

Mohamed Faouzi Zid, Ahmed
Driss* et Tahar JouiniLaboratoire de Matériaux et Cristallographie,
Faculté des Sciences, Université de Tunis
El-Manar, 2092 El-Manar, Tunis, Tunisia

Correspondence e-mail: ahmed.driss@fst.rnu.tn

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 298$ K
Mean $\sigma(\text{Mg}-\text{O}) = 0.004$ Å
Disorder in solvent or counterion
 R factor = 0.031
 wR factor = 0.088
Data-to-parameter ratio = 10.8For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>. $(\text{Na}_{0.38}, \text{Ca}_{0.31})\text{MgFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$

The structure of sodium calcium magnesium iron phosphate, $(\text{Na}_{0.38}, \text{Ca}_{0.31})\text{MgFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, consists of an $[\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ framework, built up by chains of edge-sharing $(\text{FeO}_6-\text{FeO}_6-\text{MgO}_6)$ octahedra running along the $[\bar{1}01]$ direction. The chains are linked together *via* the common corners of phosphate tetrahedra to form sheets parallel to the ab plane. Adjacent sheets are also connected through PO_4 tetrahedra, thus giving rise to an open framework with two different kinds of channels where the Na^+ and Ca^{2+} cations are located.

Reçu le 7 février 2005
Accepté le 3 mars 2005
Internet 11 mars 2005

Commentaire

Les structures caractérisées comme étant des 'Alluaudites' ont été présentées pour la première fois par Fisher (1955). Par la suite plusieurs équipes de recherche ont mis en évidence un nombre considérable de matériaux de formulation générale $AA'M_2(\text{XO}_4)_3$ ayant différents degrés d'oxydation pour les métaux A et M (A = mono ou bivalent et M = métal de transition). En effet, leurs charpentes covalentes sont définies par l'unité structurale $M_2(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{P}, \text{As}$). De plus, l'adaptabilité des octaèdres MO_6 aux tétraèdres XO_4 conduit à un arrangement cubique dans les structures types nasicon (Losilla *et al.*, 1998), grenat (Nakatsuka *et al.*, 2003) et $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (Evans *et al.*, 1998), ou bien monoclinique et/ou orthorhombique dans les structures type Alluaudite (Chouaibi *et al.*, 2001; Piffard *et al.*, 1987). Les phosphates doubles de fer et d'alcalin ou alcalinoterreux présentant ce type de structure sont aussi étudiés, pas seulement pour leur importante propriété magnétique (Chouaibi *et al.*, 2001) mais aussi de conduction ionique ou d'échange d'ions (Daidouh *et al.*, 1997; Lii & Wang, 1989), ou bien par leur utilisation comme inhibiteur de corrosion (Leroux *et al.*, 1995) ou produits d'intercalation. Ils peuvent avoir aussi un rôle important en catalyse

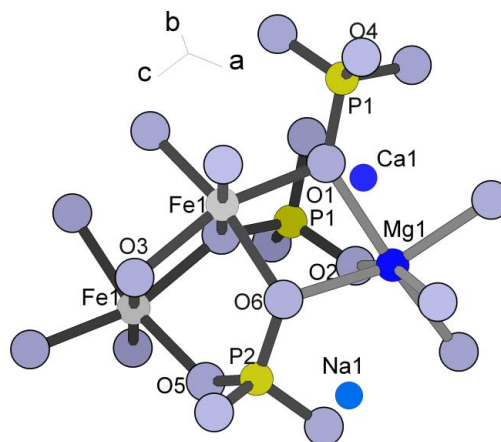


Figure 1
Unité asymétrique dans $(\text{Na}_{0.38}, \text{Ca}_{0.31})\text{MgFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$.

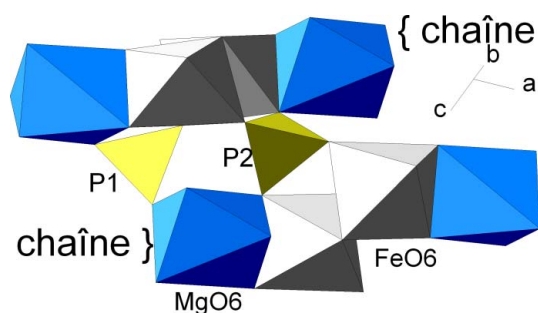


Figure 2
Connection des chaînes ($\text{FeO}_6\text{-FeO}_6\text{-MgO}_6$) au moyen des tétraèdres PO_4 .

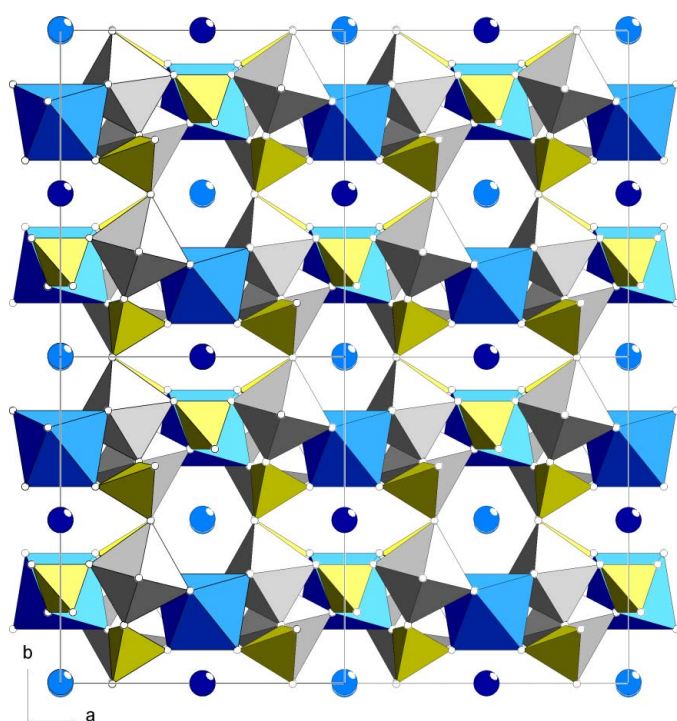


Figure 3
Projection de la structure de $(\text{Na}_{0,38}, \text{Ca}_{0,31})\text{MgFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ selon c , montrant les canaux où logent les cations.

hétérogène (Nguyen & Sleight, 1996; Centi *et al.*, 1988). C'est dans ce cadre que nous avons choisi l'exploration des systèmes $A\text{-Fe-P-O}$. Un nouveau produit de symétrie monoclinique a été synthétisé par réaction à l'état solide. Le mode de préparation, la détermination de la structure par diffraction des rayons-X sur monocristal et certaines propriétés physiques seront présentés dans ce travail.

La structure du composé étudié peut être décrite à partir de la charpente anionique $[\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ formée de chaînes d'octaèdres MO_6 ($M = \text{Fe}, \text{Mg}$) partageant des arêtes selon la séquence ($\text{FeO}_6\text{-FeO}_6\text{-MgO}_6$), liées entre elles au moyen des tétraèdres PO_4 par mise en commun de sommets (Fig. 1). L'association de ces polyèdres conduit à un arrangement

bidimensionnel dans lequel chaque tétraèdre P_2O_4 partage ces quatre sommets avec deux paires d'octaèdres appartenant, respectivement, à deux chaînes adjacentes. Par contre, un tétraèdre P_1O_4 dans la structure met en commun trois de ses sommets avec des octaèdres appartenant à la même couche (Fig. 2). Le quatrième sommet O_4 est engagé dans un pont mixte $\text{P}_1\text{-O}_4\text{-Fe}_1$ formé au moyen d'un octaèdre FeO_6 appartenant à une autre couche adjacente. L'association de ces dernières conduit à une charpente tridimensionnelle possédant de larges canaux parallèles à la direction $[001]$ où logent respectivement les cations Na^+ et Ca^{2+} (Fig. 3). Si on se limite à des sphères de coordination de rayons respectifs égaux à la somme des rayons du cation et de l'anion d'après Shannon (1976), la structure présente des distances en accord avec le nombre et la nature des liaisons formées. De plus, les calculs des forces de valences de ces liaisons, utilisant la formule développée par Brown (Brown & Altermatt, 1985; Brese & O'Keeffe, 1991), aboutissent aux valeurs: Fe1 2,89, P1 4,79, P2 4,73, Mg1 1,79, Ca1 2,11 et Na1 0,78. Elles sont proches des charges des cations dans le phosphate de fer étudié. Les distances interatomiques dans la structure sont conformes à celles rencontrées dans la littérature (Korzenski *et al.*, 1998). La structure du composé étudié présente un lien de parenté avec celles appartenant à la même famille des 'Alluaudites' de formulation générale $AA'MM_2(\text{XO}_4)_3$. Cependant, une différence nette peut être observée, d'une part dans l'arrangement des polyèdres MO_6 et $\text{M}'\text{O}_6$ et d'autre part dans l'occupation des sites cristallographiques $(0, \frac{1}{2}, 0)$ et $(0, y, \frac{3}{4})$ du groupe spacial $\text{C}2/c$, par respectivement les cations mono- ou bivalents A et A' . Nous citons à titre d'exemple quelques composés appartenant à la famille des 'Alluaudites' et présentant cette différence structurale: $\text{Na}_{1,72}\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_3$ (Ayed *et al.*, 2002), $\text{Cu}_{1,35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cu}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3$ (Warner *et al.*, 1993), $\text{NaFe}_{3,67}(\text{PO}_4)_3$ (Korzenski *et al.*, 1998), $\text{Ag}_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ (Chouaibi *et al.*, 2001), $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ (Pertlik, 1987) et $\text{NaCaCdMg}_2(\text{AsO}_4)_3$ (Antenucci *et al.*, 1995). L'examen de cette liste montre aussi l'adaptabilité des tétraèdres (XO_4) aux octaèdres (MO_6) pour former une charpente anionique tridimensionnelle conduisant à une famille de composés à valence mixte. Le composé $(\text{Na}_{0,38}, \text{Ca}_{0,31})\text{MgFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ présente une structure ouverte dans laquelle les cations Na^+ et Ca^{2+} occupent partiellement leurs positions dans respectivement deux types de canaux parallèles à la direction $[001]$. Ces différents facteurs déduits à partir de l'étude structurale sont favorables à une bonne mobilité ionique. En effet, l'étude de la conductivité ionique par la méthode des impédances complexes, utilisant un pont d'impédance de type HP4192A, montre que ce matériau, ayant une énergie d'activation égale à 0,713 eV et des conductivités égales à: $1,02 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à 723 K, $3,01 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à 768 K, $3,87 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à 813 K et $6,03 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à 848 K, est classé comme étant un bon conducteur ionique sans atteindre la performance de ses deux analogues $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ et $\beta\text{-Ag}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, reportés dans la littérature (Winand *et al.*, 1990; D'Yvoire *et al.*, 1983; Couturier *et al.*, 1991) comme étant des superconducteurs ioniques (conductivité de l'ordre de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à 600 K).

Partie expérimentale

Les cristaux relatifs à $(\text{Na}_{0,38}\text{Ca}_{0,31})\text{MgFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ont été préparés à partir d'un mélange formé de NaH_2PO_4 (0,39 g), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,31 g), $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,12 g) et $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,54 g), placé dans un creuset en porcelaine et préchauffé à l'air à 598 K pendant une nuit en vue de l'élimination des produits volatils. Il est ensuite porté, par palier de 100 K en effectuant des broyages, jusqu'à 1098 K et abandonné pendant une semaine. A cette température le résidu final était à l'état fondu. Il est ensuite soumis à un refroidissement lent à la vitesse de 5 K h⁻¹ jusqu'à 1048 K puis plus rapide à 50 K h⁻¹ avant d'être ramené à la température ambiante. Des cristaux, de couleur marron, de tailles suffisantes pour une étude structurale ont été séparés du flux par l'eau bouillante. Une analyse qualitative de cristaux par MEB confirme la présence des différents éléments chimiques attendus: Fe, P, Ca, Mg, Na et l'oxygène.

Données cristallines

$(\text{Na}_{0,38}\text{Ca}_{0,31})\text{MgFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$
 $M_r = 442,07$
 Monoclinique, C2/c
 $a = 11,852$ (2) Å
 $b = 12,458$ (1) Å
 $c = 6,3861$ (6) Å
 $\beta = 113,84$ (1)°
 $V = 862,5$ (2) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 3,405$ Mg m⁻³
 Mo K α radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 $\theta = 10\text{--}15^\circ$
 $\mu = 4,27$ mm⁻¹
 $T = 298$ (2) K
 Prisme, marron
 0,20 × 0,08 × 0,04 mm

Collection des données

Diffractionnètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: balayage
 ψ (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,672$, $T_{\max} = 0,847$
 1292 réflexions mesurées
 1045 réflexions indépendantes
 904 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,021$
 $\theta_{\max} = 28,0^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 15$
 $k = -2 \rightarrow 16$
 $l = -8 \rightarrow 7$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 1%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,031$
 $wR(F^2) = 0,088$
 $S = 1,11$
 1045 réflexions
 97 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0266P)^2 + 12,2021P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 1,21$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0,73$ e Å⁻³
 Correction d'extinction:
 SHELXL97
 Coefficient d'extinction: 0,0019 (4)

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.

Références

Antenucci, D., Fransolet, A. M., Miehe, G. & Tarte, P. (1995). *Eur. J. Mineral.* **7**, 175–179.
 Ayed, B., Klifa, M. & Haddad, A. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, i98–i100.
 Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
 Brese, N. E. & O'Keeffe, M. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 192–197.
 Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
 Centi, G., Trifiro, J. R. & Franchetti, V. M. (1988). *Chem. Rev.* **88**, 55–61.
 Chouaibi, N., Daidouh, A., Pico, C., Santrich, A. & Veiga, M. L. (2001). *J. Solid State Chem.* **159**, 46–50.
 Couturier, J. C., Angenault, J. & Quartron, M. (1991). *Mater. Res. Bull.* **26**, 1009–1012.
 Daidouh, A., Veiga, M. L. & Pico, C. (1997). *J. Solid State Chem.* **130**, 28–34.
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
 D'Yvoire, F., Pintard-Scrépel, M., Bretey, E. & De La Rochère, M. (1983). *Solid State Ionics*, **9**, 851–858.
 Evans, J. S. O., Mary, T. A. & Sleight, A. W. (1998). *J. Solid State Chem.* **137**, 148–161.
 Fisher, D. J. (1955). *Am. Mineral.* **40**, 1100–1110.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD-4*. Université de Marburg, Allemagne.
 Korzanski, M. B., Schimek, G. L. & Kolis, J. W. (1998). *J. Solid State Chem.* **106**, 301–309.
 Leroux, F., Mar, A., Payen, C., Guyomard, D., Verbaere, A. & Piffard, Y. (1995). *J. Solid State Chem.* **115**, 240–246.
 Lii, K. H. & Wang, S. H. (1989). *J. Solid State Chem.* **95**, 239–245.
 Losilla, E. R., Bruque, S. & Aranda, A. G. (1998). *J. Solid State Chem.* **112**, 53–58.
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
 Nakatsuka, A., Ikuta, Y., Yoshida, A. & Lishi, K. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, i133–i135.
 Nguyen, P. T. & Sleight, A. W. (1996). *J. Solid State Chem.* **122**, 259–265.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Pertlik, F. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 381–383.
 Piffard, Y., Verbaere, A. & Kinoshita, M. (1987). *J. Solid State Chem.* **71**, 121–126.
 Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–759.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
 Warner, T. E., Milius, W. & Maier, J. (1993). *J. Solid State Chem.* **106**, 301–309.
 Winand, J. M., Rulmont, A. & Tarte, P. (1990). *J. Mater. Sci.* **25**, 4008–4013.