

Na₂V₃P₂O₁₃: Préparation et structure cristalline

Amor Haddad¹

Faculté des Sciences de Monastir, Département de Chimie, 5000 Monastir, Tunisie

et

Tahar Jouini

Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

Received April 5, 1993; in revised form October 26, 1993; accepted October 27, 1993

Na₂V₃P₂O₁₃ was synthesized by a solid state reaction at 540°C. Its orthorhombic, *Pccn*, with $a = 10.186(4)$, $b = 11.976(3)$, $c = 8.377(4)$ Å, $V = 1022.0$ Å³, $Z = 4$. The structure was solved and refined to $R = 0.0517$ and $R_w = 0.0417$ for 1239 independent reflections. It is built from PO₄ tetrahedra, V^{VO}₅ square pyramids, and V^{VO}₆ octahedra sharing corners to form a three-dimensional framework. The structure can be decomposed into layers of tetrahedra and square pyramids, showing large windows, linked together by infinite V^{VO}₆ chains running parallel to the layers in the *c* direction, and delimiting large tunnels in the interlayer space where the sodium ions are located. © 1994 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

Nous poursuivons, dans ce travail, l'exploration du système Na₂O–V₂O_n–M₂O₅ ($n = 3, 4, 5$; $M = P, As, Sb, Nb$) dans lequel nous avons précédemment mis en évidence les composés NaVOAsO₄ (1) et (Na_{1,08}V_{0,43}Sb_{0,14})₂(Sb₂O₆)O_{0,84} (2). Cette étude est entreprise dans le but de trouver de nouveaux matériaux, à charpente covalente formée de tétraèdres et d'octaèdres, susceptibles de posséder des propriétés de conduction et d'échange ionique.

L'investigation, par d'autres auteurs, des composés appartenant au même système, a révélé l'existence de Na₅V₂P₃O₁₄·H₂O (3, 4), Na₂VP₂O₈ (5), NaV₃P₃O₁₂ (6), NaVP₂O₇ (7), NaV_{0,66}P_{0,34}O₃ (8), Na_{1+x}V₄P₄O₁₇(OH) ($x = 1,44$) (9), Na_{0,5}VOPO₄ (10), NaVOPO₄ (11, 12) et Na₂VPO₆ (13). Dans ce mémoire, nous décrivons la synthèse et la structure cristalline de Na₂V₃P₂O₁₃.

PRÉPARATION

Des cristaux de Na₂V₃P₂O₁₃ se sont formés dans un mélange préparé dans le but d'obtenir NaVOPO₄, par

¹ Auquel toute correspondance doit être adressée.

analogie avec NaVOAsO₄. Ce mélange de NH₄H₂PO₄, NH₄VO₃ et NaNO₃ est finement broyé, préchauffé à 300°C pendant quatre heures, puis porté au four et à l'air libre à 600°C pendant deux jours. Après refroidissement, on observe dans le mélange pris en masse, la présence de cristaux verts foncés, de forme parallélépipédique, de dimensions pouvant atteindre (0,2 × 0,2 × 0,5) mm³.

Une analyse chimique qualitative, effectuée sur un microscope électronique à balayage, révèle la présence d'atomes de sodium, de vanadium et de phosphore.

Ultérieurement, une deuxième préparation dans les proportions stoechiométriques, effectuée de la même manière mais chauffée à 540°C pour éviter d'atteindre la fusion, conduit à la synthèse de Na₂V₃P₂O₁₃ à l'état pur.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude radiocristallographique sur monocristal montre que Na₂V₃P₂O₁₃ cristallise dans le système orthorhombique. Les conditions d'existence des taches, relevées sur les clichés de Weissenberg (hkl : sans conditions, $hk0$: $h + k = 2n$, $h0l$: $l = 2n$, $0kl$: $l = 2n$), sont caractéristiques du groupe d'espace *Pccn*.

Le tableau 1 regroupe les constantes radiocristallographiques relatives à Na₂V₃P₂O₁₃. Les paramètres de la maille ont été affinés à partir des réflexions du diffractogramme de poudre.

La collecte des données a été effectuée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf–Nonius CAD4, à partir d'un monocristal de dimensions approximatives (0,2 × 0,2 × 0,4) mm³. Les conditions de la collecte sont données au tableau 2.

Les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. Aucune correction d'absorption n'a été faite, compte tenu des faibles dimensions du cristal et de la valeur du coefficient d'absorption linéaire.

TABLEAU 1
Constantes radiocristallographiques
relatives à Na₂V₃P₂O₁₃

	Orthorhombique
Symétrie	Orthorhombique
<i>a</i> (Å)	10,186(4)
<i>b</i> (Å)	11,976(3)
<i>c</i> (Å)	8,377(4)
<i>V</i> (Å ³)	1022,0
<i>Z</i>	4
<i>D_x</i> (g · cm ⁻³)	3,046
Groupe d'espace	<i>Pccn</i>
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (cm ⁻¹)	33,21

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue sur un ordinateur Digital VAX/780. Les coordonnées des atomes de vanadium et de phosphore ont été déterminées par les méthodes directes (14). Des affinements successifs (basés sur *F*) au moyen du programme ORXFLS4 (15), utilisant les facteurs de diffusion des atomes neutres (16), suivis de synthèses de Fourier-différence, ont révélé les positions de l'atome de sodium et des sept atomes d'oxygène.

L'affinement final par pleine matrice des moindres carrés (92 paramètres variables, 13 données par paramètre), des coordonnées atomiques et des paramètres d'agitation thermique anisotrope, conduit à des facteurs de reliabilité pondéré $R_w = 0,0417$ et non pondéré $R = 0,0517$ avec $w = 1/\sigma^2$. Une synthèse de Fourier-différence finale ne révèle aucun pic significatif.

Les tableaux 3 et 4 rassemblent respectivement les coordonnées des positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope.

TABLEAU 2

Données expérimentales relatives aux mesures d'intensités et à l'affinement de la structure de Na₂V₃P₂O₁₃

	Enregistrement
Appareillage	Diffractionnètre automatique Nonius CAD4
Radiation	MoK α ($\lambda = 0,71069$ Å)
Balayage	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage	$\Delta\omega = 1,0 + 0,35 \tan \theta$
Domaine angulaire	$2,0 \leq \theta \leq 30,0$
	Affinement
Nombre de réflexions indépendantes utilisées pour l'affinement	1239
Nombre de variables	92
$R = \sum [F_o - F_c] / \sum F_o $	0,0517
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ Avec $w = 1/\sigma^2$	0,0417

TABLEAU 3
Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (Å²)
de Na₂V₃P₂O₁₃ avec $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

Atome	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>B_{eq}</i>
V(1)	0,4799(1)	0,3469(1)	0,7546(1)	0,80(3)
V(2)	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0,5610(1)	0,85(4)
P	0,4873(1)	0,1197(1)	0,8711(1)	0,83(5)
Na	0,2160(2)	0,0438(2)	0,1032(3)	1,94(9)
O(1)	0,4380(3)	0,4931(3)	0,3076(4)	1,1(1)
O(2)	0,4210(3)	0,1421(3)	0,0322(4)	1,1(1)
O(3)	0,3533(3)	0,0884(3)	0,3465(4)	1,4(1)
O(4)	0,8628(3)	0,1201(3)	0,3877(4)	1,1(1)
O(5)	0,5999(3)	0,1554(3)	0,3925(4)	1,1(1)
O(6)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1301(6)	1,6(2)
O(7)	0,0607(3)	0,2063(3)	0,2484(4)	1,2(1)

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure de Na₂V₃P₂O₁₃ est constituée par une charpente tridimensionnelle, résultant d'un assemblage de tétraèdres PO₄, de pyramides à base carrée V^VO₅, et d'octaèdres V^{IV}O₆ partageant des sommets.

Cet arrangement peut être décomposé en couches de formulation V₂P₂O₁₀ (fig. 1), les atomes d'oxygène O(4) et O(5) appartenant pour moitié à une même couche. Ces couches sont constituées par des tétraèdres PO₄ et des pyramides V^VO₅, connectées par des ponts V^V-O-P et délimitant des fenêtres allongées dans la direction de **b**.

L'organisation des polyèdres PO₄ et V^VO₅ dans une couche peut être décrite soit en considérant des chaînes tétraèdre-pyramide, ou des groupements V₂P₂O₁₀ (fig. 1).

Deux couches (V₂P₂O₁₀) successives sont reliées entre elles par des chaînes d'octaèdres parallèles à **c** (fig. 2). La connexion est assurée par les atomes d'oxygène de la

TABLEAU 4

Paramètres d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) figurant dans l'expression $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ pour Na₂V₃P₂O₁₃

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
V(1)	27(1)	8(0)	28(1)	1(1)	0(1)	2(1)
V(2)	24(1)	10(1)	34(2)	0(1)	0	0
P	28(1)	7(1)	32(2)	0(1)	-3(1)	1(1)
Na	43(2)	45(2)	51(3)	-8(2)	1(2)	7(2)
O(1)	37(3)	7(2)	50(5)	-3(2)	-3(3)	7(3)
O(2)	38(3)	16(2)	34(5)	2(2)	-5(3)	-4(3)
O(3)	35(4)	23(2)	49(5)	-6(2)	4(4)	0(3)
O(4)	24(3)	12(2)	54(5)	5(2)	5(3)	3(3)
O(5)	31(3)	9(2)	49(5)	-2(2)	-1(3)	-2(3)
O(6)	53(6)	25(3)	44(7)	12(4)	0	0
O(7)	42(4)	12(2)	46(5)	5(2)	5(4)	4(3)

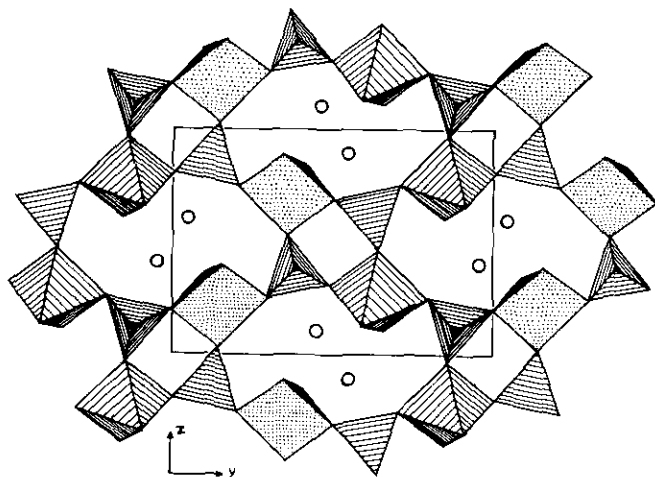


FIG. 1. Projection dans le plan (bc) d'une couche $(V_2P_2O_{10})_n$ de plan moyen (200). (Les ions Na^+ ne se projetant pas sur les fenêtres de cette couche n'ont pas été représentés).

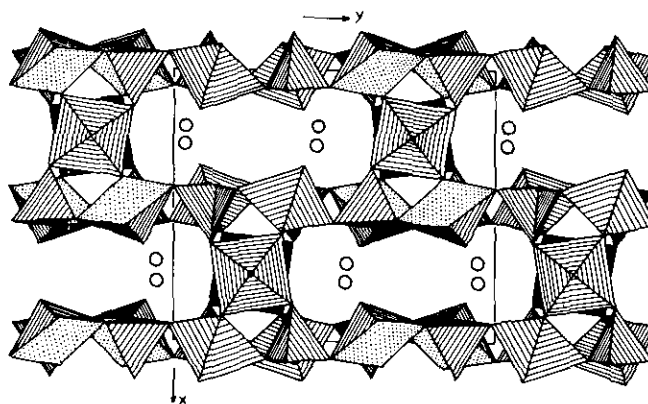


FIG. 2. Projection de la structure de $Na_2V_3P_2O_{13}$ dans le plan (ab).

TABLEAU 5
Principales distances (en Å) et angles de liaisons (en°) pour $Na_2V_3P_2O_{13}$

Polyèdre V^{VO_5}		Polyèdre V^{VO_6}		Polyèdre PO_4	
V	O(3) ^a	O(5) ^a	O(7) ^b	O(2) ^a	O(1) ^c
O(3) ^a	<u>1,602(4)</u>	2,665(5)	2,737(5)	2,797(5)	2,737(5)
O(5) ^a	107,6(2)	<u>1,700(4)</u>	2,622(5)	3,529(5)	2,596(5)
O(7) ^b	100,5(2)	91,8(1)	<u>1,945(3)</u>	2,571(5)	3,840(5)
O(2) ^a	103,0(2)	149,4(2)	82,4(1)	<u>1,959(4)</u>	2,656(5)
O(1) ^c	99,7(2)	89,9(2)	158,2(2)	85,2(1)	<u>1,966(3)</u>
V	O(6) ^d	O(5) ^c	O(4) ^c	O(4) ^e	O(6) ^c
O(6) ^d	<u>1,600(5)</u>	2,753(5)	2,805(5)	2,805(5)	4,189(2)
O(5) ^c	101,6(1)	<u>1,942(3)</u>	3,806(7)	2,712(5)	2,907(5)
O(5) ^e	101,6(1)	156,8(2)	<u>1,942(3)</u>	2,712(5)	2,907(5)
O(4) ^c	102,5(1)	87,4(1)	87,6(1)	<u>1,982(3)</u>	2,898(5)
O(4) ^e	102,5(1)	87,6(1)	87,4(1)	154,9(2)	2,898(5)
O(6) ^c	180,0	78,4(1)	78,4(1)	77,5(1)	<u>2,588(5)</u>
P	O(4) ^f	O(2) ^g	O(1) ^a	O(7) ^b	
O(4) ^f	<u>1,533(4)</u>	2,527(5)	2,531(5)	2,548(5)	
O(2) ^g	111,0(2)	<u>1,534(4)</u>	2,489(5)	2,506(5)	
O(1) ^a	111,1(2)	108,3(2)	<u>1,536(3)</u>	2,439(5)	
O(7) ^b	112,0(2)	109,2(2)	104,9(2)	<u>1,540(4)</u>	
Distances Na-O					
		Na-O(3) ^h	2,325(4)		
		Na-O(1) ⁱ	2,363(4)		
		Na-O(4) ^j	2,469(4)		
		Na-O(2)	2,469(4)		
		Na-O(3)	2,529(4)		
		Na-O(5) ^j	2,663(4)		
		Na-O(7)	2,787(4)		
Code de symétrie					
^a $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$	^b $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$	^c $1 - x, 1 - y, 1 - z$		^d $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	
^e $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, 1 - z$	^f $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$	^g $x, y, 1 + z$		^h $\frac{1}{2} - x, y, z - \frac{1}{2}$	
ⁱ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$	^j $x - \frac{1}{2}, -y, \frac{1}{2} - z$				

chaîne et par deux atomes d'oxygène non partagés dans la couche. Il ne reste finalement qu'un sommet oxygène non doublement lié, appartenant à V^{VO}₅, qui pointe vers l'espace intercouche.

Ce dernier est traversé par les chaînes d'octaèdres V^{IV}O₆ qui le partagent en de larges tunnels, communiquant entre eux par les fenêtres aménagées dans les couches (V₂P₂O₁₀).

Les ions sodium sont situés dans les tunnels : chaque cation se plaçant au niveau d'une fenêtre.

Le tableau 5 regroupe les principales distances interatomiques et les angles de liaisons, calculés au moyen du programme ORFFE4 (17).

La moyenne des distances P–O, dans les tétraèdres PO₄, est égale à 1,536 Å qui est la valeur rencontrée généralement pour cette liaison.

Les ions Na⁺ sont heptacoordinés avec des distances Na–O variant de 2,325 à 2,787 Å.

Les octaèdres V^{IV}O₆ sont déformés, on y observe une distance V^{IV}–O courte égale à 1,600 Å (groupement vanadyle), quatre liaisons intermédiaires (moyenne 1,962 Å) et une liaison longue (2,588 Å).

Les atomes de vanadium au degré d'oxydation (V) sont pentacoordinés. Les pyramides sont également déformées, on y distingue trois liaisons V^V–O, appartenant aux ponts V^V–O–P, de longueur moyenne égale à 1,957 Å. Les deux autres sont respectivement relatives à l'atome d'oxygène libre (1,602 Å) et à celui du pont V^V–O–V^{IV} (1,700 Å).

La comparaison de cette structure avec des travaux antérieurs révèle l'existence de couches analogues à celles que présente notre composé, formées par des tétraèdres PO₄ et des octaèdres V^{IV}O₆, dans la structure de β-VO(HPO₄)·2H₂O (18).

Des couches similaires, formées d'octaèdres M^{VI}O₆ et de tétraèdres PO₄, existent dans les structures de K(MoO₂)(PO₄)·H₂O et de KMoO₂PO₄ (19).

Mais contrairement à Na₂V₃P₂O₁₃, ces couches sont entièrement indépendantes dans β-VO(HPO₄)·2H₂O et sont directement liées dans K(MoO₂)(PO₄)·H₂O et KMoO₂PO₄.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. Y. Piffard du Laboratoire de Chimie du Solide de l'Institut des Matériaux de Nantes pour la collecte des intensités diffractées.

REFERENCES

1. A. Haddad, T. Jouini, et Y. Piffard, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 57 (1992).
2. A. Haddad, A. Verbaere, Y. Piffard, J. C. Jumas, et T. Jouini, *J. Solid State Chem.* **109**, 181 (1994).
3. L. Ben Hamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **96**, 390 (1992).
4. A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* **102**, 281 (1993).
5. N. Kinomura, N. Matsui, N. Kumada, et F. Muto, *J. Solid State Chem.* **79**, 232 (1989).
6. L. Ben Hamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **101**, 154 (1992).
7. Y. P. Wang, K. H. Lii, et S. L. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 1417 (1989).
8. K. L. Idler, C. Calvo, et H. N. Ng, *J. Solid State Chem.* **25**, 285 (1978).
9. A. Le Bail, M. Leblanc, et P. Amoros, *J. Solid State Chem.* **87**, 178 (1990).
10. S. L. Wang, H. Y. Kang, C. Y. Cheng, et K. H. Lii, *Inorg. Chem.* **30**, 3496 (1991).
11. K. H. Lii, C. H. Li, T. M. Chen, et S. L. Wang, *Z. Kristallogr.* **197**, 67 (1991).
12. L. Ben Hamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, et B. Raveau, *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **314**, 585 (1992).
13. V. C. Korthuis, R. D. Hoffmann, Jinfan Huang, et A. W. Sleight, *Chem. Mater.* **5**, 206 (1993).
14. P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, et M. M. Woolfson, "MULTAN 80: A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data," York Univ.
15. W. R. Busing, K. O. Martin, et H. A. Levy, "ORXFLS4: Crystallographic Structure Factor Least-square Program," Oak Ridge National Laboratory, 1979.
16. J. A. Ibers et W. C. Hamilton, "International Tables for X-ray Crystallography, IV," The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
17. W. R. Busing, K. O. Martin, et H. A. Levy, "ORFFE4: Crystallographic Function and Error Program," Oak Ridge National Laboratory, 1979.
18. A. Le Bail, G. Ferey, P. Amoros, D. Beltran-Porter, et G. Villeneuve, *J. Solid State Chem.* **79**, 169 (1989).
19. R. Peascoe, et A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* **95**, 83 (1991).