Synthesis and crystal structure of two new phosphates with Alluaudite type structure: $(M, Mn)_3Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Cd$)

Ghaleb Alhakmi, Abderrazzak Assani, Mohamed Saadi and Lahcen El Ammari

Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux, Centre Sciences des Matériaux, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Avenue Ibn Battouta, BP 1014, Rabat, Morocco.

Abstract. Two new phosphates with alluaudite type structure $(M, Mn)_3Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Cd$), namely $Ca_{1.54}Mn_{1.46}Fe(PO_4)_3$ and $Cd_{0.66}Mn_{2.34}Fe(PO_4)_3$, has been synthesized by a solid state reaction and characterized by single-crystal X-ray diffraction. The two compounds crystallize in the monoclinic system with C2/c space group. Their open framework results from $(Fe/Mn)_2O_{10}$ units of edge-sharing $(Fe/Mn)O_6$ octahedra, which alternate with $M(1)O_6$ octahedra ($M(1) = Ca/Mn$ or Cd/Mn) that form infinite chains running along [10-1] direction. These chains are linked together through the common corners of PO_4 tetrahedra giving rise to two types of tunnels occupied by bivalent cations Ca^{2+} or Cd^{2+} and Mn^{2+} .

1 Introduction

Depuis la découverte de l'activité électrochimique de $LiFePO_4$ [1-2], la synthèse et la caractérisation structurale des matériaux fonctionnels à base de métaux de transition adoptant des structures en couches ou en tunnel, ont connu un développement considérable, ce qui a ouvert une ligne de recherche prometteuse dans le domaine des sciences des matériaux. Dans ce contexte, notre équipe de recherche a orienté un de ses axes de recherche vers la synthèse et la caractérisation structurale de nouveaux matériaux à base de métaux de transition apparentés plus particulièrement à l'alluaudite [3-4]. Le terme alluaudite se réfère à une grande famille de composés naturels ou synthétiques caractérisées par une formule générale proposée par Moore, $A(2)A(1)M(1)M(2)_2(PO_4)_3$ [5], où A(1) et A(2) sont deux sites situés dans les tunnels pouvant accueillir des gros cations monovalents et/ou bivalents alors que M(1) et M(2) représentent des sites octaédriques occupés par des cations di et/ou trivalents de petites tailles. Les structures des matériaux de type alluaudite possèdent des charpentes ouvertes présentant des propriétés physiques importantes, en

particulier la conductivité ionique [6], l'activité électrochimie [7], le magnétisme [8], l'inhibition de la corrosion [9], la passivation des surfaces métalliques [10-11] et la catalyse [12]. Récemment, un grand nombre de composés phosphatés appartenant à ce type structural ont été élaborés par les chercheurs de notre laboratoire. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, $AgMg_3(PO_4)(HPO_4)_2$ [13], $NaMg_3(PO_4)(HPO_4)_2$ [14], $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ [15] et $Na_{1.67}Zn_{1.67}Fe_{1.33}(PO_4)_3$ [16]. Dans cet article, nous rapportons la synthèse et l'étude structurale de deux nouveaux phosphates, $Ca_{1.54}Mn_{1.46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0.66}Mn_{2.34}Fe(PO_4)_3$ de type alluaudite.

2 Synthèse des cristaux

Les deux nouveaux phosphates, $Ca_{1.54}Mn_{1.46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0.66}Mn_{2.34}Fe(PO_4)_3$, ont été synthétisés, sous forme de monocristaux, par la réaction de diffusion à l'état solide. Des quantités stœchiométriques de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, CdO , $Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et H_3PO_4 (85%) correspondant au rapport molaire M (Ca ou Cd) : Mn : Fe : $P = 1 : 2 : 1 : 3$, ont été mélangées dans des béchers contenant 60 mL d'eau distillée. Le mélange réactionnel est homogénéisé par

agitation pendant 24 heures. La poudre obtenue après évaporation est broyée dans un mortier en agate et traitée à 300°C pendant une nuit, pour éliminer les gaz volatils. Par la suite, les deux phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ sont portés progressivement à fusion à 1253 K et 1323 K

respectivement, dans des creusets en platine et maintenu à ces températures pendant 30 min. Un refroidissement lent avec une vitesse de 5°C/h a conduit à l'obtention de cristaux de couleur marron correspondant à ces nouveaux phosphates.

3 Étude structurale des nouveaux phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

3.1 Collecte des intensités diffractées

A partir des deux préparations, des cristaux marron de bonne qualité et de taille exploitable sont

sélectionnés et montés sur des fibres en verre pour les tester au diffractomètre à 4 cercles X8 APEXII de l'UATRS (Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique) du CNRST (Centre National de la Recherche Scientifique et Technique). La collecte des intensités de diffraction des rayons-X a été effectuée dans les conditions rassemblées dans le tableau (1).

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Données cristallographiques		
Formule chimiques	$\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	C2/c
Paramètres de la maille	a= 12,3487 (2) Å b= 12,6569 (2) Å c= 6,4650 (1) Å β= 115,673 (1) °	a= 12,1565 (2) Å b= 12,6226 (2) Å c= 6,4311 (1) Å β= 115,200 (1) °
Volume de la maille (Å ³)	910,70 (3)	892,91 (3)
Multiplicité Z	4	4
Densité calculée (Mg m ⁻³)	2,886	4,019
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	7,24	10,87
Collecte des intensités diffractées		
Diffractomètre	Bruker X8 APEXII	Bruker X8 APEXII
Température (K)	293	293
Longueur d'onde Mo(Kα) (Å)	0,7071	0,7071
Correction d'absorption	multi-scan (SADABS; Bruker, 2005)	multi-scan (SADABS; Bruker, 2005)
Domaine de θ (°)	θ _{max} = 40,10°, θ _{min} = 2,4°	θ _{max} = 38,2°, θ _{min} = 2,5°
Indices de Miller	h = -22→22 k = -23→23 l = -11→10	h = -21→21 k = -21→21 l = -11→10
Nombre de réflexions mesurées	18447	19390
Nbre de réflexions indépendantes	2934	2462
Nbre de réflexions pour I > 2σ(I)	2610	2219

La structure de chacun de ces deux composés a été résolue par la méthode de Patterson à l'aide du programme SHELXS-97 [17]. Cette méthode nous a permis de localiser les atomes lourds Ca, Cd, Mn, Fe et P. Au moyen du programme SHELXL-2014 [18], des séries d'affinements suivies de Fourier-différences nous ont permis de localiser les six

atomes d'oxygène indépendants. Divers modèles structuraux ont été testés et les résultats des meilleurs qui respectent le remplissage des sites cristallographiques et la neutralité des charges sont consignés dans le tableau (2). Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacements atomiques isotropes et anisotropes, pour les deux composés, sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 2. Résultats d'affinement des structures des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Composé	$\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,027	0,02

$wR(F^2)$	0,068	0,048
S	1,07	1,07
Nombre des paramètres affinés	99	101

Tableau 3. Coordonnées atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes équivalents des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3^*$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Atome	Site	Taux d'occup.	x	y	z	U_{eq}
Fe1/Mn1*	8f	0,50/0,50	0,2240 (2)	0,1536 (2)	0,6367 (4)	0,0093 (7)
Fe1/Mn1		0,50/0,50	0,2194 (2)	0,15168 (2)	0,6295 (4)	0,0074 (6)
Ca1/Mn2*	4e	0,537 (9)/0,463 (9)	0,0000	0,2594 (4)	0,7500	0,0143 (1)
Cd1/Mn2		0,305(2)/ 0,695 (2)	0,0000	0,2577 (2)	0,7500	0,0105 (8)
Ca2*	4e	0,192(1)	0,0000	0,0145 (2)	0,2500	0,0108 (4)
Cd2		0,080(1)	0,0000	0,0198 (2)	0,2500	0,0128 (3)
Ca3*	8f	0,404(1)	-0,0277 (9)	0,4910 (7)	0,0456 (2)	0,0160 (2)
Cd3/Mn3		0,1379(2)/ 0,3221 (2)	-0,02293 (4)	0,5007 (3)	0,0359 (7)	0,0131 (1)
P1*	8f	1	0,2419 (5)	0,1070 (3)	0,1378 (8)	0,0114 (9)
P1		1	0,2415 (4)	0,1085 (3)	0,1358 (6)	0,0084 (8)
P2*	4e	1	0,0000	0,2841 (5)	0,2500	0,0080 (1)
P2		1	0,0000	0,2870 (4)	0,2500	0,0068 (9)
O1*	8f	1	0,1756 (2)	0,1617 (1)	-0,0960 (3)	0,0234 (3)
O1		1	0,1745 (1)	0,1632 (9)	-0,0988 (2)	0,0140 (2)
O2*	8f	1	0,1877 (2)	-0,0018 (1)	0,1287 (3)	0,0302 (4)
O2		1	0,1899 (1)	-0,0016 (1)	0,1287 (2)	0,0213 (3)
O3*	8f	1	0,2279 (1)	0,1769 (1)	0,3203 (2)	0,0145 (2)
O3		1	0,2253 (1)	0,1784 (1)	0,3183 (2)	0,0128 (2)
O4*	8f	1	0,3763 (2)	0,0977 (1)	0,1990 (4)	0,0287 (4)
O4		1	0,3783 (1)	0,1008 (1)	0,1981 (2)	0,0188 (2)
O5*	8f	1	0,0924 (1)	0,3586 (1)	0,2261 (4)	0,0317 (5)
O5		1	0,0965 (1)	0,3624 (1)	0,2360 (2)	0,0190 (3)
O6*	8f	1	0,0515 (1)	0,2137 (1)	0,4646 (2)	0,0151 (2)
O6		1	0,0483 (1)	0,2169 (9)	0,4659 (2)	0,0110 (2)

Tableau 4. Facteurs de déplacements atomiques anisotropes des atomes des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3^*$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1/Mn1*	0,0102 (1)	0,0079 (1)	0,0113 (1)	0,00167 (7)	0,0061 (9)	0,002 (7)
Fe1/Mn1	0,0076 (1)	0,0079 (1)	0,0076 (1)	0,0016 (6)	0,0041 (7)	0,0018 (6)
Ca1/Mn2*	0,0128 (2)	0,0191 (2)	0,0148 (2)	0,000	0,0096 (2)	0,000
Cd1/Mn2	0,0105 (1)	0,0129 (1)	0,0111 (1)	0,000	0,0075 (9)	0,000
Ca2*	0,0051 (8)	0,0168 (1)	0,0086 (9)	0,000	0,0013 (7)	0,000
Cd2	0,0029 (7)	0,0253 (1)	0,0078 (7)	0,000	0,0002 (6)	0,000
Ca3*	0,0157 (4)	0,0088 (3)	0,0162 (4)	-0,0003 (3)	0,0000 (3)	-0,0019 (3)
Cd3/Mn3	0,0126 (2)	0,0056 (2)	0,0131 (2)	0,0010 (1)	-0,0023 (1)	-0,0005 (1)
P1*	0,0201 (2)	0,0068 (2)	0,0082 (2)	-0,0011 (1)	0,0070 (2)	-0,0001 (1)
P1	0,0120 (2)	0,0073 (2)	0,0063 (2)	-0,0002 (1)	0,0042 (1)	0,0004 (1)
P2*	0,0070 (2)	0,0089 (2)	0,0075 (2)	0,000	0,0026 (2)	0,000
P2	0,0063 (2)	0,0075 (2)	0,0055 (2)	0,000	0,0017 (2)	0,000
O1*	0,0464 (1)	0,0110 (6)	0,0092 (6)	0,0025 (6)	0,0087 (6)	0,0025 (4)
O1	0,0230 (6)	0,0099 (5)	0,0069 (4)	0,0010 (4)	0,0042 (4)	0,0019 (4)
O2*	0,0519 (1)	0,0132 (6)	0,0193 (7)	-0,0129 (7)	0,0095 (7)	0,0032 (5)
O2	0,0289 (7)	0,0123 (5)	0,0217 (6)	-0,0052 (5)	0,0099 (6)	0,0046 (4)
O3*	0,0156 (6)	0,0189 (6)	0,0106 (5)	-0,0029 (5)	0,0072 (4)	-0,0046 (4)
O3	0,0118 (5)	0,0192 (5)	0,0083 (5)	0,0002 (4)	0,0051 (4)	-0,0032 (4)
O4*	0,0279 (8)	0,0190 (7)	0,0465 (1)	0,0024 (6)	0,0229 (8)	-0,0083 (7)
O4	0,0154 (5)	0,0159 (5)	0,0282 (7)	0,0026 (4)	0,0122 (5)	-0,0032 (5)
O5*	0,0113 (6)	0,0248 (8)	0,0503 (1)	-0,0021 (5)	0,0053 (7)	0,0239 (8)
O5	0,0105 (5)	0,0149 (5)	0,0273 (7)	-0,0019 (4)	0,0039 (5)	0,0105 (5)

O6*	0,0146 (6)	0,0213 (6)	0,0075 (5)	-0,0029 (5)	0,0031 (4)	0,0032 (4)
O6	0,0105 (4)	0,0156 (5)	0,0068 (4)	-0,0010 (4)	0,0034 (4)	0,0018 (4)

3.2 Description de la structure des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Le tableau (5) rassemble les principales distances et angles interatomiques dans les structures de $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Tableau 5. Distances (Å) et angles interatomiques (°) dans les structures des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{2,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

atome	Distances P(1) - O (Å)	$\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{2,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$
P(1)	P1—O1	1,537 (2)	1,540 (1)
	P1—O2	1,521 (2)	1,517 (1)
	P1—O3	1,543 (1)	1,546 (1)
	P1—O4	1,536 (2)	1,539 (1)
	Distance moyenne	1,534	1,536
	Angles O - P(1) - O (°)		
	O2—P1—O4	110,39 (1)	109,70 (8)
	O2—P1—O1	109,36 (1)	109,97 (7)
	O4—P1—O1	110,14 (1)	110,24 (8)
	O2—P1—O3	110,84 (1)	111,14 (8)
	O4—P1—O3	108,29 (9)	108,14 (7)
	O1—P1—O3	107,79 (9)	107,61 (7)
	Distances P(2) - O (Å)		
P(2)	P2—O5 ^{vi}	1,539 (2)	1,543 (1)
	P2—O5	1,539 (2)	1,543 (1)
	P2—O6 ^{vi}	1,536 (1)	1,536 (1)
	P2—O6	1,536 (1)	1,536 (1)
	Distance moyenne	1,538	1,540
	Angles O - P(2) - O (°)		
	O6 ^{vi} —P2—O6	109,09 (1)	109,75 (9)
	O6 ^{vi} —P2—O5	107,46 (1)	108,04 (7)
	O6—P2—O5	114,28 (8)	113,60 (6)
	O6 ^{vi} —P2—O5 ^{vi}	114,28 (8)	113,60 (6)
	O6—P2—O5 ^{vi}	107,46 (1)	108,04 (7)
	O5—P2—O5 ^{vi}	104,37 (2)	103,80 (1)
	Distances (Fe1/Mn1) - O (Å)		
Fe1/Mn1	(Fe1/Mn1)—O1 ⁱⁱⁱ	2,062 (2)	2,046 (1)
	(Fe1/Mn1)—O2 ⁱ	1,968 (2)	1,928 (1)
	(Fe1/Mn1)—O3	2,088 (1)	2,061(1)
	(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	2,211 (2)	2,230 (1)
	(Fe1/Mn1)—O5 ⁱⁱ	2,051 (2)	2,035 (1)
	(Fe1/Mn1)—O6	2,074 (2)	2,060 (1)
	Distance moyenne	2,076	2,060
	Angles O – (Fe1/Mn1)- O (°)		
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O5 ⁱⁱ	97,73 (8)	94,88 (6)
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O1 ⁱⁱⁱ	85,69 (7)	87,44 (6)
	O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O1 ⁱⁱⁱ	108,01 (8)	106,76 (6)
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O6	100,04 (8)	104,21 (6)
	O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O6	161,00 (6)	160,06 (5)
	O1 ⁱⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O6	80,09 (6)	80,17 (5)
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O3	102,34 (7)	103,97 (6)
	O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O3	86,78 (7)	86,57 (5)

	O1 ⁱⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O3	162,26 (6)	161,85 (5)
	O6—(Fe1/Mn1)—O3	82,92 (6)	83,33 (5)
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	174,86 (6)	171,66 (5)
	O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	80,37 (6)	79,23 (5)
	O1 ⁱⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	90,35 (6)	88,63 (4)
	O6—(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	82,46 (6)	82,33 (5)
	O3—(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	82,37 (5)	81,72 (5)
	Distances (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) - O (Å)		
(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2)	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	2,313 (2)	2,260 (1)
	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	2,313 (2)	2,261 (1)
	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ^v	2,298 (2)	2,252 (1)
	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ⁱⁱ	2,298 (2)	2,252 (1)
	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O6	2,272 (1)	2,204 (1)
	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O6 ^{iv}	2,272(2)	2,204 (1)
	Distance moyenne	2,295	2,239
	O6—(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O6 ^{iv}	150,51 (8)	153,02 (6)
	O6—(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ^v	119,11 (6)	116,88 (5)
	O6 ^{iv} —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ^v	85,09 (6)	85,29 (5)
	O6—(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ⁱⁱ	85,09 (6)	85,29 (5)
	O6 ^{iv} —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ⁱⁱ	119,11 (6)	116,88 (5)
	O4 ^v —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ⁱⁱ	76,07 (9)	75,00 (6)
	O6—(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	93,12 (5)	93,02 (4)
	O6 ^{iv} —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	70,94 (5)	72,62 (4)
	O4 ^v —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	85,33 (6)	85,29 (5)
	O4 ⁱⁱ —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	157,45 (7)	156,80 (5)
	O6—(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	70,94 (5)	72,62 (4)
	O6 ^{iv} —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	93,12 (5)	93,02 (4)
	O4 ^v —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	157,45 (7)	156,80 (5)
	O4 ⁱⁱ —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	85,33 (6)	85,29 (5)
	O1 ^{vi} —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	115,36 (9)	116,32 (6)
	Distances (Ca2, Cd2) - O (Å)		
(Ca2, Cd2)	(Ca2, Cd2)—O1 ^{vii}	2,965 (3)	3,004 (2)
	(Ca2, Cd2)—O1 ⁱ	2,965 (3)	3,004 (2)
	(Ca2, Cd2)—O2	2,758 (2)	2,747 (2)
	(Ca2, Cd2)—O2 ^{vi}	2,758 (2)	2,747 (2)
	(Ca2, Cd2)—O2 ⁱ	2,545 (2)	2,554 (2)
	(Ca2, Cd2)—O2 ^{vii}	2,545 (2)	2,554 (2)
	(Ca2, Cd2)—O6 ^{vi}	2,815 (3)	2,788 (2)
	(Ca2, Cd2)—O6	2,814 (3)	2,788 (2)
	Distance moyenne	2,771	2,773
	Distances (Ca3, Cd3/Mn3) - O (Å)		
(Ca3, Cd3/Mn3)	(Ca3, Cd3/Mn3) —O4 ^{viii}	2,222 (2)	2,248 (1)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O4 ^{ix}	2,253 (2)	2,279 (1)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O4 ^x	2,377 (2)	2,362 (2)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O5	2,294 (2)	2,285 (1)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O5 ^{xi}	2,390 (2)	2,348 (2)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O5 ^{vi}	2,653 (3)	2,668 (2)
	Distance moyenne	2,365	2,365

Code de symétrie : (i) $x, -y, z+1/2$; (ii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $-x, y, -z+3/2$; (v) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $-x, y, -z+1/2$; (vii) $-x, -y, -z$; (viii) $x-1/2, y+1/2, z$; (ix) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (x) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (xi) $-x, -y+1, -z$.

Les figures (1) et (2) représentent les unités asymétriques illustrant l'enchaînement des polyèdres ainsi que le déplacement atomique de

chaque atome dans les composés $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Fig.1 : Unité asymétrique du phosphate $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Fig.2 : Unité asymétrique du phosphate $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

La charpente anionique tridimensionnelle est formée de deux type d'octaèdres $\text{M}(1)\text{O}_6$ occupé par $\text{Ca}(1)/\text{Mn}(2)$ ou par $\text{Cd}(1)/\text{Mn}(2)$ selon le composé et $\text{M}(2)\text{O}_6$ occupé par $0,5\text{Fe}/0,5\text{Mn}$ dans les deux phases ainsi que deux tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$ et $\text{P}(2)\text{O}_4$ dans chaque composé. Les deux types d'octaèdres partagent les arêtes communes formant des chaînes infinies en zigzag parallèle à la direction $[10\bar{1}]$ (figure 3). Les chaînes adjacentes sont connectées entre elles par des tétraèdres PO_4 .

Ceci conduit à la formation de feuillets parallèles au plan $(\bar{a}, \bar{c})$ (figure 4). La connexion entre deux feuillets est assuré par les sommets partagés des tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$ et des octaèdres $(\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1))$ pour former ainsi une charpente tridimensionnelle comportant deux types de tunnels parallèles à l'axe c (figure 5). Les atomes $\text{Ca}(2)$ ou $\text{Cd}(2)$ sont localisés dans le premier type de tunnel alors que $\text{Ca}(3)$ ou $\text{Cd}(3)/\text{Mn}(3)$ sont logés dans le deuxième type de tunnel (figure 5).

Fig.3 : Enchaînement d'octaèdres M(1)O₆ et M(2)O₆ suivant la rangée [10 $\bar{1}$].

Fig.4 : Représentation d'un feuillet parallèle au plan ($\vec{a}$, $\vec{c}$).

Fig.5 : Projection de la structure de Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO₄)₃ (a) et de Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO₄)₃ (b) dans le plan (001).

À partir de notre analyse bibliographique, réalisée sur les matériaux de type alluaudite à base de fer, il

ressort que le site M(2), correspondant à la position générale 8f, est souvent occupé de manière

concomitante par les cations Fe^{3+} et des cations bivalents avec différents taux d'occupation. Plus particulièrement, dans le cas de Mn^{II} , le taux d'occupation du site M(2) est généralement

$0,5\text{Fe}^{\text{III}}/0,5\text{Mn}^{\text{II}}$. Les données cristallographiques de certains de ces matériaux sont consignées dans le tableau (6).

Tableau 6. Données cristallographiques des phosphates de type alluaudite avec un site M(2) occupé par $0,5\text{Fe} / 0,5\text{Mn}$.

Composés	Paramètres et volumes des mailles					M(2)	Réf.
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)		
$\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12.147(3)	12.733(4)	6.499(5)	114.53(3)	907.85(2)	0.5Fe/0.5Mn	8
$\text{AgNaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12.085(1)	12.684(0)	6.498(4)	114.54(3)	906.25(3)	0.5Fe/0.5Mn	19
$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12.049(5)	12.624(1)	6.507(3)	114.56(3)	900.35(2)	0.5Fe/0.5Mn	19
$\text{Na}_2\text{CdMnFe}(\text{PO}_4)_3$	12.169(5)	12.685(3)	6.524(4)	114.51(2)	916.32(3)	0.5Fe/0.5Mn	20
$\text{K}_{0,53}\text{Mn}_{2,37}\text{Fe}_{1,24}(\text{PO}_4)_3$	12.272 (2)	12.606 (2)	6.416 (4)	114.87(2) ^o	900.5 (6)	0.5Fe/0.5Mn	21
$\text{Na}_2\text{CaMnFe}(\text{PO}_4)_3$	12.283(1)	12.736 (1)	6.494 (5)	114.76 (3)	922.5 (7)	0.5Fe/0.499Mn	22
$\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	12.0169(2)	12.990(2)	6.8479(1)	111.614(1)	993.81(4)	0.5Fe/0.5Mn	23
$\text{AgNaMn}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	12.003(4)	12.9766(5)	6.8559(3)	111.693(2)	992.26(8)	0.5Fe/0.5Mn	23
$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	11.994(3)	12.952(3)	6.8517(2)	111.904(3)	988.20(5)	0.5Fe/0.5Mn	23
$\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12,349 (2)	12,657 (2)	6,465 (1)	115,67 (1)	910,7 (3)	0.5Fe/0.5Mn	Présent travail
$\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12,157 (2)	12,623 (2)	6,431 (1)	115,20 (1)	892,9(3)	0.5Fe/0.5Mn	Présent travail

4 Conclusion

Nous avons pu synthétiser, par diffusion à l'état solide et fusion directe, deux nouveaux phosphates de type alluaudite de formules chimiques $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. Leurs structures ont été déterminées à partir des données de diffraction de rayons X sur monocristal. Ils cristallisent dans une structure de type

alluaudite. La charpente tridimensionnelle de ces phosphates est formée de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres $(\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1))\text{O}_6$, $(\text{Ca}(1)/\text{Mn}(2))\text{O}_6$ ou $(\text{Cd}(1)/\text{Mn}(2))\text{O}_6$ connectés via des arêtes et des sommets délimitant de larges tunnels occupés par Ca(2) et Ca(3) dans la phase au Ca et par Cd(2) et Cd(3)/Mn(3) dans la phase au Cd.

Références

1. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, J. Electro. Soc. **144**, 1188–1194 (1997).
2. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, and J. B. Goodenough, J. Electro. Soc. **144**, 1609–1613 (1997).
3. P. B. Moore, Am. Mineral. **56**, 1955–1975 (1971).
4. O. V. Yakubovich, W. Massa, P. G. Gavrilenko, and O. V. Dimitrova, Eur. J. Mineral. **17**, 741–748 (2005).
5. P. B. Moore, J. Ito, Mineral. Mag. **43**, 227–35 (1979).
6. T. E. Warner, W. Milius, J. Maier, J. Solid. State. Chem. **106**, 301–309(1993).
7. J. Kim, H. Kim, K.-Y. Park, Y.-U. Park, S. Lee, H.-S. Kwon, H.-I. Yoo, K. Kang, J. Mater. Chem. A, **2(23)**, 8632–8636 (2014).
8. N. Chouaibi, A. Daidouh, C. Pico, A. Santrich, M. L. Veiga, J. Solid. State. Chem. **159**, 46-50 (2001).
9. W. Meisel, H. J. Guttman, O. Gütlich, Corros. Sci. **23**, 1373–1379 (1983).
10. S. Attali, B. Vigouroux, M. Lenzi, J. Persia, J. Catal. **63**, 496–500 (1980).

11. M.B. Korzenski, G.L. Schimek, J.W. Kolis, G.J. Long, J. Solid. State. Chem. **147**, 390-398 (1999)
12. M. Kacimi, M. Ziyad, F. Hatert, Mater. Res. Bull. **40**, 682–693(2005)
13. A. Assani, M. Saadi, M. Zriouil, L. El Ammari, Acta Cryst. E**67**, i5 (2011).
14. A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet, L. El Ammari, Acta Cryst. E**71**, 813–815 (2015).
15. A. Bouraima, A. Assani, M. Saadi, T. Makani, L. El Ammari, Acta Cryst. E**71**, 558–560 (2015).
16. J. Khmias, A. Assani, M. Saadi, T. Makani, L. El Ammari, Acta Cryst. E**71**, 690–692 (2015).
17. G. M. Sheldrick, University of Göttingen. **8** (1997).
18. G. M. Sheldrick, University of Göttingen. (2014).
19. A. Daidouh, C. Durio, C. Pico, M. L.Veiga, N. Chouaibi, A. Ouassini, Solid. state sci. **4(4)**, 541-548 (2002).
20. C. Durio, A. Daidouh, N. Chouaibi, C. Pico, M. L. Veiga, J. Solid State. Chem. **168**, 208–216 (2002)
21. M. Hidouri, M. Ben Amara, $K_{0.53}Mn_{2.37}Fe_{1.24}(PO_4)_3$. Acta. Cry. Sect E: **67(1)**, i1-i1 (2011).
22. S. Jebli, A. Badri, M. Ben Amara, *Acta Cryst. Sect. E* **72(12)**, 1806-1808. (2016).
23. H.Ben Yahia, M. Shikano, M. Tabuchi, I. Belharouak, *Inor. chem.*, **55(9)**, 4643-4649 (2016).