

Synthèse sous Haute Pression d'Oxygène d'une Forme Dense Ordonnée De FeVO_4 et Mise en Evidence d'une Variété Allotropique de Structure CrVO_4

J. MULLER ET J. C. JOUBERT

Laboratoire des Rayons X, B.P. No. 166, Centre de Tri, 38042, Grenoble Cedex, France

Received June 18, 1974

A new dense form of iron vanadate $\text{Fe}^{3+}\text{V}^{5+}\text{O}_4$ has been synthesized under high pressure high temperature conditions in a sealed platinum capsule. This phase crystallizes in a structure of monoclinic wolframite NiWO_4 type. The dense form of αPbO_2 type previously described by Young and Schwartz was shown to be probably a reduced form of composition $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_4$ containing some tetravalent vanadium. This disordered phase was also obtained when runs were performed in unsealed capsules. The monoclinic form undergoes at 570°C an irreversible transformation to the form stable at normal pressure conditions, while the disordered form of αPbO_2 type transforms at about 540°C into intermediate form of $\text{Cr}^{3+}\text{V}^{5+}\text{O}_4$ type. The range of stability of this phase is very narrow and at about 570°C it transforms to the normal triclinic form.

I. Introduction

La structure de l'orthovanadate de fer FeVO_4 , synthétisé à la pression atmosphérique a été déterminée récemment par Robertson et Kostiner (1). La maille est triclinique et le groupe d'espace $P\bar{1}$ ($Z = 6$). Dans ce type de structure, les polyèdres d'oxygène entourant les atomes de fer forment des chaînes courbées à l'intérieur desquelles deux tiers des cations Fe^{3+} possèdent une coordinence égale à 6 et un tiers une coordinence égale à 5. Ces chaînes sont reliées entre elles par des tétraèdres $[\text{VO}_4^{3-}]$. L'orthovanadate de fer peut alors s'écrire ${}^{\text{VI}}\text{Fe}_2{}^{\text{V}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{V}_3\text{O}_{12}$. Nous l'appellerons par la suite FeVO_4I . Young et Schwartz en étudiant le comportement sous pression de FeVO_4I et de CrVO_4 ont montré que l'orthovanadate de fer cristallise alors avec une structure de type αPbO_2 , tandis que l'orthovanadate de chrome adopte une structure de type rutile (2, 3). Dans ces structures, les cations V^{5+} et M^{3+} , situés à l'intérieur d'octaèdres d'oxygène sont répartis de manière totalement désordonnée. La forme haute pression de FeVO_4 désordonné sera notée ici FeVO_4III . Nous avons repris ces travaux afin

de voir s'il était possible d'obtenir une forme haute pression de ces orthovanadates avec une répartition ordonnée des cations.

II. Résultats

1. Conditions Expérimentales

Le produit de départ est constitué soit par le mélange $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, soit par l'orthovanadate de fer FeVO_4I . Celui-ci est synthétisé par réaction d'un mélange stoechiométrique de pentoxyde de vanadium et d'oxyde de fer, à 750°C , pendant deux jours; le composé obtenu s'indexe dans une maille triclinique très proche de celle obtenue par les auteurs de la structure (1, 4). Les expériences de synthèse sous pression ont été effectuées entre 10 et 80 kbar dans un appareillage de type "Belt" modifié à des températures comprises entre 800 et 1300°C environ. Les produits de réaction sont contrôlés aux rayons X à l'aide d'une chambre de Guinier, travaillant sous vide à la longueur d'onde $K\alpha$ du chrome.

2. Obtention d'une Forme Ordonnée Haute Pression de FeVO_4

Le principal problème à résoudre est le

maintien de la valence 5 du vanadium et par conséquent le maintien d'une pression d'oxygène suffisante pendant la durée de l'expérience (une heure en général). En effet, sans générateur d'oxygène, les produits de réaction sont constitués par l'orthovanadate de fer FeVO₄III et l'oxyde de fer Fe₂O₃. La présence de Fe₂O₃ implique une réduction partielle de V₂O₅ en VO₂ et par conséquent la formation d'une solution solide entre FeVO₄III et VO₂,

indexée dans une maille de type α PbO₂. C'est pourquoi, au cours d'une première série d'expériences, nous avons ajouté au produit de départ une goutte d'acide chlorique HClO₃ et travaillé à 80 kbar afin d'obtenir un maximum d'étanchéité de la capsule en platine. Deux formes de FeVO₄ ont été mises en évidence sans qu'aucune trace de Fe₂O₃ ne soit détectée aux rayons X. Il n'est cependant pas exclu que nos composés contiennent 1 à 2 %

TABLEAU I

DIAGRAMME DE DIFFRACTION (λ CrK α) DES FORMES DÉSORDONNÉE (FeVO₄III) ET ORDONNÉE (FeVO₄IV) DE L'ORTHOVANADATE DE FER FeVO₄

FeVO ₄ III Forme désordonnée type α PbO ₂ ; <i>Pbcn</i>				FeVO ₄ IV Forme ordonnée type Wolframite; <i>P2/C</i>			
<i>hkl</i> possibles	<i>d</i> _{obsd}	<i>d</i> _{calcd}	<i>I</i> _{obsd} ^a	<i>hkl</i> possibles	<i>d</i> _{obsd}	<i>d</i> _{calcd}	<i>I</i> _{obsd}
				0 1 0	5.532	5.527	ff
				1 0 0	4.514	4.511	ff
				0 1 1	3.642	3.646	ff
1 1 0	3.493	3.490	F	1 1 0	3.496	3.495	F
1 1 1	2.847	2.845	FF	1 1 $\bar{1}$	2.852	2.851	FF
				1 1 1	2.820	2.820	FF
0 2 0	2.793	2.793	M	0 2 0	2.765	2.764	M
0 0 2	2.455	2.455	f	0 0 2	2.425	2.425	M
0 2 1	2.429	2.428	f	0 2 1	2.402	2.401	M
				1 2 0	—	—	—
2 0 0	2.235	2.235	ff	2 0 0	2.255	2.255	ff
				0 1 2	2.221	2.221	ff
1 0 2	2.151	2.152	f	1 0 $\bar{2}$	2.150	2.150	f
1 2 1	2.133	2.133	M	1 2 $\bar{1}$	2.127	2.126	M
				1 0 2	2.123	2.123	f
				1 2 1	2.113	2.113	f
				2 1 0	—	—	—
1 1 2	2.008	2.008	f	1 1 $\bar{2}$	2.004	2.004	f
				1 1 2	1.982	1.982	f
2 1 1	—	—	—	2 1 $\bar{1}$	1.928	1.928	f
				2 1 1	—	—	—
0 2 2	1.844	1.844	f	0 3 0	1.842	1.842	ff
2 2 0	1.745	1.745	f	0 2 2	1.823	1.823	M
				2 2 0	1.747	1.747	M
1 3 0	1.719	1.719	M	0 3 1	—	—	—
				1 3 0	1.705	1.705	F
1 2 2	—	—	—	1 2 $\bar{2}$	—	—	—
				1 2 2	—	—	—
2 0 2	1.653	1.653	F	2 0 $\bar{2}$	1.664	1.664	F
2 2 1	1.644	1.644	F	2 2 $\bar{1}$	1.650	1.650	F
				2 0 2	1.639	1.639	F

^a FF = Très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible; ff = très faible.

de VO_2 en solution solide. L'une des formes obtenues s'indexe avec une maille orthorhombique de type αPbO_2 ($Pbcn$; $Z=4$) et, par conséquent, est comparable à la phase mise en évidence par Young et Schwartz. L'autre forme possède un diagramme et une symétrie monoclinique qui révèlent une isotypie avec la wolframite NiWO_4 ($P2/c$; $Z=2$); nous la noterons FeVO_4IV . Les indexations relatives à ces deux phases sont portées dans le Tableau I. Les paramètres de maille déterminés sont les suivants: $\text{FeVO}_4\text{III}(\alpha\text{PbO}_2)$: $a = 4.470 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $b = 5.587 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $c = 4.911 \pm 0.002 \text{ \AA}$. FeVO_4IV (Wolframite): $a = 4.511 \pm$

0.002 \AA ; $b = 5.527 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $c = 4.851 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $\beta = 90.867 \pm 0.002 \text{ \AA}$.

La structure de type αPbO_2 est constituée par des chaînes en zigzag d'octaédres reliés entre eux par des arêtes. Ces chaînes se développent parallèlement à l'axe c et sont reliées entre elles par des sommets (Fig. 1). Dans la structure de type wolframite, l'enchaînement des octaédres est le même, mais une chaîne ne contient qu'un seul type de cation. La forme αPbO_2 de FeVO_4 constitue donc une phase désordonnée (FeVO_4III), tandis que la forme wolframite constitue une phase ordonnée (FeVO_4IV).

Les expériences ne sont, en fait, pas reproductibles. C'est pourquoi, en cherchant à mieux contrôler la pression d'oxygène nous avons été amenés à souder les capsules en platine contenant le composé de départ et l'agent oxydant. Le Tableau II fait apparaître l'influence de la pression d'oxygène sur la forme de FeVO_4 obtenue. L'orthovanadate de fer FeVO_4IV a été alors obtenu pur jusqu'à une température de 1200°C , d'une manière tout à fait reproductible.

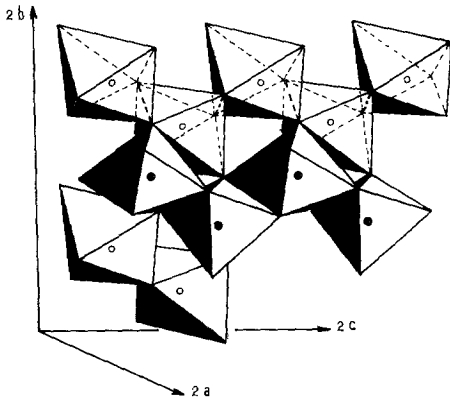


FIG. 1. Enchaînement des octaédres dans la structure de type wolframite d'un composé ABO_4 . o A; ● B.

3. Expériences sur L'Orthovanadate CrVO_4

Nous avons repris les expériences de Young et Schwartz (2), en capsule soudée et sous pression d'oxygène. Toutes les expériences réalisées entre 20 et 80 kbar et à des

TABLEAU II

INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGÈNE SUR LA FORME DE FeVO_4 OBTENUE À HAUTE PRESSION

Produits de départ	T ($^\circ\text{C}$) ^a	P (kbar)	Oxydant Ajouté	Capsule ^b	Forme de FeVO_4 Obtenue et impuretés	Remarques
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	1000	50	NON	C.N.S.	$\text{FeVO}_4\text{III} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	} Capsule non étanche Réduction de V^{5+}
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	1000	50	HClO_3	C.N.S.	$\text{FeVO}_4\text{III} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	
$\text{FeO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	1100	80	HClO_3	C.N.S.	$\text{FeVO}_4\text{III}(\alpha\text{PbO}_2)$	} Expériences non reproductibles
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	800	80	HClO_3	C.N.S.	FeVO_4IV (Wolframite)	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	1300	80	HClO_3	C.N.S.	$\text{FeVO}_4\text{III} + \text{FeVO}_4\text{IV}$	} Pression O_2 insuffisante Réduction de V^{5+}
$\text{FeO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	1100	20	NON	C.S.	$\text{FeVO}_4\text{III} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	
FeVO_4I	1100	80	NON	C.S.	$\text{FeVO}_4\text{III} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	} Expériences reproductibles
FeVO_4I	1000	20	KClO_3	C.S.	FeVO_4IV	
FeVO_4I	1200	80	KClO_3	C.S.	FeVO_4IV (c)	

^a La durée de chaque expérience est de une heure.

^b C.N.S. : capsule non soudée. C.S. : capsule soudée.

^c Produit très bien cristallisé.

températures comprises entre 800°C et 1100°C ont fait apparaître une forme haute pression de type rutile. Nous confirmons donc les résultats obtenus par ces auteurs.

III. Discussion

Le Tableau II montre qu'il n'a pas été possible de déterminer une température de transition entre la phase ordonnée et la phase désordonnée, bien que les trempes de température sous pression soient effectuées en quelques secondes. Ceci semble indiquer que la température de transition doit être relativement élevée et ne pourra être déterminée qu'en effectuant une analyse thermique différentielle *in situ*. Parallèlement à ce travail nous avons étudié le comportement sous pression des solutions solides Fe_x³⁺V_x⁵⁺V₂⁴⁺(1-x)O₄ (5). Pour des valeurs de *x* comprises entre 0.92 et 1, nous avons pu mettre en évidence une forme de type αPbO₂ et une forme de type wolframite. On ne peut donc pas relier l'apparition d'un désordre à la présence d'ions V⁴⁺. Il semble par contre que la température de transition soit notablement abaissée par la présence de vanadium tétravalent. En définitive, l'obtention de la forme ordonnée dépend simultanément de trois facteurs: la température, la pression d'oxygène et, à un degré moindre, la nature du produit de départ (FeVO₄I ou V₂O₅ + Fe₂O₃).

L'existence d'une transformation ordre-désordre et d'un polymorphisme dans les niobates, tantalates et antimonates de formule A³⁺B⁵⁺O₄ ont été démontrés par plusieurs auteurs. Par exemple FeNbO₄ présente, à pression ordinaire, les trois formes wolframite, αPbO₂ et rutile (6-8). Cependant, à notre connaissance, l'existence d'une transformation ordre-désordre sous pression n'a été démontrée que pour InSbO₄. En effet, ce composé, de type rutile à pression ordinaire, se transforme en une variété de type αPbO₂ ou de type wolframite entre 60 et 110 kbar (9).

En étudiant la stabilité, à pression normale, des phases FeVO₄III (désordonnée) et FeVO₄-IV (ordonnée), nous avons pu mettre en évidence une variété allotropique de l'orthovanadate de fer de densité intermédiaire entre

TABLEAU III

DIAGRAMME DE DIFFRACTION (λ CrK α) DE L'ORTHOVANADATE DE FER FeVO₄II DE TYPE CrVO₄

<i>h k l</i> possibles	<i>d</i> _{obsd}	<i>d</i> _{ca1cd}	<i>I</i> _{obsd}
1 1 0	4.677	4.669	M
0 2 0	4.155	4.151	M
1 1 1	3.719	3.715	F
0 2 1	3.440	3.438	M
0 0 2	—	—	—
2 0 0	2.824	2.823	F
1 1 2	2.563	2.563	FF
1 3 0	2.486	2.485	F
0 2 2	—	—	—
2 2 0	—	—	—
1 3 1	—	—	—
2 2 1	2.183	2.182	ff
2 0 2	2.076	2.077	F
0 4 0	—	2.075	—
0 4 1	—	—	—
1 3 2	—	—	—
1 1 3	—	—	—
2 2 2	1.857	1.857	M
3 1 0	—	—	—
0 2 3	1.835	1.834	ff
3 1 1	—	—	—
0 4 2	1.719	1.719	f
2 4 0	—	—	—

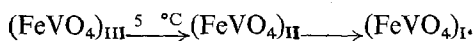
la forme FeVO₄I et les formes haute pression FeVO₄III et FeVO₄IV. Cette variété est isotype de la variété stable à pression normale de l'orthovanadate de chrome CrVO₄ (*Cmcm*; *Z* = 4) (10). Une analyse thermique différentielle sur FeVO₄III contenant entre 5 et 10% de vanadium tétravalent fait apparaître deux pics exothermiques très rapprochés: l'un à 540°C, l'autre à 570°C. Si on maintient la phase FeVO₄III à 475°C pendant une vingtaine d'heures, celle-ci se décompose partiellement et il apparaît une phase dont le diagramme de rayons X correspond à toutes les raies fortes d'une structure de type CrVO₄. L'indexation de cette nouvelle phase, que nous noterons FeVO₄II est donnée dans le Tableau III. Les paramètres de maille sont très proches des paramètres de la maille de l'orthovanadate de chrome et valent: *a* = 5.646 ± 0.004 Å; *b* = 8.303 ± 0.005 Å; *c* = 6.134 ± 0.004 Å,

TABLEAU IV

COMPARAISON DES COORDINATIONS ET DES VOLUMES OCCUPÉS POUR
LES DIFFÉRENTES VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DE L'ORTHOVANADATE DE
FER FeVO_4

Forme de FeVO_4	Type I triclinique	Type II CrVO_4	Type III αPbO_2	Type IV wolframite
Site Fe^{3+}	5 ; 6	6	6	6
Site V^{5+}	4	4	6	6
$V/Z \text{ \AA}^3$	78.2	71.9	61.3	60.4

Nous pouvons donc penser que la succession des transformations s'effectue de la manière suivante:



Il est à remarquer que nous n'avons jamais pu obtenir cette forme intermédiaire en décomposant la phase ordonnée FeVO_4IV . Une analyse thermique différentielle sur ce composé ne fait apparaître qu'un seul pic exothermique assez étalé à 570°C . L'orthovanadate de fer passe donc de la forme IV à la forme I sans qu'il soit possible de dire si cette transformation s'effectue par l'intermédiaire de FeVO_4II ou non.

Dans la structure de CrVO_4 , l'empilement des atomes d'oxygène est cubique compact; le chrome possède six voisins oxygène tandis que le vanadium se trouve dans des sites tétraédriques. L'orthovanadate FeVO_4II devrait donc pouvoir être obtenu en utilisant une pression relativement faible. Cependant, jusqu'ici, toutes les tentatives de synthèse directe ont échoué.

Le Tableau IV résume les caractéristiques des différentes variétés allotropiques de l'orthovanadate de fer. Ce tableau fait

apparaître une variation de volume de -15% lors du passage de Type II (structure CrVO_4) au Type IV (structure wolframite). La variation de volume qui accompagne la transformation de l'orthovanadate de chrome CrVO_4 en type rutile est de -12.5% (2, 3). Comme la différence des densités entre les formes wolframite et rutile d'un composé ABO_4 est faible car elle ne fait intervenir aucun changement de coordination, il est compréhensible que la variation de volume accompagnant la transformation de CrVO_4 soit très voisine de celle correspondant à la transformation $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ de FeVO_4 . La valeur assez élevée de la diminution de volume lors de cette dernière transformation est due au fait que le cation V^{5+} passe d'un site tétraédrique dans la structure de Type II à un site octaédrique dans la structure de Type IV. De même la diminution de volume de 8% observée lors de la transformation $\text{I} \rightarrow \text{II}$ est probablement due au fait que le tiers des cations Fe^{3+} passe d'un site 5 à un site 6. Il a été montré, en effet, qu'un changement de coordination des anions et des cations entre deux variétés allotropiques s'accompagne en général d'une variation de volume de 10 à 40%

(11). La différence relative des volumes entre FeVO₄IV et FeVO₄III n'est que de 1.5%. Cette valeur très faible est bien sûr due au fait que les arrangements atomiques sont presque identiques dans les deux phases, et explique toute la difficulté qu'il y a à les tremper séparément.

IV. Conclusion

Le travail en capsule soudée, sous haute pression d'oxygène, nous a permis d'effectuer un contrôle plus rigoureux des conditions expérimentales et par conséquent, d'obtenir une plus grande reproductibilité des résultats. Deux nouvelles variétés allotropiques de FeVO₄ ont été mises en évidence: l'une possède une densité intermédiaire entre la forme triclinique et la forme haute pression, l'autre constitue la forme ordonnée de FeVO₄ haute pression. La caractérisation par effet Mössbauer des phases FeVO₄III et FeVO₄IV est en cours.

Remerciements

Nous remercions la D.R.M.E. pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à la réalisation de ce travail.

Références

1. B. ROBERTSON AND E. KOSTINER, *J. Solid State Chem.* **4**, 29 (1972).
2. A. P. YOUNG AND C. M. SCHWARTZ, *Acta Cryst.* **15**, 1305 (1962).
3. F. LAVES, A. P. YOUNG, AND C. M. SCHWARTZ, *Acta Cryst.* **17**, 1476 (1964).
4. ERRATUM, *J. Solid State Chem.* **6**, p. 327 (1973).
5. J. MULLER ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
6. F. LAVES, G. BAYER, UND A. PANAGOS, *Schweiz Min. Petrogr. Mitt.* **43**, 217 (1963).
7. H. SCHROECKE, *Beitr. z. Min. Petrogr.* **7**, 166 (1960).
8. C. KELLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318**, 86 (1962).
9. K. F. SEIFFERT, *Fortschr. Mineral.* **45**, 214 (1968).
10. K. BRANDT, *Ark. Kemi, Min. Geol.* Band 17A, 1 (1943).
11. R. D. SHANNON AND C. T. PREWITT, *Mat. Res. Bull.* **4**, 57 (1969).