

## BRIEF COMMUNICATION

### Synthèse et structure cristalline de $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$

M. E. DE ROY, J. P. BESSE, ET R. CHEVALIER

*Laboratoire de Cristallographie et de Physico-Chimie des Matériaux, U.A. 444, Université de Clermont-Fd II, B.P. 45, 63170 Aubière, France*

ET M. GASPERIN

*Laboratoire Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

Received April 10, 1986

Single crystals of  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  have been grown by electrolytic reduction of a sodium-vanadate melt:  $\text{NaVO}_3$  at  $700^\circ\text{C}$  at atmospheric pressure. The crystal structure was refined to  $R = 0.036$  for 625 observed reflections;  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  is shown to be hexagonal with lattice parameters:  $a = 5.699(1)$  Å and  $c = 13.07(1)$  Å,  $Z = 2$ . The space group is  $P\bar{6}2c$ . The Na cations are surrounded by 12 oxygen anions which form cuboctahedral sites. The V(1) and V(3) cations are surrounded by octahedra, while the V(2) cations occupy triangular bipyramidal sites. The V(1) $\text{O}_6$  octahedra, which have linked edges, form layers parallel to the (001) plane. Two layers are connected by V(3) $\text{O}_9$  faces of linked double octahedra which share corners with the upper and lower V(1) $\text{O}_6$  octahedra. V(2) and Na cations are also present between these layers. © 1987 Academic Press, Inc.

#### I. Introduction

L'électrolyse de sels fondus est une technique qui se développe actuellement dans le but de préparer des composés contenant un élément à valence peu courante ou des phases à stoechiométrie inusuelle. L'intérêt de cette méthode est qu'il est souvent possible d'obtenir des cristaux utilisables pour une étude structurale ou pour des caractérisations physiques. Toutefois la maîtrise des paramètres électrochimiques est nécessaire pour éviter une mosaïcité des cristaux obtenus.

Ce mémoire qui fait suite à l'étude de phases hollandites  $\text{K}_{2-x}\text{V}_{8+2x}\text{O}_{16}$  (1) décrit

la préparation et l'étude structurale d'un nouvel oxyde double à valence mixte  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  obtenu par électrolyse de bains de vanadates de sodium  $\text{NaVO}_3$ .

#### II. Synthèse des monocristaux

Le composé  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  a été obtenu par réduction électrolytique à pression atmosphérique d'un bain de  $\text{NaVO}_3$  fondu à  $700^\circ\text{C}$ . La cellule d'électrolyse utilisée est identique à celle décrite dans une précédente publication (1), l'intensité du courant étant fixée à 500 mA pendant une heure.

Les cristaux obtenus sur la cathode sont libérés de la gangue de  $\text{NaVO}_3$  par lavage à

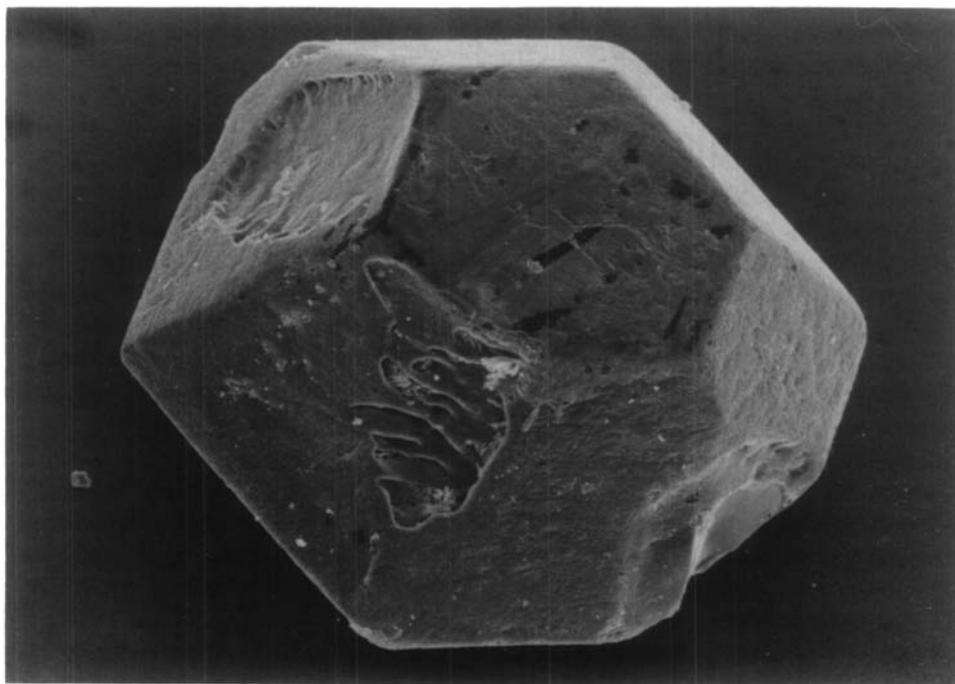


FIG. 1. Cristal de  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  photographié au microscope à balayage.

l'acide acétique dilué et froid puis nettoyés à l'eau distillée. On obtient systématiquement deux phases d'aspect différent:

—des lamelles noires très brillantes et très fines de la phase bronze  $\alpha'$   $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  orthorhombique décrite par J. Galy (2),

—de gros cristaux noirs très bien cristallisés de forme bipyramidale à base hexagonale, le sommet des pyramides étant le plus souvent tronqué (Fig. 1).

Les deux types de cristaux se séparent aisément du fait de leur morphologie très différente.

Un dosage qualitatif et quantitatif de ces cristaux pratiqué à la microsonde indique que le rapport du nombre d'atomes d'oxygène à celui du nombre d'atomes de vanadium est voisin de deux.

### III. Détermination structurale

L'étude préliminaire par les méthodes de

Weissenberg et de précession conduit à l'un des trois groupes d'espace  $P6_3/mmc$ ,  $P62c$ , ou  $P6_3mc$ .

Les paramètres de la maille hexagonale obtenus à l'issue du programme SEARCH sont:  $a = 5,699(1)$  Å et  $c = 13,07(1)$  Å, le nombre d'unités formulaires étant  $Z = 2$ .

L'enregistrement des intensités a été effectué à l'aide du diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 du Centre de Mesures Physiques de l'Université de Clermont-Ferrand dans les conditions suivantes: radiation  $\text{MoK}\alpha$ , monochromateur à lames de graphite,  $0 < \theta \leq 50^\circ$ , intégration en  $\omega$ - $2\theta$  avec une vitesse d'intégration variable comprise entre 1 et  $5^\circ \text{mn}^{-1}$ , amplitude de balayage de la forme  $(0,8 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ .

Les valeurs obtenues ont été moyennées et corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Nous avons ainsi obtenu 861 réflexions indépendantes non nulles.

TABLEAU I  
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENTS

Atomes	V(1)	V(2)	V(3)	Na	O(1)	O(2)	O(3)
Sites	12i	2c	4e	2d	12i	6h	4f
Taux de remplissage	0,5	1	1	1	1	1	1
x	0,5050(9)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{2}{3}$	0,3408(5)	0,147(3)	$\frac{1}{2}$
y	0,0135(2)	$\frac{2}{3}$	0	$\frac{1}{2}$	0,173(1)	0,3051(6)	$\frac{2}{3}$
z	0,0000(3)	$\frac{1}{2}$	0,1477(1)	$\frac{1}{4}$	0,0804(2)	$\frac{1}{4}$	0,0902(3)
$B_{eq}$ (Å) <sup>2</sup>	0,3(1)	0,6(2)	0,4(1)	2,4(4)	0,5(2)	0,6(2)	0,5(2)

Note.  $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$ .

Le cristal utilisé est une bipyramide à base hexagonale dont l'un des sommets présente une troncature hexagonale; sa morphologie complexe: 13 sommets dont un commun à six faces, ne nous a pas permis d'effectuer une correction d'absorption en utilisant le programme AGNOST (3).

La correction d'absorption utilisée est celle de Robert, Teze, Herve et Jeannin (4).

Les facteurs de diffusion sont tirés des "Tables Internationales de Cristallographie" et corrigés des coefficients de diffusion anormale  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$ .

La position des atomes de vanadium est donnée par les sections de Patterson tridimensionnelles. Seul le groupe  $P\bar{6}2c$  permet, en accord avec les sections de Fourier, de placer les atomes de sodium et d'oxygène à des distances compatibles avec leur taille.

Un affinement effectué avec tous les atomes isotropes conduit à un facteur  $R$  de 0,065. Toutefois, l'examen des facteurs d'agitation thermique montre une valeur anormale pour l'atome de vanadium V(1) situé en site 6g. Un nouvel affinement, effectué en localisant cet atome de vanadium V(1) dans le site 12i ( $y \approx 0$ ) avec un taux de remplissage  $\frac{1}{2}$  et en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique pour tous les atomes, conduit à un facteur final  $R = 0,036$  pour 625 réflexions.

Le tableau I rend compte des résultats de l'affinement.

Les distances et angles de liaison caractéristiques sont donnés dans le tableau II.

#### IV. Description et discussion de la structure

L'environnement oxygéné des atomes de vanadium est le suivant:

V(1) est entouré d'un octaèdre;

V(2) est entouré d'une bipyramide à base triangulaire;

V(3) est entouré d'un octaèdre.

Les octaèdres entourant V(1) sont joints par des arêtes et forment, perpendiculairement à l'axe 001, un plan compact d'oxygène rempli au  $\frac{2}{3}$  par les atomes de vanadium; les vides se répartissant périodiquement (Fig. 2). Les plans en cote zéro et en cote  $\frac{1}{2}$  sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un angle de 60°.

Ces plans d'octaèdres V(1)O<sub>6</sub> sont reliés entre eux par des "ponts" constitués de doubles octaèdres V(3)O<sub>6</sub> accolés par une face le long de l'axe 001, ce qui explique la distance courte V(3)-V(3) = 2,676 Å toutefois plus grande que dans le métal où V-V = 2,622 Å.

Ces doubles octaèdres sont reliés par les sommets aux autres octaèdres V(1)O<sub>6</sub> du plan.

Entre ces plans, sont localisés:

—un atome de vanadium V(2) en coordinence cinq,

—un atome de sodium en coordinence

TABLEAU II  
DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å

		Angles en degrés	
<b>Environnement du vanadium V(1)</b>			
V(1)-O(1)	1,905(7)	O(1)-V(1)-O(1)	93,6(7)
V(1)-O(1)	1,914(7)	O(1)-V(1)-O(1)	87,6(9)
V(1)-O(1)	1,962(7) $\langle V(1)-O \rangle = 1,967(9)$	O(1)-V(1)-O(3)	90,4(8)
V(1)-O(3)	1,971(3) $V(1)-V(1) = 2,851(2)$	O(1)-V(1)-O(1)	175,7(1)
V(1)-O(1)	1,973(7)	O(1)-V(1)-O(3)	90,7(3)
V(1)-O(3)	2,079(3)	O(1)-V(1)-O(1)	177,1(9)
		O(1)-V(1)-O(3)	90,0(9)
		O(1)-V(1)-O(1)	88,3(5)
		O(1)-V(1)-O(3)	91,7(1)
		O(1)-V(1)-O(3)	92,3(6)
		O(1)-V(1)-O(1)	90,1(3)
		O(1)-V(1)-O(3)	85,8(1)
		O(3)-V(1)-O(1)	93,3(1)
		O(3)-V(1)-O(3)	177,7(6)
		O(1)-V(1)-O(3)	85,4(3)
<b>Environnement du vanadium V(2)</b>			
V(2)-O(2) × 3:	1,785(3) $\langle V(2)-O \rangle = 1,937(8)$	O(2)-V(2)-O(2) × 3:	120,0
V(2)-O(3) × 2:	2,090(3)	O(2)-V(2)-O(3) × 6:	90,0
		O(3)-V(2)-O(3)	180,0
<b>Environnement du vanadium V(3)</b>			
V(3)-O(1) × 3:	1,899(2) $\langle V(3)-O \rangle = 1,957(2)$	O(1)-V(3)-O(1) × 3:	100,2(5)
V(3)-O(2) × 3:	2,015(2) $V(3)-V(3) = 2,675(9)$	O(1)-V(3)-O(2) × 3:	89,0(5)
		O(1)-V(3)-O(2) × 3:	88,2(6)
		O(1)-V(3)-O(2) × 3:	165,9(9)
		O(2)-V(3)-O(2) × 3:	80,7(1)
<b>Environnement du sodium</b>			
Na-O(1) × 6:	2,739(2)		
Na-O(2) × 3:	2,82(1)		
Na-O(2) × 3:	2,89(1)		

douze à l'intérieur d'un cube octaèdre d'oxygène.

La figure 3 donne une représentation spatiale de la maille.

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  est un composé à valence mixte dans lequel le nombre d'oxydation du vanadium est 3,5. La valence fractionnaire de ce composé résulte de la coexistence dans la structure d'atomes de vanadium à des nombres d'oxydation différents 3 et 4. La seule analyse structurale ne peut permettre de trancher, toutefois parmi les deux hypothèses possibles:  $V(1)^{3+}$ ,  $V(2)^{4+}$ ,  $V(3)^{4+}$  ou

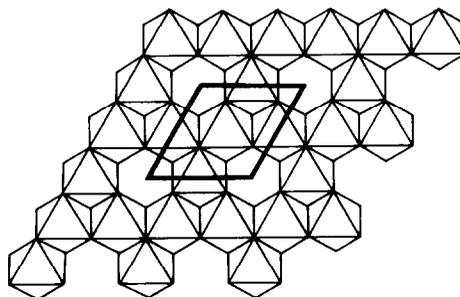


FIG. 2. Plan d'octaèdres  $V(1)O_6$  accolés par les arêtes perpendiculaire à l'axe z.

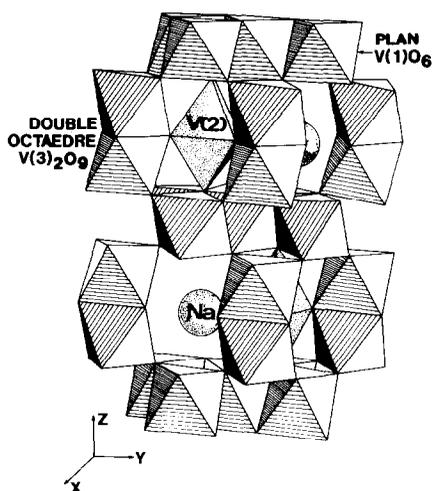


FIG. 3. Représentation spatiale de la maille idéalisée.

$V(1)^{4+}$ ,  $V(2)^{3+}$ ,  $V(3)^{3+}$ , l'attribution d'un nombre d'oxydation +3 à l'atome V(1) est la plus probable compte-tenu des distances

V-O et d'un affinement légèrement meilleur dans la 1ère hypothèse:  $R = 0,036$  pour  $R = 0,039$  dans le deuxième cas.

### Remerciements

Ce travail a pu être effectué grâce au concours financier de l'A. T. P. Pirsem: "Applications de l'électricité à la Chimie."

### Références

1. M. E. DE ROY, J. P. BESSE, ET R. CHEVALIER, *Mater. Res. Bull.* **21**, 567 (1986).
2. J. GALY, A. CASALOT, M. POURCHARD, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci. Paris* **262**, 1055 (1966).
3. J. DE MEULENAER ET H. TOMPA, "Crystallographic Computing Methods," Munksgaard, Copenhagen 1974.
4. F. ROBER, A. TEZE, G. HERVE, ET Y. JEANNIN, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **36**, 7 (1980).