



**HAL**  
open science

## Les bronzes LixV2O5. Structure de la phase B' et affinement de la structure de la phase Y

Jean Galy, Jacques Darriet, Paul Hagenmuller

► **To cite this version:**

Jean Galy, Jacques Darriet, Paul Hagenmuller. Les bronzes LixV2O5. Structure de la phase B' et affinement de la structure de la phase Y. *Revue de Chimie Minerale*, 1971, 8, pp.509-522. hal-00124263

**HAL Id: hal-00124263**

**<https://hal.science/hal-00124263>**

Submitted on 16 Apr 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Les bronzes  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .**  
**Structure de la phase  $\beta'$**   
**et affinement de la structure de la phase  $\gamma$**

par

**Jean GALY, Jacques DARRIET 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.

---

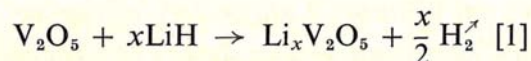
Les bronzes oxygénés de vanadium et de lithium  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  résultent de l'insertion de quantités variables d'ions  $\text{Li}^+$  dans les réseaux de composition  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n^{n-x-}$ . L'étude des propriétés physiques a montré que le vanadium se trouve simultanément aux degrés d'oxydation + IV et + V, les phases pouvant alors se formuler  $\text{Li}_x\text{V}_{2-x}^{5+}\text{V}_x^{4+}\text{O}_5$ .

La première étude systématique des phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  a été effectuée par P. Hagenmuller et A. Lesacherre [1]. Étudiant la réduction de  $\text{V}_2\text{O}_5$  par l'hydrure  $\text{LiH}$ , ces auteurs ont mis en évidence deux phases intermédiaires, l'une monoclinique, l'autre orthorhombique, qu'ils formulaient respectivement  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  et  $\gamma$ . Au cours de l'étude du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{VO}_2$ , J. Galy, A. Hardy, A. Casalot et M. Pouchard ont mis en évidence une troisième phase  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\alpha$  de symétrie orthorhombique et précisé les structures cristallines des trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [2] [3] [4] [5].

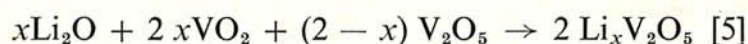
Le système  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  a été réexaminé, une investigation systématique des phases obtenues ayant été effectuée sur monocristal.

### I. Étude chimique et radiocristallographique.

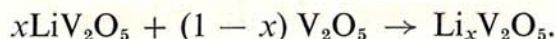
Initialement les méthodes de préparation étaient :



ou :



sous courant d'azote R ou d'argon. Afin d'éviter toute décomposition ou oxydation par des traces d'oxygène, nous avons opéré en tubes scellés d'or à 650° C à partir de mélanges intimes de  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  :



Les tubes sont soumis à une trempe à l'eau en fin de réaction.  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  était préparé par interaction de  $\text{VO}_2$  avec le métavanadate  $\text{LiVO}_3$ .

L'analyse radiocristallographique montre que dans ces conditions de préparation le domaine  $0,22 \leq x \leq 0,62$  précédemment attribué à la phase  $\beta$  se décompose en fait en deux domaines attribuables l'un à la phase  $\beta$  ( $0,22 \leq x \leq 0,37$ ), l'autre à une phase nouvelle  $\beta'$  de structure très voisine ( $0,44 \leq x \leq 0,49$ ). Le domaine de la phase  $\alpha$  est moins étendu  $0 < x \leq 0,04$ .

Les résultats cristallographiques sont groupés au tableau I.

TABLEAU I

*Données cristallographiques relatives aux phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .*

Phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	Phase $\alpha$ $x=0,04$	Phase $\beta$ $x=0,30$	Phase $\beta'$ $x=0,48$	Phase $\gamma$ $x=1$
Système	orth.	mono.	mono.	orth.
Paramètres	$a=11,460 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $b=3,554 \pm 0,002 \text{ \AA}$ $c=4,368 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$a=15,464 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $b=3,599 \pm 0,002 \text{ \AA}$ $c=10,068 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $\beta=110,94^\circ \pm 10$	$a=15,266 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $b=3,618 \pm 0,002 \text{ \AA}$ $c=10,100 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $\beta=107,70^\circ \pm 10$	$a=9,702 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $b=3,607 \pm 0,002 \text{ \AA}$ $c=10,664 \pm 0,006 \text{ \AA}$
Groupe spatial	<i>Pmmn</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>Pnma</i>
$d_{\text{obs.}} (\pm 0,02)$	3,38	3,62	3,44	3,35
$d_x$	3,40	3,65	3,47	3,38
Z	2	6	6	4

Il est raisonnable de penser que cette modification des limites des domaines d'homogénéité résulte de la nouvelle technique de synthèse utilisée. En effet lors du traitement sous courant gazeux quelques atomes d'oxygène ont pu être libérés, stabilisant ainsi la structure de la phase  $\alpha$  ou de la phase  $\beta$  pour un taux plus élevé en lithium; d'autre part la trempe à l'eau des tubes scellés d'or a permis par sa brutalité de figer le système dans son état d'équilibre à 650° C.

## II. Rappels des structures des phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\alpha$ et $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ .

### 1) PHASE $\alpha$

Cette phase peut être considérée comme une solution solide d'ions  $\text{Li}^+$  insérés entre les feuillets qui constituent le réseau de l'anhydride vanadique  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

### 2) PHASE $\beta$

La phase  $\beta$  possède une structure dite à « tunnels ». Le réseau de composition  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n^{nx-}$  contient des tunnels oxygénés parallèles à l'axe cristallographique  $Oy$ ; les atomes de lithium s'insèrent au sein de ceux-ci dans les sites  $M_1'$  et  $M_1''$ , groupés deux par deux (fig. 1). Les atomes d'oxygène qui entourent  $M_1'$  ou  $M_1''$  constituent un polyèdre de coordination 7. La phase  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  ( $x = 0,30$ ) est isotype de  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  ( $x = 0,33$ ) dont la structure a été déterminée par A. D. Wadsley [6].

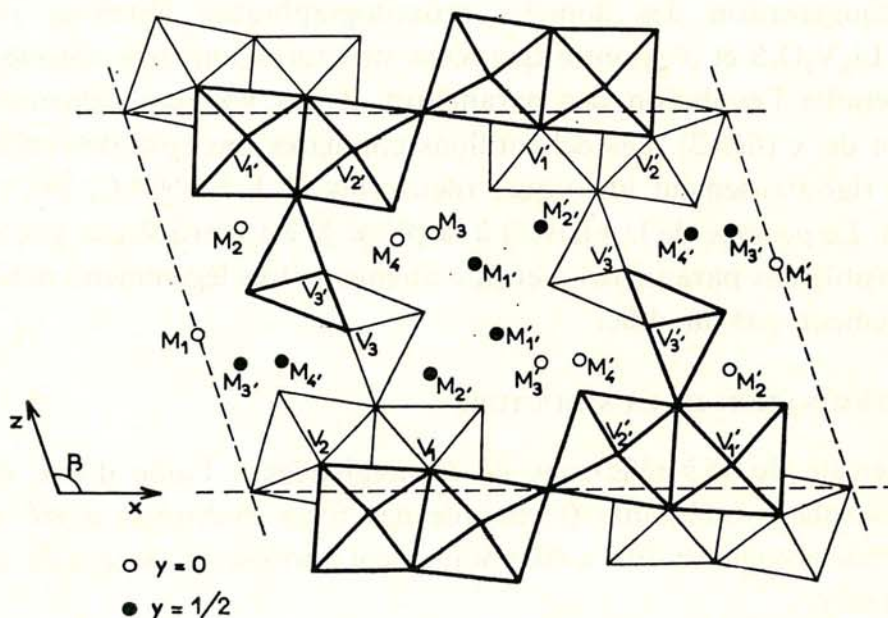


Fig. 1. — Réseau des phases  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ .

La limite théorique de saturation de la phase  $\beta$  correspond à  $x = 0,667$ . Cependant la distance  $M_1 - M_1'$  est relativement courte (2,50 Å) et il paraissait difficile en fait d'y insérer plus de 50 % d'atomes de lithium ( $x = 0,333$ ). J. Galy, J. Darriet, A. Casalot et J. B. Goodenough [7] ont donc envisagé trois autres positions d'insertion possibles au sein des tunnels, ce sont les sites  $M_2$ ,  $M_3$  et  $M_4$  de la figure 1.

La détermination de la structure de la phase  $\beta'$  revêtait une grande importance dans la mesure où le lithium y occupait l'un de ces nouveaux types de sites, plus compatibles avec un taux de saturation élevé.

### III. Structure cristalline de la phase $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta'$ .

#### 1) OBTENTION D'UN MONOCRISTAL ET ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Après quatre jours de chauffe d'un mélange  $0,52 \text{ V}_2\text{O}_5 + 0,48 \text{ LiV}_2\text{O}_5$  en tube scellé d'or nous avons pu isoler des monocristaux se présentant sous forme de fines aiguilles.

La symétrie cristalline, les paramètres et le groupe spatial ont été précisés à partir des diagrammes de Laue et de Weissenberg (radiation  $\text{CuK}\alpha$ ). La mesure de la densité, effectuée dans l'orthophtalate de diéthyle par pycnométrie sur poudre, est en bon accord avec le calcul pour six motifs  $\text{Li}_{0,48}\text{V}_2\text{O}_5$  par maille (tableau I).

#### 2) COMPARAISON DES DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A $\beta$ ET $\beta'$

La comparaison des données cristallographiques obtenues pour les phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  et  $\beta'$  montre que leurs structures sont très voisines. Nous avons étudié l'évolution des paramètres et des volumes élémentaires en fonction de  $x$  (fig. 2). Les échantillons comparés ont subi des cycles thermiques rigoureusement identiques (deux fois 12 h à  $650^\circ \text{C}$ , puis trempe à l'eau). Le passage de la phase  $\beta$  à la phase  $\beta'$  est marqué par une diminution sensible des paramètres  $a$  et  $\beta$ ,  $c$  augmente très légèrement, mais  $b$  n'est pratiquement pas modifié.

#### 3) DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

L'intensité de 183 réflexions  $hkl$  enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante (technique des films multiples) a été mesurée au microdensitomètre. Elle a été uniquement corrigée du facteur de Lorentz-polarisation.

Les facteurs de diffusion pour le vanadium, le lithium et l'oxygène sont ceux des *Tables Internationales* [8].

Nous avons choisi pour  $\beta'$  le même groupe spatial que pour  $\beta$ , soit  $\text{C}2/m$ .

Pour l'ensemble du réseau  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n^{n-}$  lorsque 3 V sont placés en  $(4i)$ , 7 O en  $(4i)$  et 1 O en  $(2a)$ , le calcul conduit à un facteur de reliabilité

$$R = \frac{\sum |KF_o - |F_c|}{\sum |F_c|} \text{ relativement faible : } R = 0,14. \text{ Quelques cycles}$$

d'affinement tridimensionnel l'abaissent très rapidement à  $R = 0,068$ .

Une fonction différence  $F_o - F_c$  (V + O) laisse apparaître une valeur négative pour la densité électronique au voisinage des positions  $M'_1$  et  $M'_{1'}$ , indiquant que celles-ci ne sont pas occupées par le lithium au sein de la

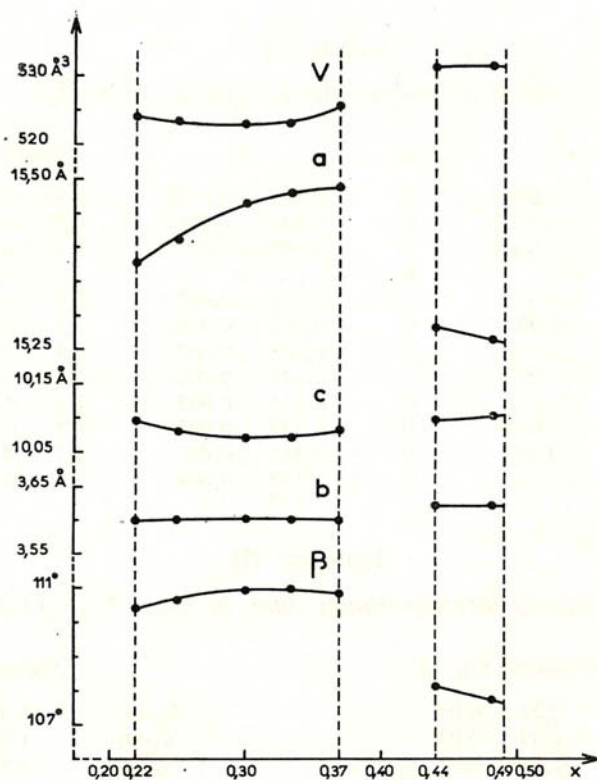


Fig. 2. — Variation des paramètres des phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  en fonction de  $x$ .

phase  $\beta'$ . Par contre nous observons une densité électronique faiblement positive pour le site  $M_3$  d'environnement tétraédrique. Le calcul confirme cette position pour le lithium,  $R$  s'abaisse très légèrement et devient égal pour l'ensemble du réseau à 0,066.

Des essais faisant intervenir le lithium en  $M_2$  donnent  $R = 0,072$ ; dans le cas du site  $M_4$  le lithium est ramené après quelques cycles d'affinement en  $M_3$  ( $M_3$  et  $M_4$  ont même cote  $y$ ).

L'ensemble des résultats obtenus (coordonnées réduites, distances interatomiques, facteurs de structure observés et calculés) est donné aux tableaux II, III et IV.

#### 4) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La figure 3 représente la projection de la structure de  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta'$  sur le plan (0 1 0). Le réseau  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n^{2x-}$  est analogue à celui des phases  $\beta$ . Mais le lithium occupe de manière statistique un site tétraédrique fortement déformé; les distances interatomiques sont en assez bon accord avec les valeurs usuelles :  $(\text{Li} - \text{O})_{\text{moy}} = 2,06 \text{ \AA}$ .

TABLEAU II

Positions atomiques dans la phase  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta'$ .

Atomes	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Position
V <sub>1</sub>	0,3362 ± 0,0004	0	0,0979 ± 0,0005	0,67 ± 0,09	(4 i)
V <sub>2</sub>	0,1151 ± 0,0004	0	0,1191 ± 0,0005	0,83 ± 0,09	(4 i)
V <sub>3</sub>	0,2883 ± 0,0004	0	0,4088 ± 0,0005	0,82 ± 0,10	(4 i)
O <sub>1</sub>	0	0	0	2,3 ± 0,7	(2 a)
O <sub>2</sub>	0,810 ± 0,002	0	0,050 ± 0,002	2,4 ± 0,5	(4 i)
O <sub>3</sub>	0,630 ± 0,002	0	0,077 ± 0,002	1,1 ± 0,4	(4 i)
O <sub>4</sub>	0,431 ± 0,002	0	0,208 ± 0,002	1,4 ± 0,4	(4 i)
O <sub>5</sub>	0,259 ± 0,002	0	0,222 ± 0,002	1,1 ± 0,4	(4 i)
O <sub>6</sub>	0,100 ± 0,002	0	0,271 ± 0,002	1,8 ± 0,4	(4 i)
O <sub>7</sub>	0,249 ± 0,002	0	0,579 ± 0,002	2,1 ± 0,4	(4 i)
O <sub>8</sub>	0,391 ± 0,002	0	0,461 ± 0,002	2,7 ± 0,4	(4 i)
Li	0,535 ± 0,006	0	0,330 ± 0,009	2,5 ± 0,8	(4 i)

TABLEAU III

Distances interatomiques dans la phase  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta'$ .

Distances (en Å)		Distances (en Å)	
V <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	2,28 ± 0,03	V <sub>3</sub> -O <sub>5</sub>	1,80 ± 0,03
V <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	1,99 ± 0,03	V <sub>3</sub> -O <sub>7</sub>	1,98 ± 0,03
V <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	1,53 ± 0,03	V <sub>3</sub> -O <sub>7'</sub>	1,91 ± 0,03
V <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	1,97 ± 0,03	V <sub>1</sub> -V <sub>2</sub>	3,45 ± 0,02
V <sub>1</sub> -O <sub>2'</sub>	1,88 ± 0,03	V <sub>1</sub> -V <sub>3</sub>	3,43 ± 0,02
V <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	1,80 ± 0,03	V <sub>2</sub> -V <sub>3</sub>	3,29 ± 0,02
V <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	2,32 ± 0,03	Li'-O <sub>4</sub>	1,70 ± 0,09
V <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	2,12 ± 0,03	Li'-O <sub>6'</sub>	2,23 ± 0,09
V <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	1,62 ± 0,03	Li'-O <sub>8</sub>	2,07 ± 0,09
V <sub>2</sub> -O <sub>3'</sub>	1,89 ± 0,03		

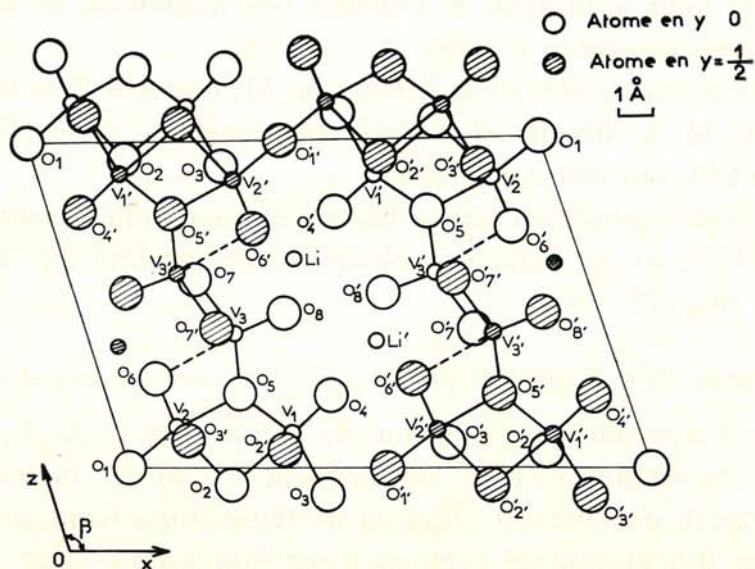


Fig. 3 — Projection du réseau cristallin de la phase  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta'$  sur le plan (0 1 0).

TABLEAU IV  
 Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta'$ .

h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
8	0	0	84.0	93.5	10	0	-8	84.5	-85.8	1	1	8	119.1	112.2
10	0	0	66.6	66.7	10	0	-6	86.7	-83.4	3	1	1	87.6	-103.5
18	0	0	100.1	96.5	10	0	-4	132.2	127.7	3	1	4	102.5	-94.3
2	0	3	93.1	93.8	10	0	-2	261.0	290.4	5	1	2	131.4	128.8
2	0	6	245.1	252.0	12	0	-11	135.8	143.5	5	1	3	168.2	177.2
2	0	10	81.5	-82.5	12	0	-7	162.4	-171.0	5	1	4	230.8	248.5
2	0	11	49.3	37.8	12	0	-5	87.5	-81.2	5	1	7	127.6	-144.1
4	0	2	56.9	-51.0	12	0	-1	177.7	167.8	5	1	8	102.8	-126.6
4	0	3	112.5	-110.5	14	0	-7	95.6	97.0	7	1	5	122.9	123.0
4	0	5	227.6	233.5	14	0	-6	66.2	59.2	9	1	1	230.7	241.1
4	0	7	145.9	144.3	14	0	-5	163.3	158.5	9	1	2	112.5	-121.0
4	0	8	66.8	-84.4	14	0	-2	115.8	-118.9	9	1	4	121.6	-122.2
4	0	11	73.0	-81.2	14	0	-1	152.3	-141.8	9	1	5	132.2	-139.4
6	0	1	305.6	371.2	16	0	-8	79.7	-69.7	13	1	2	109.9	-108.1
6	0	2	153.3	176.4	16	0	-6	81.8	65.0	13	1	1	109.7	-108.8
6	0	3	193.4	221.4	18	0	-6	90.1	-82.1	2	2	0	129.0	-157.8
6	0	4	100.1	-85.9	18	0	-4	102.3	-97.7	4	2	0	92.1	-101.2
6	0	5	75.8	-86.9	18	0	-3	68.8	67.0	2	2	1	60.9	57.6
6	0	7	153.7	-155.0	18	0	-1	67.0	77.8	2	2	2	132.1	-124.1
6	0	10	83.8	92.9	3	1	0	128.3	155.6	2	2	6	204.1	188.7
8	0	2	202.6	213.7	5	1	0	165.6	-177.9	4	2	1	227.5	-278.3
8	0	5	88.8	-92.9	7	1	0	90.4	82.2	4	2	5	175.8	175.7
8	0	6	86.8	-92.3	9	1	0	115.9	106.3	4	2	7	115.7	117.7
8	0	9	55.3	65.7	13	1	0	142.7	-129.2	6	2	1	239.3	244.2
10	0	1	133.4	-129.1	1	1	-2	42.4	33.6	6	2	2	102.3	107.3
10	0	2	178.1	-172.4	1	1	-3	181.8	159.2	6	2	3	153.9	161.4
10	0	3	65.4	-54.5	1	1	-4	81.9	-74.5	6	2	7	125.6	-127.5
10	0	6	77.9	62.7	1	1	-7	101.7	-97.0	8	2	2	154.3	164.6
10	0	7	120.9	117.2	3	1	-1	67.2	70.7	10	2	1	96.5	-103.6
10	0	8	109.6	110.3	3	1	-6	275.3	-266.6	10	2	2	147.2	-139.8
12	0	4	82.9	65.3	3	1	-9	82.4	83.7	10	2	4	99.8	-99.7
14	0	3	132.9	113.3	3	1	-10	113.8	111.5	0	2	1	116.8	99.5
14	0	5	79.0	77.7	3	1	-11	88.7	90.6	0	2	2	112.7	91.2
16	0	1	68.7	67.2	5	1	-3	101.5	-110.2	0	2	3	94.0	-79.7
0	0	3	124.2	-114.6	5	1	-4	143.8	129.9	0	2	4	171.0	-164.3
0	0	4	193.4	-181.6	5	1	-5	114.6	168.1	0	2	6	220.7	-203.8
0	0	5	70.2	-55.1	5	1	-6	305.0	305.4	0	2	9	68.4	82.4
0	0	6	272.9	-273.0	5	1	-10	119.7	-106.4	2	2	-1	53.9	52.8
0	0	9	103.4	99.7	7	1	-1	177.4	-195.2	2	2	-3	69.1	-58.9
0	0	10	138.1	137.4	7	1	-5	200.3	201.2	2	2	-4	151.3	138.8
2	0	-9	111.8	102.7	7	1	-9	116.2	-113.2	2	2	-5	148.1	-129.1
2	0	-6	105.9	94.5	7	1	-11	147.8	-136.3	2	2	-6	78.2	68.0
2	0	-5	193.3	-183.1	9	1	-1	187.2	190.8	4	2	-3	257.0	272.3
2	0	-4	213.3	228.6	9	1	-3	115.8	-114.5	4	2	-4	155.1	139.9
2	0	-3	96.9	-89.4	9	1	-5	230.2	-235.8	4	2	-5	266.5	257.5
4	0	-12	75.6	78.8	9	1	-9	186.6	184.0	4	2	-7	89.6	-100.0
4	0	-11	64.5	-54.4	9	1	-11	95.8	103.2	6	2	-3	99.7	-100.3
4	0	-7	133.4	-122.6	11	1	-2	113.5	-105.9	6	2	-5	112.8	-107.4
4	0	-5	353.6	374.5	11	1	-3	137.4	137.1	8	2	-2	164.8	-178.3
4	0	-4	205.7	212.1	11	1	-6	112.2	-107.3	8	2	-4	151.3	-151.6
6	0	-12	54.2	63.4	11	1	-8	115.3	112.5	8	2	-6	95.4	106.4
6	0	-8	83.9	-69.5	13	1	-1	97.4	-97.4	8	2	-7	97.2	95.5
6	0	-7	107.1	93.8	13	1	-2	142.4	144.3	8	2	-8	154.0	151.1
6	0	-5	157.3	-156.1	13	1	-4	196.6	206.3	10	2	-2	215.0	217.9
6	0	-4	71.7	-67.5	13	1	-5	94.0	88.9	10	2	-3	85.2	85.2
6	0	-3	103.7	-103.3	13	1	-8	166.4	-177.2	10	2	-4	95.0	90.1
8	0	-12	118.4	-132.1	1	1	2	107.6	-99.6	12	2	-1	128.9	134.6
8	0	-8	182.4	179.9	1	1	3	97.1	-80.0	12	2	-7	133.9	-141.6
8	0	-6	134.6	129.7	1	1	4	78.0	81.5	14	2	-1	133.2	-122.8
8	0	-4	260.4	-201.6	1	1	6	142.9	134.0	14	2	-2	95.8	-98.2
8	0	-2	195.7	-220.3	1	1	7	270.3	257.5	14	2	-5	128.3	130.1

5) DISCUSSION DES LIMITES DES DOMAINES D'EXISTENCE DES PHASES  $\beta$  ET  $\beta'$

Ces données structurales ont permis à J. B. Goodenough de localiser les électrons *d* dans le réseau oxygéné et de proposer un mécanisme de conduction [9].



Le taux d'occupation des sites  $M_1$  pour le lithium dans la phase  $\beta$  ne peut dépasser 50 %, car les distances entre lithiums proches voisins deviennent trop courtes; la limite supérieure de composition correspond alors à  $x = 0,333$ . Dans la phase  $\beta'$  les atomes de lithium peuvent occuper à 100 % les sites  $M_3$ , la limite supérieure d'insertion peut alors atteindre  $x = 0,667$ . Le domaine observé pour la phase  $\beta'$  est donc parfaitement cohérent avec nos résultats structuraux ( $0,44 \leq x \leq 0,49$ ).

On peut noter en revanche dans le cas de la phase  $\beta$  un léger dépassement de la limite supérieure : 0,37 au lieu de 0,333.

L'étude critique des structures des phases  $\beta$  et  $\beta'$  et de la variation des paramètres cristallins permet de proposer une explication de ce phénomène (fig. 1, 2 et 3).

Notons d'abord que le paramètre  $b$  varie de manière faible et continue, sa valeur est en effet fixée par la hauteur des octaèdres et des bipyramides qui constituent le réseau  $(V_2O_5)_n^{n-x-}$ ; leur taille varie peu avec l'augmentation du taux en vanadium tétravalent et en lithium inséré.

$0,22 \leq x \leq 0,33$ .

Le taux d'occupation croissant des sites  $M_1$  par le lithium s'accompagne de deux phénomènes :

— une augmentation des forces de répulsion coulombiennes entre  $M_{1'}$  et les vanadiums  $V_{2'}$  et  $V_{3'}$  (et  $M_{1'}$  avec  $V_{2'}$  et  $V_{3'}$ ), celle-ci entraînant un accroissement sensible du paramètre  $a$  et faible de l'angle  $\beta$  par pivotement des ensembles  $[V_1-O-V_3-O-V_{3'}-O-V_{1'} \dots]$ ;

— une augmentation des forces d'attraction exercées par  $M_{1'}$  et  $M_{1'}$  sur les atomes d'oxygène constituant le polyèdre de coordinence; celle-ci a pour corollaire une légère diminution du paramètre  $c$ .

$0,33 < x \leq 0,37$ .

Le paramètre  $a$  cesse progressivement de croître dans ce domaine,  $\beta$  décroît graduellement,  $c$  augmente faiblement.

Il est raisonnable de penser que, lorsque  $x$  dépasse une valeur proche de 0,333, les ions lithium supplémentaires occupent des sites  $M_3$ . La figure 2 montre en effet que la phase  $\beta'$  dans laquelle les atomes de lithium sont exclusivement en position  $M_3$  est caractérisée par une diminution très sensible du paramètre  $a$  et de l'angle  $\beta$ ,  $c$  augmentant légèrement. Cette évolution résulte vraisemblablement de l'atténuation de la répulsion coulombienne exercée sur leurs voisins vanadiums par les lithiums en  $M_3$  qui n'occupent pas la même cote que ceux qui se trouvent en  $M_1$ .

Les distances  $M_3 - M'_{1'}$  sont d'ailleurs tout à fait compatibles avec l'apparition de quelques ions lithium en  $M_3$  une fois les sites  $M'_{1'}$  à demi saturés.

#### IV. Affinement de la structure cristalline de la phase $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\gamma$ .

La phase  $\gamma$  correspond à des taux d'insertion élevés en lithium ( $0,88 \leq x \leq 1$ ).

##### 1) RAPPELS

La structure cristalline de la phase  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\gamma$  a été déterminée pour  $x = 1$  par J. Galy et A. Hardy [4]. La cohésion du réseau constitué de feuillets de composition  $\text{V}_2\text{O}_5$  est assurée par les ions lithium (fig. 4). Le vanadium possède la coordinence 5 : les atomes d'oxygène qui l'entourent forment une bipyramide à base triangulaire. Les données utilisées pour cette détermination structurale avaient été collectées à l'aide d'un rétigraphe Rimsky. Seul un affinement par approximation diagonale avait été effectué à l'aide des réflexions  $h0l$ .

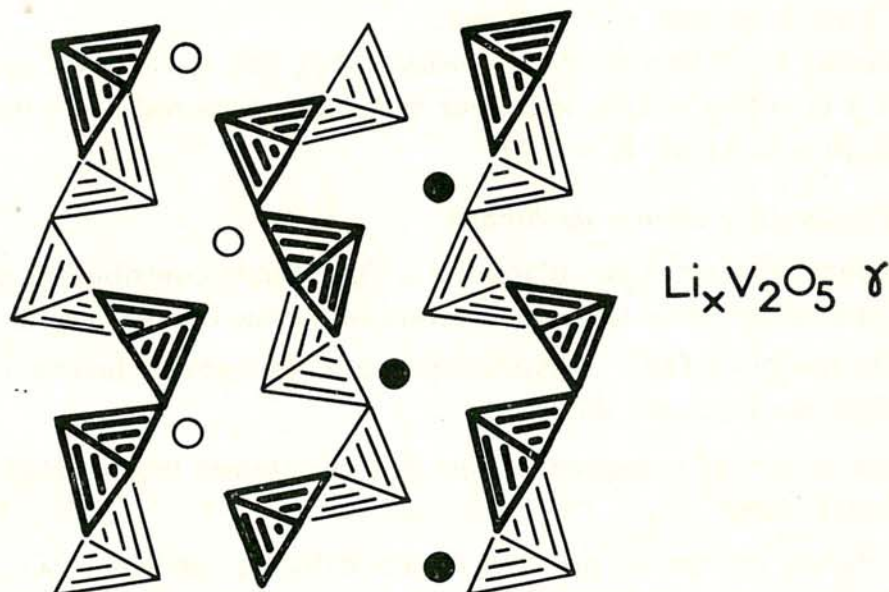


Fig. 4. — Projection idéalisée de la phase  $\text{LiV}_2\text{O}_5\gamma$  sur le plan  $(0\ 1\ 0)$ .

Le groupe spatial retenu était  $Pn2_1a$ . La cote  $y = 0$  avait été attribuée à tous les atomes du réseau. La position choisie pour le lithium résultait de simples considérations géométriques. Enfin une différence de taille entre les bipyramides entourant les atomes de vanadium  $V_1$  et  $V_2$  avait amené

les auteurs à attribuer le site  $V_1$  au vanadium tétravalent et  $V_2$  au vanadium pentavalent.

Le facteur de reliabilité était  $R = 0,14$  pour l'ensemble des réflexions  $h k l$  observées.

Un affinement plus poussé de cette structure s'imposait en vue de préciser les coordonnées réduites des atomes et en particulier de localiser exactement les atomes de lithium.

## 2) AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

L'étude d'un monocristal  $LiV_2O_5$  a été reprise sur chambre de Weissenberg intégrante (technique des films multiples). L'intensité des diverses réflexions  $h k l$  a été mesurée au microdensitomètre, puis corrigée du facteur de Lorentz-polarisation.

Nous avons repris les coordonnées atomiques de l'étude précédente pour le vanadium et l'oxygène seulement et le groupe spatial  $Pn2_1a$ . L'affinement tridimensionnel (blocs diagonaux) entrepris sur ces bases donne très rapidement un facteur de reliabilité acceptable ( $R = 0,11$ ). Il montre que la cote  $y$  de tous les atomes est quasi identique. La présence d'un miroir perpendiculaire à l'axe  $Oy$  s'imposait donc et nous avons poursuivi l'affinement avec le groupe spatial  $Pnma$ .

Les atomes étant tous placés en position  $(4c)$ , soit  $x, 1/4, z$  (le miroir se trouvant à la cote  $y = 1/4$ ), le facteur de reliabilité décroît après plusieurs cycles jusqu'à la valeur  $R = 0,09$ .

### — Localisation des atomes de lithium.

Le lithium, élément léger, n'apporte qu'une faible contribution électronique et les signes des facteurs de structure sont donc imposés par la contribution du réseau  $(V_2O_5)_n^{n-}$ . Notons cependant deux atouts favorables à sa localisation par fonctions différences :

— le vanadium et l'oxygène ne sont pas des atomes très « lourds » par rapport au lithium;

— le lithium occupe un site bien dégagé entre les feuillets  $(V_2O_5)_n^{n-}$ . La projection de la fonction différence  $F_o - F_{c(V_2O_5)}$  sur le plan  $(0 1 0)$  confirme ces espoirs : un pic positif apparaît pour  $x = 0,16$  et  $z = 0,22$  (fig. 5). Des coupes de densité électronique établies perpendiculairement à l'axe  $Oy$  ont permis de déterminer sans aucune ambiguïté la cote  $y$  du lithium ( $y = 1/4$ ) (fig. 6).

De nouveaux cycles d'affinement ont alors permis, en tenant compte des atomes de lithium, d'abaisser le facteur de reliabilité jusqu'à la valeur  $R = 0,068$ .

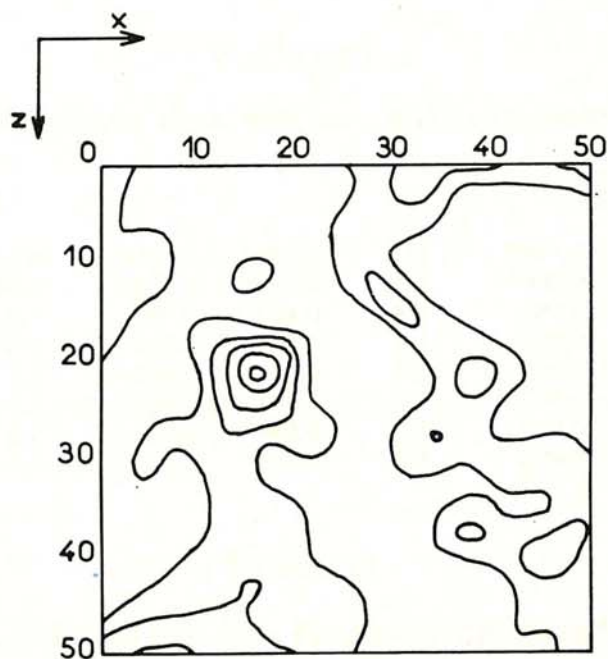


Fig. 5. — Projection de la fonction différence  $F_o - F_c(V+O)$  sur le plan (0 1 0).

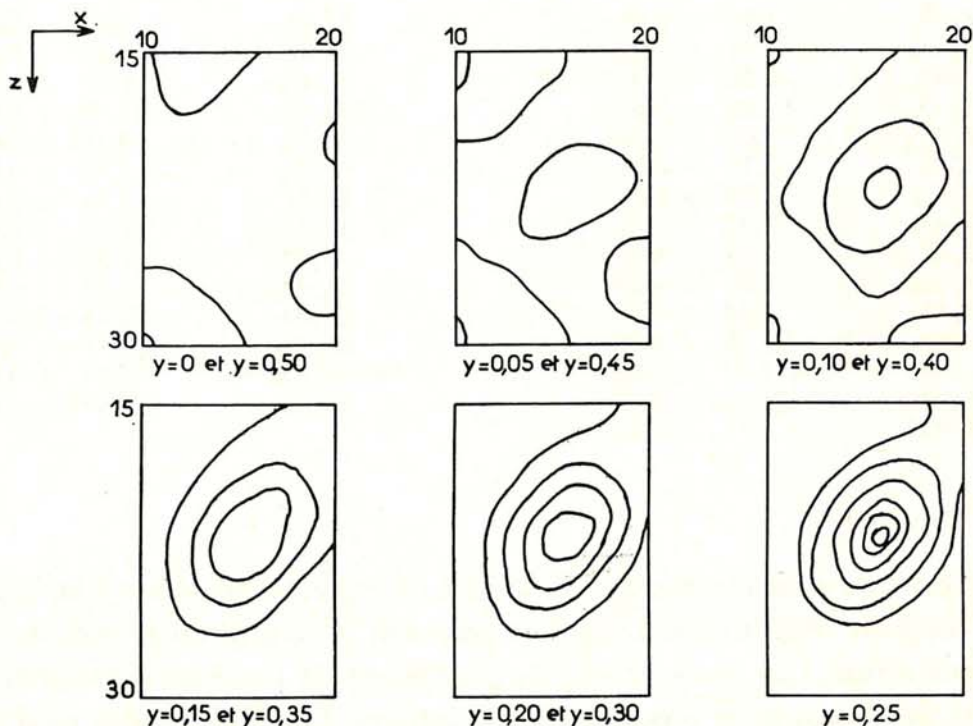


Fig. 6. — Sections de densités électroniques perpendiculairement à l'axe  $Oy$ .

Les coordonnées réduites des atomes, ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes sont groupés au tableau V. Aux tableaux VI et VII sont rassemblés les distances interatomiques et les facteurs de structure observés et calculés.

TABLEAU V

Coordonnées réduites au sein de la phase  $\text{LiV}_2\text{O}_5\gamma$ .

Atomes	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Position
V <sub>1</sub>	0,3762 ± 0,0005	1/4	0,4991 ± 0,0005	0,84 ± 0,08	(4 c)
V <sub>2</sub>	0,0661 ± 0,0005	1/4	0,5995 ± 0,0005	0,84 ± 0,08	(4 c)
O <sub>1</sub>	0,241 ± 0,002	1/4	0,633 ± 0,002	1,0 ± 0,4	(4 c)
O <sub>2</sub>	0,483 ± 0,002	1/4	0,770 ± 0,002	1,6 ± 0,4	(4 c)
O <sub>3</sub>	0,282 ± 0,002	1/4	0,376 ± 0,002	1,7 ± 0,4	(4 c)
O <sub>4</sub>	0,574 ± 0,002	1/4	0,451 ± 0,002	1,2 ± 0,4	(4 c)
O <sub>5</sub>	0,440 ± 0,002	1/4	0,046 ± 0,002	1,5 ± 0,4	(4 c)
Li	0,163 ± 0,006	1/4	0,225 ± 0,005	1,5 ± 0,9	(4 c)

TABLEAU VI

Distances interatomiques dans la phase  $\text{LiV}_2\text{O}_5\gamma$ .

Distances (en Å)		Distances (en Å)	
V <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,91 ± 0,03	V <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	1,77 ± 0,03
V <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	1,59 ± 0,03	V <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,61 ± 0,03
V <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	2,00 ± 0,03	V <sub>2</sub> -O <sub>5'</sub>	1,97 ± 0,03
2(V <sub>1</sub> -O <sub>4'</sub> )	2(1,94 ± 0,03)	2(V <sub>2</sub> -O <sub>5''</sub> )	2(1,89 ± 0,03)
V <sub>1</sub> -V <sub>1</sub>	3,002 ± 0,015	V <sub>2</sub> -V <sub>1</sub>	3,193 ± 0,015
O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2,76 ± 0,05	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	2,71 ± 0,05
O <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	3,74 ± 0,05	O <sub>2</sub> -O <sub>5'</sub>	2,76 ± 0,05
O <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	2,95 ± 0,05	O <sub>1</sub> -O <sub>5''</sub>	2,72 ± 0,05
O <sub>3</sub> -O <sub>4'</sub>	2,91 ± 0,05	O <sub>2</sub> -O <sub>5''</sub>	2,97 ± 0,05
O <sub>1</sub> -O <sub>4'</sub>	2,66 ± 0,05	O <sub>5'-O<sub>5''</sub></sub>	2,97 ± 0,05
O <sub>4</sub> -O <sub>4'</sub>	2,54 ± 0,05	O <sub>1</sub> '-O <sub>1</sub> '	2,75 ± 0,05
Li-O <sub>3</sub>	1,98 ± 0,09	O <sub>1</sub> '-O <sub>3</sub>	3,17 ± 0,05
Li-O <sub>4</sub>	2,07 ± 0,09	O <sub>2</sub> '-O <sub>4</sub>	3,03 ± 0,05
Li-O <sub>1</sub> '	2,22 ± 0,09	O <sub>2</sub> '-O <sub>3</sub>	3,34 ± 0,05
Li-O <sub>2</sub> '	2,35 ± 0,09		

## 3) DISCUSSION

La projection de la structure sur le plan (0 1 0) est représentée à la figure 7. Les résultats obtenus confirment et précisent la nature du réseau oxygéné précédemment mis en évidence; ils permettent de localiser sans ambiguïté le site de coordinence 6 occupé par le lithium. Les bipyramides oxygénées à base triangulaire entourant V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub> sont suffisamment déformées pour pouvoir être assimilées à des pyramides à base quasi carrée dont les sommets seraient O<sub>3</sub> pour la première et O<sub>2</sub> pour la seconde. La pyramide relative à V<sub>1</sub> est la plus volumineuse, résultat qui peut être attribué à la présence de vanadium tétravalent dans la mesure où le relâchement des liaisons V-O entraîne une stabilisation des niveaux *d*.

TABLEAU VII

Facteurs de structure observés et calculés dans la phase  $\text{LiV}_2\text{O}_5\gamma$ .

h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0	0	4	16.1	17.3	4	0	9	44.6	-50.3	11	0	2	66.0	77.5
0	0	8	107.4	132.3	4	0	10	60.4	-72.4	11	0	3	23.8	-28.9
0	0	10	82.3	95.5	4	0	11	26.9	27.9	11	0	4	32.7	38.0
0	0	12	26.2	34.1	4	0	12	48.7	-62.2	11	0	5	26.2	-36.4
1	0	2	60.3	-86.8	5	0	1	36.3	-39.6	12	0	1	33.7	-41.8
1	0	3	98.9	140.9	5	0	2	101.4	-128.2	12	0	2	29.8	-44.2
1	0	4	30.9	-48.8	5	0	3	81.8	-100.1	12	0	3	36.3	-44.6
1	0	5	117.6	161.6	5	0	4	83.7	-100.1	0	1	1	61.9	89.5
1	0	7	89.6	109.8	5	0	5	103.6	-129.9	0	1	3	17.2	6.8
1	0	13	26.6	39.6	5	0	6	32.2	22.6	0	1	5	46.0	-56.4
2	0	1	43.9	53.7	5	0	7	41.4	-50.6	0	1	7	101.0	-130.6
2	0	2	40.6	51.6	5	0	12	23.4	-36.3	0	1	9	41.2	-49.8
2	0	3	91.4	125.3	6	0	0	107.1	-133.3	0	1	13	32.4	49.1
2	0	4	54.1	71.6	6	0	1	39.6	46.7	1	1	2	95.7	-140.7
2	0	5	22.1	-26.5	6	0	2	74.2	-88.8	1	1	4	36.1	-42.6
2	0	6	70.1	-88.0	6	0	3	80.7	92.6	1	1	6	29.0	34.1
2	0	7	54.9	-63.0	6	0	4	74.1	90.8	1	1	7	82.6	103.1
2	0	10	31.4	29.5	6	0	6	33.8	33.9	1	1	8	68.4	87.5
2	0	11	29.4	33.2	6	0	7	34.6	-44.1	1	1	9	72.8	94.0
2	0	13	28.9	37.9	7	0	1	97.2	114.0	1	1	11	43.6	55.1
3	0	1	110.5	-162.4	7	0	3	29.7	39.3	1	1	12	26.0	-34.2
3	0	2	109.4	-154.4	7	0	9	61.6	72.1	2	1	0	34.1	40.5
3	0	3	41.5	-47.9	7	0	11	58.9	74.3	2	1	1	62.4	79.9
3	0	4	107.7	-143.3	8	0	1	33.7	-42.1	2	1	2	73.8	92.9
3	0	5	46.1	-55.4	8	0	4	90.5	107.3	2	1	4	119.8	165.8
3	0	7	22.0	-30.3	8	0	6	96.5	118.0	2	1	6	116.3	154.2
3	0	8	47.2	54.6	8	0	7	29.3	34.9	2	1	7	81.7	-98.9
3	0	9	74.7	-88.3	8	0	8	57.4	65.8	2	1	8	55.0	69.0
3	0	11	31.2	-35.6	9	0	1	87.1	106.0	2	1	9	27.6	-38.2
3	0	12	37.0	-44.7	9	0	2	31.5	31.2	2	1	12	27.1	37.5
3	0	13	22.1	-33.2	9	0	3	34.2	39.2	2	1	13	27.8	41.0
4	0	0	32.0	-35.0	9	0	4	27.5	33.8	3	1	1	49.4	45.3
4	0	1	31.4	33.5	9	0	7	32.4	32.8	3	1	3	51.2	60.9
4	0	2	115.7	-160.5	9	0	8	19.8	-27.3	3	1	7	25.7	28.6
4	0	3	75.4	89.1	9	0	9	47.7	59.9	3	1	8	27.1	35.4
4	0	4	110.4	-134.2	10	0	0	32.9	-43.3	3	1	9	85.0	106.3
4	0	6	77.4	-87.7	10	0	4	30.2	31.9	3	1	11	97.0	122.7
4	0	7	54.8	-62.2	10	0	6	23.4	23.2	4	1	0	86.2	-100.8
4	0	8	31.2	-39.5	10	0	7	28.2	39.9	4	1	1	35.9	45.1
h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
4	1	2	46.0	-53.3	9	1	8	30.1	-43.8	4	2	2	89.8	111.7
4	1	3	24.5	-29.7	10	1	0	103.8	128.5	4	2	3	60.0	-69.4
4	1	4	90.3	113.5	10	1	2	55.4	64.7	4	2	4	81.4	98.5
4	1	6	56.2	65.6	10	1	3	29.4	-36.9	4	2	6	55.8	68.4
4	1	10	46.0	-59.1	10	1	4	22.8	25.6	4	2	7	40.1	52.0
5	1	3	116.8	-147.4	10	1	5	21.1	23.3	4	2	8	27.8	35.4
5	1	4	42.7	49.3	10	1	7	18.4	32.0	4	2	9	30.6	41.2
5	1	5	121.7	-155.0	11	1	3	56.4	67.5	4	2	10	47.2	61.0
5	1	7	33.5	-35.3	11	1	5	54.4	81.3	4	2	11	18.8	-24.2
5	1	9	22.9	27.5	12	1	0	38.6	55.0	5	2	1	26.7	30.3
5	1	12	18.8	29.2	0	2	2	85.8	-144.0	5	2	2	78.3	92.5
6	1	0	94.2	-108.4	0	2	4	12.7	-16.2	5	2	3	64.6	75.9
6	1	2	92.6	-112.0	0	2	8	77.0	-103.5	5	2	4	62.7	72.2
6	1	3	42.8	-54.0	0	2	10	58.0	-82.2	5	2	5	78.9	99.9
6	1	4	28.7	-38.6	0	2	12	14.2	-31.6	5	2	7	35.5	43.1
6	1	5	37.7	45.0	1	2	2	42.9	55.8	6	2	0	81.6	96.7
6	1	6	49.4	-46.9	1	2	3	74.9	-100.5	6	2	1	29.3	-34.8
6	1	7	55.1	68.7	1	2	4	24.3	30.3	6	2	2	51.5	62.2
6	1	8	55.2	-64.7	1	2	5	95.2	-128.0	6	2	3	58.0	-67.6
6	1	9	24.8	29.2	1	2	7	66.1	-83.8	6	2	4	57.7	-68.5
6	1	10	67.4	-86.5	2	2	0	62.5	-76.5	6	2	6	25.1	-28.7
7	1	1	60.4	-70.6	2	2	1	32.7	-37.7	6	2	7	31.8	36.4
7	1	2	83.7	96.6	2	2	2	30.5	-34.3	7	2	1	76.7	-92.4
7	1	3	35.2	-44.1	2	2	3	66.9	-86.6	7	2	3	28.3	-30.2
7	1	4	40.8	52.5	2	2	4	21.7	-24.4	7	2	9	40.8	-62.7
7	1	5	56.8	-69.4	2	2	6	49.7	63.0	8	2	1	25.1	31.1
7	1	6	51.4	-64.0	2	2	7	37.2	49.3	8	2	4	72.0	-89.7
7	1	7	35.3	-51.7	2	2	11	23.1	-27.9	8	2	6	76.5	-99.2
7	1	8	35.4	-44.1	3	2	1	86.8	110.2	8	2	7	23.0	-27.9
7	1	9	27.2	-40.0	3	2	2	81.8	103.8	8	2	8	43.4	-55.2
8	1	3	36.5	-46.2	3	2	3	33.2	40.4	9	2	1	73.8	-87.1
8	1	7	47.6	58.0	3	2	4	75.4	93.7	9	2	2	25.6	-26.2
8	1	9	34.2	45.3	3	2	5	30.0	40.9	9	2	3	27.2	-32.5
9	1	1	30.6	33.0	3	2	7	28.1	26.1	9	2	4	23.6	-27.9
9	1	2	23.5	27.7	3	2	8	30.9	-46.2	9	2	7	16.2	-27.6
9	1	3	44.5	56.1	3	2	9	51.2	71.1	10	2	0	26.2	35.9
9	1	4	26.2	24.9	3	2	11	21.5	32.0	10	2	4	20.0	-27.5
9	1	5	50.1	60.7	4	2	0	44.6	48.8	11	2	2	51.2	-65.6
9	1	7	43.1	51.3	4	2	1	30.5	-34.9					

Basé sur un nouveau mode de préparation, ce travail relatif au système  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  a permis de préciser, grâce à des études fines sur monocristal les structures de deux des quatre phases susceptibles de se former. Nous avons mis un soin particulier à identifier les sites occupés pour les atomes de lithium insérés dans les réseaux oxygénés des trois phases au sein desquelles il est le plus abondant.

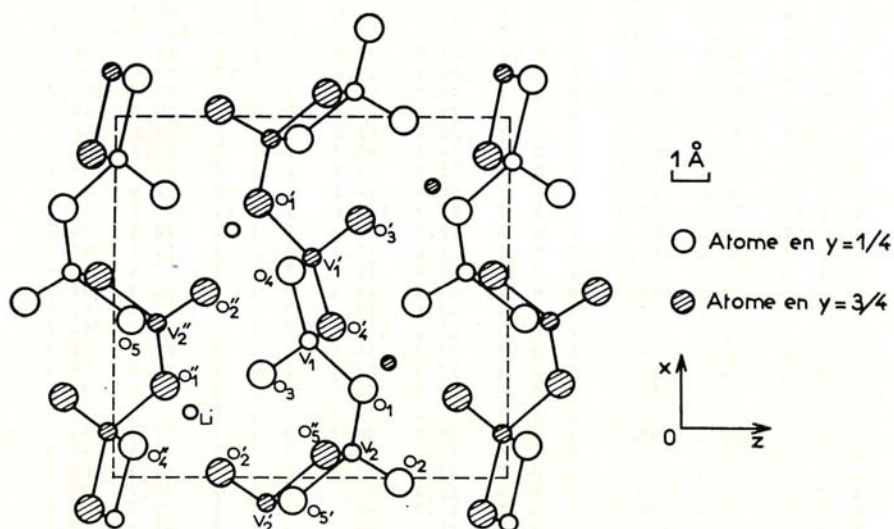


Fig. 7. — Projection de la structure cristalline de  $\text{LiV}_2\text{O}_5\gamma$  sur le plan (0 1 0).

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. HAGENMULLER et A. LESAICHERRE, *C. R. Acad. Sci.*, t. 256, 1963, p. 170.
- [2] J. GALY et A. HARDY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 11, 1964, p. 2808.
- [3] A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 1056.
- [4] J. GALY et A. HARDY, *Acta Cryst.*, t. 19, 1965, p. 432.
- [5] J. GALY, Thèse de Doctorat ès Sciences physiques, Université de Bordeaux, 1966.
- [6] A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, t. 8, 1955, p. 695.
- [7] J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT et J. B. GOODENOUGH, *J. Sol. St. Chem.*, t. 1, 1970, p. 339.
- [8] *Tables Internationales*, vol. I, II, III, Kynoch Press Birmingham, 1962.
- [9] J. B. GOODENOUGH, *J. Sol. St. Chem.*, t. 1, 1970, p. 349.