

Action de l'ammoniac sur l'oxyde de molybdène MoO₃. Caractérisation physico-chimique de la phase oxynitride de type Mo₂N γ

X. Gouin, R. Marchand, P. L'Haridon, et Y. Laurent

Laboratoire de Chimie des Matériaux—UA CNRS 1496 "Verres et Céramiques," Université de Rennes I, Campus de Beaulieu,
35042 Rennes Cedex, France

Received November 2, 1992; in revised form July 15, 1993; accepted July 19, 1993

On a préparé, par action de l'ammoniac sur l'oxyde de molybdène MoO₃, une phase de type Mo₂Nγ dont la surface spécifique et la morphologie dépendent des conditions de synthèse. Sa caractérisation par analyses chimique, radiocristallographique et thermogravimétrique révèle des différences notables avec un nitrure de composition Mo₂N. On a étudié son évolution à l'air ambiant, qui se traduit notamment par une perte progressive de surface spécifique, et mis au point les conditions de sa totale régénération.

The authors have prepared, by reaction of ammonia on MoO₃ molybdenum oxide, a γ-Mo₂N type phase whose surface area and morphology depend on the synthesis conditions. Characterization by elemental analysis, X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis show noticeable differences with a Mo₂N composition nitride. We have studied its evolution at open air, which leads in particular to a gradual decrease in surface area, and determined the conditions of its entire regeneration. © 1994 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

Les potentialités en catalyse hétérogène des nitrures et carbures de métaux de transition vis-à-vis de réactions généralement catalysées par des métaux nobles ont été nettement démontrées (1), d'où ce nom de "platinoïdes" qui leur est quelquefois donné. Les fondements théoriques sur lesquels repose cette activité catalytique sont encore mal établis, mais il est clair que celle-ci trouve son origine dans la modification des propriétés électroniques du métal *M* par l'introduction d'azote ou de carbone dans le réseau métallique.

A ce titre, le nitrure de molybdène Mo₂N a fait l'objet de plusieurs études, lesquelles lui attribuent une activité dans divers domaines tels que la synthèse de l'ammoniac (2), l'hydrogénation de CO (3), l'hydrodézotation de la quinoléine (4) ou encore l'hydrodésulfuration du thiophène (5). Cependant, l'intérêt catalytique de ce nitrure n'a été véritablement montré qu'avec la préparation de poudres de grande surface spécifique.

La nitruration par l'ammoniac de l'oxyde MoO₃ (6-11) se révèle, de ce point de vue, beaucoup plus intéressante que la synthèse à partir de molybdène métallique (12, 13). Ce dernier, en effet, ne fournit après chauffage sous ammoniac que des poudres de faible surface spécifique, de l'ordre de 1 m²g⁻¹. En revanche, Boudart et coll. ont montré qu'avec un programme de montée en température déterminé, la réaction de nitruration de l'oxyde favorisait une transformation topotactique qui permettait l'obtention de surfaces spécifiques très élevées, pouvant dépasser 200 m²g⁻¹ (14, 15).

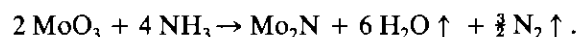
Au cours de cette étude, on a utilisé l'action de l'ammoniac sur MoO₃ pour préparer une phase nitrurée de type Mo₂N γ. On a cherché à préciser la composition chimique des produits de réaction, car la totale compréhension des phénomènes catalytiques rend nécessaire une caractérisation fine du matériau actif. Cet aspect a été peu abordé par les précédents travaux.

Par ailleurs, on s'est intéressé à l'évolution de ces produits de réaction en atmosphère ambiante et on a étudié les conditions de leur régénération.

CONDITIONS DE SYNTHÈSE

La préparation des poudres nitrurées par action d'un courant d'ammoniac sur l'oxyde MoO₃ a été réalisée suivant deux voies dont les conditions sont rassemblées dans le tableau 1. Elles conduisent à une phase de type Mo₂N γ, homogène et radiocristallographiquement pure.

Si on attribue à cette phase la composition Mo₂N, la réaction correspondante s'écrit



On a utilisé comme précurseur de nitruration un oxyde commercial (MoO₃ Prolabo de pureté 99 %), orthorhombique (référence JCPDS 35-609), de surface spécifique 1 m²g⁻¹ environ. Après réaction, les poudres obtenues pré-

TABLEAU 1

Conditions expérimentales de préparation de la phase nitrure

	Mo ₂ N-A	Mo ₂ N-B
Masse de MoO ₃ (g)	2-3	2-3
Vitesse de montée en température (°C min ⁻¹)	1	20
Température de palier (°C)	700	780
Temps de palier (h)	10-12	0,5
Flux d'ammoniac (l h ⁻¹)	35	35
(section de passage: 5,72 cm ²)		

sentent, selon la voie de préparation mise en oeuvre, une surface spécifique et une morphologie très différentes:

—la phase dénommée "Mo₂N-A", de grande surface spécifique, est issue de l'action conjuguée d'une montée lente en température et d'un fort débit gazeux. On évite ainsi le frittage de la poudre par la vapeur d'eau formée au cours de la réaction de nitruration. De plus, le profil de température favorise la réaction topotactique décrite par Boudart et coll. (14, 15), phénomène qui a une influence à la fois sur la surface spécifique et sur la morphologie de la poudre.

—la phase "Mo₂N-B" possède une faible surface spécifique et une autre morphologie car la montée rapide en température ne permet pas l'élimination progressive de l'eau formée.

La descente en température des produits de réaction s'est effectuée sous ammoniac à la vitesse de refroidissement du four et a été suivie, à l'ambiante, d'un balayage par de l'azote pur. Les poudres peuvent présenter, à l'ouverture du four, un caractère pyrophorique. On a utilisé, pour éviter le contact avec l'oxygène de l'air, l'un ou l'autre des modes opératoires suivants:

- soit un transfert rapide sous atmosphère d'azote,
- soit une immersion directe du produit dans de l'eau pure dans laquelle on a fait barboter préalablement de l'azote. Parfaitement inerte dans ces conditions, la poudre est ensuite filtrée, séchée sous vide à température ambiante et conservée sous azote.

En opérant de cette manière, on s'affranchit de la nécessité d'introduire de faibles quantités d'oxygène dans l'atmosphère du four avant son ouverture, méthode couramment utilisée pour effectuer une passivation du produit de réaction (8, 9, 14).

Les poudres ont parfois aussi été traitées sous hydrogène dans le but d'éliminer les espèces chimisorbées lors de la nitruration ou lors d'une mise en contact ultérieure avec l'atmosphère ambiante. Ce traitement a été opéré à 400°C après montée lente en température (1°C min⁻¹).

CARACTÉRISATION DE LA PHASE NITRURE

Surface spécifique et morphologie

La morphologie des poudres obtenues est illustrée par les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure 1. On observe que le nitrure Mo₂N-A (115 à 120 m²g⁻¹) se présente sous la forme de plaquettes dont la plus grande dimension peut aller de 2 à 5 microns. Ces plaquettes sont orientées suivant la direction *h* 0 0 de la maille cubique. Par contre, la poudre de nitrure Mo₂N-B (15 à 20 m²g⁻¹) est constituée de grains de forme assez sphérique dont la taille est inférieure au micron.

La grande différence de surface spécifique entre les échantillons Mo₂N-A et Mo₂N-B, qu'on ne peut pas déduire de façon évidente de l'observation des clichés MEB, s'explique par la création d'une microporosité des plaquettes au cours de la transformation topotactique (14).

Analyse chimique

La connaissance de la teneur en azote et en oxygène de la phase nitrurée constitue une information de première importance. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareillage permettant la détermination des taux massiques d'azote et d'oxygène sur la même prise d'essai. L'échantillon étant porté à très haute température en creuset de graphite, l'oxygène réagit avec le carbone pour former CO qui est oxydé en CO₂ avant dosage en cellule infra-rouge, tandis que l'azote est dosé à l'état d'azote moléculaire par catharométrie, après piégeage des autres espèces (H₂O, CO, CO₂). Le tableau 2 rassemble les résultats fournis par les échantillons Mo₂N-A et Mo₂N-B. Leur examen suscite les remarques suivantes:

- la teneur en azote des échantillons à l'issue de la synthèse est très élevée, toujours supérieure à 10 %,
- après traitement sous hydrogène, cette teneur est plus faible mais elle reste systématiquement supérieure au taux calculé pour la composition Mo₂N, égal à 6,80 %,
- les poudres présentent des taux d'oxygène relativement importants. Ainsi, contrairement à ce qu'on observe lors de la nitruration du molybdène métallique (12, 13), la substitution de l'oxygène par de l'azote dans la réaction MoO₃ + NH₃ n'est pas totale et conduit en stade final à des oxynitrures. Plusieurs auteurs ont d'ailleurs admis la formation d'une phase MoO_xN_y comme possible intermédiaire de réaction (7, 10, 14).

Les valeurs correspondantes des rapports atomiques X/Mo (X = N + O), N/Mo et O/Mo sont données dans le tableau 3. On remarque qu'après traitement des poudres sous hydrogène, le rapport N/Mo prend, dans les deux cas considérés, une valeur proche de 0,6 tandis que le rapport O/Mo a peu varié. Il est donc clair que les produits de réaction n'ont pas la stoechiométrie Mo₂X.

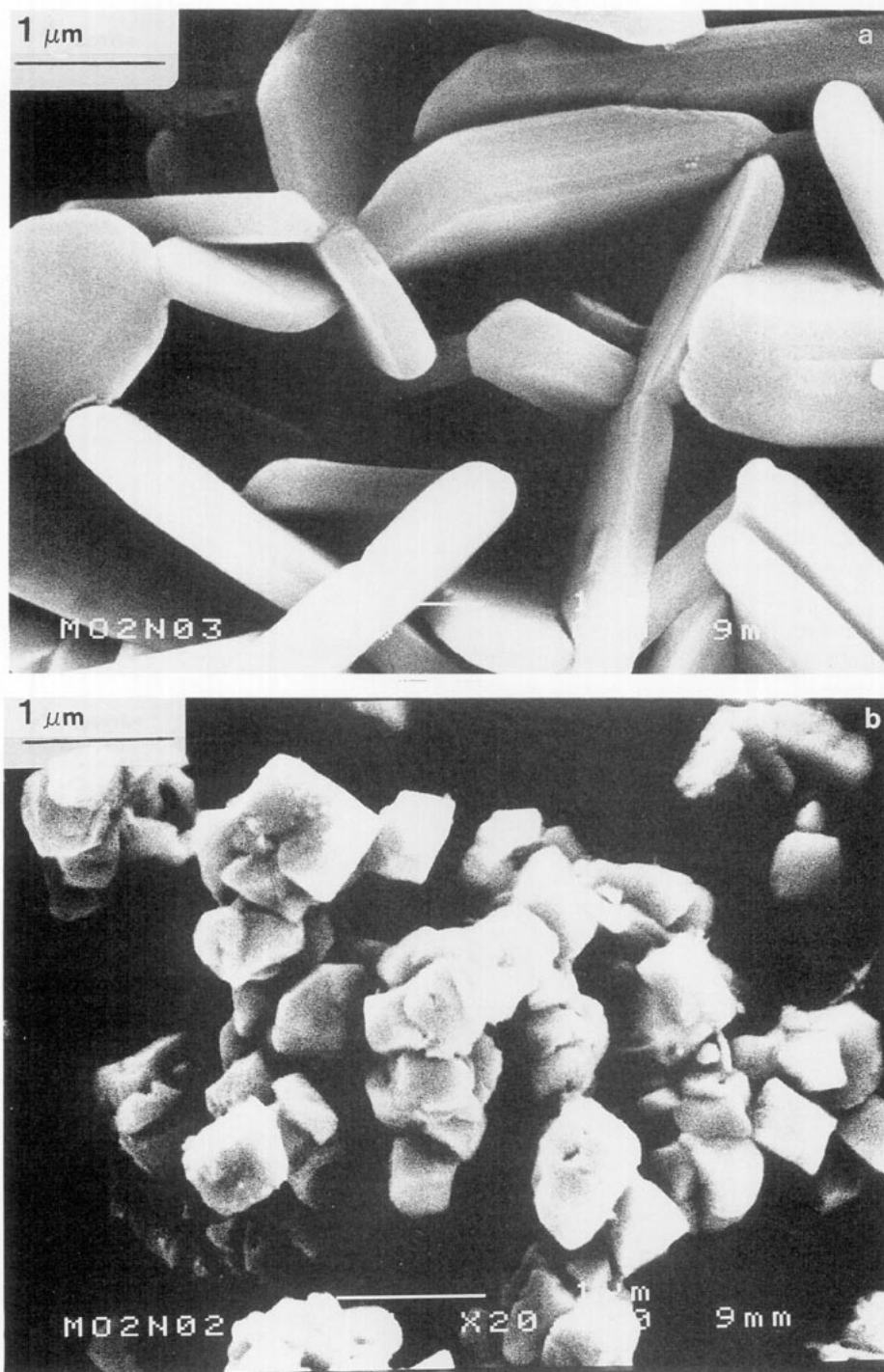


FIG. 1. Clichés MEB d'échantillons de nitrure (a) $\text{Mo}_2\text{N-A}$ et (b) $\text{Mo}_2\text{N-B}$ ($\times 20000$).

Analyse radiocristallographique

Les diagrammes de diffraction de rayons X des phases étudiées, illustrés par la figure 2, sont comparables à celui de la phase Mo_2N γ obtenue par nitruration du métal (référence JCPDS 25-1366).

Les diagrammes des échantillons $\text{Mo}_2\text{N-A}$ présentent des pics de diffraction très larges. Il est par conséquent difficile de déterminer avec précision la valeur du paramètre a de la maille cubique ou de mettre en évidence de faibles variations de ce paramètre résultant d'un écart de

TABLEAU 2
Valeurs expérimentales des taux d'azote et d'oxygène

	Mo ₂ N-A		Mo ₂ N-B	
	a	b	a	b
Azote (% massique)	13,0	8,2	10,8	7,9
Oxygène (% massique)	2,0	2,0	3,7	3,4

Note. (a) échantillon brut de synthèse; (b) échantillon après traitement sous hydrogène.

composition par rapport à la composition Mo₂N. De plus, la morphologie particulière de la poudre sous forme de plaquettes se traduit, au moment de l'échantillonnage, par des orientations préférentielles des cristallites. On observe alors une augmentation tout à fait artificielle de l'intensité du pic d'indices 2 0 0, en particulier, comparée à celle du pic 1 1 1.

En revanche, les pics de diffraction des échantillons Mo₂N-B sont mieux définis, traduisant un meilleur état de cristallisation. On mesure un paramètre de maille *a* de 4,20 Å, supérieur au paramètre 4,163 Å de la fiche JCPDS de Mo₂N γ. Cette différence avait déjà été signalée précédemment (7, 11). On peut mesurer par ailleurs avec une assez bonne précision les intensités relatives des pics 1 1 1 et 2 0 0 qui sont égales respectivement à 100 et 70.

La contribution du réseau cubique à faces centrées des atomes "lourds" de molybdène (*Z* = 42) à l'intensité des pics de diffraction X est évidemment prépondérante. Néanmoins, une fluctuation de composition par rapport à la stoechiométrie Mo₂N doit se traduire par des variations notables des intensités. La figure 3 donne les valeurs des intensités calculées pour trois stoechiométries choisies arbitrairement: Mo₂X, MoX et MoX₂, où X désigne de façon non différenciée l'azote (*Z* = 7) et l'oxygène (*Z* = 8).

Il ressort de la comparaison entre intensités observées

TABLEAU 3
Rapports atomiques X/Mo, N/Mo et O/Mo (*X* = N + O) dans la phase nitrure

		X/Mo	N/Mo	O/Mo
Mo ₂ N-A	a	1,19	1,05	0,14
	b	0,76	0,63	0,13
Mo ₂ N-B	a	1,03	0,87	0,26
	b	0,84	0,61	0,23

Note. (a) directement après nitruration; (b) après traitement sous hydrogène.

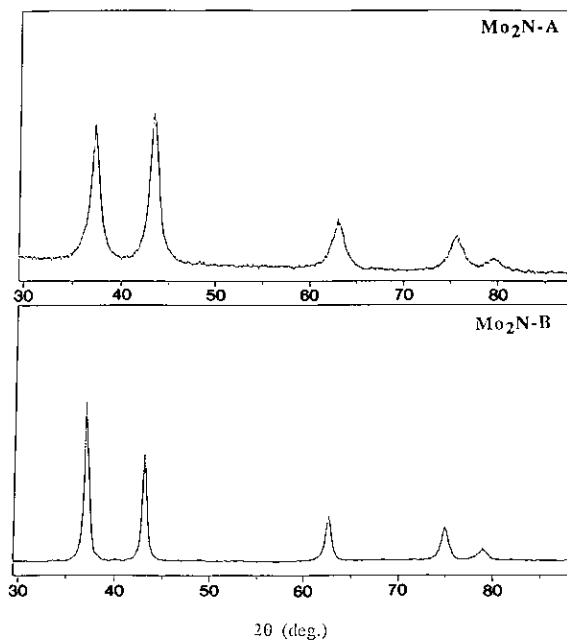


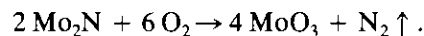
FIG. 2. Diagrammes de diffraction X de poudres de nitrure Mo₂N-A et Mo₂N-B (Kα Cu).

et calculées que la composition chimique des produits issus de la réaction de l'ammoniac sur MoO₃ n'est pas de type Mo₂X, mais que le rapport atomique X/Mo *y* est compris entre 0,5 et 1.

Notons enfin que le traitement des poudres sous hydrogène à 400°C ne modifie pas les diagrammes de diffraction X, tant en valeur de paramètre de maille qu'en valeurs d'intensités des pics de diffraction. Ce traitement n'élimine donc effectivement que des espèces chimisorbées à la surface de la poudre.

Analyse thermogravimétrique

Par chauffage à l'air à 700°C, on transforme totalement la phase nitrure en oxyde MoO₃. Pour une composition théorique Mo₂N, la réaction d'oxydation s'écrirait



A cette transformation en oxyde correspond un gain de masse, différence entre oxygène fixé et azote libéré, dont le taux calculé dans le cas considéré est égal à 39,8 %. Ce taux est très supérieur à celui qu'on observe expérimentalement: 33 %, quel que soit le type d'échantillon, Mo₂N-A ou Mo₂N-B, traité préalablement sous hydrogène. A son tour, ce résultat confirme pour les produits étudiés une formulation dans laquelle le rapport X/Mo est supérieur à 0,5. (Une composition MoN—soit X/Mo = 1—donnerait par exemple par oxydation un gain de masse de 30,9 %.)

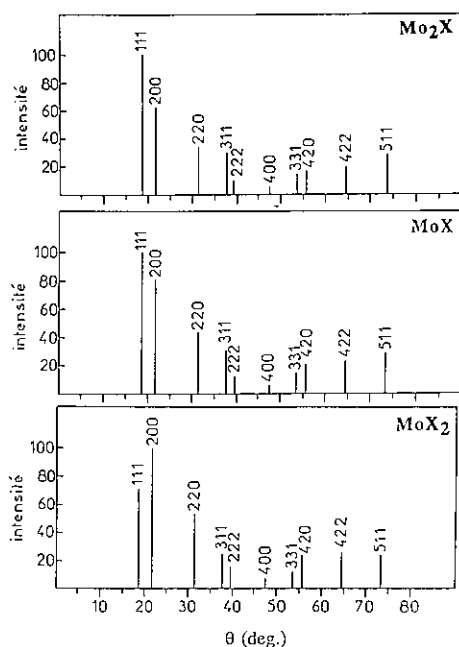


FIG. 3. Intensités calculées des pics de diffraction X pour les trois stoechiométries Mo₂X, MoX et MoX₂ (X = N + O) (Mo en 0 0 0, en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ —Groupe spatial Fm3m).

Evolution des produits à l'air

Les poudres nitrurées manifestent dès la sortie du four de synthèse une grande réactivité vis-à-vis de l'air, pouvant se traduire par une oxydation brutale en MoO₃ (caractère pyrophorique). C'est pourquoi une mise en contact progressive avec l'oxygène, notamment grâce à un balayage de gaz neutre contenant un peu d'oxygène (par exemple He/O₂ 1 %) a souvent été recommandée (8, 9, 14).

On a étudié les effets de l'air ambiant plus particulièrement sur des poudres de grande surface spécifique (Mo₂N-A). On observe un "vieillessement" de ces poudres qui se traduit par une diminution très importante de la surface spécifique lorsque se prolonge le temps de séjour à l'air. Les résultats sont consignés dans le tableau 4. Le dégazage des échantillons avant mesure BET a été effectué *in situ* à la température habituelle de 220°C, tout d'abord sous vide primaire entretenu afin de prévenir une

TABLEAU 4

Evolution de la surface spécifique d'une phase Mo₂N-A en fonction du temps de séjour à l'air ambiant

Temps (semaines)	0	1	4	7
Surface spécifique ^a (m ² g ⁻¹)	100	66	33	13,5

^a Valeurs mesurées après dégazage à 220°C.

TABLEAU 5

Mesure, en fonction de la température et du temps de dégazage, de la surface spécifique d'une phase Mo₂N-A "vieille"

Température de dégazage (°C)	220	300	400	
Temps de dégazage (h)	0,3	0,3	15	0,3
Surface spécifique ^a (m ² g ⁻¹)	11,5	44,5	45,5	55

^a Surface spécifique initiale de l'échantillon: 100 m²g⁻¹.

possible oxydation des produits par des espèces adsorbées, puis sous flux gazeux (mélange He/N₂ 30 %).

Le tableau 5 montre que la valeur mesurée de la surface spécifique d'un échantillon de poudre "vieille" dépend de façon essentielle de la température à laquelle on effectue le dégazage. On observe en effet, à partir d'un même échantillon, des valeurs qui croissent avec la température, sans pour autant que soit restaurée la surface spécifique initiale. A 400°C il subsiste donc à la surface de la poudre des espèces fortement chimisorbées qui en masquent partiellement la porosité.

L'analyse chimique des produits ayant séjourné à l'air ambiant révèle une augmentation du rapport atomique O/Mo qui peut atteindre des valeurs proches de l'unité. Le rapport N/Mo reste, par contre, inchangé. Le vieillissement ne s'accompagne donc d'aucune hydrolyse, laquelle se traduirait par une perte d'azote sous forme d'ammoniac. Par ailleurs, on n'observe, au cours du vieillissement, aucune modification des diagrammes de diffraction X.

Régénération sous hydrogène

En soumettant à un chauffage sous hydrogène les poudres qui ont subi une évolution au contact de l'atmosphère ambiante, on réussit à régénérer totalement leur surface spécifique initiale. On retrouve également la composition chimique de départ. On a obtenu la meilleure efficacité du

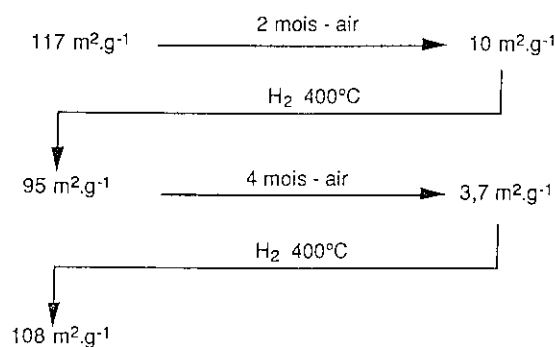


FIG. 4. Evolution de la surface spécifique d'un échantillon de Mo₂N-A au cours d'un cycle de vieillissement-régénération.

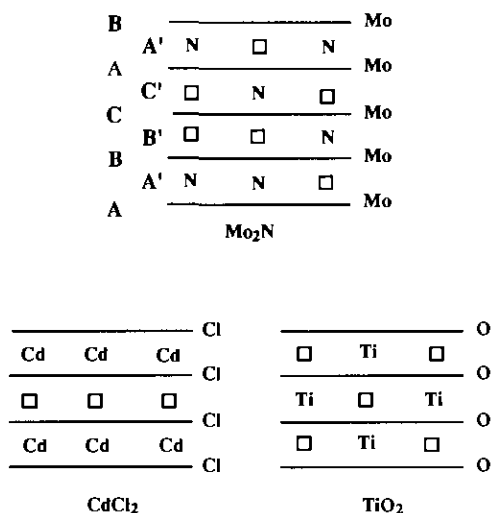


FIG. 5. Représentation schématique de la structure du nitrure Mo_2N γ . Comparaison avec CdCl_2 et TiO_2 anatase.

traitement de régénération en maintenant les échantillons pendant une dizaine d'heures à 400°C sous H_2 bulle à bulle, après avoir opéré une mise en température lente (1°C min^{-1}) de façon à éviter tout phénomène d'oxydation ou d'hydrolyse parasite. La figure 4 illustre un cycle de vieillissement-régénération d'un échantillon de type $\text{Mo}_2\text{N}-\text{A}$. La très bonne réversibilité observée permet de définir une reproductibilité de la surface active dont dépendent les propriétés catalytiques du matériau.

DISCUSSION ET CONCLUSION

L'action de l'ammoniac sur l'oxyde de molybdène MoO_3 conduit à une phase oxynitrure de type Mo_2N γ qui diffère notablement du nitrure obtenu à partir du métal. Les résultats des analyses chimique, radiocristallographique et thermogravimétrique montrent que la composition de cette phase n'est pas de type Mo_2X ($X = \text{N} + \text{O}$). Quelles que soient les conditions choisies pour sa préparation, lesquelles sont responsables de la valeur de la surface spécifique et de la morphologie du produit de réaction, on trouve en effet un rapport atomique N/Mo qui, à lui seul, atteint déjà 0,6. Pour ce qui concerne l'oxygène (O/Mo), même s'il faut être prudent dans l'int-

erprétation à cause de la grande sensibilité du produit à l'air ambiant, la présence d'oxygène de réseau est indubitable.

Le nitrure Mo_2N γ possède une structure apparentée au type NaCl . La figure 5 illustre l'arrangement des atomes de molybdène et d'azote, qui diffère quelque peu de ceux qu'on observe dans CdCl_2 et TiO_2 anatase. Outre le fait que Mo_2N correspond à une stoechiométrie $\text{A}_2\text{X}\square$ et non $\square\text{AX}_2$, l'occupation, dans les plans (1 1 1), des sites octaédriques par les atomes d'azote est ici statistique.

Un tel arrangement structural peut admettre de larges variations de stoechiométrie (rapport X/Mo). En particulier, aucune difficulté n'existe pour expliquer d'un point de vue structural:

—ni un excès d'atomes d'azote par rapport à la stoechiométrie Mo_2N ,

—ni la présence d'atomes d'oxygène dans le sous-réseau des éléments non métalliques.

Une étude par diffraction de neutrons devrait permettre de confirmer les résultats, étant donné notamment la grande différence entre les longueurs de Fermi des atomes d'azote et d'oxygène.

REFERENCES

1. S. T. Oyama, *Catal. Today* **15**, 179 (1992).
2. L. Volpe et M. Boudart, *J. Phys. Chem.* **90**, 4874 (1986).
3. G. S. Ranhotra, A. T. Bell et J. A. Reimer, *J. Catal.* **108**, 40 (1987).
4. J. C. Schlatter, S. T. Oyama, J. E. Metcalfe et J. M. Lambert, *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 1648 (1988).
5. E. J. Markel et J. W. Van Zee, *J. Catal.* **126**, 643 (1990).
6. G. Bliznakov, B. Piperov et I. Tsolovski, *Izv. Khim.* **8**, 614 (1975).
7. M. D. Lyutaya, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. (Engl. Transl.)* **3**, 190 (1979).
8. G. S. Ranhotra, G. W. Haddix, A. T. Bell et J. A. Reimer, *J. Catal.* **108**, 24 (1987).
9. S. T. Oyama, J. C. Schlatter, J. E. Metcalfe et J. M. Lambert, *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 1639 (1988).
10. C. H. Jagers, J. N. Michaels et A. M. Stacy, *Mater. Chem.* **2**, 150 (1990).
11. J. G. Choi, J. R. Brenner, C. G. Colling, B. G. Demczyk, J. L. Dunning et L. T. Thompson, *Catal. Today* **15**, 201 (1992).
12. T. S. Verkhogladova, T. V. Kubovik et G. S. Samsonov, *Poroshk. Metall. (Kiev)* **4**, 9 (1961).
13. L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides," Academic Press, New York, 1971.
14. L. Volpe et M. Boudart, *J. Solid State Chem.* **59**, 332 (1985).
15. L. Volpe et M. Boudart, *Catal. Rev.—Sci. Eng.* **27**, 515 (1985).