

Etude du système Sb-Mo-O à 500°C: Mise en évidence de deux nouveaux oxydes de molybdène-antimoine

M. PARMENTIER ET C. GLEITZER

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS N° 158, Service de Chimie Minérale, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex, France

ET R. J. D. TILLEY

School of Materials Science, University of Bradford, Bradford BD7 1DP, N. Yorkshire, Grande Bretagne

Received July 20, 1978; in revised form April 10, 1979

The ternary system Sb-Mo-O has been investigated by reduction using H₂/H₂O gas mixtures and direct synthesis under vacuum. The products were studied by X-ray diffraction, electron diffraction, and high-resolution electron microscopy. Two new compounds were characterized: Sb_{0,2}MoO_{3,1}, which is orthorhombic, with an average oxidation state for molybdenum of 5,5; and Sb_{0,4}MoO_{3,1}, which is hexagonal and in which the average oxidation state of molybdenum is 5. These two phases can be considered in some ways as molybdenum bronzes, but without possessing all the related bronze characteristics.

Introduction

Les oxydes ternaires associant le molybdène aux éléments VB se limitent jusqu'ici aux molybdates VI de bismuth qui ont fait l'objet de nombreux travaux, compte tenu de leur intérêt catalytique. La complexité du système Bi₂O₃-MoO₃ conduit d'ailleurs à de nombreuses divergences entre auteurs (1). Si l'accord est bon sur les composés riches en molybdène (Bi₂O₃-3MoO₃ et Bi₂O₃-MoO₃) il n'en est pas de même pour les produits plus basiques où les formules sont plus complexes et plus controversées.

Seuls Nassau *et al.* (2) mentionnent avoir tenté en vain la synthèse de composés ternaires Sb-Mo-O. Dans la série des trimolybdates qu'ils ont étudiée, un trimolybdate d'antimoine pouvait s'insérer

dans leur classe C (orthorhombique) entre ceux de fer et d'indium.

Une précédente étude (3) nous a permis de préciser les systèmes Sb₂O₃-MoO₃ avec notamment la mise en évidence d'un molybdate: Sb₂MoO₆ monoclinique. Par contre, aucun composé ternaire Sb-Mo-O n'a été signalé dans lequel le molybdène possède un degré d'oxydation inférieur à 6. D'une manière générale, de tels composés ne sont pas nombreux en regard de la diversité des systèmes de molybdate VI.

D'autre part, la tendance à la dismutation de MoO₂ limite vraisemblablement le nombre des molybdates IV à quelques composés avec le lithium (Li₂MoO₃, Li₄Mo₅O₁₂), les alcalino-terreux (M₂MoO₃ de type perovskite), certains métaux bivalents (M₂Mo₃O₈ avec Mg, Mn, Fe, Co,

Ni, Zn, Cd) et enfin les lanthanides (La_2MoO_5 et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) (4).

Encore moins nombreux sont les composés ternaires où le molybdène possède un degré d'oxydation intermédiaire entre 4 et 6: les seuls bronzes de molybdène M_xMoO_3 caractérisés jusqu'ici se forment avec les métaux alcalins.

Enfin, un certain nombre de composés classés molybdates V ont été signalés: LnMoO_4 , Ce_2MoO_6 , CrMoO_4 , $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (4).

Aucun bronze de molybdène n'a été synthétisé jusqu'ici avec des éléments d'insertion bivalents et a fortiori trivalents.

Mode opératoire

Le système est étudié, d'une part par réduction de mélanges Sb_2MoO_6 - MoO_3 par le couple $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, d'autre part par synthèse directe sous vide en ampoule de silice. La technique par réduction a nécessité des pressions partielles d' H_2 très faibles: mélanges H_2/N_2 à 1% d' H_2 avec des teneurs en eau supérieures à 70%. Les réactions dans ces conditions sont lentes, et l'établissement d'un équilibre nécessite de nombreux recuits.

L'étude des produits est réalisée comme suit:

—analyse de phase sur poudre par diffraction des rayons X sur chambre Guinier;

—détermination du groupe d'espace sur chambre de Weissenberg;

—détermination du rapport Sb/Mo à la microsonde électronique dans les cristaux formés per recuits prolongés ou transport par la vapeur d'eau;

—détermination du degré d'oxydation moyen du molybdène par réoxydation thermogravimétrique dans O_2 pur à 500°C;

—observation au microscope électronique JEOL, JEM 100 B.

Resultats

L'analyse radiocristallographique permet de mettre en évidence deux phases inédites $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$ et $\text{Sb}_{0,4}\text{MoO}_{3,1}$.

(1) $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$

Il s'agit d'une poudre violette insoluble dans l'eau qui fond en se décomposant à 597°C en MoO_3 , MoO_2 , et Sb_2MoO_6 et s'oxyde à l'air dès 350°C en MoO_3 et Sb_2O_4 .

L'étude sur chambre de Weissenberg permet de lui conférer la symétrie orthorhombique, groupe d'espace $Pma2$ avec les paramètres:

$$a = 2,023 \pm 0,001 \text{ nm},$$

$$b = 0,809 \pm 0,001 \text{ nm},$$

$$c = 0,717 \pm 0,001 \text{ nm}.$$

La densité ($4,87 \pm 0,05$) conduit à la formule $\text{Sb}_4\text{Mo}_{20}\text{O}_{62}$ ($d_{\text{calc}} = 4,83$). Le cliché de poudre est donné au Tableau I.

La structure de ce composé a été déterminée sur cristal par Parmentier *et al.* (5). La Fig. 1 montre la projection sur le plan (010) et la formation de tunnels hexagonaux, configuration qui est confirmée par l'image électronique (Fig. 2). La conductivité électrique, mesurée de 300 à 450 K, est du type semiconducteur avec une énergie d'activation de 0,23 eV.

(2) $\text{Sb}_{0,4}\text{MoO}_{3,1}$

Ce produit se présente sous la forme d'une poudre noire insoluble dans l'eau qui se décompose au-dessus de 525°C en MoO_3 , MoO_2 et Sb_2MoO_6 et s'oxyde à l'air dès 300°C en MoO_3 et Sb_2O_4 . Il cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres:

$$a = 2,898 \pm 0,002 \text{ nm},$$

$$c = 0,4004 \pm 0,0005 \text{ nm}.$$

L'étude sur chambre de Weissenberg montre que les groupes d'espace possibles sont $P6/mmm$, $P622$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}m2$, $P6mm$. Les diagrammes de diffraction électronique de

TABLEAU I
 $Sb_{0,2}MoO_{3,1}$ CLICHÉ DE POUDRE^a

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
020	4,04	4,03	100
002	3,59	3,59	25
121	3,46	3,46	5
202	3,38	3,38	75
600	3,33	3,33	75
112	3,25	3,24	5
212	3,12	3,12	35
402	2,92	2,92	80
030	2,69	2,69	2
710			
022	2,68	2,68	3
122	2,65	2,66	5
230	2,60	2,60	25
620	2,57	2,57	30
231	2,443	2,442	3
621	2,412	2,416	5
430	2,368	2,367	15
721	2,218	2,214	3
023	2,057	2,059	15
123	2,053	2,049	10
223	2,021	2,017	10
240	1,971	1,976	3
323		1,967	
731	1,881	1,887	3
341	1,867	1,864	40
523	1,831	1,830	5
004	1,798	1,797	20
133	1,782	1,781	8
204	1,769	1,768	3
623	1,748	1,751	30
114		1,747	
242	1,730	1,732	5
404	1,692	1,690	7
723	1,667	1,669	7
024	1,642	1,641	3
514	1,604	1,605	10
741			
604	1,582	1,581	15
043	1,541	1,543	15

^a Conditions: rayonnement CoK_{α} ($\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$), chambre de Guinier ϕ 240, étalon interne NaCl ($a = 5,6402 \text{ \AA}$), affinement par moindres carrés, les intensités sont estimées visuellement.

cette phase sont en bon accord avec les données obtenues en chambre de Weissenberg. Le cliché de poudre est indexé su Tableau II. Il montre une grande

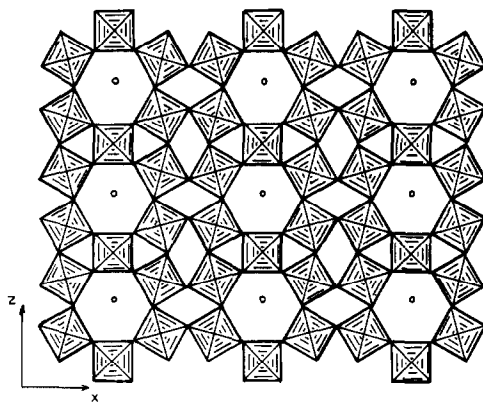


FIG. 1. Projection sur le plan (010) de la structure de $Sb_{0,2}MoO_{3,1}$: les ions Sb^{3+} occupent une position très excentrée dans les tunnels hexagonaux, ce qui s'explique par la taille de l'ion et par la présence de la paire non liée (5).

ressemblance avec le diagramme classique d'un HTB, mais contient davantage de raies.

Ce composé, dont la maille est remarquable par son rapport c/a peu commun et par son volume, ne se prête pas à la détermination structurale par les rayons X. Cependant, en nous basant sur les données de la diffraction des rayons X et sur les images obtenues en microscopie électronique (dont un exemple est donné Fig. 3) nous pouvons faire quelques suggestions concernant la structure possible. Il est raisonnable d'admettre, d'après ce type de figure, que la phase étudiée contient des rangées de tunnels hexagonaux. En fait la géométrie des tunnels est incertaine, mais l'analogie avec d'autres phases du type bronze de molybdène ou de tungstène suggère une section hexagonale. A partir de là, un modèle préliminaires de structure pourrait être celui de la Fig. 4.

Cette description entraîne quelques problèmes. D'abord l'analyse chimique à la microsonde donne une teneur en antimoine telle que $0,34 < x < 0,46$ dans $Sb_xMoO_{3,1}$. Si l'on place l'antimoine uniquement dans les tunnels hexagonaux on s'attend à une teneur

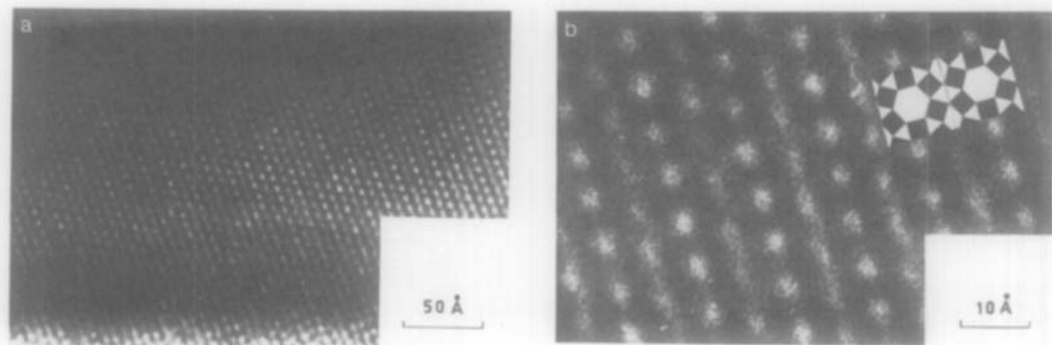


FIG. 2. (a) Faible agrandissement de l'image électronique de la structure de $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$, la direction $[010]$ étant parallèle au faisceau d'électrons. (b) Un agrandissement de la même image avec en surimpression la structure déterminée grâce aux rayons X.

maximale de 0,33. Nous devons donc admettre que l'antimoine puisse se trouver en coordination octaédrique, ou encore dans des tunnels à base triangulaire comme le lithium dans le bronze hexagonal $\text{K}_{0,17}\text{Li}_{0,34}\text{WO}_3$ (18). Un autre problème est la teneur en oxygène. S'il peut effectivement

être introduit dans des tunnels hexagonaux, et nous l'avons soigneusement établi dans le cas de $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$ (5), on aurait pu s'attendre à un taux d'occupation variable avec non stoechiométrie consécutive, ce qui n'est pas le cas.

Toutes ces questions de stoechiométrie peuvent naturellement être résolues si l'on suppose la présence de défauts planaires dans la matrice. Mais en l'absence d'observation sûre de ce type de défauts, nous pensons que le modèle proposé est le plus probable.

Toutefois, il ne faut pas oublier qu'une relation intuitive simple entre le contraste électronique et la structure réelle du cristal n'est pas toujours possible et la présente interprétation sera très prochainement confirmée par le calcul (6).

La conductivité électrique mesurée de 300 à 400 K est du type semiconducteur avec une énergie d'activation de 0,20 eV.

Diagramme ternaire

Le diagramme de phase à 500°C est donné à la Fig. 5. Il montre l'impossibilité de préparer des composés entre Sb^{V} et Mo^{VI} et Sb^{III} et Mo^{IV} dans la gamme de température explorée et dans les conditions expérimentales étudiées.

TABLEAU II
 $\text{Sb}_{0,4}\text{MoO}_{3,1}$ CLICHÉ DE POUDRE^a

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> / <i>I</i> _{m_{obs}}
220	7,25	7,2462	5
400	6,30	6,2754	10
330	4,81	4,8308	5
001	4,03	4,0039	80
211	3,67	3,6889	7
221	3,51	3,5045	5
311	3,45	3,4709	20
630	3,16	3,1625	100
611	2,767	2,7669	2
820	2,728	2,7388	5
910	2,635	2,6314	7
740	2,590	2,6029	5
631	2,485	2,4817	60
721	2,432	2,4346	10
641	2,338	2,3377	5
760	2,225	2,2274	5
921	2,103	2,1042	2
860	2,059	2,0633	5
1040	2,010	2,0097	10
861	1,832	1,8341	35

^a Mêmes conditions que le Tableau I.

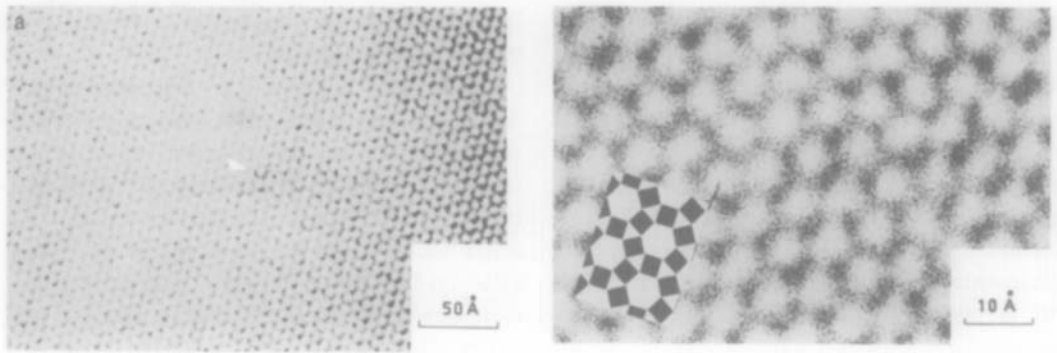


FIG. 3. (a) Faible agrandissement de l'image électronique de la structure de $Sb_{0,4}MoO_{3,1}$, la direction $[001]$ étant parallèle au faisceau d'électrons. (b) Agrandissement plus fort avec la structure proposée en surimposition.

Discussion

Les deux phases décrites ici s'apparentent aux bronzes de molybdène, bien qu'elles n'en aient pas toutes les caractéristiques habituelles.

Tout d'abord, si l'existence des tunnels hexagonaux est clairement établie, aussi bien par les rayons X que par la microscopie électronique, il n'a pas été possible de faire varier la composition chimique, c'est-à-dire le taux du remplissage de ces tunnels. La teneur en antimoine est maximale, et fixe, ce qui est plutôt inhabituel dans les bronzes.

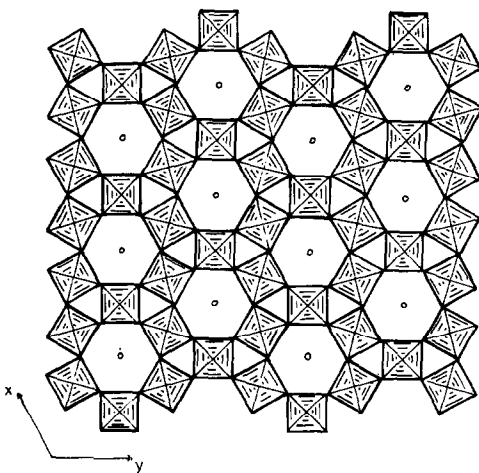


FIG. 4. Modèle préliminaire de structure pour $Sb_{0,4}MoO_{3,1}$. Ce modèle est discuté dans le texte.

Toutefois, ceci pourrait traduire la moindre stabilité de ces produits par rapport aux composés analogues avec Na et K. Leur décomposition thermique a lieu en effet à $597^{\circ}C$ ($Sb_{0,2}MoO_{3,1}$) et $525^{\circ}C$ ($Sb_{0,4}MoO_{3,1}$).

La taille de l'ion inséré semble donc jouer un rôle important dans la stabilité thermique des bronzes de molybdène formés, puisque le lithium, dont le rayon ionique est voisin de Sb^{III} (0,74 et 0,76 Å, respectivement, encore que le rayon ionique de Sb^{3+} n'est pas bien défini à cause de l'existence de la paire non liée), forme des bronzes Li_xMoO_3 et $Li_{0,9}Mo_6O_{17}$ qui se décomposent à $590^{\circ}C$ (7). Il apparaît donc que les bronzes de molybdène formés avec un élément d'insertion donnant un ion trop petit pour un site de coordination élevée: 12 pour Li^+ (8),

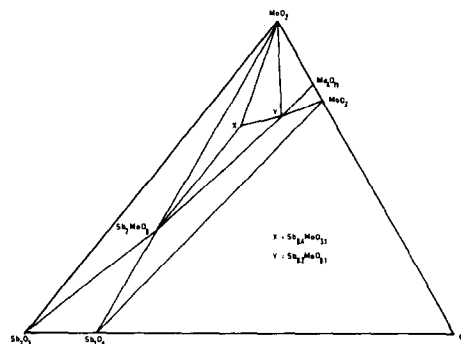


FIG. 5. Le système ternaire $SbMoO$ à $500^{\circ}C$.

et 8 pour Sb^{3+} (5) sont thermiquement peu stables. Ce phénomène est d'ailleurs fortement accentué dans les bronzes de molybdène par rapport aux composés analogues au tungstène: les bronzes de tungstène-antimoine (9), par exemple, et en particulier la phase cubique $\text{Sb}_{0,07}\text{WO}_3$ sont stables jusqu'à 1200°C. Des éléments d'information supplémentaires sont attendus de la spectroscopie Mössbauer de l'antimoine.

Par ailleurs, il est possible de comparer ces deux composés aux bronzes de tungstène-potassium K_xWO_3 et à leur interprétation sous forme d' "intergrowth-tungsten-bronzes" (ITB) par Kihlborg (10). Pour cela il est utile de noter que la comparaison est plus évidente si les axes b et c de $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$ sont permutés. $\text{Sb}_{0,4}\text{MoO}_{3,1}$ serait alors analogue aux HTB (hexagonal-tungsten-bronzes) $\text{K}_{0,13-0,33}\text{WO}_3$ (11), mais avec une teneur en antimoine fixée et maximale s'expliquant comme montré ci-dessus.

Les tunnels hexagonaux sont alors séparés par une seule rangée d'octaèdres MoO_6 , ce qui entraîne un décalage de $\frac{1}{2}$ pour la cote en z des axes des tunnels de 2 rangées adjacentes. Dans $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$, les rangées des tunnels étant séparées par 2 rangées d'octaèdres MoO_6 , les axes des tunnels se trouvent à la même cote. $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$ s'interprète donc comme un "intergrowth-molybdenum-bronze" (IMB) dérivé de la structure hexagonale, totalement ordonné, contrairement à ce qui a été observé dans les phases homologues Sb_xWO_3 . En effet, dans les bronzes de tungstène antimoine, et particulièrement dans la phase $\text{Sb}_{0,15}\text{WO}_3$, le nombre n de rangées d'octaèdres WO_6 intercalés entre 2 rangées de tunnels peut varier de 2 à 8 avec un n moyen permettant d'expliquer le déficit en antimoine de la formule ($x = 0,15$) par rapport à la structure ordonnée ($x = 0,2$) isotype de $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$ (12). Aucune variation de n n'a pu être observée en microscopie sur les bronzes de

molybdène, ce qui traduit bien encore une fois leur faible stabilité.

La théorie électronique des oxydes des métaux de transition de Goodenough (13) permet de donner un élément d'explication à la stabilité relative des bronzes de tungstène et de molybdène: l'énergie de transfert b_π entre les orbitales nd du métal $2p$ de l'oxygène croît avec le nombre quantique principal des électrons d . En réalité, ceci n'a été vérifié que dans les composés de type perovskite, mais l'arrangement des atomes dans $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$ est similaire, et l'angle Sb-O-Mo est voisin de 90°. Compte tenu du fait que la stabilité de l'oxyde est d'autant plus grande que l'énergie de transfert b est plus grande et les électrons d plus collectifs, il est aisé de comprendre l'évolution des propriétés des bronzes entre molybdène et tungstène:

Composé	$\text{Sb}_x\text{MoO}_{3+y}$	Sb_xWO_3
Energie de transfert b_π (M-O)	↗	
Stabilité	↗	
Désordre	↗	

L'existence d'oxygène supplémentaire par rapport à $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_3$ ayant été soigneusement établie (5), le composé $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$ appartient donc à la famille $A_x\text{MO}_{3+(x/2)}$ dont le seul exemple connu jusqu'ici est celui de $\text{K}_x\text{WO}_{3+y}$ [$y = (x/2)$] décrit par plusieurs auteurs (14-16).

On peut néanmoins noter plusieurs particularités: (1) $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,1}$ est un stade intermédiaire entre la composition type d'un bronze $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_3$ et celle d'un molybdate $\text{Sb}_{0,2}\text{MoO}_{3,3}$. (2) Sa teneur en oxygène est fixe, contrairement à $\text{K}_x\text{WO}_{3+y}$ qui peut évoluer réversiblement du bronze au tungstate, encore que, selon la valeur de x il y a au moins des cas où le phénomène est plus complexe qu'une simple topotaxie.

D'autre part, la conductivité électrique de ces composés est de type semiconducteur

avec des énergies d'activation incompatibles avec un effet de joint de grain dans un composé en réalité métallique. Dans ces conditions, la stabilisation des électrons 4d du molybdène à 1 degré d'oxydation intermédiaire entre 4 et 6 n'est pas obtenue par délocalisation électronique comme dans les bronzes habituels. Comme, d'autre part, l'étude structurale de $Sb_{0,2}MoO_{3,1}$ a montré qu'il n'y a pas formation de paires métalliques M-M ainsi que l'on en reconte dans $AlWO_4$ par exemple (17), il apparaît donc que ces deux composés entrent dans la catégorie des rares oxydes ternaires où le molybdène prend un degré d'oxydation moyen voisin de 5 sans faire appel aux processus classiques de stabilisation des électrons 4d rejoignant ainsi $LnMoO_4$, Ce_2MoO_6 et $Ln_5Mo_3O_{16}$.

Remerciements

R. J. D. Tilley remercie vivement le Science Research Council, London, pour sa subvention d'équipement.

Bibliographie

1. R. KOHLMULLER ET J. BADAUT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3484 (1969); K. AYKAN, *J. Catal.* **12**, 281 (1968); M. CESARI, G. PEROGO, A. ZAZZETTA, G. MANARA, ET B. NOTARI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 3595 (1971); S. MYIAZAWA, *Mat. Res. Bull.* **9**, 41 (1974); T. CHEN ET G. SMITH, *J. Solid State Chem.* **13**, 288 (1975).
2. K. NASSAU, H. J. LEVINSTEIN, ET G. M. LOIACONO, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1805 (1965).
3. M. PARMENTIER, A. COURTOIS, ET C. GLEITZER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1-2**, 75 (1974).
4. C. GLEITZER, *J. Less Common Metals* **51**, 215 (1977).
5. M. PARMENTIER, A. COURTOIS, C. GLEITZER, ET J. PROTAS, *Acta Crystallogr.* **35**, 1963-1967 (1979).
6. M. PARMENTIER ET R. J. D. TILLEY (travaux en cours).
7. J. M. REAU, C. FOUASSIER, C. GLEITZER, ET M. PARMENTIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2**, 479 (1970).
8. N. C. STEPHENSON, *Acta Crystallogr.* **20**, 59 (1966).
9. M. PARMENTIER, C. GLEITZER, ET A. COURTOIS, *Mat. Res. Bull.* **10**, 341 (1975).
10. A. HUSSAN ET L. KIHNBORG, *Acta Crystallogr. A* **32**, 551 (1976).
11. A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.* **7**, 315 (1953).
12. M. PARMENTIER ET R. J. D. TILLEY (publication en cours).
13. J. B. GOODENOUGH, "Les Oxydes des Métaux de Transition", Gauthier-Villars (1973).
14. A. DESCHANVRES, G. DESGARDIN, B. RAVEAU, ET J. C. THOMAZEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **12**, 4537 (1967).
15. P. GOODMAN, *Acta Crystallogr. B* **32**, 3280 (1976).
16. A. KLUG, Chem. Comm. Univ. Stockholm, No. 7 (1977).
17. J. DOUMERC, M. VLASSE, G. DEMAZEAU, ET M. POUCHARD, *C. R. Acad. Sci.* **279**, 201 (1974).
18. E. BANKS ET A. GOLDSTEIN, *Inorg. Chem.* **7**, 966 (1968).