



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :  
**MA 35368 B1**

(51) Cl. internationale :  
**B01J 23/00**

(43) Date de publication :  
**01.09.2014**

---

(21) N° Dépôt :  
**35555**

(22) Date de Dépôt :  
**09.01.2013**

(71) Demandeur(s) :  
**TAIBAH UNIVERSITY, UNIVERSITIES ROAD P.O. BOX 30002 ALMUNAWARAH (SA)**

(72) Inventeur(s) :  
**mostafa ABBOUDI ; Hicham OUDGHIRI HASSANI ; Fahed thabit Salman ALWADAANI ; Mouslim MESSALI ; Souad RAKASS**

(74) Mandataire :  
**MOSTAFA ABBOUDI**

---

(54) Titre : **MÉTHODE DE SYNTHÈSE DE PRÉCURSEURS POUR LA PRODUCTION DE L'OXYDE DE MOLYBDÈNE MOO3 ET DE MATÉRIAUX CONSÉQUENTS**

(57) Abrégé : Cette invention concerne des précurseurs de matériaux contenant le molybdène par exemple le trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>. Ces mêmes précurseurs peuvent être utilisés pour préparer des matériaux oxydes polymétalliques et ceci dans des proportions variables comme on peut les utiliser pour obtenir des phases composites. D'autre part ces précurseurs sont très solubles dans les solvants polaires comme l'eau et les alcools. Il en suit les possibilités qu'ils offrent pour faire aussi des dépôts en couche mince. Ces précurseurs sont obtenus par réaction à l'état solide d'acides poly-carboxyliques et le molybdate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O.

Resume :

Cette invention concerne des précurseurs de matériaux contenant le molybdène par exemple le trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ . Ces mêmes précurseurs peuvent être utilisés pour préparer des matériaux oxydes polymétalliques et ceci dans des proportions variables comme on peut les utiliser pour obtenir des phases composites.

D'autre part ces précurseurs sont très solubles dans les solvants polaires comme l'eau et les alcools. Il en suit les possibilités qu'ils offrent pour faire aussi des dépôts en couche mince.

Ces précurseurs sont obtenus par réaction à l'état solide d'acides poly-carboxyliques et le molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

01 SEPT 2014

## Description

Le molybdène est inclus dans un grand nombre de matériaux très intéressants du point de vue application industrielle. L'oxyde mixte de samarium et de molybdène est proposé comme un pigment jaune non toxique (US 8303706). Un procédé de synthèse de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  est proposé dans le brevet US 7829060. L'oxyde de molybdène offre aussi un bon réseau hôte pour le déplacement des ions lithium  $\text{Li}^+$ . De ce fait, une électrode à base de l'oxyde de molybdène a été mise au point pour les batteries rechargeables (US 6346348). Dans le brevet européen EP 1666420 il s'agit d'une phase composite  $\text{CuMoO}_4$  utilisée dans la fabrication de composants électroniques.

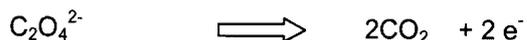
Tous ces exemples, pour n'en citer que quelques uns, sont pour montrer l'intérêt des matériaux à base de molybdène. Dans la littérature aucun brevet se référant à des précurseurs de molybdène n'est cité.

Pour illustrer l'objet de cette invention on présente les cas suivants cités comme exemples et non limitatifs.

## Exemple 1

Préparation de l'oxyde  $\text{MoO}_3$ 

Dans une première étape sont broyés dans un mortier des quantités de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  dans le rapport Mo/acide = 1/3. Le mélange est ensuite mis dans un creuset humidifié avec quelques gouttes d'eau sur plaque chauffante à 150 degrés Celsius. Le mélange prend une coloration bleue intense correspondant à l'apparition de phase réduite de molybdène. Dans cette étape ont lieu deux phénomènes : le premier est la réduction de molybdène prouvée par l'apparition de la couleur bleue et simultanément l'oxydation de l'acide oxalique selon la réaction :



Le deuxième phénomène est la complexation du molybdène avec l'acide oxalique pour former un complexe oxalate qui constitue en fait le précurseur.

Le précurseur obtenu sera traité dans un four pendant deux heures à une température de 400 degrés Celsius afin de le décomposer et obtenir de ce fait l'oxyde  $\text{MoO}_3$  (fiche JCPDS # 85-2405) confirmé par le spectre de rayons X de la figure 1.

Un test de catalyse a été fait avec cet oxyde dans la réaction de réduction du 2 nitrophenol pour produire le 2 amino-phenol en présence de  $\text{NaBH}_4$ . Une réaction qui se fait en quelques heures sans l'utilisation du catalyseur. Un résultat spectaculaire est observé dans notre cas la réaction se fait en deux minutes seulement. Les résultats de cette expérience sont présentés dans la figure 2.

## Exemple 2

Préparation du molybdate de cobalt  $\text{CoMoO}_4$ 

Le même mode opératoire est suivi et les proportions Co/Mo/acide oxalique étant 2/2/6. Le précurseur dans ce cas est chauffé dans le four à 600 degrés. Une phase unique est obtenue comme il est

confirmé par l'analyse de diffraction X sur poudre (figure 3). Il s'agit du molybdate de cobalt  $\text{CoMoO}_4$  de numéro de fiche JCPDS : 21-0868. Les mesures des courbes d'adsorption désorption en BET donne une surface spécifique pour ce matériau de  $28.35 \text{ m}^2/\text{g}$  ce qui correspond a une taille de particules voisinant 30 nm. Un résultat en lui-même très intéressant puisque l'oxyde obtenu est nanométrique.

Il est donc prouvé que les précurseurs préparés par cette méthode conduisent à des oxydes sous forme de phase unique

D'autre part ces précurseurs ont la particularité d'être très solubles dans l'eau et les alcools. Il en résulte la possibilité de faire de dépôts de couche mince ouvrant ainsi un champ d'application encore plus vaste.

On présente ici des précurseurs dont la synthèse est très simple et est originale. Ces précurseurs sont des complexes de l'acide oxalique, de l'acide tartrique ou de l'acide citrique par exemples. Ils sont préparés in situ qui présentent l'avantage :

- 1- d'être intimement mélangés avec d'autres complexes de métaux dans le but de préparer des phases bi ou tri métalliques. Ceci apporte une solution au problème d'homogénéité du matériau que l'on rencontre en général dans les procédés de synthèse. Le mélange intime des complexes ou précurseurs de métaux au départ donnera des matériaux homogènes.
- 2- Ces précurseurs solubles dans l'eau et les alcools offrent la possibilité d'obtenir des couches minces de matériaux contenant le molybdène
- 3- Ces précurseurs peuvent aussi être utilisés pour préparer des matériaux sulfures ou nitrures moyennant des conditions adéquates.

## Revendications

- 1- On présente une méthode de synthèse de précurseurs de molybdène préparés à basse température.
- 2- Ces précurseurs sont préparés par réaction à l'état solide et en chauffant à des températures voisines de 150 degrés Celsius un mélange bien broyé du molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et d'acide poly carboxylique
- 3- En accord avec la revendication 2 l'acide poly carboxylique qui joue le rôle à la fois de réducteur et de complexant du molybdène peut être l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide citrique ou tout autre poly acide carboxylique.
- 4- En accord avec la revendication 3 les précurseurs sont traités à plus hautes températures allant de 400 à 1000 degrés Celsius en fonction du matériau recherché.
- 5- En accord avec la revendication 2 pour obtenir les matériaux polymétalliques il suffit d'ajouter le sel de métal avec le molybdate d'ammonium au départ dans les proportions désirées.
- 6- En accord avec la revendication 5 ces précurseurs peuvent être utilisés pour préparer des couches minces
- 7- En accord avec la revendication 5 ces précurseurs peuvent être utilisés pour préparer des oxydes poly métalliques contenant le molybdène.
- 8- En accord avec la revendication 5 ces précurseurs peuvent être utilisés pour préparer des sulfures poly métalliques contenant le molybdène.
- 9- En accord avec la revendication 5 ces précurseurs peuvent être utilisés pour préparer des nitrures poly métalliques contenant le molybdène.

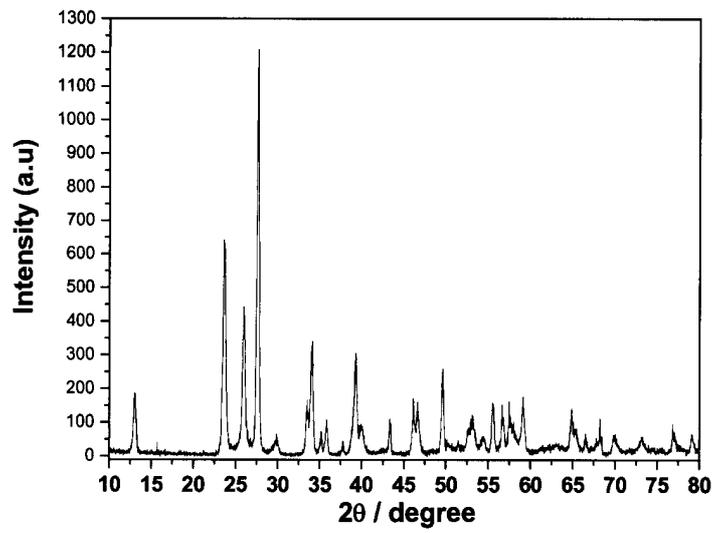


Figure1 : Diffractogramme DRX sur poudre de  $\text{MoO}_3$ (JCPDS : 85-2405) obtenu en utilisant le précurseur oxalate

Production of 2-aminophenol from 2-nitrophenol and  $\text{NaBH}_4$  with  $\text{MoO}_3\text{-OX}$

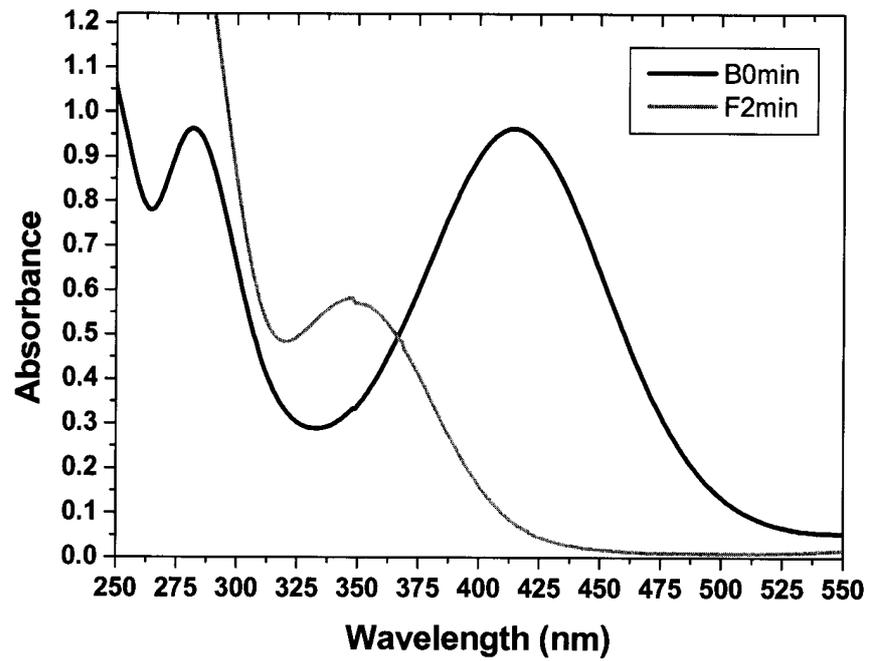


Figure 2 : Test catalytique de reduction du 2- nitrophenol en 2-aminophenol utilisant l'oxyde  $\text{MoO}_3$  obtenu comme catalyseur.

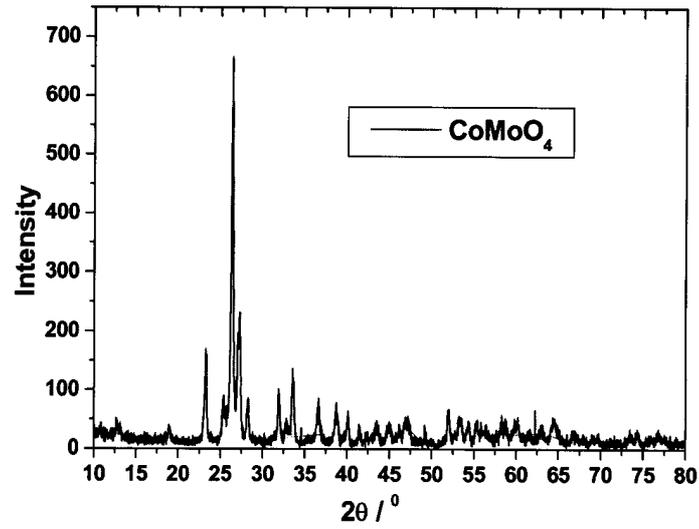


Figure 3 Diffractogramme DRX sur poudre du molybdate de cobalt obtenu identifié avec la fiche JCPDS #21-0868