

Communication / Preliminary communication

## Insertion du césium dans des britholites au strontium

Khaled Boughzala<sup>a</sup>, Mustapha Hidouri<sup>a</sup>, Ezzedine Ben Salem<sup>a</sup>, Ali Ben Chrifa<sup>b</sup>,  
Khaled Bouzouita<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> UR Matériaux inorganiques, département de chimie, faculté des sciences, 5000 Monastir, Tunisie

<sup>b</sup> Laboratoire de thermodynamique appliquée, département de chimie, faculté des sciences de Tunis, campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

Reçu le 20 avril 2007 ; accepté après révision le 21 juin 2007

Available online 20 August 2007

### Résumé

Des britholites lacunaires préparées par réaction à l'état solide à 1400 °C ont été calcinées à 1100 °C après avoir été mélangées à du carbonate de césium et du fluorure d'ammonium. Trois compositions ont été étudiées :  $\text{Sr}_8\text{LaCs}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  et  $\text{Sr}_2\text{La}_7\text{Cs}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ . La caractérisation des produits obtenus par différentes techniques analytiques a montré que, parmi ces trois composés, seule la phase  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  a été obtenue à l'état pur et que la quantité de césium insérée dans cette phase était la plus élevée. **Pour citer cet article :** K. Boughzala et al., *C. R. Chimie 10 (2007)*.

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

### Abstract

**Caesium insertion into strontium-based britholites.** Lacunal britholites were prepared by solid-state reaction at 1400 °C. Then, they were mixed with caesium carbonate and ammonium fluoride, and heated at 1100 °C. The characterization by different analytic techniques of the obtained products showed that among the three synthesized compositions,  $\text{Sr}_8\text{LaCs}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ , and  $\text{Sr}_2\text{La}_7\text{Cs}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ , only the second one was obtained in a pure state. Moreover, the caesium amount incorporated in this phase was the highest. **To cite this article:** K. Boughzala et al., *C. R. Chimie 10 (2007)*.

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

**Mots-clés :** Strontium ; Britholites ; Césium ; DRX ; Spectroscopies infrarouge et Raman

**Keywords:** Strontium; Britholites; Caesium; XRD; Infrared and Raman spectroscopies

### 1. Introduction

Les apatites sont des matériaux inorganiques. Elles correspondent à une large famille de composés de

formule générale  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ , avec Me un cation divalent ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ...),  $\text{XO}_4$  un groupement trivalent ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ...) et  $\text{Y}^-$  un anion monovalent ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ...). Généralement, l'apatite cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace *P63/m*) [1]. Les cations  $\text{Me}^{2+}$  se répartissent entre deux sites cristallographiques différents : quatre sont localisés dans le site

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail: [khaled.bouzouita@ipeim.rnu.tn](mailto:khaled.bouzouita@ipeim.rnu.tn) (K. Bouzouita).

Me(1), de coordinence 9, et les six restants se placent dans le site Me(2), de coordinence 7. En raison de la stabilité et de la flexibilité de leur structure, les apatites offrent de nombreuses possibilités de substitutions [2–4]. Ces sites peuvent être occupés par des cations mono-, bi-, tri- ou tétravalents. Les groupements  $\text{XO}_4$  peuvent être substitués par des groupements bi-, tri- ou tétravalents. Quant aux ions  $\text{Y}^-$ , ils peuvent être remplacés par des ions divalents. Les britholites sont des dérivés apatitiques obtenus par substitution couplée du cation divalent par une terre rare trivalente et du groupement trivalent  $\text{XO}_4$  par le groupement tétravalent silicaté,  $\text{SiO}_4$  [5–7].

Les matériaux apatitiques sont utilisés dans divers domaines, tels que la médecine [8,9], la catalyse [10], la luminescence [11], l'optique [12,13] ou la conductivité ionique [14,15]. Ils constituent aussi des matériaux pour laser [16]. Plusieurs études sur la possibilité de confinement d'éléments radioactifs au sein de la structure apatitique ont été suscitées par des observations réalisées sur des réacteurs naturels, tels que celui d'Oklo, au Gabon [17], ou du Hoggar en Algérie [18]. Ces études ont montré que les britholites sont capables de piéger des radionucléides, comme le césium ou les actinides [19–23].

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la synthèse de britholites renfermant du césium, de formule générale  $\text{Sr}_{8-x}\text{La}_{1+x}\text{Cs}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ , avec  $x = 0, 1$  et  $6$ . Les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, par spectroscopies infrarouge et Raman, et par microscopie électronique à balayage. De même, les échantillons ont été analysés par thermogravimétrie, microanalyse X à dispersion en énergie et par fluorescence X.

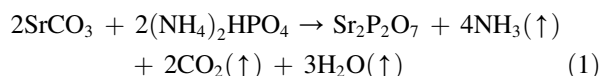
## 2. Protocole expérimental

### 2.1. Préparation des poudres

Les britholites à base de césium ont été synthétisées par voie sèche en deux étapes à partir de  $\text{SrCO}_3$  (>96% Riedel de Haen),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (>99,5% Prolabo),  $\text{SiO}_2$  (>99,5% Alfa),  $\text{SrF}_2$  (>99,5% Prolabo),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (>99% Fluka),  $\text{NH}_4\text{F}$  (>95% Merck) et  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### 2.1.1. Préparation de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

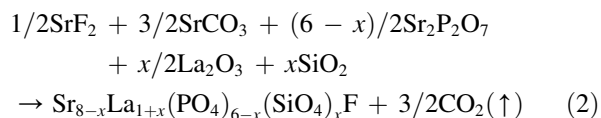
Le di-phosphate de strontium a été obtenu selon la réaction suivante :



Après avoir été broyé et homogénéisé dans un mortier d'agate, le mélange de carbonate de strontium et de di-ammonium-hydrogénophosphate a été mis en forme par pressage uniaxial à froid, puis calciné à  $900^\circ\text{C}$  pendant 10 h. La montée en température et le refroidissement ont été effectués à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 2.1.2. Préparation des britholites lacunaires

Des britholites lacunaires de formule générale  $\text{Sr}_{8-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}$  ont été préparées selon l'équation suivante :

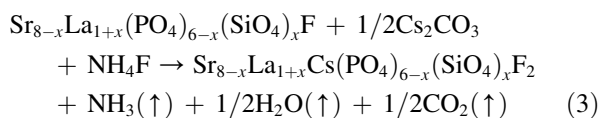


avec  $x = 0, 1$  et  $6$ .

Après broyage manuel et homogénéisation prolongés des réactifs dans un mortier d'agate, les mélanges ont été mis en forme par pressage uniaxial à froid. Les pastilles obtenues ont été traitées sous atmosphère dynamique d'argon à  $900^\circ\text{C}$  pendant 12 h pour effectuer leur dégazage, puis, après une nouvelle étape de broyage/homogénéisation, un traitement thermique de 12 h à  $1400^\circ\text{C}$  a été appliqué.

#### 2.1.3. Préparation des britholites dopées au césium

Les britholites lacunaires obtenues ont été mélangées avec du carbonate de césium ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) et du fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), broyées et compactées selon le protocole opératoire précédent. Après un premier traitement à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 h, les pastilles obtenues ont été de nouveau broyées, homogénéisées et mises en forme. Afin de limiter la volatilisation du césium [24,25], les pastilles ont été placées dans une nacelle munie d'un couvercle, enrobées par une poudre de même nature, mais enrichie en carbonate de césium (20% en masse), pour créer une atmosphère autostabilisante. Elles ont été ensuite calcinées à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 h. La réaction est la suivante :



#### 2.1.4. Nomenclature des composés

Dans l'étude qui suit, les britholites lacunaires seront désignées par  $\text{Sr}_8\text{La}$ ,  $\text{Sr}_7\text{La}_2$  et  $\text{Sr}_2\text{La}_7$ , respectivement, pour  $x = 0, 1$  et  $6$ , alors que les britholites à base de césium seront dénommées respectivement  $\text{Sr}_8\text{LaCs}$ ,  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}$  et  $\text{Sr}_2\text{La}_7\text{Cs}$ .

## 2.2. Caractérisation des poudres

L'examen par DRX des échantillons a été effectué au moyen d'un diffractomètre Philips PW 1800, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Les données ont été collectées dans l'intervalle  $2\theta$   $5-90^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de comptage égal à 1 s. L'identification des phases cristallines a été réalisée par comparaison avec les fichiers JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

Les spectres infrarouge ont été acquis dans le domaine  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre de type PerkinElmer 1283 à transformée de Fourier. Les échantillons dispersés dans du bromure de potassium (KBr) pur et sec ont été mis en forme par pressage uniaxial.

Les spectres Raman ont été enregistrés à la température ambiante dans l'intervalle  $100-1200 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre Renishaw inVia équipé d'un détecteur CCD Renishaw RenCam, refroidi par effet Peltier. Un microscope Leica (objectif  $50\times$ ) complète ce dispositif. La source excitatrice est un laser à argon de longueur d'onde  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ .

Les échantillons ont été observés et caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL 30 équipé d'un détecteur électronique à dispersion en énergie (EDS).

Les échantillons ont été aussi analysés à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X Bruker AXS S4 Explorer. L'appareil utilisé pour l'analyse thermogravimétrique est de type Setaram DTA-TG 92. La montée en

température a été effectuée avec une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 3. Résultats et discussion

L'analyse par DRX des échantillons lacunaires révèle la formation d'une phase apatitique majoritaire indexée à partir de la fiche JCPDS n° 17-609. Dans le cas des compositions  $\text{Sr}_8\text{La}$  (Fig. 1a) et  $\text{Sr}_7\text{La}_2$  (Fig. 1b), on note la présence des phases secondaires  $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ , indexées respectivement à partir des fiches n°s 85-905 et 32-493. Dans le cas de la composition  $\text{Sr}_2\text{La}_7$  (Fig. 1c), les phases secondaires identifiées sont  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Elles correspondent respectivement aux fiches n°s 44-346 et 40-234. Il est bien connu que les apatites non stœchiométriques ne sont pas stables à haute température [25]; les phases secondaires seraient alors respectivement formées selon les réactions suivantes :

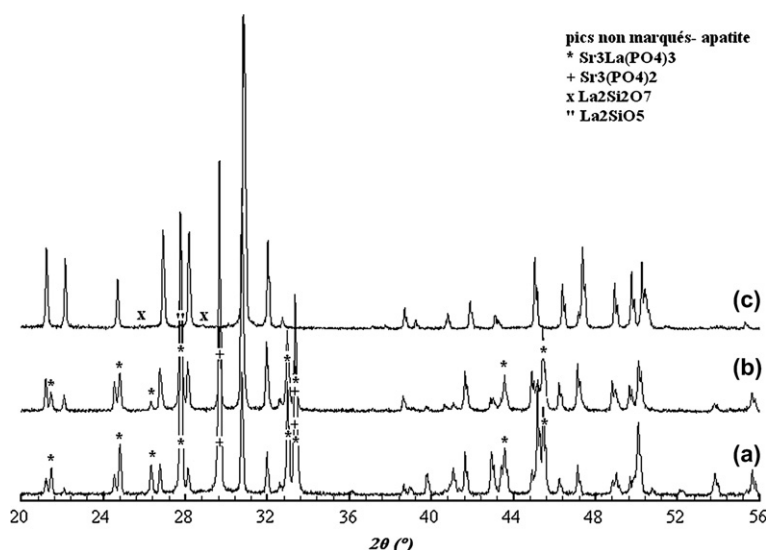
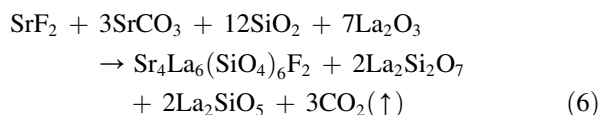
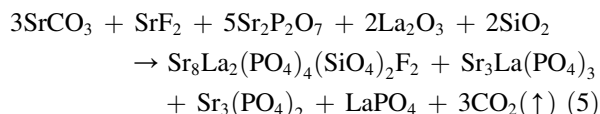
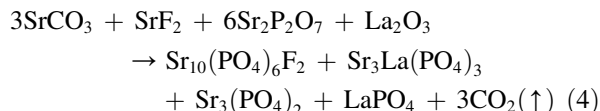


Fig. 1. Diagrammes DRX des britholites lacunaires de compositions  $\text{Sr}_8\text{La}(\text{PO}_4)_6\text{F}$  (a),  $\text{Sr}_7\text{La}_2(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}$  (b) et  $\text{Sr}_2\text{La}_7(\text{SiO}_4)_6\text{F}$  (c).

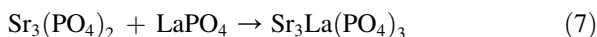
Tableau 1

Paramètres cristallographiques des britholites lacunaires et dopées au césium

Compositions	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Sr <sub>8</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F	9715(5)	7282(4)
Sr <sub>7</sub> La <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> )F	9725(3)	7275(4)
Sr <sub>2</sub> La <sub>7</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F	9740(2)	7260(1)
Sr <sub>8</sub> LaCs(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	9729(5)	7290(5)
Sr <sub>7</sub> La <sub>2</sub> Cs(PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> )F <sub>2</sub>	9746(1)	7289(2)
Sr <sub>2</sub> La <sub>7</sub> Cs(SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	9752(5)	7270(3)

Les valeurs de *x* sont respectivement 0, 1 et 6 dans chaque série.

L'absence de LaPO<sub>4</sub> peut être expliquée par une quantité formée trop faible pour être détectée par DRX, ou encore par sa combinaison avec le phosphate tristrontique Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> selon l'équation chimique suivante :



Les paramètres cristallographiques *a* et *c* de la maille apatitique de symétrie hexagonale des composés lacunaires rassemblés dans le Tableau 1 ont été déterminés par la méthode des moindres carrés. On note que, lorsque le nombre de groupements SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, *x*, croît, *a* augmente, alors que *c* diminue. Dans la maille cristallographique apatitique, l'axe *a* est influencé à la fois par la taille du site cationique Me(2) et par celle du tétraèdre anionique. L'axe *c*, quant à lui, est surtout influencé par la taille du site Me(1). Par ailleurs, des études menées sur des britholites naturelles et synthétiques ont montré que les ions lanthanides occupent

les deux sites cationiques, avec toutefois une préférence pour le site Me(2) [26,27]. Dans la présente étude, le groupement phosphate (*d*<sub>liaison</sub> P–O = 1,51 Å) est remplacé par le groupement silicate, plus volumineux (*d*<sub>liaison</sub> Si–O = 1,62 Å), alors que le strontium Sr<sup>2+</sup> (<sup>VII</sup>*r*<sub>Sr2+</sub> = 1,21 Å ; <sup>IX</sup>*r*<sub>Sr2+</sub> = 1,31 Å) est substitué par le lanthane (<sup>VII</sup>*r*<sub>La3+</sub> = 1,10 Å ; <sup>IX</sup>*r*<sub>La3+</sub> = 1,216 Å), moins volumineux [28]. Ainsi, il apparaît que l'effet sur l'axe *a* du groupement SiO<sub>4</sub> est prépondérant par rapport à celui de l'ion La<sup>3+</sup>. L'influence plus faible de la substitution sur le paramètre *c* s'expliquerait, outre la variation inverse des tailles des ions substituants, par le faible taux de La<sup>3+</sup> occupant le site Me(1).

Les diagrammes DRX des britholites dopées au césium sont présentés sur la Fig. 2. Après incorporation du césium, parmi les trois compositions intermédiaires, seule la composition Sr<sub>7</sub>La<sub>2</sub> permet l'obtention d'une phase apatitique pure (Fig. 2b), de formule Sr<sub>7</sub>La<sub>2</sub>Cs(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>. Pour la composition Sr<sub>8</sub>La, il y a disparition des phases secondaires Sr<sub>3</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et apparition d'une nouvelle phase SrLaCs(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (cf. fiche n° 35-426 et Fig. 2a). Dans le cas de la phase lacunaire purement silicatée traitée au césium, le diagramme DRX (Fig. 2c) montre la présence d'une phase apatitique majoritaire de formule Sr<sub>2</sub>La<sub>7</sub>Cs(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> et de deux nouvelles phases secondaires CsLaSiO<sub>4</sub> et Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, identifiées respectivement à partir des fiches n° 49-663 et 38-271. Aussi, l'incorporation du césium (<sup>IX</sup>*r*<sub>Cs+</sub> = 1,78 Å) [28] dans les sites cationiques et des ions F<sup>-</sup> (*r*<sub>F-</sub> = 1,30 Å) dans les

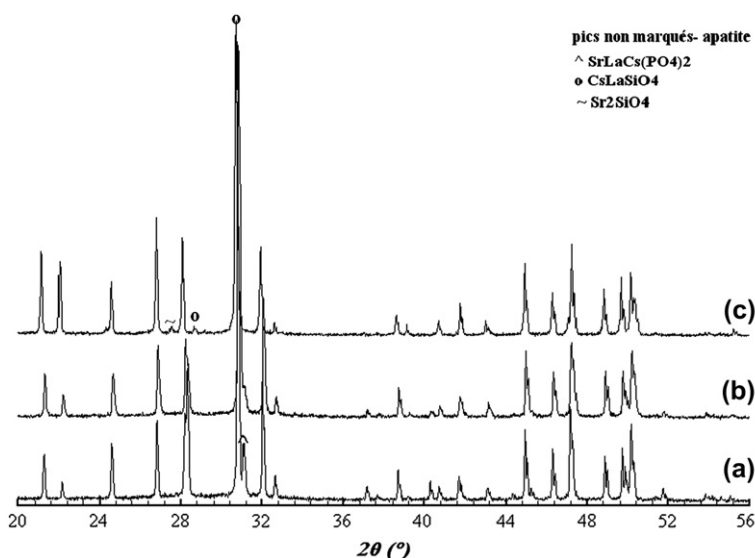


Fig. 2. Diagrammes DRX des britholites dopées au césium, de compositions Sr<sub>8</sub>LaCs(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> (a), Sr<sub>7</sub>La<sub>2</sub>Cs(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub> (b) et Sr<sub>2</sub>La<sub>7</sub>Cs(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> (c).

lacunes anioniques des tunnels parallèles à l'axe  $c$  s'accompagne d'une augmentation des paramètres  $a$  et  $c$  (Tableau 1). En effet, d'après une étude de Fourier réalisée par Senamaud sur des britholites substituées au néodyme, l'incorporation du césium a lieu dans les sites cationiques de l'apatite. Cependant, sa localisation sur le site Me(1) ou Me(2) n'a pas été possible [25]. Ainsi, parmi les trois compositions lacunaires étudiées, la composition  $\text{Sr}_7\text{La}_2$  apparaît comme celle permettant une meilleure rétention du césium dans la structure apatitique, puisqu'aucune phase secondaire renfermant cet élément n'a été détectée. À la même température, son analogue au calcium et néodyme a été obtenu mélangé à la phase  $\text{CaNdCs}(\text{PO}_4)_2$ , dont la formation serait due à la non-stœchiométrie de la britholite [25]. D'après Campayo et al. [24,29], cette phase  $\text{CaNdCs}(\text{PO}_4)_2$  ne semble pas être réductrice pour le conditionnement du césium, alors que les phases secondaires formées avec les pôles phosphaté et silicaté sont suffisamment solubles pour entraver leur utilisation pour le confinement de cet élément.

Les spectres d'absorption infrarouge des britholites lacunaires présentés sur la Fig. 3 mettent en évidence la présence des bandes d'absorption des groupements  $\text{PO}_4$  et  $\text{SiO}_4$ . Leur attribution a été réalisée par comparaison aux spectres des phases  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Sr}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$  et  $\text{Sr}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$  [30]. Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons dopés au césium (Fig. 3) sont similaires à ceux des britholites lacunaires. Cependant, on note le déplacement des

bandes d'absorption des groupements  $\text{PO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  du côté des faibles nombres d'ondes (Tableau 2). Ce déplacement serait dû à l'expansion de la maille [31]. Ce résultat corrobore ceux obtenus par diffraction des rayons X et confirme l'incorporation du césium dans la maille apatitique. Les bandes supplémentaires apparaissant sur certains spectres vers 3450, 1640 et  $1380\text{ cm}^{-1}$  seraient relatives aux groupements OH de surface, dus à la réhydratation de la poudre après synthèse [32].

Les spectres de diffusion Raman des mélanges intermédiaires traités et non traités au césium ont été acquis à la température ambiante dans le domaine  $300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4). L'attribution des bandes d'absorption des groupements  $\text{PO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  a été effectuée par comparaison aux spectres de phases apatitiques de compositions similaires [33–35]. Le Tableau 2 récapitule l'ensemble des fréquences observées pour les différentes compositions étudiées. Les groupements  $\text{PO}_4$  sont caractérisés par les raies situées respectivement à  $950\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $540\text{--}620\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) et  $380\text{--}460\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ). Les raies correspondant au mode  $\nu_3$  et apparaissant à des fréquences supérieures à  $950\text{ cm}^{-1}$  sont de très faible intensité. Ces raies, qui correspondent aux quatre modes de vibration du groupement  $\text{PO}_4$  apatitique (Fig. 4a et b) sont absentes du spectre du composé totalement silicaté (Fig. 4c). Pour le composé phosphosilicaté, la raie détectée vers  $850\text{ cm}^{-1}$  est attribuable au mode de vibration de valence symétrique  $\nu_1$  du groupement  $\text{SiO}_4$ . Les autres modes relatifs à ce groupement

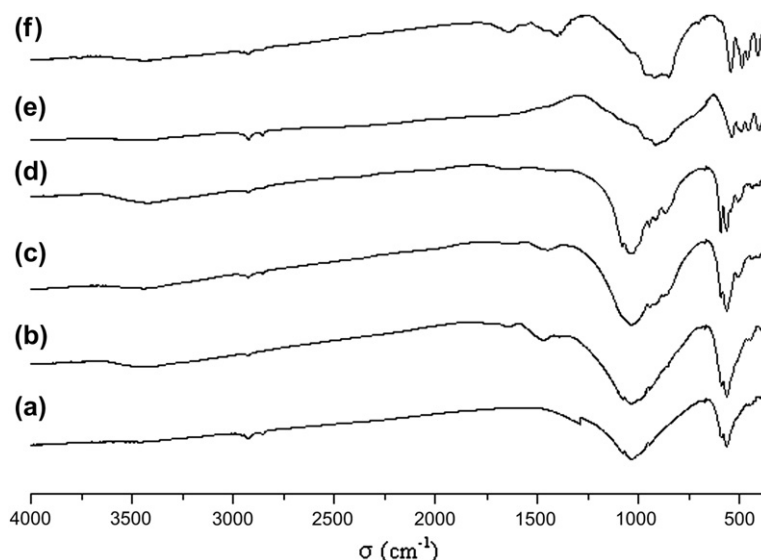


Fig. 3. Spectres IR des britholites lacunaires et dopées au césium de compositions  $\text{Sr}_8\text{La}(\text{PO}_4)_6\text{F}$  (a),  $\text{Sr}_8\text{LaCs}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (b),  $\text{Sr}_7\text{La}_2(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}$  (c),  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  (d),  $\text{Sr}_2\text{La}_7(\text{SiO}_4)_6\text{F}$  (e) et  $\text{Sr}_2\text{La}_7\text{Cs}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$  (f).

Tableau 2  
Positions (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes d'absorption IR et Raman des britholites lacunaires et dopées au césium

	Spectroscopie infrarouge				Spectroscopie Raman			
	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b><math>\text{PO}_4^{3-}</math></b>								
$\text{Sr}_8\text{La}(\text{PO}_4)_6\text{F}$	944	450	1082	589	952	442	1073	593
							1047	583
			1038	564	—	421	1028	574
					—	—	1001	
$\text{Sr}_7\text{La}_2(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}$	918	509	—	594	951	—	1073	—
	—	—	1037	564	—	417	—	—
					—	—	—	574
					—	—	1001	
$\text{Sr}_2\text{La}_7(\text{SiO}_4)_6\text{F}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Sr}_8\text{LaCs}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	942	446	1080	586	950	440	1070	591
					—	419	1045	581
					—	—	—	—
			1035	560	—	—	1026	571
					—	—	1001	
$\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	912	506	1076	589	950	442	1071	592
			1035	560	—	415	1047	579
					—	400	999	571
$\text{Sr}_2\text{La}_7\text{Cs}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$	—	—	—	—	—	—	—	—
<b><math>\text{SiO}_4^{4-}</math></b>								
$\text{Sr}_8\text{La}(\text{PO}_4)_6\text{F}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Sr}_7\text{La}_2(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}$	—	436	—	564	845	—	—	—
	870	404	946	—	—	—	—	—
$\text{Sr}_2\text{La}_7(\text{SiO}_4)_6\text{F}$	919	455	—	542	851	395	919	526
	848	407	964	492	—	—	—	513
			872					
$\text{Sr}_8\text{LaCs}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	—	432	—	560	845	—	—	—
	865	402	942	544	—	—	—	—
$\text{Sr}_2\text{La}_7\text{Cs}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$	916	450	1034	540	850	392	943	524
	846	401	956	489	—	—	916	512

ne sont observés que dans la phase purement silicatée. Ils donnent lieu aux raies à  $920 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ),  $512\text{--}525 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) et  $395 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) (Fig. 4c). Après insertion du césium, les positions des bandes de diffusion ont subi un déplacement dans le même sens que celui observé sur les spectres d'absorption infrarouge (Fig. 4d–f). Sur certains spectres (Fig. 4e et d), une bande supplémentaire vers  $690 \text{ cm}^{-1}$  a été observée. Comme on l'a indiqué plus haut, elle serait due aux groupements OH de surface issus de la réhydratation de la poudre après synthèse [32].

L'observation au microscope électronique à balayage en électrons secondaires des mélanges intermédiaires indique la présence de grains de morphologies et de tailles différentes, donnant à penser que les échantillons sont constitués de plusieurs phases (Fig. 5a–c). De même, cette figure met en évidence une évolution de la morphologie des échantillons après incorporation du césium (Fig. 5d–f), confirmant l'apparition des nouvelles phases, révélées par l'analyse DRX. La microanalyse X à dispersion en énergie a été effectuée

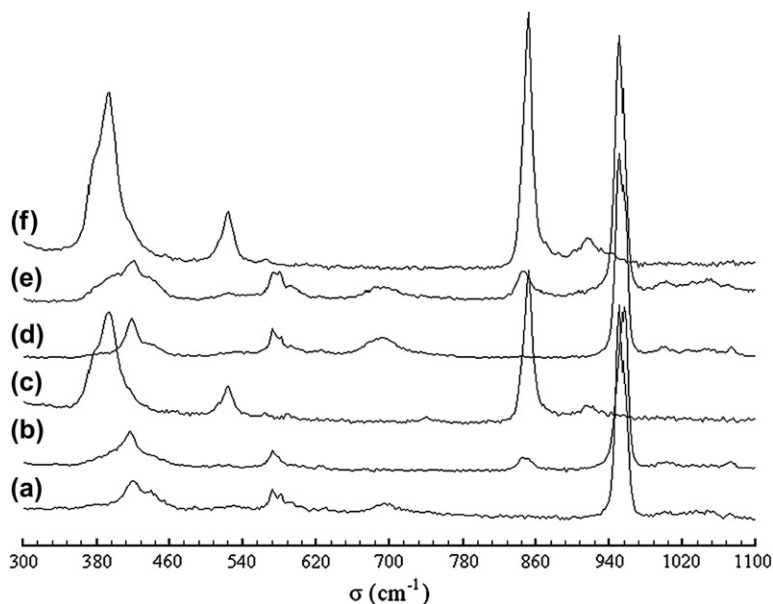


Fig. 4. Spectres Raman des britholites lacunaires et dopées au césium de compositions  $\text{Sr}_8\text{La}(\text{PO}_4)_6$  (a),  $\text{Sr}_8\text{LaCs}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (b),  $\text{Sr}_7\text{La}_2(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}$  (c),  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  (d),  $\text{Sr}_2\text{La}(\text{SiO}_4)_6\text{F}$  (e) et  $\text{Sr}_2\text{La}_7\text{Cs}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$  (f).

sur les différents grains constituant chaque échantillon. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 3**. Chaque valeur correspond à la moyenne de six mesures. Les pourcentages atomiques initialement introduits dans les mélanges sont également inclus. On constate que seuls les grains de l'échantillon  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}$  présentent la même composition, alors que les deux autres échantillons sont constitués de grains de compositions différentes. Aussi, on note que le pourcentage molaire du césium n'est proche du pourcentage escompté que pour l'échantillon  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}$ . Les pourcentages atomiques des différents éléments conduisent aux formulations chimiques des phases identifiées par la diffraction des rayons X. Une confirmation de ces résultats a été recherchée par analyse par fluorescence X. Le **Tableau 4** montre que, pour l'échantillon  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}$ , la composition déterminée est très voisine de celle obtenue par microanalyse X. Senamaud a attribué la faible teneur en césium dans le cas des pôles phosphaté et silicaté à sa volatilisation au cours de la calcination [36]. Aussi, il n'est pas exclu, comme il a été avancé par Compayo [24], que du césium aurait servi à la formation d'autres phases secondaires, riches en cet élément et qui n'ont pas été identifiées par diffraction des rayons X.

Le mélange  $\text{Sr}_7\text{La}_2$ ,  $\text{CsCO}_3$  et  $\text{NH}_4\text{F}$ , conduisant à la phase  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}$ , a été soumis à une analyse

thermogravimétrique. La courbe obtenue présentée sur la **Fig. 6** montre qu'au cours de son chauffage, le mélange a subi plusieurs pertes de masse. La première, de 1%, qui a eu lieu dans le domaine 25–283 °C, est attribuée au départ de l'eau moléculaire adsorbée. La deuxième, comprise entre 283 et 345 °C, correspond à la volatilisation de l'ammoniac formé après décomposition du fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ). La perte de masse théorique correspondante est 1,02%. Au-delà de cette température, on note la décomposition du carbonate de césium, qui se produit en deux étapes, respectivement à 390 et 650 °C [36]. Chaque étape est suivie par le départ de l'eau de déshydratation selon l'équation (2), respectivement à 450 et 745 °C. Ces différents départs correspondent à une perte de masse totale de 2%. Elle est du même ordre de grandeur que celle attendue (1,86%). La dernière perte de masse (0,2%), intervenant entre 820 et 960 °C, est relative à la volatilisation d'une partie du césium, soit 3% environ de la masse introduite. Cette faible valeur, qui est compatible avec le résultat obtenu par fluorescence X, peut être expliquée par l'atmosphère autostabilisante utilisée. Elle pourrait être aussi due à des effets structuraux. En effet, le strontium, de taille relativement importante, permet à la structure de s'accommoder aux contraintes engendrées par l'insertion de cet élément.

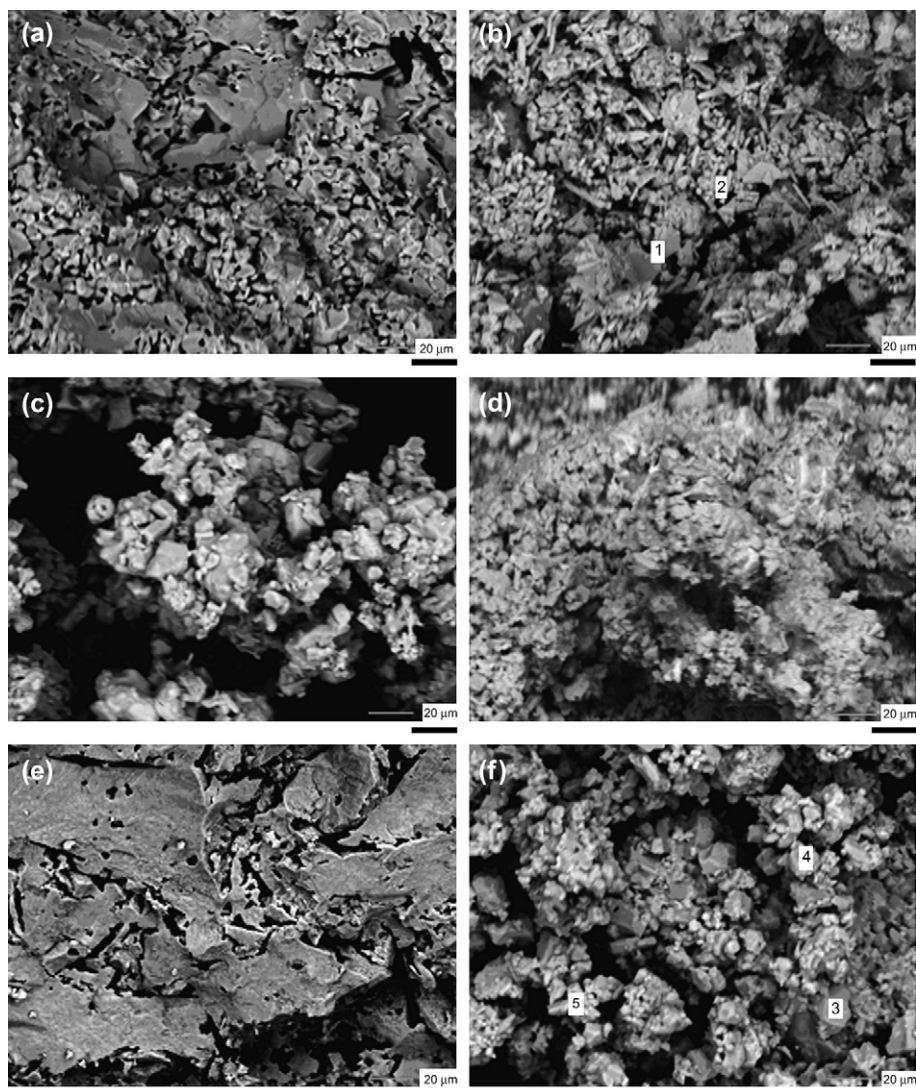


Fig. 5. Micrographies des britholites lacunaires et dopées au césium prises au MEB en mode électrons secondaires :  $\text{Sr}_8\text{La}(\text{PO}_4)_6\text{F}$  (a),  $\text{Sr}_8\text{La}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (b),  $\text{Sr}_7\text{La}_2(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}$  (c),  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  (d),  $\text{Sr}_2\text{La}_7(\text{SiO}_4)_6\text{F}$  (e) et  $\text{Sr}_2\text{La}_7\text{Cs}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$  (f).

Tableau 3

Pourcentages atomiques expérimentaux déterminés par microanalyse à dispersion en énergie (EDX) et ceux introduits dans les mélanges initiaux

	$\text{Sr}_8\text{LaCs}$			$\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}$		$\text{Sr}_2\text{La}_7\text{Cs}$			
	% Atom introduits	% Atom Phase 1	% Atom Phase 2	% Atom introduits	% Atom Phase	% Atom introduits	% Atom Phase 3	% Atom Phase 4	% Atom Phase 5
Sr	19,4	$19,4 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	16,6	$17,6 \pm 0,1$	4,7	$5,6 \pm 0,2$	—	$26,9 \pm 0,2$
La	2,4	$2,5 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,4$	4,8	$4,3 \pm 0,2$	16,6	$16,5 \pm 0,2$	$17,0 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,4$
Cs	2,4	$1,4 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,4$	2,5	$2,2 \pm 0,3$	2,4	$1,3 \pm 0,3$	$13,0 \pm 0,1$	—
P	14,2	$14,3 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,3$	11,9	$11,4 \pm 0,4$	—	—	—	—
Si	—	—	—	2,4	$2,8 \pm 0,3$	14,3	$14,3 \pm 0,2$	$14,0 \pm 0,3$	$14,4 \pm 0,2$
O	57,1	$57,5 \pm 0,5$	$7,6 \pm 0,5$	57,1	$57,1 \pm 0,1$	57,1	$57,4 \pm 0,1$	$56,0 \pm 0,2$	$57,5 \pm 0,6$
F	4,7	$4,7 \pm 0,6$	—	4,7	$4,5 \pm 0,2$	4,7	$4,7 \pm 0,4$	—	—



Tableau 4

Formulation des différentes compositions à partir des résultats obtenus par microanalyse à dispersion en énergie (EDX) et fluorescence X et rendement d'incorporation

Compositions	Analyse par EDX	Analyse par fluorescence X	Rendement d'incorporation
Sr <sub>8</sub> LaCs	Sr <sub>8,1</sub> La <sub>1,05</sub> Cs <sub>0,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>1,95</sub> Sr <sub>2,1</sub> La <sub>0,8</sub> Cs <sub>1,1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,9</sub>	Sr <sub>8,2</sub> La <sub>0,90</sub> Cs <sub>0,8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>1,9</sub>	0,80
Sr <sub>7</sub> La <sub>2</sub> Cs	Sr <sub>7,4</sub> La <sub>1,8</sub> Cs <sub>0,91</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4,8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>1,2</sub> F <sub>1,91</sub>	Sr <sub>7,1</sub> La <sub>1,8</sub> Cs <sub>0,97</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,1</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0,9</sub> F <sub>1,67</sub>	0,97
Sr <sub>2</sub> La <sub>7</sub> Cs	Sr <sub>2,35</sub> La <sub>6,9</sub> Cs <sub>0,57</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>1,97</sub> Cs <sub>1,18</sub> La <sub>0,9</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0,97</sub> Sr <sub>2,04</sub> La <sub>0,08</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>1,08</sub>	Sr <sub>2,61</sub> La <sub>6,4</sub> Cs <sub>0,63</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>5,99</sub> F <sub>1,75</sub>	0,63

#### 4. Conclusion

Des britholites lacunaires ont été préparées par réaction à l'état solide à 1400 °C. Après avoir été mélangées avec du carbonate de césium et du fluorure d'ammonium, elles ont subi un traitement thermique à 1100 °C pendant 4 h. La caractérisation des produits obtenus par microanalyse X à dispersion en énergie et fluorescence X, DRX, spectroscopies d'absorption infrarouge et Raman et microscopie électronique à balayage montre que le césium a été incorporé dans la structure apatitique. Par ailleurs, les résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes :

(1) la quantité de césium insérée n'est pas uniforme d'une phase à une autre. Elle n'est proche de celle introduite initialement dans les mélanges que pour la composition Sr<sub>7</sub>La<sub>2</sub>Cs(P<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>. Aussi, parmi les trois compositions étudiées, seule cette dernière a été obtenue à l'état pur. Un tel résultat suppose que cette phase pourrait convenir au conditionnement du césium.

Toutefois, une étude sur sa durabilité demeure nécessaire ;

- (2) le faible taux de césium inséré dans les compositions Sr<sub>8</sub>LaCs(P<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> et Sr<sub>2</sub>La<sub>7</sub>Cs(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> serait dû à sa volatilisation et/ou à la formation d'autres phases secondaires, non identifiées par DRX. En se référant aux travaux de L. Compayo, qui a étudié les britholites substituées au néodyme, ces phases secondaires, riches en césium, mais solubles, seraient réductrices pour le conditionnement de cet élément ;
- (3) la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par Senamaud sur des Ca(Nd)-britholites de mêmes compositions montre que le taux de césium inséré dans ces dernières est plus faible. Ceci serait dû à sa volatilisation au cours de la calcination et/ou à des contraintes stériques engendrées par la difficulté de la structure apatite à accommoder les distorsions induites par les tailles différentes des ions Cs<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>, limitant ainsi l'incorporation du césium dans la matrice apatitique.

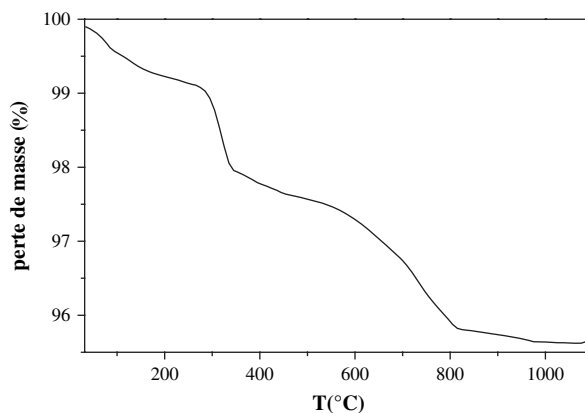


Fig. 6. Analyse thermogravimétrique du mélange britholite lacunaire (Sr<sub>7</sub>La<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F), carbonate de césium et fluorure d'ammonium.

**Références**

- [1] K. Sudarsanan, R.A. Youner, *Acta Crystallogr. B* 25 (8) (1969) 1534.
- [2] L. Boyer, J. Caprena, J.-L. Lacout, *J. Solid State Ionics* 95 (1997) 121.
- [3] R. Wallaeyns, C. R. Colloq. Int. Chim. Pure Appliquée, Münster, Allemagne, 1954, p. 183.
- [4] E.R. Kreidler, F.A. Hummel, *Am. Miner.* 55 (1970) 170.
- [5] L. Boyer, B. Piriou, J. Caprena, J.-L. Lacout, *J. Alloys Compd.* 311 (2000) 143.
- [6] L. Boyer, J.-M. Savariault, J. Caprena, J.-L. Lacout, *Acta Crystallogr. C4* (1998) 1057.
- [7] J. Felsche, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 266.
- [8] M. Jarco, *Clin. Orthop.* 157 (1981) 1621.
- [9] L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1487.
- [10] Y. Matsumura, S. Sugiyama, H. Hayashi, J.B. Moffat, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 138.
- [11] T.S. Davis, E.R. Kreidler, J.A. Parodi, T.F. Soules, *J. Lumin.* 4 (1971) 48.
- [12] J.-P. Budin, J.-C. Michel, F. Auzel, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 641.
- [13] R.G. Parralardo, J. Walsh, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2087.
- [14] S. Nakayama, H. Aono, Y. Sadaoka, *Chem. Lett.* 24 (1995) 431.
- [15] J.E.H. Sansom, D. Richings, P.R. Slater, *Solid State Ionics* 139 (2001) 205.
- [16] L.D. DeDoach, S.A. Payne, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (2) (1994) 269.
- [17] J. Carpena, V. Sère, in: *Proceeding Fourth Joint EC-CEA Final Meeting, Saclay, 1995*, p. 225.
- [18] J. Carpena, J.R. Kienast, K. Ouzegane, C. Jehano, *Geol. Soc. Am. Bull.* 100 (1988) 1237.
- [19] H. Hikada, P. Holliger, A. Masuda, *Earth Planet. Sci. Lett.* 114 (1993) 391.
- [20] H. Hikada, T. Sugiyama, M. Ebihara, P. Holliger, *Earth Planet. Sci. Lett.* 122 (1994) 173.
- [21] O. Terra, N. Dacheux, F. Audubert, R. Podor, *J. Nucl. Mater* 352 (2006) 224.
- [22] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *J. Nucl. Mater* 354 (2006) 49.
- [23] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *J. Nucl. Mater* 366 (2007) 70.
- [24] L. Campayo, thèse de doctorat, Limoges, France, 2003.
- [25] N. Senamaud, thèse de doctorat, Limoges, France, 1999.
- [26] L.W. Schroeder, M. Mathew, *J. Solid State Chem.* 26 (1978) 383.
- [27] M.E. Fleet, Y. Pan, *J. Solid State Chem.* 111 78 (1994) 78.
- [28] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [29] L. Campayo, F. Audubert, D. Bernache-Assollant, *J. Solid State Ionics* 176 (2005) 663.
- [30] K. Boughzala, E. Ben Salem, A. Ben Chrifa, E. Gaudin, K. Bouzouita, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1221.
- [31] A. Aissa, B. Badraoui, R. Thouvenot, M. Debbabi, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3228 (2004).
- [32] J.C. Elliot, Ph.D., Londres, 1964.
- [33] S. Khorari, R. Cahay, A. Rulmont, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31 (1994) 921.
- [34] B.O. Fowler, *Inorg. Chem.* 13 (1) (1974) 194.
- [35] J. Neubauer, H. Pollmann, *N. Jahrb. Mineral. Abh.* 168 (3) (1995) 237.
- [36] N. Senamaud, D. Bernache-Assollant, J. Carpena, M. Fialin, *J. Phosphorus Res. Bull.* 10 (1999) 353.