

Le phosphate de cobalt et de lithium à valence mixte $\text{Li}_{4+x}\text{Co}_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($x = 0,03$): étude structurale et analyse de distribution de charge

Salah Kouass,^a Abderrahmen Guesmi^{a,b,*} and Ahmed Driss^a

^aLaboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences, Université de Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisie, and ^bInstitut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs d'El Manar, BP 244, Université de Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisie
Correspondence e-mail: abderrahmen.guesmi@ipeim.rnu.tn

Received 28 October 2009

Accepted 8 December 2009

Online 19 December 2009

The title compound, namely lithium cobalt(II/III) bis(diphosphate), $\text{Li}_{4.03}\text{Co}_{1.97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, is a new mixed-valent lithium/cobalt(II/III) phosphate. Three metal sites out of seven are occupied simultaneously by Li^+ and $\text{Co}^{\text{II/III}}$ ions. This disorder was established both from an analysis of the atomic displacement ellipsoids and Li/Co—O bond distances, and by means of a charge-distribution (CHARDI) model, which provides satisfactory agreement on the computed charges (Q) for all the cations.

Commentaire

Les phosphates et arsénates mixtes de cobalt et de métaux alcalins présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques en relation avec leurs structures. La famille LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) (Padhi *et al.*, 1997; Amine *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2002) de structure olivine montre des propriétés électrochimiques comme électrodes positives; le phosphate LiCoPO_4 possède en plus des propriétés piézo-magnétoélectriques (Rivera & Schmid, 1994; Kornev *et al.*, 1999). Dans la plupart des matériaux connus, le cobalt est au degré d'oxydation II. Peu de travaux ont été consacrés à l'incorporation d'une valence mixte de ce métal dans la charpente inorganique. Ces matériaux sont susceptibles de présenter des propriétés catalytiques suite à la possibilité d'existence de réactions d'oxydoréduction réversibles combinant les différentes espèces du cobalt (Lee & Chon, 1996). Nous reportons dans ce travail l'étude structurale d'un phosphate mixte de cobalt(II/III) et de lithium, $\text{Li}_{4.03}\text{Co}_{1.97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, le seul à notre connaissance. La structure est élucidée en se basant sur les analyses structurale et de distribution de charge (CHARDI).

La méthode CHARDI ou CD, introduite par Hoppe *et al.* (1989) et améliorée ensuite par Nespolo *et al.* (2001), est le développement le plus récent de la théorie classique de la

force de liaison (Pauling, 1929), et diffère de l'approche des valences de liaisons (BV) (par exemple Brown, 1987) par l'exploitation des distances interatomiques seulement, au lieu d'employer des courbes empiriques. La méthode CHARDI est utilisée en raison, en plus de la validation, des détails structuraux qu'elle apporte en même temps [nombre de coordination effectif ECoN, distance arithmétique pondérée (de l'anglais: weighted arithmetic distance)]. Par ailleurs, la méthode CD a servi pour élucider la non-stoichiométrie de YbFeMnO_4 (Nespolo *et al.*, 2000) et le déficit anionique de $\text{Na}_7\text{As}_{11}\text{O}_{31}$ (Guesmi *et al.*, 2006), pour examiner les changements structuraux, par exemple, en fonction de la température et de la pression (Nespolo *et al.*, 2001), *etc.*

La structure de $\text{Li}_{4.03}\text{Co}_{1.97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ renferme sept positions cationiques dont trois possédant des occupations mixtes (Fig. 1): le site $M1$ d'environnement anionique ayant la forme d'une pyramide à base carrée, le site $M2$ d'environnement bipyramidal trigonal et le site $M3$ avec une coordinence tétraédrique. Les occupations des deux sites $M1$ et $M2$ sont affinées en premier lieu comme étant occupées par les ions Co^{2+} , cependant les charges calculées (Q) sont nettement inférieures à la charge formelle de ces ions (II), donc l'affinement a porté sur les occupations de ces deux sites qui ont dévié de l'occupation totale, et puis les charges calculées sont cette fois supérieures aux valeurs affinées. Pour compléter la charge, nous sommes donc amenés à affiner le désordre dans ces deux positions en considérant la présence aussi d'un cation de valence plus faible: l'ion alcalin. Cette fois l'accord entre les charges calculées et affinées est satisfaisant.

Pour le site $M3$ possédant un environnement tétraédrique, les distances interatomiques excluent la possibilité de présence des cations Co^{2+} et cette position peut correspondre donc aux cations les plus petits Co^{3+} et/ou Li^+ (Table 1). Si l'on considère en première hypothèse que cette position est occupée par les cations trivalents, le facteur d'agitation thermique isotrope est anormalement élevé. Le résultat est nettement amélioré en affinant l'occupation de ce site qui est réduit à 0,14 avec un U_{iso} raisonnable et un résidu non significatif. Cependant, les occupations des positions anion-

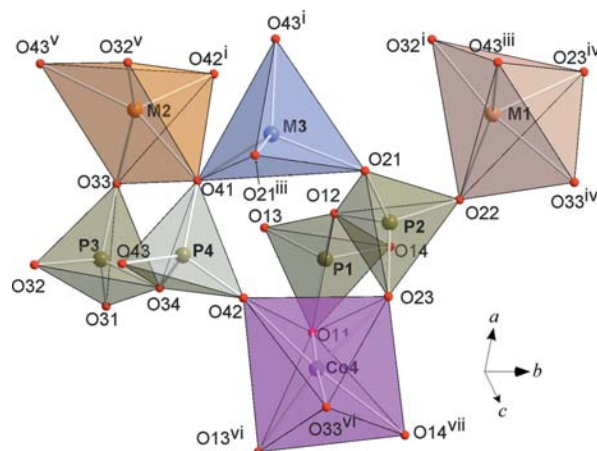


Figure 1

Modes de jonction entre les différents polyèdres de coordination contenant les ions de cobalt. Voir le tableau 1 pour des codes de symétrie.

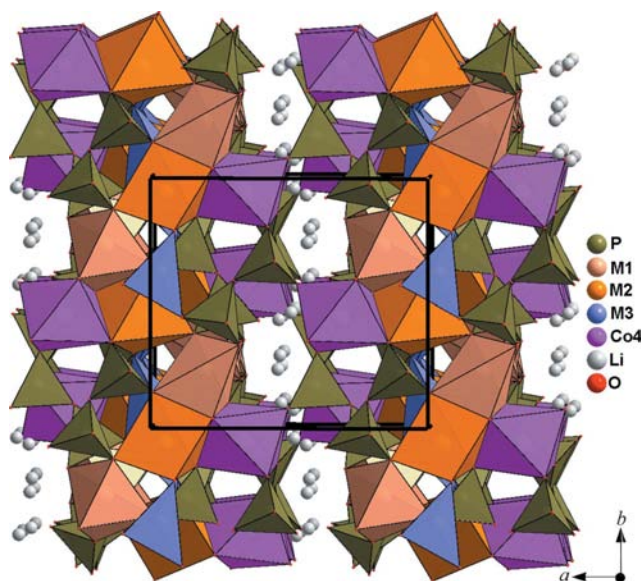


Figure 2
Le réseau tridimensionnel de $\text{Li}_{4.03}\text{Co}_{1.97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, vu selon une direction proche de [100].

iques n'ont pas dévié de l'occupation totale et la neutralité électrique est ainsi non assurée. La deuxième hypothèse d'une occupation totale par les ions alcalins a été exclue pour des anomalies similaires. La charge calculée relative au site M3, si occupé par les ions Co^{3+} , dépasse significativement la valence affinée (q_{sof} ; sof = site-occupation factor and q = nombres d'oxydation = III), et le facteur de dispersion σ (Nespolo, 2001) qui mesure la déviation des charges calculées (Q) par rapport aux q est assez élevé, ceci constitue donc un indice de la présence aussi des cations alcalins. L'affinement de l'occupation mixte de ce site montre, en plus du lithium, une fraction des ions Co^{3+} , environ 2,54% du contenu total en cobalt. Un quatrième site est occupé totalement par les ions Co^{II} avec un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène. Les autres sites cationiques sont occupés par les cations monovalents avec désordre de l'un d'eux sur deux positions indépendantes à une distance $\text{Li}5\text{A} \cdots \text{Li}5\text{B} = 0,65 \text{ \AA}$.

L'affinement final du désordre cationique a réduit les facteurs de reliabilité et a amélioré les facteurs d'agitation thermique. Les charges calculées des différents cations occupant les trois sites M1 à M3 ainsi que des autres cations correspondent bien aux valeurs affinées et le modèle structural proposé correspondant à la formule $\text{Li}_{4+x}\text{Co}_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($x = 0,03$) est donc validé par la méthode CD avec un facteur de dispersion de 2%. L'occupation simultanée d'un même site par les ions $\text{Co}^{2+/3+}$ et Li^+ a été observée dans plusieurs bronzes de cobalt $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (par exemple Gummow *et al.*, 1993) et dans $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (Sanz *et al.*, 2000).

La structure renferme, en plus des polyèdres métalliques, quatre tétraèdres PO_4 formant deux groupements di-phosphate. La géométrie des différents polyèdres de coordination est analysée par la méthode CD (tableau 2). Le nombre de coordination effectif ECoN, base de cette méthode, donne

non seulement le nombre d'atomes coordonnés à un atome central dans un polyèdre mais aussi le poids relatif de chacun de ces atomes en fonction de leurs distances. L'écart par rapport à la géométrie idéale se répercute sur les ECoNs qui s'écartent des nombres de coordination (CN) avec la distorsion. Les distances arithmétiques pondérées D_{med} sont inférieures à la distance moyenne classique D_{moy} dans chaque polyèdre, et on peut noter que l'écart entre ces deux valeurs évolue avec celui entre l'ECoN et la coordinence CN, c'est à dire quand les polyèdres deviennent de plus en plus déformés.

Le réseau tridimensionnel de $\text{Li}_{4.03}\text{Co}_{1.97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Fig. 2) peut être décomposé en deux types de couches polyédriques. Le premier type, dans le plan ab et d'épaisseur égale environ au paramètre c , résulte de la jonction entre les octaèdres CoO_6 partageant tous leurs sommets avec les groupements di-phosphate. Entre les couches de ce premier type sont intercalées des couches d'un second type formées par les polyèdres $(\text{Co},\text{Li})\text{O}_n$ ($n = 4$ et 5). Ce deuxième type de couches peut se décomposer en chaînes de dimères $(\text{Co},\text{Li})_2\text{O}_{10}$ partageant des sommets et les groupements M_2O_7 ($M = \text{Li}_{0,95}\text{Co}_{0,05}$) assurent la jonction entre ces chaînes. Les cations monovalents Li4 et Li5A/5B logent dans les cavités de ce réseau et apparaissent selon des tunnels parallèles à la direction a .

Les différentes caractéristiques structurales (valence mixte, désordre) font de ce phosphate un matériau original. Les résultats présentés sont basés sur le couplage de l'analyse structurale à l'analyse CD. D'autres tentatives d'exploration des systèmes Li–Co–P/As–O, pouvant conduire à la production de nouvelles phases imprévues comme pour le cas étudié, sont envisagées.

Partie expérimentale

La synthèse a été faite par voie sèche à partir d'un mélange de carbonate de lithium, hydrogénophosphate d'ammonium et un mélange d'oxydes de cobalt Co_2O_3 et Co_3O_4 (Co minimum 71%) dans les proportions molaires Li:P:Co = 2:2:1. Le traitement thermique a été réalisé en deux étapes, la première consistant à chauffer le mélange à 673 K pendant 24 heures. Après broyage, la température est amenée à 873 K et maintenue pendant dix jours. Le mélange a été ensuite lentement refroidi jusqu'à l'ambiante, puis lavé à l'eau bouillante. Des cristaux roses sont obtenus et le cristal étudié a été sélectionné sous une loupe binoculaire.

Données cristallines

$\text{Li}_{4.03}\text{Co}_{1.97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$V = 1030,9 (4) \text{ \AA}^3$
$M_r = 491,94$	$Z = 4$
Monoclinique, $P2_1/a$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 9,817 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 3,88 \text{ mm}^{-1}$
$b = 9,741 (3) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 11,012 (2) \text{ \AA}$	$0,20 \times 0,18 \times 0,15 \text{ mm}$
$\beta = 101,76 (2)^\circ$	

Collection des données

Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4	$R_{\text{int}} = 0,053$
3721 réflexions mesurées	2 réflexions de référence
2191 réflexions indépendantes	fréquence: 120 min
1831 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	variation d'intensité: 1%

Table 1

Paramètres géométriques (Å).

M1—O22	2.113 (3)	Li5A—Li5B	0.65 (2)
M1—O32 ⁱ	2.065 (3)	Li5A—O31 ⁱ	1.891 (13)
M1—O23 ⁱⁱ	2.102 (3)	Li5A—O14	1.960 (14)
M1—O43 ⁱⁱⁱ	2.136 (3)	Li5A—O13 ^{viii}	1.970 (14)
M1—O33 ^{iv}	2.277 (3)	Li5A—O22	2.173 (18)
M2—O41	2.020 (3)	Li5B—O31 ⁱ	1.86 (2)
M2—O42 ⁱ	2.056 (3)	Li5B—O14	1.95 (2)
M2—O32 ^v	2.091 (3)	Li5B—O13 ^{viii}	1.98 (3)
M2—O43 ^v	2.173 (3)	Li5B—O31 ^{viii}	2.24 (3)
M2—O33	2.207 (3)	P1—O11	1.520 (3)
M3—O41	1.891 (5)	P1—O13	1.526 (3)
M3—O21 ⁱⁱⁱ	1.921 (5)	P1—O14	1.528 (3)
M3—O21	1.980 (5)	P1—O12	1.608 (2)
M3—O43 ⁱ	1.982 (5)	P2—O21	1.504 (3)
Co4—O11	2.079 (2)	P2—O22	1.532 (3)
Co4—O23	2.086 (3)	P2—O23	1.534 (3)
Co4—O13 ^{vi}	2.103 (3)	P2—O12	1.614 (3)
Co4—O33 ^{vi}	2.137 (2)	P3—O31	1.510 (3)
Co4—O42	2.192 (3)	P3—O32	1.526 (3)
Co4—O14 ^{vii}	2.205 (3)	P3—O33	1.550 (3)
Li4—O31 ^{iv}	1.942 (7)	P3—O34	1.611 (3)
Li4—O22	1.948 (7)	P4—O41	1.508 (3)
Li4—O11 ^{vii}	1.978 (7)	P4—O42	1.511 (3)
Li4—O14 ^{viii}	2.195 (8)	P4—O43	1.556 (2)
Li4—O13 ^{viii}	2.304 (7)	P4—O34	1.608 (3)

Symmetry codes: (i) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z$; (ii) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, z$; (iii) $-x + 1, -y + 1, -z$; (iv) $x, y + 1, z$; (v) $-x + 1, -y, -z$; (vi) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z$; (vii) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (viii) $-x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + 1$.

Affinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,038$	217 paramètres
$wR(F^2) = 0,100$	4 contraintes
$S = 1,05$	$\Delta\rho_{\max} = 0,89 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
2191 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -0,86 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Enraf–Nonius, 1995); 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, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

Des documents complémentaires et figures concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DN3129). Les processus d'accès à ces archives sont données au dos de la couverture.

Table 2

Analyse CD de la coordinence des cations dans la structure du phosphate étudié.

q_{sof} est le nombre d'oxydation/site-occupation factor, Q est la charge calculée, CN est le nombre de coordination, ECoN est le nombre de coordination effectif, D_{moy} est la distance moyenne classique et D_{med} est la distance arithmétique pondérée; $M1 = \text{Li}_{0,40}\text{Co}_{0,60}^{\text{II}}$, $M2 = \text{Li}_{0,68}\text{Co}_{0,32}^{\text{II}}$ et $M3 = \text{Li}_{0,95}\text{Co}_{0,05}^{\text{III}}$; $\sigma = [\sum_i(q_i - Q_i)^2/N - 1]^{1/2} = 0,02$.

Cation	q_{sof}	Q	CN	ECoN	D_{moy}	D_{med}
M1	1,597	1,592	5	4,858	2,245	2,124
M2	1,321	1,310	5	4,802	2,110	2,095
M3	1,102	1,092	4	3,936	1,943	1,937
Co4	2,00	1,989	6	5,891	2,134	2,127
Li4	1,00	0,981	5	4,185	2,074	2,004
Li5A	0,61	0,596	4	3,672	1,998	1,965
Li5B	0,38	0,379	4	3,371	2,010	1,943
P1	5,00	5,032	4	3,927	1,544	1,539
P2	5,00	5,038	4	3,905	1,546	1,539
P3	5,00	4,984	4	3,913	1,550	1,544
P4	5,00	5,007	4	3,908	1,546	1,539

References

Amine, K., Yasuda, H. & Yamachi, M. (2000). *Electrochem. Solid State Lett.* **3**, 178–179.

Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.

Brown, I. D. (1987). *Phys. Chem. Miner.* **15**, 30–34.

Enraf–Nonius (1995). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf–Nonius, Delft, les Pays-Bas.

Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.

Guesmi, A., Driss, A. & Nespolo, M. (2006). *J. Solid State Chem.* **179**, 2466–2471.

Gummow, R. J., Liles, D. C. & Thackeray, M. M. (1993). *Mater. Res. Bull.* **28**, 235–246.

Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.

Hoppe, R., Voigt, S., Glaum, H., Kissel, J., Muller, H. P. & Bernet, K. (1989). *J. Less Common Met.* **156**, 105–122.

Kornev, I., Rivera, J.-P., Gentil, S., Jansen, A. G. M., Bichurin, M., Schmid, H. & Wyder, P. (1999). *Physica B*, **271**, 304–308.

Lee, Y. J. & Chon, H. J. (1996). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 3453–3457.

Li, G., Azuma, H. & Tohda, M. (2002). *Electrochem. Solid State Lett.* **5**, 135–137.

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.

Nespolo, M., Isobe, M., Iida, J. & Kimizuka, N. (2000). *Acta Cryst.* **B56**, 805–810.

Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. (1997). *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188–1194.

Pauling, L. J. (1929). *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026.

Rivera, J. P. & Schmid, H. (1994). *Ferroelectrics*, **161**, 91–97.

Sanz, F., Parada, C. & Ruiz-Valero, C. (2000). *Chem. Mater.* **12**, 671–676.

Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.