

## ETUDE PAR R.P.E. DU Cr(III) DANS LA ZIRCONNE ELABOREE PAR LE PROCEDE "SOL-GEL"

J. BENNOUR, N. GHARBI, H. ZARROUK, C. SANCHEZ\*, M. HENRY\*

Laboratoire de Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire  
1060 Le Belvédère, Tunis, Tunisie

\* Laboratoire de Spectrochimie du Solide, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu,  
75252 Paris Cedex 05, France

---

**Summary :** An ESR study of Cr(III) in zirconia prepared by the sol-gel process. - Zirconium gels doped with 1% of chromium (III) are prepared by the sol-gel process. Starting materials are zirconium propylate  $Zr(OPr^n)_4$ , chromium acetylacetonate  $Cr(acac)_3$  and acetic acid.

I.R., D.T.A. and T.G.A. studies show that acetate ions behave as bidentate ligands towards Zr(IV) and probably Cr(III) ions. E.S.R. technique, applied to both Zr-Cr gels and xerogels, enables us to follow step by step the evolution of Cr(III) ions in the elaborated materials.

In the gel state, part of Cr(III) ions would be engaged in the -M-O-M- network (M=Zr or Cr), whereas the other part would be outside the network under complexed forms. During the calcination of the gel, the  $ZrO_2$  matrix is progressively transformed from quadratic to monoclinic form. In a parallel way sites of  $Cr^{3+}$  ions are changing.

**Résumé :** Des gels de zirconium dopés à 1% de chrome (III) ont été préparés à partir de n-propylate de zirconium  $(Zr(OPr^n)_4)$  et de l'acétylacétonate de chrome  $Cr(acac)_3$  en présence d'acide acétique.

L'étude par I.R., A.T.D. et A.T.G. montre que les ions acétate jouent le rôle de ligands bidentates vis-à-vis de Zr(IV) et probablement de Cr(III). La technique R.P.E., appliquée au gel et xérogel Zr-Cr, nous a permis de suivre l'évolution de l'environnement des ions Cr(III)

---

**Tirés-à-part :** C. Sanchez, Laboratoire de Spectrochimie du Solide, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

depuis la solution de départ jusqu'à l'oxyde. A l'état gel, une partie de ces ions serait engagée dans la matrice alors que l'autre partie serait à l'extérieur sous forme complexée. En calcinant le gel, la matrice  $ZrO_2$  passe progressivement de la forme quadratique à la forme monoclinique. Parallèlement, une évolution de l'environnement de l'ion  $Cr^{3+}$  est observé.

## 1. INTRODUCTION

Depuis quelques années, les procédés sol-gel ont ouvert de nouvelles voies d'élaboration des oxydes par la mise en jeu de phénomènes de polymérisation inorganique à partir de précurseurs souvent métallo-organiques (alcoxydes). Certaines propriétés de matériaux ainsi élaborés se trouvent largement conditionnées par la démarche expérimentale suivie. De ce fait, il est possible de préparer des matériaux répondant à des exigences bien déterminées telles que transparence, faible densité, monolithicité, texture, etc. D'autre part, sur le plan énergétique, les procédés sol-gel sont beaucoup moins exigeants que les méthodes classiques d'obtention des oxydes (décomposition thermique de certains sels ou oxydation directe à haute température) et, de plus, ils conduisent à des produits caractérisés par une grande pureté.

Les procédés sol-gel permettent également d'obtenir des oxydes mixtes très homogènes. Ceci présente l'avantage d'améliorer les qualités de certains matériaux (verres, céramiques, etc..) ou de les doter de nouvelles propriétés (1-4).

Nous avons publié, récemment, les résultats d'une étude par Infra-Rouge (I.R.), analyse thermique différentielle (A.T.D.) concernant l'élaboration de gels de zirconium à partir du n-proxyde de zirconium ( $Zr(OPr^n)_4$ ) en présence d'acide acétique (5). Le présent travail concerne la préparation de gels à base d'oxyde de zirconium dopés au chrome (III). Ce dernier élément est choisi en raison de son caractère paramagnétique, ce qui permet de l'utiliser comme une sonde en R.P.E. pour obtenir des informations sur son mode d'insertion aussi bien dans le gel que dans le xérogel qui en est issu par chauffage. Le matériau ainsi élaboré pourrait présenter des propriétés intéressantes liées essentiellement à l'aptitude du chrome à passer d'un degré d'oxydation à un autre. Une étude analogue à celle-ci a été déjà réalisée par S. Doeuff et coll. en utilisant  $TiO_2$  comme matrice (6).

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

Les gels de  $ZrO_2$  dopés au chrome sont produits par des réactions d'hydrolyse et de polycondensation. Le chrome est initialement introduit sous forme d'acétylacétonate  $Cr(acac)_3$  dans une solution de n-propylate de zirconium dans le n-propanol. Le mélange obtenu a une couleur violette due à la dissolution partielle de  $Cr(acac)_3$  dans n-PrOH. Ce mélange est chauffé sous reflux pendant 15 heures à  $90^\circ C$  ; il en résulte une solution ( $S_1$ ) de couleur vert foncé. Ceci prouve que les ions  $Cr^{3+}$  ont été libérés de leur complexe de départ.

La solution  $S_1$  est traitée dans un rotavapor pour être complètement débarrassée du solvant n-PrOH. Le liquide restant est une solution ( $S_2$ ) de consistance visqueuse qui, additionnée d'acide acétique glacial dans le rapport molaire  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4 = 2$ , se transforme en un gel transparent après 26 heures environ.

L'addition de l'acide acétique s'accompagne immédiatement d'un net effet exothermique qui témoigne d'une réaction vive entre l'acide et les constituants de la solution  $S_2$ .

### 3. ETUDE DE LA FORMATION DES GELS

#### 3.1. Spectroscopie Infra-Rouge

L'étude par spectroscopie I.R., de la formation des gels de zirconium dopés au chrome (1%), montre une analogie étroite avec les résultats déjà enregistrés lors de l'élaboration des gels de zirconium à partir de  $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (5). Les spectres obtenus montrent la présence, entre autres, de deux pics à  $1453 \text{ cm}^{-1}$  et  $1658 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 115 \text{ cm}^{-1}$ ), attribués à  $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3\text{COO})$  et  $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3\text{COO})$  respectivement (figure 1). D'après la littérature (7,8) les ions acétate qui engendrent ces deux pics joueraient le rôle de ligands bidentates vis-à-vis des cations métalliques (M) auxquels ils se lient par chélation et/ou par pont.

Les bandes caractéristiques des liaisons Zr-O-C dans  $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$  (région entre  $1017$  et  $1157 \text{ cm}^{-1}$ ) sont encore présentes, ce qui suggère que la réaction de complexation du zirconium n'affecte pas tous les groupements Zr-OPr.

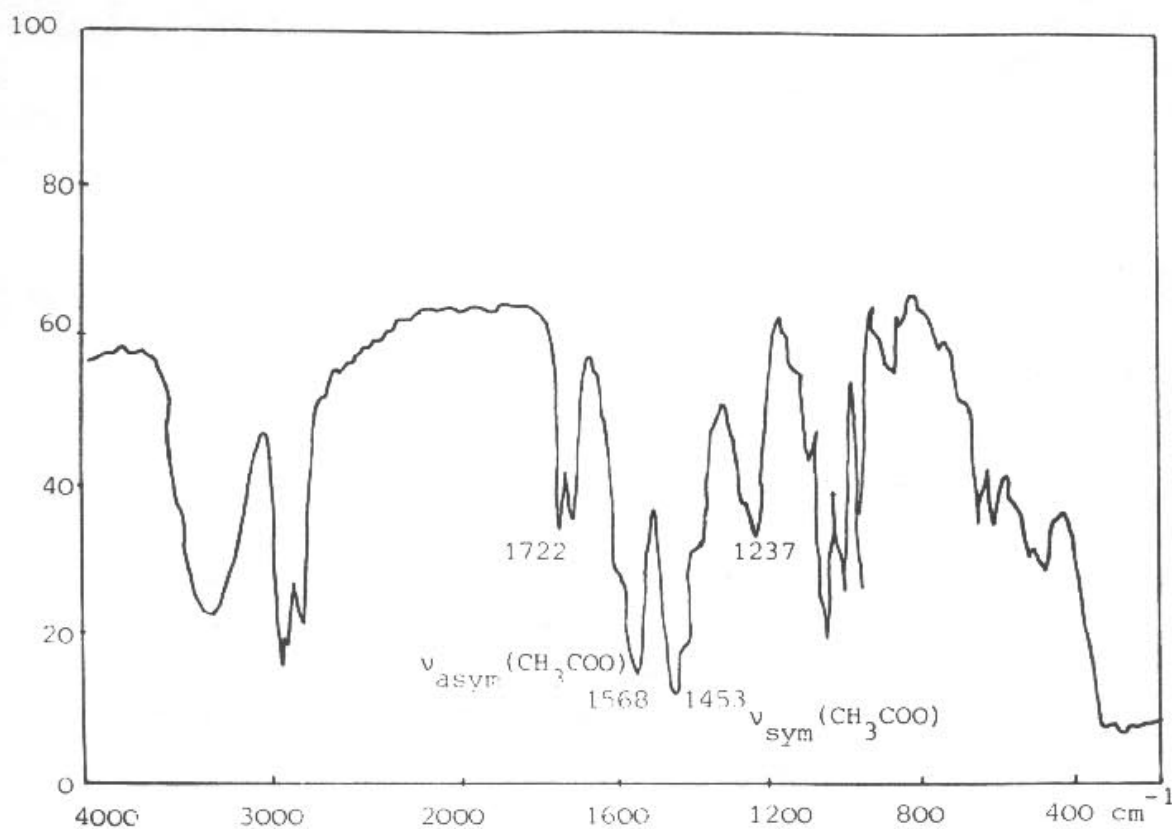
L'échauffement immédiat de la solution  $S_2$  après l'addition d'acide acétique permet d'admettre que les complexes formés sont assez stables.

#### 3.2. Analyse thermogravimétrique

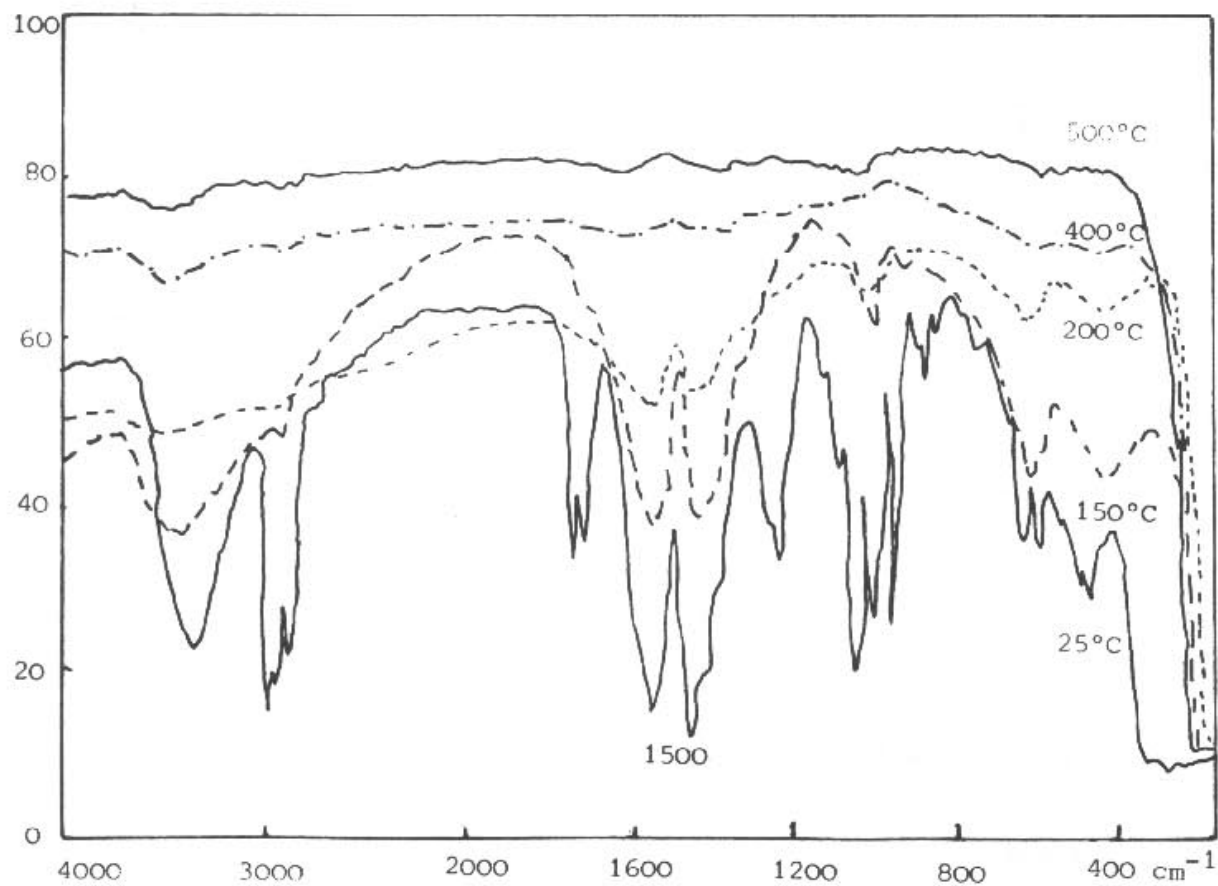
L'analyse thermogravimétrique du gel Zr-Cr est réalisée sous air avec une vitesse de chauffage de  $24^\circ\text{C}/\text{heure}$ . La courbe obtenue est représentée par la figure 3 : la partie AB traduit le départ, par évaporation, des "petites molécules" formées in-situ (n-PrOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOPr}$ ) et probablement de l'acide acétique qui n'a pas réagi. Ce départ est important au début, puis se ralentit à mesure que la rigidité du gel augmente par passage à l'état xérogel.

La perte de masse observée sur la partie BC est vraisemblablement due au départ des ligands acétate liés aux ions métalliques.

Au-delà du point C ( $t=375^\circ\text{C}$ ) la masse devient constante et elle est en bon accord avec la masse théorique prévue en tenant compte de la composition initiale du gel et de celle du xérogel.



**Figure 1 :** Spectre I.R. du gel obtenu pour  $k = 2$ .



**Figure 2 :** Spectres I.R. du gel obtenu pour  $k = 2$  à 25°C puis chauffé à 15, 200 et 400°C à l'air.

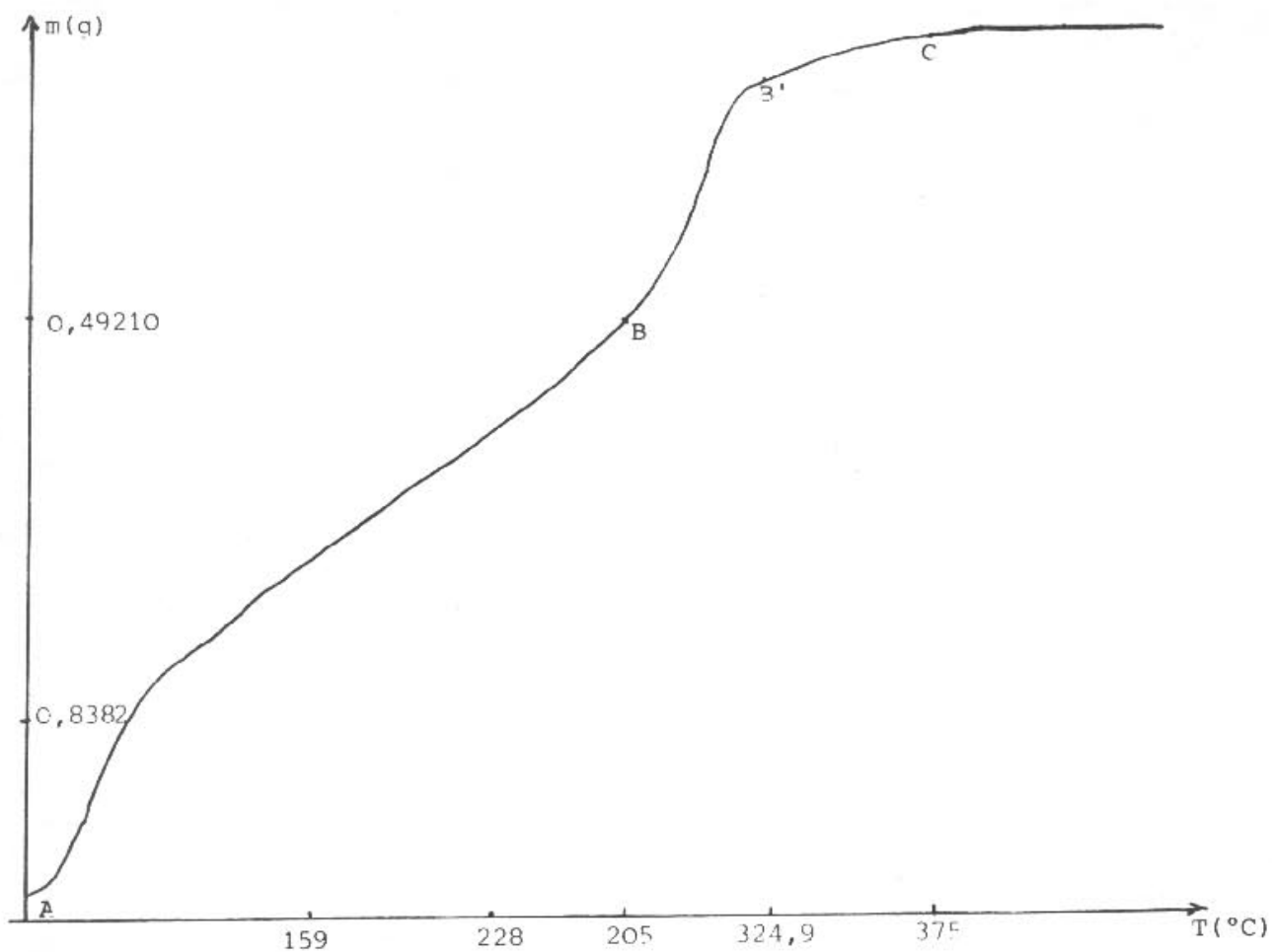


Figure 3 : Courbe d'analyse thermogravimétrique du gel Zr-Cr chauffé à la vitesse de  $24^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ .

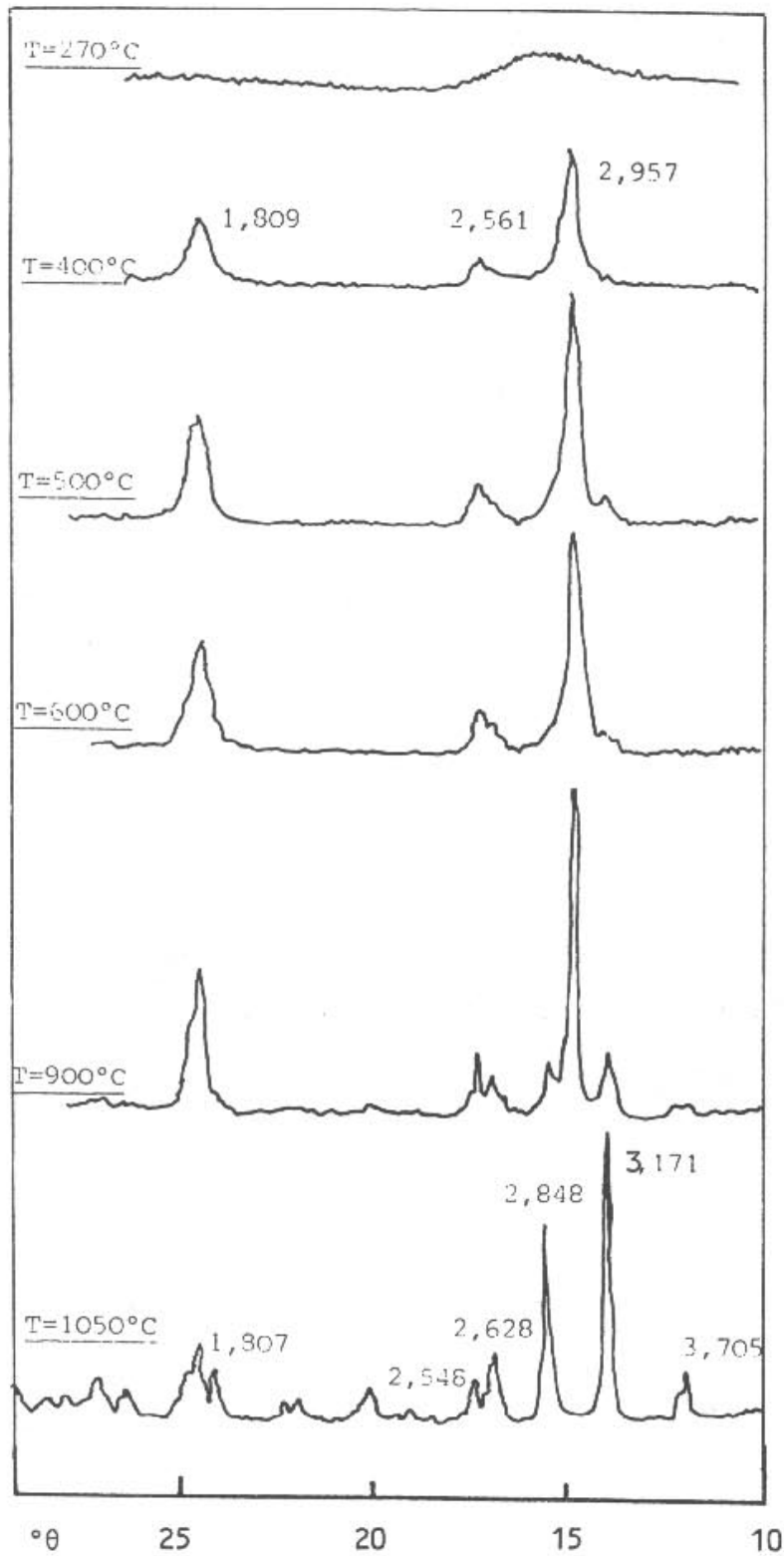


Figure 4 : Spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons Zr-Cr traités à différentes températures.

La perte de masse observée sur la partie BC permet d'estimer à environ 90% la proportion d'acide acétique engagé dans les réactions de complexation des ions métalliques.

### 3.3. Diffraction des rayons X

Un échantillon Zr-Cr a été porté, par palier, à des températures allant de 80 à 1050°C avec une durée de séjour de 12 heures à chaque fois. Le produit obtenu après chaque étape est broyé au mortier d'agate puis étudié par diffraction des rayons X. Les spectres enregistrés (figure 4) montrent que la cristallisation de la zirconite commence entre 270 et 400°C. La phase qui apparaît à ce stade est la zirconite quadratique (9) et cette forme se maintient jusqu'à 600°C. Au-delà de 600°C, commence à apparaître la zirconite monoclinique et à 1050°C seulement cette phase est détectée.

### 3.4. Résonance paramagnétique électronique (R.P.E.)

Les ions Cr(III) de configuration électronique  $3d^3$  constituent en général une bonne sonde paramagnétique lorsqu'ils sont ajoutés en faible quantité dans une matrice diamagnétique comme la zirconite (10). Nous nous sommes servis de cette sonde pour obtenir des informations sur les différentes étapes d'élaboration d'un gel de zirconium dopé à 1% au chrome. Cette étude est étendue au xérogel issu du gel précédent à la suite d'une série de traitements thermiques.

L'appareil utilisé est un spectromètre VARIAN travaillant en bande X et en bande Q.

Le spectre R.P.E. enregistré en bande X pour le mélange  $Zr(OPr)_4 + n\text{-PrOH}$  avant reflux est caractéristique d'un ion  $Cr^{3+}$  en symétrie axiale avec un léger caractère orthorhombique. Les valeurs de D et E tirées de la littérature (11,12) et caractérisant ce spectre sont :

$$g = 1,9802 ; D = 0,6 \text{ cm}^{-1} ; E = 0,0085 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E/D = 0,014.$$

S. Doeuff et Coll. (6) ont obtenu pratiquement le même spectre enregistré pour un mélange  $Cr(acac)_3 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Cela prouve que le simple mélange du composé  $Cr(acac)_3$  avec les alcools n-PrOH ou n-BuOH et le propylate de zirconium ne suffit pas à libérer le Cr(III) du complexe  $Cr(acac)_3$ .

La figure 5 représente le spectre R.P.E. en bande X obtenu pour la solution S<sub>1</sub>. On peut déduire que le chauffage sous reflux provoque une transformation quasi-totale de  $Cr(acac)_3$  dont seul un signal large et faible persiste à  $g = 3,74$ .

Les ions  $Cr^{3+}$ , initialement présents dans l'acétylacétonate, seraient ainsi engagés dans de nouvelles espèces chimiques mettant en jeu à la fois le solvant n-PrOH et le propylate de zirconium. Par ailleurs, nous remarquons que le chauffage sous reflux de l'acétylacétonate de chrome dans l'alcool n-propylique ne permet pas de détruire le complexe  $Cr(acac)_3$ , (persistance de la coloration violette). Par conséquent, la présence de  $Zr(OPr^n)_4$  est

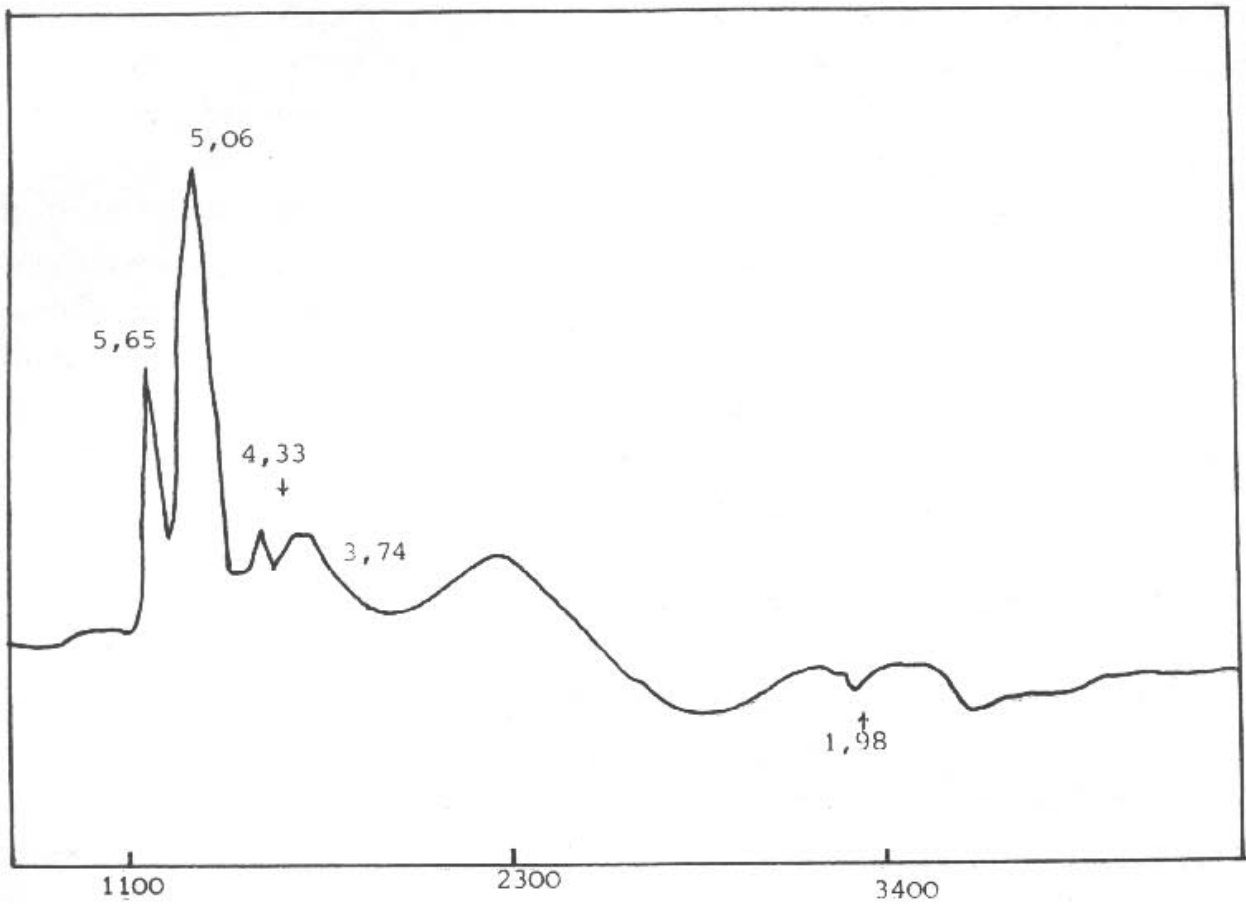


Figure 5 : Spectre R.P.E. (enregistré en bande X à  $T = 115$  K) pour le mélange  $Zr(OPr)_4 + Cr(acac)_3 + n\text{-PrOH}$  après chauffage sous reflux.

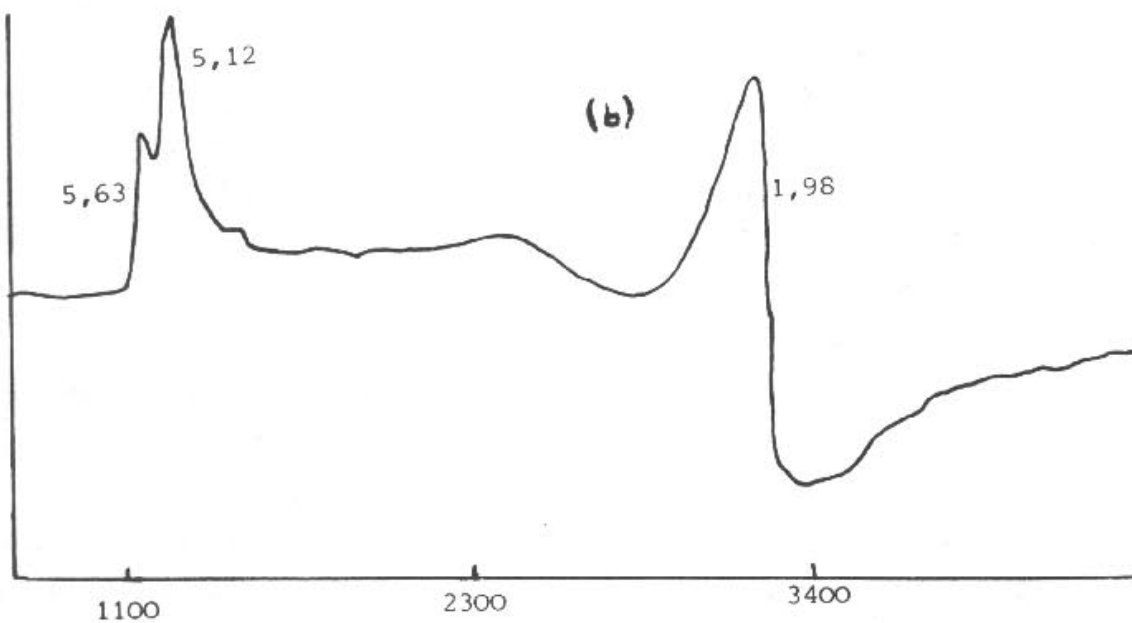


Figure 6 : Spectres R.P.E. (enregistrés en bande X à  $T = 115$  K) pour le gel de Zr-Cr.

indispensable pour libérer le chrome de son complexe de départ. Le spectre dans son ensemble est assez complexe et ne se prête pas à une analyse directe.

La troisième étape consiste à concentrer la solution  $S_1$  au rotavapor en chassant le solvant (solution  $S_2$ ).

L'addition d'acide acétique à la solution  $S_2$  s'accompagne de la formation d'un gel et l'on constate une nette simplification de la partie centrale du spectre R.P.E. (figure 6). D'autre part, nous remarquons l'apparition d'un signal intense à  $g = 1,98$  avec une largeur de raie  $\Delta H_{pp} = 120$  G, alors qu'à champ faible, les signaux déjà observés persistent. Ce résultat montre qu'une partie du chrome a réagi avec les ions acétate pour donner lieu à une nouvelle espèce à  $g = 1,98$  ( $Cr^{3+}$  dans le réseau du gel), alors que la partie restante conserve le même environnement que celui précédant l'addition de l'acide acétique.

Le gel séché à  $80^\circ C$  puis à  $135^\circ C$  à l'air pendant 12 heures se transforme en xérogel dont les spectres R.P.E. (figure 7) présentent essentiellement trois signaux :

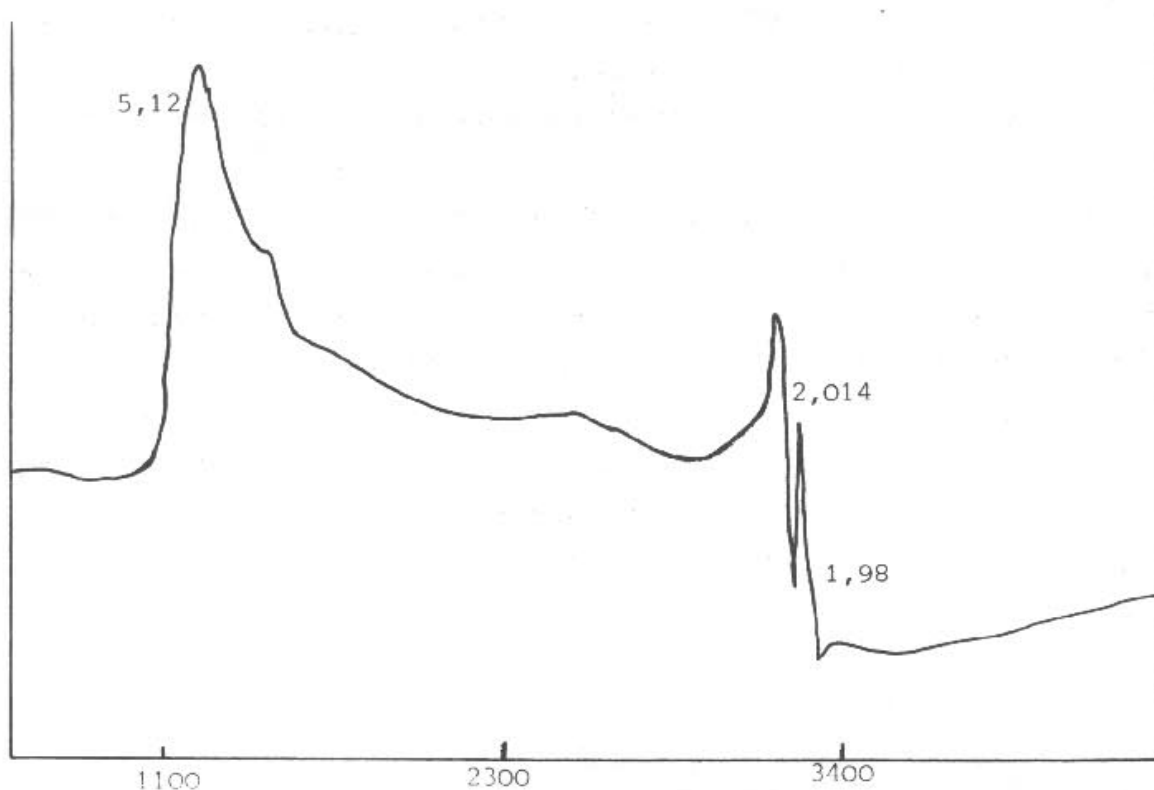
- signal à  $g = 1,98$  déjà observé.
- signal à  $g = 2,01$  qui pourrait être attribué à la formation de radicaux organiques à la suite du traitement thermique.
- un signal vers 1308 G,  $g = 5,12$  avec deux épaulements rappelant les signaux à  $g = 5,63$  et  $g = 4,34$ . L'espèce qui les engendre serait encore celle détectée dans les solutions  $S_1$  et  $S_2$ . Cette espèce ne semble pas être très affectée par le chauffage à  $80^\circ C$ .

Le spectre du xérogel chauffé à  $500^\circ C$  pendant 12 heures (figure 8) montre encore la raie à  $g = 1,98$  mais avec une largeur pic à pic plus faible  $\Delta H_{pp} = 40$  G. Nous admettons que cette raie est due aux ions  $Cr^{3+}$  débarrassés de leurs ligands acétate par chauffage et qui existe sous forme de clusters où les  $Cr^{3+}$  sont en forte interaction magnétique. Par conséquent, le signal à  $g = 1,98$  serait dû à la contribution des ions  $Cr^{3+}$  dans la phase  $ZrO_2$  quadratique et aux ions  $Cr^{3+}$  en interaction de surface. Cette dernière attribution semble être confirmée par le signal observé à champ moitié  $H = 1702$  G ( $g=3,95$ ).

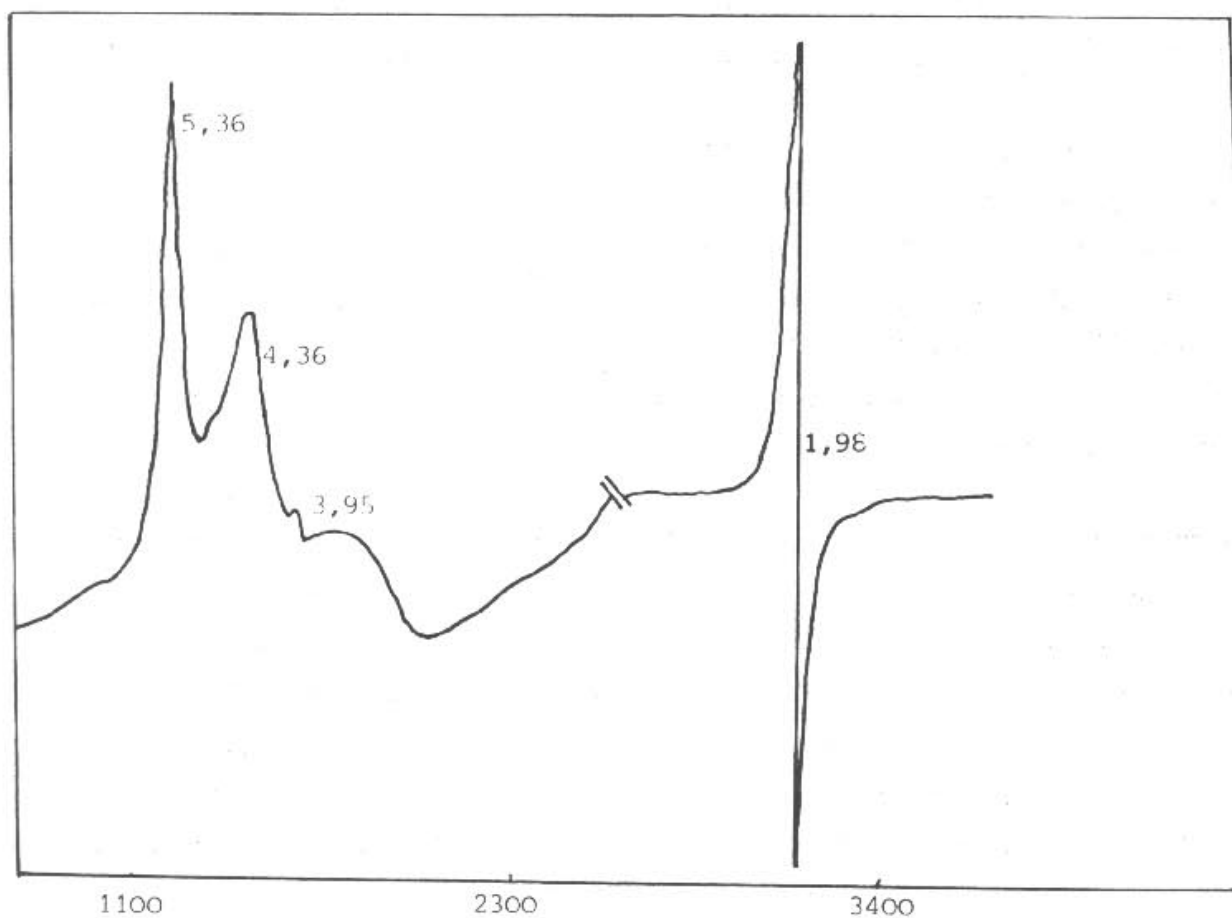
Nous avons déjà constaté que le chauffage du xérogel à  $400^\circ C$  pendant 12 heures s'accompagne de la formation d'une phase  $ZrO_2$  quadratique. Ce début de cristallisation se traduit en R.P.E. par l'apparition nette de signaux à  $g = 5,36$ ,  $g = 4,36$  et  $g = 3,95$ .

La meilleure résolution des signaux vers les champs faibles montre que le chrome est maintenant engagé dans les sites cristallins assez bien définis de la matrice  $ZrO_2$ .

Au pic à  $g = 5,36$  en bande X correspond un seul pic à 4675 G en bande Q. Ceci traduit un rapport E/D rigoureusement égal à  $1/3$ , c'est-à-dire une orthorhombicité maximale pour la symétrie du champ cristallin. D'après la position de ce pic en bande Q, on peut estimer les paramètres magnétiques suivants pour  $Cr^{3+}$  dans la phase  $ZrO_2$  quadratique :



**Figure 7 :** Spectres R.P.E. (enregistrés en bande X à T = 115K) pour le xérogel chauffé à 135°C pendant 12 heures.



**Figure 8 :** Spectre R.P.E. (enregistré en bande X à T = 115 K) pour le xérogel chauffé à 500°C pendant 12 heures.

$$D = 0,83 \text{ cm}^{-1}, \quad E = 0,277 \text{ cm}^{-1} \text{ et } g = 1,98$$

La présence de la raie à  $g = 4,36$  ( $H = 1543 \text{ G}$ ) est attribuée aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans la zirconite monoclinique comme le révèle l'analyse des étapes suivantes.

A  $900^\circ\text{C}$ , la phase monoclinique se manifeste nettement et coexiste avec un reste de la forme quadratique (figure 9) comme l'ont déjà montré les diffractogrammes RX.

Le chauffage du xérogel à  $1050^\circ\text{C}$  fait disparaître totalement la phase quadratique au profit de la zirconite monoclinique. Cependant les spectres R.P.E. bande X et bande Q, sont trop complexes (figure 10) pour pouvoir être exploités avec une confiance suffisante.

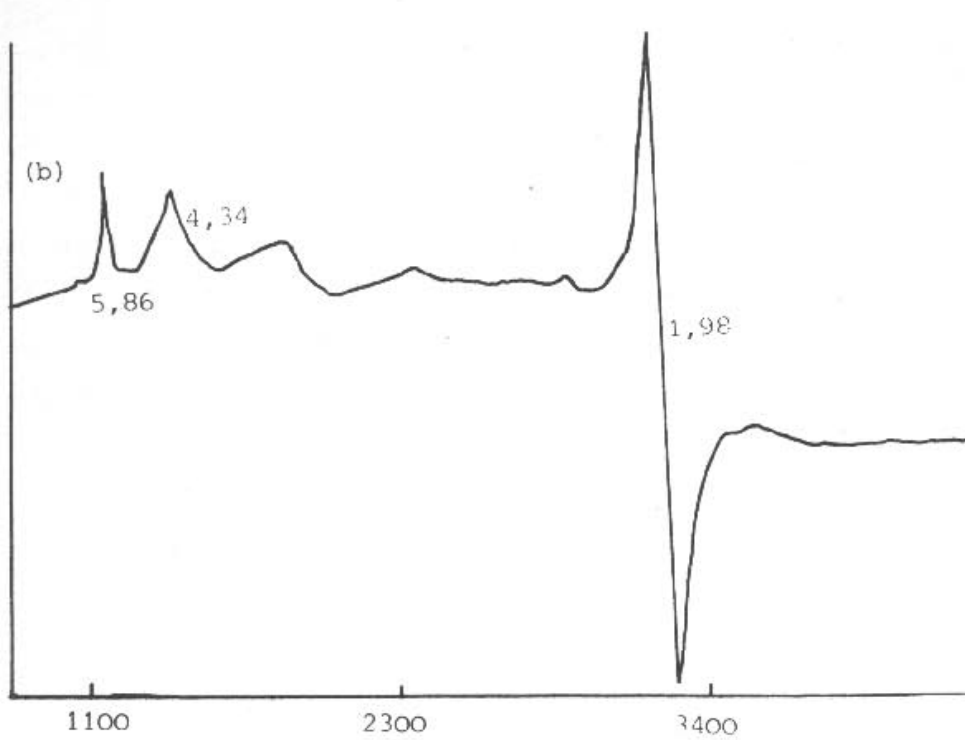
Il semblerait toutefois que les ions  $\text{Cr}^{3+}$  occupent des positions différentes. Compte tenu du fait que la transition monoclinique quadratique a lieu vers  $1100^\circ\text{C}$ , il est probable que la diversité d'environnement pour l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  soit due à la trempe que subit l'échantillon lorsqu'il est retiré du four, ce qui provoque l'apparition de sites distordus et non équivalents du point de vue magnétique.

#### 4. CONCLUSION

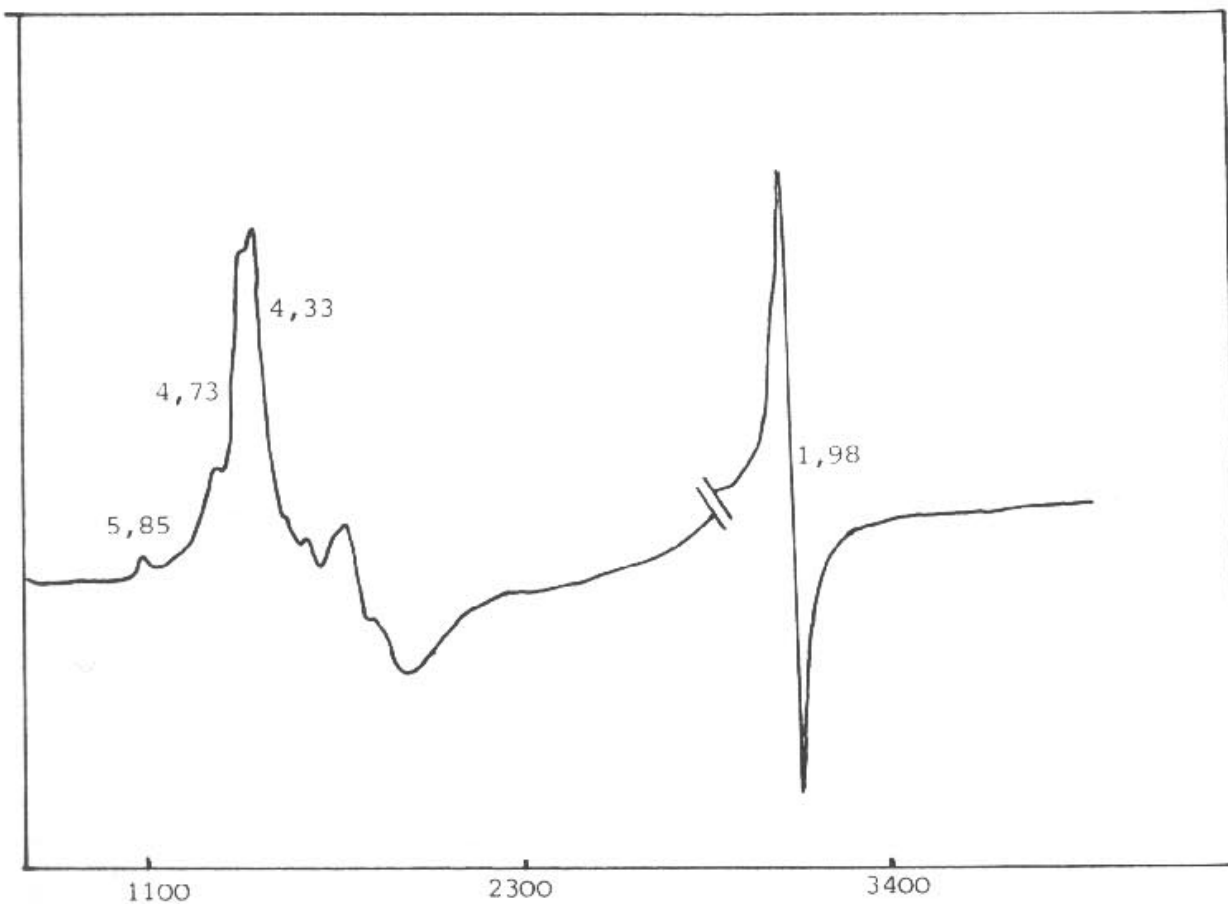
L'application de la technique R.P.E. à l'étude des gels et xérogels de zirconium dopés au chrome s'avère ainsi un outil précieux pour obtenir des informations sur les différents stades de l'élaboration de ces produits. En particulier, il nous a été possible de suivre l'évolution de l'environnement des ions  $\text{Cr}^{3+}$  depuis le précurseur moléculaire jusqu'à l'oxyde final.

L'acétylacétonate de chrome mis en solution dans l'alcool n-PrOH ne subit aucune transformation notable même après un long chauffage sous reflux. Par contre, en opérant dans les mêmes conditions en présence de  $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ , nous constatons un changement de couleur (passage du violet au vert) qui témoigne de la libération du chrome de son complexe de départ (solution  $S_1$ ). Les résultats révélés par la technique R.P.E. permettent d'admettre qu'il se forme plusieurs espèces correspondant à des environnements différents pour les ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Nous n'avons pas procédé à l'identification de ces espèces, mais étant donné la composition initiale du mélange, nous présumons qu'il s'agirait de propylates mixtes Zr-OPr-Cr. La concentration de la solution  $S_1$  au rotavapor par départ du solvant (n-PrOH) donne lieu à une solution  $S_2$  dans laquelle le chrome conserve les mêmes environnements que dans  $S_1$ .

L'addition d'acide acétique à  $S_2$  s'accompagne immédiatement d'un net effet exothermique traduisant une réaction de complexation rapide bien mise en évidence par la technique I.R. au cours de laquelle les ions acétate joueraient le rôle de ligands vis-à-vis des deux métaux Zr et Cr. A ce stade les spectres R.P.E. se différencient nettement des précédents par l'apparition d'un signal intense centré sur  $g = 1,98$  et que nous assignons aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  incorporés dans le réseau du gel.



**Figure 9 :** Spectres R.P.E. (enregistrés en bande X à  $T = 115$  K ) pour le xérogel chauffé à  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures.



**Figure 10 :** Spectre R.P.E. (enregistré en bande X à  $T = 115$  K) pour le xérogel chauffé à  $1050^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures.

Le passage du gel au xérogel Zr-Cr par chauffage jusqu'à 135°C n'affecte pas l'état des ions  $\text{Cr}^{3+}$  complexés, alors que les ions  $\text{Cr}^{3+}$  non complexés semblent s'acheminer vers l'occupation de certains sites en cours de formation dans l'oxyde de zirconium.

Entre 270 et 400°C, les ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  initialement complexés, sont libérés de leurs ligands acétate. Les spectres R.P.E. enregistrés après ces traitements montrent que le chrome ainsi libéré reste probablement en interaction d'échange à la surface du matériau. Les ions  $\text{Cr}^{3+}$  entièrement engagés dans le réseau du xérogel se répartissent entre la phase quadratique prédominante et la phase monoclinique minoritaire de la matrice  $\text{ZrO}_2$ .

En augmentant la température de calcination du xérogel Zr-Cr, on observe un passage progressif de  $\text{ZrO}_2$  de la forme quadratique à la forme monoclinique. Simultanément, les ions  $\text{Cr}^{3+}$  incorporés dans la zircone voient leur population évoluer dans le même sens.

Le chrome en interaction d'échange à la surface du matériau se maintient en donnant toujours lieu au signal à  $g = 1,98$ . Nos travaux ne permettent pas de connaître l'état d'oxydation exact de ce chrome et nous n'excluons pas la possibilité de son passage à des degrés d'oxydation supérieurs à trois. L'état d'oxydation (V) nous paraît très plausible et ce d'autant plus que le chrome (III) supporté par des oxydes tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  manifeste bien cette tendance en donnant un signal à  $g$  très proche de 1,98 (13,14).

## 5. BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. Dislich, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **10**, 363 (1971).
- (2) B.J.J. Zelniski, D.R. Uhlmann, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1069 (1984).
- (3) J.D. Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids*, **73**, 631 (1985).
- (4) J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, **18**, 259 (1988).
- (5) Ch. Ben Amara, N. Gharbi, H. Zarrouk, *J. Soc. Chim. de Tunisie*, **27**, II-8 (1988).
- (6) S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 84 (1987).
- (7) S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 206 (1987).
- (8) K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 3rd ed. (Wiley, New York 1978).
- (9) G. Tenfer, *Acta Cryst.* **15**, 1187 (1962).
- (10) G. Bacquet, J. Dugas, C. Escribe, *Phys. Stat. Sol.(b)* **47**, 177 (1971).
- (11) S. Singer, *J. Chem. Phys.* **23**, 379 (1955).
- (12) B.R. Mc Garvey, *J. Chem. Phys.* **40**, 809 (1964).
- (13) C.P. Poole Jr., W.L. Kehl, D.S. Mac Iver, *J. Catal.* **1**, 407 (1962).
- (14) J. Aroua, H. Zarrouk, A. Ghorbel, *J. Soc. Chim. de Tunisie*, Vol. II-5, 15 (1987).

*(Article reçu le 17 juillet 1989, sous forme définitive le 18 décembre 1989)*