

Etude EXAFS de la formation d'oxyde Nb₂O₅ par hydrolyse–condensation de chloroethoxyde de niobium

MARIE THÉRÈSE VANDENBORRE

*Laboratoire de Spectrochimie du Solide, Tour 54, 5ème étage,
Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu 75252, Paris Cedex 05, France*

BERTRAND POUHELLEC

*Laboratoire des composés non stoechiométriques, Université
Paris Sud, Bât. 415 91405, Orsay Cedex, France*

ET JACQUES LIVAGE

*Laboratoire de Spectrochimie du Solide, Tour 54, 5ème étage,
Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu 75252, Paris Cedex 05, France*

Received January 20, 1989; in revised form June 8, 1989

The sol–gel synthesis of Nb₂O₅ was followed by X-ray absorption experiments at the niobium *K* edge. The molecular precursor NbCl₂(OEt)₃ was a chloro-alkoxide obtained from the reaction of NbCl₅ with EtOH. Cl ligands were removed upon hydrolysis and condensation, leading to polymeric species formed mainly of corner-sharing NbO₆ octahedra. Some edge-sharing species were also observed and the short-range order around Nb atoms appeared to be quite similar in both the crystalline Nb₂O₅ phase and the niobium pentoxide gels. Crystallization occurred upon heating around 700°C when all water molecules were removed. © 1989 Academic Press, Inc.

La synthèse par procédé sol–gel du pentoxyde de niobium Nb₂O₅ a été suivie par absorption des rayons X au seuil K du niobium (EXAFS). La molécule précurseur NbCl₂(OEt)₃ est un chloroalcoxyde obtenu par réaction de NbCl₅ dans l'éthanol absolu. L'hydrolyse échange les ligands Cl⁻ par des ligands OH⁻. Il s'en suit une condensation faisant apparaître des espèces polymériques dont la structure locale autour des atomes de niobium a été étudiée par EXAFS. Les octaèdres NbO₆ sont déformés et se joignent par les sommets faisant apparaître des blocs d'octaèdres semblables à ceux rencontrés dans la structure de l'oxyde cristallisé. © 1989 Academic Press, Inc.

I. Introduction

Les procédés sol–gel ont connu un essor important au cours des dernières années. Ils permettent d'élaborer des verres ou des céramiques en partant de précurseurs moléculaires en solution (1). Des réactions d'hydrolyse–condensation sont mises en jeu qui

conduisent finalement à un réseau d'oxyde (2). Le principal avantage de ces procédés est de permettre un contrôle de toute la chimie d'élaboration, depuis le précurseur jusqu'à la céramique et de fabriquer ainsi des matériaux sur mesure en fonction de l'application envisagée (1).

Toutefois, ceci ne sera vraiment possible

que lorsque l'on maîtrisera parfaitement l'ensemble des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé sol-gel, et là, un véritable problème de caractérisation se pose. Nous disposons actuellement de nombreuses méthodes de caractérisation, cependant bien peu d'entre elles sont applicables à l'ensemble de la chaîne d'élaboration: précurseur moléculaire en solution, sol ou gel, matériau céramique.

C'est pourquoi nous avons développé les techniques d'absorption X qui permettent d'obtenir des informations sur la structure locale des composés, aussi bien en solution que sous forme solide.

Notre étude porte sur l'oxyde de niobium Nb_2O_5 possédant des propriétés catalytiques (3) et entrant dans la composition de céramiques ferro-électriques telles que $LiNbO_3$ (4) ou de cathodes réversibles (5). Les gels d'oxyde de niobium peuvent être obtenus à partir de précurseurs inorganiques ($NbCl_5$) ou métallo-organiques ($Nb(OEt)_5$). Une étude EXAFS, publiée récemment, nous a permis de décrire plus précisément la voie métallo-organique (6). Nous présentons ici une étude similaire de la synthèse sol-gel de l'oxyde Nb_2O_5 à partir de chloroalcoxydes de niobium. Ces précurseurs offrent en effet un bon compromis entre la voie inorganique, délicate et bon marché, et la voie alcoxyde, plus versatile mais aussi plus coûteuse (6).

II. Partie expérimentale

II.1. Préparation des échantillons

Les gels d'oxyde de niobium ont été préparés par hydrolyse de chloroalcoxydes, selon un procédé déjà publié (7). $NbCl_5$ (Alfa) resublimé est dissout en boîte sèche dans de l'éthanol absolu de façon à obtenir une concentration en niobium de 0,2 mole/litre. Cette concentration a été calculée au préalable pour optimiser le rapport signal/bruit des spectres d'absorption X. La solu-

tion est agitée, à température ambiante en boîte sèche, pendant vingt quatre heures. Elle est ensuite introduite, sous atmosphère d'argon, dans des boîtes de polystyrène étanches de 15 mm d'épaisseur. Une ouverture de 0,5 mm permet d'ajuster la concentration à la seringue au moment de l'enregistrement et d'hydrolyser progressivement la solution jusqu'à l'obtention du gel.

En ce qui concerne Nb_2O_5 cristallisé, une fine couche de poudre est déposée sur des languettes de scotch. Dix languettes ont été superposées devant le faisceau de rayons X pour obtenir une absorption correcte.

II.2. Dépouillement des spectres d'absorption X

Les spectres d'absorption X, au seuil K du niobium, ont été enregistrés au LURE à Orsay en 700 points dans la gamme d'énergie 18700–19900 eV (figures 1 et 3).

La mise en forme des spectres et le traitement informatique ont été effectués sur un ordinateur Sperry 1100 à l'aide des programmes écrits par A. Michalowicz. L'absorption avant le seuil a été extrapolée en-

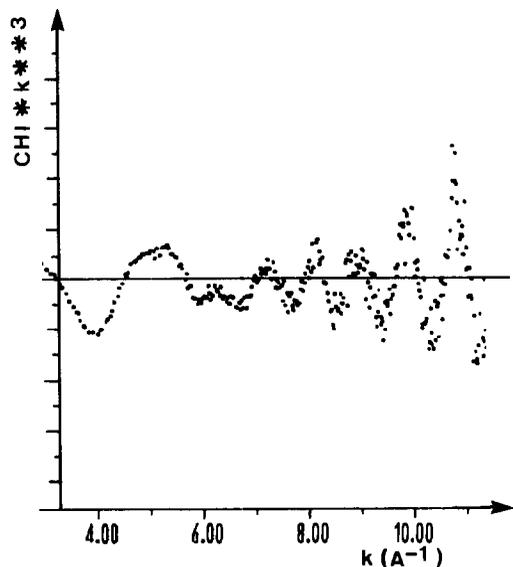


FIG. 1. Spectre EXAFS de Nb_2O_5 cristallisé.

tre les points A (18700 eV) et B (18935 eV) par une fonction victoreen et l'absorption au-delà du seuil a été obtenue après un lissage en 1500 itérations. L'énergie origine E_0 a été située au milieu du seuil d'absorption (18987 eV) et le départ des spectres EXAFS sur le premier maximum après le seuil (19007 eV). En raison de la décroissance rapide de l'amplitude de rétrodiffusion avec l'énergie, les amplitudes $\chi(k)$ ont été pondérées par k^3 (k = vecteur d'onde). L'analyse des oscillations EXAFS a été réalisée par transformée de Fourier. La fenêtre de troncature utilisée a été de type Hamming avec 10% de contribution sinusoïdale (figures 2 et 4).

Dans un premier temps, nous avons filtré, par transformation de Fourier inverse, la zone comprise entre 0,5 et 2,2 Å représentative des voisins oxygène. Le spectre EXAFS obtenu a été simulé par l'expressions théorique

$$k^3\chi(k) = -\sum_j \frac{N_j}{R_j^2} A_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(-2\frac{R_j}{\lambda}\right) \sin(2kR_j + \phi_j(k))$$

avec

- N_j nombre de voisins de la j ième couche
- R distance absorbeur-voisins
- σ^2 facteur de Debye-Waller
- λ libre parcours moyen des électrons.
Nous avons choisi $\lambda = k/\gamma$ où k est le vecteur d'onde et γ un paramètre fixé à 1 Å⁻²
- ΔE_0 décalage de l'énergie origine
- A, ϕ les amplitudes et déphasages des ondes.

Nous avons pris les valeurs de Teo et Lee (8) et vérifié qu'elles conduisaient à des résultats satisfaisants dans le cas des oxydes Nb₂O₅ et NbO₂.

Nous avons obtenu un bon accord de simulation dans cette région en considérant deux couches d'atomes d'oxygène.

TABLEAU I
RÉSULTATS DE LA SIMULATION DU SPECTRE EXAFS DE Nb₂O₅ CRISTALLISÉ^a

	R (Å)	N	σ (Å)	δE_0 (eV)
O ₁	1,80 ± 0,02	3,0 ± 0,7	0,12	4
O ₂	2,00 ± 0,02	3,1 ± 0,7	0,12	4
Nb ₁	3,11 ± 0,03	0,6 ± 0,1	0,05	10
Nb ₂	3,69 ± 0,03	2,7 ± 0,6	0,05	10

^a Résidu = 2,9% avec $k < 11$ Å⁻¹, $\gamma = 1$, facteur d'échelle = 1.

Dans un deuxième temps, de la même manière, nous avons obtenu un ajustement correct en filtrant et simulant la région comprise entre 2,2 et 4,2 Å correspondant aux atomes de niobium, en utilisant une ou deux couches de voisins. Enfin, après filtrage de la région 0,5–4,2 Å, nous avons repris globalement l'ajustement en considérant quatre couches. Les résultats sont donnés dans les tableaux I et II.

III. Résultats et discussion

III.1. Spectre EXAFS du pentoxyde de niobium cristallisé

La figure 1 montre le spectre EXAFS ($k^3\chi(k)$) expérimental du pentoxyde de niobium cristallisé (forme T cuit à 600°C pendant 24 hr) qui correspond au terme ultime du procédé sol-gel.

L'étude de Nb₂O₅ a aussi été motivée par la recherche d'un composé de référence. Cependant la transformée de Fourier du spectre EXAFS (figure 2a) montre que les distributions des voisins sont complexes. Il n'est pas possible d'en extraire des tables expérimentales d'amplitudes et de déphasages. Nous avons donc décidé de prendre les valeurs données par Teo et Lee (8) en vérifiant qu'elles conduisaient à des résultats en accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes, comme la diffraction des rayons X.

TABLEAU II
RÉSULTATS DE LA SIMULATION DES SPECTRES
EXAFS^a

	R (Å)	N	σ (Å)	δE_0 (eV)
(a)				
O	$1,81 \pm 0,02$	$3,5 \pm 0,7$	0,07	-1
Cl	$2,16 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,5$	0,07	30
Nb	$2,97 \pm 0,03$	$0,2 \pm 0,04$	0,01	25
résidu = 1,6%				
(b)				
O ₁	$1,80 \pm 0,02$	$3,9 \pm 0,7$	0,11	-5
O ₂	$2,21 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,5$	0,11	-5
Nb ₁	$2,92 \pm 0,03$	$0,6 \pm 0,1$	0,09	11
Nb ₂	$3,70 \pm 0,03$	$2,8 \pm 0,5$	0,09	11
résidu = 1,9%				
(c)				
O ₁	$1,83 \pm 0,02$	$4,4 \pm 0,8$	0,11	0,7
O ₂	$2,19 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,3$	0,11	0,7
Nb ₁	$2,92 \pm 0,03$	$0,6 \pm 0,1$	0,07	13
Nb ₂	$3,70 \pm 0,03$	$2,8 \pm 0,5$	0,07	13
résidu = 1,2%				

^a $k < 11 \text{ \AA}^{-1}$, $\gamma = 1$ et facteur d'échelle = 1.

Note. (a) Solution de chloroéthoxyde de niobium; (b) gel de chloroéthoxyde de niobium hydrolysé; (c) oxyde amorphe obtenu après séchage du gel de chloroéthoxyde de niobium.

La zone 0,5–4,2 Å a du être simulée avec deux couches d'oxygènes et deux couches de niobium suivant le procédé décrit ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau I et la figure 2b. Il apparaît que les octaèdres entourant le niobium sont déformés avec trois atomes d'oxygène situés à 1,8 Å et 3 atomes situés à 2 Å. Si l'on compare ces résultats à ceux plus précis obtenus par diffraction des rayons X sur la forme haute température du pentoxyde de niobium (9) on voit que les valeurs obtenues par EXAFS sont proches des distances Nb–O les plus fréquentes, qui se répartissent entre 1,7 et 2,3 Å.

La plupart des atomes de niobium voisins (≈ 3) sont situés 3,7 Å de l'atome absorbeur. Ces distances correspondent à des

octaèdres liés par les sommets et formant des blocs réguliers. Quelques autres voisins niobium ($\approx 0,6$) sont situés à 3,1 Å de l'atome central. Ces liaisons représentent des octaèdres liés par une arête reliant deux blocs entre eux. Les valeurs recourent bien celles annoncées dans la littérature.

III.2. De la solution de chloroéthoxyde au xérogel

La figure 3 présente les objets EXAFS, pondérés par k^3 , de la solution de chloroéthoxyde pure, du gel obtenu après hydrolyse et du xérogel séché à l'étuve à 80°C. Les transformées de Fourier (pour k vecteur d'onde $< 11 \text{ \AA}^{-1}$) sont données sur la figure 4. Après hydrolyse il apparaît nettement deux pics qui correspondent à des distances Nb–Nb de 2,9 et 3,7 Å. Par contre le premier massif intense s'affine car l'épaule visible à 2,2 Å disparaît. Nous avons attribué le premier pic (1,8 Å) à des distances Nb–O et l'épaule (2,2 Å) qui disparaît après hydrolyse à des distances Nb–Cl. Confirmant notre hypothèse la simulation de la courbe est meilleure dans ce cas que si l'on considère deux liaisons différentes Nb–O. Les résultats des simulations sont donnés dans le tableau II et la figure 5.

Les résidus obtenus sont respectivement de 1,6, 1,9 et 1,2% ce qui est satisfaisant. L'environnement du niobium étant généralement octaédrique en solution et nos résultats bruts étant très proches de cette valeur (moins de 10% d'écart) nous avons renormalisé à 6 le nombre de premiers voisins.

En ce qui concerne la solution non hydrolysée les atomes de niobium sont entourés de deux chlore en moyenne, distants de 2,15 Å et de quatre oxygène à 1,81 Å. Les corrélations Nb–Nb sont négligeables. Les molécules de chloroéthoxyde sont sans doute monomères. Dans ce cas une molécule d'alcool complète l'octaèdre:

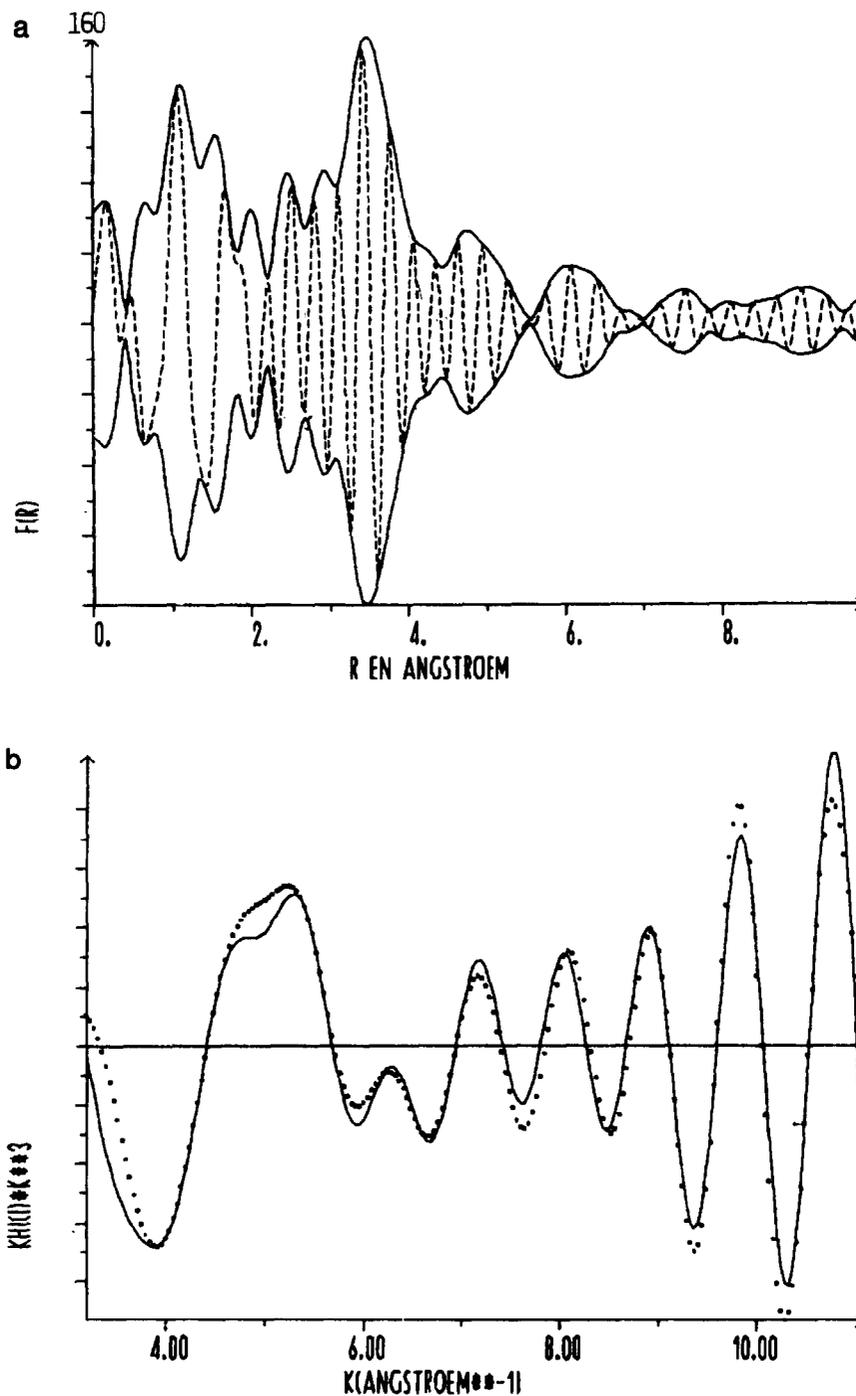


FIG. 2. (a) Transformée de Fourier du spectre EXAFS de Nb₂O₅ cristallisé. (b) Accord entre le spectre expérimental (---) et simulé (—) pour l'oxyde cristallisé.

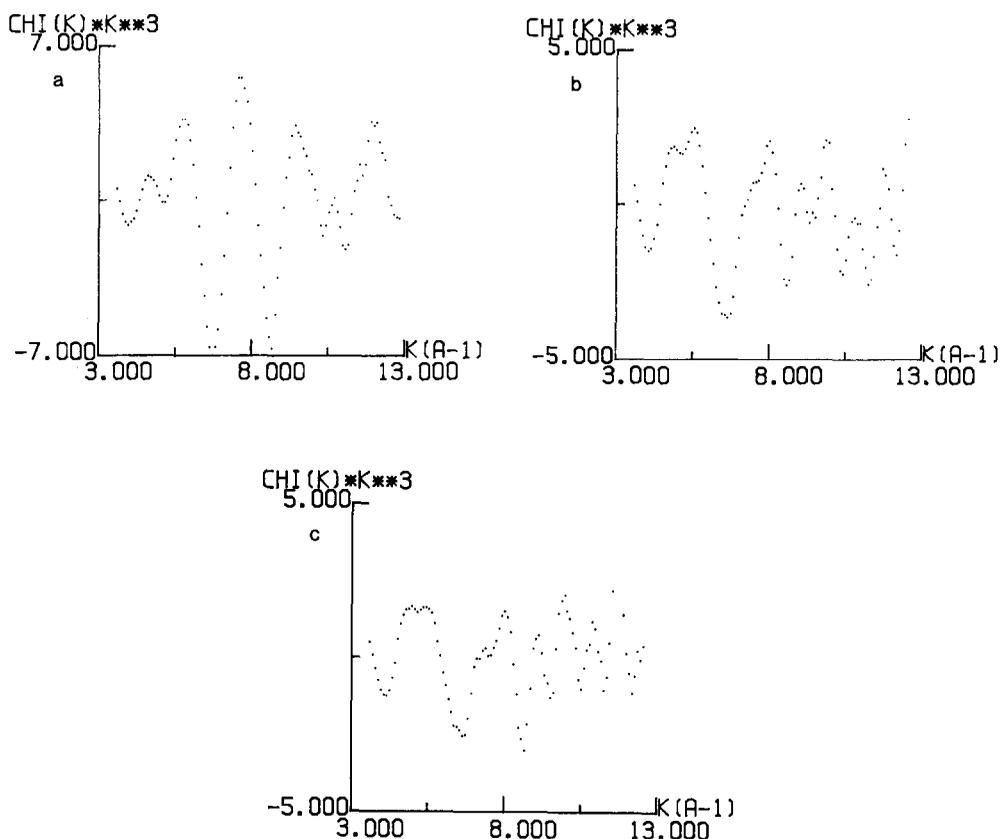
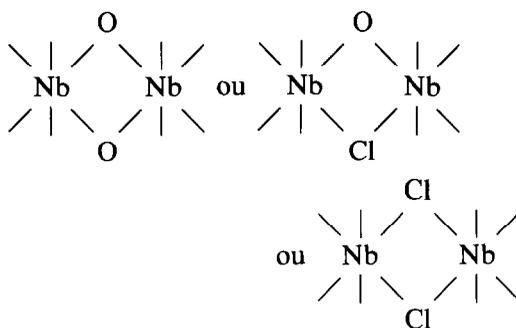
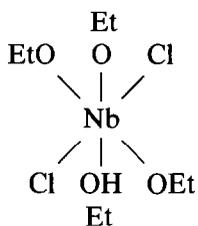


FIG. 3. Spectres EXAFS. (a) De la solution de chloroéthoxyde; (b) du gel de chloroéthoxyde hydrolysé; (c) du xérogel obtenu après séchage du gel.



Il faut toutefois être prudent, le niobium s'associant très souvent en dimères (10). Il est possible que les ajustements effectués ne permettent pas de mettre en évidence les voisins niobium à cause d'un certain désordre statistique. En effet, on peut prévoir plusieurs sortes de liaisons pontantes:

Dans les systèmes désordonnés il n'est pas rare que les 2èmes voisins n'apparaissent pas (11) bien qu'ils soient présents.

De plus, les calculs ont montré une oppo-

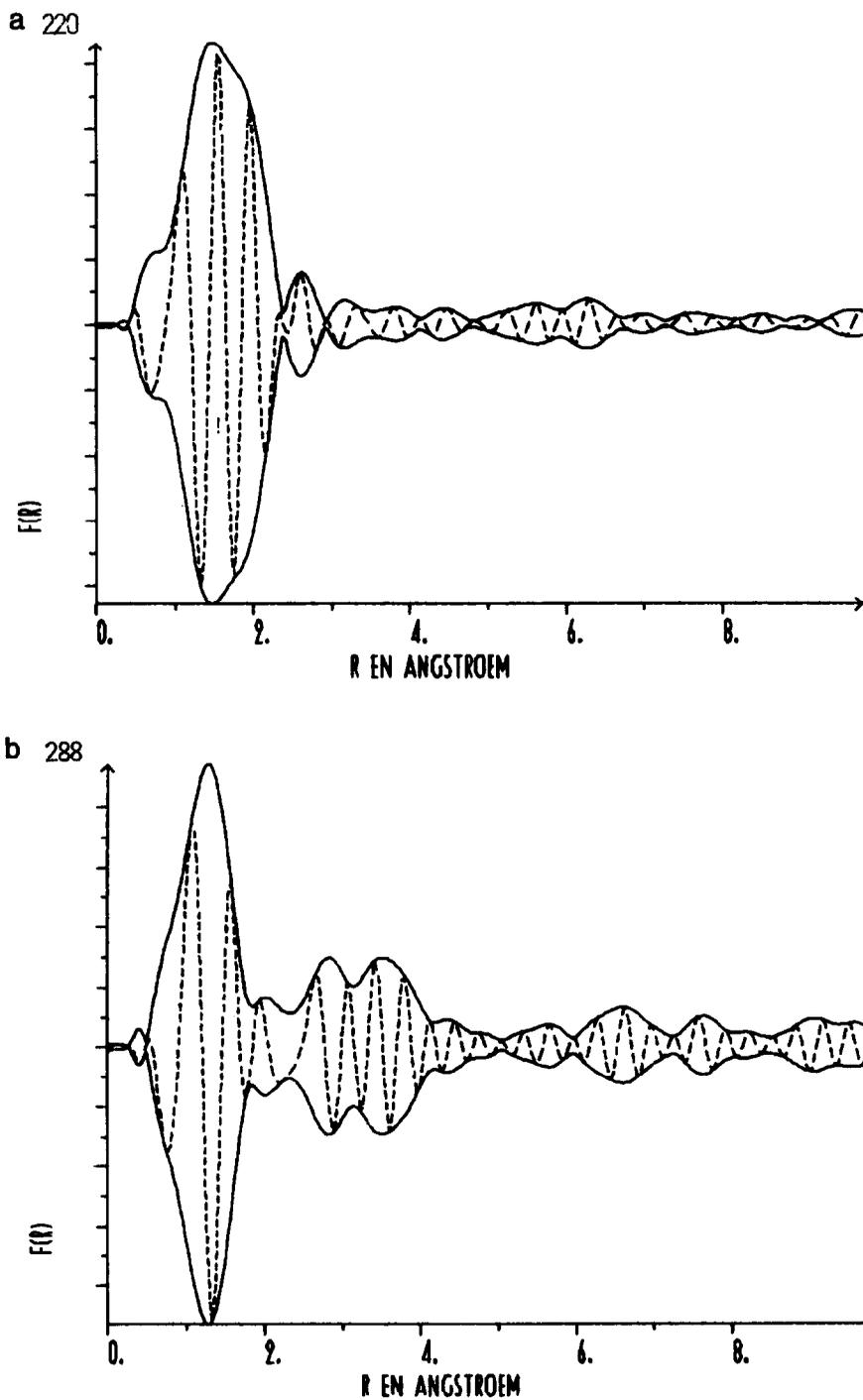


FIG. 4. Transformées de Fourier des spectres EXAFS. (a) De la solution de chloroéthoxyde; (b) du gel de chloroéthoxyde; (c) du xérogel.

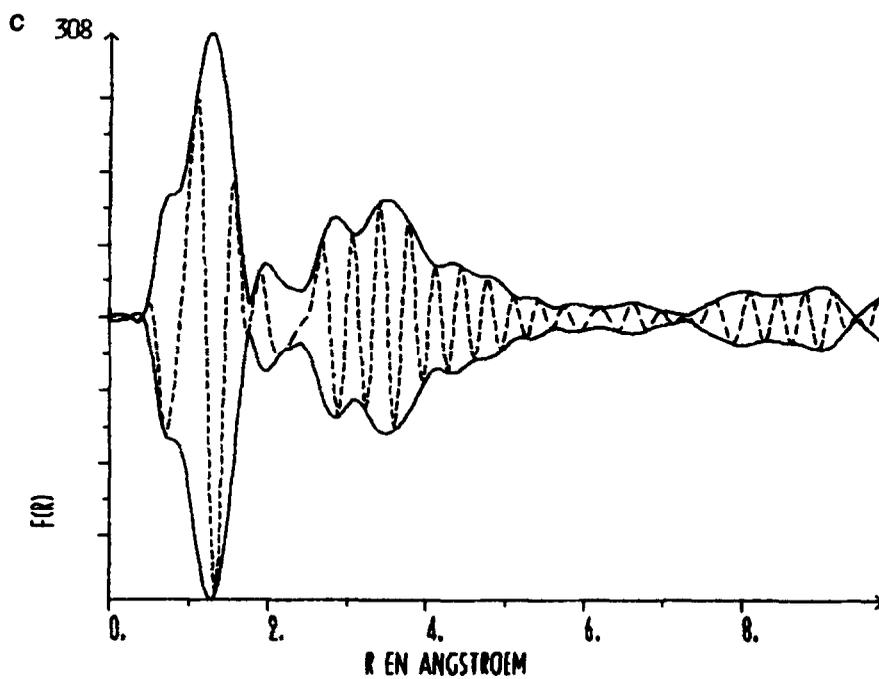


FIG. 4—Continued

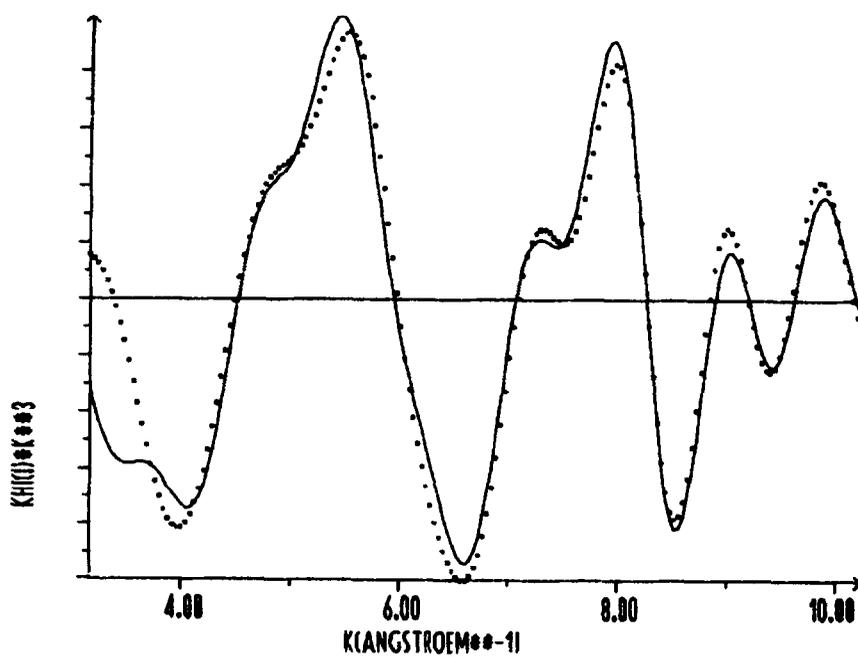


FIG. 5. Accord entre le spectre expérimental (---) et simulé (—) dans le cas du gel chloroéthoxyde (les autres figures sont tout à fait semblables).

sition de phase partielle entre les ondes provenant d'un éventuel niobium et celle provenant du chlore.

Ceci pourrait également expliquer que pour les gels, les ajustements ont conduit à des valeurs trop grandes de δE_0 pour le niobium. Cet écart peut conduire à une valeur partiellement erronée de la distance Nb–Nb et du nombre de voisins.

Lorsque la solution évolue vers le gel, les premiers voisins chlore sont remplacés par des oxygènes et les octaédres sont irréguliers. Cependant on ne peut conclure au remplacement total des chlore et nous nous sommes aperçus qu'un accord correct (2%) était obtenu en conservant un chlore dans la seconde couche.

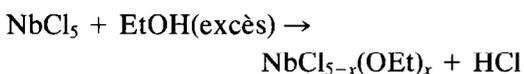
Deux distances niobium–niobium sont calculées dans le gel: un quart environ des liaisons ont une longueur de 2,9 Å et correspondent à des octaédres liés par une arête tandis que les trois autres quarts des liaisons niobium–niobium ont des longueurs de 3,7 Å, ce qui correspond à des octaédres liés par un sommet.

Ces résultats sont tout à fait identiques à ceux obtenus pour le xérogel amorphe et pour Nb₂O₅ cristallisé. La structure locale autour du niobium est donc identique pour Nb₂O₅ sous forme cristallisée, gel et xérogel.

IV. Conclusion

L'analyse des spectres EXAFS du niobium tout au long de la chaîne d'élaboration de Nb₂O₅ nous permet de suivre les modifications d'ordre local autour de cet atome.

Une réaction de solvolyse se déclenche dès que le chlorure est dissout dans l'alcool. Un violent dégagement de gaz chlorhydrique est observé qui correspond à la réaction suivant:



Le spectre EXAFS de cette solution de chloroalcoxyde montre que le niobium est en coordinence 6, entouré de 2 atomes de Cl à 2,16 Å et de quatre oxygène à 1,81 Å. Il est donc vraisemblable que le composé formé correspond à la stoechiométrie NbCl₂(OEt)₃ (7). On n'observe pas de corrélation Nb ··· Nb pour le précurseur moléculaire.

Plusieurs corrélations Nb ··· Nb apparaissent nettement dès que l'on hydrolyse la solution de chloroalcoxyde. Elles mettent en évidence l'existence de réactions de condensation rapide et la formation d'espèces oligomères. Deux distances Nb ··· Nb peuvent être déduites de l'analyse EXAFS. Elles correspondent à des entités octaédriques (NbO₆) liés par des arêtes (Nb ··· Nb = 2,9 Å) et part des sommets (Nb ··· Nb = 3,7 Å).

Il apparait ainsi que l'ordre local observé autour du niobium dans Nb₂O₅ cristallisé se forme dès l'hydrolyse du précurseur. Le gel serait donc formé de blocs d'octaédres liés par des sommets, avec certaines liaisons par arête entre blocs. Ces unités restent relativement petites et désordonnées les unes par rapport aux autres, ce qui explique le caractère amorphe du xérogel. L'ordre à grande distance ne s'établit qu'au cours d'un traitement thermique, vers 700°C, lorsque tous les molécules d'eau ont été éliminées.

La figure 6 propose un modèle structural du xérogel. Il est intéressant de noter que ce modèle est notablement différent de celui que nous avons proposé pour la voie alcoxyde où les liaisons par arêtes étaient beaucoup plus nombreuses (6). Il apparaît que la nature et la structure moléculaire du précurseur ont un rôle important dans le déroulement des réactions d'hydrolyse–condensation. Ceci est vraisemblablement lié à la réactivité des ligands et à la fonctionnalité des précurseurs qui sont différents.

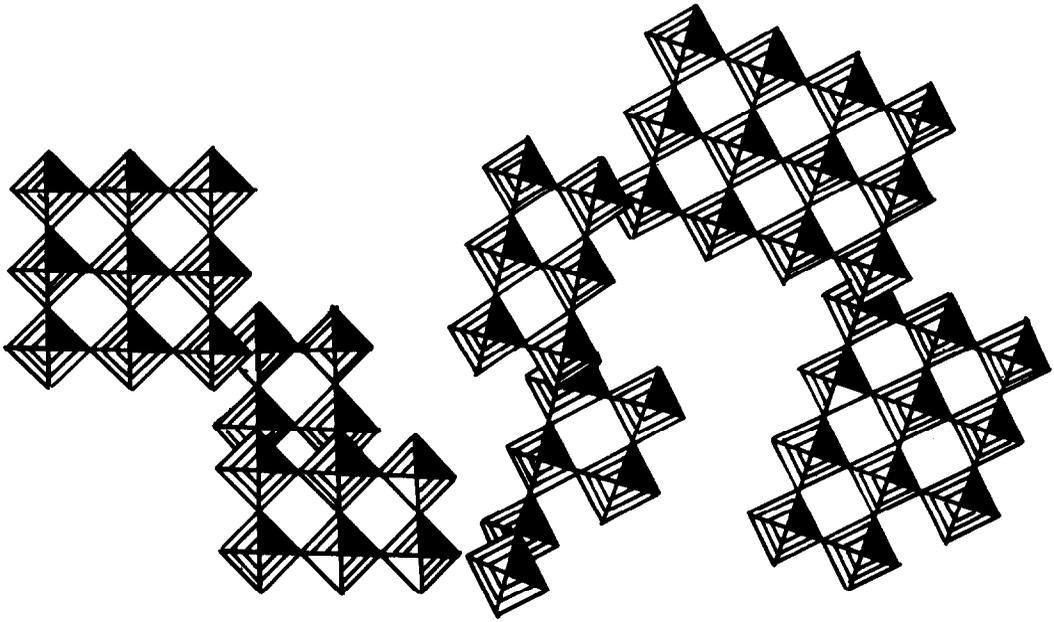


FIG. 6. Hypothèse de structure du gel de chloroéthoxyde déduite des résultats EXAFS.

Remerciements

Nous tenons à remercier A. Cortes et A. Michalowitz pour l'aide qu'ils nous ont apportée et les discussions enrichissantes que nous avons eues avec eux.

References

1. B. J. J. ZELINSKI ET D. R. UHLMANN, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 1069 (1984).
2. L. KLEIN, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **15**, 227 (1985).
3. T. IIZUKA, K. OGASAWARA, ET K. TANABE, *Bull. Chem. Soc. Japan* **56**, 2927 (1983).
4. A. RAÜBER, in "Current Topics in Materials Science" (E. Kaldis, Ed.), Vol. 1, Chap. 7, p. 481, North-Holland, Amsterdam (1978).
5. N. KUMAGAI, K. TANNO, T. NAKAJIMA, ET N. WATANABE, *Electrochim. Acta* **28**(1), 17 (1983).
6. M. T. VANDENBORRE, B. POUHELLEC, C. ALQUIER, ET J. LIVAGE, *J. Non-Cryst. Solids* **108**, 333 (1989).
7. C. ALQUIER, M. T. VANDENBORRE, ET M. HENRY, *J. Non-Cryst. Solids* **7a**, 383 (1986).
8. B. K. TEO ET P. A. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.* **11**, 101 (1979).
9. B. M. GATEHOUSE ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **17**, 1545 (1964).
10. L. G. HUBERT-PFAZGRAY ET J. G. RIESS, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 585 (1975).
11. D. RAOUX, J. PETIAU, P. BONDOT, G. CALAS, A. FONTAINE, P. LAGARDE, P. LEVITZ, G. LOUPIAS, ET A. SADO, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 1079 (1980).