

Les Phosphates Azotés Cristallisés de Type $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ et $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$

Roland Conanec, Walter Feldmann,¹ Roger Marchand,² et Yves Laurent

URA 1496 CNRS "Verres et Céramiques," Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

Received July 11, 1995; accepted October 12, 1995

Sur la base de l'étude structurale de $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$, deux séries isotopes de phosphates azotés, les oxynitrides $M_3M^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ ($M^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$; $M^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) et $M_2M^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ ($M^{\text{I}} = \text{Na}$; $M^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), ont été préparés et caractérisés. Plusieurs méthodes permettent d'accéder à ces composés par des réactions de type gaz–solide ou solide–solide, dans l'intervalle 600–800°C. Ils cristallisent dans le système cubique avec un paramètre a compris entre 9,2 et 10 Å selon la paire cationique envisagée. © 1996 Academic Press, Inc.

From the results of the crystal structure determination of $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ two isotopic series of nitridophosphates have been characterized with the general formulations $M_3M^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ ($M^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$; $M^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) and $M_2M^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ ($M^{\text{I}} = \text{Na}$, $M^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). The preparation methods involve gas–solid or solid–solid reactions in the 600–800°C temperature range. All the oxynitrides are cubic with a parameter value between 9.2 and 10 Å depending on the $M^{\text{I}}/M^{\text{III}}$ or $M^{\text{I}}/M^{\text{II}}$ cationic couple. © 1996 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

La mise en évidence de la substitution azote/oxygène dans le tétraèdre phosphate PO_4 a ouvert la voie à une nouvelle classe de matériaux: les phosphates azotés. Certains d'entre eux possèdent des propriétés tout à fait originales, tels les aluminophosphates azotés "AlPON" dans le domaine de la catalyse hétérogène (1). Les phosphates azotés sont des composés de type nitrure qui se présentent selon les cas sous forme cristallisée ou amorphe aux rayons X et dans lesquels, selon l'enrichissement en azote, on peut distinguer différents types de tétraèdres $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ (2).

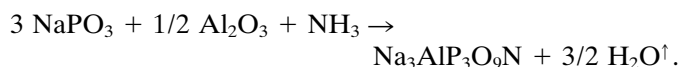
Dans cette étude sont présentées deux familles de phosphates azotés cristallisés, les oxynitrides $M_3M^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ et $M_2M^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ dont les premiers termes $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ et

$\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ ont été mis en évidence par l'un d'entre nous (3). Elle s'appuie par ailleurs sur les résultats de la détermination sur monocristal de la structure cristalline de $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ que nous avons réalisée récemment (4) et qui a caractérisé la présence dans ce composé de tétraèdres PO_3N .

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE L'OXYNITRURE $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$

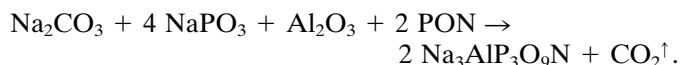
Obtenu la première fois en fondant un verre azoté du système Na-P-O-N dans un contenant à base d'alumine [3], l'oxynitride $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ peut être préparé de diverses manières. On peut distinguer deux sortes de réactions de préparation (i) soit une réaction de type gaz–solide, par exemple entre l'ammoniac et un mélange d'oxydes, (ii) soit une réaction de type solide–solide entre une composition oxygénée et un composé de type nitrure.

L'équation suivante correspond au premier cas:



Le mélange pulvérulent d'oxydes, soigneusement homogénéisé, est chauffé pendant quelques heures à 750–800°C sous balayage d'ammoniac. Plusieurs chauffages, entrecoupés de broyages, sont nécessaires pour obtenir une phase pure.

L'utilisation d'oxynitride de phosphore PON comme source d'azote illustre la seconde possibilité:



En pratique, on effectue dans une étape préliminaire la combinaison des produits apportant le sodium et l'aluminium, à 800°C au four à moufle. Il est préférable, pour obtenir en stade final un produit pur, d'utiliser un excès de carbonate et de phosphate:

¹ Current address: Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Aussenstelle Berlin-Adlershof, 12484 Berlin, Germany.

² To whom correspondence should be addressed.

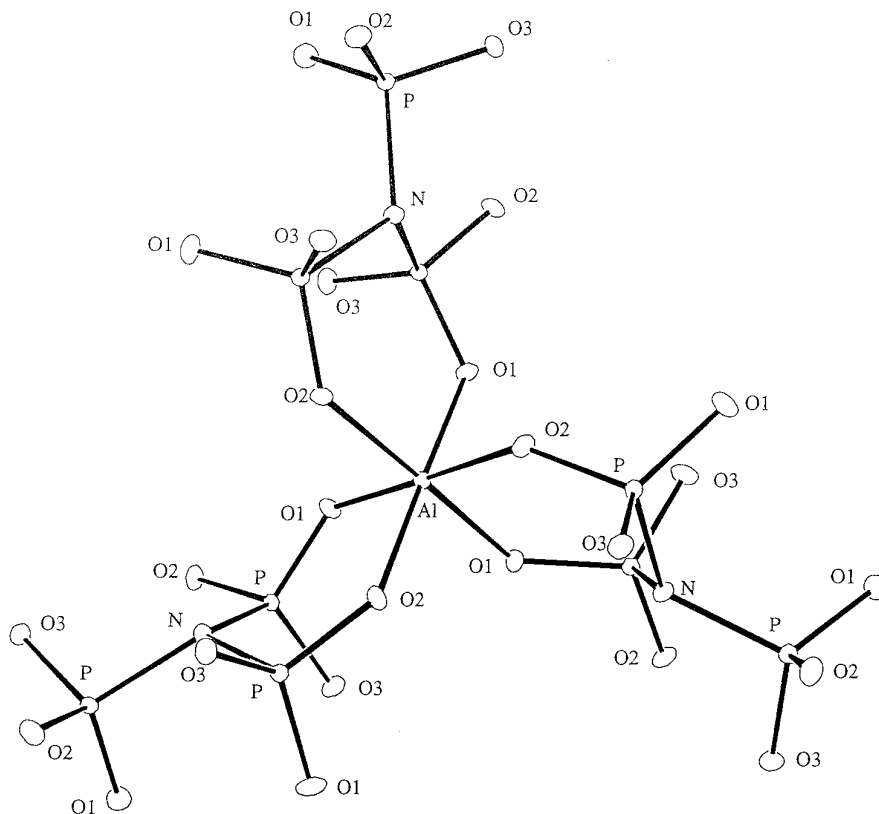
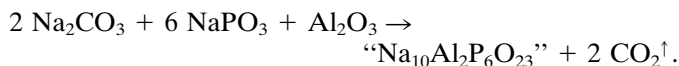
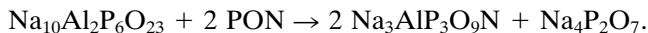


FIG. 1. Représentation ORTEP de l'entité $\text{Al}[\text{N}(\text{PO}_3)_3]_3$ dans $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ (4).

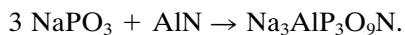


Cette composition “ $\text{Na}_{10}\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{23}$ ” ne correspond pas à une phase unique mais à un mélange complexe d'oxydes. Le chauffage pendant 2 heures à 800°C sous atmosphère inerte d'un mixte PON–“ $\text{Na}_{10}\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{23}$ ” conduit ensuite à la formation de l'oxynitride recherché selon:



Il existe d'autres possibilités de réactions de même type, susceptibles de conduire aussi à la formation de $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ (3). Quel que soit le mode de synthèse choisi, un traitement ultérieur de la poudre par l'acide chlorhydrique 6 N s'avère nécessaire pour purifier le produit qui est très stable et éliminer ainsi des phases parasites solubles, comme par exemple le diphosphate $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Enfin, des monocristaux de $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ sont obtenus en faisant réagir à 800°C du nitrure d'aluminium dans un flux fondu de polyphosphate de sodium (NaPO_3)_n:



L'oxynitride $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ possède une maille élémentaire cubique de paramètre a égal à $9,274 (1) \text{ \AA}$; $Z = 4$. Le groupe spatial $P2_13$ a été déterminé sans ambiguïté lors de l'affinement de la structure jusqu'à une valeur finale de R égale à $0,0137 (4)$.

Le phosphore est environné tétraédriquement par 3 atomes d'oxygène et 1 atome d'azote. Trois tétraèdres PO_3N sont reliés par le sommet occupé par l'azote et forment donc des entités $\text{N}(\text{PO}_3)_3$. Les atomes d'aluminium sont au centre d'octaèdres réguliers d'atomes d'oxygène qui appartiennent chacun à 6 tétraèdres PO_3N différents. La Fig. 1 représente l'entité correspondante $\text{Al}[\text{N}(\text{PO}_3)_3]_3$. Quant aux trois atomes de sodium indépendants, l'un d'entre eux présente une coordinence égale à 7, constituée de 6 atomes d'oxygène et 1 atome d'azote, tandis que les deux autres sont environnés par 6 atomes d'oxygène.

Les résultats de l'étude RMN effectuée sur un échantillon polycristallin de $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ s'accordent avec les résultats de l'étude structurale. L'analyse du spectre RMN–MAS ^{27}Al confirme l'environnement octaédrique et symétrique de l'aluminium. La valeur du déplacement chimique, égale à $-9,2 \text{ ppm}$, est celle d'un environnement phosphaté $\text{Al}(\text{OP})_6$. Le spectre RMN–MAS ^{31}P indique

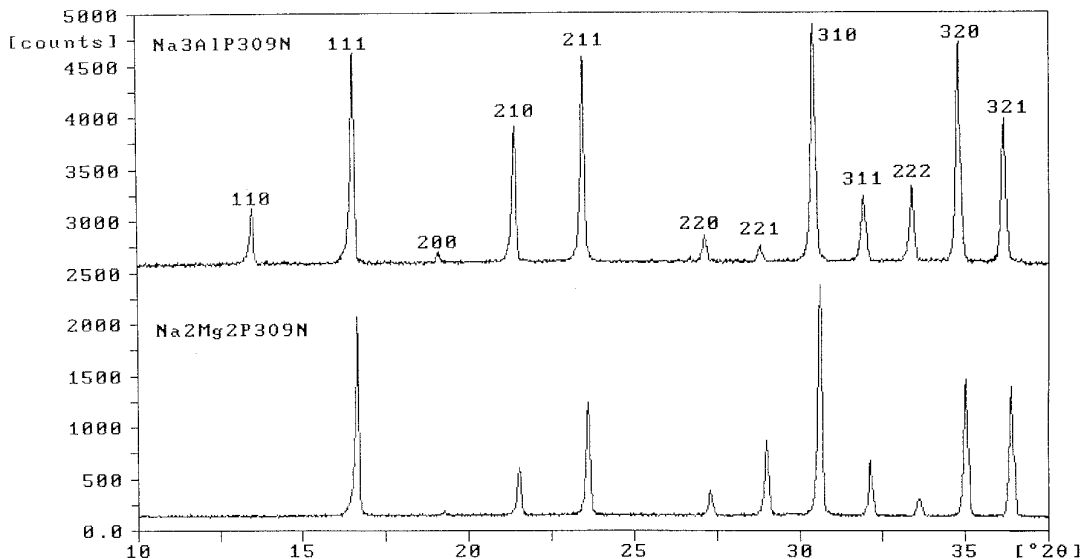


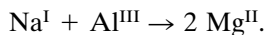
FIG. 2. Comparaison entre les diagrammes de diffraction X de poudre des oxynitrides $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ et $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ ($\lambda \text{K}\alpha\text{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$).

quant à lui la présence d'un seul signal phosphore, qui correspond au tétraèdre PO_3N et dont la position, $\delta = -4,8 \text{ ppm}$, concorde avec les observations d'autres auteurs (5, 6).

DEUX NOUVELLES FAMILLES DE PHOSPHATES AZOTÉS: LES OXYNITRIDES $M_3^I M^{III} P_3 O_9 N$ ET $M_2^I M_2^{II} P_3 O_9 N$

Comme l'a montré la détermination de structure, l'entité structurale de base de l'oxynitride $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ est constituée par le groupement phosphaté $\text{N}(\text{PO}_3)_3$, dont la charge formelle est égale à -6 . Cette charge est compensée par l'ensemble des trois sodium monovalents et de l'aluminium trivalent. De nombreuses substitutions cationiques peuvent alors être envisagées puisque la charge formelle $+6$ correspondante peut être obtenue de diverses manières, notamment, si on considère les deux cas les plus simples, soit par un ensemble $3 M^I + 1 M^{III}$, soit par un ensemble $2 M^I + 2 M^{II}$.

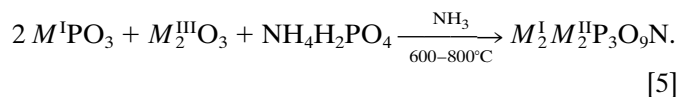
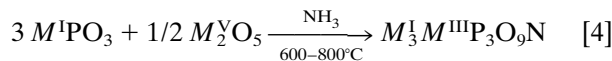
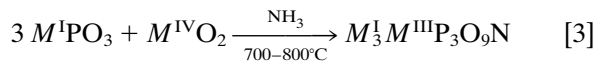
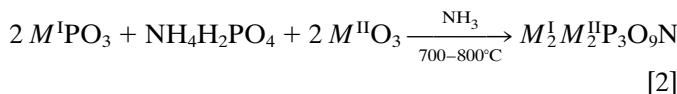
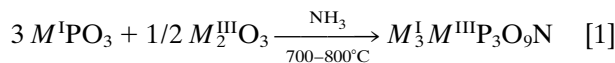
Tandis que $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ est l'élément représentatif de la première famille de composés, l'oxynitride $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ constitue le premier terme de la série $M_2^I M_2^{II} P_3 O_9 N$. Il dérive ainsi de $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ par la substitution couplée:



Le magnésium remplace l'atome d'aluminium et un des atomes de sodium, dont les environnements sont parfaitement compatibles avec cette substitution. La Fig. 2, qui compare les deux diagrammes de rayons X, effectués sur poudre, souligne l'isotypie entre les deux composés. La

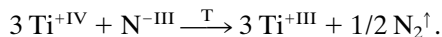
maille cristalline de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ est cubique, de paramètre a égal à $9,252 (1) \text{ \AA}$.

Pour la préparation des phosphates azotés $M_3^I M^{III} P_3 O_9 N$ et $M_2^I M_2^{II} P_3 O_9 N$ les deux types généraux de réactions décrits pour $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$, gaz-solide ou solide-solide, ont été utilisés. Dans un premier temps, les synthèses ont été effectuées essentiellement par chauffage sous ammoniac de mélanges d'oxydes dans les proportions adéquates (Éqs. [1] et [2]). L'ammoniac peut aussi, outre ses propriétés nitrurantes, avoir un comportement réducteur vis-à-vis de certains éléments cationiques. C'est ce qui est mis en oeuvre dans les éqs. [3] à [5]:

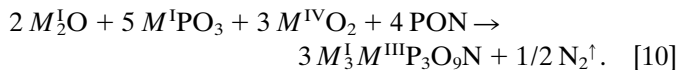
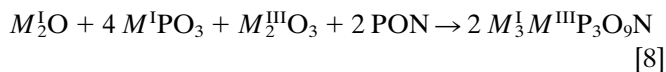
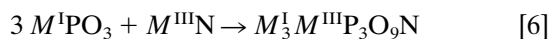


Dans un second temps, on a choisi comme source d'azote un nitrure ou un oxynitride. Comme précédemment, une diminution du degré d'oxydation peut avoir lieu pour cer-

tains éléments cationiques et elle a été mise à profit, notamment, pour obtenir après chauffage le degré Ti^{+III} du titane à partir de TiO_2 (Éq. [10]). La réduction s'accompagne de l'oxydation concomitante d'une partie de l'azote de type nitrure (N^{-III}), avec libération sous forme d'azote moléculaire (N^0). La réaction d'oxydo-réduction s'écrit:



Il s'agit là de l'illustration du caractère réducteur potentiel des nitrures, déjà mis en évidence précédemment de façon analogue (7). L'ensemble des schémas réactionnels mettant en jeu un nitrure ou un oxynitrure dans le mixte de départ est présenté ci-après:



Toutes ces réactions sont conduites sous atmosphère inerte dans un domaine de températures allant de 600 à 800°C.

Les méthodes de préparation choisies pour les différentes compositions $M^I_3 M^{III} P_3 O_9 N$ ($M^I = Na, K; M^{III} = Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe$) et $M^I_2 M^{II} P_3 O_9 N$ ($M^I = Na; M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co$) qui ont été réalisées sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2. Dans certains cas, les oxynitrures ont été obtenus purs directement, dans d'autres cas, ils ont pu être purifiés par lavage acide. Notons à ce propos que les différentes compositions présentent des stabilités chimiques assez variables. Par exemple, $Na_3 AlP_3 O_9 N$ n'est pas attaqué en milieu chlorhydrique, même assez concentré, tandis que $Na_2 Mg_2 P_3 O_9 N$ est soluble dans HCl *M*. Par ailleurs, contrairement aux oxynitrures de la série $K_3 M^{III} P_3 O_9 N$, les compositions $K_2 M^{II} P_3 O_9 N$ apparaissent difficiles à synthétiser.

Toutes les phases préparées sont isotopes, de symétrie cubique, avec un paramètre *a* compris entre 9,2 et 10 Å, selon la paire cationique envisagée. L'environnement octaédrique et purement oxygéné de l'aluminium dans $Na_3 AlP_3 O_9 N$ est donc très favorable pour effectuer des substitutions variées de cations M^{II} et M^{III} . La gamme des rayons ioniques (8) s'étend ainsi de 0,535 Å (Al) à 0,80 Å (In).

On a montré la possibilité d'existence de solutions solides, en faisant des combinaisons mixtes. Par exemple, l'absence totale de raies de surstructure dans la composi-

TABLEAU 1
Compositions $M^I_3 M^{III} P_3 O_9 N$, méthodes de préparation utilisées selon le couple (M^I, M^{III}) et paramètres *a* correspondants

M^I	M^{III}	Formulation	Paramètre <i>a</i> (Å)	N° schéma réactionnel
Combinaisons simples				
Na	Al	$Na_3 AlP_3 O_9 N$	9,274(1)	1, 6, 8, 9
	Ti	$Na_3 TiP_3 O_9 N$	9,52(1)	3, 6, 10
	V	$Na_3 VP_3 O_9 N$	9,44(1)	1, 4
	Cr	$Na_3 CrP_3 O_9 N$	9,37(1)	1, 8
	Mn	$Na_3 MnP_3 O_9 N$	9,35(1)	3
	Fe	$Na_3 FeP_3 O_9 N$	9,43(1)	8
	Ga	$Na_3 GaP_3 O_9 N$	9,35(1)	1, 6, 8
	In	$Na_3 InP_3 O_9 N$	9,60(1)	1
	K	Al	$K_3 AlP_3 O_9 N$	9,68(1)
Ti		$K_3 TiP_3 O_9 N$	9,88(1)	6, 3
V		$K_3 VP_3 O_9 N$	9,83(1)	1, 4
Cr		$K_3 CrP_3 O_9 N$	9,76(1)	1, 8
Ga		$K_3 GaP_3 O_9 N$	9,76(1)	1, 6
In		$K_3 InP_3 O_9 N$	9,99(1)	1
Combinaisons mixtes				
Na	(Al, Cr)	$Na_3 Al_{0,5} Cr_{0,5} P_3 O_9 N$	9,33(1)	1, 8
	(Al, V)	$Na_3 Al_{0,5} V_{0,5} P_3 O_9 N$		1
K	Al, Cr	$K_3 Al_{0,5} Cr_{0,5} P_3 O_9 N$		1
	(Na, K)	Al	$Na_{1,5} K_{1,5} AlP_3 O_9 N$	8
Cr		$Na_{1,5} K_{1,5} CrP_3 O_9 N$		8

tion $Na_3 Al_{0,5} V_{0,5} P_3 O_9 N$ indique une répartition statistique de l'aluminium et du vanadium en site octaédrique.

Les Figs. 3 et 4 représentent l'évolution du paramètre de maille *a* en fonction de la taille du cation trivalent ou divalent, respectivement, dans les deux familles de phosphates azotés. En ce qui concerne les composés $M^I_3 M^{III} P_3 O_9 N$, l'allure générale est la même dans les séries, sodique et potassique, avec une valeur du paramètre de maille de $Na_3 Fe^{III} P_3 O_9 N$ qui semble anormalement élevée. Les composés $M^I_2 M^{II} P_3 O_9 N$ montrent aussi une tendance générale de *a* à augmenter avec la valeur de *r* M^{II} , mais

TABLEAU 2
Compositions $M^I_2 M^{II} P_3 O_9 N$, méthodes de préparation utilisées selon le couple (M^I, M^{II}) et paramètres *a* correspondants

	M^I	M^{II}	Formulation	Paramètre <i>a</i> (Å)	N° schéma réactionnel
Combinaisons simples	Na	Mg	$Na_2 Mg_2 P_3 O_9 N$	9,252(1)	2, 7
		Mn	$Na_2 Mn_2 P_3 O_9 N$	9,33(1)	5
		Fe	$Na_2 Fe_2 P_3 O_9 N$	9,40(1)	5
		Co	$Na_2 Co_2 P_3 O_9 N$	9,26(1)	7

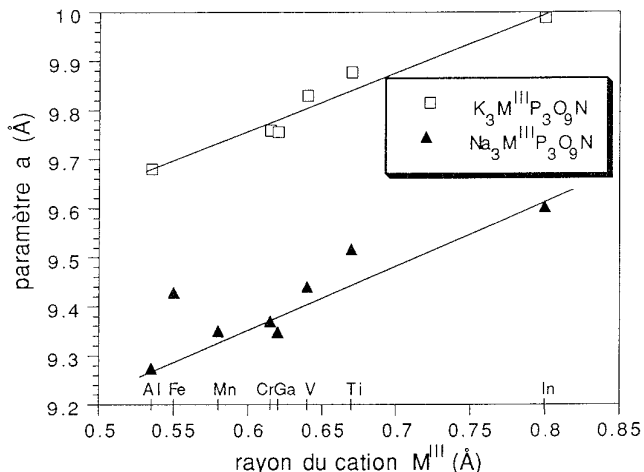


FIG. 3. Evolution du paramètre a de la maille cubique dans les deux séries $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ et $\text{K}_3\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ en fonction du rayon ionique en environnement octaédrique du cation trivalent M^{III} .

le phénomène est beaucoup moins net que dans la famille précédente.

Enfin, il paraît intéressant d'examiner comment varie le paramètre a lors de la double substitution: $\text{Na}^{\text{I}} + \text{M}^{\text{III}} \rightarrow 2 \text{M}^{\text{II}}$ dans le cas particulier où $\text{M} = \text{Mn}$ ou Fe (passage de $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ à $\text{Na}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$). Cette variation est la conséquence de deux effets de nature opposée. D'une part, la substitution du sodium par le fer (ou le manganèse) divalent, de plus petite taille, tend à faire diminuer a et,

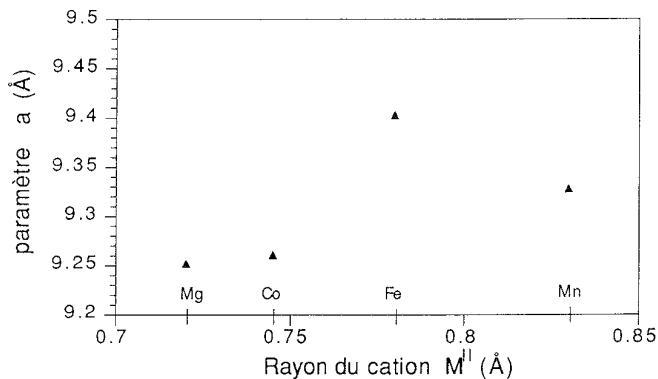


FIG. 4. Evolution du paramètre de maille a des composés cubiques $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ en fonction du rayon ionique en environnement octaédrique du cation divalent M^{II} .

d'autre part, la substitution du fer (ou du manganèse) trivalent par du fer (ou du manganèse) divalent implique une augmentation de la taille du cation et donc *a priori* de la valeur de a . On observe dans les deux cas, comme résultante, une diminution du paramètre: de 9,43 à 9,40 Å et de 9,35 à 9,33 Å, respectivement pour Fe et Mn. On peut considérer que cette diminution de a est en accord avec la différence plus grande de rayon ionique entre Na^+ et Fe^{2+} (ou Mn^{2+}) qu'entre Fe^{3+} (ou Mn^{3+}) et Fe^{2+} (ou Mn^{2+}). Des caractérisations complémentaires de ces composés du fer et du manganèse sont en cours. Notamment, la symétrie cubique de $\text{Na}_3\text{MnP}_3\text{O}_9\text{N}$ est étonnante étant donnée la structure électronique $3d^4$ du cation Mn^{3+} (effet Jahn-Teller).

CONCLUSION

Cette étude, qui s'inscrit dans un cadre général de recherches sur les phosphates azotés de type nitrure, est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de nouvelles phases azotées cristallisées de type $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ et $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$. Plusieurs voies d'accès à ces oxynitrides ont été mises en évidence selon les précurseurs utilisés et en particulier la source d'azote choisie. La caractérisation structurale de $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ a servi de référence pour effectuer les diverses substitutions cationiques. Une étude RMN-MAS ^{23}Na est en cours (9) avec les deux composés $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ et $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ qui devrait permettre de comprendre totalement la substitution $\text{Na}^{\text{I}} + \text{Al}^{\text{III}} \rightarrow 2 \text{Mg}^{\text{II}}$. On peut penser *a priori* que le second atome de magnésium se substitue à l'atome de sodium Na-6 O le plus symétrique de la structure (4).

RÉFÉRENCES

1. R. Marchand, R. Conanec, Y. Laurent, Ph. Bastians, P. Grange, L. M. Gandia, M. Montes, J. Fernandez, et J. A. Odriozola, Brevet FR 94 010081.
2. R. Marchand et Y. Laurent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 57 (1991).
3. W. Feldmann, *Z. Chem.* **27**, 100 (1987); *Z. Chem.* **27**, 182 (1987).
4. R. Conanec, P. L'Haridon, W. Feldmann, R. Marchand, et Y. Laurent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 13 (1994).
5. B. Bunker, D. Tallant, C. Balfe, R. Kirkpatrick, G. Turner, et M. Reidmeyer, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**(9), 675 (1987).
6. A. Stein, B. Wehrle, et M. Jansen, *Zeolites* **13**, 291 (1993).
7. R. Marchand, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **283**, 281 (1976).
8. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
9. D. Massiot, R. Conanec, W. Feldmann, R. Marchand, et Y. Laurent, à paraître.