

## L'arséniate $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ : étude structurale de la forme basse température et simulation des propriétés de conduction des cations alcalins

Najoua Ouerfelli,<sup>a\*</sup> Abderrahmen Guesmi,<sup>a</sup> Daniele Mazza,<sup>b</sup> Mohamed Faouzi Zid<sup>a</sup> et Ahmed Driss<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences, Université de Tunis El Manar, El Manar, 2092 Tunis, Tunisie, et <sup>b</sup>Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italie

Correspondence e-mail: najoua.ouerfelli@fst.rnu.tn

Reçu le 14 février 2008

Accepté le 3 avril 2008

Online le 9 avril 2008

The crystal structure of the low-temperature garnet-like form of trisodium diiron(III) triarsenate,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ , exhibits a three-dimensional framework with small tunnels running along the [111] direction, in which the  $\text{Na}^+$  cations are located. This study demonstrates the structural origins of the different ionic conductivities of the low- and high-temperature forms. Sodium conduction properties are simulated by means of the bond-valence-sum (BVS) model; the correlations between the low- and high-temperature crystal structures are discussed. The As, Fe and Na atoms lie on special positions (Wyckoff symbols 24*d*, 16*a* and 24*c*, respectively).

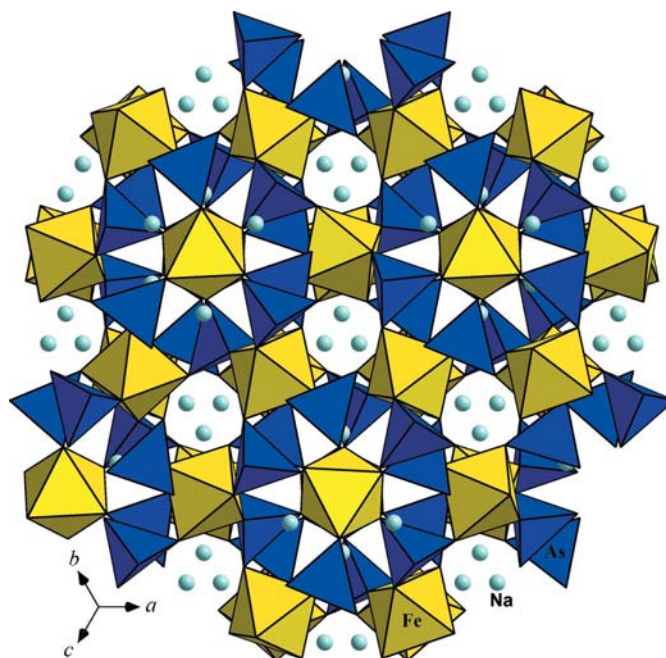
### Commentaire

Depuis la découverte des propriétés importantes de conduction ionique du Nasicon  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  par Hong (1976), de nombreuses études sont menées sur des composés similaires. Dans ce cadre, en explorant les systèmes A–Fe–As–O (A est monovalent), nous avons pu isoler deux composés de formulations analogues au Nasicon sous forme de monocristaux. La nouvelle phase au césium  $\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$  se distingue par un environnement de fer exclusivement pentacoordiné (Ouerfelli *et al.*, 2005). Le matériau au sodium  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$  possède deux formes allotropiques, (I)-Na et (II)-Na. La forme basse température (I)-Na, identifiée par diffraction des rayons X sur poudre (Schwarz & Schmidt, 1972), adopte une structure type grenat (Geller, 1967), alors que la structure de la forme haute température (II)-Na est de symétrie rhomboédrique (d'Yvoire *et al.*, 1988). Une étude des propriétés d'échange et de conduction ionique des arsénates  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{AsO}_4)_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$  et  $\text{Ga}$ ) a été réalisée par d'Yvoire *et al.* (1986, 1988). L'étude structurale complète de (I)-Na ainsi qu'une simula-

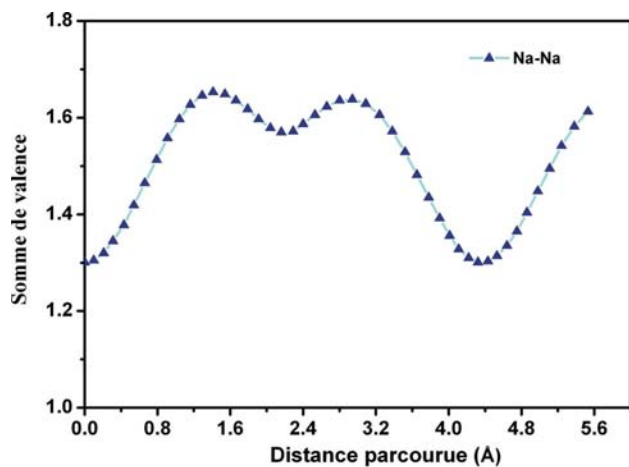
tion des propriétés de conduction ionique dans les deux formes allotropiques font l'objet de ce travail.

La structure de (I)-Na est confirmée par les deux modèles de validation, bien que de formulations différentes: par somme des états de valence (BVS) (Brown & Altermatt, 1985; Adams, 2004) et par distribution de charge (CHARDI) (Hoppe *et al.*, 1989; Nespolo *et al.*, 2001; Nespolo, 2001), avec un bon accord entre les charges formelles et les valences/charges ( $V/Q$ ) des quatre atomes de l'unité asymétrique: Fe ( $V/Q = 2,96/3,0$ ), As ( $V/Q = 4,91/5,0$ ), Na ( $V/Q = 1,30/1,0$ ) et O ( $V/Q = -2,05/-2,0$ ). La valence assez élevée du sodium laisse supposer que dans ce cas le site est assez étroit pour ce cation et conviendrait mieux à un cation de plus petite taille tel que le lithium. La géométrie des polyèdres de coordination de l'arsenic et du fer est parfaite. Ceci se répercute sur leurs nombres de coordination effectifs (Hoppe *et al.*, 1989; Nespolo *et al.*, 2001; Nespolo, 2001) qui sont égaux à leurs nombres de coordination:  $\text{ECoN}(\text{As}) = 4,00$ ;  $\text{ECoN}(\text{Fe}) = 6,00$ . Par contre, le sodium se trouve dans un polyèdre légèrement déformé:  $\text{CN}/\text{ECoN} = 8/7,81$ .

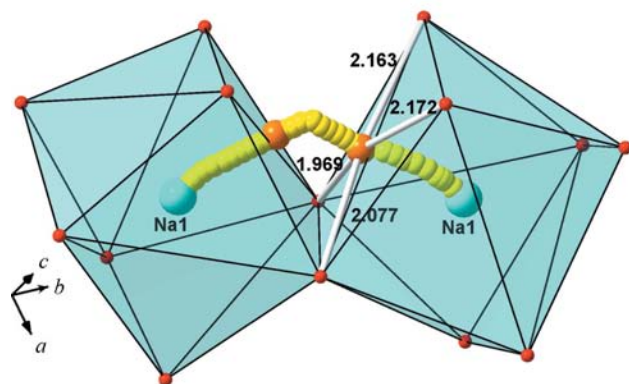
La structure de la forme (I)-Na de type grenat admet une charpente tridimensionnelle constituée à partir des octaèdres  $\text{FeO}_6$  et des tétraèdres  $\text{AsO}_4$  reliés par des sommets oxygène. Chaque octaèdre est lié à six tétraèdres et chaque tétraèdre est entouré par quatre octaèdres. Cet arrangement laisse apparaître un empilement de polyèdres situés dans des plans parallèles aux faces de la maille cubique. Chaque plan se déduit de l'autre par un glissement  $a$ . Les cations  $\text{Na}^+$  sont entourés par huit atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,409 (2) et 2,544 (2) Å. Ils occupent des canaux parallèles à la direction [111] de section 3,026 Å (Fig. 1).



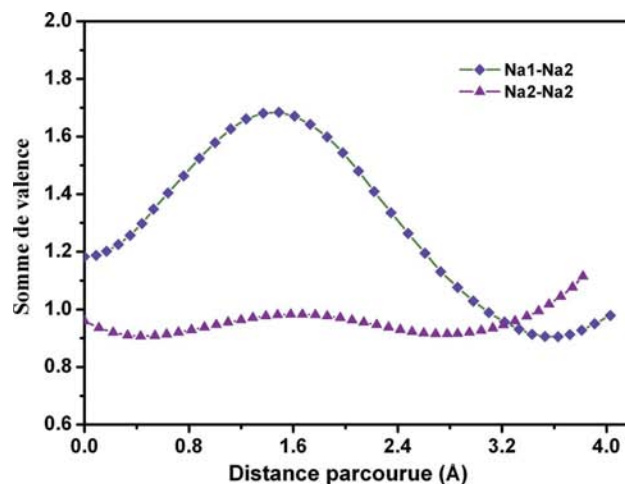
**Figure 1**  
Projection de la structure de (I)-Na selon la direction [111], montrant les sections des tunnels parallèles à cette direction où logent les cations  $\text{Na}^+$ .



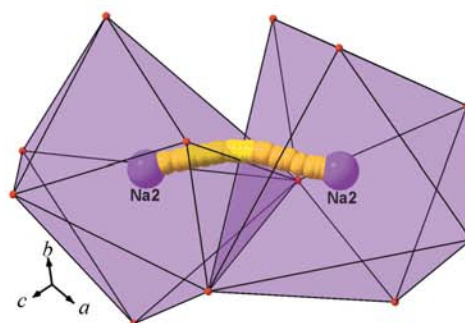
(a)



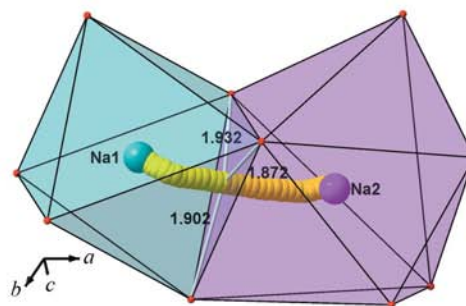
(b)



(a)



(b)



(c)

**Figure 2**

(a) Variation de la valence du sodium dans (I)-Na en fonction de la distance parcourue selon la direction initiale de migration [111]. (b) Illustration du goulot d'étranglement.

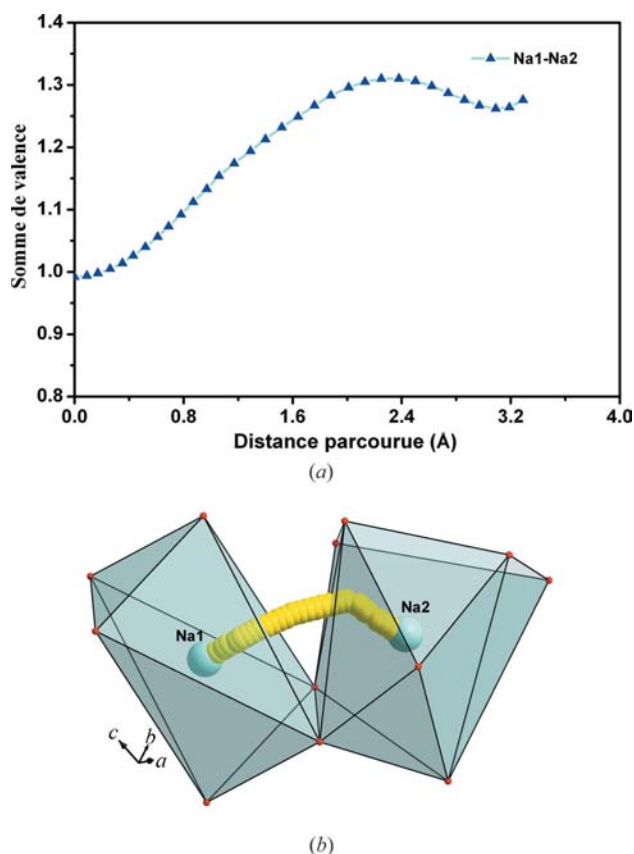
La comparaison de la structure du composé étudié (I)-Na avec sa deuxième forme allotropique (II)-Na de symétrie  $R\bar{3}c$  (d'Yvoire *et al.*, 1988) montre que cette dernière présente une charpente tridimensionnelle constituée de clusters  $Fe_4O_{18}$  et de tétraèdres  $AsO_4$ . Les cations  $Na^+$  dans (II)-Na sont répartis sur deux sites cristallographiques: un premier site totalement occupé où le cation est entouré de six atomes d'oxygène, et un second occupé à un taux de 5/6 avec un environnement irrégulier de neuf atomes d'oxygène. Par contre, dans (I)-Na le site de sodium est totalement occupé et sa compacité est élevée par rapport à celle de la forme (II)-Na (d'Yvoire *et al.*, 1988) et à celles des phosphates de type Nasicon  $\gamma-Na_3M_2(PO_4)_3$  ( $M = Cr, Fe$  et  $Sc$ ) (Collin *et al.*, 1986; Lucazeau *et al.*, 1986; Masquelier *et al.*, 2000).

Pour avoir une idée sur la mobilité du sodium dans le réseau de (I)-Na, le modèle BVS s'est avéré être un outil utile pour étudier la relation entre la structure cristalline et les propriétés de conduction ionique dans les électrolytes solides. La procédure a été détaillée dans des travaux antérieurs (Ouerfelli *et al.*, 2007). La variation de la valence du sodium en fonction de la distance parcourue (Fig. 2a) laisse penser que la conductivité ionique de (I)-Na devrait être faible. Ainsi, pour

**Figure 3**

(a) Valence en fonction de la distance parcourue, et (b) et (c) quelques chemins de migration entre les deux sites de sodium dans la structure de (II)-Na.

migrer d'une position à la position la plus proche ( $Na \cdots Na = 3,75 \text{ \AA}$ ) selon la direction des tunnels [111], le cation  $Na^+$  doit franchir un mur de potentiel de valence maximale (appelée  $VU_{max}$ )  $\simeq 1,65$  uv (unité de valence) pour cette direction initiale de migration (Fig. 2b). Les facteurs défavorables à la mobilité des cations  $Na^+$  apparaissent immédiatement dans la structure. Un goulot d'étranglement de rayon  $1,513 \text{ \AA}$  est rencontré par les cations dans la direction [111] des tunnels; s'ajoutent la compacité élevée du composé (I)-Na et le taux d'occupation total du site cationique. Ces suggestions confir-



**Figure 4**  
(a) Valence en fonction de la distance parcourue et (b) chemin de migration dans la structure de  $\gamma$ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

ment bien les résultats expérimentaux (d'Yvoire *et al.* 1986): l'arséniate (I)-Na ne présente qu'un échange cationique partiel avec le lithium dans  $\text{LiNO}_3$  fondu et sa conductivité ionique est très faible,  $\sigma_{573\text{K}} = 8,9 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ .

Cependant, dans la forme haute température (II)-Na, on peut échanger le sodium par le lithium, l'argent ou le potassium et la conductivité ionique est  $\sigma_{573\text{K}} = 8,3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  (d'Yvoire *et al.*, 1986, 1988). Ces propriétés modestes sont confirmées par l'analyse BVS. Les valences initiales des cations ne sont pas aussi élevées comme pour le cas de (I)-Na [ $V(\text{Na}1) = 1,18 \text{ u.v.}$  et  $V(\text{Na}2) = 0,96 \text{ u.v.}$ ] et plusieurs chemins de conduction, bien qu'avec des goulots d'étranglement, connectent les deux sites des cations monovalents (d'Yvoire *et al.*, 1986, 1988). Le chemin  $\text{Na}2 \cdots \text{Na}2$  est favorable (Fig. 3), la valence le long de ce chemin ne dépasse que légèrement la valence idéale; pour migrer de Na1 à Na2, on doit toutefois franchir une barrière de  $VU_{\text{max}} \simeq 1,68 \text{ u.v.}$  (On peut citer entre autres le chemin  $\text{Na}1 \cdots \text{Na}2$  selon la direction initiale de migration [010] où on doit traverser une position de  $VU_{\text{max}} = 1,69 \text{ u.v.}$ ) Les barrières énergétiques sont moins élevées dans les composés isoformulaires  $\gamma$ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (Fig. 4) (d'Yvoire *et al.*, 1983; Masquelier *et al.*, 2000) et  $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{Si}_{0,5}\text{P}_{0,25}\text{O}_3)_4$  (Mazza, 2001) plus conducteurs. Ainsi les valences maximales selon [010] pour le chemin  $\text{Na}1 \cdots \text{Na}2$  dans ces deux composés isotopes sont respectivement de 1,31 et 1,20 u.v.

## Partie expérimentale

Le composé (I)-Na a été synthétisé par voie sèche. Un mélange de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1,443 mmol),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,441 mmol),  $(\text{NH}_4)_2\text{AsO}_4$  (7,300 mmol),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (3,236 mmol) et  $\text{Na}_3\text{BO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3,429 mmol) a été finement broyé. Ce dernier a subi un premier traitement thermique par palier de 323 K interrompu par des broyages jusqu'à la température de 723 K à laquelle il a été maintenu pendant 3 heures en vue de dégager les produits volatils. Le résidu a été ensuite porté à 1003 K et maintenu à cette température pendant 6 jours. Des cristaux de (I)-Na de grande taille, de forme analogue au diamant et de couleur verte étaient obtenus. Le dépouillement du spectre infrarouge relatif au composé étudié révèle la présence des bandes principales d'absorption asymétriques et symétriques  $\nu_{\text{as}}(\text{AsO}_4)$  à 872,  $\nu_{\text{s}}(\text{AsO}_4)$  à 790 et  $\nu_{\text{s}}(\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe})$  à 768  $\text{cm}^{-1}$ . Le domaine compris entre 580 et 410  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux modes de déformation ( $\sigma_{\text{as}} + \sigma_{\text{s}}$ ) ( $\text{AsO}_4 + \text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ ).

### Données cristallines

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$	$Z = 8$
$M_r = 597,43$	Mo $K\alpha$ radiation
Cubique, $Ia\bar{3}d$	$\mu = 14,09 \text{ mm}^{-1}$
$a = 12,250 (2) \text{ \AA}$	$T = 298 (2) \text{ K}$
$V = 1838,3 (5) \text{ \AA}^3$	$0,29 \times 0,29 \times 0,29 \text{ mm}$

### Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius	231 réflexions indépendantes
CAD-4	220 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
Correction d'absorption: pour une sphère (Busing & Levy, 1957; Coppens <i>et al.</i> , 1965)	$R_{\text{int}} = 0,034$
$T_{\text{min}} = 0,011$ , $T_{\text{max}} = 0,031$	2 réflexions de référence
2482 réflexions mesurées	fréquence: 120 min
	variation d'intensité: 1%

### Affinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,029$	18 paramètres
$wR(F^2) = 0,077$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,72 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1,36$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,70 \text{ e \AA}^{-3}$
231 réflexions	

### Tableau 1

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

As1—O1	1,698 (2)	Na1—O1	2,410 (2)
Fe1—O1	2,015 (2)	Na1—O1 <sup>i</sup>	2,543 (2)
O1 <sup>ii</sup> —As1—O1	103,28 (16)	O1 <sup>iv</sup> —Fe1—O1	88,93 (9)
O1—As1—O1 <sup>iii</sup>	112,65 (8)	O1 <sup>v</sup> —Fe1—O1	91,07 (9)

Codes de symétrie: (i)  $-x + \frac{5}{4}, -z + \frac{1}{4}, -y + \frac{1}{4}$ ; (ii)  $-x + 1, -y + \frac{1}{2}, z$ ; (iii)  $-y + \frac{3}{4}, x - \frac{1}{4}, -z + \frac{1}{4}$ ; (iv)  $z + \frac{1}{2}, x, -y + \frac{1}{2}$ ; (v)  $-y + 1, z + \frac{1}{2}, -x + \frac{1}{2}$ .

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, 2008); programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); graphisme moléculaire: DIAMOND (Brandenburg & Berndt, 2001); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: WinGX (Farrugia, 1999).

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: FA3138). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

## Références

- Adams, S. (2004). *SOFTBV*. Version 0.96. <http://kristall.uni-mki.gwdg.de/softbv/>.
- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Version 2.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Busing, W. R. & Levy, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- Collin, G., Comes, R., Boilot, J. P. & Colomban, P. (1986). *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 843–854.
- Coppens, P., Leiserowitz, L. & Rabinovich, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Geller, S. (1967). *Z. Kristallogr.* **125**, 1–47.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Hong, H. Y. P. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 173–182.
- Hoppe, R., Voigt, S., Glaum, H., Kissel, J., Muller, H. P. & Bernert, K. (1989). *J. Less Common Met.* **156**, 105–122.
- Lucazeau, G., Barj, M., Soubeyroux, J. L., Dianoux, A. J. & Delmas, C. (1986). *Solid State Ionics*, **18–19**, 959–963.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Masquelier, C., Wurm, C., Rodriguez-Carvajal, J., Gaubicher, J. & Nazar, L. (2000). *Chem. Mater.* **12**, 525–532.
- Mazza, D. (2001). *J. Solid State Chem.* **156**, 154–160.
- Nespolo, M. (2001). *CHARDT-IT*. LCM3B, Université Henri Poincaré, Nancy I, France.
- Nespolo, M., Ferraris, G., Ivaldi, G. & Hoppe, R. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 652–664.
- Ouerfelli, N., Guesmi, A., Molinié, P., Mazza, D., Zid, M. F. & Driss, A. (2007). *J. Solid State Chem.* **180**, 2942–2949.
- Ouerfelli, N., Zid, M. F. & Jouini, T. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, i165–i167.
- Schwarz, H. & Schmidt, L. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **387**, 31–42.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- d'Yvoire, F., Bretey, E. & Collin, G. (1988). *Solid State Ionics*, **28–30**, 1259–1264.
- d'Yvoire, F., Pintard-Scrépel, M. & Bretey, E. (1986). *Solid State Ionics*, **18–19**, 502–506.
- d'Yvoire, F., Pintard-Scrépel, M., de la Bretey, E. & Rochère, M. (1983). *Solid State Ionics*, **9–10**, 851–857.