

## Essai sur la Structure de VO<sub>2</sub>(B)

FRANÇOIS THÉOBALD,\* ROBERT CABALA†, ET JEAN BERNARD\*

\* *Laboratoire de Chimie-Physique et † Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon 25030 Besançon, France*

Received May 23, 1975; in revised form December 5, 1975

Reduction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by several gases and vapours produces several different vanadium oxides, one of which has the formula VO<sub>2</sub>. This compound is not the rutile phase nor the usual monoclinic one. This new polymorph, VO<sub>2</sub>(B), is monoclinic. The parameters are:

$$a = 12.03 \pm .10 \text{ \AA}, \quad b = 3.693 \pm .010 \text{ \AA}, \quad c = 6.42 \pm .05 \text{ \AA} \quad \beta = 106.6^\circ \pm 1^\circ$$

The space group is *C* 2/*m* (*C*<sub>2h</sub><sup>3</sup>). X-ray powder data and the electron diffraction pattern can be interpreted on the assumption that this oxide is derived from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by a crystallographic shear whereby one in every two oxygen only (001) planes is eliminated and the adjacent blocks closed up by the vector 1/6 [103]. This structure belongs to the same series as V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>.

### Introduction

En réduisant V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par l'hydrogène vers 320°C, on observe successivement la formation d'oxydes de composition V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, VO<sub>2</sub>, et V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17). Ce résultat est très général et les mêmes oxydes sont obtenus avec toute une série de réducteurs.

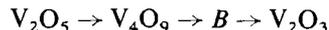
L'oxyde de composition VO<sub>2</sub> préparé de cette façon a un spectre de diffraction de poudre différent de ceux des variétés rutile ou monoclinique (Tableau I); nous désignons cette variété par la lettre *B*. De nombreux auteurs semblent avoir observé cette phase ou son spectre mais indépendamment les uns des autres (4-7, 12-15). Nous avons déjà indiqué (17, 18) que des formules variées avaient été proposées: V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (15, 13); VO<sub>2</sub> (4); VO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (6), VO<sub>2</sub>, *y*H<sub>2</sub>O (*y* < 0.04) (7), VO<sub>*x*</sub> (12), V<sub>12</sub>O<sub>24</sub>, H<sub>2</sub>O (5) mais une étude chimique et thermogravimétrique nous a montré que la formule était très voisine de VO<sub>2</sub> (18). Une étude structurale de cette nouvelle variété de VO<sub>2</sub> s'imposait. Mais ne disposant pas de monocristal, il a fallu faire ce travail uniquement grâce au diagramme de diffraction des rayons X par la poudre et à la diffraction

électronique. Le présent article donne les résultats ainsi obtenus.

### I. Préparation d'une nouvelle variété polymorphe de VO<sub>2</sub>. Domaine d'existence de cette phase

#### 1. Réduction de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La phase *B* caractérisée par son spectre de diffraction X (Tableau I) est obtenue facilement en réduisant l'oxyde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par divers réducteurs: l'hydrogène, l'ammoniac, les corps organiques à l'état de vapeur, le soufre. Entre 210°C et 400°C il se forme d'abord V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (19, 20)



Au-dessus de 500°C, la phase *B* ne se forme plus, mais il se forme V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> ou VO<sub>2</sub> (rutile). L'intervalle de température 400-500°C est un domaine compliqué où se produisent des réactions secondaires avec certains réactifs.

La meilleure méthode est la réduction de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par l'hydrogène à une température suffisamment basse pour qu'on n'aboutisse pas directement à V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il faut opérer pour cela à 320°C par une technique de réductions et de

TABLEAU I

SPECTRE DE DIFFRACTION X DE VO<sub>2</sub>(B)

Indexation avec la maille ayant les paramètres suivants:

$$a = 12.02 \text{ \AA} \quad b = 3.693 \text{ \AA} \quad c = 6.42 \text{ \AA} \\ \beta = 106.6^\circ$$

$d_{\text{obs}}$ Å	$I/I_0$	Indices $h k l$	$d_{\text{calc}}$ Å
6.15	16	0 0 1	6.152
5.80	26	2 0 0	5.764
5.00	5	2 0 $\bar{1}$	4.975
3.52	100	1 1 0	3.517
3.11	10	2 0 $\bar{2}$	3.110
3.08	30	0 0 2	3.076
2.96	31	4 0 $\bar{1}$	2.965
2.94	10	1 1 1	2.945
2.88	10	4 0 0	2.882
2.66	21	3 1 0	2.663
2.64	25	3 1 $\bar{1}$	2.642
2.49	6	4 0 $\bar{2}$	2.488
2.35	7	4 0 1	2.363
2.28	5	3 1 1	2.284
2.25	5	3 1 $\bar{2}$	2.245
2.22	5	1 1 2	2.221
2.05	18	0 0 3	2.051
2.01	35	{ 5 1 $\bar{1}$	2.010
		{ 6 0 $\bar{1}$	2.004
1.96	5	{ 5 1 0	1.956
		{ 4 0 $\bar{3}$	1.956
1.84 <sub>5</sub>	45	0 2 0	1.846
1.75 <sub>5</sub>	4	2 2 0	1.758
1.74 <sub>5</sub>	4	5 1 1	1.746
1.70	10	{ 6 0 1	1.701
		{ 1 1 3	1.708
1.66	10	{ 6 0 $\bar{3}$	1.658
		{ 2 2 1	1.653
1.58	10	{ 2 2 $\bar{2}$	1.587
		{ 0 2 2	1.583
1.56 <sub>7</sub>	10	4 2 $\bar{1}$	1.566
1.55 <sub>8</sub>	30	{ 7 1 $\bar{1}$	1.558
		{ 4 2 0	1.555

broyages alternés et successifs. La méthode est longue mais sûre.

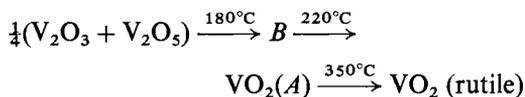
Avec le dioxyde de soufre se produit vers 450°C une réaction secondaire qui conduit au sulfate de vanadyle VOSO<sub>4</sub>-β. Avec H<sub>2</sub>S et certains corps organiques très réactifs, on obtient des spectres de B très flous. De plus les corps organiques peuvent s'adsorber sur B.

## 2. Calcination de l'Hexavanadate d'Ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub>

Elle donne aussi B dans certaines conditions. Il en est de même de la calcination de divers vanadates (IV, V) d'ammonium en tubes scellés mais la reproductibilité n'est pas bonne.

## 3. Domaine de Formation de VO<sub>2</sub>(B) dans les Conditions Hydrothermales

B est obtenu en traitant par l'eau dans des tubes de silice l'hydrate de Gain (8) VO<sub>2</sub>, (1 + ε)H<sub>2</sub>O et des mélanges d'oxydes dans lesquels le degré d'oxydation moyen du vanadium est compris entre 3.90 et 4.10 et pour une température comprise entre 180°C et 220°C. Au-delà de 220°C B se transforme (dans les conditions hydrothermales) en un oxyde VO<sub>2</sub>(A) que nous n'étudierons pas ici et dont nous avons donné le spectre de diffraction X par ailleurs (18), puis en VO<sub>2</sub> rutile entre 300 et 350°C.



## 4. Texture

La phase B sèche se présente sous forme d'une poudre noire ayant une surface spécifique de 30 m<sup>2</sup>/g environ; elle est formée de cristaux microscopiques allongés de 1 μm de long environ. Les échantillons obtenus dans les conditions hydrothermales ont tendance à former des masses filamenteuses par suite de l'enchevêtrement de ces cristaux allongés.

## 5. Composition

a. Degré d'oxydation z du vanadium. La mesure directe de z par des méthodes chimiques montre que z est compris entre 3.90 et 4.10 mais pour les échantillons les mieux cristallisés z est très voisin de 4: z = 4.00 ± 0.02.

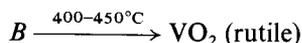
B se distingue donc nettement de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>.

b. Transformation de B en VO<sub>2</sub> (rutile). Un des problèmes les plus délicats concernant la phase B a été la détermination de la teneur en hydrogène (ou en eau). Comme l'hydrogène ou l'eau à l'état de traces sont présents dans tous

les réactifs, on s'attend à en trouver toujours dans les produits formés, compte tenu du fait que les réactions sont très longues et que la surface spécifique est importante. Effectivement les échantillons de *B* formés par action de l'hydrogène contiennent l'élément hydrogène même après avoir été séchés sous vide à 20°C (10<sup>-4</sup> mm Hg). Si l'on formule la phase VO<sub>x</sub>, tH<sub>2</sub>O, l'analyse chimique donne :

$$0.05 < t < 0.2.$$

Cependant cela ne signifie pas que l'hydrogène appartienne à la structure. En effet, on s'aperçoit en calcinant *B* sous vide dans une thermobalance que la quasi-totalité de l'eau s'en va avant 400°C sans que la structure change: *les positions des raies de diffraction X restent identiques et les raies elles-mêmes sont plus nettes*. Ce n'est qu'à une température de 400–450°C que *B* donne VO<sub>2</sub> (rutile) avec une variation de masse de l'ordre de l'erreur expérimentale (0.01 H<sub>2</sub>O/V):



La composition expérimentale est donc: VO<sub>2</sub>, 0.01 (±0.01) H<sub>2</sub>O, moyennant quoi il est légitime d'écrire la composition idéale de *B* sous la forme VO<sub>2</sub>.

Un argument supplémentaire en faveur de l'absence d'hydrogène est le fait que le spectre infra-rouge ne montre pas de bande d'absorption caractéristique du groupe—OH.

## II. Indexation du diagramme de poudre grâce à la diffraction électronique. Proposition d'une structure

### 1. Diagramme de Diffraction X

Le spectre de diffraction X de VO<sub>2</sub>(*B*) le fait ressembler à V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (17) au point qu'en maintes circonstances certains auteurs ont cru avoir affaire à V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> au lieu de VO<sub>2</sub>(*B*) (13, 15). Ces confusions se sont produites surtout lorsque les spectres de diffraction étaient flous. Ainsi Tarama et ses collaborateurs (16) ont prétendu qu'en réduisant V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par le cyclohexane il se formait successivement V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> puis V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (1), ce qui est tout à fait improbable, alors qu'en réalité un examen attentif des diffractions X nous a montré qu'il se formait d'abord V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> puis VO<sub>2</sub>(*B*). Car des diffé-

rences existent entre les spectres de diffraction de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> et VO<sub>2</sub>(*B*) dont la plus caractéristique est la présence dans le spectre de VO<sub>2</sub>(*B*) de raies fortes à 6.15 Å, 3.08 Å et 2.05 Å, qui ne sont absolument pas indexables avec la maille de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (Tableau I).

TABLEAU II

*d*<sub>élec</sub>: DISTANCES OBSERVÉES EN DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE

*d*<sub>rx</sub>: DISTANCES CORRESPONDANTES DU SPECTRE DE DIFFRACTION X

Indices <i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>élec</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>rx</sub> (Å)
2 0 0	5.84	5.80
1 1 0	3.51	3.52
4 0 0	2.92	2.88
3 1 0	2.70	2.66
5 1 0	1.97	
6 0 0	1.96	
0 2 0	1.85	1.845
2 2 0	1.76	1.755
4 2 0	1.58	1.567

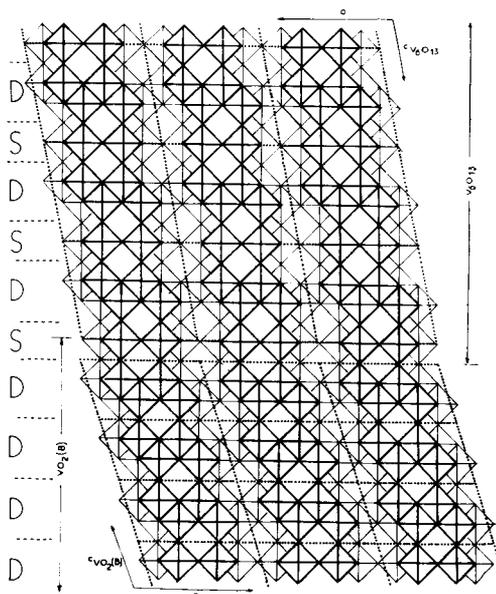


FIG. 1. Comparaison entre les structures de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> et VO<sub>2</sub>(*B*). S: feuillet simple; D: feuillet double. Une topotaxie est possible entre les deux structures.

TABLEAU III  
 COORDONNÉES ATOMIQUES DE  $\text{VO}_2(B)$   
 GROUPE SPATIAL  $C 2/m$   
 TOUS LES ATOMES SONT EN POSITION 4 (*i*)

Atomes	Positions idéalisées (octaèdres réguliers) $y = \frac{1}{2}$		Positions affinées (Incertitude en millièmes) $y = \frac{1}{2}$		Comparaison avec $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ (Andersson et Wadsley) $y = \frac{1}{2}$		
	<i>x</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>z</i>	Atomes	<i>x</i>	<i>z</i>
V(1)	0.28	0.67	0.305(2)	0.725(1)	Ti(1)	0.2907	0.709
V(2)	0.39	0.33	0.402(2)	0.300(1)	Ti(2)	0.3950	0.300
O(1)	0.33	1.00	0.363(2)	0.991(1)	O(1)	0.371	0.996
O(2)	0.22	0.33	0.238(3)	0.373(9)	O(2)	0.239	0.358
O(3)	0.45	0.67	0.434(8)	0.595(4)	O(3)	0.430	0.624
O(4)	0.11	0.67	0.142(6)	0.729(7)	O(4)	0.149	0.698

## 2. Diagramme de Diffraction Électronique

Le diagramme de diffraction électronique d'un monocristal obtenu en transmission (75 kV) est un ensemble de taches disposées en losanges. La figure réciproque a pour paramètres :

$$a^* = (11.68 \text{ \AA})^{-1}, \quad b^* = (3.69 \text{ \AA})^{-1}, \\ \gamma^* = 90^\circ.$$

Ce diagramme ressemble tellement à celui de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  que, pratiquement, on ne les distingue pas. Tous les cristaux étant orientés de la même façon sur le porte échantillon du microscope électronique, nous n'avons pas pu déterminer complètement la maille de  $\text{VO}_2(B)$  par des mesures directes. Il a fallu pour cela comparer les résultats de la diffraction électronique avec le spectre de diffraction X.

## 3. Recherche de la Maille de $\text{VO}_2(B)$ . Proposition d'une Structure

La comparaison des distances interréticulaires calculées à partir de ce diagramme avec celles observées à partir du spectre X de la poudre est effectuée dans le Tableau II. Un certain nombre de distances se correspondent, de sorte que des indices déduits de la diffraction électronique peuvent être attribués à ces raies du spectre de diffraction X. Ces indices se trouvent aussi être ceux des raies correspondantes de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ . Néanmoins, la maille de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  ne permet pas d'indexer  $\text{VO}_2(B)$ . C'est

pourquoi nous avons recherché pour  $\text{VO}_2(B)$  une maille monoclinique dérivée de celle de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  par modification de *c* et  $\beta$ .

Gillis (9) a montré que  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  pouvait être déduit de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en supprimant un plan sur trois dans la famille des plans (001) qui ne contiennent que des atomes d'oxygène. Si l'on supprime un plan sur deux, on aboutit à une structure de formule  $\text{VO}_2$  représentée dans la partie inférieure de la Fig. 1. C'est cette structure que nous proposons pour  $\text{VO}_2(B)$ .

Nous déduisons du schéma idéalisé des paramètres de maille qui après ajustement permettent d'indexer complètement le diagramme de poudre (Tableau I)

$$a = 12.03 \text{ \AA}, \quad b = 3.693 \text{ \AA}, \quad c = 6.42 \text{ \AA}, \\ \beta = 106.6^\circ.$$

Le groupe spatial est  $C 2/m$ . La maille contient 8  $\text{VO}_2$ . La masse volumique calculée est 4.04 g/cm<sup>3</sup>. Les coordonnées des atomes dans la structure idéalisée sont données dans le Tableau III.

## III. Arguments supplémentaires en faveur de la structure proposée

En plus de l'indexation du diagramme de poudre un certain nombre de faits confirment la structure proposée :

1. *Diffraction électronique.* Les paramètres réciproques observés directement en diffraction électronique sont conformes à la maille choisie.

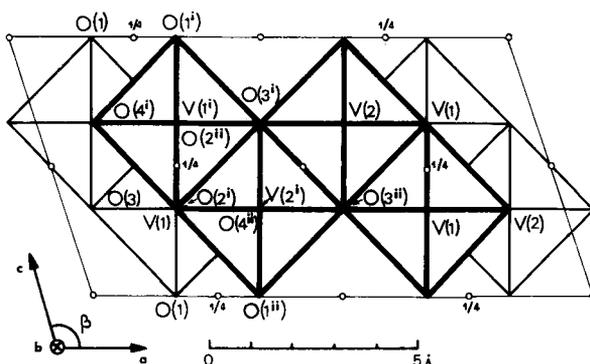


FIG. 2. Schéma idéalisé de VO<sub>2</sub>(B).

2. *Plans de clivage.* Si la coordinence du vanadium est à peu près la même que dans V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, certains atomes d'oxygène sont assez peu liés et les plans de clivage doivent

être les mêmes que dans V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, c'est-à-dire parallèles à (001). Donc les figures observées en diffraction électronique doivent être très semblables à celles de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> et voisines de celles de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ce qui est bien le cas.

TABEAU IV

FACTEURS DE STRUCTURE DE VO<sub>2</sub>(B)  
LES INTENSITÉS SONT MESURÉES SUR GONIOMÈTRE  
DE POUDRE

<i>h k l</i>	<i>F</i> <sub>0</sub>	<i>F</i> <sub>c</sub>
0 0 1	291	-472
2 0 0	384	-455
2 0 $\bar{1}$	197	-249
1 1 0	912	871
2 0 $\bar{2}$	467	442
0 0 2	816	-946
4 0 $\bar{1}$	865	-904
1 1 1	351	-451
4 0 0	506	-523
3 1 0	569	-518
3 1 $\bar{1}$	625	-592
4 0 $\bar{2}$	461	451
4 0 1	568	569
3 1 1	328	338
3 1 $\bar{2}$	332	337
1 1 2	338	-350
0 0 3	1 003	976
0 2 0	1 751	1 468
2 2 0	364	-286
5 1 1	365	344
4 2 $\bar{1}$	687	-640

*R* = 0.101

3. *Largeur de certaines raies de diffraction X.* Il arrive très souvent que certaines raies telles que celles d'indices 001, 002, 003 soient nettement plus larges que les autres. Ces raies correspondent aux distances interréticulaires lorsqu'on se déplace parallèlement à *c*. Ceci indique que les liaisons sont plus faibles dans cette direction, en accord avec l'orientation des plans de clivage mentionnés plus haut.

4. *Ressemblance chimique entre VO<sub>2</sub>(B) et V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>.* Dans de nombreuses réductions

TABEAU V

LIAISONS V-O DANS VO<sub>2</sub>(B)  
(INCERTITUDES EN CENTIÈMES D'Å)

(Å)
V(1) - O(1) = 1.65(2)
V(1) - O(2 <sup>iv</sup> ) = 2.17(5)
2 V(1) - O(2 <sup>i</sup> ) = 1.99(1)
V(1) - O(3) = 1.95(3)
V(1) - O(4 <sup>iv</sup> ) = 1.98(5)
V(2) - O(1) = 1.91(3)
V(2) - O(2 <sup>iv</sup> ) = 2.15(3)
V(2) - O(3) = 1.90(3)
V(2) - O(3) = 1.82(3)
2 V(2) - O(4 <sup>i</sup> ) = 1.91(3)

TABLEAU VI

ANGLES DES LIAISONS V-O (EN DEGRÉS) (voir Fig. 3)

O(2 <sup>II</sup> ) se déduit de O(2 <sup>II</sup> ) par une translation de -b O(4 <sup>II</sup> ) se déduit de O(4 <sup>II</sup> ) par la même translation (incertitude < 5°)	
O(2 <sup>II</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(2 <sup>II</sup> ) = 139°	O(2 <sup>I</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(4 <sup>II</sup> ) = 77°
O(2 <sup>II</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(2 <sup>I</sup> ) = 72	O(2 <sup>I</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(3 <sup>II</sup> ) = 148
O(2 <sup>II</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(4 <sup>I</sup> ) = 80	O(2 <sup>I</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(3 <sup>I</sup> ) = 73
O(2 <sup>II</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(3 <sup>I</sup> ) = 92	O(2 <sup>I</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(1 <sup>II</sup> ) = 105
O(2 <sup>II</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(1 <sup>I</sup> ) = 109	O(4 <sup>II</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(4 <sup>II</sup> ) = 150
O(2 <sup>I</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(4 <sup>I</sup> ) = 86	O(4 <sup>II</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(3 <sup>II</sup> ) = 105
O(2 <sup>I</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(3 <sup>I</sup> ) = 70	O(4 <sup>II</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(3 <sup>I</sup> ) = 94
O(2 <sup>I</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(1 <sup>I</sup> ) = 177	O(4 <sup>II</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(1 <sup>II</sup> ) = 85
O(4 <sup>I</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(3 <sup>I</sup> ) = 156	O(3 <sup>II</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(3 <sup>I</sup> ) = 75
O(4 <sup>I</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(1 <sup>I</sup> ) = 96	O(3 <sup>II</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(1 <sup>II</sup> ) = 107
O(3 <sup>I</sup> ) - V(1 <sup>I</sup> ) - O(1 <sup>I</sup> ) = 107	O(3 <sup>I</sup> ) - V(2 <sup>I</sup> ) - O(1 <sup>II</sup> ) = 178

chimiques les conditions de formation de  $V_6O_{13}$  et  $VO_2(B)$  sont assez voisines: en général c'est essentiellement une question de température. Au contraire  $V_3O_7$  est plus difficile à obtenir par réduction de  $V_2O_5$ . Effectivement la structure de  $V_3O_7$  (3) n'appartient pas à la même série que  $V_6O_{13}$  ou  $VO_2(B)$ .

Les paramètres a et b des deux phases sont si semblables qu'on peut parfaitement imaginer une relation topotactique entre  $V_6O_{13}$  et  $VO_2(B)$  telle que celle qui est représentée sur la Fig. 1.

Ceci expliquerait pourquoi Hoschek et Klemm (11), qui ne connaissaient pas  $V_6O_{13}$ , ont cru observer un oxyde de composition homogène dans le domaine  $VO_2$ - $VO_{2,2}$ , alors qu'en réalité il s'agissait probablement d'un mélange de  $V_6O_{13}$  et  $VO_2(B)$ .

5. *Intensité des raies et affinement de la structure.* Les intensités des raies de diffraction de la poudre ont été mesurées à l'aide d'un goniomètre C.G.R. Vingt et une raies à indexation unique ont servi à affiner les coordonnées atomiques. Pour ce calcul, les facteurs d'agitation thermique ont été fixés à  $0.4 \text{ \AA}^2$  pour les atomes de vanadium et  $0.8 \text{ \AA}^2$  pour les atomes d'oxygène. Les coordonnées affinées sont données dans le Tableau III. Le facteur de reliabilité  $R = \sum |F_c - F_o| / \sum F_c$  vaut 0.101, résultat que l'on

peut considérer comme satisfaisant, compte tenu du fait que les échantillons sont médiocrement cristallisés (Tableau IV).

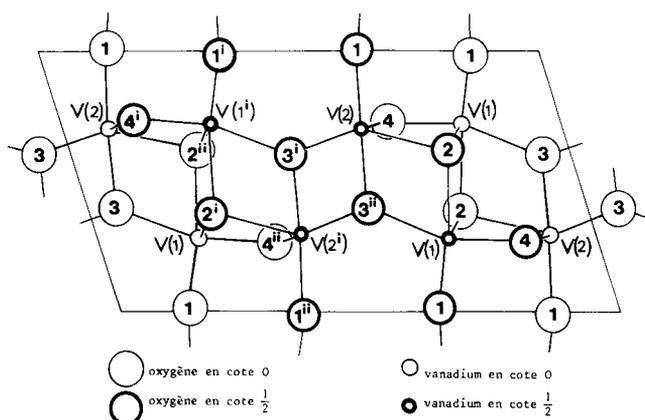
La bonne correspondance entre les intensités calculées et observées des raies de diffraction de la poudre constitue un argument de poids en faveur de la structure proposée.

Cependant il ne faut pas vouloir tirer trop de renseignements des affinements parce qu'il y a 12 paramètres à déterminer avec 21 mesures seulement. C'est pourquoi nous considérons que le jeu des coordonnées, des longueurs des liaisons et des valeurs des angles obtenu (Tableaux V et VI) est plutôt le point de départ d'une étude précise qu'un résultat définitif.

#### IV. Description de la structure

Le réseau de  $VO_2(B)$  projeté sur le plan (010) est représenté sur la Fig. 3. Les octaèdres  $VO_6$ , groupés par quatre dans un même plan ( $y = 0$  ou  $y = \frac{1}{2}$ ) par l'intermédiaire d'arêtes communes, forment des feuillets doubles (D) reliés entre eux par des atomes d'oxygène O(1).

L'oxyde  $VO_2(B)$  apparaît isotype de la phase  $Na_xTiO_2$  étudiée par Andersson et Wadsley (2) car le réseau  $TiO_2$  de ce corps est tout à fait comparable au réseau  $VO_2$  décrit ici. C'est pourquoi nous avons repris les mêmes numéros que ces auteurs pour les atomes qui se

FIG. 3. Structure affinée de VO<sub>2</sub>(B).

correspondent afin de faciliter la comparaison (cf. Tableau III).

Malgré l'imprécision de nos résultats, certaines liaisons V-O se différencient nettement des autres car elles présentent des écarts importants.

Il apparaît que l'environnement octaédrique du V(1) est le plus caractéristique: l'atome d'oxygène le plus proche, O(1), est à 1.65 Å; le plus éloigné à 2.17 Å. Ces deux atomes d'oxygène sont sensiblement dans un même plan, mais ce plan ne passe pas par V(1); autrement dit, V(1) n'est pas au centre de l'octaèdre VO<sub>6</sub>.

Dans Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>, Ti(1) contracte aussi une liaison courte avec un atome d'oxygène voisin, mais ce n'est pas le même qu'ici: peut-être s'agit-il d'un effet du cation Na<sup>+</sup> assez proche de O(1).

Les longueurs des liaisons dont s'entoure l'atome V(2) sont comprises dans des limites plus étroites. Andersson et Wadsley ont noté le même fait avec Ti(2) dans Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>.

Bien qu'il y ait un désaccord sur la liaison la plus courte dans VO<sub>2</sub>(B) et dans Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> notre résultat aurait l'avantage de respecter une certaine continuité avec les propriétés de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. En effet, l'atome O(1) ne contracte que deux liaisons, l'une très courte avec V(1) (1.65 Å) l'autre moyenne avec V(2) (1.90 Å). Tous les autres atomes d'oxygène sont liés à 3 atomes de vanadium, et le clivage s'établit naturellement parallèlement au plan (001), l'atome V(1) emportant O(1) avec lui.

## V. Conclusion

La phase B n'a pu être obtenue jusqu'à présent que sous une forme mal cristallisée ce qui explique que sa composition ait pu donner lieu à controverse. Mais les échantillons les mieux cristallisés montrent que la composition idéale VO<sub>2</sub> peut être atteinte.

VO<sub>2</sub>(B) se transforme vers 400–450°C sous vide en VO<sub>2</sub> rutile. Dans les conditions hydrothermales l'oxyde rutile est obtenu dès 350°C.

VO<sub>2</sub>(B) apparaît comme la limite inférieure d'une série qui comprend aussi les oxydes V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> tandis que l'oxyde VO<sub>2</sub> ordinaire rutile ou monoclinique dont la densité est bien plus élevée est la limite supérieure de la série V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>.

## Remerciements

Nous remercions vivement Monsieur Jean Galy, Maître de Recherches au C.N.R.S., Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, de nous avoir signalé la ressemblance structurale entre VO<sub>2</sub>(B) et Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>.

## Appendice

Après avoir soumis notre travail à l'éditeur, nous avons pris connaissance d'une étude de la réduction de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> en VO<sub>2</sub> effectuée à l'intérieur d'un microscope électronique haute résolution par Horiuchi, Saeki, Matsui et Nagata (10). Ce travail, où les auteurs aboutis-

sent à la même structure que celle que nous venons de décrire, confirme nos résultats et appelle les remarques suivantes :

1. *Confirmation de la composition.* Ayant comparé la phase *B* à  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  nous pouvions légitimement nous demander s'il n'aurait pas mieux valu écrire la formule  $\text{H}_x\text{VO}_2$  ( $x \leq 0.02$ ) plutôt que  $\text{VO}_2$ . Le travail effectué au sein du microscope électronique par les auteurs japonais avec exclusivement du  $\text{V}_2\text{O}_5$  et du carbone montre que l'hydrogène n'est pas nécessaire à la stabilité de la structure. La formule idéale est donc  $\text{VO}_2$ , même si dans certaines conditions l'élément hydrogène peut s'introduire dans les lacunes du réseau.

2. Horiuchi et al. s'étonnent de ne pas pouvoir obtenir  $\text{VO}_2(B)$  par les moyens chimiques traditionnels en réduisant des masses importantes de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  par le graphite. En réalité le graphite est un des réducteurs les moins bien appropriés à cette opération et de toutes façons la température choisie ( $>500^\circ\text{C}$ ) était trop forte.

3. L'idée d'une relation topotactique entre  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  et  $\text{VO}_2(B)$  que nous avons avancée au paragraphe III. 4 est mise en évidence directement par l'observation en microscopie électronique haute résolution.

## Bibliographie

1. F. AEBI, *Helv. Chim. Acta.* **31**, 8–21 (1948).
2. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.* **15**, 201–206 (1962).
3. S. ANDERSSON, J. GALY, ET K.-A. WILHELMI, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1473–1474 (1970).
4. M. S. ARCHER, D. S. P. ROEBUCK, ET F. J. WHITBY, *Nature (London)* **174**, (4433), 754–755 (1954).
5. D. BRANLY, Thèse de Doctorat de 3e cycle, Lille, p. 62 (1968).
6. A. CARTILLIER, Thèse d'Ingénieur Docteur, Besançon, p. 68 (1961).
7. A. DESCHANVRES, G. NOUET, ET B. RAVEAU, *C. R. Acad. Sci. Paris* **261**, 3144–3146 (1965).
8. G. GAIN, *Ann. Chim. (Paris)* [8] **14**, 224–241 (1908).
9. E. GILLIS, *C. R. Acad. Sci. Paris* **258**, groupe 8, 4765–4768 (1964).
10. S. HORIUCHI, M. SAEKI, Y. MATSUI, ET F. NAGATA, *Acta Cryst.* **A31**, 660–664 (1975).
11. E. HOSCHEK ET W. KLEMM, *Z. anorg. allgem. Chem.* **242**, 63–69 (1939).
12. K. KATO, M. TANIGUCHI, ET K. KUBO, *Kogyo Kagaku Zasshi* **69**, 2102 (1966).
13. D. POUVARET, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Besançon (1963).
14. T. SATA, E. KOMADA, ET Y. ITO, *Kogyo Kagaku Zasshi* **71** (5), 643–647, 647–651 (1968).
15. K. TARAMA, S. TERANISHI, ET T. MIYAZAKI, *Kogyo Kagaku Zasshi* **55**, 68 (1952).
16. K. TARAMA, S. TERANISHI, ET S. YOSHIDA, *Bull. Institute Chem. Research, Kyoto University* **46** (5), 185–197 (1968).
17. F. THÉOBALD, R. CABALA, ET J. BERNARD, *C. R. Acad. Sci. Paris* **266**, 1534–1537 (1968).
18. F. THÉOBALD ET J. BERNARD, *C. R. Acad. Sci. Paris* **268** (série C), 60–63 (1968a).
19. F. THÉOBALD, R. CABALA, ET J. BERNARD, *C. R. Acad. Sci. Paris* **269** (série C), 1209–1212 (1969b).
20. F. THÉOBALD, Thèse d'Etat, A.O. 3998, Besançon No. 96, 1er février (1975).