



Nouvelle élaboration de VO₂(B) par voie hydrothermale

F. Sediri, N. Etteyeb, N. Gharbi*

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur de Tunis,
2 rue JawaherLel Nehru, BP 2293, 1008 Montfleury, Tunis, Tunisie*

(Reçu le 9 Novembre 2002, accepté le 1^{er} Juillet 2003)

RESUME: La phase pure de VO₂(B) a été préparée par traitement hydrothermal (180°C, 96 heures, pression autogène) via la réduction de V₂O₅ par l'hydroquinone et en présence d'H₂O avec les rapports molaires 1 : 1 : 309. Ce composé a été caractérisé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Brunauer-Emmett-Teller (BET), diffraction des RX sur poudre, Analyse Thermique (ATG-ATD) et spectroscopie Infrarouge. VO₂(B) cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille $a = 12.13(4) \text{ \AA}$, $b = 3.697(6) \text{ \AA}$, $c = 6.4(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 106.1(2)^\circ$.

Mots-clés: VO₂(B), synthèse hydrothermale, hydroquinone et V₂O₅

ABSTRACT: The title compound VO₂(B) was prepared as a single-phase material by a hydrothermal reaction (180°C, 96 hours, autogenous pressure) from a mixture of V₂O₅, 1,4-dihydroxybenzene and H₂O in the molar ratios 1 : 1 : 309. It was characterized by Scanning Electronic Microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), powder X-Ray diffraction, Thermal Analysis (TGA-DTA) and Infrared spectroscopy. VO₂(B) crystallizes in the monoclinic system with $a = 12.13(4) \text{ \AA}$, $b = 3.697(6) \text{ \AA}$, $c = 6.4(2) \text{ \AA}$, and $\beta = 106.1(2)^\circ$.

Keywords: VO₂(B), hydrothermal synthesis, 1,4-dihydroxybenzene and V₂O₅

I- INTRODUCTION

Le dioxyde de vanadium VO₂ du type rutile est connu par sa transition de phase autour de 68°C [1]. Deux autres phases de VO₂, monoclinique [2] et triclinique [3] ont été identifiées. Ces trois phases de VO₂ ont des structures semblables et leurs températures de transitions de phases sont comprises dans un intervalle qui s'étale entre 52 et 67°C. D'autres dioxydes de vanadium VO₂ appelés A, B et C ont été également décrits dans la littérature [4-8]. Ils ont été élaborés par des synthèses hydrothermales ou par des réactions de précipitation.

La phase VO₂(A) a été préparée par Théobald et coll. [5] par la méthode hydrothermale, dans un intervalle de température compris entre 220 et 330°C, à partir d'un mélange de V₂O₃ et de V₂O₅ pendant 48 heures.

Le traitement hydrothermal de VCl₄ en présence d'une base conduit à VO_{2,1/2}H₂O. Ce composé se déshydrate facilement pour donner VO₂(C) [8].

Les phases VO₂(B) et VO₂ rutile ont été préparées respectivement en dessous de 220°C et au-dessus de 320°C. VO₂(B) a été obtenu comme produit intermédiaire de la réaction de réduction de V₂O₅ par H₂ ou SO₂ gazeux [7, 9]. Sa structure tridimensionnelle formée par des octaèdres VO₆ dérive de celle du V₂O₅ [7]. En raison de ses propriétés caractéristiques, structurales et chimiques, VO₂(B) a été utilisé, pour fabriquer des cathodes de batteries au lithium [10], comme catalyseur de réactions d'oxydation [11] et dans la fabrication des couches minces d'oxyde de vanadium [12, 13].

Le présent travail rapporte une nouvelle synthèse hydrothermale de VO₂(B) qui consiste en la réduction de V₂O₅ par l'hydroquinone dans des conditions hydrothermales que nous avons déterminées. On a obtenu la phase VO₂(B) pure sans passer par des phases intermédiaires d'oxydes de vanadium. Le produit a été caractérisé par différentes techniques telles que la diffraction des

* correspondant



rayons X, les analyses thermiques (ATD-ATG), la spectroscopie infrarouge, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la mesure de la surface spécifique (BET).

II- PARTIE EXPERIMENTALE

Un mélange de pentoxyde de vanadium V_2O_5 (0.165g), de 1,4-dihydroxybenzène (0.1g) et de H_2O (5 ml) dans les rapports molaires 1 : 1 : 309 a été placé dans une enceinte en téflon enfermée dans un corps en acier (bombe hydrothermale). L'ensemble est chauffé à différentes températures pendant 96 heures et sous une pression autogène. On obtient un mélange biphasé formé d'un solide noir et d'une solution liquide de pH = 4. Le solide est récupéré par filtration, lavé avec l'acétone, séché à 60°C puis caractérisé par différentes techniques.

III- CARACTERISATION

Nous avons étudié l'influence de la température T_{BH} dans la bombe hydrothermale et le temps de séjour t_s à cette température sur la structure cristalline du matériau. Cette étude a permis de déterminer les conditions hydrothermales d'obtention de la phase $VO_2(B)$ pure et de cristallinité élevée.

1) Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X sont réalisés sur un diffractomètre Philips PW 3710 en utilisant une radiation $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite. Les paramètres d'acquisition utilisés sont: l'angle 2θ initial = 5°, l'angle 2θ final = 50°, le pas de comptage = 0,04° et le temps d'acquisition à chaque pas = 3,5 s.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X de la figure 1, des produits préparés à 100°C, 140°C et 180°C dans la bombe hydrothermale pendant 96 heures, permet de constater que lorsque la température est 100°C, le spectre de diffraction est formé d'une raie large et de quelques pics de diffraction de faible intensité. Cela est interprété par le fait que le produit est majoritairement amorphe en présence d'une phase cristallisée. Les pics de diffraction des rayons X deviennent plus intenses lorsque la température dans la bombe est égale à 140°C. Lorsque la température $T_{BH} = 180^\circ\text{C}$, on constate que la raie large correspondant à la phase amorphe a disparu et les pics de diffraction sont beaucoup plus intenses que précédemment. Les diffractogrammes des échantillons préparés à 200°C avec un temps de séjour t_s dans la bombe allant jusqu'à une semaine sont identiques à celui de la figure 1c.

Cette étude en fonction de la température a permis d'obtenir une phase cristallisée dans les conditions : $T_{BH} = 180^\circ\text{C}$ et $t_s = 96$ heures. Pour étudier l'influence du temps de séjour t_s de la bombe à $T_{BH} = 180^\circ\text{C}$ sur le taux de cristallinité, nous avons fait varier t_s entre 3 et 96 heures. Les spectres de diffraction RX des échantillons préparés pour des temps $t_s = 3$ et 96 heures sont représentés sur la figure 2.

L'analyse de ces spectres montre que le temps de séjour t_s a une influence sur la cristallinité. En effet, on constate que les raies du spectre (b) sont plus fines que celles du spectre (a) et que la phase amorphe a pratiquement disparu.

Le diagramme de poudre reporté sur la figure 2b a été indexé en utilisant les paramètres connus de $VO_2(B)$ [7] et conduit au tableau I. La comparaison de nos résultats et ceux obtenus par Théobald et coll. (Tableau II) montre que les intensités relatives des pics à 6,159 Å, à 3,072 Å et à 2,052 Å sont plus élevées que celles obtenues par Théobald et coll. [7].

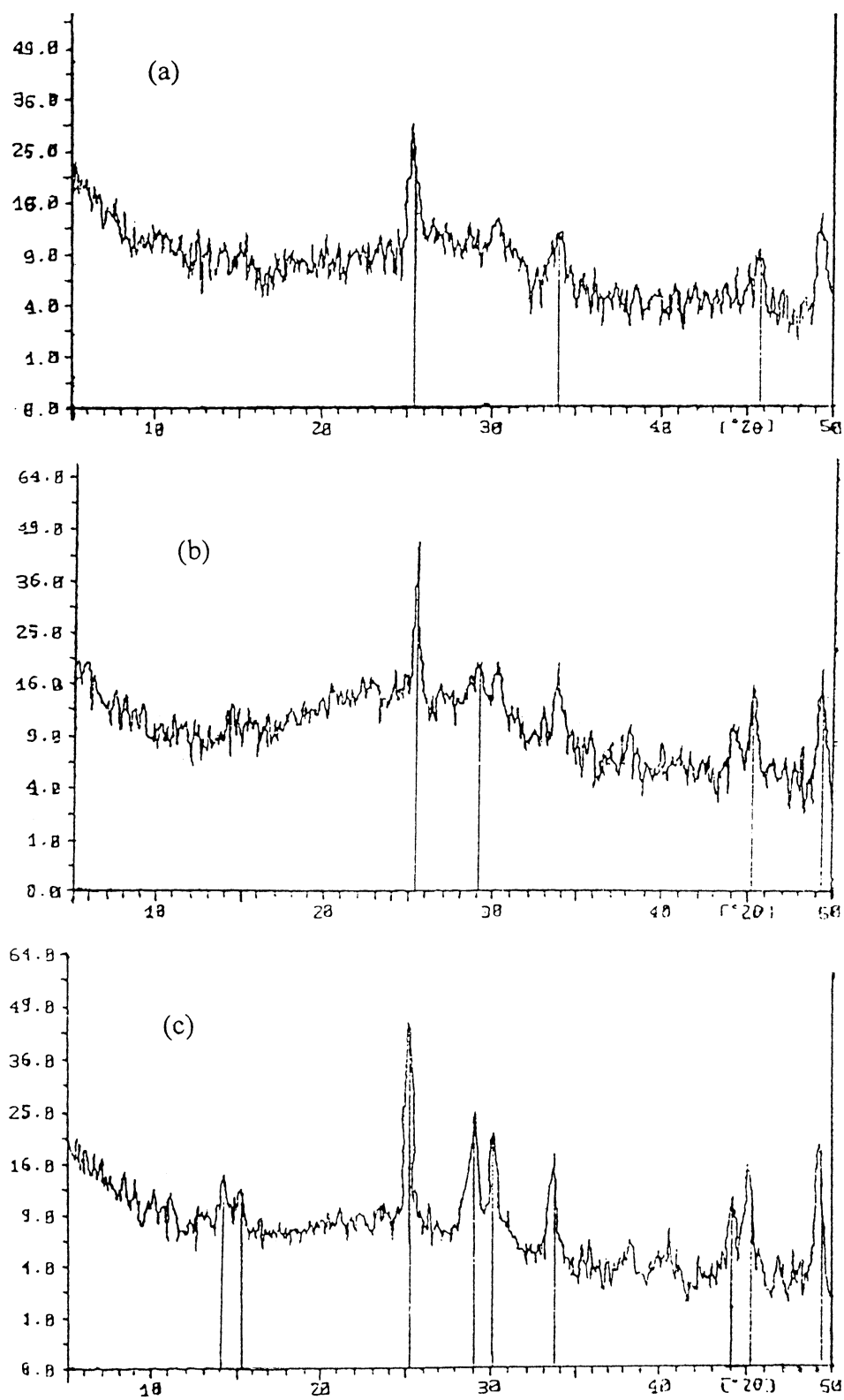


Figure 1: Diffraction des rayons X du produit préparé à $T_{BH} = 100^\circ\text{C}$ (a), 140°C (b) et 180°C (c) pour $t_s = 96$ h

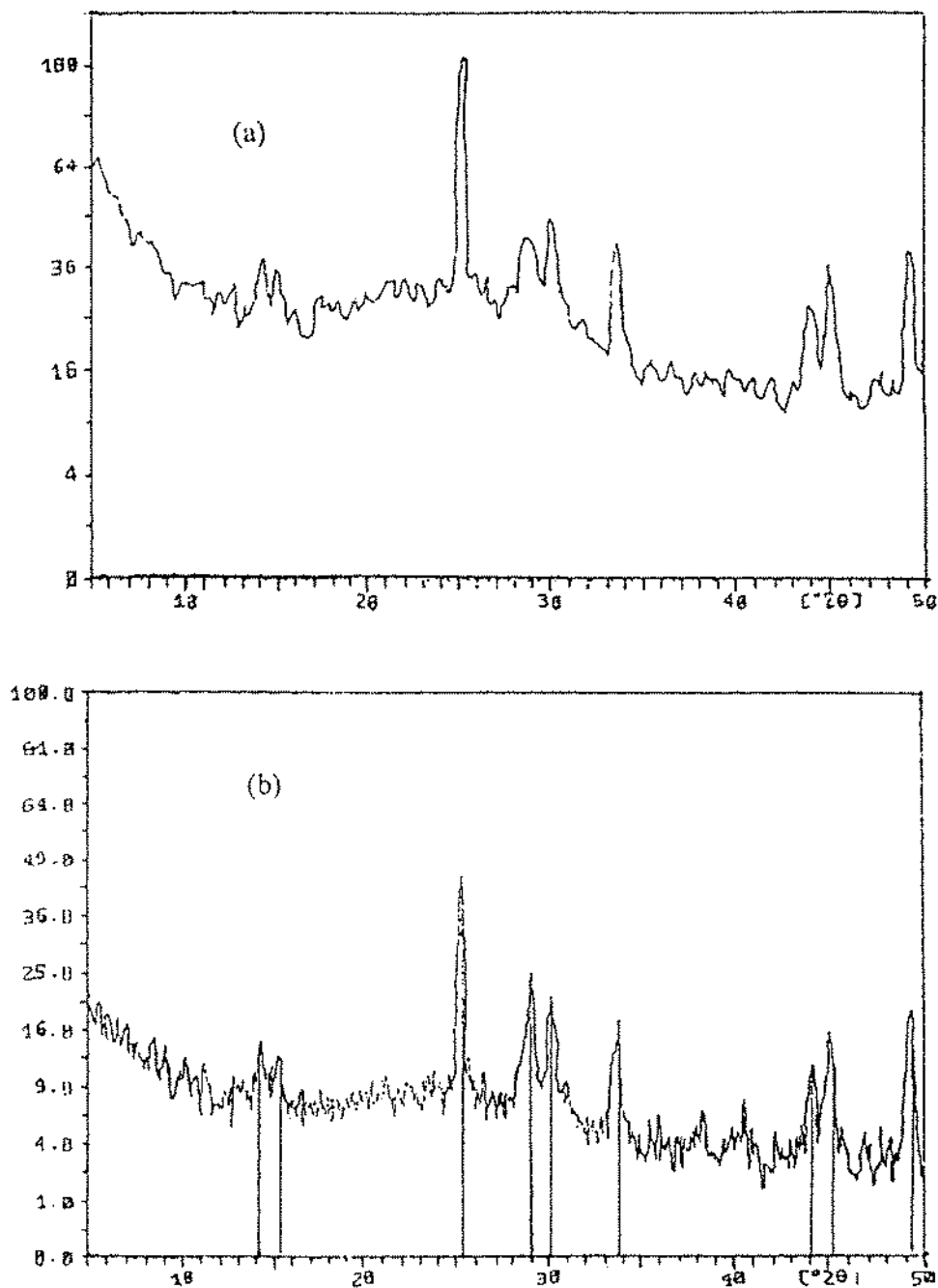


Figure 2 : Diffraction des rayons X du produit préparé à $T_{BH} = 180^{\circ}C$ pour $t_s = 3h$ (a) et $96h$ (b)

Cette étude a permis de déterminer les conditions hydrothermales d'élaboration de la phase $VO_2(B)$ pure, de cristallinité meilleure que celle rapportée dans la littérature et sans passer par des composés intermédiaires d'oxydes de vanadium [7]. Ces conditions optimales d'élaboration de $VO_2(B)$ via la réduction de V_2O_5 par l'hydroquinone sont $T_{BH} = 180^{\circ}C$, $t_s = 96$ heures et pression autogène.

Tableau I : Données de diffraction des rayons X du VO₂(B) du présent travail
a = 12.13(4) Å, b = 3.697(6) Å, c = 6.4(2) Å et β = 106.1(2)°

2θ _{obs}	d _{obs} (Å)	I/I ₀	hkl	2θ _{calc}	d _{calc} (Å)
14,369	6,159	29	001	14,364	6,161
15,187	5,829	20	200	15,274	5,796
25,280	3,520	100	110	25,258	3,523
29,042	3,072	44	002	28,965	3,080
30,084	2,968	42	40 $\bar{1}$	30,073	2,969
33,743	2,654	31	31 $\bar{1}$	33,835	2,647
44,095	2,052	23	003	44,231	2,046
44,972	2,014	29	60 $\bar{1}$	45,138	2,007
49,381	1,844	55	020	49,296	1,847

Tableau II : Données de diffraction des rayons X du VO₂(B) selon Théobald
a = 12.03(10) Å, b = 3.693(10) Å, c = 6.42(5) Å et β = 106.6(1)°

2θ _{obs}	d _{obs} (Å)	I/I ₀	hkl	d _{calc} (Å)	2θ _{calc}
14,390	6,15	16	001	6,152	14,385
15,263	5,80	26	200	5,764	15,359
25,280	3,52	100	110	3,517	25,302
28,965	3,08	30	002	3,076	29,004
30,167	2,96	31	40 $\bar{1}$	2,965	30,115
33,928	2,64	25	31 $\bar{1}$	2,642	33,901
44,140	2,05	18	003	2,051	44,118
45,067	2,01	35	60 $\bar{1}$	2,004	45,209
49,496	1,84	45	020	1,846	49,324

2) Analyse thermique

Les courbes d'analyses thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (TG) sont représentées par la figure 3. Ces courbes sont réalisées, sous oxygène, sur un appareil de type Setaram TGDTA 92 avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. L'analyse de la courbe thermogravimétrique montre une variation de masse globale par rapport à l'initiale de l'ordre de 9,5%. Le pourcentage de prise de poids calculé, pour une oxydation totale de la phase VO₂(B) pure en V₂O₅, est égal à 9,6%. La valeur de 9,5% correspond à un rendement de la réaction d'oxydation de 99%. Le diffractogramme (Figure 4) du produit obtenu après augmentation de masse confirme qu'il s'agit bien de V₂O₅ cristallisé. L'analyse thermique différentielle met en évidence ce phénomène.

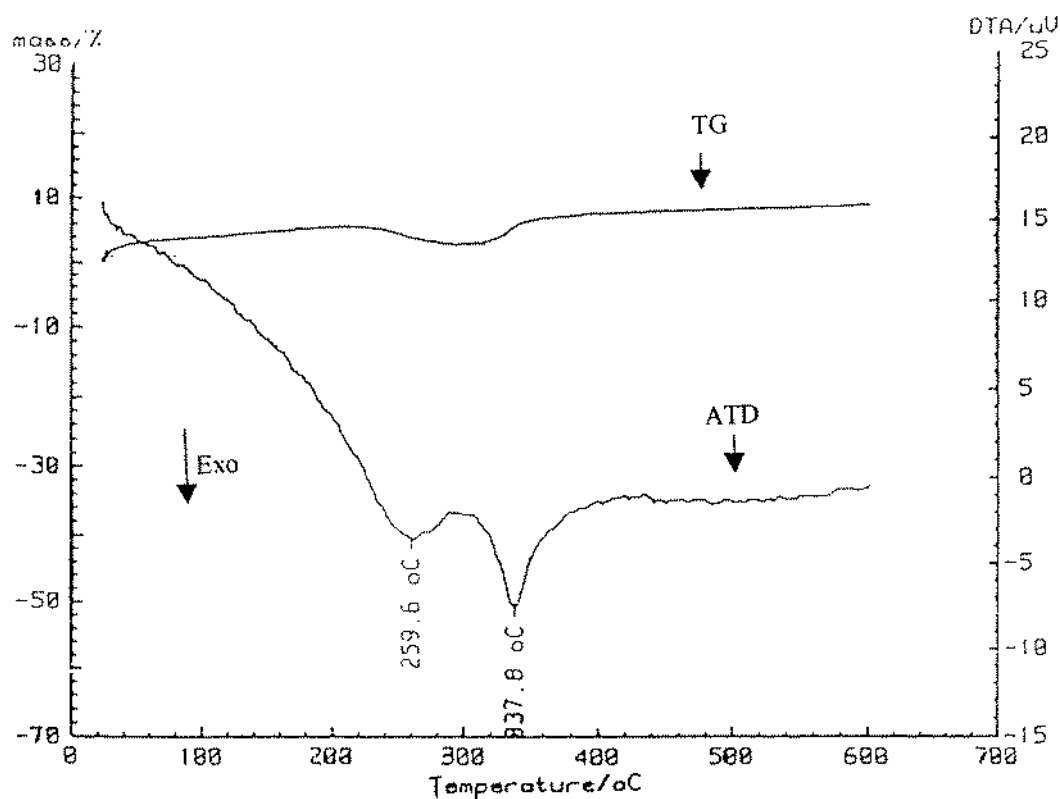


Figure 3: Courbes d'analyses thermiques (TG-ATD) de $\text{VO}_2(\text{B})$

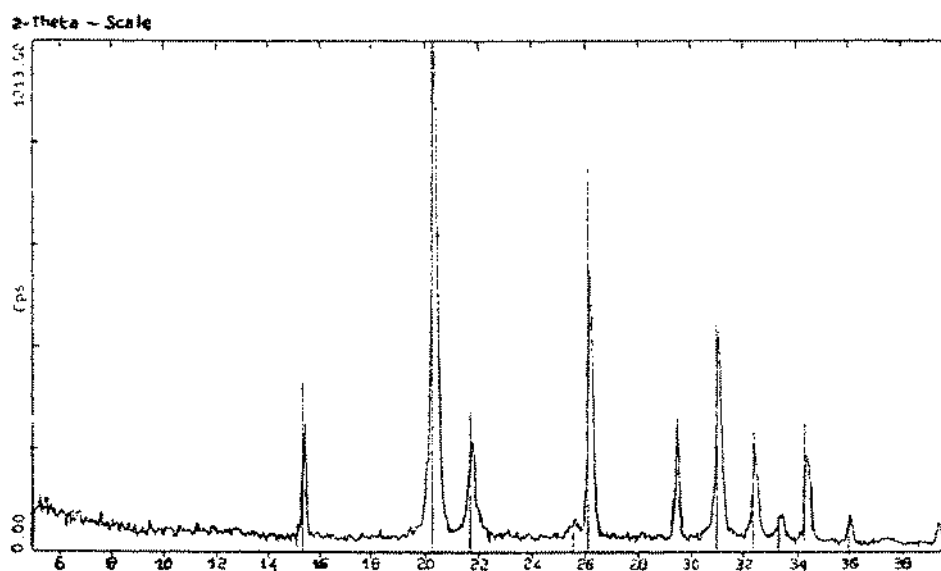
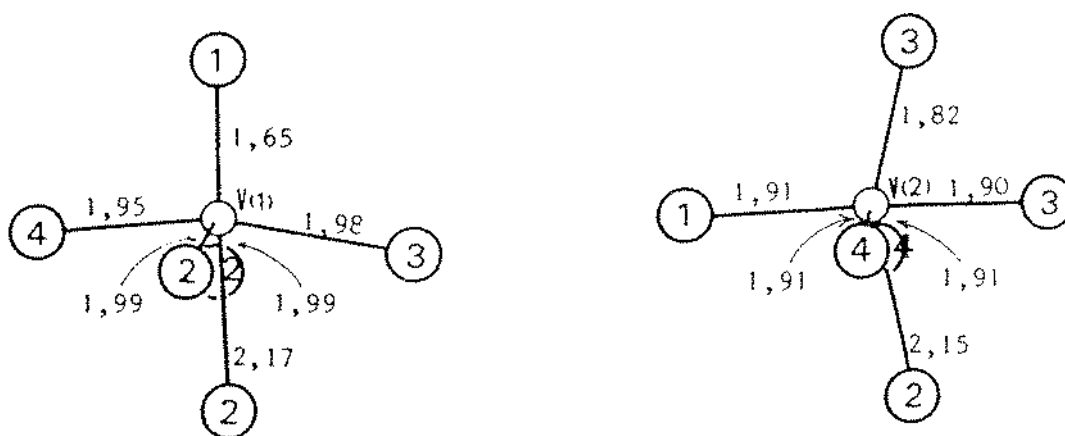


Figure 4: Diffractogramme du produit après ATD

3) Spectroscopie infrarouge

L'appareil utilisé est du type Perkin Elmer FTIR 1000 fonctionnant dans le domaine $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Le spectre infrarouge (figure 5) est réalisé sur une pastille obtenue par dispersion du produit dans le KBr. L'attribution des bandes de vibration des liaisons vanadium-oxygène est réalisée en se basant sur la structure de $\text{VO}_2(\text{B})$ [7] qui comporte deux types d'octaédres représentés par le schéma suivant :



La bande de vibration située vers 1012 cm^{-1} est attribuée à la plus courte liaison vanadium-oxygène ($1,65\text{ \AA}$) V_1-O_1 . On attribue la bande large située vers 980 cm^{-1} au vibreur V_2-O_3 dont la longueur moyenne de la liaison est de l'ordre de $1,82\text{ \AA}$. Les bandes de vibration situées vers 924 , 669 et la plus intense à 536 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons de longueur moyenne de l'ordre de $1,90$, $1,98$ et $2,16\text{ \AA}$.

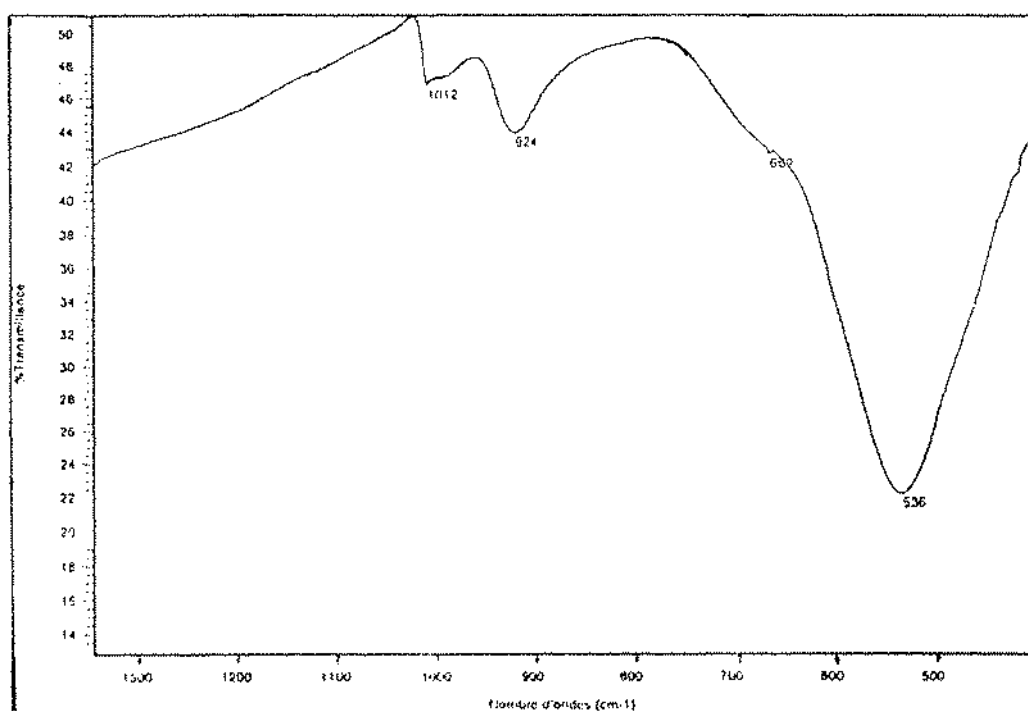


Figure 5 : Spectre infrarouge de $VO_2(B)$

4) Microscopie électronique à balayage

La figure 6 représente une photo de microscopie électronique à balayage du produit. L'appareil utilisé est un instrument Cambridge-Stéréoscan 120. On observe sur cette photo que le produit est formé de parallélépipèdes de dimensions moyennes $10 \times 3 \times 4\text{ nm}^3$.

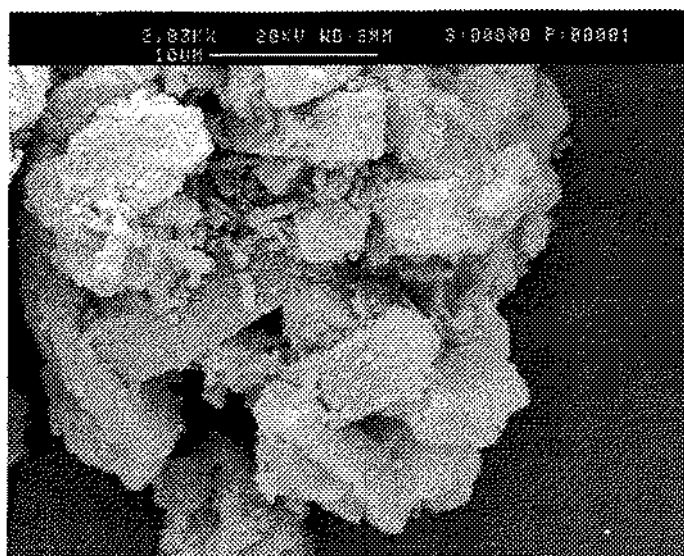


Figure 6: Microscopie électronique à balayage du matériau VO₂(B)

5) Surface BET

La détermination de la surface spécifique a été réalisée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) en utilisant un appareil ASAP 2000. L'analyse des résultats obtenus conduit à une surface spécifique de l'ordre de 20 m²/g.

IV- CONCLUSION

De nombreuses méthodes de préparation ont été utilisées [14, 15] pour obtenir le dioxyde de vanadium sous différentes formes stables et métastables tels que VO₂(A) et VO₂(B) [7]... L'obtention de ces phases a nécessité des températures élevées, des réducteurs à l'état vapeur... Cependant, ces synthèses conduisent le plus souvent à des mélanges de phases ou nécessitent le passage par des oxydes intermédiaires.

Le présent travail montre qu'il est possible d'obtenir la phase métastable VO₂(B) pure de cristallinité élevée. L'utilisation, pour la première fois, du précurseur moléculaire bifonctionnel, 1,4-dihydroxybenzène, afin de réduire le pentoxyde de vanadium V₂O₅, la voie hydrothermale à une température relativement basse (180°C) et un pH = 4, ont permis l'obtention de la phase VO₂(B) sans passage par des composés intermédiaires. La structure de cette phase est tridimensionnelle, formée d'octaèdres [VO₆] liés entre eux par des arrêtes et/ou par des sommets communs.

Le 1,4-dihydroxybenzène étant un réducteur fort, conjugué aux conditions hydrothermales que nous avons déterminées, réduit totalement le vanadium V^V en V^{IV} selon l'équation chimique suivante:



REFERENCES

- [1] G. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, 1954, 8, 1599.
- [2] G. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, 1956, 10, 623.
- [3] T. Metsuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1967, 6, 1060.



- [4] F. Théobald et J. Bernard, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **1969**, *268*, 60.
- [5] F. Theobald, *J. Less-Common Met.*, **1977**, *53*, 55.
- [6] Y. Oka, T. Yao and N. Yamamoto, *J. Solid State Chem.*, **1990**, *86*, 116.
- [7] F. Théobald, R. Cabala and J. Bernard *J. Solid State Chem.*, **1976**, *17*, 431.
- [8] D. Hagrman, J. Zubieta, C. J. Warren, L. M. Meyer, M. M. J. Treacy and R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.*, **1998**, *138*, 178.
- [9] Kyu-Seok, Young-UK Kwon, Hae Namgung and Sei-Hwan Kim. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4178.
- [10] J. C. Badot, L. Binet, N. Baffier, R. Morineau and A. Fourier Lamer. *Solid State Ionics*, **1992**, *343*, 35.
- [11] G. Suss-Fink, S. Stansis, B. Shul'pin Georgiy, V. Nizova Galina., H. Stoeckli-Evans, A. Neels, C. Bobillier and S. Claude *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, *18*, 3169.
- [12] F. Beteille, L. Mazerolles and J. Livage, *Mater. Res. Bull.*, **1999**, *34*, 2177.
- [13] T. Martin, *J. Oberflächentechn.*, **2000**, *40*, 86.
- [14] G. Grymonprez, L. Fiermans and J. Vennik, *Acta Crystallog., Sect. A*, **1977**, *33*, 834.
- [15] J. R. Dahn, T. Van Buuren and U. Vonsacken, *US Patent* 4965150, October 23, **1990**.

