Étude qualitative de la croissance cristalline de $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$)

H. Galai¹, F. Chehimi-Moumen¹, F. Gruy², M. Pijolat² et M. Trabelsi-Ayadi¹

¹ *Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna Bizerte, Tunisie*

² *Centre SPIN, École Nationale Supérieure des Mines, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex 2, France*

Abstract. The effect of reagents concentration, pH, and temperature on the crystallization of $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$) has been determined separately. The results show that the crystallization is enhanced at ambient temperature, by reducing reagents concentrations and using an optimal value of pH. Monocrystals of $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ have been obtained respectively with a length of 150 μm and 700 μm . The observation of $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystal state at different times of synthesis using optical microscopy indicates that the growth follows a bi-dimensional nucleation mechanism.

Résumé. L'influence de la concentration des réactifs, du pH et de la température, ont été étudiées séparément pour déterminer les conditions d'obtention des cristaux $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$). Les résultats ont montré que la cristallisation est favorisée, à température ambiante, pour des concentrations de réactifs relativement basses et dans un mélange dont le pH est optimum. Des monocristaux de $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus de longueur respectives 150 μm et 700 μm . L'observation de l'évolution de la croissance de l'hydrate au gadolinium, par microscopie optique, a permis de conclure qu'elle se fait selon le mécanisme de nucléation bidimensionnelle.

1 INTRODUCTION

Les diphosphates acides de lanthanides de formule $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ont été mis en évidence depuis 1967 [1]. Les tentatives de préparation de monocristaux de ces produits ont conduit soit à une poudre microcristalline soit à des cristaux maclés et de très faible dimension [1, 2, 3]. La synthèse de ces cristaux a été entreprise dans notre laboratoire, depuis 2000, en vue d'obtenir des monocristaux de taille acceptable pour une étude structurale et pour en mesurer ultérieurement les propriétés physiques. Les concentrations en réactifs utilisées dans les synthèses précédentes [1, 2, 3], sont de l'ordre de 10^{-1} M pour le sel de lanthane et $5 \cdot 10^{-2}$ M pour celui du gadolinium. Dans ce travail, nous nous proposons d'examiner l'effet de différents paramètres opératoires sur la cristallisation de $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Les synthèses ont été réalisées dans des cristallisoirs plongés dans un bain thermostaté.

Par rapport aux conditions de synthèses suivies dans la littérature, nous avons opté essentiellement pour la diminution des concentrations des réactifs, afin de ralentir, de façon différentielle, la vitesse de certaines étapes de la précipitation, c'est-à-dire de favoriser la croissance vis-à-vis de la nucléation.

Les diphosphates acide de terres rares sont obtenus à partir d'un mélange stœchiométrique d'une solution aqueuse de chlorure ou de nitrate de terres rares et de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ces mélanges conduisent à une forte gélification. L'acide chlorhydrique est introduit dans le réacteur de précipitation afin d'éviter la formation du gel. Toutefois, un excès de HCl conduit à l'obtention de cristaux de mauvaise qualité. Une agitation est maintenue pendant quelques minutes. Puis, la solution est laissée s'évaporer, tout en maintenant constante la température. La précipitation des cristaux au cours du temps a été observée à l'aide d'un microscope optique. Les phases obtenues ont été systématiquement identifiées par diffraction des rayons X et absorption infrarouge.

2 RÉSULTATS

2.1 Croissance cristalline de $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.1.1 Effet de la variation de la concentration initiale en HCl

Les clichés (Fig.1) des mélanges effectués à différentes valeurs de $[\text{HCl}]_i$, permettent de constater qu'un excès initial de HCl défavorise la précipitation. Lorsque $[\text{HCl}]_i = 7.81 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ nous observons la formation d'agrégats de grandes tailles. L'augmentation de la concentration à $[\text{HCl}]_i = 10.38 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, entraîne l'apparition des particules dispersées et de taille inférieure. Alors qu'à $[\text{HCl}]_i = 15.51 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ une couche de très fines particules se forme et se dépose au fond du récipient. Il est à noter que pour une valeur de $[\text{HCl}]_i = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, le mélange a conduit à la formation d'un gel.

Figure 1. Cliché (grossissement $\times 1$) des préparations, pris après une semaine, mélanges effectués à différents pH ($[\text{La}^{3+}]_i = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

2.1.2 Effet de la température

Dans la figure 2 sont représentées les clichés de deux mélanges réalisés à 5 et 25°C ($[\text{La}^{3+}]_i = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{HCl}]_i = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). On observe que le nombre de particules apparues dans la solution réalisée à basse température est nettement inférieur à celui obtenu à la température ambiante. La croissance est donc cinétiquement défavorisée, comme attendue, à basse température.

Figure 2. Clichés (grossissement $\times 1$) des mélanges ($[\text{La}^{3+}]_i = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{HCl}]_i = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) réalisés à 5 et 25°C , clichés pris après deux jours.

2.1.3 Effet de la concentration initiale des réactifs

A 25°C, deux mélanges à des concentrations de réactifs différentes ont été préparés avec un rapport $\text{La}^{3+} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ initial égal à 1 :

Pour des concentration des réactifs ($[\text{La}^{3+}]_i = 2.10^{-2}\text{M}$, $[\text{HCl}]_i = 5,45.10^{-2}\text{M}$), la cristallisation se produit au bout de 20 minutes environ, mais conduit à la formation de cristaux de mauvaise qualité. La cristallisation semble démarrer sur les parois, et aboutit à la formation d'agrégats et d'une couche fine de cristaux, qui se dépose au fond du cristallisateur. Les agrégats se présentent sous forme de courtes aiguilles (Fig 3.i).

En diminuant la concentration des réactifs, $[\text{La}^{3+}]_i = 3.10^{-3}\text{M}$ et $[\text{HCl}]_i = 7,8.10^{-3}\text{M}$, des cristaux sous forme d'agrégats mettent environ 1 jours pour apparaître, après trois jours, des monocristaux de plus grande taille apparaissent au voisinage de ces agrégats (Fig 3.ii).

Figure 3. Synthèse de $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations en réactifs.

La chromatographie ionique a été utilisée pour la détermination de la concentration de l'ion terre rare restant en solution à la fin de la précipitation soit environ après une semaine. Cette technique a permis d'évaluer la solubilité et d'accéder à la sursaturation $S = [\text{La}^{3+}]_{\text{initiale}} / [\text{La}^{3+}]_{\text{eq}}$. Les solutions des deux expériences précédemment décrites (Fig. 3) présentent des taux de sursaturation respectivement égaux à environ 85 (3.i) et 11(3.ii).

2.2 Croissance cristalline de $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Les cristaux de $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenus sont de tailles supérieures à celles de $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'étude de l'influence des différents paramètres sur la croissance s'avère plus concluante.

2.2.1 Effet de la concentration initiale de Gd^{3+}

Les synthèses effectuées à une concentration en Gd^{3+} de l'ordre 5.10^{-2}M [3], conduisent à des agglomérats de monocristaux (Fig 4.i) qui coexistent avec des monocristaux solitaires de longueur 150-200 μm .

En revanche celles effectuées à des concentrations plus faibles (2.10^{-2}M) aboutissent exclusivement à la formation d'agrégats hémisphériques constitués de cristaux plus épais (Fig 4.ii). Les plus

gros cristaux sont obtenus à l'état dispersé, à une concentration de Gd^{3+} de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (Fig 4.iii).

Figure 4. Clichés des cristaux $\text{HgP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ synthétisés à différentes valeurs de $[\text{Gd}^{3+}]_i$.

La formation d'agrégats de tailles différentes laisse penser que les phases de nucléation et de croissance, dont résulte la précipitation, pourraient se chevaucher et se dérouler simultanément. La concentration du précurseur devient plus faible, les agrégats atteignent de grandes tailles. La germination ne se produit plus, ayant pour conséquence le grossissement des cristaux existants à un faible taux de sursaturation. La large distribution de taille des particules formées peut s'expliquer également par le phénomène de Mûrissement d'Ostwald [4]; les petites particules disparaissent au profit des grandes.

2.2.2 Effet de la concentration de HCl

La Figure 5 présente des clichés des mélanges réalisés à différentes concentrations initiales de HCl. Une valeur optimale de $[\text{HCl}]_i$ ($17,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) s'avère indispensable pour l'obtention des cristaux de bonne qualité (Fig 5.ii). La diminution ou l'augmentation de la quantité initiale de HCl, conduisent à la formation de cristaux plus petites tailles et fortement agglomérés (Fig 5.i et 5.iii).

Figure 5. Clichés des cristaux de $\text{HgP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ synthétisés à différentes valeurs de $[\text{HCl}]_i$, pour $\theta = 25^\circ\text{C}$ et $[\text{Gd}^{3+}]_i = [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

2.2.3 Évolution de la morphologie au cours du temps

Les clichés (figure 6) des cristaux obtenus après mélange à $\theta = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Gd}^{3+}]_i = [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]_i = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ et $[\text{HCl}]_i = 18 \cdot 10^{-3}\text{M}$, sont pris à des temps successifs.

Leur observation laisse supposer une croissance des cristaux par « marche ». La croissance cristalline s'opèrerait selon le mécanisme de nucléation bidimensionnelle [4].

Figure 6. Evolution de la morphologie de $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ au cours du temps ($[\text{Gd}^{3+}]_i = [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]_i = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $[\text{HCl}]_i = 18 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$).

3 CONCLUSION

Dans la littérature, les synthèses $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ décrivent toujours la formation de fins cristaux de longueurs 30 μm et 150 μm pour les cristaux de $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En abaissant les concentrations des réactifs, des monocristaux de bonne qualité ont été obtenus, ils sont séparés et de plus grande taille. Une quantité optimale de HCl s'avère indispensable pour contribuer à la croissance cristalline.

La figure 7 représente les plus gros cristaux de $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de plus grande dimension obtenus dans ces conditions.

Figure 7. Photographies des plus gros cristaux obtenus pour $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (i) et $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ii).

Les cristaux de $\text{HLaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se présentent sous forme de bâtonnets isolés, allongés, de largeur comprise entre 5 et 10 μm et de longueur de 100 μm (fig.7.i). Dans la littérature les synthèses de ces cristaux ont toujours abouti à la formation de très fines particules [2].

Les cristaux de $\text{HGdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont une morphologie bien différente. Ils sont obtenus, au bout d'une semaine, à l'état isolé (figure 7.ii), sous forme de petits agrégats de longueur de 700-800 μm et de 150 μm de largeur. Cette taille de cristaux est cinq fois plus grande que celle obtenue précédemment [3].

Références

- [1] E.G. Afonin and N.I. Perchurva, Russ.J.Inorg.Chem., 35 (1990) 783
- [2] S.Ben Moussa, I. Sobrados, J.E.Iglesias, M.trabelsi–Ayedi and J.Sanz, J. Mater. Chem., 10 (2000) 1973
- [3] F.Chehimi-Moumen, D. Ben Hassen-Chehimi, M.Ferid and M.Trabelsi-Ayadi, Mat. Res. Bull., 36(2001) 365.
- [4] J.P.Jolivet « De la solution à l'oxyde » InterEdition et CNRS Edition, 1994