

Li(MoO₂)₂O(AsO₄)

Mounir Hajji, Mohamed Faouzi Zid et Tahar Jouini*

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis,
Université de Tunis ElManar, 2092 El Manar II Tunis, Tunisie
Correspondence e-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

Reçu le 11 février 2005

Accepté le 29 mars 2005

Internet 30 avril 2005

Single crystals of the molybdenum arsenate Li(MoO₂)₂O(AsO₄) [lithium bis(dioxomolybdenum) arsenate oxide] have been prepared by solid-state reaction. The framework of Li(MoO₂)₂O(AsO₄) consists of corner-shared Mo₂AsO₁₂ structural units, which form layers parallel to the *ab* plane. The Mo₂AsO₁₂ units result from the association of corner-shared AsO₄ tetrahedra and Mo₂O₉ dimers. The Li⁺ ions are located between layers in a square-based-pyramidal environment. This structure is compared with those containing M₂O₉ dimers (*M* = Mo, Fe or V). The As, Li and one of the O atoms lie at sites with *mm* symmetry, while the Mo atom and two of the O atoms lie at sites with *m* symmetry.

Commentaire

Les oxydes mixtes au lithium présentent actuellement un intérêt potentiel du fait de leurs applications dans des systèmes électrochimiques tel que les piles ou accumulateurs de faible tension (Guyomard & Tarascon, 1994; Broussely *et al.*, 1993). L'étude de la mobilité ionique des ions Li⁺ au sein de ces oxydes est également très importante afin de comprendre et d'améliorer cette conductivité ionique dans des matériaux de ce type.

Dans ce cadre, nous avons exploré le système Li–Mo–As–O dans lequel nous avons précédemment caractérisé une deuxième variété allotropique non centrosymétrique, appelée forme β, de LiMoO₂AsO₄ (Hajji *et al.*, 2004). Un nouvel oxyde de formulation Li(MoO₂)₂O(AsO₄) a été également obtenu par réaction à l'état solide.

Nous présentons, dans ce travail, une étude structurale du composé Li(MoO₂)₂O(AsO₄) suivie d'une comparaison avec quelques familles de composés renfermant les groupements Mo₂O₉ (*M* = Mo, Fe ou V).

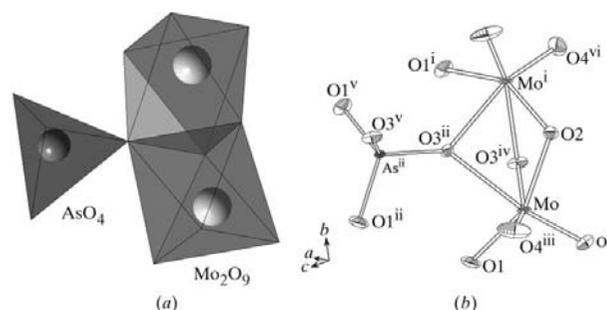
L'unité asymétrique Mo₂AsO₁₂ dans la structure de Li(MoO₂)₂O(AsO₄) est formée par un tétraèdre AsO₄ lié par un sommet à deux octaèdres partageant une face (Fig. 1). Ces unités se connectent entre elles par des ponts Mo–O–As pour former des couches infinies [(MoO₂)₂O(AsO₄)][−] parallèles au plan (001) (Fig. 2). Les cations Li⁺ se disposent dans un environnement pyramidal à base carrée et se situent dans l'espace inter-couches.

Les atomes de molybdène, d'arsenic et de lithium forment respectivement avec les atomes d'oxygène des liaisons Mo–O, As–O et Li–O conformes à celles rencontrées dans la littérature (Zid & Jouini, 1996, 1999; Hajji *et al.*, 2004; Linnros, 1970). De plus, le calcul des différentes valences des liaisons, utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985), conduit aux valeurs des charges des ions Mo (6,02), As (4,99) et Li (1,11) conformes aux degrés d'oxydation attendus.

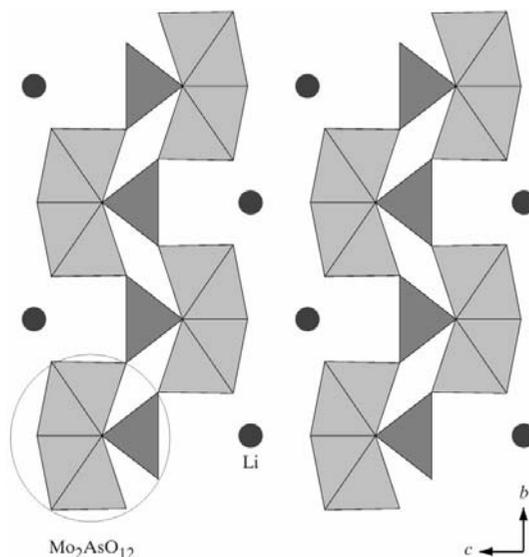
La disposition des cations Li⁺ dans l'espace inter-couches, ainsi que la présence de larges cavités non occupées proches des positions où se situent les ions Li⁺, laissent penser que ce matériau peut manifester la propriété de conductivité ionique (Guyomard & Tarascon, 1994; Broussely *et al.*, 1993).

Dans le dimère Mo₂O₉, les atomes de molybdène sont déplacés du centre de leur octaèdre afin de minimiser les interactions répulsives entre la face commune de deux octaèdres. La distance Mo···Mo est égale à 3,176 Å.

La comparaison de la structure du composé étudié avec celles rencontrées dans la littérature et renfermant le même

**Figure 1**

(a) Projection polyédrique de l'unité structurale Mo₂AsO₁₂. (b) Les ellipsoïdes d'agitation thermique, de l'unité structurale, ont 50% de probabilité. [Codes de symétrie: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, z$; (ii) $\frac{1}{2} + x, 1 - y, -z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, y, z$; (iv) $-x, \frac{1}{2} + y, -z$; (v) $1 - x, \frac{1}{2} + y, -z$; (vi) $x, \frac{3}{2} - y, z$.]

**Figure 2**

Projection de la structure de Li(MoO₂)₂O(AsO₄) selon *a*.

type de groupement M_2O_9 ($M = Mo, Fe$ ou V) montre quelques points communs avec les structures des composés à charpente tridimensionnelle de formulation $M_3P_5SiO_{19}$ ($M = Fe, Mo$ ou V) (Elbouaanani, Malaman, Gérardin & Ouladdiaf, 2002; Wang *et al.*, 1988; Leclaire *et al.*, 1986), $Mo_4P_6Si_2O_{25}$ (Leclaire *et al.*, 1988) et $M_4(P_2O_7)_3$ ($M = Fe$ ou V) (Elbouaanani, Malaman, Gérardin & Ijjaali, 2002; Palkina *et al.*, 1985).

En effet, on rencontre dans les structures des deux familles $M_3P_5SiO_{19}$ et $M_4(P_2O_7)_3$ un type de ruban analogue, construit à partir d'un tétraèdre qui partage trois sommets avec respectivement trois dimères M_2O_9 . Dans ces rubans, les directions $M \cdots M$ des dimères sont parallèles. Les structures diffèrent entre elles par le mode de jonction du quatrième sommet du tétraèdre. Dans les structures des composés $M_3P_5SiO_{19}$ et $Mo_4P_6Si_2O_{25}$, ce quatrième sommet est relié à un groupement X_2O_7 ($X = Si$ ou P). Dans celles des composés $M_4(P_2O_7)_3$ ce même sommet forme des ponts $P-O-P$ reliant les rubans. Alors que, dans le composé étudié, il relie un dimère M_2O_9 .

Les rubans cités précédemment permettent d'expliquer le mode d'échange d'interaction magnétique dans les deux familles $M_3P_5SiO_{19}$ et $M_4(P_2O_7)_3$. En effet, les échanges d'interaction magnétique se font selon le type intradimère (interaction $M \cdots M$ et $M-O-M$) et le type interdimer (interaction $M-O-P-O-M$). La présence de rubans similaires nous laisse penser que le composé étudié peut manifester les mêmes propriétés.

Partie expérimentale

Les cristaux de $Li(MoO_2)_2O(AsO_4)$ sont préparés par réaction à l'état solide à partir de 0,25 g de Li_2CO_3 (Fluka, 99%), 1,07 g de $NH_4H_2AsO_4$ (préparé au laboratoire, PDF 010775) et 0,62 g d'acide molybdique (Fluka, 85%). Le mélange, finement broyé, est préchauffé à 673 K pendant 12 h, en vu d'éliminer les composés volatils. Il est ensuite porté à 813 K 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 du résidu par l'eau bouillante.

Données cristallines

$Li(MoO_2)_2(AsO_4)O$
 $M_r = 417,74$
 Orthorhombique, $Pmmn$
 $a = 5,435 (1) \text{ \AA}$
 $b = 7,599 (2) \text{ \AA}$
 $c = 8,938 (2) \text{ \AA}$
 $V = 369,14 (14) \text{ \AA}^3$
 $Z = 2$
 $D_x = 3,759 \text{ Mg m}^{-3}$
 Rayonnement $Mo K\alpha$
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 10-16^\circ$
 $\mu = 7,87 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 298 (2) \text{ K}$
 Prisme, jaunâtre
 $0,20 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}$

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: balayage ψ (North *et al.*, 1968)
 $T_{min} = 0,246, T_{max} = 0,448$
 602 réflexions mesurées
 454 réflexions indépendantes
 430 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0,053$
 $\theta_{max} = 26,9^\circ$
 $h = -6 \rightarrow 2$
 $k = 0 \rightarrow 9$
 $l = 0 \rightarrow 11$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 3%

Tableau 1

Paramètres géométriques ($\text{\AA}, ^\circ$).

As—O3	1,682 (3)	Mo—O1	1,968 (4)
As—O1	1,687 (4)	Mo—O3 ⁱⁱⁱ	2,296 (3)
Mo—O4	1,693 (3)	Li—O2	1,96 (1)
Mo—O2	1,941 (3)	Li—O4 ^v	2,041 (5)
O3 ⁱ —As—O3	113,2 (3)	O4—Mo—O3 ⁱⁱⁱ	162,9 (1)
O3—As—O1	107,3 (1)	O4 ⁱⁱ —Mo—O3 ⁱⁱⁱ	93,4 (2)
O1 ⁱ —As—O1	114,6 (3)	O2—Mo—O3 ⁱⁱⁱ	71,8 (1)
O4—Mo—O4 ⁱⁱ	103,1 (2)	O1—Mo—O3 ⁱⁱⁱ	82,8 (1)
O4—Mo—O2	100,4 (1)	O4—Mo—O3 ^{iv}	93,4 (2)
O4—Mo—O1	98,8 (1)	O3 ⁱⁱⁱ —Mo—O3 ^{iv}	69,8 (2)
O2—Mo—O1	148,8 (2)		

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

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,021$
 $wR(F^2) = 0,059$
 $S = 1,15$
 454 réflexions
 41 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0317P)^2 + 0,5215P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{max} = 0,74 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{min} = -1,24 \text{ e \AA}^{-3}$
 Correction d'extinction:
 SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Coefficient d'extinction: 0,0105 (15)

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS; réduction des données: XCAD4 (Harms & Wocadlo, 1995); programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: DIAMOND (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: SHELXL97.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DN1082). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

Brandenburg, K. (1998). DIAMOND. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
 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.
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
 Elbouaanani, L. K., Malaman, B., Gérardin, R. & Ijjaali, M. (2002). *J. Solid State Chem.* **163**, 412–420.
 Elbouaanani, L. K., Malaman, B., Gérardin, R. & Ouladdiaf, B. (2002). *J. Solid State Chem.* **164**, 71–80.
 Guyomard, D. & Tarascon, J. M. (1994). *Adv. Mater.* **5**, 6–12.
 Hajji, M., Zid, M. F. & Jouini, T. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, i76–i78.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). XCAD4. Université de Marburg, Allemagne.
 Leclaire, A., Chahboun, H., Groult, D. & Raveau, B. (1986). *J. Solid State Chem.* **65**, 168–177.
 Leclaire, A., Lamire, M. & Raveau, B. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1181–1184.
 Linnros, B. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3711–3722.
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Palkina, K. K., Maksimova, S. I., Chibiskova, N. T., Schlesinger, K. & Ladwing, G. (1985). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **529**, 89–96.
 Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL97. Université de Göttingen, Allemagne.
 Wang, S. L., Wang, C. C. & Lii, K. H. (1988). *J. Solid State Chem.* **74**, 409–413.
 Zid, M. F. & Jouini, T. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 3–5.
 Zid, M. F. & Jouini, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 843–845.