

Gel de pentoxyde de vanadium : comment se mettre à l'ombre

Ce TP illustre les notions suivantes : semiconduction, polymérisation inorganique, 'chimie douce', procédés sol-gel, dosages potentiométriques, structures cristallines, composés d'intercalation, propriétés optiques, électrochromisme, voltammétrie cyclique

Dans la préparation et la compréhension du TP, les documents suivants pourront être consultés :

- cours **4-Semiconduction**, **6-Chimie douce** et **7.a-Réactivité des complexes : réactions de transfert** ; tutorat *Chimie douce et réactivité*.
- **New electrochromic materials**, N.M. Rowley, R.J. Mortimer, *Sci. Prog.* **2002**, *85*, 243–262.
- **New organic electrochromic materials and their applications**, J. Žmija, M.J. Małachowski, *JAMME* **2011**, *48*, 14-23.
- **Hydrothermal synthesis of nanostructured vanadium oxides**, J. Livage, *Materials*. **2010**, *3*, 4175-4195.
- **Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides**, J. Livage, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 391–403.
- **Influence of microstructure on the electrochemical performance of tin-doped indium oxide film electrodes**, N. D. Popovitch *et al.*, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3127-3133.

Pour aller plus loin :

- **A review of organic electrochromic fabric devices**, W. M. Kline, R. G. Lorenzini and G. A. Sotzing, *Color. Technol.* **2014**, *130*, 73–80.

Produits utilisés

résine cationique Na⁺/H⁺ DOWEX 50WX-100 mesh
métavanadate de sodium NaVO₃
acide phosphorique H₃PO₄
soude NaOH
acide chlorhydrique 37% HCl
chlorure de lithium LiCl
chlorure de sodium NaCl
chlorure de potassium KCl
chlorure de rubidium RbCl
chlorure de césium CsCl
bromure de barium BaBr₂
nitrate de calcium Ca(NO₃)₂
chlorure de magnésium MgCl₂
chlorure de manganèse MnCl₂
chlorure de cobalt CoCl₂
nitrate de nickel Ni(NO₃)₂
chlorure de cuivre CuCl₂
chlorure de chrome (III) CrCl₃
chlorure de fer (III) FeCl₃

1. Ce qu'il faut savoir...

Le vanadium(V) forme en solution des polyanions de différents degrés de condensation dans lesquels sa coordinence varie de 4 à 6. Dans certaines conditions d'acidité, l'oxyde gélifie sous forme de rubans enchevêtrés. Ce gel présente de nombreuses propriétés.

Polymérisation inorganique : synthèse du gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Le procédé *sol-gel* est basé sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs alkoxydes moléculaires, qui conduisent à la formation d'un réseau d'oxydes. Les espèces condensées se forment progressivement à partir de la solution et donnent des oligomères, des oxo-polymères, des colloïdes et des gels. Ainsi, on comprend que la forme moléculaire des précurseurs alkoxydes permet de contrôler chimiquement les réactions de condensation et ainsi de synthétiser à façon un matériau ciblé.

Il existe une grande variété d'espèces de vanadium(V) en solution aqueuse, qui, à température ambiante, dépendent essentiellement de la concentration en vanadium et du pH (figure 1).

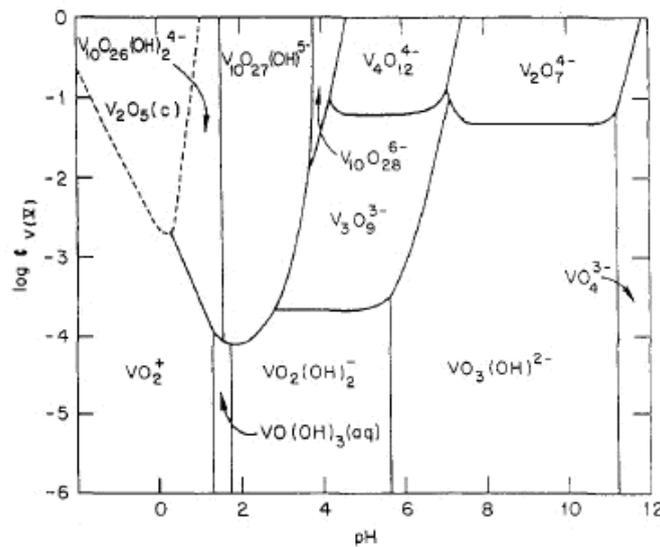


figure 1 : Espèces de vanadium(V) prédominantes en fonction de la concentration C en vanadium et du pH, à 25°C.

L'oxo-anion $[VO_4]^{3-}$ est formé à pH très basique. La diminution du pH donne naissance à des espèces hydroxylées monomères $[H_nVO_4]^{3-n}$, mais seulement pour des concentrations très faibles ($C < 10^{-4}$ M), et le point de charge nulle est aux environs de pH=2. Pour des concentrations plus élevées, la situation est bien plus complexe, comme le montre la figure 2.

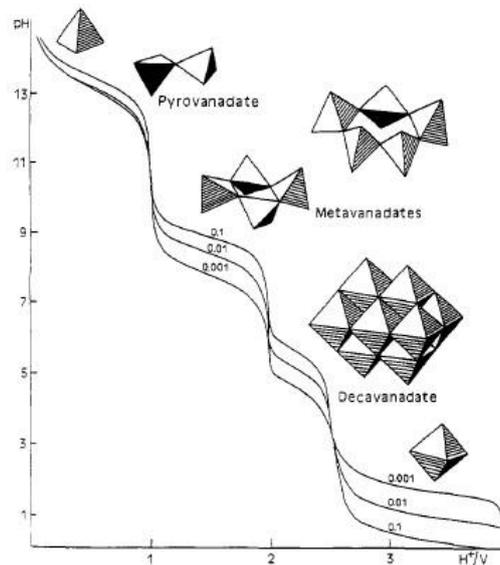


figure 2 : Evolution structurale des espèces aqueuses de vanadium(V) en fonction du pH pour différentes concentrations ($10^{-3} - 10^{-1}$ M)

L'orthovanadate monomère $[\text{VO}_4]^{3-}$ reste l'espèce prédominante à pH élevé. Le pH diminuant, les espèces hydroxylées $[\text{HVO}_4]^{2-}$ se condensent par *oxolation* en pyrovanadates ($\text{H}^+_{\text{ajouté}}/\text{V}=0-1$), métavanadates ($\text{H}^+_{\text{ajouté}}/\text{V}=1-2$), décavanadates ($\text{H}^+_{\text{ajouté}}/\text{V}=2-2.6$). Une acidification plus poussée conduit au cation vanadique par décondensation.

Pour $\text{H}^+_{\text{ajouté}}/\text{V}=3$ et à faible force ionique, la solution gélifie en devenant rouge foncé après plusieurs heures à température ambiante. Ce temps de gélification dépendra de la concentration de vanadium et de la température.

Structure du gel de V_2O_5

Le gel, de formule $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est constitué de l'enchevêtrement de fibres en forme de rubans (figure 3) dont la structure est très différente de celle du décavanadate.

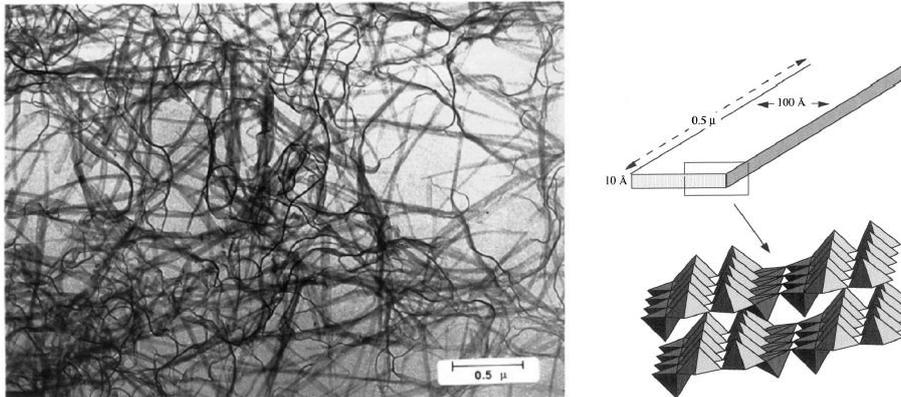


figure 3 : microscopie électronique montrant la structure fibreuse des gels de V_2O_5 ; structure en ruban du gel, les rubans sont faits d'une double chaîne de pyramides $[\text{VO}_5]$

Propriétés des gels de V_2O_5

Les gels de pentoxyde de vanadium, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, présentent des propriétés de conduction ionique et électronique très intéressantes. Dans l'industrie photographique, on trouve des revêtements antistatiques à base d'argent dopé par des gels de vanadium. L'un des avantages de ces revêtements, outre le fait qu'ils présentent une conductivité non nulle (environ $0.3 \text{ G}\Omega$) est qu'ils sont moins sensibles aux variations d'humidité que les autres matériaux antistatiques. Leur conduction rapide des protons et leur conductivité du courant augmentent en présence d'eau, ce qui en fait un bon candidat pour des capteurs d'humidité. Enfin, leurs propriétés électrochimiques les rendent très intéressants comme matériau pour cathode de pile au lithium. Par exemple, on peut trouver des piles-boutons rechargeables au lithium qui ont presque le double de l'énergie de piles-bouton classiques Cd-Ni.

Les xérogels d'oxyde de vanadium présentent également des propriétés d'électrochromisme. Les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur sous l'application d'un courant. Ils sont donc utilisés dans toutes les applications nécessitant un changement de couleur rapide, notamment dans les vitrages de maison, de voitures, etc... ou les dispositifs d'affichage.



2. Comment faire un vitrage électrochrome

Préparation de lames conductrices

Danger : le chlorure d'étain est un matériau toxique ! Ne pas vaporiser directement dans le four, ni vers le voisin !!
L'expérience a lieu dans un four à 600°C, ce qui nécessite certaines précautions : usage de gants et de pinces pour manipuler les lames qui entrent et sortent du four. Les binômes procéderont chacun leur tour.

Un seul binôme préparera 100 ml d'une solution dans le méthanol de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 0.2 M et la versera dans le réservoir du vaporisateur. A la fin du TP, il faudra nettoyer avec grand soin ce vaporisateur, sinon il sera inutilisable par la suite. Attention au moment de l'ouvrir qu'il ne soit plus sous pression.

Placer une lame de verre sur une pierre réfractaire et mettre dans le four à 600°C. Après 2mn, sortir la lame avec son support et vaporiser dessus immédiatement une fine brume de solution de chlorure d'étain. Replacer la lame et son support dans le four. Répéter cette opération plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une couche mince de SnO_2 . A l'aide d'un multimètre, vérifier que la surface est bien conductrice. Préparer ainsi au moins quatre lames.

Synthèse du gel

➤ *Préparation d'une solution de décavanadate par acidification contrôlée*

On prépare 50 ml d'une solution de métavanadate de sodium, NaVO_3 , 0.5 M. Pour favoriser la solubilisation, on chauffera à 50°C pendant une heure. Filtrer sur papier plissé à chaud. Noter le pH et la couleur.

Remplir une colonne avec la résine cationique Na^+/H^+ DOWEX 50WX-100 mesh (10 à 12 cm de hauteur, introduire préalablement du coton de verre au fond de la colonne) et rincer à l'eau distillée jusqu'à un pH neutre (6-7).

Introduire **délicatement** la solution de métavanadate et la faire passer en goutte-à-goutte rapide. Recueillir au moins quatre éluats de 25 ml à partir du moment où la couleur jaune/orange est observable. Noter leur pH. Alimenter délicatement la colonne en eau distillée. Arrêter la récupération lorsque l'anneau brun foncé est environ à 2 cm du fond de la colonne **ou** quand l'éluat redevient jaune clair.

Immédiatement à la fin de la chromatographie, régénérer la colonne en faisant passer 50 ml d'acide chlorhydrique 6M puis de l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

➤ *Synthèse du gel de V_2O_5*

Prélever deux fois 10ml de l'un des éluats orange et ajouter une pointe de spatule de chlorure de potassium KCl dans l'un. Mettre les deux fractions dans une étuve à 68/70°C, **surveiller** la formation éventuelle du gel et éviter que le produit ne s'assèche.

Noter l'évolution de chacune des fractions (couleur, texture) et comparer.

Structure du gel de V_2O_5

Le séchage du gel déposé sur une lame de verre permet d'orienter préférentiellement la texture fibreuse par rapport à la surface de verre. La texture fibreuse (figure 3) est constituée de feuillets de V_2O_5 séparés par de l'eau interfoliaire formant une couche de 2.8 Å d'épaisseur, ce qui correspond au diamètre de van der Waals d'une molécule d'eau. La distance minimale entre deux feuillets est obtenue pour le xérogel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (figure 4). Cette distance interfeuille correspond au paramètre c de la maille.

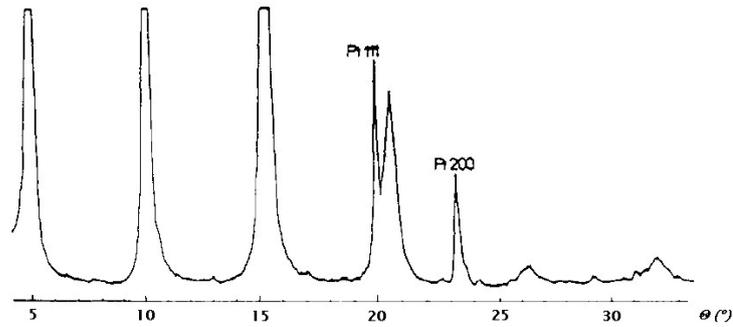


figure 4 : diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de gel de $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$

Déposer une couche de gel (environ 2 mm d'épaisseur) à l'aide d'une spatule sur 2 ou 3 lames de verre. Sécher à l'étuve à 68/70°C pendant 30 minutes. Enregistrer le diagramme de rayons X entre 3-30 ° (ou 5-50 °).

➤ *Intercalation de cations métalliques*

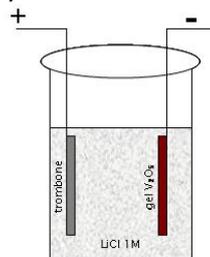
Préparer 50ml d'une solution aqueuse 0.1M d'un sel métallique (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, BaBr₂, Ca(NO₃)₂, MgCl₂, MnCl₂, CoCl₂, Ni(NO₃)₂, CuCl₂, CrCl₃, FeCl₃). **Chaque binôme choisira un sel différent et mettre ses résultats en commun avec le reste du groupe.** Mesurer le pH de la solution. Installer la lame portant le film mince de xérogel de V₂O₅ dans une boîte de Petri. Ajouter sur la lame quelques mL de la solution. Mesurer le pH de la solution après 10 minutes. Rincer avec précaution le film à l'eau distillée. Sécher le film à 68/70°C pendant 15 minutes. Enregistrer le diagramme de diffraction des rayons X entre 3-30 ° (ou 5-50 °).

Propriétés électrochromes du gel

Gel de pentoxyde de vanadium

Construire une électrode en étalant un peu du gel sur cette lame et recouvrir d'une lamelle. Préparer 50 ml d'une solution aqueuse de LiCl 1M.

Faire le montage du dispositif électrochrome comme sur la figure suivante. *Les deux électrodes ne doivent pas se toucher. La pince croco ne doit pas toucher le liquide.*

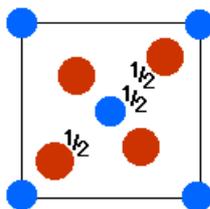
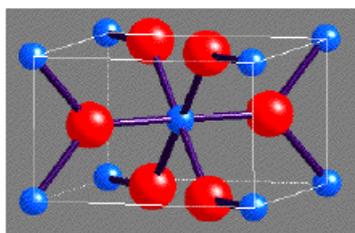


Appliquer une tension de 4V (vérifier que le courant est nul). Observer le(s) changement(s) de couleur. Inverser le branchement des électrodes. Observer de nouveau.

Questions et réflexions...

1. Lames semiconductrices

- a. La structure cristalline du mélange est celle du rutile :



Maille : quadratique P ($a = b, c$)

2 SnO₂ par maille

2 Sn à (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 1/2)

4 O à $\pm(0.3, 0.3, 0)$; $\pm(0.8, 0.2, 1/2)$

Sachant que le dépôt obtenu a la formule brute SnO_(2-x), indiquer comment le matériau est semiconducteur.

Observer la transparence de la lame conductrice. Sachant que le gap est de 3.7 eV, cela est-il compatible ?

2. Formation du gel de V₂O₅

- a. Expliquer rapidement le principe d'une colonne échangeuse d'ions.
b. Expliquer le changement de couleur observé au cours de la chromatographie. Préciser alors les conditions de synthèse du gel (pH, concentration, etc...). Conclure.
c. Expliquer le comportement de la résine quand on la régénère à l'acide chlorhydrique concentré puis quand on rajoute de l'eau distillée.
d. *Dosage potentiométrique des éluats de décavanadate*

Lors de l'acidification de la solution de NaVO₃ sur la résine, il peut se former un peu de vanadium^(IV). Ces traces pourraient jouer un rôle important sur les cinétiques de condensation, mais surtout sont responsables de la conductivité électronique du gel, propriété utilisée, comme on l'a vu plus haut, pour les revêtements antistatiques des pellicules photographiques. Ce dosage permet de connaître la concentration totale en vanadium et de déterminer le rapport molaire V^(IV)/V^(V) des éluats orange obtenus après passage sur la résine. Il est réalisé sur 2ml d'éluat orange dans 50ml d'acide phosphorique, titré avec du sel de Mohr. E°(Fe²⁺/Fe³⁺, H₃PO₄) = 0.15 V. La courbe du dosage est donnée en annexe.

Ecrire les réactions chimiques mises en jeu dans le dosage potentiométrique. Retrouver, sur le courbe de titration, les potentiels standard des couples V⁵⁺/V⁴⁺ et Fe³⁺/Fe²⁺ et comparer avec les données de la littérature.

- e. Proposer un mécanisme de formation du gel, prenant en compte les deux réactions de condensation *olation* et *oxolation*, et aboutissant à la formation de rubans d'oxyde de vanadium.
f. Quelle peut être l'action de la température sur la formation du gel de V₂O₅ ? l'action de KCl ?

3. Structure du gel de V₂O₅

- a. A partir des diagrammes de rayons X enregistrés et de la figure 4, calculer en utilisant la loi de Bragg, la distance réticulaire d_{hkl} pour chaque pic. En utilisant les quelques informations données sur la structure du gel, proposer une indexation des pics et calculer le paramètre de maille c . En déduire le nombre de couches d'eau dans le gel synthétisé.
b. Interpréter le diagramme de DSC. Sachant que dans la phase entre 120 et 250°C, le gel présente un diagramme de rayons X identique à celui de la figure 4, discuter de l'évolution du gel en fonction de la température, de la réversibilité du phénomène et proposer une schématisation de l'eau interfoliaire dans les différentes phases.

- c. Calculer le paramètre de la maille c pour les films ayant trempé dans les solutions aqueuses de sel métallique. En utilisant les connaissances acquises sur la structure du gel de V_2O_5 synthétisé, proposer une explication sur le changement de valeur du paramètre. Discuter en fonction de la nature du cation.

4. Propriétés électrochromes

Indiquer pourquoi le gel de V_2O_5 est relié au pôle négatif du générateur au début de l'expérience. Quelles observations peuvent être faites en fonction du branchement des fils ? En utilisant les connaissances acquises précédemment, proposer une explication au phénomène expérimental.