

Préparation et Propriétés d'un Oxyde de Sodium–Fer(II, III): NaFe_2O_3

A. M. EL BALKHI, M. ZANNE, ET C. GLEITZER

*Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au C.N.R.S. N° 158,
Service de Chimie Minérale A, Université de Nancy I, Case Officielle 140,
54037 Nancy Cedex, France*

ET A. COURTOIS

*Laboratoire de Minéralogie & Cristallographie, Equipe associée au C.N.R.S. N° 162,
Université de Nancy I, 54037 Nancy Cedex, France*

Received March 8, 1976

Ce composé peut être préparé, en tube métallique scellé à 1000°C, par diverses réactions entre les constituants du système $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{NaFeO}_2$. Noir et légèrement hygroscopique, il présente deux variétés α et β selon la pression d'oxygène imposée.

L'étude d'un cristal de la forme α montre qu'il appartient au système rhomboédrique, groupe $R3m$, $R\bar{3}m$ ou $R32$, avec $a = 3.047 \text{ \AA}$ et $c = 31.04 \text{ \AA}$ pour la maille hexagonale ($Z = 4$). Sa structure est décrite comme un empilement de plans cationiques et anioniques alternés avec une séquence de 12 plans cationiques schématisée par $3 \times FFMM$ (F : plan contenant Fe; M : plan mixte $\frac{2}{3} \text{ Na} + \frac{1}{3} \text{ Fe}$).

$\text{NaFe}_2\text{O}_3\alpha$ est paramagnétique au-dessus de 94°K avec un moment de $5.40 \mu_B$ par atome de fer. C'est un semi-conducteur de type n avec $E = 0.18 \text{ eV}$. Au-dessus de 1050°C il se dissocie en NaFeO_2 et wüstite sodée avec tendance à l'oxydation de cette deuxième phase.

La forme β est vraisemblablement une variété polytype avec une maille hexagonale ($a = 3.045 \text{ \AA}$, $c = 15.55 \text{ \AA}$) comportant 6 plans cationiques.

This compound is prepared, within sealed metallic tubes at 1000°C, through different reactions between components of the $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{NaFeO}_2$ system. It is black and weakly hygroscopic and gives two forms, α and β , according to oxygen pressure values.

The examination of a crystal of the α form leads to a trigonal cell (space group $R3m$, $R\bar{3}m$ or $R32$) with $a = 3.047 \text{ \AA}$ and $c = 31.04 \text{ \AA}$ for the hexagonal cell ($Z = 4$). The structure is described as a stacking of alternate cationic and anionic planes with a succession of 12 cationic planes: $3 \times FFMM$ (F , plane including Fe; M , mixed plane including $\frac{2}{3} \text{ Na} + \frac{1}{3} \text{ Fe}$).

$\alpha\text{-NaFe}_2\text{O}_3$ is paramagnetic above 94°K with $\mu_{\text{eff}} = 5.40$; it is a semiconductor, n type, with $E = 0.18 \text{ eV}$. Above 1050°C it dissociates into NaFeO_2 and sodic wustite, which oxidizes easily.

The β form is probably a polytype with a hexagonal cell ($a = 3.045 \text{ \AA}$, $c = 15.55 \text{ \AA}$) with six cationic planes.

Dans le cadre de l'étude du système Sodium–Fer–Oxygène nous nous sommes intéressés à la ligne “ $\text{FeO}-\text{NaFeO}_2$ ”. Dans une précédente publication (1) nous avons montré que la solubilité maximum de Na_2O dans Fe_{1-x}O à sa limite inférieure d'oxydation correspondait à un titre en sodium ($\text{Na}/\text{Na} + \text{Fe}$) voisin de 0.19 à 1000°C. Au-delà de cette valeur

il apparaît à côté du cliché de la phase cubique à face centrée de la wüstite saturée en sodium des raies supplémentaires indiquant la présence d'une seconde phase.

Le titre en sodium de ce composé, déterminé par radiocristallographie, correspond à un rapport ($\text{Na}/\text{Na} + \text{Fe} = \frac{1}{3}$): pour des valeurs supérieures il apparaît NaFeO_2 et pour des

rapports inférieurs en remarque la présence de la solution solide limite cubique à faces centrées.

La détermination du degré d'oxydation moyen du fer par analyse chimique conduit à un rapport ($O/Na + Fe = 1$).

Le composé ainsi isolé se formulerait donc $NaFe_2O_3$ et contiendrait autant de fer bivalent que de fer trivalent. L'existence d'une deuxième variété (voir plus loin) nécessite de donner l'indice α à ce composé.

Préparation des échantillons

Deux modes opératoires ont été utilisés :

(1) Des quantités déterminées de $NaFeO_2$, Fe_2O_3 , Fe telles que ($Na/Na + Fe = \frac{1}{3}$ et $O/Na + Fe = 1$) sont intimement mélangées puis placées dans un tube de cuivre qui est scellé après dégazage de la poudre sous un vide de 10^{-5} Torr. Afin d'éviter toute oxydation parasite au cours de la réaction, du fer métallique est placé dans un petit tube de cuivre à l'intérieur du précédent. L'ensemble est ensuite chauffé pendant 48 h sous atmosphère d'azote à $1000^\circ C$ puis trempé.

(2) La même mélange réactionnel peut être calciné dans des conditions identiques aux précédentes en utilisant un tube de nickel qui est scellé après dégazage du mélange sous un vide de 10^{-4} Torr.

Le tube utilisé étant réducteur, sans doute à cause de la présence de petites quantités de carbone¹ il n'est pas alors nécessaire d'introduire du fer pour imposer une atmosphère réductrice.

Détermination du rapport Na/Fe

La détermination du sodium par spectrophotométrie de flamme, et du fer total par volumétrie à l'aide du bichromate conduit à un rapport ($Na/Fe = 0.48$). Ceci confirme le rapport initial, compte tenu de la précision sur la teneur en sodium (environ 5%).

Etude structurale de $NaFe_2O_3\alpha$

Une étude entreprise sur cristal (chambres de Weissenberg et de précession), indique que

¹ La teneur en carbone, dosée par M. Hauden, Ingénieur au Centre de Recherches de Pont-a-Mousson est de l'ordre de 0.1%.

TABLEAU I

<i>h k l</i>	<i>d_c</i>	<i>d_o</i>	<i>I_o</i>	<i>I_c</i>
0 0 3	10.35	10.37	8	5.70
0 0 6	5.17	5.18	9	6.20
0 0 9	3.449	3.454	1	0.20
1 0 1	2.629	2.628	<1	2.70
0 1 2	2.601	2.603	21	14.50
0 0 12	2.587	2.591		
1 0 4	2.498	2.502	36	37.50
0 1 8	2.182	2.184	100	108.00
0 1 11	1.927	1.926	2	0.05
0 1 14	1.697	1.697	3	4.30
1 0 16	1.563	1.562	26	23.10
1 1 0	1.524	1.525	33	35.00
1 1 3	1.507	1.508	<1	0.55
1 1 6	1.461	1.462	2	1.40
0 1 20	1.338	1.339	10	5.30
0 2 1	1.315	1.314	19	19.00
2 0 2				
1 1 12				
0 2 4	1.300	1.301		
2 0 5				

la maille est rhomboédrique, le groupe d'espace étant $R\bar{3}m$, $R32$ ou $R3m$. Les paramètres de la maille hexagonale affinés par une méthode de moindres carrés (2) à partir des distances interréticulaires mesurées sur cliché de poudre (Tableau I) sont :

$$\left. \begin{array}{l} a = 3.047 (1) \text{ \AA} \\ c = 31.04 (2) \text{ \AA} \end{array} \right\} c/a = 10.18$$

La densité mesurée est de 4.74 et correspond à 4 motifs par maille (densité calculée : 4.86).

Les cristaux obtenus étant toujours maclés, la structure a dû être étudiée à partir des intensités du diagramme de poudre. Les raisons suivantes permettent de penser que $NaFe_2O_3\alpha$ possède une structure intermédiaire entre celle de la wüstite et celle de $NaFeO_2\alpha$:

Dans le diagramme de poudre les raies fortes correspondent à une déformation de la maille c.f.c. de la wüstite saturée en sodium à $1000^\circ C$: voir la Fig. 1 dans laquelle on a pris pour la wüstite sodée un paramètre de 4.34 \AA (1).

$NaFe_2O_3\alpha$ serait donc une surstructure de la wüstite, l'axe C de la maille rhombohexa-

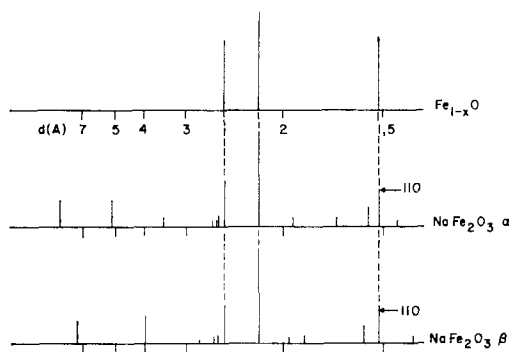


FIGURE 1

gonale étant la diagonale d'espace du cube avec les relations simples :

$$a_H = \frac{\sqrt{2}}{2} a_c \quad \text{et} \quad c_H = 4\sqrt{3} a_c.$$

L'arrangement pourrait donc être un empilement de plans cationiques et anioniques alternés perpendiculaires à l'axe ternaire, analogue à ce que l'on observe aussi bien dans la wüstite que dans NaFeO₂α.

Compte tenu de ces diverses considérations, le modèle structural suivant est envisagé pour NaFe₂O₃α :

—L'empilement des plans d'oxygène est *ABCABCABC*

—Celui des cations est :

FMMFFMFFMMF avec :

F : plan renfermant uniquement Fe

M : plan mixte $\frac{1}{3}$ Fe + $\frac{2}{3}$ Na

(Seul arrangement compatible avec les groupes d'espace observés).

Les mesures d'intensité permettent de valider ce modèle : le facteur *R* ($R = \frac{\sum (I_o - I_c)}{\sum I_o}$)

TABLEAU II

Fe	6c	(0, 0, z) & (0, 0, \bar{z})	z = 0.381 (1)
(Fe, Na)	6c	(0, 0, z) & (0, 0, \bar{z})	z = 0.119 (2)
O ₁	3a	(0, 0, 0)	
O ₂	3b	(0, 0, $\frac{1}{2}$)	
O ₃	6c	(0, 0, z) & (0, 0, \bar{z})	z = 0.235 (3)

obtenu avec tous les atomes en positions initiales vaut 0.25; après affinement des coordonnées atomiques par une méthode de moindres carrés (3), il prend la valeur 0.13.

L'accord n'est pas excellent, à cause probablement du caractère hygroscopique du composé : seule l'utilisation d'un porte échantillon étanche à fenêtre de beryllium, a permis d'obtenir des résultats satisfaisants.

Un facteur d'agitation thermique général $B_G = 0.4 \text{ \AA}^2$ a été fixé arbitrairement après essai. Les intensités calculées et observées figurent au Tableau I, cependant que le Tableau II donne les positions atomiques. Les distances interatomiques sont données par le Tableau III.

Tous les atomes sont en coordinence octaédrique.

Etant donné l'accord moyen, sur les intensités, nous ne donnons pas d'interprétation sur les valeurs des distances interatomiques.

Propriétés de NaFe₂O₃α

(1) Ce composé est relativement instable déjà à la température ambiante et s'hydrolyse lentement.

De plus, la synthèse échoue si la température de préparation dépasse 1050°C.

(2) La conductivité électrique mesurée sur un barreau fritté, est de l'ordre de 0.16

TABLEAU III

	Fe	(Fe, Na)	O ₁	O ₂	O ₃
Fe	(6x) 3.05 (2)	(3x) 2.83 (3)	(3x) 2.29 (1)	(3x) 3.71 (1)	(3x) 2.37 (4)
(Fe, Na)	(3x) 2.83 (3)	(3x) 3.05 (2)	3.68 (2)	(3x) 2.30 (2)	(3x) 1.87 (4)
O ₁	(6x) 2.29 (1)	3.68 (2)	(6x) 3.05 (2)	>5	(6x) 3.52 (4)
O ₂	(3x) 3.71 (1)	(6x) 2.30 (2)	>5	(6x) 3.05 (2)	(6x) 2.75 (4)
O ₃	(3x) 2.36 (4)	(3x) 1.87 (4)	(3x) 3.52 (4)	(3x) 2.75 (4)	(6x) 3.05 (2)

$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à l'ambiante; elle est thermiquement activée avec $E = 0.18 \text{ eV}$ de 110 à 523°K .

La faible valeur de la résistivité et de l'énergie d'activation sont en bon accord avec un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de 1.

De plus, le pouvoir thermoélectrique est constant dans le même domaine de température et égal à $-3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. On peut dire que c'est la mobilité des porteurs qui est thermiquement activée.

(3) L'étude magnétique montre que $\text{NaFe}_2\text{O}_3\alpha$ est paramagnétique. La variation de la susceptibilité avec la température n'a pas permis de mettre une température de Néel en évidence comme pourrait le laisser supposer l'existence de couplages $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}$ (4). Cependant, le domaine de température inférieure à 94°K n'a pas été étudié.

La loi de Curie-Weiss est suivie dans le domaine $94-273^\circ\text{K}$ et conduit à un moment magnétique de $5.40 \mu_{\text{B}}$ et à une température de Curie de -197°K . Ceci correspond au moment calculé dans l'hypothèse spin seul (5.40).

Variété polytype: $\text{NaFe}_2\text{O}_3\beta$

En opérant la synthèse dans des conditions moins réductrices c'est-à-dire en l'absence de fer métal, dans un tube de cuivre scellé, on obtient une phase de même composition chimique (à la précision des mesures près), mais qui diffère de la précédente par son diagramme de rayons X.

Il présente des raies communes avec celui de la variété α : ce sont, en particulier, des raies $hk0$ (voir Fig. 1). Il peut donc s'agir d'une variété polytype, (différant de la précédente par la séquence des plans).

Grâce à cette hypothèse, une indexation a été trouvée avec une maille hexagonale qui possède naturellement la même valeur du paramètre a . Les résultats sont donnés dans le Tableau IV.

Les paramètres affinés dans les mêmes conditions que pour la variété α sont:

$$\left. \begin{aligned} a &= 3.045 (1) \text{ \AA} \\ c &= 15.55 (1) \text{ \AA} \end{aligned} \right\} c/a = 5.107.$$

TABLEAU IV

$h k l$	d_c	d_o
0 0 2	7.775	7.800
0 0 4	3.887	3.900
1 0 0	2.637	2.644
1 0 1	2.599	2.600
1 0 2	2.497	2.505
1 0 4	2.182	2.187
1 0 6	1.848	1.851
1 0 8	1.565	1.567
1 1 0	1.523	1.528
1 1 4	1.417	1.419
1 0 10	1.339	1.340
2 0 1	1.314	1.313
2 2 1	1.314	
1 1 6	1.313	
2 0 2	1.300	1.300
2 0 4	1.248	1.247

Cette valeur correspond donc à 6 plans cationiques (au lieu de 12 dans α). Cette phase étant toujours obtenue avec des traces de la phase voisine (spinelite) ferrimagnétique, il n'a pas été possible de déterminer ses propriétés magnétiques et électriques.

Discussion

Une comparaison entre $\text{NaFeO}_2\alpha$, $\text{NaFe}_2\text{O}_3\alpha$, et $\text{NaFe}_2\text{O}_3\beta$ est résumée dans le Tableau V (où n est le nombre de plans atomiques perpendiculaires à l'axe c). On note que a_H augmente en passant de NaFeO_2 à NaFe_2O_3 , mais que, par contre, c/n diminue (La substitution $\text{Na}^{\text{I}} + \text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow 2 \text{Fe}^{\text{II}}$ n'entraîne, en effet, que de faibles variations de volume).

Notons que de tels arrangements se rencontrent fréquemment dans les oxydes ternaires où un élément alcalin est introduit

TABLEAU V

	$a_H (\text{\AA})$	$c_H (\text{\AA})$	n	$c_{H/n} (\text{\AA})$
$\text{NaFe}_2\text{O}_3\alpha$	3.047	31.04	24	1.291
$\text{NaFe}_2\text{O}_3\beta$	3.045	15.55	12	1.296
$\text{NaFeO}_2\alpha (5)$	3.026	15.96	12	1.327

dans le réseau d'un monoxyde d'un métal de transition avec induction de valence et conservation du rapport anion/cation = 1.

—Dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, on observe, à partir de $x = 0.30$ une ségrégation des cations dans des plans séparés avec une surstructure rhomboédrique ($x = 0.33$ correspondrait à LiNi_2O_3) (6).

—Dans $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, la structure *cfc* n'est conservée que pour $x < 0.2$; ensuite apparaît un domaine biphasé avec LiCoO_2 isotype de $\text{NaFeO}_2\alpha$ (7).

Par contre, les deux variétés de NaFe_2O_3 se différencient des phases du type Na_xMnO_2 (8) ou Na_xCoO_2 (9) dans lesquelles le degré d'oxydation de l'élément de transition est plus élevé, ce qui, joint à la présence de lacunes de sodium, favorise des arrangements différents (coordination prismatique) et un caractère plus covalent. Dans NaFe_2O_3 , la constance de la composition donne à penser à une stabilisation par échange électronique entre Fe^{II} et Fe^{III} .

L'étude se poursuit par la spectrométrie Mössbauer qui pourrait éclaircir ce point, par

d'autres essais de monocristallisation, et par la substitution du fer par d'autres cations.

Bibliographie

1. J. M. CLAUDE, A. M. EL BALKHI, F. JEANNOT, C. GLEITZER, ET J. AUBRY, *Mem. Sci. Rev. Met.* 599 (1975).
2. Programme de A. A. COX, the City University, London.
3. A. COURTOIS ET J. PROTAS, Recueil de programmes cristallographiques vol II. Publication interne au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy (1973).
4. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond", Interscience, New York (1963).
5. A. LEJUS ET R. COLLONGUES, *Comptes Rend.* 254, 2005 (1962).
6. W. BRONGER, H. BADE, ET W. KLEMM, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 333, 188 (1964). J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Chem. Solids* 5, 107 (1958).
7. W. D. JOHNSTON, R. R. HEIKES ET D. SESTRICH, *J. Phys. Chem. Solids* 7, 1 (1958).
8. J. P. PARANT, R. OLAZCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* 3, 1 (1971).
9. C. FOUASSIER, G. MATEJKA, J. M. RÉAU, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* 6, 532 (1973).