

β -LiMoO₂(AsO₄)

Mounir Hajji, Mohamed Faouzi Zid, Ahmed Driss et Tahar Jouini*

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis ElManar, 2092 ElManar II Tunis, Tunisie

Correspondence e-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

Reçu le 6 avril 2004

Accepté le 1 juin 2004

Internet 21 juillet 2004

A new non-centrosymmetrical form of lithium molybdenum arsenate has been synthesized and grown as a single crystal. The structure of β -LiMoO₂(AsO₄) is built up of corner-sharing AsO₄ tetrahedra and MoO₆ octahedra which form a three-dimensional framework containing tunnels running along the *a* axis, wherein the Li⁺ cations are located. This novel structure is compared with the compound LiMoO₂(AsO₄) of the same formula, and with those of AMO₂(XO₄) (*A* is Na, K, Rb or Pb, *M* is Mo or V, and *X* is P or As) and B(MoO₂)₂(XO₄)₂ (*B* is Ba, Pb or Sr).

Commentaire

L'élaboration de nouveaux matériaux pouvant être potentiellement des conducteurs ioniques (Yao & Kummer, 1967; Hong, 1976), des échangeurs d'ions (Crosnier *et al.*, 1991; Troup & Clearfield, 1977), utilisés en catalyse hétérogène (Lii *et al.*, 1987) ou bien comme produits d'intercalation (Guesdon *et al.*, 1990), a conduit à s'intéresser aux composés à charpente

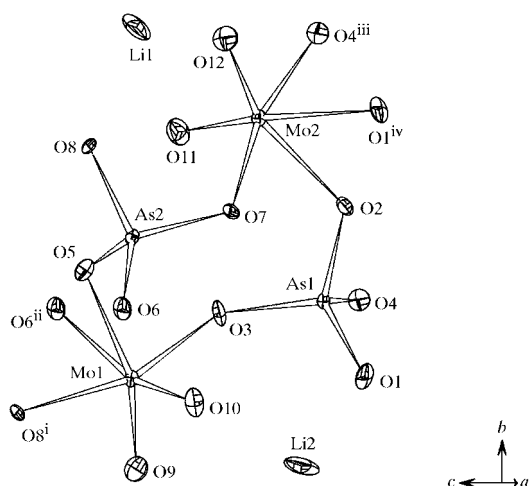


Figure 1

Unité asymétrique dans LiMoO₂AsO₄. Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité. [Codes de symétrie: (i) 2 - *x*, *y* - ½, 2 - *z*; (ii) *x* - 1, *y*, *z*; (iii) 1 - -*x*, ½ + *y*, 1 - *z*; (iv) 2 - *x*, ½ + *y*, 1 - *z*.]

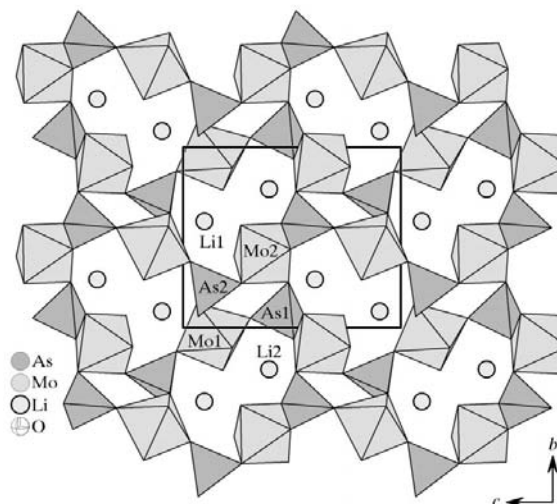


Figure 2

Projection de la structure de β -LiMoO₂AsO₄ selon la direction [100] mettant en évidence les sections des tunnels où logent les cations Li⁺.

ouverte formée d'octaèdres et à charpente mixte constituée d'octaèdres et de tétraèdres. En effet, de nombreux travaux relatifs à la découverte de certains de ces nouveaux matériaux dits 'électroniques' doués en particulier de conductivité (Guyomard & Tarascon, 1994; Broussely *et al.*, 1993; Delmas *et al.*, 1999), ont motivé la recherche et ont conduit à un formidable développement des équipements électroniques portables.

C'est dans ce cadre que nous avons entrepris l'étude des oxydes mixtes au lithium. Un examen bibliographique ne révèle dans le système Li-Mo-As-O qu'un seul composé de formulation LiMoO₂AsO₄ (Linnros, 1970). Nous avons alors poursuivi l'investigation de ce système. Plusieurs tentatives de préparations de composés au lithium dans la zone acide du diagramme Li-Mo-As-O par réaction à l'état solide ont conduit vers le même matériau LiMoO₂AsO₄. Ce travail montre que cette phase présente un domaine large de stabilité. Cependant, une nouvelle forme allotropique, que nous appellerons β -LiMoO₂AsO₄, a été caractérisée et fait l'objet de l'étude structurale présente.

La structure du composé étudié a été résolue dans le groupe spatial non centrosymétrique (*P*₂₁). Une tentative d'affinement dans le groupe d'espace *P*₂₁/*m* conduit à un facteur de reliabilité non pondéré élevé (19%) et à certaines distances interatomiques anormalement courtes.

La structure du composé β -LiMoO₂AsO₄ est constituée à partir d'octaèdres MoO₆ et de tétraèdres AsO₄ partageant des sommets. L'unité asymétrique Mo₂As₂O₁₄ est cyclique. Elle est formée par deux octaèdres MoO₆ et deux tétraèdres AsO₄ (Fig. 1). Quatre unités Mo₂As₂O₁₄ se connectent par mise en commun de sommets, dans les directions [011] et [011], pour former des cycles à huit polyèdres limitant de sections larges de tunnels dans le plan (100). De plus, par formation de ponts Mo-O-As selon la direction [100], ces unités conduisent à une charpente tridimensionnelle laissant libre des canaux, parallèles à [100], logeant les cations Li⁺ (Fig. 2).

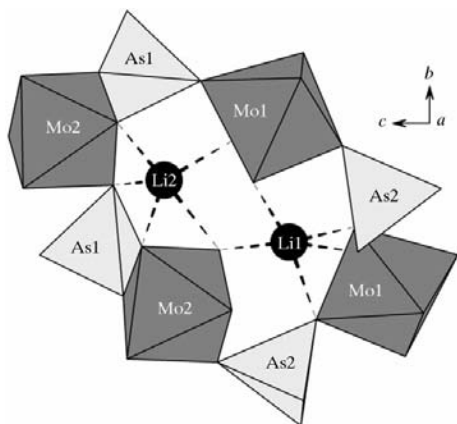


Figure 3
Environnement des cations Li^+ dans les cycles à huit polyèdres.

Les atomes d'arsenic, de molybdène et de lithium forment respectivement avec les atomes d'oxygènes des liaisons As—O, Mo—O et Li—O conformes à celles rencontrées dans la littérature (Zid & Jouini, 1996, 1999; Linnros, 1970). Au sein des octaèdres MoO_6 , on relève deux liaisons $\text{Mo}=\text{O}$ courtes caractéristiques des groupements molybdényles MoO_2 . Le calcul des différentes valences des liaisons, utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985) et développée par O'Keeffe (Brese & O'Keeffe, 1991), conduit aux valeurs des charges des ions Mo1 (6,03), Mo2 (5,90), As1 (4,95), As2 (5,07), Li1 (1,00) et Li2 (0,99) conformes aux degrés d'oxydation attendus.

La comparaison de la structure étudiée avec celle de la forme connue du composé isoformulaire $\text{LiMoO}_2\text{AsO}_4$ (Linnros, 1970), que nous appellerons forme α , montre que ces deux composés appartiennent à une classe non centrosymétrique. Mais la forme α est orthorhombique ($Pn2_1a$). Signalons aussi que, dans la charpente anionique du composé $\alpha\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$, les unités $(\text{MoO}_2\text{AsO}_4)^-$ se connectent entre elles pour former des cycles à six polyèdres au centre desquels réside un seul type d'ion Li^+ , contre des cycles à huit polyèdres dans la forme β . Il en résulte un élargissement de la section des canaux de la forme β . En effet les distances $\text{O}\cdots\text{O}$ les plus longues et les plus courtes dans ces canaux sont respectivement égales, à 7,34 (1) et 3,40 (3) Å dans la forme β et à 6,36 (2) et 2,87 (2) Å dans la forme α , ce qui devrait théoriquement favoriser la mobilité ionique des ions Li^+ dans la forme β (Fig. 3). Cependant, Li1 et Li2 occupent des positions excentrées dans les tunnels de manière à se trouver aux centres d'une bipyramide à base triangle et d'une pyramide à base carré respectivement. Les fenêtres de sortie de ces polyèdres sont assez étroites, ce qui constitue un facteur défavorable à la conductivité.

La comparaison de la structure du composé $\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$ avec celles rencontrées dans la littérature et renfermant la même unité cyclique $M_2X_2O_{14}$ (M est Mo ou V et X est P ou As) montre une filiation structurale avec les composés à charpente bidimensionnelle $\text{KMo}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{PO}_4$ (Millini & Carati, 1995) et $\beta\text{-VO}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ (Le Bail, 1989) d'une part, et ceux à charpente tridimensionnelle de formulation

$A\text{MoO}_2X\text{O}_4$ (A est Na, K ou Rb et X est P ou As) (Zid & Jouini, 1996, 1999; Peascoe & Clearfield, 1991; Kierkegaard, 1962) et $B(\text{MoO}_2)_2(X\text{O}_4)_2$ (B est Ba, Pb et Sr) (Masse *et al.*, 1985; Hsu & Wang, 1999) d'autre part.

En effet, on peut considérer que par l'élimination des molécules d'eau existant entre les couches et la jonction de ces dernières par partage de sommets entre octaèdres et tétraèdres, il y a passage de la charpente bidimensionnelle des structures des composés hydratés cités précédemment à une charpente tridimensionnelle similaire à celle existant dans les composés de formulation analogue $A\text{MoO}_2X\text{O}_4$ (A est Li, Na, K ou Rb et X est P ou As), le composé du titre inclus.

La comparaison avec la forme β du monophosphate PbVO_2PO_4 (Borel *et al.*, 2000) montre que la structure de ce dernier présente le même type d'unités cycliques $V_2P_2O_{14}$ qui se connectent pour former des couches infinies similaires à celles rencontrées dans le composé étudié, mais elles ne sont pas directement reliées entre elles. La jonction des couches $(V_2P_2O_{14})_\infty$ se fait par l'intermédiaire de deux types de tétraèdres VO_4 et PO_4 dans la forme $\beta\text{-PbVO}_2\text{PO}_4$.

Le composé $\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$, appartenant à une classe non centrosymétrique et renfermant des groupements molybdényles MoO_2 , peut manifester des propriétés d'optique non linéaire (Stucky *et al.*, 1989; Crosnier *et al.*, 1990) et notamment de luminescence (Hazenkamp, Strijbosch & Blasse, 1992; Hazenkamp, Voogt & Blasse, 1992).

Partie expérimentale

Le composé $\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$ a été préparé à partir de 0,12 g de Li_2CO_3 , 1,07 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ et 0,94 g d'acide molybdique. Le mélange, finement broyé, est préchauffé à l'air, par palier de 100 K, jusqu'à 673 K, en vue d'éliminer NH_3 , H_2O et CO_2 . Le résidu final, refroidi puis broyé, est porté ensuite à 883 K où il est à l'état fondu. On baisse ensuite la température du four à moufle jusqu'à 868 K. Le mélange, à l'état pâteux pour favoriser la cristallisation, est maintenu à cette température pendant 4 jours. Un refroidissement lent (5 K h^{-1}) a été appliqué, jusqu'à 773 K, puis plus rapide (50 K h^{-1}) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux de couleur jaunâtre ont été séparés.

Données cristallines

$\text{LiMoO}_2(\text{AsO}_4)$	$D_x = 4,040\text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 273,80$	Mo $K\alpha$ radiation
Monoclinique, $P2_1$	Paramètres de la maille à l'aide
$a = 5,1173\text{ (7) \AA}$	de 25 réflexions
$b = 8,561\text{ (2) \AA}$	$\theta = 10\text{--}16^\circ$
$c = 10,309\text{ (1) \AA}$	$\mu = 10,15\text{ mm}^{-1}$
$\beta = 94,63\text{ (1)^\circ}$	$T = 298\text{ (2) K}$
$V = 450,16\text{ (13) \AA}^3$	Prisme, jaunâtre
$Z = 4$	$0,16 \times 0,08 \times 0,04\text{ mm}$

Collection des données

Diffractionmètre Enraf-Nonius	$R_{\text{int}} = 0,030$
CAD-4	$\theta_{\text{max}} = 30,0^\circ$
Balayage $\omega/2\theta$	$h = -1 \rightarrow 7$
Correction d'absorption: balayage	$k = 0 \rightarrow 12$
ψ (North <i>et al.</i> , 1968)	$l = -14 \rightarrow 14$
$T_{\text{min}} = 0,343$, $T_{\text{max}} = 0,676$	2 réflexions de référence
1801 réflexions mesurées	fréquence: 120 min
1385 réflexions indépendantes	variation d'intensité: 1%
1325 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,025$
 $wR(F^2) = 0,064$
 $S = 1,09$
 1385 réflexions
 164 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,036P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 1,38 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -1,72 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Correction d'extinction:
SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Coefficient d'extinction: 0,050 (2)

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å).

As1—O1	1,677 (5)	Mo2—O12	1,715 (6)
As1—O2	1,695 (5)	Mo2—O7	1,987 (5)
As1—O3	1,698 (5)	Mo2—O4 ⁱⁱⁱ	2,033 (5)
As1—O4	1,704 (5)	Mo2—O2	2,153 (5)
As2—O5	1,669 (5)	Mo2—O1 ^{iv}	2,311 (5)
As2—O6	1,673 (5)	Li1—O9	1,98 (2)
As2—O8	1,690 (5)	Li1—O5 ^v	2,01 (2)
As2—O7	1,699 (5)	Li1—O12 ^{vi}	2,07 (2)
Mo1—O9	1,716 (6)	Li1—O8 ^{vi}	2,08 (2)
Mo1—O10	1,717 (6)	Li1—O6 ⁱ	2,18 (2)
Mo1—O3	1,958 (5)	Li2—O1	1,93 (2)
Mo1—O8 ⁱ	2,029 (5)	Li2—O10	2,02 (2)
Mo1—O6 ⁱⁱ	2,128 (5)	Li2—O2 ^{vii}	2,02 (2)
Mo1—O5	2,194 (5)	Li2—O4 ^{viii}	2,19 (2)
Mo2—O11	1,698 (6)	Li2—O12 ^{ix}	2,23 (2)

Codes de symétrie: (i) $2-x, y-\frac{1}{2}, 2-z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$; (iv) $2-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$; (v) $1-x, y-\frac{1}{2}, 2-z$; (vi) $x-1, y-1, z$; (vii) $2-x, y-\frac{1}{2}, 1-z$; (viii) $1-x, y-\frac{1}{2}, 1-z$; (ix) $x, y-1, z$.

L'examen de la Fourier-différence finale révèle l'existence d'un pic résiduel d'intensité maximale situé à une distance 0,82 Å de l'atome Mo1. La valeur du paramètre de Flack (1983), 0,05 (3), permet d'attribuer sans ambiguïté la direction de l'axe polaire.

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Maciček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*; réduction des données: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990); affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998).

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DN1050). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Borel, M. M., Leclaire, A., Chardon, J., Daturi, M. & Raveau, B. (2000). *J. Solid State Chem.* **149**, 149–154.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn, Allemagne.
- Brese, N. E. & O'Keeffe, M. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 192–197.
- Broussely, M., Perton, F., Labat, J., Staniewicz, R. J. & Romero, A. (1993). *J. Power Sources*, **209**, 43–44.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Crosnier, M. P., Guyomard, D., Verbaere, A. & Piffard, Y. (1990). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27**, 845–854.
- Crosnier, M. P., Pagnoux, C., Guyomard, D., Verbaere, A., Piffard, Y. & Tournoux, M. (1991). *Eur. J. Solid State Chem.* **28**, 971–981.
- Delmas, C., Ménétrier, M., Croguennec, L., Saadoun, I., Rougier, A., Poullier, C., Prado, G., Grune, M. & Fournés, L. (1999). *Electrochim. Acta*, **45**, 243–253.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Guesdon, A., Borel, M. M., Leclaire, A., Grandin, A. & Raveau, B. (1990). *J. Solid State Chem.* **89**, 83–87.
- Guyomard, D. & Tarascon, J. M. (1994). *Adv. Mater.* **5**, 6–11.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Hazenkamp, M. F., Strijbosch, A. W. P. M. & Blasse, G. (1992). *J. Solid State Chem.* **97**, 115–123.
- Hazenkamp, M. F., Voogt, E. H. & Blasse, G. (1992). *J. Solid State Chem.* **101**, 26–31.
- Hong, H. Y. P. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 173.
- Hsu, K.-F. & Wang, S.-L. (1999). *Chem. Mater.* **11**, 1876–1882.
- Kierkegaard, P. (1962). *Ark. Kemi*, **18**, 553–575.
- Le Bail, A., Ferey, G., Amoros, P., Beltran-Porter, D. & Villeneuve, G. (1989). *J. Solid State Chem.* **79**, 169–176.
- Lii, K. H., Johnston, D. C., Goshorn, D. P. & Haushalter, R. C. (1987). *J. Solid State Chem.* **71**, 131–138.
- Linnros, B. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3711–3722.
- Maciček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Masse, R., Averbuch-Pouchot, M.-T. & Durif, A. (1985). *J. Solid State Chem.* **58**, 157–163.
- Millini, R. & Carati, A. (1995). *J. Solid State Chem.* **118**, 153–157.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Peascoe, R. & Clearfield, A. (1991). *J. Solid State Chem.* **95**, 83–93.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Stucky, G. D., Phillips, M. L. F. & Gier, T. E. (1989). *Chem. Mater.* **1**, 492–509.
- Troup, J. M. & Clearfield, A. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 3311–3313.
- Yao, Y. F. & Kummer, J. T. J. (1967). *Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2453.
- Zid, M. F. & Jouini, T. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 3–5.
- Zid, M. F. & Jouini, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 843–845.