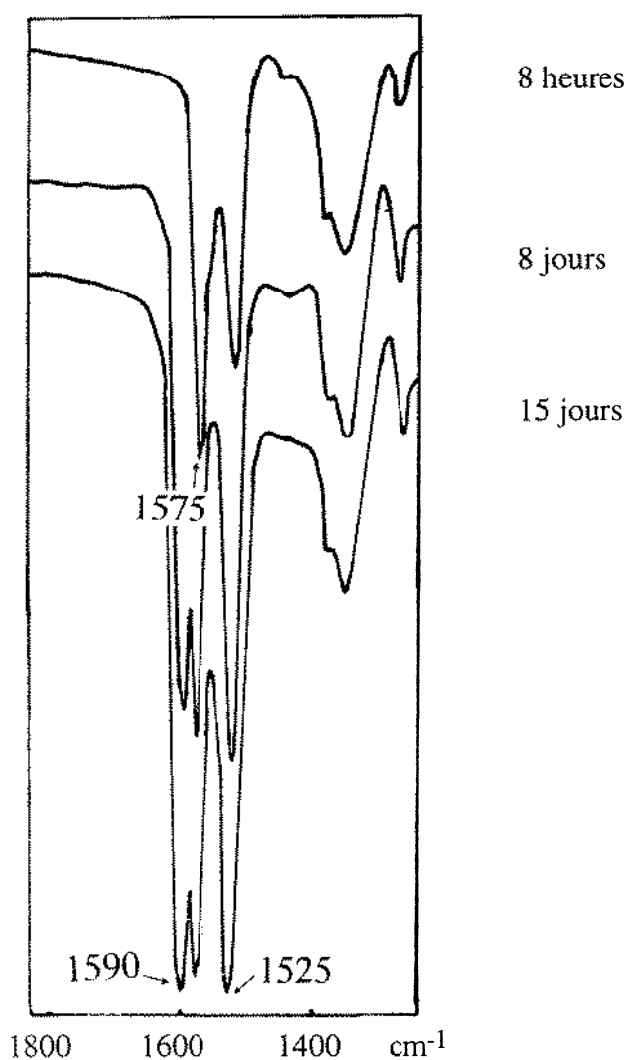


Figure 2: Spectres IR du mélange réactionnel relatif à une teneur $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})=10\%$ enregistrés en fonction du temps d'agitation.

La bande à 1590 cm^{-1} qui apparaît dans le spectre du mélange et augmente d'intensité au cours du temps, serait probablement due à la liaison C=O du ligand acétylacétonate lié au chrome dont la fréquence a été modifiée par la formation d'une liaison dative entre le doublet de l'oxygène et les orbitales libres de l'aluminium dans un complexe mixte, entre les deux précurseurs. Cette liaison vibrerait à 1590 cm^{-1} au lieu de 1575 cm^{-1} .

Dans cette hypothèse, les liaisons C=O de Cr(acac)₃ vibreraient à deux fréquences différentes l'une vers 1575 cm⁻¹ pour C=O lié au chrome et l'autre vers 1590 cm⁻¹ pour C=O lié à l'aluminium.

ETUDE DE LA GELIFICATION

L'obtention du gel résulte de la formation d'eau "*in-situ*" suite à l'addition de l'acide acétique à la solution des précurseurs organiques.

Trois paramètres sont étudiés, la teneur en chrome, le rapport d'hydrolyse K (K=[CH₃COOH]/[Al(OR)₃]) et le temps d'agitation (Ta) sous reflux. Les résultats relatifs à la gélification sont consignés dans le tableau II.

Le temps de gélification est défini comme étant la durée nécessaire pour que le milieu réactionnel devienne rigide.

Tableau II: Influence de la teneur en chrome et du rapport K sur la gélification.

Cr/(Cr+Al)%	K	Temps de gélification
0	0,25	Pas de gélification
	0,5	Pas de gélification
	1	Gel instantané
	2	1 min
	3	3 min
5	1	Gel instantané
	2	3 min
	3	10 min
10	1	Solution colloïdale
	2	15 min
	3	60 min
18	1	Solution colloïdale
	2	1 mois
	3	Solution colloïdale
25	2	Solution colloïdale
30	2	Solution colloïdale

L'ensemble de ces résultats montre qu'une augmentation de la teneur en chrome ou de la quantité d'acide acétique ralentit le processus de gélification. D'autre part, nous avons constaté que la gélification est favorisée lorsque le temps d'agitation des précurseurs organiques est prolongé.

Analyse des gels par spectroscopie IR

Plusieurs études menées en utilisant l'acide acétique comme agent gélifiant, ont montré que ce dernier n'intervient pas seulement comme catalyseur, mais aussi comme échangeur de ligand modifiant la nature du précurseur alcoxyde, ce qui influe sur le processus d'hydrolyse et de condensation [12,13,14].

Dans le but d'interpréter les spectres IR des gels d'oxydes mixtes de chrome et d'aluminium, nous avons d'abord effectué une série de préparations en partant seulement du butylate-secondaire d'aluminium dans le butanol-2. Des gels d'oxydes d'aluminium sont obtenus par addition de quantités variables d'acide acétique, selon des rapports K variant de 1 à 3. Pour K égal à 0,25 ou 0,5

les solutions demeurent limpides même après plusieurs mois. Les spectres IR de ces solutions et des gels obtenus pour $K \geq 1$ sont présentés dans la figure 3.

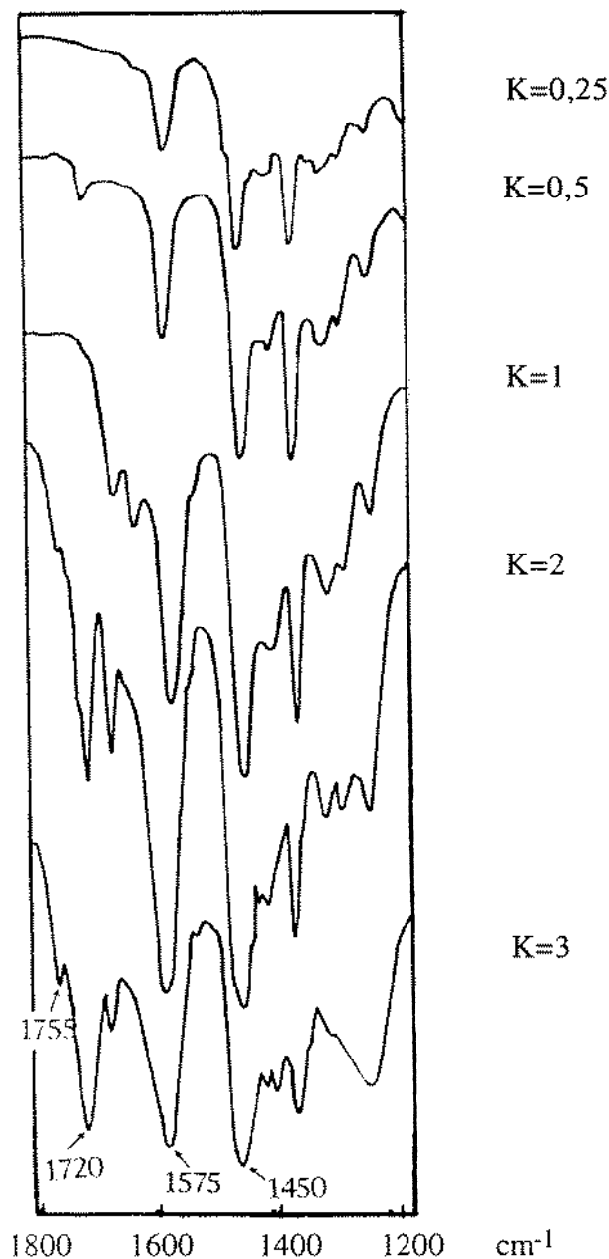
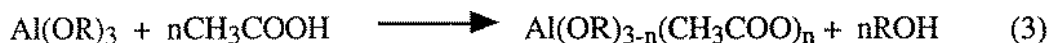


Figure 3: Spectres IR des gels d'oxyde d'aluminium relatifs à différents rapport K.

Les deux bandes vers 1450 et 1570 cm^{-1} qui augmentent d'intensité avec le rapport K sont attribuées respectivement aux vibrations des ligands acétates $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ et $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ [15,7]. La différence entre ces deux fréquences de vibration $\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$ est en faveur d'un ligand acétate bidentate [15].

Pour des rapports K faibles (0,25 et 0,5) les spectres IR des solutions montrent des bandes relatives aux ions acétates directement liés à l'aluminium sous forme de ligands bidentates [15]. Ce résultat nous permet de conclure que l'acide acétique ajouté en faible quantité échange rapidement le ligand acétate avec l'alcoxyde d'aluminium, selon une réaction exothermique [13,16,7] de type:



Cependant, la réaction d'échange entre l'acide acétique et l'alcoxyde d'aluminium est plus rapide que les autres réactions. Ceci permet d'expliquer l'absence de gélification pour de faibles rapports K (0,25 et 0,5), d'autant plus, que l'alcoxyde d'aluminium modifié par le ligand acétate est moins réactif envers l'hydrolyse [16].

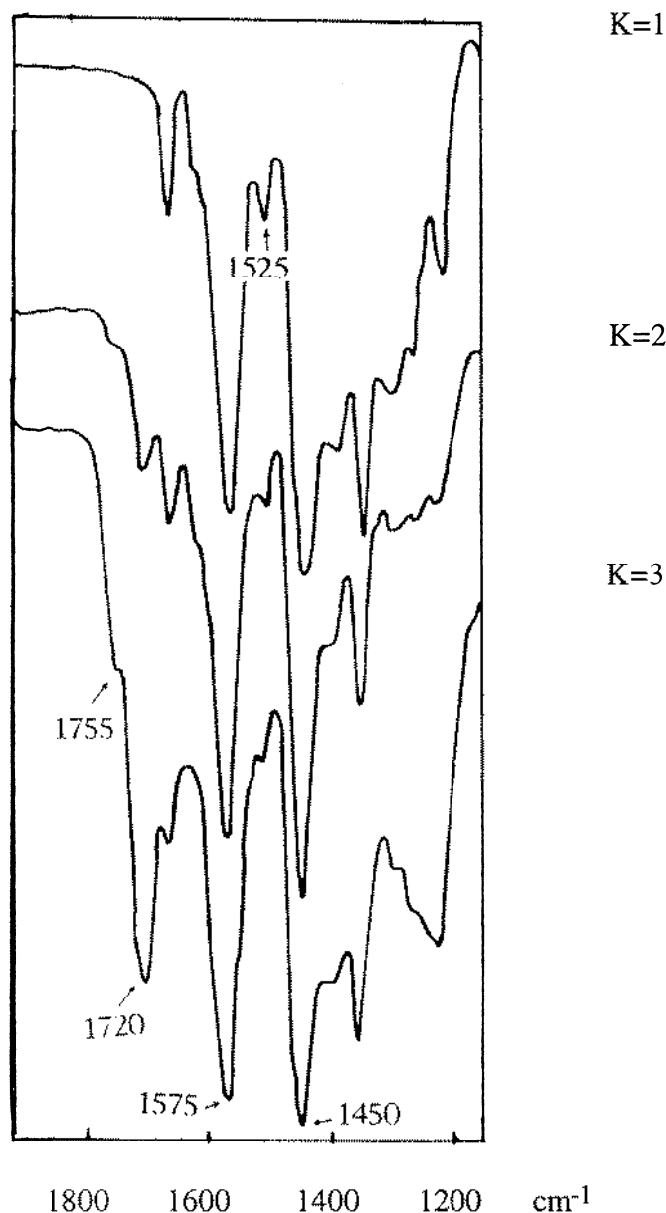


Figure 4: Spectres IR des gels d'oxydes mixtes de chrome et d'aluminium en fonction du rapport K (teneur en chrome $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})=5\%$).

Lorsque le rapport d'hydrolyse K croît de 1 à 3 les bandes qui augmentent d'intensité correspondent aux ions acétates intervenant comme ligands monodentates ($1720\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$) [15] et à l'acétate s-butyl ($1745\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$) [17]. En effet, la formation d'eau "in-situ" est assurée dans un milieu contenant l'alcool et l'acide acétique par une réaction d'estérification [7], selon le schéma (4):



Cependant, la réaction d'échange des ligands acétate s'accroît quand K croît, conduisant à des molécules d'alcoxyde modifiées $\text{Al}(\text{OR})_{3-n}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ dont l'hydrolyse sera moins facile que l'alcoxyde pur [16]. Ceci impliquerait une condensation limitée par les ligands acétates, d'où la diminution de la vitesse de gélification quand le rapport K augmente.

La figure 4 présente les spectres IR des gels préparés pour une teneur en chrome $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})=5\%$ et des rapports K de 1; 2 et 3 et une durée d'agitation de 24 heures.

L'examen de ces spectres montre que la différence avec ceux relatifs aux gels d'oxyde d'aluminium réside essentiellement dans la présence d'une bande vers 1520 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation C=C de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, la bande relative à l'élongation C=O de l'acétylacétonate de chrome serait superposée avec la bande $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ du ligand acétate. L'absence de déplacement des bandes relatives aux ligands acétates, nous mène à admettre, que l'échange des ligands acétates s'effectue uniquement avec les groupements OR du butylate secondaire d'aluminium, l'acétylacétonate de chrome n'étant pas concerné par cet échange.

CONCLUSION

Dans nos conditions de travail, la gélification est ralentie quand la teneur en chrome augmente de 5 à 18% et elle devient impossible pour des teneurs plus élevées. Ceci peut être expliqué par le fait que l'acétylacétonate de chrome entoure les molécules d'alcoxyde d'aluminium et les complexes. Ceci empêche probablement le développement du squelette "oxo" engendré par la condensation(18). D'autre part, une augmentation de la quantité d'acide acétique ajoutée en maintenant la teneur en chrome constante défavorise la polycondensation. Ceci est dû à la modification de l'alcoxyde d'aluminium par les ions acétates qui s'accroît avec la quantité d'acide conduisant à des molécules d'alcoxydes moins réactives envers l'hydrolyse et la condensation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. R. Gurkivich et J. B. Blum., *Ferroelectrics*, **1985**, 62, 189 .
- [2] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez., *Prog. Solid State Chem.*, **1988**, 18, 259.
- [3] T. S. Piper et R. L. Carlin., *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, 3331.
- [4] D. W. Barnum., *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, **1961**, 21, 221. **1961**, 22, 183.
- [5] D. A. Brown, D. Cunningham et W. K. Glass., *J. Chem. Soc.*, **1968**, A, 1563.
- [6] K. Rajeshwar., *J. App. Electrochem.*, **1985**, 15, 1.
- [7] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez et J. Livage., *J. Non-Cryst. Solids*, **1987**, 89, 84.
- [8] R. E. O'Reilly et D. S. McIver., *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 276.
- [9] A. Mehrotra et R. C. Mehrotra., *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2170.
- [10] R. C. Mehrotra et J. Singh., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1046.
- [11] M. Duval, R. Freymann et J. Lecomte., *Bull. Soc. Chim.*, **1952**, 17, 106.
- [12] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et D. P. Gaur, In: *Metal alkoxides*, Academic Press, New-York **1978**.
- [13] R. C. Mehrotra et R. Bohra in *Metal carboxylates*, Academic Press, London, 1983.
- [14] G. Philipp et H. Schmidt., *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 82, 31.
- [15] N. Nakamoto., *Infrared and Raman Spectra of inorganic compounds*, Third Edition, Wiley, New-York, **1978**.
- [16] H. Knözinger., *Adv. Catal.*, **1976**, 25, 184.
- [17] B. Schrader et W. Merer, *Raman/IR Atlas*, **1978**.
- [18] F. Ribot, P. Toledano et C. Sanchez., *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 759.