

Etude par diffraction neutronique de la phase $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_{0,75}^{\text{IV}}\text{V}_{0,05}^{\text{V}}\square_{0,20}]\text{O}_{20}$ de structure sillenite

J. L. SOUBEYROUX,* M. DEVALETTE,† N. KHACHANI,‡
ET P. HAGENMULLER†

*I.L.L. 156X, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France; †Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France; et ‡Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Faculté des Sciences, B.P. S15, Marrakech, Maroc

Received August 11, 1989; in revised form December 29, 1989

A neutron powder diffraction investigation of the $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ derivative $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_{0,75}^{\text{IV}}\text{V}_{0,05}^{\text{V}}\square_{0,20}]\text{O}_{20}$ using neutron diffraction profile analysis has been carried out. It crystallizes in the I23 space group with $a = 10,265 \text{ \AA}$. In the sillenite-type structure the tetrahedral sites are partially occupied by bismuth (V) and vanadium (V) cations, which confirms previous expectations of the authors concerning the $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ type structure. © 1990 Academic Press, Inc.

Introduction

$\text{Bi}_2\text{O}_3\gamma$, longtemps considéré comme une variété allotropique du sesquioxyde de bismuth, correspond en fait à un oxyde mixte de cet élément comportant les deux degrés d'oxydation (III) et (V) et que l'on peut formuler théoriquement $\text{Bi}_2\text{O}_{3,125}$ (1). Toutefois l'existence de cette variété n'est possible qu'en présence de très faibles quantités de cations étrangers qui induisent l'oxydation du bismuth trivalent en bismuth pentavalent.

Comme l'avait signalée L. G. Sillen, cette variété γ est en fait isotype des phases $\text{Bi}_{12}[\text{M}^{\text{IV}}]\text{O}_{20}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) de symétrie cubique et de mode centré I23, le cation M^{4+} occupant les sites tétraédriques d'un réseau $\text{Bi}_{12}[\]\text{O}_{20}$ (2-6).

Il est possible d'obtenir pour des conditions de composition bien précises une

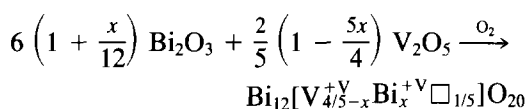
famille de composés isotypes en remplaçant le cation M^{4+} par des couples d'ions A^{x+} et B^{y+} selon la formulation générale:

$$\text{Bi}_{12}[\text{A}_\alpha^{x+}\text{B}_\beta^{y+}]\text{O}_{20} \quad \begin{cases} \alpha + \beta = 1 & x \leq 3 \\ x\alpha + y\beta = 4 & y \geq 5 \end{cases}$$

Lorsque le seul cation A^{x+} (Li^+ , Zn^{2+} ou Fe^{3+}) par exemple est présent, une partie du bismuth trivalent Bi_2O_3 de départ s'oxyde à l'état pentavalent (7, 8); il est bien entendu nécessaire d'en tenir compte lors de la constitution du mélange réactionnel initial. Bi^{5+} ainsi formé occupe les sites tétraédriques du réseau, comme l'ont montré D. C. Craig et N. C. Stephenson dans les phases $\text{Bi}_{12}[\text{Zn}_{1/3}^{\text{II}}\text{Bi}_{2/3}^{\text{IV}}]\text{O}_{20}$ et $\text{Bi}_{12}[\text{Fe}_{1/2}^{\text{III}}\text{Bi}_{1/2}^{\text{IV}}]\text{O}_{20}$ (9). Lorsque le seul cation B^{y+} est présent, la neutralité électrique implique que l'occupation des sites tétraédriques n'est que partielle. Il en résulte

des lacunes cationiques ce qui se traduit dans le cas des éléments pentavalents ($B^{+V} = P, V, As$) par la formulation: $Bi_{12}[B_{4/5}^{+V}\square_{1/5}]O_{20}$.

L'étude de ce dernier mode de substitution nous a permis, en remplaçant progressivement le cation V^{5+} par le bismuth pentavalent, d'approcher la composition stoechiométrique de la variété γ de Bi_2O_3 . L'équation de réaction s'écrit alors:



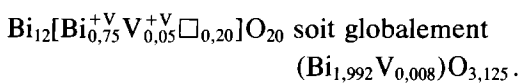
avec $0 < x < 0,80$.

Toutefois la valeur $x = 0,77$ constitue une limite expérimentale au-delà de laquelle la formation d'une phase stable ne semble plus possible (1).

Il convenait de confirmer ces résultats par une étude structurale permettant de révéler de manière probante la présence du bismuth pentavalent en site tétraédrique. La diffraction de neutrons était la méthode de choix, la présence du vanadium dont la longueur de diffusion est faible ($b(V) = 0,04 \cdot 10^{-12}$ cm) ne pouvant que très peu influencer sur les résultats.

Partie expérimentale

Nous avons préparé trois échantillons de la solution solide correspondant à $x = 0,75$. La formule équivalente à:



Les produits de départ ($Bi_2O_3\alpha$: CERAC 99,999 % et V_2O_5 : J.M. 99,99 %) sont mélangés en quantité stoechiométrique sous éther éthylique puis séchés à l'étuve. Ils sont placés dans une nacelle en or puis chauffés à $800^\circ C$ sous 1 bar d'oxygène. Le traitement thermique est entrecoupé de broyage afin d'obtenir une phase homogène. Le produit final se présente sous

forme d'une poudre de couleur jaune. Le paramètre de la maille cristalline déterminé par diffraction X correspond pour cette composition à la valeur $a = 10,255 \pm 0,001$ Å.

Les mesures des intensités des raies ont été effectuées sur le diffractomètre de haute résolution D1A de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble. Les produits étaient introduits dans des porte-échantillons cylindriques en vanadium de 16 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur.

Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante pour la longueur d'onde $\lambda = 1,912$ Å. La réduction des données a été effectuée à l'aide du programme POWDER et les affinements de structure selon la méthode de profilation de Rietveld mise au point à l'I.L.L. par Hewat (10).

Les longueurs de diffusion utilisées pour les divers éléments correspondaient à: $b(Bi) = 0,852 \cdot 10^{-12}$ cm; $b(O) = 0,58 \cdot 10^{-12}$ cm; $b(V) = -0,04 \cdot 10^{-12}$ cm.

Resultats

Les trois échantillons présentaient des spectres de diffraction identiques caractérisés par une forte modulation de bruit de fond due sans aucun doute à des phénomènes d'ordre à courte distance (fig. 1). Tous les pics de Bragg s'indexent dans une maille cubique de paramètre voisin de 10,26 Å. Pour l'affinement de la structure, le bruit de fond a été choisi de manière à éliminer les modulations.

Dans la mesure où, pour toutes les phases de type sillénite étudiées antérieurement, les valeurs des positions atomiques sont très proches, nous avons utilisé comme positions initiales pour l'étude de $Bi_2O_3\gamma$ celles de $Bi_{12}GeO_{20}$ (tableau I).

Nous avons pris en compte dans le groupe d'espace I23 un atome de bismuth en position (24f) un atome d'oxygène en (24f) et deux atomes d'oxygène en (8c). Avec ces seuls atomes les affinements suc-

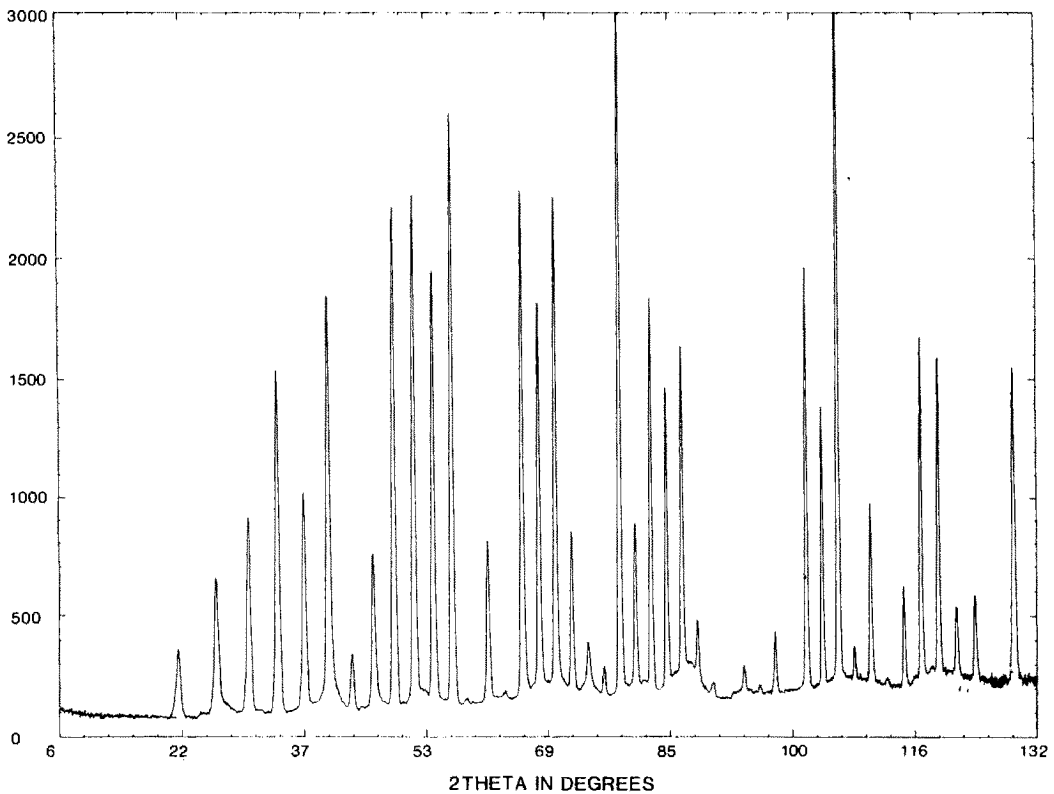


FIG. 1. Spectre de diffraction neutronique.

cessifs conduisent à un facteur de reliabilité $R = 0,184$. Il restait donc à localiser 0,75 atome de bismuth et 0,05 atome de vanadium. Divers essais nous ont conduit à les placer sans ambiguïté dans la position (2a) soit (0, 0, 0), c'est-à-dire dans les sites té-

traédriques. Le facteur de reliabilité décroît alors brusquement jusqu'à la valeur $R = 0,045$.

L'affinement du nombre d'atomes de bismuth pentavalent en position (2a), et compte tenu de 0,05 atome de vanadium dans

TABLEAU I
COMPARAISON DES POSITIONS ATOMIQUES DE DIVERSES PHASES DE TYPE SILLÉNITE

Phases	Bi(24f) <i>x,y,z</i>			O _I (24f) <i>x,y,z</i>			O _{II} (8c) <i>x,x,x</i>	O _{III} (8c) <i>x,x,x</i>	M(2a) <i>o,o,o</i>	Réf.
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i>	
$\text{Bi}_{12}[\text{Si}]\text{O}_{20}$	0,17564	0,31741	0,01592	0,1348	0,2523	0,4858	0,1950	0,9059	0	(5)
$\text{Bi}_{12}[\text{Ge}]\text{O}_{20}$	0,17591	0,31842	0,01567	0,1345	0,2523	0,4855	0,1981	0,9023	—	(3)
	0,17587	0,31832	0,01600	0,1349	0,2514	0,4866	0,1953	0,8998	—	(4)
$\text{Bi}_{12}[\text{Ti}]\text{O}_{20}$	0,1689	0,3191	0,0196	0,1236	0,2361	0,4915	0,1951	0,8975	—	(6)
$\text{Bi}_{12}[\text{Fe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}]\text{O}_{20}$	0,17635	0,31796	0,01409	0,1346	0,2521	0,4887	0,1885	0,8926	—	(9)
$\text{Bi}_{12}[\text{Zn}_{1/3}\text{Bi}_{2/3}]\text{O}_{20}$	0,17648	0,31822	0,01397	0,1339	0,2504	0,4882	0,1883	0,8931	—	(9)

TABLEAU II
COORDONNÉES RÉDUITES DE $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_{0,75}\text{V}_{0,05}\square_{0,20}]\text{O}_{20}$

Atomes	Positions	x	y	z	Occupation du site
(Bi, V)	(2a)	0	0	0	1,44 (1)
Bi	(24f)	0,1766 (1)	0,3205 (2)	0,0096 (4)	24
O _I	(24f)	0,1347 (3)	0,2502 (5)	0,4797 (7)	24
O _{II}	(8c)	0,1888 (7)	0,1888 (7)	0,1888 (7)	8
O _{III}	(8c)	0,8876 (9)	0,8876 (9)	0,8876 (9)	8

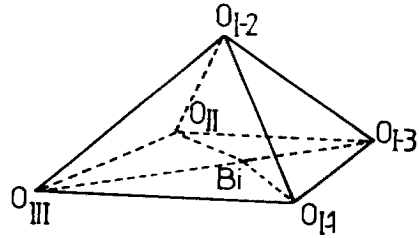


FIG. 2. Polyèdre de coordination du bismuth trivalent au sein de $\text{Bi}_2\text{O}_3\gamma$.

cette même position, nous a conduit à une valeur de 0,72 atome par motif, très proche de la valeur théorique (0,80). Dans ce cas le facteur de reliabilité prend la valeur $R = 0,034$.

Les coordonnées réduites et l'occupation des sites sont reportées au tableau II, les facteurs d'agitation thermique anisotropes au tableau III.

Le bismuth trivalent est entouré de cinq atomes d'oxygène constituant une pyramide à base carrée déformée, un sixième sommet du polyèdre de coordination étant occupé par le doublet non engagé du bismuth (fig. 2).

Le bismuth et le vanadium pentavalent sont situés au sein d'un tétraèdre régulier oxygéné.

Les distances interatomiques et les angles de liaison sont reportés respectivement aux tableaux IV et V. A titre comparatif nous y avons joint les valeurs obtenues par diffraction X sur monocristal pour diverses phases de type sillénite.

Discussion

Ces phases sont caractérisées par l'existence d'un squelette $\text{Bi}_{12}[\]\text{O}_{20}$ dont les distances $\text{Bi}^{+\text{III}}\text{-O}$ ainsi que les angles restent quasi constants d'un matériau à l'autre. En revanche, les cations M situés entre parenthèses et qui occupent les sites tétraédriques du réseau présentent des distances $M\text{-O}$ qui varient comme le paramètre de la maille.

Hormis le cas des sillénites ne comportant qu'un seul type de cation en site tétraédrique (Si, Ge, Ti) il semble délicat de trouver une relation simple entre l'évolution du paramètre et les distances $M\text{-O}$ dans la mesure où ces dernières correspondent à une valeur moyenne qui est influencée par la présence d'un autre cation ou même de lacunes.

Pour $\text{Bi}_2\text{O}_3\gamma$ la présence très partielle de lacunes en sites tétraédriques a pour effet

TABLEAU III
FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES OBTENUS POUR $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_{0,75}\text{V}_{0,05}\square_{0,20}]\text{O}_{20}$

Atome	Site	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi, V	(2a)	—	—	—	—	—	—
Bi	(24f)	0,0270 (4)	0,0063 (4)	0,0066 (4)	0,0008 (3)	0,0023 (9)	0,0017 (7)
O _I	(24f)	0,0056 (7)	0,0024 (5)	0,0086 (6)	0,0015 (6)	-0,0033 (9)	0,0059 (12)
O _{II}	(8c)	0,0122 (5)	0,0122 (5)	0,0122 (5)	0,0053 (9)	0,0053 (9)	0,0053 (9)
O _{III}	(8c)	0,0257 (17)	0,0257 (17)	0,0257 (17)	0,0104 (12)	0,0104 (12)	0,0104 (12)

TABLEAU IV
COMPARAISON DES DISTANCES INTERATOMIQUES AU SEIN DE DIVERSES PHASES $\text{Bi}_{12}[M]\text{O}_{20}$

Phases	Distances (Å)						a (Å)	Réf.
	Bi-O _{II}	Bi-O _{II}	Bi-O _{III}	Bi-O _{II}	Bi-O _{III}	M-O _{III}		
$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_{0,75}\text{V}_{0,05}\square_{0,2}]\text{O}_{20}$	2,484	2,071	2,366	2,286	2,563	1,998	10,2650	ce travail
$\text{Bi}_{12}[\text{Fe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}]\text{O}_{20}$	2,599	2,069	2,263	2,214	2,572	1,894	10,1789	(9)
$\text{Bi}_{12}[\text{Zn}_{1/3}\text{Bi}_{2/3}]\text{O}_{20}$	2,594	2,072	2,251	2,220	2,581	1,887	10,1939	(9)
$\text{Bi}_{12}[\text{Si}]\text{O}_{20}$	2,621	2,064	2,222	2,201	2,647	1,647	10,1043	(5)
$\text{Bi}_{12}[\text{Ge}]\text{O}_{20}$	2,616	2,069	2,227	2,216	2,623	1,758	10,1454	(5)
$\text{Bi}_{12}[\text{Ti}]\text{O}_{20}$	2,514	2,206	2,163	2,206	2,622	1,809	10,1880	(6)

TABLEAU V
COMPARAISON DES ANGLES DE LIAISONS DU GROUPEMENT "BiO₅" AU SEIN DE DIVERSES PHASES $\text{Bi}_{12}[M]\text{O}_{20}$

Phases	Angles								Réf.
	O ₁₂ -Bi-O ₁₃	O ₁₂ -Bi-O ₁₁	O ₁₂ -Bi-O _{III}	O ₁₂ -Bi-O _{II}	O ₁₃ -Bi-O ₁₁	O ₁₁ -Bi-O _{III}	O _{III} -Bi-O ₁₁	O ₁₁ -Bi-O ₁₃	
$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_{0,75}\text{V}_{0,05}\square_{0,2}]\text{O}_{20}$	90°04	86°94	85°66	77°36	69°48	113°96	85°08	90°31	ce travail
$\text{Bi}_{12}[\text{Fe}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}]\text{O}_{20}$	90°88	84°97	84°63	80°96	68°45	115°60	84°50	90°20	(9)
$\text{Bi}_{12}[\text{Zn}_{1/3}\text{Bi}_{2/3}]\text{O}_{20}$	90°94	84°97	85°10	81°33	68°46	115°90	84°20	90°40	(9)
$\text{Bi}_{12}[\text{Si}]\text{O}_{20}$	90°99	84°20	86°35	81°19	68°29	119°64	83°90	87°43	(5)
$\text{Bi}_{12}[\text{Ge}]\text{O}_{20}$	91°17	84°40	85°33	80°89	68°62	117°50	85°54	87°36	(5)
$\text{Bi}_{12}[\text{Ti}]\text{O}_{20}$	88°12	81°92	88°34	80°98	64°83	116°16	86°20	91°70	(6)

de relaxer le réseau oxygéné autour de la position (2a), donc d'accroître la distance $\text{Bi}^{5+}-\text{O}$ qui atteint ainsi une valeur proche de 2 Å malgré la covalence prévisible de la liaison.

References

1. N. KHACHANI, M. DEVALETTE, ET P. HAGENMULLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533**, 93 (1986).
2. L. G. SILLEN, *Ark. Kemi. Mineral. Geol. A* **12**, 1 (1937).
3. S. C. ABRAHAMS, P. B. JAMIESON, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **47**(10), 4034 (1967).
4. C. SVENSSON, S. C. ABRAHAMS, ET J. L. BERNSTEIN, *Acta Crystallogr. B* **35**, 2687 (1979).
5. S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN, ET C. SVENSSON, *J. Chem. Phys.* **71**(2), 788 (1979).
6. S. H. EFENDIEV, T. Z. KULIEVA, V. A. LOMONOV, M. I. CHIRAGOV, M. GRANDOLFO, ET P. VECCHIA, *Phys. Status Solidi A* **74**, K17 (1981).
7. M. DEVALETTE, C. MAZEAU, G. MEUNIER, ET P. HAGENMULLER *C.R. Acad. Sci.* **292**(II), 1375 (1981).
8. M. DEVALETTE, N. KHACHANI, G. MEUNIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Lett.* **2**(48), 318 (1984).
9. D. C. CRAIG ET N. C. STEPHENSON, *J. Solid State Chem.* **15**, 1 (1975).
10. A. W. HEWAT, Harwell Report Aere—R 7350 (1973).