



Mémoire/Full paper

Synthèse et caractérisation de strontium–calcium–lanthane apatites $Sr_{7-x}Ca_xLa_3(PO_4)_3(SiO_4)_3F_2$ $0 \leq x \leq 2$



Synthesis and characterization of strontium–calcium–lanthanum apatites $Sr_{7-x}Ca_xLa_3(PO_4)_3(SiO_4)_3F_2$ $0 \leq x \leq 2$

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 $Sr_{7-x}Ca_xLa_3(PO_4)_3(SiO_4)_3F_2$, 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 $Sr_7La_3(PO_4)_3(SiO_4)_3F_2$ a été synthétisé par réaction à l'état solide à $1300^\circ C$. 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 $Sr_{7-x}Ca_xLa_3(PO_4)_3(SiO_4)_3F_2$, 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 $1300^\circ C$. 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.

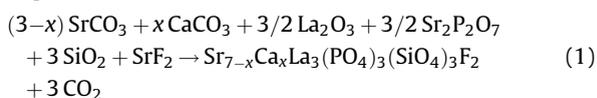
2. Protocole expérimental

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

spectromètre de type PerkinElmer 3110. La teneur en ions phosphate a été déterminée par colorimétrie selon la méthode de GEE et DEITZ à 460 nm à l'aide d'un spectromètre de type Jenway 6400. Le dosage des ions fluorures a été effectué par ionométrie en utilisant une électrode spécifique au fluor INGOLD de type PF4-L.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons a été effectuée au moyen d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été acquis dans l'intervalle $0-75^\circ\text{C}$ en 2θ par une acquisition pas à pas à la vitesse de $0,02^\circ/\text{s}$. Le logiciel X'Pert HighScore Plus de la firme PANalytical a été mis à profit pour l'identification des phases cristallines en comparant les diagrammes DRX obtenus aux fichiers de la base de données JCD PDF-2.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés dans le domaine $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre de type PerkinElmer 1283 à transformée de Fourier, en utilisant la technique du KBr.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée entre la température ambiante et 1400°C , au moyen d'un appareil de type Setaram 92. La montée en température a été effectuée avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les spectres RMN-MAS du solide de ^{31}P et ^{29}Si ont été acquis à l'aide d'un spectromètre de type Bruker MSL 300 aux fréquences respectives de 121,5 et 59,6 MHz. Les références utilisées sont l'acide phosphorique (85 %) pour ^{31}P et le tétraméthylsilane pour ^{29}Si .

Les mesures de l'impédance complexe ont été effectuées à différentes températures sur une pastille frittée à 1300°C pendant 12 h. La pastille dont les faces ont été préalablement enduites d'une laque d'argent a été placée entre deux électrodes de platine, reliées à l'analyseur d'impédance (Hewlett-Packard 4192 A) par des fils également en platine. La gamme de fréquences utilisée est comprise entre 10 Hz et 13 MHz.

3. Résultats et discussion

3.1. Préparation des poudres par mécanosynthèse

3.1.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX des échantillons sont présentés sur la Fig. 1. Leur identification par référence à la fiche JCPDS n° 17-0609, correspondant à la fluorapatite stromantique de symétrie hexagonale et de groupe d'espace $P6_3/m$, indique que tous les échantillons sont formés par une phase apatitique pure. Aucune phase secondaire n'a été détectée. Comme le montre le Tableau 1, les paramètres de maille, déterminés par la méthode des moindres carrés, diminuent avec la substitution. Cette diminution qui est à relier à la taille des ions en substitution – le cation Ca^{2+} (coord. 9 : r.i. = $1,18 \text{ \AA}$) étant plus petit que Sr^{2+} (coord. 9 : r.i. = $1,31 \text{ \AA}$) [26] – constitue une preuve de l'insertion du calcium dans la structure apatitique. Aussi, l'insertion des ions carbonate (cf. section 3.1.2), de plus petite taille que celles des groupements PO_4^{3-} et SiO_4^{4-} , a sûrement une influence sur les paramètres de maille.

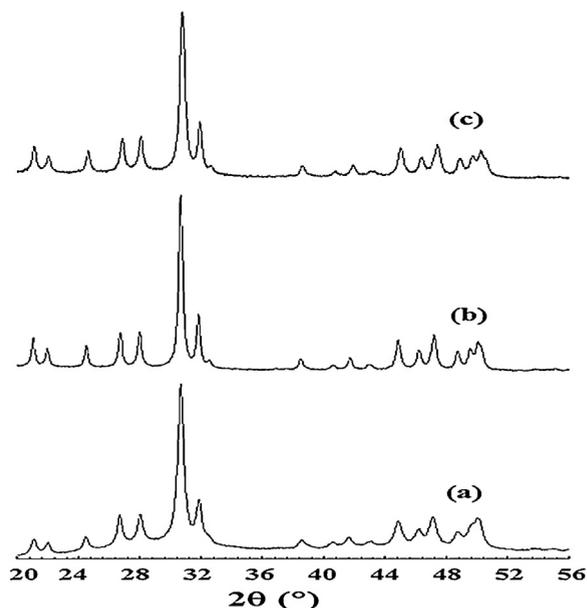


Fig. 1. Diagrammes DRX des échantillons préparés par mécanosynthèse : a : $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$; b : $\text{Sr}_6\text{CaLa}_3\text{F}_2$; c : $\text{Sr}_5\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}_2$.

Tableau 1

Paramètres cristallographiques des échantillons préparés.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$	9,739	7,258	595,986
$\text{Sr}_6\text{CaLa}_3\text{F}_2$	9,720	7,255	593,834
$\text{Sr}_5\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}_2$	9,696	7,249	590,132

3.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge sont illustrés sur la Fig. 2. Les bandes d'absorption dont les valeurs sont consignées dans le Tableau 2 ont été attribuées en se référant à la littérature [5,8,27–29].

Pour le composé non substitué, les bandes de vibration vers $926, 490-530, 1030-1084$ et $550-590 \text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux modes ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 des groupements PO_4 dans une structure apatitique. En plus de ces bandes, le spectre comporte aussi des bandes associées aux groupements SiO_4 , situées à $830 (\nu_1), 425-440 (\nu_2), 901-940 (\nu_3)$ et $498 (\nu_4) \text{ cm}^{-1}$. Les bandes positionnées à $1453-1406$ et 863 cm^{-1} , attribuées au groupement CO_3^{2-} [25,30,31], donnent à penser que des ions carbonate provenant des réactifs ont été incorporés dans la structure apatitique et, plus précisément, dans les sites de $\text{PO}_4^{3-}/\text{SiO}_4^{4-}$. Dans ces conditions, une quantité de SiO_2 ou/et de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ doit se retrouver dans la poudre broyée après réaction. Toutefois, ces composés n'ont pas été détectés. Ceci est probablement dû à leurs faibles quantités. Des apatites carbonatées de type B ont été donc obtenues. Les bandes vers 3450 et 1640 cm^{-1} sont dues aux molécules d'eau adsorbées sur la surface des particules. Pour les composés substitués, peu de changement sont observés sur les spectres (Fig. 2).

Comme il est observé sur ces derniers, toutes les bandes sont larges et mal résolues, en raison, d'une part, de la

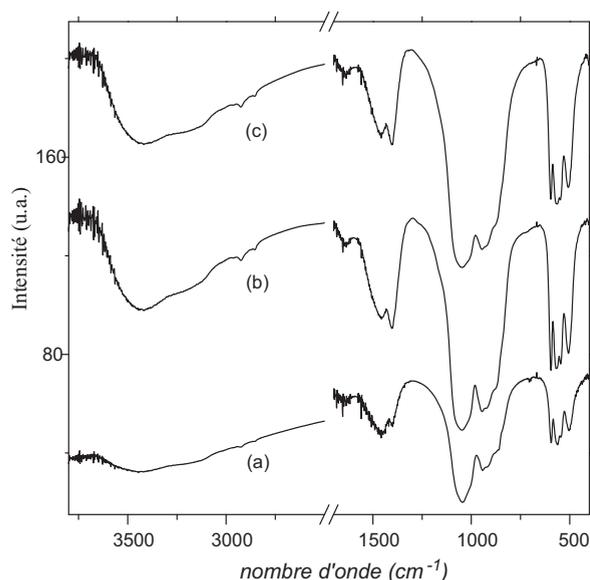


Fig. 2. Spectres d'absorption infrarouge des échantillons préparés par mécanosynthèse : a : $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$; b : $\text{Sr}_6\text{CaLa}_3\text{F}_2$; c : $\text{Sr}_5\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}_2$.

mauvaise cristallinité des poudres et, d'autre part, du désordre provoqué par les différentes substitutions ayant lieu dans la structure apatitique.

3.1.3. Analyse thermique

Les courbes thermogravimétriques des trois échantillons sont données sur la Fig. 3. La perte de masse totale (4,75 % environ) est pratiquement la même pour les trois échantillons. Cette perte est inférieure à celle prévue (7,49, 7,82 et 7,92 % respectivement pour les composés $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$, $\text{Sr}_6\text{CaLa}_3\text{F}_2$ et $\text{Sr}_5\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}_2$) d'après l'équation de la réaction (1). Ceci donne à penser qu'une quantité non négligeable de CO_2 s'est dégagée au cours du broyage. Par ailleurs, les allures des courbes sont légèrement différentes. En effet, les différentes pertes ne sont pas de la même amplitude et n'interviennent pas dans les mêmes domaines de température. Ceci est en rapport avec la nature des réactifs carbonatés utilisés.

Sur la courbe de l'échantillon non substitué au calcium, la première perte de masse de 2,80 %, entre 25 et 530 °C, est due au départ de l'eau moléculaire et CO_2 adsorbés sur la surface des poudres [32]. Les deux pertes suivantes, de valeurs respectives 1,55 et 0,40 % et intervenant dans les

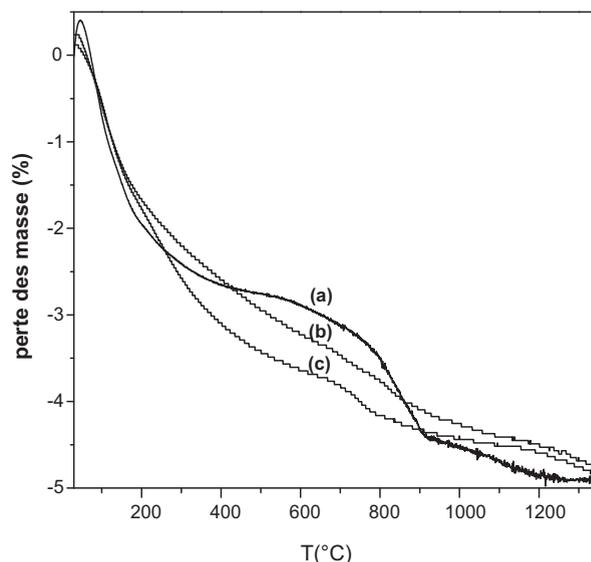


Fig. 3. Analyses thermogravimétriques des échantillons préparés par mécanosynthèse : a : $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$; b : $\text{Sr}_6\text{CaLa}_3\text{F}_2$; c : $\text{Sr}_5\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}_2$.

domaines 530–920 et 920–1200 °C, sont attribuées au départ des carbonates insérés dans la structure apatitique. Quant aux courbes des échantillons substitués, elles présentent une première perte de masse, respectivement de 3,65 et 3,75 %, dans les domaines 25–850 et 25–730 °C. Elle est due au départ des mêmes espèces que pour l'échantillon non substitué. Toutefois, sa valeur plus importante et son domaine de température plus étalé du côté des hautes températures donnent à penser qu'une certaine quantité de La_2O_3 , qui se serait hydratée, et/ou de SrCO_3 et CaCO_3 , qui n'aurait pas participé à la réaction, auraient contribué à cette perte. Une deuxième perte de 1,10 % et de 1,00 %, se produisant respectivement dans les domaines 850–1400 et 730–1400 °C, est due au départ des carbonates insérés dans la structure apatitique. Aussi, le départ de CO_2 dû à ces ions peut intervenir à des températures plus basses que 730 °C [33].

3.2. Étude structurale et électrique de $\text{Sr}_7\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$

3.2.1. Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique, rapportés dans le Tableau 3, montrent que pour l'échantillon $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$, obtenu par traitement thermique, la valeur du rapport

Tableau 2
Attribution des bandes d'absorption infrarouge des apatites préparées.

Échantillon	PO_4^{3-}				SiO_4^{4-}			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$	926	490	1030	550	830	425	940	498
	–	530	1084	590	–	440	901	–
$\text{Sr}_6\text{Ca}_1\text{La}_3\text{F}_2$	920	495	1030	545	850	430	960	505
	–	535	1088	580	–	460	–907	–
$\text{Sr}_5\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}_2$	918	498/	1030	540	850	440	990	508
	–	540	1090	575	–	470	912	–

Tableau 3Nombre d'atomes par maille de l'échantillon de formule $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$.

	Sr	La	P	Si	F	Sr + La/P + Si
Préparé par mécanosynthèse	6,70	2,86	2,98	3,02	0,98	1,593
Préparé par traitement thermique	6,99	3,00	2,99	3,01	1,98	1,665

(Sr + La/P + Si) est voisine de la valeur stœchiométrique (1,667). On constate également que la quantité de fluor déterminée est comparable à celle introduite initialement dans le mélange. En revanche, pour l'échantillon obtenu par mécanosynthèse, la valeur du rapport (Sr + La/P + Si) est plus faible que la valeur théorique. De même, la teneur en fluor dosée est inférieure à celle utilisée initialement.

3.2.2. Affinement structural

Afin de déterminer l'effet de la méthode de synthèse sur la distribution des cations entre les deux sites cristallographiques, une étude structurale du composé $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$, obtenu par broyage et traitement, a été réalisée par la méthode de Rietveld [34], en utilisant le programme Fullprof [35]. L'affinement structural a été effectué dans les groupes d'espace $P6_3/m$, $P6_3$ et $P3$ dans lesquels cristallisent généralement les apatites. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le groupe d'espace $P6_3/m$. Les valeurs des facteurs de confiance et les paramètres cristallographiques, déterminés, sont consignés dans le Tableau 4. On remarque que les paramètres de maille sont comparables à ceux déterminés par la méthode des moindres carrés. La légère différence entre les valeurs est probablement inhérente aux méthodes de calcul utilisées. Les diagrammes DRX, observés, calculés et leur différence sont présentés sur la Fig. 4.

Comme l'analyse par spectroscopie infrarouge a montré que les apatites sont carbonatées et de type B, une convergence de l'affinement a été observée, en localisant l'ion CO_3^{2-} dans le même site que le groupement PO_4^{3-} . La quantité de carbonate déterminée est égale à 0,24 mol par

Tableau 4Données de l'affinement pour l'échantillon $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$.

	Préparé par mécanosynthèse	Préparé par traitement thermique
Masse molaire (g)	1629,115	1629,115
Système	hexagonal	hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3/m$	$P6_3/m$
Z	1	1
Paramètres cristallins		
a (Å)	9,718(2)	9,729(2)
c (Å)	7,268(1)	7,257(1)
volume V (Å ³)	594,554(9)	594,917(9)
Densité calculée (g·cm ⁻³)	4,5500	4,547
Décalage de zéro point 2θ (°)	0,00110(1)	0,0557(1)
Nombre de paramètres affinés	33	34
Facteurs de confiance		
R_p	2,08	6,09
R_{wp}	2,69	8,36
R_B	3,34	6,85
R_F	3,21	4,90

maille. Elle est comparable à celle déterminée par l'analyse thermogravimétrique.

Par rapport aux paramètres de maille de l'échantillon préparé à haute température, le paramètre a de l'échantillon broyé est plus petit, alors que c est plus grand (Tableau 4). Une telle évolution est observée lorsque des ions carbonate se substituent aux ions phosphate (apatite type B) [30]. En effet, l'axe a est à la fois influencé par la taille des cations du site Me(2) et par celle des tétraèdres $\text{PO}_4^{3-}/\text{SiO}_4^{4-}$. Pour s'accommoder de la contraction de l'axe a , due à l'insertion des ions CO_3^{2-} dans les sites $\text{PO}_4^{3-}/\text{SiO}_4^{4-}$, la liaison C–O étant plus courte (1,25 Å) que les liaisons P–O (1,51 Å) et Si–O (1,62 Å) [26], la maille doit s'élargir suivant l'axe c . Ainsi, cette évolution des paramètres de maille constitue une preuve supplémentaire de l'insertion des ions carbonate dans la structure apatitique.

En bloquant l'ion fluorure dans sa position idéale 2a (0 0 1/4), l'affinement a conduit, pour les deux échantillons, à des facteurs d'agitation thermique de cet ion élevés. En revanche, en le plaçant dans la position 4e (0 0 z), des valeurs convenables de ces facteurs ont été obtenues. De plus, un décalage appréciable de cet ion le long de l'axe z a été observé. Un tel déplacement, rapporté pour diverses fluorapatites substituées [36,37], est lié aux interactions entre cet ion et les cations occupant les sites Me(2) [38]. Les

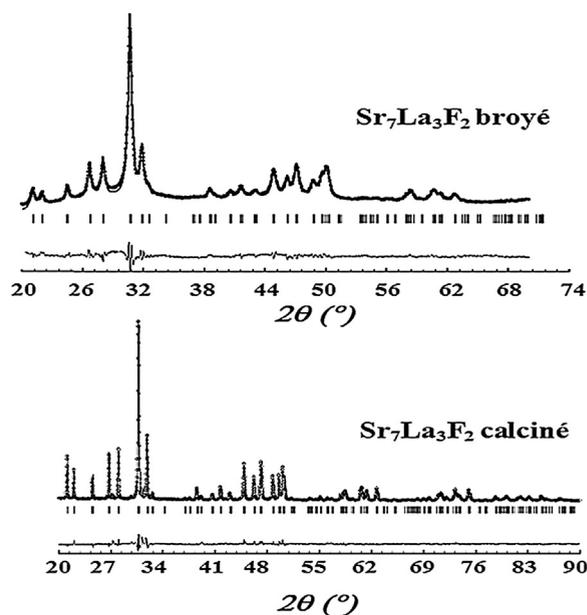


Fig. 4. Diagrammes DRX de l'échantillon $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$: observé, calculé et leur différence.

positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont rassemblés dans le [Tableau 5](#).

L'analyse systématique de la distribution des cations entre les deux sites cristallographiques, consécutive à une substitution cationique dans les fluorapatites, hydroxyapatites et chlorapatites, montre que de nombreux facteurs interviennent dans cette distribution, parmi lesquels il y a lieu de citer la taille du substituant, sa polarisabilité et son électronégativité [39]. Les terres rares préfèrent généralement les sites Me(2) [37,38,40]. Cependant, il a été constaté que la nature de l'apport de la terre rare peut avoir une influence sur sa répartition entre les deux sites cationiques. Ainsi, dans la fluorapatite dopée au néodyme, cet élément est distribué entre les deux sites, s'il est introduit sous la forme NdF₃. En revanche, il est uniquement localisé dans le site Me(2), lorsqu'il est introduit sous la forme Nd₂O₃ [41].

Aussi, il a été observé que la teneur en substituant utilisée peut avoir une influence sur sa localisation. Ainsi, l'étude conduite sur un monocristal de fluorapatite contenant 2,9 % en masse de Gd₂O₃, synthétisé à partir d'un bain fondu, a montré une préférence marquée de Gd pour le site Me(2) [42]. Il en est de même pour la fluorapatite riche en Gd, préparée par la méthode hydrothermale [42]. Lorsque la quantité insérée est très faible, Gd est préférentiellement localisé dans le site Me(1) [42].

L'affinement des taux d'occupation du lanthane des deux sites cationiques a été réalisé sans qu'aucune contrainte ne soit imposée. Le [Tableau 5](#) montre que la distribution de cet élément entre les sites Me(1) et Me(2) est en étroite relation avec la méthode de préparation utilisée. Ceci est confirmé en comparant les rapports des facteurs d'occupation affinés des deux sites [La(1)/La(2)] (0,358 pour le composé calciné et 1,402 pour le composé broyé) à la valeur du rapport théorique statistique (0,666). Ainsi, le lanthane occupe préférentiellement le site Me(2) pour l'échantillon préparé par traitement thermique et le site Me(1) pour celui obtenu par mécanosynthèse.

Les distances interatomiques et les angles O–(P/Si)–O sont regroupés dans le [Tableau 6](#). La valeur moyenne de la distance interatomique <(P/Si)–O> de l'échantillon calciné est égale à 1,636 Å, alors qu'elle est de 1,499 Å pour celui broyé. Cette valeur plus faible plaide aussi en faveur de l'insertion des ions CO₃²⁻ dans les sites du groupement PO₄³⁻. Les valeurs moyennes des angles <O–(P/Si)–O> des deux composés broyés et calcinés sont aussi plus faibles que celle dans un tétraèdre régulier ([Tableau 6](#)). Les cations localisés dans les sites 4f sont coordonnés chacun à neuf atomes d'oxygène [3O(1), 3O(2), 3O(3)], six atomes se répartissent au-dessus et en dessous du plan contenant les cations Sr²⁺/La³⁺, alors que les trois autres, plus éloignés, se placent presque dans le même plan. Quant aux cations Sr²⁺/La³⁺, localisés dans les sites 6h, ils sont coordonnés par six atomes d'oxygène et un atome de fluor. La distance moyenne <Sr/La(1)–O> est respectivement égale à 1,650 et 1,646 Å pour les deux échantillons. Si ces valeurs sont voisines, il n'en est pas de même pour la liaison <Sr/La(2)–O>. Pour l'échantillon obtenu par réaction à haute température, cette dernière est égale à 2,57 Å. Elle est beaucoup plus faible que la valeur (2,72 Å), déterminée pour l'autre échantillon. La distance Sr/La(2)–F est respectivement égale à 2,52 et 2,42 Å pour les deux échantillons broyés et calcinés. Cette distance, plus grande que celle observée dans la fluorapatite non substituée, est consécutive au déplacement de l'ion fluorure le long de l'axe c, en dehors du centre des triangles formés par les cations du site S(2).

3.2.3. Spectroscopie RMN ³¹P et ²⁹Si

L'analyse par spectroscopie RMN–MAS de ³¹P de l'échantillon Sr₇LaF₂ préparé par traitement thermique révèle la présence d'un seul signal isotrope vers 3,00 ppm ([Fig. 5a](#)), prouvant l'existence d'un seul type de phosphore dans un environnement apatitique. L'existence d'un seul pic montre que l'échantillon est exempt de phase secondaire phosphatée, corroborant les résultats obtenus par DRX. Le spectre de ²⁹Si comporte, aussi, un seul pic

Tableau 5

Positions atomiques, nombre d'atomes par maille et paramètres d'agitation thermique isotrope de l'échantillon Sr₇La₃F₂.

Apatite	Atomes	M	X	Y	Z	N	B _{eq} [Å ²]
Préparé par mécanosynthèse	Sr(I)	4f	1/3	2/3	0,2068	2,111	0,332(1)
	La(I)	4f	1/3	2/3	0,206(8)	1,660	0,332(1)
	Sr(II)	6h	0,239(9)	–0,009(6)	1/4	4,423	0,332(1)
	La(II)	6h	0,239(9)	–0,009(6)	1/4	1,184	0,332(1)
	P/Si/	6h	0,402(4)	0,358(6)	1/4	2,88	2,280(6)
	C	6h	0,402(4)	0,358(6)	1/4	0,24	2,280(6)
	O1	6h	0,384(8)	0,484(6)	1/4	6	0,604(9)
	O2	6h	0,598(8)	0,447(6)	1/4	6	0,604(9)
	O3	12i	0,362(37)	0,267(3)	0,064(3)	12	0,604(9)
	F	4e	0	0	0,136(10)	0,96	1,104(9)
Préparé par traitement thermique	Sr(I)	4f	1/3	2/3	0,0001(8)	3,208	0,187(9)
	La(I)	4f	1/3	2/3	0,0001(8)	0,792	0,187(9)
	Sr(II)	6h	0,238(7)	–0,011(8)	1/4	3,792	0,187(9)
	La(II)	6h	0,239(9)	–0,009(6)	1/4	2,208	0,187(9)
	P/Si	6h	0,393(8)	0,365(6)	1/4	6	0,989(5)
	O1	6h	0,330(6)	0,487(8)	1/4	6	3,139(7)
	O2	6h	0,591(9)	0,4716(2)	1/4	6	3,139(7)
	O3	12i	0,343(10)	0,262(10)	0,057(11)	12	3,139(7)
	F	4e	0	0	0,186(9)	2	1,769(7)

Tableau 6
Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) de l'échantillon $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$.

	Préparé par mécanosynthèse	Préparé par traitement thermique
(P, Si)–(O1)	1,315(10)	1,579(2)
(P, Si)–(O2)	1,660(7)	1,676(2)
(P, Si)–(O3) (×2)	1,511(3)	1,646(1)
<(P, Si)–O>	1,499	1,636
(O1)–(P, Si)–(O2)	99,01 (6)	107,12 (8)
(O1)–(P, Si)–(O3) (×2)	112,02 (4)	110,77 (6)
(O2)–(P, Si)–(O3) (×2)	102,01 (3)	105,78 (5)
(O3)–(P, Si)–(O3)	125,70(8)	116,01(9)
<O–(P, Si)–O>	108,78	108,37
(Sr1, La1)–O(1) (×3)	2,65(7)	2,50(2)
(Sr1, La1)–O(2) (×3)	2,50(5)	2,57(5)
(Sr1, La1)–O(3) (×3)	2,79(4)	2,89(3)
<(Sr1, La1)–O>	2,65	2,65
(Sr2, La2)–O(1)	3,20 (9)	2,79(6)
(Sr2, La2)–O(2)	2,63(7)	2,45(2)
(Sr2, La2)–O(3) (×2)	2,76(3)	2,71(1)
(Sr2, La2)–O(3) (×2)	2,49(3)	2,38(1)
<(Sr2, La2)–O>	2,72	2,57
(Sr2, La2)–F	2,52(4)	2,42(1)
DI ((P, Si)–O)	0,061	0,017
DI (O–(P, Si)–O)	0,071	0,013

(Fig. 5b). Ceci indique que le silicium occupe le même site que le phosphore.

3.2.4. Conductivité ionique

Les spectres d'impédance complexe obtenus dans le plan de Nyquist, acquis dans le domaine 400–700 °C, sont regroupés dans la Fig. 6. Ils sont constitués d'un seul demi-cercle centré sur l'axe représentant les parties réelles de l'impédance. À partir des résistances à haute fréquence mesurées sur les spectres d'impédance, il a été possible de

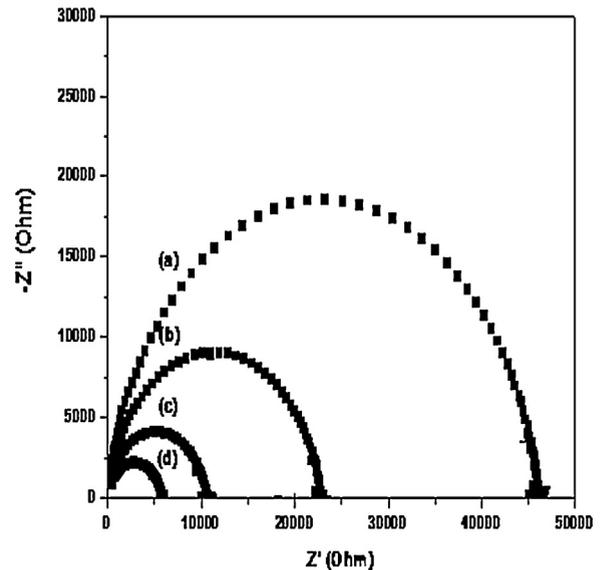


Fig. 6. Diagrammes d'impédance complexe de l'échantillon $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$.

déterminer la conductivité ionique pour les différentes températures en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{e}{sR} \quad (2)$$

où R est la résistance déterminée, e et s sont respectivement l'épaisseur et la surface de la pastille.

À titre d'exemple, la conductivité mesurée à 700 °C est de $2,42 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Elle est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour la fluorapatite strontique ($3,35 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) [2].

Les valeurs de la conductivité ionique obtenues ont été utilisées pour tracer les diagrammes d'Arrhenius selon la relation suivante :

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

où σ , σ_0 , E_a , k_B et T sont respectivement la conductivité, une constante, l'énergie d'activation, la constante de Boltzmann et la température absolue.

La Fig. 7 représente la courbe d'Arrhenius de la conductivité ionique de l'échantillon. Cette figure montre que la conduction électrique est un processus thermiquement activé et que la courbe présente un changement de pente à 535 °C. Les énergies d'activation déduites de cette courbe sont égales à 0,49 eV pour les basses températures et à 1,52 eV pour les hautes températures. Cette dernière valeur est aussi peu différente de celle de la fluorapatite strontique (1,47 eV) [2].

Une rupture de pente sur la courbe d'Arrhenius est généralement liée, soit à une transition de phase [43], soit à un changement du mécanisme de conduction [44]. Dans le cas présent, les ions F^- sont les seuls porteurs de charges. De plus, aucune transition de phase n'a été observée pour ce type de composé. Il est alors peu probable pour que le changement de pente soit associé à l'un ou l'autre des deux phénomènes précédents. Ainsi, comme dans la fluorapatite,

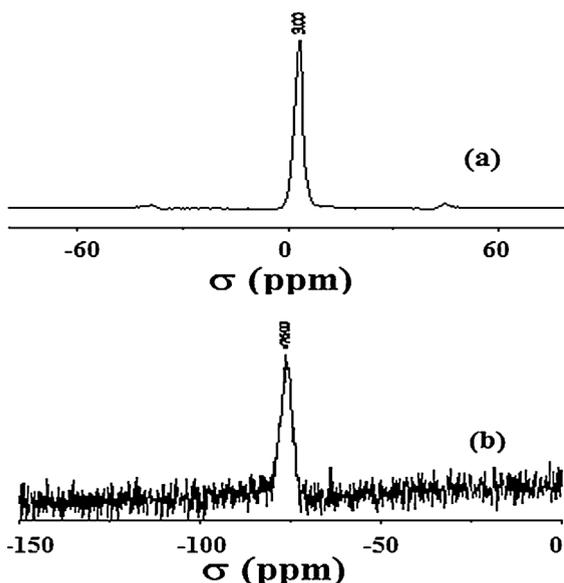


Fig. 5. Spectres RMN de ^{31}P (a) et ^{29}Si (b) de l'échantillon $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$ préparé par traitement thermique.

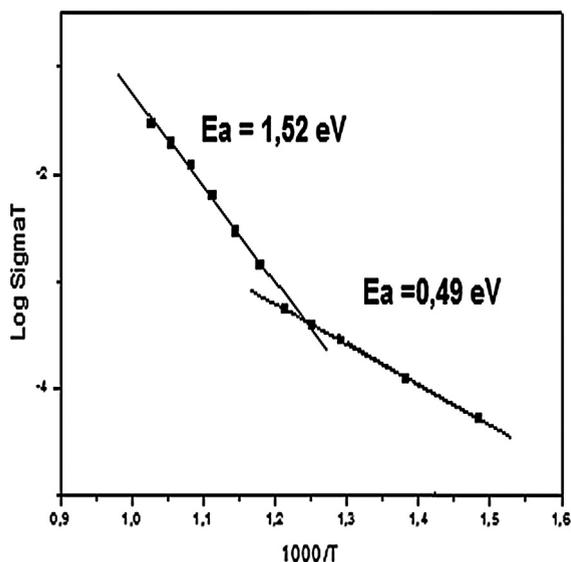


Fig. 7. Courbes d'Arrhenius de l'échantillon $\text{Sr}_7\text{La}_3\text{F}_2$.

le mécanisme de conduction est probablement lié au saut des ions F^- , le long de l'axe c , des sites normalement occupés vers des sites interstitiels puis vers des sites normaux [45]. En étudiant les propriétés électriques des fluorapatites ($\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) avec $\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Laghzizil}$ et al. n'ont observé de rupture de pente sur le diagramme d'Arrhenius que pour l'apatite au plomb [21]. Ils ont expliqué cette rupture par le caractère pseudo-ionique de la liaison $\text{Pb}-\text{F}$, et plus particulièrement par la forte polarisabilité du plomb. De la même manière, il est possible d'attribuer le changement de pente dans le cas présent à la liaison $\text{Sr}/\text{La}-\text{F}$. En effet, comme il a été indiqué plus haut, la courbe d'Arrhenius de la fluorapatite calcique ou strontique est constituée d'une seule droite [2]. Il en est de même pour les apatites, alors que celle du composé $\text{Ca}_6\text{La}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$ [46] est formée de deux branches. En revanche, la courbe de $\text{Ca}_6\text{La}_4(\text{PO}_4)_2(-\text{SiO}_4)_4\text{O}$ [47] ne comporte pas de cassure, bien que le lanthane soit aussi présent. Ceci conforte l'idée que la rupture de pente est essentiellement due à la nature de la liaison $\text{Sr}/\text{La}-\text{F}$.

4. Conclusion

Des apatites de formule générale $\text{Sr}_{7-x}\text{Ca}_x\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(-)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$, avec $x = 0, 1$ et 2 , ont été préparées par mécanosynthèse. De même, le composé pour $x = 0$ a été aussi obtenu par traitement thermique à haute température. Des différentes analyses et caractérisations réalisées, il se dégage que :

- par rapport à la synthèse par réaction à haute température, la mécanosynthèse a conduit aussi à des apatites pures, mais carbonatées, après un broyage de 25 h. Des réactifs non carbonatés et une atmosphère de travail exempte de dioxyde de carbone permettraient l'obtention d'apatites ne contenant pas ce type d'ions ;

- si des phases secondaires n'ont pas été détectées par la diffraction des rayons X et la spectroscopie d'absorption infrarouge, il n'est pas exclu que les poudres obtenues renferment des impuretés. Mais, en raison de leurs faibles quantités, elles n'ont pas pu être mises en évidence ;
- la distribution des cations entre les deux sites cationiques est en étroite relation avec la méthode de synthèse adoptée ;
- la conductivité ionique de ce type de composé est thermique activée. La rupture de pente observée sur le diagramme d'Arrhenius a été reliée à la nature de la liaison $\text{Sr}/\text{La}-\text{F}$.

Références

- [1] K. Sudarsanan, R.A. Youner, *Acta Crystallogr. B* 25 (8) (1969) 1534.
- [2] B. Sghir, E.K. Hliil, A. Laghzizil, F.Z. Boujrhah, R. Cherkaoui El Moursli, D. Fruchart, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1592.
- [3] J.A.L. Rabone, N.H. de Leeuw, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 253.
- [4] K. Matsunaga, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 245101.
- [5] L. Boyer, J. Caprena, J.-L. Lacout, *J. Solid State Ionics* 95 (1997) 121.
- [6] B. Badraoui, A. Aissa, M. Debbabi, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 211.
- [7] S. Kannan, A. Rebelo, J.M.F. Ferreira, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 1692.
- [8] R. El Ouenzerfi, C. Goutaudier, G. Panczer, B. Moine, M.T. Cohen-Adad, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Arighuib, *J. Solid State Ionics* 156 (2003) 209.
- [9] J. Felsche, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 266.
- [10] J. Carpena, V. Sère, *Proceeding Fourth Joint EC-CEA Final Meeting, Saclay*, 1995, p. 225.
- [11] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *J. Nucl. Mater.* 354 (2006) 49.
- [12] O. Terra, N. Dacheux, F. Audubert, R. Podor, *J. Nucl. Mater.* 352 (2006) 224.
- [13] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *J. Nucl. Mater.* 366 (2007) 70.
- [14] E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor, *J. Nucl. Mater.* 362 (2007) 451.
- [15] N. Dacheux, E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, R. Podor, *J. Aupiais, J. Nucl. Mater.* 404 (2010) 33.
- [16] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.* 252 (1998) 179.
- [17] Y. Konime, K. Sato, *Fine Ceram. Rep.* 1 (1983) 4.
- [18] H. Monma, *J. Catal.* 75 (1982) 20.
- [19] J.E.H. Sansom, E. Kendrick, J.R. Tolchard, M.S. Islam, P.R. Slater, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 562.
- [20] J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, M.S. Islam, D. Apperley, P.R. Slater, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1410.
- [21] A. Laghzizil, N. El Herch, A. Bouhaouss, G. Lorente, J. Macquete, *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 57.
- [22] K. Boughzala, E. Ben Salem, A. Ben Chrifa, E. Gaudin, K. Bouzouita, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1221.
- [23] J.S. Benjamin, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2943.
- [24] P.J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant, P. Abelard, *J. Mater. Chem. Phys.* 95 (2006) 313.
- [25] N. Gmati, K. Boughzala, M. Abdellaoui, K. Bouzouita, *C. R. Chimie* 14 (2011) 896.
- [26] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [27] S. Khorari, R. Cahay, A. Rulmont, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31 (1994) 921.
- [28] B.O. Fowler, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 194.
- [29] J. Neubauer, H. Pollmann, *N. Jahrb. Mineral. Abh.* 168 (3) (1995) 237.
- [30] H.E. Feki, J.M. Savariault, A. Ben Salah, *J. Alloys Compd.* 287 (1999) 114.
- [31] J.P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 139.
- [32] N. Senamaud, D. Bernache-Assollant, J. Carpena, M. Fialin, *J. Phosphorus Res. Bull.* 10 (1999) 353.
- [33] K. Tönsuaadu, K.A. Gross, L. Plüdüma, M. Veiderma, *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 (2012) 647.
- [34] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65.
- [35] J. Rodriguez-Carvajal, *Collected abstract of powder diffraction meeting*, 127, Toulouse, France, 1990.
- [36] K. Boughzala, E. Ben Salem, F. Kooli, P. Gravereau, K. Bouzouita, *J. Rare Earths* 26 (2008) 483.

- [37] H. Njema, K. Boughzala, H. Boughzala, K. Bouzouita, J. Rare Earths 31 (2013) 897.
- [38] M.I. Kay, R.A. Yong, A.S. Posner, Nature 204 (1964) 1050.
- [39] K. Zhu, K. Yanagisawa, R. Shimanouchi, A. Onda, K. Kajiyoshi, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 509.
- [40] K. Boughzala, S. Nasr, E. Ben Salem, F. Kooli, K. Bouzouita, J. Chem. Sci. 121 (3) (2009) 283.
- [41] P.E. Machie, R.A. Young, J. Appl. Crystallogr. 6 (1973) 26.
- [42] Y. Pan, M.A. Fleet, N. Chen, J.A. Weil, M. Nilges, Can. Mineral. 40 (2002) 1103.
- [43] T. Naddari, H. El Feki, J.-M. Savariault, P. Salles, A. Ben Salah, Solid State Ionics 158 (2003) 157.
- [44] L. Léon-Reina, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, J. Solid State Chem. 180 (2007) 1250.
- [45] A. Laghizil, A. Bouhaouss, M. Ferhat, P. Barboux, R. Morineau, J. Livage, Adv. Mater. Res. 1–2 (1994) 479.
- [46] H. Njima, K. Boughzala, A. Chabene, K. Bouzouita, C. R. Chimie 17 (2014) 1237.
- [47] N. Gmati, K. Boughzala, E. Ben Salem, A. Chabene, N. Fattah, K. Bouzouita, C. R. Chimie 17 (2014) 920.