

ETUDE DU POLYMORPHISME DES ORTHOPHOSPHATES DE LITHIUM ET DE ZINC

A. Elfakir, M. Quarton, B. Monnaye et R. Bouaziz**

LABORATOIRE DE CRISTALLOCHIMIE DU SOLIDE, CNRS—URA 1388, TOUR 54,
UNIVERSITE P. ET M. CURIE, 4 PLACE JUSSIEU,
75252 PARIS CEDEX 05, FRANCE;

*LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE STRUCTURALE,
UNIVERSITE DE ROUEN, BP 118, 76134 MONT-SAINT-AIGNAN, FRANCE

(Reçu le 26 septembre 1988)

A partial study of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ binary diagrams led to establishment of the polymorphism of Li_3PO_4 and of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Three crystalline forms were found for Li_3PO_4 , differing from one another only on the cation distribution at the tetrahedral sites of the almost hexagonal compact arrangement of the anions. Li_3PO_4 differs from the isostructural compounds Li_3VO_4 and Li_3AsO_4 in its irreversible transformation at low temperature. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ is dimorphic, with a reversible transformation. It displays a slight non-stoichiometry through a ZnO deficiency.

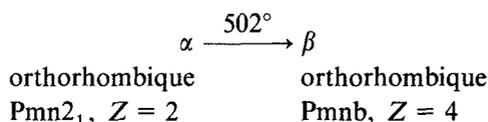
La grande stabilité des anions tétraédriques $(\text{PO}_4)^{3-}$ confère aux orthophosphates un réel intérêt dans le domaine des matériaux. Ces composés présentent en effet une cristallographie très variée, favorable à diverses propriétés physiques. Ainsi l'orthophosphate de lithium est l'archétype d'une famille d'électrolytes solides développés récemment [1]. Par ailleurs l'orthophosphate de zinc activé par des cations bivalents constitue un luminophore performant [2].

Afin de préciser les conditions optimales de synthèse d'orthophosphates doubles contenant du lithium ou du zinc, il était indispensable d'établir les diagrammes d'équilibres correspondants. Il nous est alors apparu que les orthophosphates de départ Li_3PO_4 et $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, bien que beaucoup étudiés, n'étaient pas caractérisés avec certitude. Le présent travail contribue donc à une meilleure connaissance des comportements thermique et cristallographique de ces deux composés.

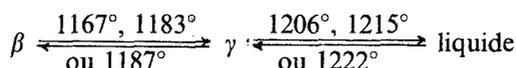
L'orthophosphate de lithium, Li₃PO₄

L'orthophosphate de lithium a donné lieu à un nombre important de travaux qui concluent à l'existence de trois variétés cristallines au maximum. Nous noterons ces 3 formes α , β et γ dans l'ordre de leur apparition à l'échauffement.

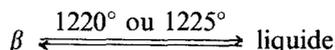
Les deux premières formes sont maintenant bien caractérisées puisque leurs structures ont été déterminées [3, 4]:



Par contre l'existence de la forme γ n'est pas établie avec certitude. Parmi les résultats publiés depuis vingt ans, certains [3, 5, 6] signalent une transition qui précède la fusion de Li₃PO₄:



tandis que d'autres [7-10] ne mentionnent pas la variété γ :



Ces données contradictoires ont motivé notre étude du binaire Li₂O–P₂O₅ dans la zone de 20 à 30% moles de P₂O₅ qui correspond à l'existence de l'orthophosphate Li₃PO₄.

Binaire LiO₂–P₂O₅

Les mélanges Li₂O–H₂NH₄PO₄, réalisés en atmosphère inerte sèche, ont subi des chauffages et broyages alternés afin de décomposer le dihydrogénophosphate d'ammonium. Lors de l'étape finale, ils ont été recuits pendant 72 h à 380°. Leur comportement thermique, sous atmosphère d'argon U, a été suivi par ATD avec une vitesse d'échauffement de 300 deg·h⁻¹. La figure 1 rassemble les résultats obtenus. (Les incertitudes affectant les températures et les compositions sont respectivement égales à 5° et 0,2%.)

A la composition 25% moles de P₂O₅ qui correspond au composé Li₃PO₄, trois endothermes se manifestent:

- le premier accident à 500°, de faible thermicité, n'est observé que lors du premier échauffement. Il s'agit de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ (monotropie);
- le deuxième endotherme à 1170° correspond à la transformation réversible $\beta \rightleftharpoons \gamma$ (énantiotropie);
- le troisième accident à 1220° est relatif à la fusion congruente du composé. Le liquidus très aplati de la forme γ traduit une dissociation importante de

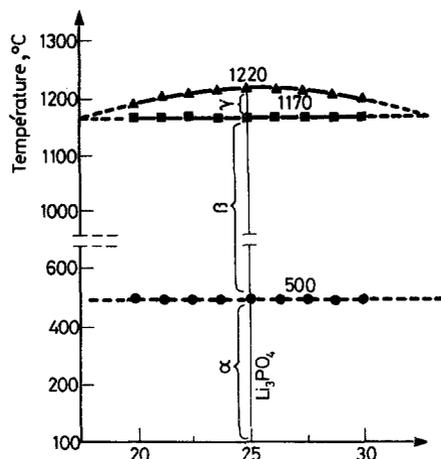


Fig. 1 Diagramme expérimental partiel du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

l'orthophosphate en phase liquide. Par extrapolation de ce liquidus on détermine les compositions des phases liquides à 1170° ; elles ont pour valeurs 18 et 33,1% moles de P_2O_5 .

Transformation $\alpha \rightarrow \beta$

Les orthosels de lithium Li_3VO_4 et Li_3AsO_4 sont isotypes de Li_3PO_4 [11-13]. Ils présentent la même transformation topotactique $\alpha \rightarrow \beta$ mais de façon réversible [9, 14, 15]. Nous avons donc préparé des solutions solides $x\text{Li}_3\text{VO}_4 + (1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4$ avec $x = 0,01, 0,02$ et $0,05$ afin de pouvoir observer la transition $\beta \rightarrow \alpha$ pour une composition proche de celle de l'orthophosphate Li_3PO_4 . Cette transition n'a pu être détectée par ATD au refroidissement et, même après des recuits de plusieurs jours à 400° , les spectres X des solutions solides sont toujours identiques à ceux de la forme β .

Toujours afin de favoriser la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ nous avons ajouté à la variété β 5% moles de la forme α dont les cristallites pouvaient jouer le rôle de germes. En dépit de recuits prolongés à 400° , aucune évolution du diffractogramme X du mélange n'a été observée.

Nos résultats confirment donc le caractère irréversible de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ pour Li_3PO_4 . Ce comportement différent de celui des composés Li_3VO_4 et Li_3AsO_4 doit être attribué à la taille des ions en présence. La transformation consiste en effet en une redistribution des cations au sein des sites tétraédriques d'un assemblage anionique sensiblement hexagonal compact [3, 4]. Les valeurs des rayons des cations pentavalents justifient donc la température de transition plus basse pour

l'orthophosphate (500° , $r_{P^{5+}} = 0.17 \text{ \AA}$) que pour l'orthovanadate et l'orthoarséniate (750° , $r_{V^{5+}} = 0.36 \text{ \AA}$ et $r_{As^{5+}} = 0.34 \text{ \AA}$). En conséquence, lors du refroidissement de $\text{Li}_3\text{PO}_4\beta$, la température est trop faible pour assurer une diffusion cationique entre sites tétraédriques qui conditionne la formation de la variété α .

Dans la forme α les tétraèdres occupés n'échangent que des sommets tandis que dans la variété β ils partagent à la fois des sommets et des arêtes. L'ionicité des orthosels considérés permet donc de prévoir une instabilité plus grande pour la forme β par suite des répulsions coulombiennes élevées entre cations. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ pour Li_3PO_4 constitue donc un exemple de transition thermodynamiquement possible mais jamais observée car sa cinétique est très faible.

Caractérisation de la forme γ

Afin de caractériser sans ambiguïté la forme γ , nous avons étudié le comportement cristallographique de Li_3PO_4 par thermodiffraction X. Ceci nous a permis d'une part de confirmer le réarrangement structural $\alpha \rightarrow \beta$ à 500° et d'autre part d'obtenir pour la première fois le spectre X de la forme γ à 1180° (tableau 1).

Tableau 1 Diffractogramme X de $\text{Li}_3\text{PO}_4\gamma$ à 1180°

$d_{\text{obs}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{cal}}, \text{ \AA}$	$h k l$	I/I_1
5,31	5,331	0 3 0	10
4,58	4,567	0 1 1	21
4,06	4,063	1 3 0	47
4,00	3,999	0 4 0	100
3,693	3,6927	1 1 1	74
2,700	2,7039	2 3 0	12
2,664	2,6658	0 6 0	38
2,584	2,5861	2 1 1	23
2,205	2,2064	1 1 2	14
1,9171	1,9153	3 0 1	11
1,9111	1,0110	0 5 2	10
1,8469	1,8470	2 7 0	41
1,7110	1,7099	1 9 0	11

L'indexation automatique de ce spectre n'est possible que dans le système orthorhombique, à l'aide des programmes INDEX [16] et DICVOL [17]. L'affinement par moindres carrés [18] des paramètres de la maille conduit aux valeurs suivantes

$$a = 6.275 (4) \quad b = 15.995 (7) \quad c = 4.766 (3) \text{ \AA}$$

avec un facteur de qualité [19] $F_{13} = 7 (0,024; 77)$.

Tableau 2 Paramètres cristallins des trois formes de Li_3PO_4

	α [3]	β [3]	γ [ce travail]
a , Å	6.1155 (4)	6.1147 (5)	6.275 (4)
b , Å	5.2340 (5)	10.475 (1)	15.995 (7)
c , Å	4.8452 (5)	4.9228 (5)	4.766 (3)

En comparant ces grandeurs cristallographiques à celles des formes α et β (tableau 2) on constate que les paramètres a et c demeurent pratiquement inchangés tandis que $b_\alpha \simeq b_\beta/2 \simeq b_\gamma/3$. On peut donc en déduire que le sous-réseau anionique de Li_3PO_4 constitue un arrangement sensiblement hexagonal compact qui se maintient jusqu'à la fusion du composé. Les deux transformations polymorphiques consistent alors en un réordonnement cationique au sein des sites tétraédriques avec multiplication de la période élémentaire $b_\alpha = a_{nc} \sqrt{3}$ de la maille orthohexagonale.

L'orthophosphate de zinc, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

L'orthophosphate de zinc existe sous deux formes cristallines. A l'échauffement la forme α se transforme à 942° en donnant la variété β , stable jusqu'à la fusion à 1060° [20]. Les structures atomiques de ces deux phases ont été déterminées [21, 22].

Une troisième forme, notée γ , a été signalée [23]. Elle est isostructurale de l'orthophosphate $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ [24, 25]. Il semble cependant qu'elle ne puisse exister qu'en présence de cations bivalents stabilisateurs, notamment des éléments de transition [26 à 32].

Le comportement cristallochimique de l'orthophosphate de zinc demeure toutefois imprécis ; Smith [23] signale l'existence de la seule forme α stable jusqu'à la fusion tandis que, plus récemment, Kolsi et coll. [33] lui attribuent trois variétés lors de leur étude du système $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Ces résultats divergents ont motivé notre étude du système $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ dans le domaine qui comprend la composition relative à l'orthophosphate $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Binaire $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$

L'établissement des équilibres du binaire $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ a été réalisé dans la zone de composition 20 à 32,5% moles de P_2O_5 sur des mélanges d'oxydes recuits progressivement jusqu'à 800° . Dans ces conditions les pesées des mélanges ne font état d'aucun détitrage en P_2O_5 par vaporisation. La figure 2 rassemble les résultats obtenus par ATD ; ils sont comparables à ceux de Katnack et coll. [20].

Pour la composition 25% moles de P_2O_5 qui correspond au composé $Zn_3(PO_4)_2$, deux endothermes sont observés :

- le premier accident à 945° n'apparaît qu'au premier échauffement. Il est attribué à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$;
- le deuxième endotherme à 1065° correspond à la fusion congruente du composé.

De part et d'autre de la composition de l'orthophosphate de zinc, le liquidus s'étend entre les compositions 21.6 et 30% moles de P_2O_5 qui définissent respectivement les invariants eutectiques à 1005 et 972° . Par ailleurs la température du phénomène attribué à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ apparaît systématiquement inférieure à 945° du côté riche en ZnO et supérieure à 945° de l'autre côté : respectivement 942 et 950° en moyenne (figure 2). Ce phénomène a déjà été signalé [20]; il peut être attribué à une faible solubilité du pyrophosphate $Zn_2P_2O_7$ dans l'orthophosphate $Zn_3(PO_4)_2$, la non-stoechiométrie pouvant affecter l'une des variétés α et β ou les deux simultanément. Cette dernière interprétation est schématisée par les tracés en pointillés sur la figure 2. Etant donnée la faible ampleur du phénomène, il n'a pas été possible de préciser les limites du ou des domaines monophasés.

Polymorphisme de $Zn_3(PO_4)_2$

Par thermodiffraction X nous avons confirmé l'existence des formes α et β . Les spectres obtenus sont identiques à ceux déjà publiés [34]. La réversibilité de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ n'est pas perçue par ATD. Toutefois le composé refroidi à $300 \text{ deg} \cdot \text{h}^{-1}$ depuis 1000° présente un diffractogramme X qui indique la coexistence des variétés α et β . La forme β n'est obtenue pure qu'après une trempe

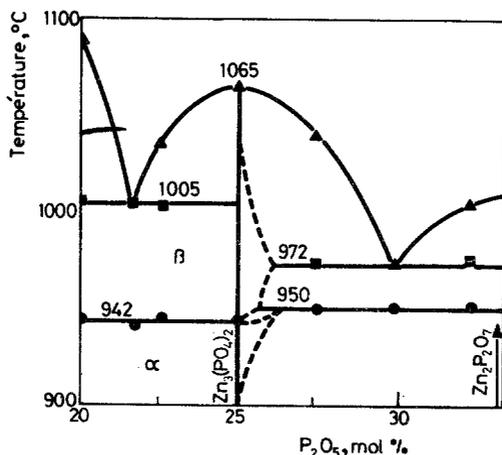


Fig. 2 Diagramme partiel du système ZnO- P_2O_5

énergique du produit chauffé à 1000°. La transformation polymorphique de l'orthophosphate de zinc apparaît donc réversible avec une cinétique lente au refroidissement.

Notre étude du système $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ n'ayant pas mis en évidence la variété γ , nous avons préparé le mélange 95% $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Après un recuit de 24^h majorité des travaux antérieurs [26 à 32]. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons préparé le mélange 95% ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$). Après un recuit de 24^h à 920°, entrecoupé de broyages, le produit présente effectivement le diffractogramme X caractéristique de la forme γ .

Système $\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

Lors de leur étude du binaire $\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, Kolsi et coll. [33] signalent l'existence de trois variétés cristallines pour l'orthophosphate de zinc. Il était donc essentiel de reprendre ces travaux afin de vérifier l'influence du sodium sur les domaines de stabilité des formes cristallines de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. En adoptant les conditions expérimentales des auteurs précédents, nous avons limité notre étude aux mélanges de compositions molaires comprises entre 80 et 100% $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. La figure 3 représente les interprétations comparées dans cette zone du système binaire.

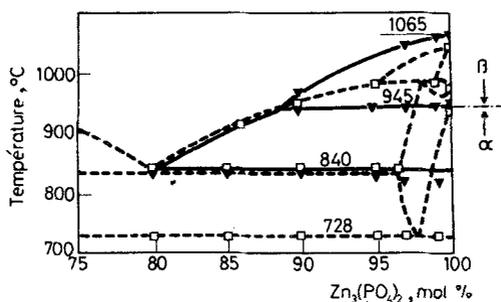


Fig. 3 Zone riche en $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ dans le système $\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ - \square --- \square d'après Kolsi et coll. [33] - \blacktriangledown - \blacktriangledown ce travail

Le diagramme de phases présente deux invariants :

— le premier, à 840°, correspond à l'équilibre eutectique qui met en présence les composés solides $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2-\alpha$ et $\text{Na}_3\text{Zn}_{21}(\text{PO}_4)_{17}$ avec une phase liquide titrant 80% moles de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

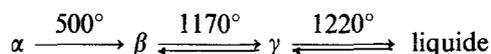
— le second, à 945°, est imputable au polymorphisme de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

La troisième variété signalée [33] de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ne semble pas se manifester et il n'apparaît aucun domaine de solution solide ; dans ce cas les variétés α et β n'acceptent donc ni insertion, ni substitution cationique. Ce comportement s'accorde avec la taille importante de l'ion Na^+ ($r = 1.02 \text{ \AA}$) [35] qui lui interdit à la

fois toute insertion dans les structures denses des formes α et β et toute substitution du cation Zn^{2+} en coordinence 4 ($r = 0,60 \text{ \AA}$) dans la forme α [21] et 4 ou 5 ($r = 0,68 \text{ \AA}$) dans la forme β [22].

Conclusion

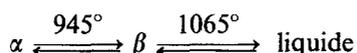
L'orthophosphate de lithium a été caractérisé sous trois formes cristallines avec les transitions suivantes



Le diffractogramme X de la phase γ a permis de déterminer ses caractéristiques cristallographiques. La structure de cette variété est constituée par un nouvel ordonnancement cationique dans les sites tétraédriques de l'arrangement anionique sensiblement hexagonal compact. Le sous-réseau anionique étant commun aux trois formes, les deux transformations displacives apparaissent topotactiques.

Les données contradictoires sur le polymorphisme de Li_3PO_4 sont dues essentiellement à l'irréversibilité de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ et à l'étroit domaine de stabilité en température de la phase γ . A titre de comparaison la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ des composés isotypes Li_3VO_4 et Li_3AsO_4 est réversible. Le comportement original de l'orthophosphate de lithium doit être attribué à la petite taille du cation P^{5+} et à l'importante stabilité de l'anion $(PO_4)^{3-}$ qui autorise la transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ avant la fusion.

L'orthophosphate de zinc existe uniquement sous deux formes cristallines pouvant montrer de faibles écarts à la stoechiométrie :



Dans aucune de ces deux variétés l'introduction de sodium, trop volumineux, n'a été possible. Par ailleurs la forme γ apparaît comme une solution solide particulière, stabilisée par la présence de cations bivalents.

Bibliographie

1. A. Khorassani et A. R. West, *Solid State Ionics*, 7 (1982) 1. et *J. Solid State Chem.*, 53 (1984) 369.
2. J. J. Brown et F. A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.*, 110(12) (1963) 1218.
3. C. Keffer, A. Michell, F. Mauer, H. Snanson et S. Brock, *Inorg. Chem.*, 6 (1) (1967) 119.
4. J. Zeemann, *Acta Cryst.*, 13 (1960) 863.
5. R. K. Osterheld, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 3173.

6. G. Torres-Trevino et A. R. West, *J. Solid State Chem.*, 61 (1986) 56.
7. T. Y. Tien et F. A. Hummel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44 (5) (1961) 206.
8. B. I. Samouneva et Y. B. Dimitrien, C. R. Acad. Bulg. Sc., 25 (2) (1972) 213.
9. A. R. West et F. P. Glaser, *J. Solid State Chem.*, 4 (1972) 20.
10. O. G. Bondareva, M. A. Simonov et H. B. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 240 (1) (1978) 75.
11. G. Blasse, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 331 (1964) 44.
12. P. Tarte, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 915.
13. R. D. Shannon et C. Calvo, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973) 538.
14. R. Kohlmuller et J. Martin, *J. Bull. Soc. Chim.*, 4 (1961) 748.
15. A. Reisman et J. Mineo, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 1181.
16. J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 89.
17. D. Loüer et R. Vargas, *J. Appl. Cryst.*, 15 (1982) 542.
18. D. E. Williams, USAEC Report US-1052 (1964).
19. G. S. Smith et R. L. Snyder, *J. Appl. Cryst.*, 12 (1969) 60.
20. F. L. Katnack et F. A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (3) (1958) 125.
21. C. Calvo, *Canad. J. Chem.*, 43 (1965) 436.
22. J. S. Stephens et C. Calvo, *Canad. J. Chem.*, 45 (1967) 2303.
23. A. L. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 98 (9) (1951) 363.
24. C. Calvo, *J. Phys. Chem., Solids*, 24 (1963) 141.
25. C. Calvo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 1744.
26. F. A. Hummel et F. L. Katnack, *J. Electrochim. Soc.*, 105 (9) (1958) 528.
27. J. J. Brown et F. A. Hummel, *J. Electrochim. Soc.*, 110 (12) (1963) 129.
28. E. R. Kreidler et F. A. Hummel, *Inorg. Chem.*, 6 (3) (1967) 524.
29. A. G. Nord, *Mat. Res. Bull.*, 12 (1977) 563.
30. A. G. Nord, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1980) 1235.
31. A. G. Nord et P. Kierkegaard, *Chemica Scripta*, 15 (1980) 27.
32. A. G. Nord, *Acta Chem. Scand.*, A 36 (1982) 95.
33. A. W. Kolsi, A. Erb et W. Freundlich, C. R. Acad. Sc. Paris, C282 (1976) 575.
34. *Monogr. Nat. Bur. Stand.*, 16 (1979) 25; Fichier JCPDS, 29-1390 et 30-1489.
35. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.

Zusammenfassung — Aufgrund einer teilweisen Untersuchung der binären Diagramme von $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ konnte der Polymorphismus der Verbindungen Li_3PO_4 und $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ näher beschrieben werden. Für Lithiumorthophosphat wurden drei kristalline Formen gefunden. Sie unterscheiden sich voneinander nur in der Kationenverteilung in den tetraedrischen Gebilden der fast hexagonal kompakten Anordnung der Anionen. Li_3PO_4 unterscheidet sich von den isostrukturellen Verbindungen Li_3VO_4 und Li_3AsO_4 durch seinen irreversiblen Übergang bei niedriger Temperatur. Zinkorthophosphat ist dimorph und zeigt eine reversible Umwandlung. Es weist wegen ZnO-Mangels eine geringe Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung auf.

Резюме — Неполное изучение диаграмм двойных систем окись лития — пятиокись фосфора и окись цинка — пятиокись фосфора привело к установлению полиморфизма ортофосфатов лития и цинка. Для ортофосфата лития были найдены три кристаллические формы, отличающиеся друг от друга распределением катиона в тетраэдрических узлах почтигексагональной плотной решетке анионов. Ортофосфат лития отличается от изоструктурных ему ванадата и арсената лития своим необратимым превращением при низкой температуре. Ортофосфат цинка является димерным с обратимым превращением. Показано, что вследствие наличия цинкоксидных дефектов, он имеет небольшое нарушение стехиометрического состава.