

## Sur Quelques Nouvelles Phases de Formule $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ ( $x \leq 1$ )

JEAN-PAUL PARANT, ROGER OLAZCUAGA, MICHEL DEVALETTE,  
 CLAUDE FOUASSIER, ET PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au  
 C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, France*

Received July 28, 1970

Several new ternary oxides have been isolated in the manganese-oxygen-sodium system for  $\text{Na}/\text{Mn} \leq 1$ :  $\text{Na}_{0.20}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ) and  $\text{NaMnO}_2$ , both with two allotropic varieties. All structures are characterized by edge sharing ( $\text{MnO}_6$ ) octahedra, forming double or triple chains for small sodium content and bidimensional layers when the  $\text{Na}/\text{Mn}$  ratio becomes close to 1. Electrical and magnetic behaviour of the phases has been determined.

La plupart des phases connues dans le système manganèse-oxygène-sodium correspondaient aux degrés d'oxydation supérieurs du manganèse et à des teneurs élevées en élément alcalin. R. Scholder a obtenu par action de la soude sur  $\text{MnO}_2$  sous courant d'oxygène les composés  $\text{Na}_3\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4$  et  $\text{Na}_5\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_5$  (1, 2).  $\text{Na}_2\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4$ , inaccessible par cette voie, se prépare par action de la soude sur le permanganate  $\text{NaMn}^{\text{VII}}\text{O}_4$  (3). Dans une publication récente, R. Scholder signale qu'il obtient un composé ternaire du manganèse trivalent de formule  $\text{NaMnO}_2$  en faisant réagir la soude sur  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  sous courant d'azote (4). Aucune donnée cristallographique relative à ces phases n'a été publiée.

Il était intéressant d'étudier les possibilités d'insertion du sodium dans le réseau de  $\text{MnO}_2$ . En effet, si de nombreuses études ont montré l'influence des ions présents en solution sur la structure et les propriétés de l'oxyde  $\text{MnO}_2$  obtenu par précipitation, seule une étude systématique par voie sèche pouvait permettre de suivre l'évolution structurale accompagnant l'insertion d'éléments étrangers. On sait que l'oxyde de manganèse existe à l'état naturel sous quatre formes bien définies, dont les structures sont schématisées à la Fig. 1. Elles sont toutes caractérisées par l'existence de files d'octaèdres ( $\text{MnO}_6$ ) liés par leurs arêtes, qui se développent perpendiculairement au plan de la figure. Ces files d'octaèdres n'ont que des sommets communs dans la pyrolusite. Elles se groupent par deux ou par

trois avec mise en commun de leurs arêtes dans les autres variétés et forment des tunnels dans lesquels peuvent s'insérer des cations ou des molécules d'eau. Les structures de la pyrolusite et de la ramsdellite (de type rutile et diaspore respectivement) ne diffèrent que par la répartition des atomes de manganèse dans les sites octaédriques de l'empilement hexagonal compact des oxygènes. La substitution d'une partie des oxygènes par des cations A ou des molécules d'eau dans le cryptomélane et le psilomélane, qui répondent respectivement aux formules  $(\text{A}, \text{H}_2\text{O})_{0.25}\text{MnO}_2$  et  $(\text{A}, \text{H}_2\text{O})_{0.40}\text{MnO}_2$ , modifie cet empilement. Il était admis que seuls des cations de dimensions voisines de celles de l'oxygène [de rayon ionique supérieur à 1.20 Å par conséquent (5)] permettaient de stabiliser ces phases. A l'état naturel le cryptomélane contient du potassium, du baryum (on lui donne alors le nom de hollandite) ou du plomb (coronadite). De telles phases ne s'obtiennent par précipitation qu'à partir d'une solution contenant ces cations; la hollandite peut également être préparée par voie sèche par action du carbonate ou de la potasse sur  $\text{MnO}_2$  (6). Une étude des phases  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  et  $\text{K}_x\text{TiO}_2$  ( $x \leq 0.25$ ) effectuée par A. D. Wadsley et S. Andersson (7) montre parallèlement que si  $\text{K}_x\text{TiO}_2$  possède la structure du cryptomélane, il en va autrement de  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  dont la structure est caractérisée par des couches doubles d'octaèdres à arêtes communes.

Dans tous les échantillons de psilomélane étudiés, l'élément inséré est le baryum.

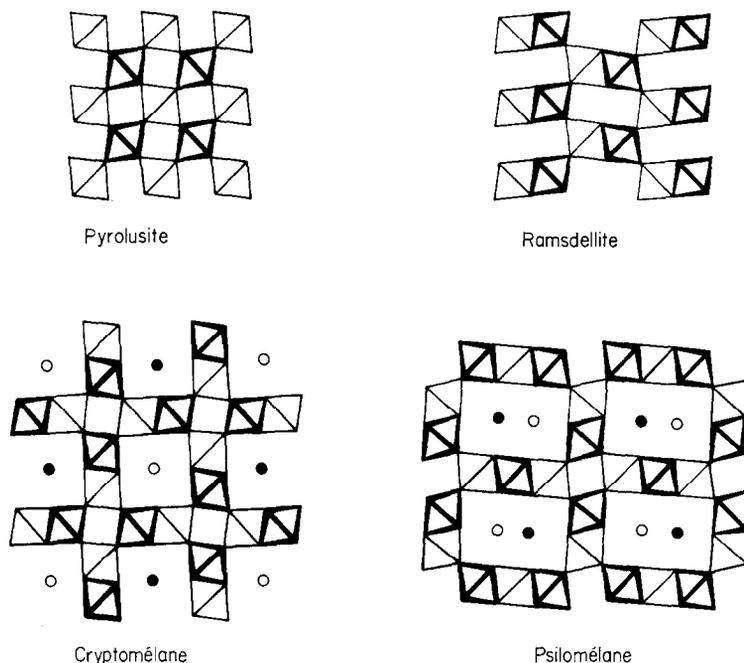


FIG. 1. Structures des variétés naturelles de l'oxyde de manganèse.

Nous avons entrepris une étude du système manganèse-oxygène-sodium en nous limitant aux rapports atomiques Na/Mn  $\leq$  3. La faible stabilité thermique des composés du manganèse tétravalent (la pyrolusite se décompose au voisinage de 500°C sous gaz inerte) nous imposait d'effectuer les préparations sous pression d'oxygène.

Les produits de départ étaient les oxydes MnO<sub>2</sub> ou Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'une part, la soude ou un sel oxygéné alcalin (carbonate, nitrite, manganate...) d'autre part. Le mélange subit un premier traitement sous courant d'oxygène à une température comprise entre 600 et 800°C selon l'agent basique utilisé pour éliminer l'eau, l'anhydride carbonique ou les vapeurs nitreuses, puis un second à la température et à la pression d'oxygène choisies. Le produit de la réaction est ensuite soumis à une trempe.

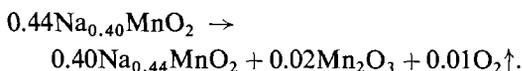
Le degré d'oxydation du manganèse est déterminé par dosage oxydimétrique.

#### Pression d'oxygène d'un bar

La Fig. 2 résume les résultats obtenus entre 550 et 1100°C. Quatre composés oxygénés ternaires correspondant à des rapports atomiques Na/Mn égaux à 0.40, 0.44, 0.70 et 1 ont été mis en évidence. L'analyse thermogravimétrique montre que la teneur en oxygène de trois d'entre eux ne varie pratiquement pas avec la température: les dosages

permettent de leur attribuer les formules Na<sub>0.40</sub>MnO<sub>2</sub>, Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub>, et NaMnO<sub>2</sub>. Le quatrième composé ne possède de composition constante qu'au-dessus de 700°C: il répond alors à la formule Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2</sub>. Il s'oxyde à température inférieure pour atteindre à 550°C la composition Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2.25</sub> (l'étude n'a pas été poursuivie à température plus basse, l'oxydation ne s'effectuant plus alors que très lentement et seulement en surface de l'échantillon). L'oxydation s'accompagne d'un changement de symétrie de la maille pour une composition voisine de Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2.05</sub>. La phase Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2+y</sub>, la plus riche en oxygène, sera désignée dans ce qui suit par la lettre  $\alpha$ , la phase proche de la composition Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2</sub> par la lettre  $\beta$ . L'équilibre entre la phase vapeur et la phase solide ne s'établit que très lentement: un écart de 100°C sépare les températures de transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  pour des vitesses de chauffe ou de refroidissement de 10°C/hr.

La phase Na<sub>0.40</sub>MnO<sub>2</sub> se décompose dès 750°C avec perte d'oxygène selon la réaction:



Les phases Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub> et Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2</sub> correspondant à des degrés d'oxydation plus faibles du manganèse, sont stables jusqu'au voisinage de 1100°C.

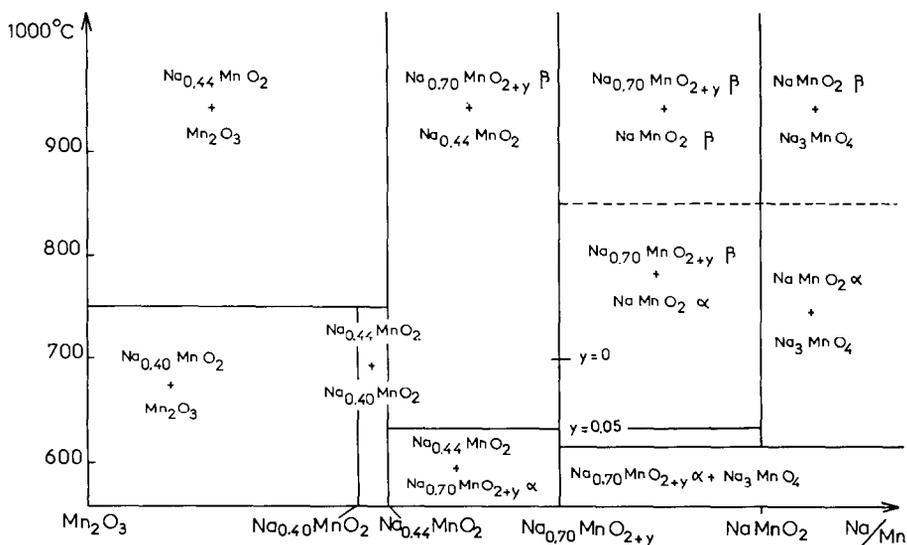


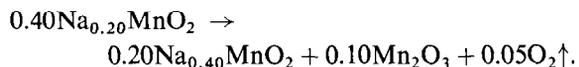
FIG. 2. Résultats obtenus sous Pression d'oxygène d'un bar.

$\text{NaMnO}_2$  n'est stable sous pression d'oxygène d'un bar qu'au-dessus de  $620^\circ\text{C}$ . Il s'oxyde à température inférieure avec formation de la phase  $\text{Na}_{0,70}\text{MnO}_{2+y}\alpha$  et du manganate  $\text{Na}_3\text{MnO}_4$ .  $\text{NaMnO}_2$  a été mis en évidence sous deux formes allotropiques, le point de transformation se situe à  $850^\circ\text{C}$ .

### Pression d'oxygène de quatre bars

Une augmentation de la pression permettait d'espérer l'obtention de phases à faible taux d'insertion, thermiquement peu stables sous pression d'oxygène d'une atmosphère. Une étude à  $700^\circ\text{C}$  sous 4 bars de pression a permis effectivement d'obtenir une nouvelle phase de composition  $\text{Na}_{0,20}\text{MnO}_2$ . Pour des rapports atomiques initiaux  $\text{Na}/\text{Mn} < 0,20$ ,  $\text{Na}_{0,20}\text{MnO}_2$  coexiste avec l'oxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Des rapports plus élevés conduisent successivement aux phases  $\text{Na}_{0,40}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0,70}\text{MnO}_{2+y}\alpha$  et  $\text{Na}_3\text{MnO}_4$ . Les phases  $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$  et  $\text{NaMnO}_2$  ne sont pas stables dans ces conditions de pression.

Sous pression d'oxygène d'une atmosphère  $\text{Na}_{0,20}\text{MnO}_2$  se décompose dès  $680^\circ\text{C}$  selon la réaction:



Les phases à degré d'oxydation intermédiaire du manganèse se présentent sous forme de poudres noires.  $\text{NaMnO}_2$  possède une coloration brun-

jaune. Les phases à faible teneur en sodium  $\text{Na}_{0,20}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0,40}\text{MnO}_2$  et  $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$  résistent à l'action de l'eau ou des acides dilués. Les phases plus basiques sont en revanche rapidement hydrolysées par l'humidité atmosphérique.

### Remarques

A. Aucun manganate(IV) n'a pu être mis en évidence dans le domaine de composition étudié. Nous n'avons pu retrouver la phase  $\text{Na}_2\text{MnO}_3$  que S. A. Kutolin et A. I. Vulikh (8) auraient obtenue par action de la soude ou du carbonate de sodium sur  $\text{MnO}_2$ .

L'étude de l'action de l'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  sur  $\text{MnO}_2$  dans un rapport équimolaire montre que le manganèse(IV) se dismute en donnant naissance aux phases  $\text{NaMn}^{\text{III}}\text{O}_2$  et  $\text{Na}_3\text{Mn}^{\text{VO}}_4$ :



Une telle réaction de dismutation s'observe pour les oxydes tétravalents d'éléments à rayon ionique voisin de celui du manganèse ( $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0,60 \text{ \AA}$  dans la classification de L. H. Ahrens): vanadium ( $r_{\text{V}^{4+}} = 0,63 \text{ \AA}$ ), molybdène ( $r_{\text{Mo}^{4+}} = 0,70 \text{ \AA}$ ), tungstène ( $r_{\text{W}^{4+}} = 0,70 \text{ \AA}$ ). Il semble donc que l'on doive en rechercher la cause dans la faible énergie de réseau qui caractériserait d'éventuelles phases  $\text{Na}_2\text{MO}_3$ .

B. Une étude sous atmosphère inerte a révélé l'absence de toute phase de composition intermédiaire entre l'oxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{NaMnO}_2$ .

## Etude structurale

Les spectres des phases obtenues sont rassemblés aux Tableaux I-IV.

TABLEAU I

Na <sub>0.20</sub> MnO <sub>2</sub>			
<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0 obs.</sub>
1 1 0	6.89	6.89	80
0 2 0	4.85	4.87	60
2 2 0	3.45	3.44	5
1 3 0	3.08	3.08	90
1 2 1	2.393	2.393	100
2 4 0	2.169	2.178	30
1 4 1	1.824	1.822	40
2 5 1	1.530	1.529	30
0 0 2	1.433	1.432	30
1 3 2	1.299	1.299	20
3 7 0	1.279	1.279	10

Na<sub>0.20</sub>MnO<sub>2</sub>

Le spectre de Na<sub>0.20</sub>MnO<sub>2</sub> est caractéristique de celui de la hollandite. Il s'indexe dans le système quadratique, mais la largeur des raies d'indices de Miller différents de 001 conduit à admettre l'existence d'une faible distorsion monoclinique semblable à celle observée pour les phases homologues du potassium ou du baryum.

La comparaison des paramètres de la maille pseudo-quadratique avec ceux de la phase K<sub>0.25</sub>MnO<sub>2</sub> laisse apparaître, comme on pouvait le prévoir, une diminution de la section des tunnels:

Na <sub>0.20</sub> MnO <sub>2</sub>	K <sub>0.25</sub> MnO <sub>2</sub>
<i>a</i> = 9.74 ± 0.03 Å	<i>a</i> = 9.82 ± 0.03 Å
<i>c</i> = 2.864 ± 0.005 Å	<i>c</i> = 2.864 ± 0.005 Å

Contrairement à la phase relative au potassium, la phase Na<sub>0.20</sub>MnO<sub>2</sub> présente un déficit en alcalin. On peut admettre que la contraction du réseau

TABLEAU II

Na <sub>0.40</sub> MnO <sub>2</sub>				Na <sub>0.44</sub> MnO <sub>2</sub>			
<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0 obs.</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0 obs.</sub>
0 0 1	10.0	9.7	10	0 2 0	13.13	13.17	25
2 0 0	6.88	6.88	<5	1 1 0	8.56	8.60	15
2 0 1	5.38	5.38	100	1 3 0	6.33	6.32	50
0 0 2	4.86	4.85	20	1 4 0	5.32	5.33	50
1 0 2	4.70	4.71	10	2 0 0	4.55	4.55	100
3 0 1	4.30	4.30	<5	1 6 0	3.94	3.95	15
2 0 2	4.15	4.14	<5	0 8 0	3.29	3.29	10
3 0 1	3.99	4.01	5	3 4 0	2.751	2.755	10
4 0 0	3.44	3.44	10	3 5 0	2.629	2.629	100
4 0 1	3.36	3.34	<5	3 6 0	2.500	2.495	15
0 0 3	3.22	3.23	<5	1 5 1	2.398	2.399	65
1 0 3		3.21		2.397			
3 0 2	3.17	3.19	<5	2 3 1	2.309	2.313	15
4 0 1		3.15		2.191		5	
4 0 2	2.934	2.933	20	0 8 1	2.143	2.142	10
0 1 0	2.863	2.860	20	3 1 1	2.056	2.059	25
1 1 0	2.809	2.800	<5	1 9 1	1.979	1.982	15
1 1 1	2.703	2.703	<5	1 13 0		1.978	
4 0 2		2.692		1.977			
2 1 1	2.555	2.570	5	2 9 1	1.852	1.855	15
3 0 3		2.536		1.851			
2 1 1	2.510	2.526	10	2 10 1	1.772	1.773	40
5 0 2		2.491		1.771			
4 0 3	2.466	2.470	<5	4 9 1	1.514	1.515	15
0 1 2		2.464		1.514			
1 1 2	2.406	2.406	80	4 13 0	1.513		

TABLEAU III

$\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y\alpha}$ ( $y = 0.05$ )				$\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y\beta}$ ( $y = 0$ )			
$hkl$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$I/I_{0\text{obs.}}$	$hkl$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$I/I_{0\text{obs.}}$
002	5.59	5.56	100	002	5.62	5.61	100
004	2.783	2.780	15	004	2.799	2.802	25
010	2.491	2.491	15	020	2.612	2.615	10
011	2.430	2.430	< 5	110	2.487	2.488	15
012	2.270	2.273	20	111	2.426	2.428	< 5
013	2.065	2.067	20	022	2.370	2.370	25
014 } 006 }	1.855	1.855 } 1.853 }	15	112	2.271	2.274	35
016	1.487	1.487	5	023	2.141	2.142	15
110	1.438	1.438	15	113	2.070	2.071	15
112 } 008 }	1.391	1.392 } 1.390 }	5	024	1.911	1.912	15
				114	1.860	1.860	40
				026	1.521	1.520	10
				116	1.496	1.494	10
				130	1.486	1.484	15
				200	1.413	1.414	10
				201 } 008 }	1.402	1.403 } 1.401 }	5
				134	1.311	1.311	10
				220	1.245	1.244	< 5
				221 } 028 }	1.236	1.236 } 1.235 }	5
				118	1.224	1.221	5
				222	1.214	1.214	10

manganèse-oxygène, indispensable étant donné la faible taille des ions sodium, nécessite un taux plus élevé en manganèse(IV).

### $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$

Bien que plus complexe, le spectre de  $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$  présente une grande analogie avec celui du psilomélane. Il s'indexe dans le système monoclinique avec des paramètres très voisins (9):

$\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$	$(\text{Ba.H}_2\text{O})_{0.40}\text{MnO}_2$
$a = 13.81 \pm 0.05 \text{\AA}$	$a = 13.85 \text{\AA}$
$b = 2.863 \pm 0.008 \text{\AA}$	$b = 2.88 \text{\AA}$
$c = 9.74 \pm 0.04 \text{\AA}$	$c = 9.56 \text{\AA}$
$\beta = 95^\circ 20'$	$\beta = 92^\circ 50'$

La masse spécifique expérimentale ( $\rho_{\text{obs.}} = 4.25 \pm 0.07 \text{ g/cm}^3$ ) implique deux motifs par maille ( $\rho_{\text{calc.}} = 4.17 \text{ g/cm}^3$ ).

La présence de raies  $hkl$  telles que  $h + k = 2n + 1$ , interdites par le groupe d'espace du psilomélane,

peut résulter soit d'une répartition différente des atomes insérés dans les tunnels soit d'un ordre entre manganèses trivalents et tétravalents qui entraînerait une déformation du réseau oxygéné.

### $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$

Le spectre de la phase  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  a été indexé par isotopie avec le titanate double de sodium et de manganèse trivalent  $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  dont la structure a été récemment déterminée par W. G. Mumme (10). La composition des cristaux de ce titanate n'avait pu être déterminée par des méthodes analytiques, mais avait été déduite de considérations cristallographiques. Des deux formules envisageables,  $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  et  $\text{Na}_5\text{Mn}_5\text{Ti}_4\text{O}_{18}$ , qui conduisaient à des coefficients de fiabilité voisins en raison de la proximité des facteurs de diffusion du manganèse et du titane, W. G. Mumme avait rejeté la seconde en raison de la valeur anormalement élevée qu'elle conférerait au facteur d'agitation thermique du sodium. Notre phase, qui correspond à la formule  $\text{Na}_4\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ , apporte donc une confirmation aux conclusions de W. G. Mumme.

TABLEAU IV

NaMnO <sub>2</sub> α					NaMnO <sub>2</sub> β						
<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0 obs.</sub>	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0 calc.</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0 obs.</sub>	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0 calc.</sub>		
0 0 1	5.32	5.32	72	76	0 0 1	6.27	6.31	36	34		
2 0 1	2.812	2.800	10	11	1 0 2	2.632	2.631	30	30		
0 0 2	2.662	2.659	16	18	1 1 0	2.444	2.448	18	25		
2 0 0	2.600	2.593	14	16	2 0 0	2.384	2.385	85	79		
1 1 1	2.451	2.451	19	25	0 1 2	2.117	2.116	100	102		
2 0 2	2.383	2.376	80	75	0 1 3	1.693	1.693	3	2		
1 1 1	2.115	2.118	100	95	2 1 2	1.582	1.583	61	64		
1 1 2	1.672	1.673	7	8	0 2 0	1.426	1.426	14	11		
1 1 3	1.596	1.595	36	31	0 2 1	1.390	1.391	6	6		
2 0 2	1.572	1.575	46	44	3 1 0		1.389				
3 1 1		1.567			1 1 4	1.327	1.326	12	9		
3 1 0	1.480	1.480	5	4	2 0 4	1.317	1.316	11	16		
2 0 4	1.427	1.431	13	13	1 2 2	1.255	1.254	7	8		
0 2 0		1.430			2 2 0	1.225	1.224	16	14		
1 1 3	1.334	1.333	15	11	2 2 1	1.195	1.201	7	8		
0 0 4		1.329			4 0 0		1.193				
4 0 3	1.319	1.320	5	5							
3 1 1		1.317									
4 0 0	1.301	1.297	5	6							
1 1 4	1.281	1.278	3	3							
0 2 2	1 256	1.260	9	8							
2 0 3		1.253									
2 2 0		1.252									
2 2 2		1.226			1.225	10	10				

Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub> cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace *Pbam*. Les paramètres sont les suivants:

$$a = 9.10 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$b = 26.34 \pm 0.08 \text{ \AA}$$

$$c = 2.821 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

La masse spécifique ( $\rho_{\text{obs.}} = 4.23 \pm 0.07 \text{ g/cm}^3$ ) implique deux motifs par maille ( $\rho_{\text{calc.}} = 4.29$ ).

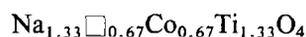
Une représentation schématique de la structure est donnée à la Fig. 3. Les ions manganèse se répartissent dans deux types de sites. Le manganèse (IV) et la moitié du manganèse(III) forment avec les oxygènes des octaèdres (MnO<sub>6</sub>) qui s'assemblent en chaînes doubles ou triples analogues à celles observées dans le réseau du psilomélane. Les ions Mn<sup>3+</sup> restants possèdent la coordinence 5: ils sont placés à l'intérieur de pyramides à base carrée, à plus faible distance des oxygènes du plan de base que de celui situé au sommet. Octaèdres et pyramides s'assemblent en formant des tunnels dans lesquels s'insèrent les ions sodium.

### Les phases Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2+y</sub>α et β

Le spectre de la phase Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2+y</sub>α (0.05 ≤ *y* ≤ 0.25) s'indexe dans le système hexagonal. Les paramètres pour les compositions Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2.05</sub> et Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2.25</sub> sont les suivants:

Na <sub>0.70</sub> MnO <sub>2.05</sub>	Na <sub>0.70</sub> MnO <sub>2.25</sub>
<i>a</i> = 2.876 ± 0.003 Å	<i>a</i> = 2.888 ± 0.003 Å
<i>c</i> = 11.12 ± 0.03 Å	<i>c</i> = 11.24 ± 0.03 Å

La structure de Na<sub>0.70</sub>MnO<sub>2+y</sub>α est semblable à celle de la variété hexagonale des phases K(Tl<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>, K(Ca<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> et K(Cd<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> que nous avons antérieurement étudiées (11). A. F. Reid et J. A. Watts (12) ont récemment obtenu une série de titanates doubles de sodium et de métaux trivalents isotypes de ces phases. Une étude sur monocristal de la phase



a révélé une répartition des atomes au sein de la maille analogue à celle que nous avons adoptée, les

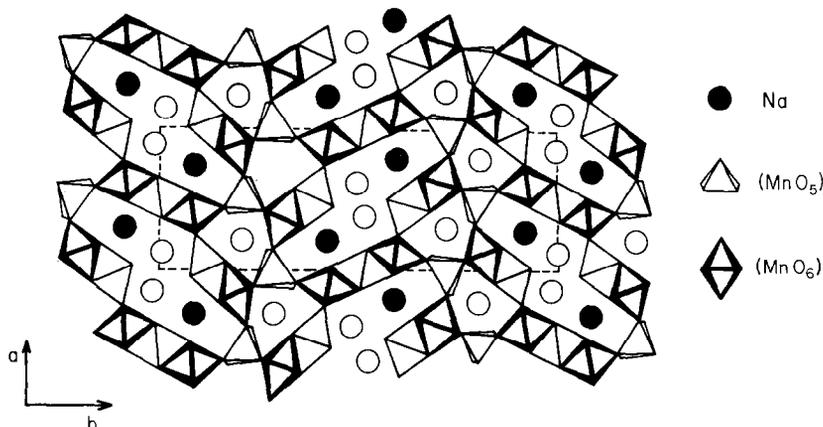


FIG. 3. Structure de la phase  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ .

atomes de sodium et les lacunes se répartissant statistiquement dans les sites du potassium.

La très grande analogie des intensités des raies des spectres de  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y\alpha}$  et  $\text{Na}_{1.33}\text{Co}_{0.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$  (qui sont pratiquement isoélectroniques lorsque  $y$  est petit) ne laisse subsister aucun doute sur leur isotypie.

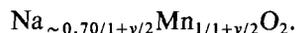
Les atomes d'oxygène et les atomes métalliques constituent alternativement des couches perpendiculaires à l'axe ternaire qui se succèdent dans l'ordre suivant, les lettres A, B, et C ayant leur signification usuelle:

O	Mn	O	Na	O	Mn	O	Na
A	C	B	A	B	C	A	B.

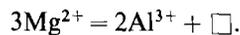
Les atomes de manganèse, situés entre deux couches d'oxygène non superposables par projection sur le plan  $xOy$ , occupent des sites octaédriques, les atomes de sodium, situés entre deux couches qui se superposent, sont au centre de prismes à base triangulaire. La Fig. 4 montre les couches d'octaèdres

$(\text{MnO}_6)$  entre lesquelles s'insèrent les ions sodium.

Il est raisonnable de penser que l'oxydation de  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$  entraîne la formation de lacunes de manganèse dans les feuillets  $(\text{MnO}_2)_n$ , la phase se formulant dans ces conditions:



On observe d'ailleurs une diminution notable de la densité lorsqu' $y$  croit. Ces lacunes et la diminution du nombre d'ions sodium qui assurent la cohésion entre les feuillets expliquent l'accroissement du paramètre  $c$ . La formation de lacunes cationiques au sein des couches  $(\text{MnO}_2)_n$  n'est pas surprenante: la structure de l'hydrargillite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  par exemple dérive de celle de la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  par substitution de l'aluminium au magnésium suivant le schéma:



Les spectres de la phase  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y\beta}$  ( $y < 0.05$ ) se distinguent de ceux de la phase  $\alpha$  par un

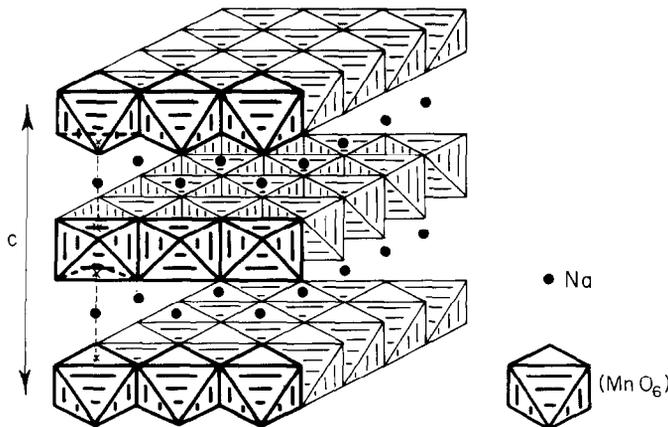


FIG. 4. Structure de la phase  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y\alpha}$ .

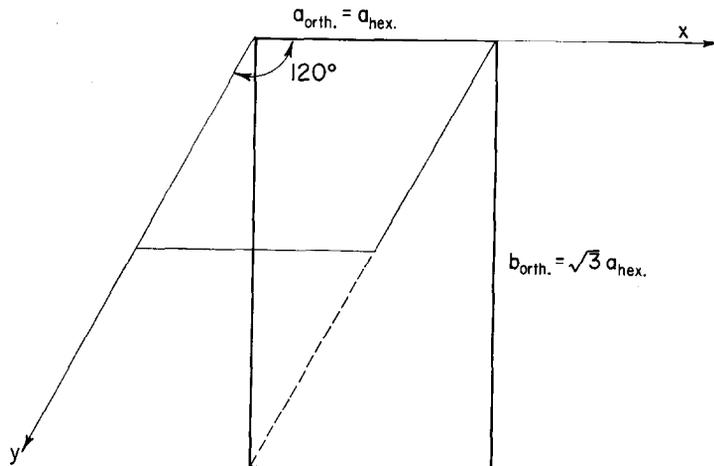


FIG. 5. Passage de la maille hexagonale de  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}\alpha$  à la maille orthorhombique de  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}\alpha$ .

dédoulement des raies caractéristique d'une distorsion orthorhombique. Le passage de la maille hexagonale à la maille orthorhombique est représenté à la Fig. 5. Un écart du rapport  $b_{\text{orth.}}/a_{\text{orth.}}$  à la valeur  $\sqrt{3}$  entraîne un dédoublement des raies  $(hkl)_{\text{hex}}$  pour  $h$  ou  $k \neq 0$ . Deux indexations sont possibles suivant qu'on attribue au rapport  $b/a$  une valeur supérieure ou inférieure à  $\sqrt{3}$ . Les paramètres ne subissent qu'une faible variation avec la teneur en oxygène. Les deux hypothèses envisagées conduisent pour la composition  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$  aux valeurs suivantes:

(I) $b/a = 1.85$	(II) $b/a = 1.61$
$a = 2.835 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$a = 3.082 \pm 0.003 \text{ \AA}$
$b = 5.23 \pm 0.01 \text{ \AA}$	$b = 4.975 \pm 0.01 \text{ \AA}$
$c = 11.21 \pm 0.03 \text{ \AA}$	$c = 11.21 \pm 0.03 \text{ \AA}$

Il semble raisonnable d'écarter la seconde hypothèse car la déformation de l'octaèdre  $\text{MnO}_6$  conduirait à la formation hautement improbable de quatre liaisons longues et de deux liaisons courtes. Bien que peu précise en raison de la sensibilité de  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$  à l'humidité atmosphérique, la mesure de la masse spécifique conduit également à retenir la première hypothèse:  $\rho_{\text{obs.}} = 4.16 \pm 0.07 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{calc. (I)}} = 4.10 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{calc. (II)}} = 3.99 \text{ g/cm}^3$ .

On doit évidemment, étant donné le taux élevé en manganèse trivalent ( $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}_{\text{tot}} = 0.70$ ), imputer cette distorsion à l'effet Jahn-Teller. Dans la phase  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}\alpha$ , le taux en manganèse trivalent ( $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}_{\text{tot}} \leq 0.60$ ) est insuffisant pour déformer le réseau oxygéné. On peut remarquer que dans les solutions solides entre  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et les spinelles

cubiques, la déformation quadratique s'observe lorsque le taux en manganèse trivalent dans les sites octaédriques occupés excède 60% environ (13).

### $\text{NaMnO}_2\alpha$ et $\beta$

On pouvait prévoir, compte tenu de la taille du manganèse et du sodium, que les structures des variétés de  $\text{NaMnO}_2$  dériveraient de l'empilement cubique à faces centrées, l'effet Jahn-Teller introduisant une distorsion supplémentaire à celle résultant de la présence de cations de nature différente.

Le spectre de la variété basse température de  $\text{NaMnO}_2$  s'indexe dans le système monoclinique avec les paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 5.63 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ b &= 2.860 \pm 0.004 \text{ \AA} \\ c &= 5.77 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ \beta &= 112^\circ. \end{aligned}$$

La masse spécifique ( $\rho_{\text{obs.}} = 4.28 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ ) implique deux motifs par maille ( $\rho_{\text{calc.}} = 4.27 \text{ g/cm}^3$ ).

La structure est apparentée à celle de la variété rhomboédrique du ferrite de sodium  $\text{NaFeO}_2\alpha$ . Celle-ci comporte des couches d'oxygènes de succession ABCABC, entre lesquelles les atomes de fer et de sodium s'insèrent alternativement en occupant les sites octaédriques. Ce mode de coordination du sodium constitue donc la différence essentielle avec la structure de la phase



La structure peut également être décrite à partir d'une maille monoclinique représentée à la Fig. 6.

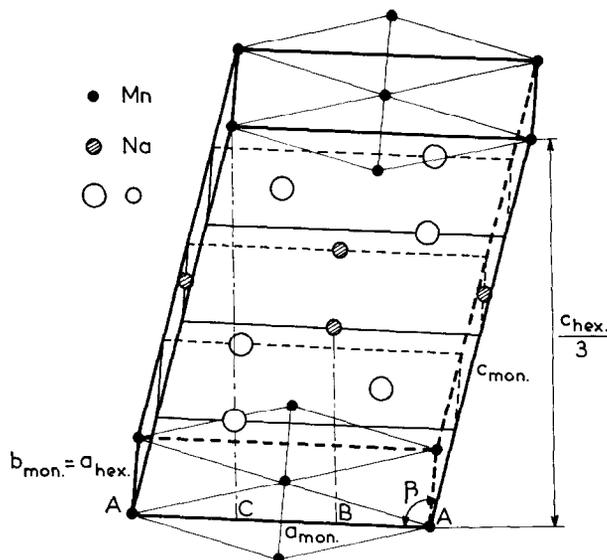


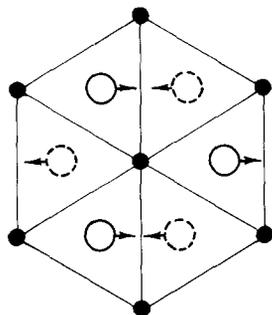
FIG. 6. Relation entre la maille monoclinique de  $\text{NaMnO}_2$  et la maille hexagonale de type  $\text{NaFeO}_2$ .

Les paramètres de la maille monoclinique et de la maille hexagonale multiple sont liés par les relations :

$$\frac{a_{\text{mon}}}{\sqrt{3}} = b_{\text{mon}} = a_{\text{hex}}$$

$$\frac{c_{\text{mon}}}{\sin \beta} = \frac{c_{\text{hex}}}{3}$$

La tendance du manganèse(III) à former quatre liaisons courtes et deux longues entraîne un déplacement relatif des atomes de manganèse et d'oxygène, schématisé à la Fig. 7, qui s'accompagne d'une augmentation du rapport  $a/b$ , qui prend la valeur



- Mn en O
- O en +z
- O en -z

FIG. 7. Déplacements relatifs des atomes d'oxygène et de manganèse dans  $\text{NaMnO}_2$ .

1.97. Une telle distorsion (moins prononcée cependant  $a/b = 1.86$ ) avait été mise en évidence pour la variété basse température du nickélate de sodium  $\text{NaNiO}_2$ , dans lequel les ions  $\text{Ni}^{3+}$  sont à spin faible (14). Elle disparaît par élévation de température : dès  $200^\circ\text{C}$   $\text{NaNiO}_2$  possède la structure  $\text{NaFeO}_2$ . Mais une étude de la variation des paramètres de  $\text{NaMnO}_2$ , effectuée à l'aide d'une chambre de diffraction X de haute température ne révèle aucune atténuation de la distorsion même à  $800^\circ\text{C}$ .

La qualité du spectre de poudre de  $\text{NaMnO}_2$  a permis d'effectuer un calcul des facteurs de structure et de préciser les positions atomiques. Après plusieurs cycles d'affinement le coefficient de reliabilité se stabilise à la valeur  $R = 0.07$ . Les positions atomiques obtenues sont les suivantes :

	x	y	z
Mn en (2a)	0	0	0
Na en (2d)	0	0.500	0.500
O en (4i)	0.278	0	0.795

Ces coordonnées correspondent à quatre liaisons manganèse-oxygène de  $1.97 \text{ \AA}$  et deux liaisons longues de  $2.33 \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont voisines de celles habituellement observées (une étude sur monocristal de la phase  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  donne les valeurs suivantes : liaisons courtes :  $1.90$  à  $1.96 \text{ \AA}$ , liaisons longues :  $2.37$  et  $2.48 \text{ \AA}$ ) (15).

Le spectre de  $\text{NaMnO}_2\beta$  s'indexe dans le système orthorhombique avec les paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 4.77 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ b &= 2.852 \pm 0.003 \text{ \AA} \\ c &= 6.31 \pm 0.02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La masse spécifique ( $\rho_{\text{obs.}} = 4.19 \pm 0.07 \text{ g/cm}^3$ ) implique deux motifs par maille ( $\rho_{\text{calc.}} = 4.25 \text{ g/cm}^3$ ).

Une certaine analogie présentée par ce spectre avec celui de la variété basse température permettait de penser que les cations se répartissaient encore dans les sites octaédriques d'un réseau oxygéné de type NaCl déformé. La valeur du paramètre  $a$  est de l'ordre de grandeur de la distance séparant deux sommets opposés d'un octaèdre oxygéné, celle de  $b$  caractérise l'arête de l'octaèdre  $\text{MnO}_6$  dans toutes les phases que nous avons étudiées. La valeur du paramètre  $c$ , sensiblement deux fois supérieure, nous conduisit à envisager un ordre 1-1 dans la direction  $z$  (Fig. 8). A cette répartition des cations correspond le groupe d'espace  $Pm\bar{m}n$ , ce que confirme l'absence dans le spectre des raies d'indice de Miller  $hk0$ :  $h + k = 2n + 1$ . Un calcul des facteurs de structure a été effectué en attribuant aux atomes les coordonnées suivantes:

	$x$	$y$	$z$
Mn en $(2a)$	0.250	0.250	0.625
Na en $(2a)$	0.250	0.250	0.125
$\text{O}_1$ en $(2b)$	0.250	0.750	0.875
$\text{O}_{11}$ en $(2b)$	0.250	0.750	0.375

Il a conduit au coefficient de reliabilité  $R = 0.07$ . La répartition des atomes dans la maille est identique à celle observée récemment par G. Dittrich et R. Hoppe (16) pour la phase  $\text{LiMnO}_2$ .

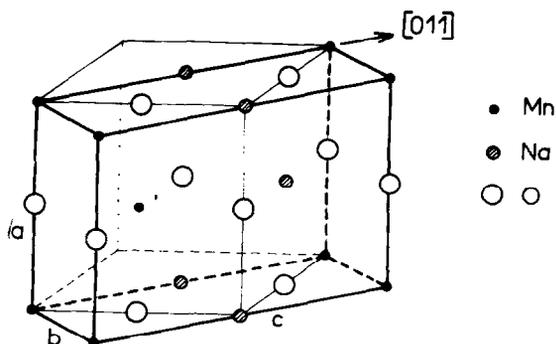


FIG. 8. Relation entre la maille orthorhombique de  $\text{NaMnO}_2\beta$  et la maille cubique de type NaCl.

Les coordonnées indiquées correspondent à un environnement identique des atomes de manganèse et de sodium, qui occuperaient le centre d'octaèdres étirés suivant un axe d'ordre 4. Les quatre liaisons courtes mesureraient 2.13 Å, les deux liaisons longues 2.38 Å. Comme le font remarquer G. Dittrich et R. Hoppe, il est raisonnable de penser qu'en fait ces octaèdres se déforment de manière à réduire les distances manganèse-oxygène et accroître les distances sodium-oxygène. Le nombre trop restreint de raies d'intensité mesurable avec précision dans le spectre Debye-Scherrer ne nous a pas permis de préciser les coordonnées des oxygènes.

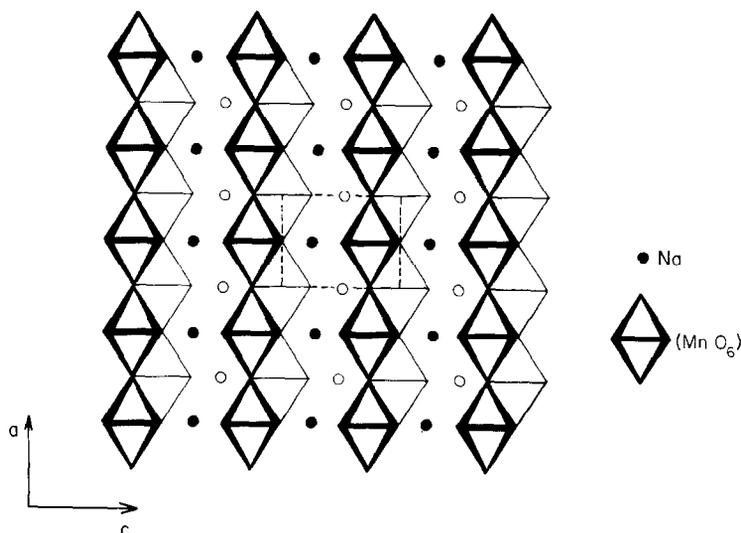
La Fig. 9 montre que les octaèdres ( $\text{MnO}_6$ ) s'assemblent grâce à des arêtes communes en couches perpendiculaires à l'axe  $x$ . Le nombre d'arêtes communes, qui était de 6 dans la variété  $\alpha$ , passe à 4.

Toutes les phases obtenues sont donc caractérisées par l'existence d'octaèdres ( $\text{MnO}_6$ ) à arêtes communes. Ces octaèdres constituent des chaînes doubles ou triples dans les phases à faible teneur en sodium, ils s'unissent en couches bidimensionnelles lorsque la teneur en sodium est voisine de celle du manganèse. Les distances entre atomes de manganèse voisins ne présentent que de faibles écarts quel que soit le degré d'oxydation ou l'ampleur de la déformation due à l'effet Jahn-Teller.

### Propriétés électriques et magnétiques

La conductivité des phases  $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  et  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$  a été mesurée entre 150 et 650°K. Les mesures ont été effectuées sur barreau fritté à 750°C avec une compacité de 90% par la méthode des quatre pointes. La variation du logarithme de la conductivité est linéaire, celle de  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$  présentant toutefois une cassure à 500°K. Les valeurs de la résistivité à 300°K et des énergies d'activation sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Elles caractérisent des semi-conducteurs.

	$\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$	$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$	$\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$
Distance minimale entre Mn proches voisins (Å)	2.86	2.82	2.83
Résistivité à 300°K en $\Omega \text{ cm}$	$10^2$	$2 \times 10^3$	$5 \times 10^4$
Energie d'activation en eV	0.21	0.28	0.62 ( $T < 500^\circ\text{K}$ ) 0.35 ( $T > 500^\circ\text{K}$ )

FIG. 9. Structure idéalisée de la phase  $\text{NaMnO}_2\beta$ .

Les valeurs observées pour les phases  $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$  et  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  sont de l'ordre de grandeur de celles publiées pour l'oxyde  $\text{MnO}_2$  (qui présente toujours des écarts à la stoechiométrie), la conductivité plus faible de la seconde phase, malgré une diminution de la distance entre manganèses voisins, résulte de la présence de la moitié du manganèse(III) dans des sites différents de ceux du manganèse(IV). La structure à couches de  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$  explique la faible conductivité observée.

Quelques mesures magnétiques ont été effectuées entre 20 et 300°K sur les phases  $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$  et  $\text{NaMnO}_2$ . Bien que le manganèse soit simultanément aux degrés d'oxydation 3 et 4, on pouvait difficilement envisager des couplages ferromagnétiques de type double échange puisque les octaèdres s'assemblent pour la plupart par mise en commun d'arêtes.  $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$  présente un caractère antiferromagnétique, sa température de Néel étant voisine de 25°K. Aucun ordre magnétique n'a été observé pour  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ . En revanche  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$  présente une aimantation spontanée en-dessous de 60°K.  $\text{NaMnO}_2\alpha$  est métamagnétique dans l'intervalle de température étudié; un comportement similaire avait été observé dans le cas de  $\text{NaNiO}_2\alpha$ . Une étude approfondie de cette phase nécessiterait l'obtention de mono-

cristaux et l'utilisation de champs magnétiques très élevés.

#### Bibliographie

1. R. SCHOLDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **277**, 234 (1954).
2. R. SCHOLDER, *Angew. Chem.* **70**, 583 (1958).
3. AUGER, *C.R. Acad. Sci. Sér. C.* **151**, 69 (1910).
4. R. SCHOLDER ET U. PROTZER, *Z. anorg. allg. Chem.* **369**, 313 (1969).
5. G. STERR ET A. SCHMIEZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **368**, 226 (1969).
6. J. C. DE CARVALHO, *J. Appl. Chem.* **7**, 145 (1957).
7. A. D. WADSLEY ET S. ANDERSSON, *Nature* **192**, 552 (1961).
8. S. A. KUTOLIN ET A. I. VULIKH, *Izv. Akad. Nauk. SSSR.* **1**, 236 (1965).
9. A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **6**, 433 (1953).
10. W. G. MUMME, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **24**, 1114 (1968).
11. C. FOUASSIER ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1340 (1968).
12. A. F. REID ET J. A. WATTS, *J. Solid State Chem.*, **1**, 310 (1970).
13. D. G. WICKHAM ET W. J. CROFT, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 351 (1958).
14. L. D. DYER, B. S. BORIE ET G. P. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1499 (1954).
15. G. LEPICARD ET J. PROTAS, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **89**, 318 (1966).
16. G. DIETRICH ET R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.* **368**, 262 (1969).