



Mémoire/Full paper

Synthèse et caractérisation de strontium–calcium–lanthane apatites $\text{Sr}_{7-x}\text{Ca}_x\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$ $0 \leq x \leq 2$



Synthesis and characterization of strontium–calcium–lanthanum apatites $\text{Sr}_{7-x}\text{Ca}_x\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$ $0 \leq x \leq 2$

Khaled Boughzala^{a,*}, Khaled Bouzouita^b^a Institut supérieur des études technologiques, 5070 Ksar Hellal, Tunisie^b Institut préparatoire aux études d'ingénieur, 5000 Monastir, Tunisie

INFO ARTICLE

Historique de l'article :

Reçu le 2 septembre 2014

Accepté après révision le 25 novembre 2014

Disponible sur internet le 16 mai 2015

Mots clés :

Apatites

Terres rares

Mécanosynthèse

Conductivité ionique

R É S U M É

Des apatites de formule générale $\text{Sr}_{7-x}\text{Ca}_x\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$, avec $x = 0, 1$ et 2 , ont été préparées par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire. Cependant, les apatites obtenues sont carbonatées. À titre de comparaison, le composé $\text{Sr}_7\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$ a été synthétisé par réaction à l'état solide à 1300°C . Afin de déterminer l'influence de la méthode de synthèse sur la distribution du lanthane entre les deux sites cationiques, un affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé sur ce dernier composé, obtenu par les deux méthodes de synthèse. Il ressort de cette étude que le lanthane est localisé préférentiellement dans le site Me(1) lorsque ce composé est préparé par broyage, alors qu'il présente une préférence marquée pour le site Me(2) dans le cas où le traitement thermique a été utilisé. Par ailleurs, les propriétés électriques de ce composé ont été étudiées par spectroscopie d'impédance complexe. Une rupture de pente a été observée sur le diagramme d'Arrhenius. Elle a été reliée à la nature de la liaison Sr/La–F.

© 2014 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

A B S T R A C T

Apatites with the chemical formula $\text{Sr}_{7-x}\text{Ca}_x\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$, where $x = 0, 1$ and 2 , were prepared by mechanochemical synthesis using a planetary mill. However, the obtained apatites were carbonated. For comparison, the compound with $x = 0$ was synthesized by a solid-state reaction at 1300°C . To determine the influence of the synthesis method on the distribution of the lanthanum between the two cationic sites, a refinement by the Rietveld method was carried out on the latter compound, obtained by the two synthesis methods. This study shows that lanthanum was preferentially located in the sites Me(1) when mechanochemical synthesis was used, while it has a marked preference for the sites Me(2) when heat treatment was used. In addition, the electrical properties of the compound were investigated by impedance spectroscopy. The main result is that the Arrhenius plot presents a change in slope. This break has been related to the nature of the Sr/La–F bond.

© 2014 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Keywords:

Apatites

Rare earths

Mechanochemical synthesis

Ionic conductivity

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : khaledboughzala@gmail.com (K. Boughzala).

1. Introduction

Les apatites, de formule chimique $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$, où Me représente un cation divalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , etc.), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , etc.) ou tétravalent (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-}) et Y un anion monovalent (Cl^- , F^- , OH^- , etc.) ou divalent (O^{2-} , CO_3^{2-}), cristallisent généralement dans le système hexagonal (groupe d'espace $P6_3/m$) [1]. Dans cette structure, les groupements XO_4 , agencés en un empilement quasi compact, forment deux types de tunnels, parallèles à l'axe c, dans lesquels sont localisés les cations Me^{2+} . Les tunnels du premier type, de plus petite taille, sont occupés par quatre Me^{2+} (sites 4f, Me(1)) qui sont entourés par neuf atomes d'oxygène. Les tunnels du deuxième type sont bordés par des atomes d'oxygène et les six Me^{2+} restants (sites 6h, Me(2)). Ces cations se trouvant aux sommets de deux triangles équilatéraux, alternés à la cote $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$, sont entourés par six atomes d'oxygène et un atome Y. Ces apatites font l'objet de plusieurs études, aussi bien expérimentales que théoriques [2–6], en raison de leurs nombreuses applications et de la faculté de leur structure à générer de nouveaux matériaux, grâce aux diverses substitutions qu'elle peut accepter. Ces substitutions sont aussi bien anioniques que cationiques, conduisant à la formation de solutions solides totales ou partielles [5–7].

Les britholites sont des dérivés apatitiques, obtenues par substitution couplée du cation divalent par une terre rare trivalente et du groupement trivalent PO_4^{3-} par le groupement tétravalent SiO_4^{4-} [8,9]. Des observations réalisées sur des réacteurs nucléaires naturels tels que ceux d'Oklo, au Gabon [10], ont montré que ces composés sont capables de piéger des radionucléides comme le césium et les actinides mineurs. Aussi, le strontium 90 est issu de la fission de l'uranium et du plutonium dans les réacteurs nucléaires [11–16]. Il est particulièrement nocif pour la vie des animaux et des êtres humains, en particulier quand il est incorporé dans les cellules osseuses et celles des dents, par substitution du calcium. Par ailleurs, les apatites sont caractérisées par une forte mobilité des ions localisés dans les tunnels du deuxième type. Ils sont les principaux porteurs de charges de ces matériaux [17,18]. Leur mobilité joue certainement un rôle dans leur lixiviation ou dissolution [14,15]. Elle est aussi responsable de leur conductivité électrique [2,19–21].

Ces apatites sont généralement obtenues par réaction à l'état solide à haute température [5,22], méthode très énergivore. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de procéder à leur préparation par mécanosynthèse [23]. Cette méthode, qui implique seulement une réaction à l'état solide à température ambiante, semble être attrayante. En effet, outre sa simplicité, sa rapidité et sa faible consommation d'énergie, elle peut se prêter à la production industrielle.

Après avoir préparé et caractérisé les composés de formule générale $\text{Sr}_{7-x}\text{Ca}_x\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$, avec $x = 0, 1$ et 2 , nous procéderons à une étude structurale du composé correspondant à $x = 0$, préparé par broyage et traitement thermique, afin de déterminer l'influence de la méthode de synthèse sur la distribution des cations entre les deux sites cristallographiques. En effet, des études ont montré que le

mode opératoire adopté pour leur préparation peut avoir une influence sur cette répartition. Enfin, nous clôturons ce travail par une étude de ses propriétés électriques.

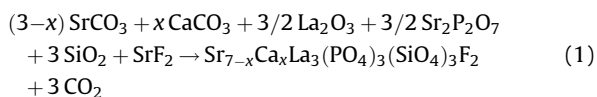
2. Protocole expérimental

2.1. Préparation des poudres

Les réactifs utilisés sont SrCO_3 (> 96 % Riedel de Haen), La_2O_3 (> 99,5 % Prolabo), SiO_2 (> 99,5 % Alfa), SrF_2 (> 99,5 % Prolabo), CaCO_3 (> 99 % Fluka), et $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ce dernier composé a été obtenu à partir de SrCO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Après avoir été homogénéisés dans un mortier en agate et mis en forme par pressage uniaxial à froid, ils ont été calcinés à 900 °C pendant 10 h.

En raison de sa sensibilité à l'humidité et au gaz carbonique de l'air [24], l'oxyde de lanthane a été calciné à 1000 °C pendant 12 h, juste avant la pesée.

Les échantillons, de formule générale $\text{Sr}_{7-x}\text{Ca}_x\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$, avec $x = 0, 1$ et 2 , ont été préparés selon l'équation suivante :



Deux voies de synthèse ont été mises en œuvre, la mécanosynthèse, en utilisant un broyeur planétaire de type Retsch PM 200, et la réaction à l'état solide à haute température.

Dans la première méthode, les réactifs pris dans des proportions stœchiométriques ont été introduits dans une jarre de 45 cm³ contenant cinq billes de 12 mm de diamètre. La jarre et les billes sont en acier. Le rapport masse des billes sur masse de la poudre est 34/1. Les vitesses de rotation du plateau et de la jarre étaient respectivement égales à 500 et 1000 tr/min. Ces conditions opératoires correspondent à une énergie cinétique de choc de 0,151 J/choc, une fréquence de choc de 100 Hz et une puissance injectée de choc de 15,1 W/g. La durée de broyage était égale à 25 h. Cette durée a été déterminée suite à différentes expérimentations [25].

L'échantillon $\text{Sr}_7\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$ a été également préparé par réaction à l'état solide à haute température. Après avoir été broyés et homogénéisés dans un mortier en agate, les réactifs ont été mis en forme par pressage uniaxial sous une pression de 100 MPa. Ils ont été ensuite calcinés à 900 °C puis à 1300 °C sous une atmosphère dynamique d'argon. La durée de chaque palier isotherme était de 12 h. La vitesse de la montée en température pour tous les traitements thermiques était de 10 °C/min.

Dans la suite de l'article, les échantillons $\text{Sr}_7\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$, $\text{Sr}_6\text{CaLa}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$ et $\text{Sr}_5\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$ seront notés, respectivement, $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$, $\text{Sr}_6\text{CaLa}_3\text{F}_2$ et $\text{Sr}_5\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}_2$.

2.2. Caractérisation des poudres

Le strontium et le lanthane ont été dosés au moyen d'un spectromètre d'émission atomique Shimadzu ICPQ/V-1014S, alors que le silicium l'a été à l'aide d'un

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/170494>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/170494>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)