

M. T. J. de

e.e. 1979-1980

SUR L'EXISTENCE D'ORTHOPHOSPHATES DE FORMULE $M_2^I M^{IV}(PO_4)_2$

par P. TARTE et C. MERCKAERT-ANSAY

*Université de Liège, Institut de Chimie
B-4000 Sart-Filman par Liège 1, Belgique*

RÉSUMÉ

De nouveaux phosphates $M_2^I M^{IV}(PO_4)_2$ ont été synthétisés et étudiés par diffraction X et spectrométrie vibrationnelle.

Pour $M^I = K, Rb, Cs$ et $M^{IV} = Zr$ ou Hf , on obtient des composés hexagonaux vraisemblablement isotypes. Par contre, les essais de synthèse avec des cations de plus petite taille ($M^I = Na$; $M^{IV} = Ti$ ou Sn) conduisent à des mélanges.

SUMMARY

New phosphates $M_2^I M^{IV}(PO_4)_2$ have been synthesized and investigated by X-ray diffractometry and vibrational spectroscopy.

Hexagonal, probably isotypic, phases are obtained for $M^I = K, Rb, Cs$ and $M^{IV} = Zr$ or Hf . All attempts to synthesize similar compounds with smaller cations ($M^I = Na$; $M^{IV} = Ti, Sn$) lead to mixtures.

INTRODUCTION

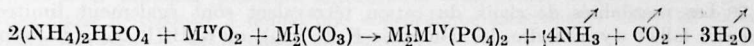
Selon H. Y. P. HONG [1], on peut modifier dans d'assez larges limites la composition de la phase $NaZr_2(PO_4)_3$ sans pour autant en altérer notablement la structure. Par exemple, une simple modification du rapport des oxydes constitutifs $Na_2O/ZrO_2/P_2O_5$ conduit à une série de phases de stoechiométrie variable, et dont des termes particuliers sont représentés par des formules telles que $Na_5Zr_4(PO_4)_7$, $Na_7Zr_5(PO_4)_9$, et finalement $Na_2Zr(PO_4)_2$, qui constitue selon HONG le terme ultime de cette série. Les dimensions de maille de ces phases sont très voisines de celles de $NaZr_2(PO_4)_3$.

Compte tenu de l'intérêt que présentent ces composés comme conducteurs ioniques, nous avons élargi cette étude à d'autres phases de formule $M_2^I M^{IV}(PO_4)_2$. Nous donnons dans cet article préliminaire quelques indications générales sur ce type de composés.

Manuscrit reçu le 18 septembre 1980.

Synthèse des composés.

Ces composés s'obtiennent par la méthode classique de réaction en phase solide :



Un chauffage très progressif est indispensable pour éviter des pertes par projection : 1 jour à 170°, suivi d'une montée par paliers entrecoupés de broyages, jusque 900° et maintien à cette température pendant 1 jour.

Diffraction X.

Les diffractogrammes de poudre ont été obtenus avec un diffractomètre C.G.R. équipé d'une anticathode de cobalt.

Pour les composés hexagonaux, les paramètres de maille ont été affinés au moyen du programme AFMA.

Spectrométrie infrarouge.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre Beckman IR 12 (région 1600-250 cm^{-1} ; pastilles de KBr) et un interféromètre POLYTEC (région 350-20 cm^{-1} ; pastilles de polythène).

Spectrométrie Raman.

Les spectres ont été obtenus avec un spectromètre Coderg PHO en utilisant comme source un laser à argon ionisé Spectra Physies.

RÉSULTATS

Influence de la nature des cations M^I et M^{IV}.

Signalons tout d'abord l'échec de toutes nos tentatives pour reproduire les résultats de HONG [1]. Nous n'entrerons pas ici dans le détail des nombreuses expériences réalisées au laboratoire pour tenter d'élucider ces divergences [2] : nous nous bornerons à signaler que ces compositions se comportent comme des mélanges, d'une part de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, et d'autre part d'une (ou plusieurs) autre(s) phase(s) non identifiée(s), mais que l'on peut facilement éliminer par simple lavage à l'eau.

Quelles que soient les conditions expérimentales, nous n'avons jamais réussi à obtenir un composé défini de formule $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$.

En revanche, si l'on répète la synthèse en remplaçant Na par un cation alcalin plus volumineux (K, Rb, Cs), on obtient sans difficulté de nouveaux composés $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$, dont le diagramme X de poudre est totalement différent de celui des composés de formule $\text{M}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Le tableau 1 résume l'ensemble de nos essais et des résultats obtenus. Son examen appelle les remarques suivantes :

1° Jusqu'à présent, on n'a pas obtenu de composé défini de formule $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ lorsque l'un ou l'autre cation est de taille relativement faible ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}$ ou Sn).

2° Pour $M^{IV} = Zr$, il se forme des composés isotopes (*) uniquement avec des cations alcalins de grand taille (K, Rb, Cs). Si le cation monovalent correspond à un élément de transition (Ag, Tl), il se forme vraisemblablement des composés définis, mais dont les diffractogrammes de poudre sont très différents.

3° Les possibilités de choix du cation tétravalent sont également limitées. Comme il fallait s'y attendre, les composés $K_2Zr(PO_4)_2$ et $K_2Hf(PO_4)_2$ sont apparemment isotopes (*), et il est vraisemblable (bien que ce point n'ait pas été vérifié) que les composés de Hf avec Rb et Cs existent et sont également isotopes.

En revanche, si l'on passe à un cation tétravalent plus volumineux comme Th, il se forme encore un composé défini, mais dans ce cas, la complexité du diagramme X et du spectre vibrationnel suggère une symétrie beaucoup plus basse que celle de $K_2Zr(PO_4)_2$.

Ce comportement est semblable à celui des phases du type $M^I M^{IV2}(PO_4)_3$: la symétrie, rhomboédrique pour les cations tétravalents de diamètre faible ou moyen (de Ge à Zr), devient monoclinique lorsque le cation tétravalent est le thorium [3] [4].

TABLEAU I
Influence de la nature des cations
sur l'existence de composés $M^I M^{IV}(PO_4)_2$

M^I	M^{IV}	Résultat
Na	Zr	Mélange contenant $NaZr_2(PO_4)_3$
K	Ti	Mélange (présence d'un métaphosphate)
K	Sn	Mélange (présence d'un métaphosphate)
K	Zr	Composé défini, hexagonal $a = 5.177$; $c = 9.008 \text{ \AA}$
K	Hf	Composé défini, hexagonal $a = 5.153$; $c = 8.997$
Rb	Zr	Composé défini, hexagonal $a = 5.309$; $c = 9.150$
Cs	Zr	Composé défini, hexagonal $a = 5.431$; $c = 9.386$
K	Th	Composé défini, orthophosphate d'après le spectre IR; diagramme X non indexé, mais symétrie plus basse que celle de $K_2Zr(PO_4)_2$.
Ag	Zr }	Vraisemblablement composés définis, orthophosphates.
Tl	Zr }	
		Diagrammes X non indexés, différents de celui de $K_2Zr(PO_4)_2$.

Au total, le nombre de composés chimiquement et structuralement analogues à $K_2Zr(PO_4)_2$ paraît très limité (tandis que le nombre de composés analogues à $KZr_2(PO_4)_3$ est relativement élevé). Notons cependant que nous n'avons pas étudié toutes les combinaisons possibles *a priori*, en particulier les cations pour lesquels l'état tétravalent existe, mais ne correspond pas à la valence habituelle de l'élément (Nb, Mo, ...).

(*) L'isotypie est déduite de la similitude des diffractogrammes de poudre. En l'absence de données obtenues sur monocristaux, cette isotypie doit être considérée comme très probable, mais non absolument certaine.

Étude structurale des composés du type $K_2Zr(PO_4)_2$.

Diffraction X.

Nous donnons dans le tableau 2 le diagramme de poudre de $K_2Zr(PO_4)_2$. Il est possible d'en proposer plusieurs indexations, mais seule l'indexation hexagonale reprise dans le tableau 2 donne une concordance satisfaisante entre les valeurs, calculée et observée, de la masse volumique :

$$\rho \text{ calc.} = 2,87 \text{ g. cm}^{-3} \text{ pour } Z = 1$$

$$\rho \text{ mes.} = 2,90 \text{ g. cm}^{-3}.$$

Les diagrammes de poudre donnés par les compositions $M_2^I Zr(PO_4)_2$ ($M^I = Rb, Cs$) et $K_2Hf(PO_4)_2$ peuvent, comme le précédent, être indexés dans une maille hexagonale, et il est probable que tous ces composés sont isotypes. Les dimensions de maille correspondantes sont données dans le tableau 1.

TABLEAU II
Diagramme de poudre de $K_2Zr(PO_4)_2$

I	<i>h k l</i>	d_{obs}	$d_{\text{calc}} (*)$
66	001	9.06	9.01
63	101	4.013	4.014
100	102	3.173	3.178
57	110	2.589	2.589
15	103	2.491	2.495
9	112	2.245	2.244
15	201	2.175	2.176
51	104	2.012	2.013
39	113	1.960	1.961
12	203	1.797	1.796
21	211	1.665	1.665
	{ 204 }		{ 1.589
32	{ 212 }	1.586	{ 1.586
5	006	~ 1.50	1.501
14	300	1.495	1.495
18	115	1.479	1.479
5	205	1.404	1.404

(*) d_{calc} pour $a = 5.177$ et $c = 9.008 \text{ \AA}$.

Spectres vibrationnels (infrarouge et Raman).

La structure de $K_2Zr(PO_4)_2$ n'ayant pas encore été élucidée par diffraction X, les spectres vibrationnels sont susceptibles de nous apporter des informations sur certains aspects de cette structure.

Le tableau 3 donne une liste des fréquences observées, ainsi que les principales attributions actuellement possibles. Un exemple de spectres est donné par la figure 1. On peut en tirer les conclusions suivantes :

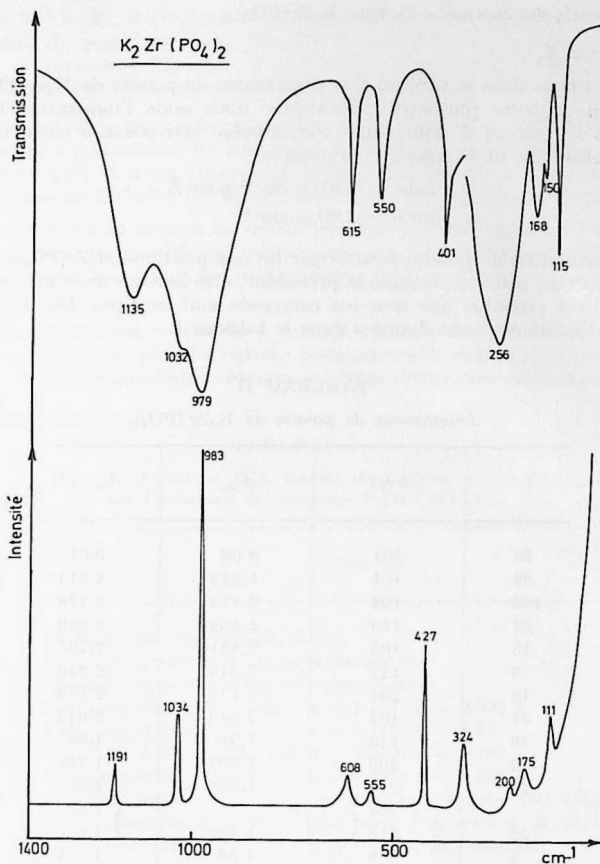


Fig. 1

Spectres infrarouge et Raman de $K_2Zr(PO_4)_2$. La discontinuité observée dans le spectre infrarouge vers 350 cm^{-1} correspond au changement d'appareil signalé dans les méthodes expérimentales.

1° L'anion phosphate existe effectivement sous forme de groupes orthophosphate $(PO_4)^{3-}$ isolés, et non de groupes pyrophosphate $(P_2O_7)^{4-}$. Cette précision n'est pas inutile car on connaît maintenant plusieurs exemples de la présence de groupes « pyro » dans des composés qui, par leur formule chimique, sont des sels « ortho » : citons, à titre exemplatif, la fresoïte $Ba_2TiSi_2O_8$ [5] [6] et les composés du type kentrolite $Pb_2Mn_2Si_2O_9$ [7] [8].

2° La simplicité relativement grande des spectres vibrationnels s'accorde bien avec la présence d'une unité formulaire par maille.

TABLEAU III

Fréquences vibrationnelles des phosphates $M_2M^{IV}(PO_4)_2$

Spectre IR				Spectre Raman			
K_2Zr	Rb_2Zr	Cs_2Zr	Attributions	K_2Zr	Rb_2Zr	Cs_2Zr	Attributions
115	93	87	Modes de réseau	111	76	63	Modes de réseau
~ 150	120	101		~ 175	92	70	
168	161	178		209	211	213	
~ 256	~ 268	~ 267	ν_2	324	292	269	ν_2
401	392	385		427	422	419	
550	546	539	Composantes de ν_4	555	553	552	Composantes de ν_4
615	613	608	Composantes de ν_3	608	603	600	ν_1
~ 979	~ 980	~ 975		983	981	974	
~ 1135	~ 1150	~ 1140	?	1034	1046	1050	Composantes de ν_3
~ 1032	~ 1030	~ 1030		1191	1184	1175	

D'autre part, l'examen comparé des valeurs des fréquences vibrationnelles et des intensités relatives des bandes observées en absorption infrarouge et en diffusion Raman ne laisse pratiquement pas de doute quant à l'attribution des fréquences observées aux différents modes internes de l'anion $(PO_4)^{3-}$. Ces attributions sont reprises dans le tableau 3. Le fait que les modes ν_3 et ν_4 , triplement dégénérés, sont représentés chacun par deux bandes relativement intenses suggère que l'anion phosphate a conservé une symétrie locale relativement élevée : de tels résultats sont, par exemple, compatibles avec une symétrie (ou une pseudo-symétrie) locale C_{3v} .

3° On n'observe qu'une seule coïncidence systématique entre les fréquences IR et Raman : il s'agit de la bande observée vers 980 cm^{-1} et qui est, de très loin, la bande la plus intense du spectre, aussi bien infrarouge que Raman.

Cette caractéristique, jointe au fait que la bande considérée est très fine dans le spectre Raman et très large dans le spectre infrarouge, suggère fortement que ces bandes correspondent à des modes vibrationnels différents (ν_1 dans le spectre Raman, une composante de ν_3 dans le spectre infrarouge), et que la coïncidence des fréquences est dès lors très probablement accidentelle.

Si cette interprétation est correcte, il n'existe donc aucune coïncidence significative entre fréquences IR et Raman. Ceci pourrait indiquer que la maille cristalline est centrosymétrique.

Notons pour terminer que les implications structurales des observations précédentes doivent être considérées comme des hypothèses de travail : on ne peut rejeter *a priori* la possibilité d'existence, aussi bien dans le diffractogramme de poudre que dans le spectre vibrationnel, de pics supplémentaires non observés par suite d'une intensité trop faible, mais qui impliqueraient l'adoption d'une maille cristalline moins symétrique et éventuellement plus volumineuse.

L'étude de monocristaux serait nécessaire pour élucider ce point.

REMERCIEMENTS

Nous remercions sincèrement le Fonds National de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il nous a accordée sous forme de Crédit aux Chercheurs.

RÉFÉRENCES

- [1] H. Y. P. HONG, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 173, 1976.
- [2] C. ANSAY, Mémoire de Licence, Université de Liège, 1979.
- [3] B. MATKOVIC, B. KOJIC-PRODIC, M. SLJUKIC, M. TOPIC, R. D. WILLET et F. PULLEN, *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 571, 1970.
- [4] M. LAUGT, *J. Applied Cryst.*, **6**, 299, 1973.
- [5] R. MASSE, J. C. GRENIER et A. DURIF, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristall.*, **90**, 20, 1967.
- [6] P. B. MOORE et S. J. LOUISNATHAN, *Zts. Krist.*, **130**, 438, 1969.
- [7] O. GABRIELSON, *Arkiv Mineral. Geol.*, **3**, 141, 1963.
- [8] M. GABELICA-ROBERT et P. TARTE, *J. Solid State Chem.*, **27**, 179, 1979.