

## **LES SYSTEMES BINAIRES $\text{AlPO}_4\text{-M}_3\text{PO}_4$ ( $M=\text{Li, Na, K}$ )**

*M. Saidi<sup>1</sup>, G. Coffy<sup>1</sup> et F. Sibieude<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Laboratoire de Physico Chimie Minérale III, URA CNRS N° 116, 43, Bd. du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>2</sup>Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procédés, CNRS IMP, Odeillo, 66120 Font-Romeu, France

(Reçu le 1er Juillet 1993)

### **Abstract**

The liquid–solid phase diagram of the binary systems  $\text{AlPO}_4\text{-M}_3\text{PO}_4$  ( $M=\text{Li, Na, K}$ ) have been established. The additional compounds  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{K}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  have been found again. A new compound  $\text{K}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2$  is observed. The melting point of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  is  $1545^\circ\text{C}$  and  $\text{K}_3\text{PO}_4$  does not melt up to  $1700^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** liquid–solid phase diagram,  $\text{AlPO}_4\text{-M}_3\text{PO}_4$  systems

### **Introduction**

Ce travail entre dans le cadre de l'étude de systèmes complexes [1, 2] en vue de l'élaboration de composés mono ou polycristallins susceptibles d'être utilisés comme matériaux. Il porte actuellement sur les systèmes quaternaires  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}$  ( $M=\text{Li, Na, K}$ ). Une méthodologie rationnelle d'étude implique la détermination des systèmes d'ordre inférieur, c'est pourquoi les systèmes binaires  $\text{AlPO}_4\text{-M}_3\text{PO}_4$  ont été tracés.

### **Méthodes expérimentales**

#### *Appareillage*

Pour l'établissement de ces diagrammes, plusieurs techniques ont été mises en oeuvre:

L'analyse thermique différentielle, à l'aide de deux dispositifs:

– une thermobalance TAG 24 (SETARAM) qui permet d'effectuer des mesures d'ATD et d'ATG simultanées. Sa gamme de température est  $20\text{-}2400^\circ\text{C}$ . Les creusets sont en tungstène.

– un ensemble construit au laboratoire, constitué d'un four PYROX D60/200 et d'un système de régulation EURO THERM 128. Ce dernier est limité à 1700°C mais permet d'étudier des échantillons plus volumineux et d'effectuer des trempes thermiques. Les creusets sont dans ce cas en platine.

La diffraction de Rayons X sous deux aspects différents:

- la radiocristallographie de poudres à température ambiante d'échantillons ayant été portés à haute température puis refroidis lentement ou trempés.
- la radiocristallographie à température variable.

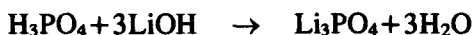
Ces mesures ont été effectuées à l'Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procédés d'Odeillo.

Les échantillons sont disposés en couche mince sur une lame de platine (50×8 mm, ép. 0,1 mm). Le chauffage est assuré par un courant électrique qui traverse la plaque. Un thermocouple soudé sous la plaque permet de suivre la température.

### *Produits utilisés*

Les produits utilisés au cours de cette étude sont:

- l'orthophosphate d'aluminium 99,99% ALPHA Produits
- les orthophosphates de sodium et de potassium obtenus par deshydratation de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , produits chimiquement purs MERCK
- l'orthophosphate de lithium qui a été préparé au laboratoire, selon la réaction [3]:



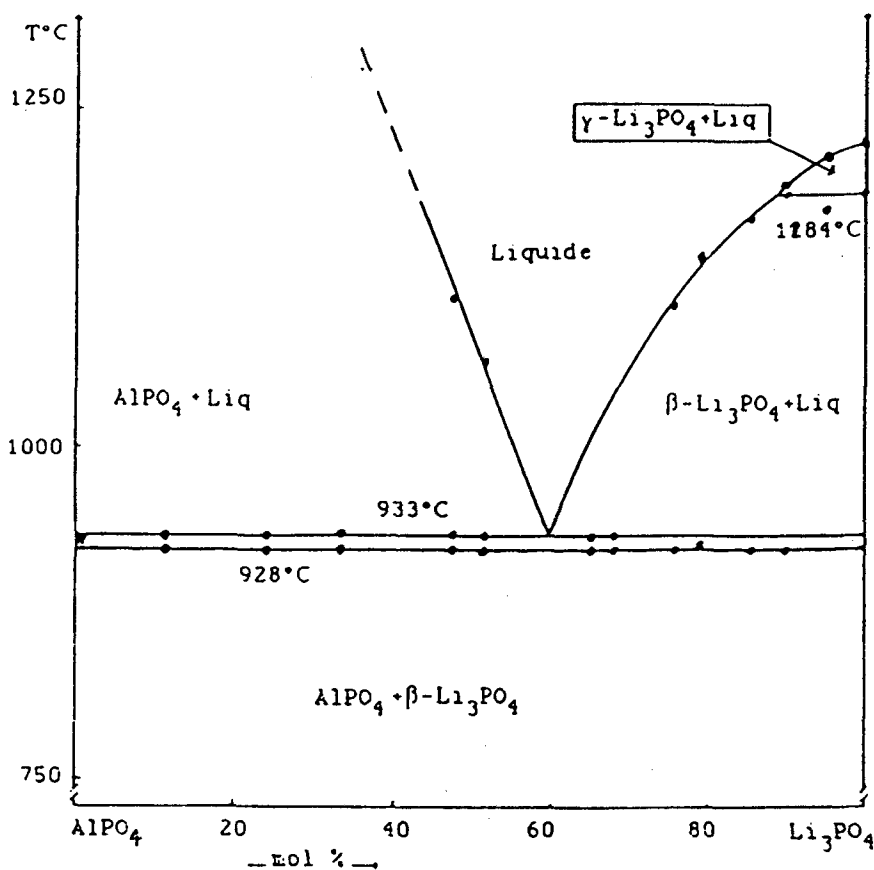
Le précipité est recueilli, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et chauffé à 250°C. L'analyse par Rayons X montre qu'il s'agit de la variété  $\alpha$  basse température.

### **Résultats et discussion**

Les résultats bibliographiques concernant les variétés polymorphiques des produits de départ sont rassemblés dans le tableau.

Les trois systèmes binaires n'ont fait l'objet d'aucune étude systématique mais plusieurs composés d'addition ont été signalés:  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2$  [15],  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  [16] et  $\text{K}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  [17].

Produits	Variétés polymorphiques						
AlPO <sub>4</sub> [4-7]	Berlinite	815°C ↔	Phospho- tridymite	1025°C ↔	Phospho- cristoballite	2030°C ↔	Liquide
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [8-10]	α	500°C ↔	β	1171°C ↔	γ	1225°C ↔	Liquide
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [11-12]	α	300°C ↔	α	1512°C ↔	Liquide		
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [13-14]	α	550°C ↔	α	1340°C ↔	Liquide		

Fig. 1 Equilibres solide-liquide du système AlPO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

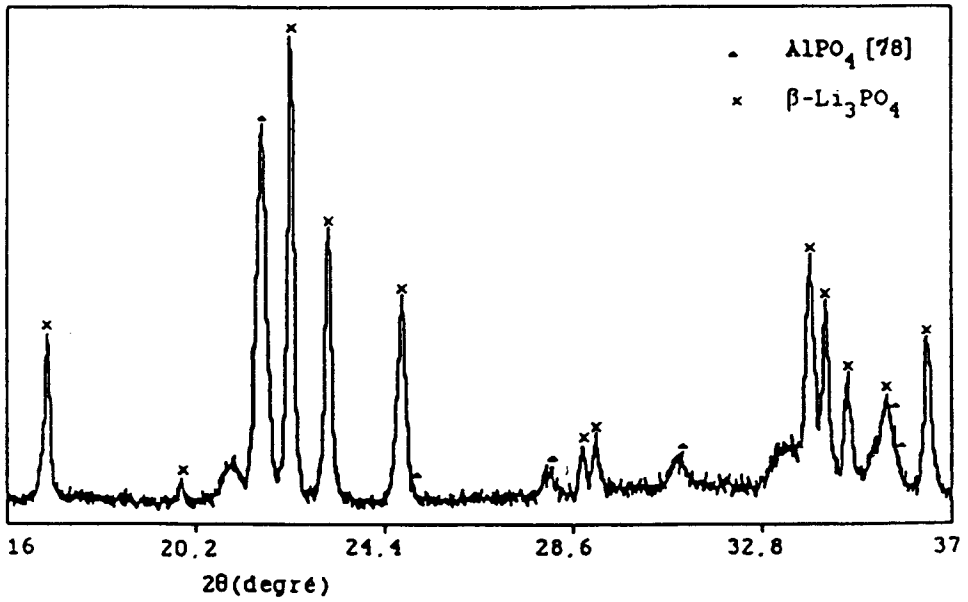


Fig. 2 Diagramme de Rayons X du mélange 71,1% mol  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (trempé)

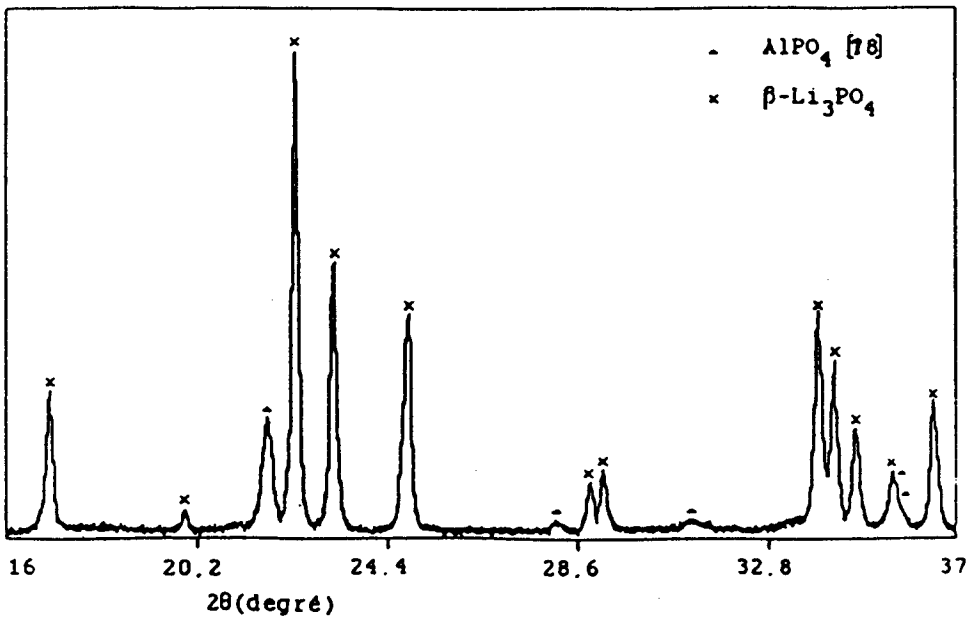


Fig. 3 Diagramme de Rayons X du mélange 90,4% mol  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (trempé)

### *Système $AlPO_4-Li_3PO_4$*

Le diagramme des équilibres solide-liquide du système  $AlPO_4-Li_3PO_4$  est représenté figure 1. Aucun composé d'addition ne se manifeste. La température et la composition de l'eutectique sont respectivement  $933^\circ C$  et 61% en moles de  $Li_3PO_4$ . Le palier à  $928^\circ C$  représente la transformation polymorphique de  $AlPO_4$  et le palier à  $1184^\circ C$  celle de  $Li_3PO_4$ .

Pour confirmer ces résultats, nous avons effectué des spectres de diffraction X à haute température de mélanges correspondants aux stoechiométries  $AlPO_4$ ,  $Li_3PO_4$  et  $AlPO_4, 2Li_3PO_4$ . Les diffractogrammes sont identiques à ceux obtenus sur des mélanges chauffés à  $900^\circ C$  puis trempés. Ils sont représentés figures 2 et 3.

### *Système $AlPO_4-Na_3PO_4$*

Ce système se rapproche beaucoup de celui de  $FePO_4-Na_3PO_4$  [19] pour lequel deux composés d'addition ont été mis en évidence. Il est représenté figure 4.

Les deux composés d'addition ont été retrouvés:  $AlPO_4 \cdot Na_3PO_4$  qui se décompose à  $738 \pm 5^\circ C$  et  $2AlPO_4 \cdot Na_3PO_4$  qui fond à  $756 \pm 5^\circ C$ . La solution solide  $Na_{3(1-x)} Al_x PO_4$  a un domaine très étendu et se base sur la forme haute température de l'orthophosphate de sodium.

La température de fusion de  $Na_3PO_4$  a été trouvée égale à  $1545^\circ C$ , température intermédiaire 1512 [20] et  $1583^\circ C$  [21] de la littérature.

Les paliers à  $555$  et  $615^\circ C$  ont été attribués à des transformations polymorphiques de  $Na_3Al_2(PO_4)_3$  mais les mesures de diffraction X à haute température n'ont pas confirmé ces résultats.

### *Système $AlPO_4-K_3PO_4$*

La confrontation des résultats obtenus par analyse thermique et diffraction de Rayons X nous a conduit à donner une représentation du diagramme d'équilibre du système  $AlPO_4-K_3PO_4$  (figure 5).

Le composé  $K_3Al_2(PO_4)_3$ , déjà signalé, a une fusion congruente à  $1130^\circ C$ . La température de fusion de  $K_3PO_4$  de  $1340^\circ C$ , trouvée dans la littérature [20], semble incorrecte et, pour notre part, nous n'avons pu obtenir la fusion de ce constituant par chauffage jusqu'à  $1700^\circ C$ . Au-delà de cette température, la décomposition devient telle que toute mesure est erronée.

Un composé nouveau  $AlPO_4 \cdot K_3PO_4$  est mis en évidence. Il présente une transformation polymorphique à  $835^\circ C$  et doit subir une décomposition péritectique à une température légèrement inférieure à  $885^\circ C$  selon la réaction:

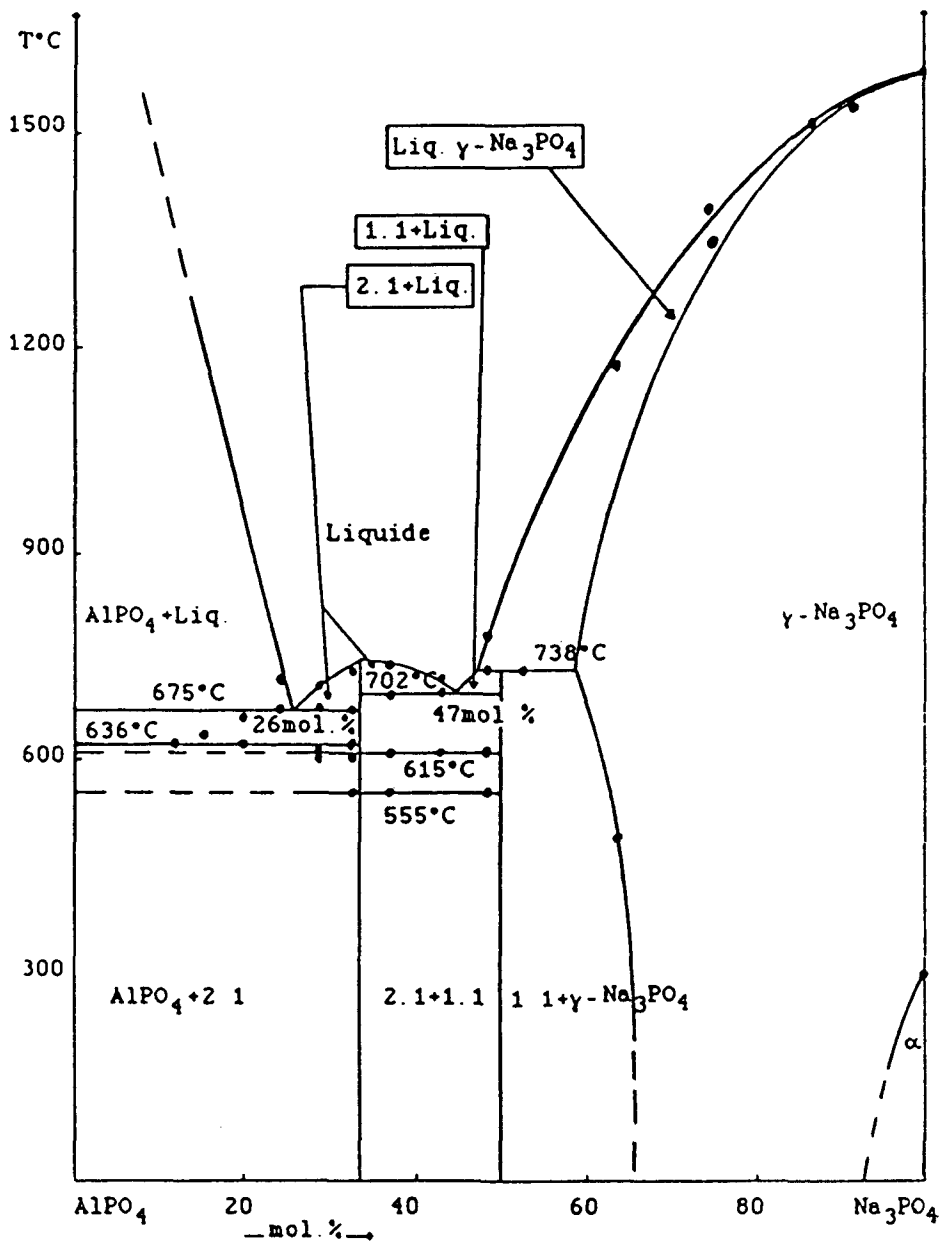


Fig. 4 Equilibres solide-liquide du système  $\text{AlPO}_4$ - $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $2.1 = 2\text{AlPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$   
 $1.1 = \text{AlPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$

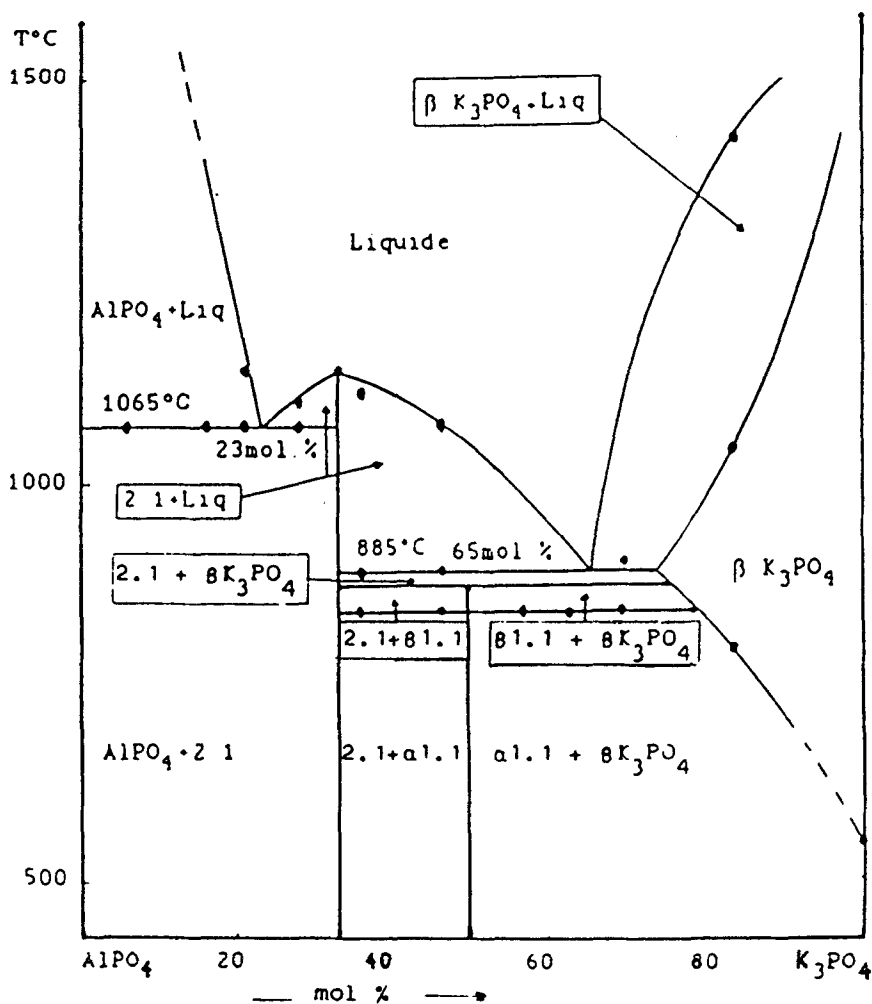


Fig. 5 Equilibres solide-liquide du système  $\text{AlPO}_4$ - $\text{K}_3\text{PO}_4$   $2.1 = 2\text{AlPO}_4 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4$   
 $1.1 = \text{AlPO}_4 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4$

En effet, dans les diagrammes de diffraction X d'un mélange de composition  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4$  effectués à la température ambiante et à  $850^\circ\text{C}$ , présentés figure 6, les pics de plus grande intensité ne peuvent être attribués ni à  $\beta\text{-K}_3\text{PO}_4$  ni à  $2\text{AlPO}_4 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4$ .

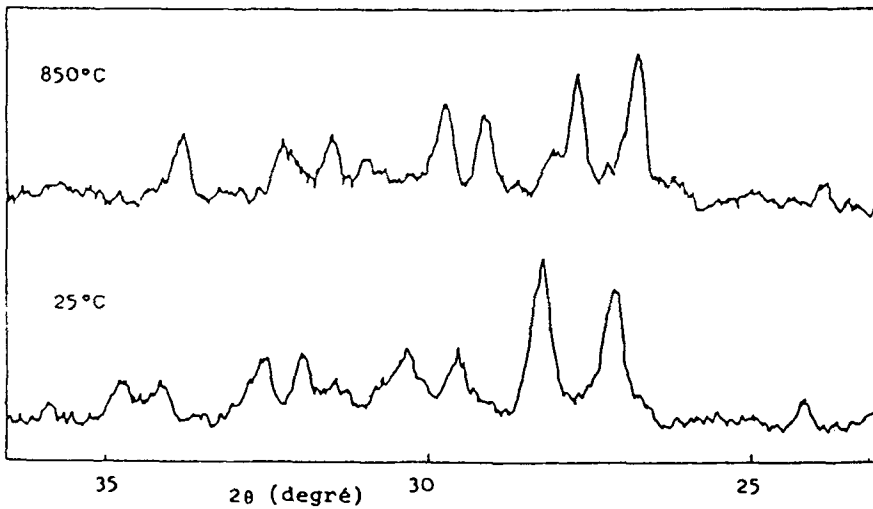


Fig. 6 Diagramme de Rayons X du mélange 1  $\text{AlPO}_4$ , 1  $\text{K}_3\text{PO}_4$

## Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis de tracer les diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes  $\text{AlPO}_4\text{-M}_3\text{PO}_4$  ( $M=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ). Des composés d'addition déjà signalés ont été retrouvés:  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{K}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ . Un composé nouveau  $\text{K}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2$  est mis en évidence. Il présente une transformation polymorphique à  $835^\circ\text{C}$  et subit une décomposition péritectoïde entre  $850$  et  $885^\circ\text{C}$ .

Enfin, la température de fusion de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  a été trouvée égale à  $1545\pm 5^\circ\text{C}$  tandis que  $\text{K}_3\text{PO}_4$  semble avoir une température de fusion supérieure à  $1700^\circ\text{C}$ .

## Bibliographie

- 1 M. Saidi et G. Coffy, *J. Thermal Anal.*, **36** (1990) 2635.
- 2 Saidi et G. Coffy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (à paraître).
- 3 M. Coudurier, M. V. Mathieu, M. Prettre, B. Imelik et M. E. Degeorges, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1968) 1821.
- 4 W. R. Beck, *J. Amer. Cer. Soc.*, **32** (1949) 147.
- 5 E. C. Shafer et R. Roy, *Zeits. Physik Chem.*, **11** (1957) 30.
- 6 O. W. Flörke et H. Lachenmeyr, *Ber. Deuts. Ker. Ges.*, **39** (1962) 55.
- 7 F. A. Hummel, *J. Amer. Cer. Soc.*, **32** (1949) 320.
- 8 A. Elfakir, E. Reculeau, M. Touboul et M. Quatron, 15<sup>èmes</sup> JEEP, Grenoble 1989.
- 9 Fiche ASTM, n° 25-1030 (JCPDS).
- 10 Fiche ASTM, n° 15-760 (JCPDS).
- 11 M. Palazzi et F. Remy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8** (1971) 2795.



- 12 R. K. Osterheld et J. D. Hawthorne, *J. Solid State Chem.*, 87 (1990) 83.
- 13 A. Norbert, *Rev. Chim. Min.*, 4 (1967) 85.
- 14 A. W. Kolsi, *Rev. Chim. Min.*, 13 (1976) 416.
- 15 S. I. Berul' et N. K. Voskreenskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 13 (1968) 422.
- 16 V. M. Ust'Yantsev et L. S. Zholokova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, 13 (1977) 1527.
- 17 S. I. Berul' et N. I. Grishina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18 (1973) 1334.
- 18 Fiche ASTM, n° 11-500 (JCPDS).
- 19 B. I. Lazoryak, S. Yu Gralkov et R. G. Aziev, 33 (1988) 252.
- 20 *Handbook of Chemistry and Physics*, 71th Ed. 1991.
- 21 *Dictionary of Inorganic Compounds*, Chapman and Hall, 1st Ed. 1992.

**Zusammenfassung** — Es wurde das liquidus-solidus Phasendiagramm des binären Systemes  $\text{AlPO}_4\text{-}M_3\text{PO}_4$  ( $M=\text{Li, Na, K}$ ) untersucht. Erneut wurden die zusätzlichen Verbindungen  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{K}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  gefunden. Die neue Verbindung  $\text{K}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2$  wurde beobachtet. Der Schmelzpunkt von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  beträgt  $1545^\circ\text{C}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  schmilzt nicht bis  $1700^\circ\text{C}$ .