

Synthèse Et Caractérisation D'un Composite Verre De Phosphate – Argile Obtenu A Partir D'un Mélange Oxydes - Argiles

*Soumia Kamariz*¹, Nour-el-hayet Kamel¹, Abdelmoumene Djeridi², Dalila Moudir¹, Fairouz Aouchiche¹, Yasmina Mouheb¹*

¹ Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, Division de sûreté, environnement et déchets radioactifs, 2. Bd Frantz Fanon, B.P.:399, Alger-RP, Alger, Algérie.

² Université M'Hamed Bougara, URMPE, Avenue de l'indépendance, Boumerdès, Algérie.

Email: kamarizsoumia@live.fr,

ABSTRACT

Keywords: verre phosphate de fer, argile, confinement, déchets radioactifs, Cs, FTIR, XRD, RAMAN.

Le confinement des solutions de déchets radioactifs complexes est un problème. Le but de cette étude est de synthétiser un verre phosphate dopé avec une solution radioactive complexe associée à un matériau d'argile. Le verre phosphate dopé avec une solution de déchets radioactifs est mélangé avec 20% d'argile Ce composite est synthétisé par calcination à 850°C avec un pas de chauffage lent, pour éviter la fusion du verre pendant la synthèse. Le composite synthétisé est caractérisé par analyses par diffraction des rayons X, et spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et Raman.

Le matériau final est un composite comprenant un verre phosphate et quatre phases cristallines, à savoir: Na Fe (P₂O₇), AlCs₃P₂, AlPO₄, et (Si_{0.98}Ti_{0.02}) O₂. Le césium apparaît confiné dans la phase phosphate AlCs₃P₂. L'analyse FTIR montre la présence des bandes d'absorption des unités PO₄³⁻ et P₂O₇⁴⁻ (à 1120, 1097 et 1018 cm⁻¹), et la vibration de P-O-P associée au verre (900 et 945 cm⁻¹). La déformation des unités P₂O₇⁴⁻ et PO₄³⁻ en bandes fines de 800 à 400cm⁻¹.

Citation: Soumia Kamariz, Nour-el-hayet Kamel, Abdelmoumene Djeridi, Dalila Moudir, Fairouz Aouchiche, Yasmina Mouheb (2019). Synthèse Et Caractérisation D'un Composite Verre De Phosphate – Argile Obtenu A Partir D'un Mélange Oxydes–Argiles. International Journal of Advanced Multidisciplinary Scientific Research (IJAMSR) ISSN:2581-4281, 2 (9), September, 2019, # Art.1914, pp 50 -59



Introduction

Le verre phosphate présente des propriétés physico-chimiques intéressantes dans différents domaines scientifiques: électronique, semi-conducteurs, confinement des déchets radioactifs, etc. [1, 2]. Il présente un bas point de fusion ($<1000^{\circ}\text{C}$), et peut être facilement synthétisé par les procédés de synthèse conventionnels. A l'état fondu, le verre phosphate est peu visqueux, rendant son raffinement facile [3, 4].

Le domaine de vitrification du verre phosphate est très étendu, le rendant capable de contenir dans sa structure un très grand nombre d'oxydes. Ainsi, sur de larges domaines de composition vitreuse, l'étude des relations structure – propriétés en est facilitée [3].

Ainsi les verres phosphates constituent des matériaux de choix pour le développement de nouvelles matrices [3].

Dans cette étude, nous avons synthétisé un verre phosphate chargé de déchets radioactifs. Dans le but d'améliorer sa durabilité chimique et ses propriétés réfractaires, 20 % d'argile ont été ajoutés dans sa composition chimique. Le

matériau est obtenu par calcination du mélange réactionnel à 850°C . Il est caractérisé par analyse par diffraction des rayons X et par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier et Raman.

Matériels et Méthodes

La composition chimique du matériau synthétisé est donnée au tableau 1. Les réactifs commerciaux suivants sont utilisés : Al_2O_3 (Fluka), B_2O_3 (Labosi, pureté $\geq 99\%$), CaO (Merck, pureté $\geq 97\%$), CeO_2 (Aldrich, pureté 99.999%), CrO_3 (Merck, pureté $\geq 99\%$), Fe_2O_3 (Fluka, pureté $\geq 99\%$), K_2CO_3 (Merck, pureté $\geq 99\%$), MgO (Fluka, pureté $\geq 97\%$), MnO_2 (Merck), MoO_3 (Merck, pureté $\geq 99.5\%$), Nd_2O_3 (Fluka, pureté $\geq 99.9\%$), P_2O_5 (Merck, pureté $\geq 98\%$), Pr_6O_{11} (Cerac, pureté $\geq 99\%$), TiO_2 (Merck, pureté $\geq 99\%$), Y_2O_3 (Merck, pureté $\geq 99\%$), ZrO_2 (Aldrich, pureté 99%), ZnO (Fluka), SrO (Fluka), SnO_2 (Fluka), Rb_2O (Fluka), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, pureté 99.99%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, pureté 99.6%), Gd_2O_3 (Fluka), Cs_2O (Fluka), CoO (Fluka), CdO (Fluka), CaF_2 (Fluka), BaNO_3 (Fluka, pureté 99.6%), U_3O_8 (Mallikrodt), As_2O_3 (Aldrich) et Ag_2O (Aldrich).



Le verre phosphate (PG) est principalement constitué des oxydes Fe_2O_3 et P_2O_5 oxydes, avec un rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5$ de 0.731. Une solution typique de déchets radioactifs, inspirée de déchets de réacteurs actuels est utilisée dans la proportion 20:80. L'argile a été fournie par l'entreprise algérienne Soalka des argiles. Elle est constituée d'un kaolin naturel du gisement d'El-Milia (Algeria).

Le mélange de poudre est homogénéisé 5 h dans un homogénéiseur adapté de marque Retsch. Il est ensuite compacté en pelletes cylindriques à une pression moyenne de 9 t au moyen d'une presse uniaxiale Sodemi RD. Les pelletes sont calcinées à 850 °C pendant 2h30 dans un four BLF 1800 Carbolite avec un pas de 5°C/min. elles sont refroidies naturellement à la température ambiante.

La densité d'Archimedes est mesurée à l'aide d'un pycnomètre de 10 mL en utilisant de l'eau comme liquide mouillant.

L'identification de phase est réalisée à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro Pan Analytical équipé d'une anticathode en cuivre, en utilisant la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1 = 1.5418 \text{ \AA}$, une tension

de 40 kV, et une intensité de courant de 40 mA. L'acquisition est effectuée avec 2θ allant de 3 à 80 °, une vitesse de scan de 0.0701 °/s. L'identification de phase est réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert High Score Plus version 4.1 software [5].

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est réalisée au Centre de Recherche de la Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energie (CRTSE), en utilisant un spectromètre Thermo Nicolet 670 Nexus, muni du logiciel OMNIC version 5.12 [6].

L'analyse Raman est réalisée à l'aide d'un équipement LabRAM HR Evolution, équipé d'un détecteur CDD. La source d'excitation consiste en un laser rouge visible à 633 nm. Les mesures sont effectuées à la température ambiante de 2000 à 100cm^{-1} avec un objectif confocal $40 \mu\text{m}$. La zone d'acquisition est divisée en trois fenêtres successives, chacune d'entre elles comprenant 05 acquisitions avec une accumulation de 05 s. les échantillons sont des lames minces de 2 mm d'épaisseur posées sur un porte échantillon transparent.

Résultats et Discussion

1. Densité

La densité d'Archimède du matériau composite obtenu est de 2.797. Elle est légèrement inférieure à celle du verre chargé de déchets (3.178).

Nos valeurs sont comparables à celles d'O.K. Deutschbein et al. [7] qui trouvent une densité de 2.45 à 3.78 pour un verre phosphate bivalent de formule générale : $P_2O_5 + R_2O$, où Y est Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd et Ba, dopé en néodyme et synthétisé à la température de 1100°C. Ces auteurs trouvent que la densité du verre phosphate de même composition augmente avec la teneur en Nd, ce qui est le cas du verre de la présente étude lorsqu'on le charge de DR et donc de Nd.

2. Identification des phases cristallines par analyse DRX

Le diffractogramme du matériau obtenu est donné à la Figure 1. Il montre un composite constitué de plusieurs phases cristallines dispersées dans du verre. Les principales phases identifiées ont un squelette de type :

$NaFe_3(P_2O_7)$, $AlCs_3P_2$ et (tableau 2). Le césium apparaît être confiné dans le phosphate.

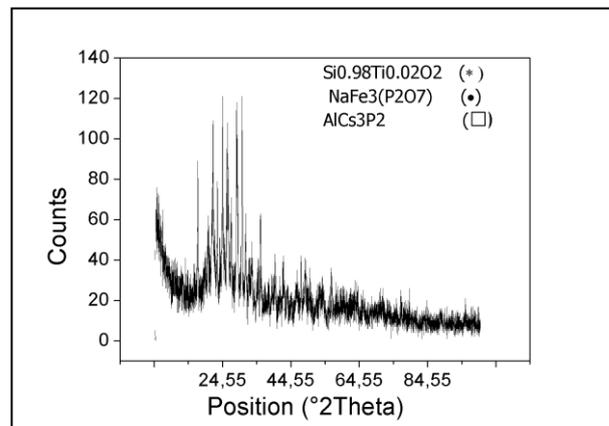


Figure 1 - Spectre DRX du matériau synthétisé.

3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est réalisée par un équipement Thermo Nicolet NEXUS 670 équipé du logiciel OMNIC version 5.12 [6]. Les échantillons sont pastillés sur film mince de KBr (Merck). L'analyse est réalisée dans le domaine spectral de 2000 à 600 cm^{-1} . Le spectre FTIR du matériau synthétisé est donné à la figure 2.

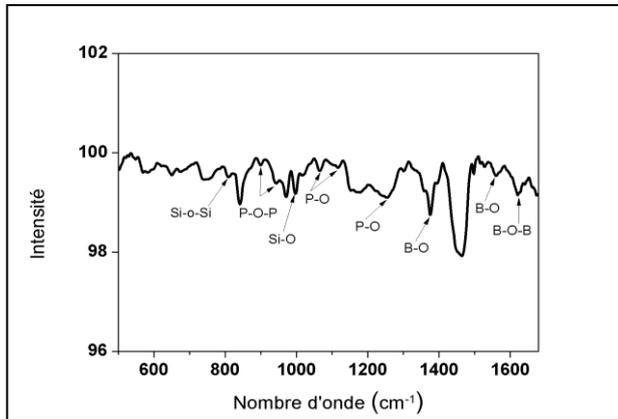


Figure 2- Spectre infrarouge du matériau synthétisé.

Le spectre montre la vibration d'absorption de la liaison B-O-B du verre à 1622 cm^{-1} [8], celle de B-O de BO_3 à 1375 et 1560 cm^{-1} et celle des différents groupes de borate à 1465 cm^{-1} [8].

Les bandes d'absorption observées à 1120 , 1097 et 1018 cm^{-1} peuvent être assignées aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons P-O des unités $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ et PO_4^{3-} [9].

Les vibrations P-O-P des groupements P_2O_7 indiquent la présence du verre phosphate. Elles sont localisées à 900 et 945 cm^{-1} [9].

La déformation des unités $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ et PO_4^{3-} se caractérise par des bandes faibles de 800 à 400 cm^{-1} [9]. La bande observée à 1255 cm^{-1} montre la présence des liaisons P-O de PO_2 [10].

La bande caractéristique à 1074 cm^{-1} indique la présence des liaisons Fe-O-P dans $\text{Na-Fe-P}_2\text{O}_7$; cette dernière phase a été mise en évidence par analyse par diffraction des rayons X (DRX) [11].

La bande d'absorption des liaisons P-O et Al-O apparaissent à 841 cm^{-1} [12], et celle de Fe-O à 804 cm^{-1} [13].

Les vibrations des liaisons B-O dans B-O-Si et de Si-O du verre apparaissent à 970 et 997 cm^{-1} , respectivement [14, 15].

La bande autour de 960 cm^{-1} des silicates purs est absente. Cependant, on observe la bande des liaisons Si-O-Ti associée aux oxydes mixtes $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ à 960 cm^{-1} [16].

Les bandes associées à la liaison Si-O-Si sont à 816 et 465 cm^{-1} . Cette dernière diminue avec l'addition de titane (venant de l'argile) dans la structure, montrant la transformation de cette liaison en Si-O-Ti. La bande d'absorption de Ti-O-Ti à 650 cm^{-1} suggère la formation probable d'oxyde de titane [16].

4. Caractérisation du matériau synthétisé par spectroscopie Raman

Le spectre Raman du matériau composite synthétisé dans la région 2000-50 cm^{-1} est donné à la figure 3. Il donne des informations qualitatives et quantitatives sur la structure du réseau vitreux.

Il est complémentaire de l'analyse FTIR, puisque certaines vibrations sont plus actives en mode Raman comparé à celui FTIR. Le tableau 3 résume les principales bandes des vibrations Raman identifiées dans le matériau.

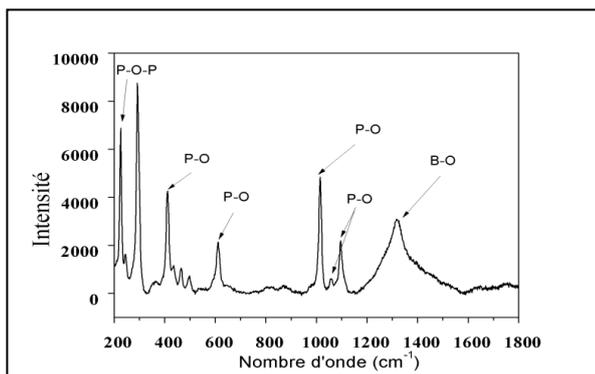


Figure 3 - Spectre Raman du matériau composite verre-argile synthétisé.

La géométrie de la structure phosphate libre est représentée à la Figure 4. L'unité structurale phosphate la plus simple est Q_0 qui représente un tétraèdre $[\text{PO}_4]^{3-}$ isolé. Sa structure optimisée est donnée à la figure 4.a. Elle montre que le cation phosphore P^{5+} est placé au milieu du tétraèdre parfait entouré de $-\text{O}^{2-}$ [Pawel Stoch]. Dans ce cas les quatre oxygènes autour ne sont pas pontants (NBO : no-bridged oxygens). Ils donnent les bandes d'absorption à 1014 et 1060 cm^{-1} .

L'unité structurale de dimension la plus élevée est Q^1 qui est une terminaison de chaîne. La chaîne la plus courte est une combinaison des deux unités (figure 4.b). Ces deux tétraèdres $[\text{PO}_4]$ sont liés par un atome commun d'oxygène, qui est pontant (BO : bridged oxygen), et forment l'unité $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ [17].

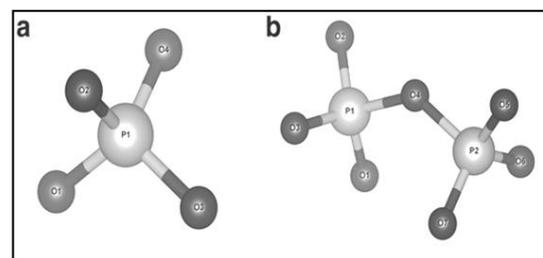


Figure 4 - La géométrie libre de la structure phosphate 4.a. $[\text{PO}_4]^{3-}$ isolés, 4.b. Unité $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ [17].



Le pic à 220 cm^{-1} est attribué au mode de flexion de P-O-P des verres phosphate. La bande d'absorption à 292 cm^{-1} montre le mouvement libratoire des unités Q^0 formées par les ions fer modificateurs. Dans la littérature, ces deux bandes sont signalées à 220 et 306 cm^{-1} , respectivement [18].

La bande à 412 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion symétrique de P-O des unités Q^0 . Elle est signalée à 420 cm^{-1} dans la littérature [18].

La vibration caractéristique de Si-O-Si à 499 cm^{-1} , est probablement due à la phase cristalline de titanate ($\text{Si}_{0.98}\text{T}_{0.02}$) O_2 identifiée par analyse DRX [19].

Le pic faible à 611 cm^{-1} est attribué à la vibration de flexion asymétrique des liaisons P-O des unités Q^1 (VI Fe) [20].

L'étirement de la liaison P-O dans les tétraèdres Q_0 apparaît à 1014 cm^{-1} . Elle est reportée dans la littérature à 1020 cm^{-1} [21].

La vibration d'étirement asymétrique de la liaison P-O des unités Q^1 de $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ impliquant un nombre plus petit de groupes pyrophosphates du réseau vitreux, est observé à 1095 cm^{-1} [18] ; et celle de l'étirement des P-O de $[\text{PO}_4]^{3-}$ est identifiée à 1060 cm^{-1} [21].

Un pic large à 1318 cm^{-1} , pouvant s'étaler de 1250 à 1500 cm^{-1} , est dû à l'étirement asymétrique des liaisons B-O des unités trigonales BO_3 avec des oxygènes non-pontants (NBO) [19].

On en conclut que le verre phosphate est à dominante d'unités Q_0 .

Conclusion:

Dans cette étude, nous avons synthétisé un composite verre phosphate-argile, à partir d'oxydes précurseurs ; le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ est de 0.731. Le taux de chargement du matériau en déchets est de 10% en masse et la teneur en argile dans le matériau est de 20%. Le matériau est obtenu par calcination à 850°C pendant 2 h30 du mélange compacté en pastilles.



L'analyse DRX du matériau final a montré des phases phosphate et silicates de squelette : $(\text{NaFe}(\text{P}_2\text{O}_7, \text{AlPO}_4)(\text{Si}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_2$. Le césium apparaît confiné dans la phase phosphate $\text{AlC}_3\text{S}_3\text{P}_2$. Nous pouvons donc conclure que le matériau contient des phases réfractaires capables de confiner les éléments radioactifs.

La caractérisation du matériau par spectroscopie FTIR a montré les vibrations des unités $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (associée à la phase amorphe du verre phosphate) et PO_4^{3-} , de $\text{Na-Fe-P}_2\text{O}_7$, et de Si-O-Ti , Si-O-Si associée à $(\text{Si}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_2$. L'analyse Raman du matériau vient confirmer les résultats obtenus par spectroscopie FTIR. Elle montre que la phase vitreuse est un verre de phosphate à unités majoritaires Q_0 .

References:

- [1] Li, S., Liu, H., Wu, F., Chang, Z., & Yue, Y. (2016). Effects of alkaline-earth metal oxides on structure and properties of iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 434, 108-114.
- [2] Money, B. K. et Hariharan, K. Lithium ion conduction in lithium metaphosphate based systems. *Applied Physics A*, 2007. 88. 4: p. 647-652.
- [3] Videau, J. J., & Le Flem, G. *Les verres phosphates: de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS, Université de Bordeaux, 2009.
- [4] Sales, B. C. et Boatner, L. A. Lead-iron phosphate glass: a stable storage medium for high-level nuclear waste. *Science*, 1984, 226: 4670, p. 45-48.
- [5] JCPDS, PCPDF win diffraction data CD, Ed. Int. Center Diffraction Data, Newtown Square, 2004.
- [6] Omnic software version 5.12, Nicolet instrument, 1992-2001.
- [7] Kumar, A. Rupesh, et al. Gamma ray induced changes on vibrational spectroscopic properties of strontium alumino-borosilicate glasses. *Vibrational Spectroscopy*, 2013. 69 : 49-56.
- [8] A. Rupesh Kumar Rao TGVM, K. Neeraja, Rami Reddy, N. Veeraiah, Gamma ray induced exchange vibrational spectroscopy properties of strontium alumino-borosilicate glasses, *Vibrational Spectroscopy*, 2013. 69 : p. 49-56.
- [9] I., Maarouf, A., Ouilmekki, J., et al. Toyir. A Combined Crystal Structural, IR, Raman and ^{31}P NMR Spectroscopy of a new iron phosphate $\text{FePb}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, 2017.
- [10] Belfaquir., Mr. Guedira., SMD., T. journal Springer Reh, vibrational and electrical study Glasses isolated phosphate in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$, Laboratory for Materials Electrochemistry and Environment, Morocco, 2008.



- [11] Mogus-Milankovic, Andrea, et al, *Structural study of iron phosphate glasses*, 1997:p. 74.
- [12] Radev, L., Samuneva, B., Mihailova, I., et al. *Sol-gel synthesis and structure of cordierite/tialite glass-ceramics. Processing and Application of Ceramics*, 2009. 3, 3, p: 125-130.
- [13] Marx, N., *Synthesis and characterization of new phosphates used as positive electrode materials for lithium batteries*, University of Science and Technology -Bordeaux I, 2010, p.177.
- [14] Gautam, C., Yadav, A. K., & Singh, A. K. *A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives. ISRN ceramics*, 2012.
- [15] Mcmillan., PF, Grzechnik.A., Chotalla, H., *Structural characterization of SiO₂ and SiO₂-CsAlO₂-RbAlO₂ Glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 226 1998. p.239-248.
- [16] Ren, J., Li, Z., Liu, S., Xing, Y., & Xie, K. *Silica-titania mixed oxides: Si-O-Ti connectivity, coordination of titanium, and surface acidic properties. Catalysis Letters*, 124,3-4: p.185-194.
- [17] Stoch, P., Stoch, A., Ciecinska, M., Krakowiak, I., Sitarz, M. *Structure of phosphate and iron-phosphate glasses by DFT calculations and FTIR/Raman spectroscopy. Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016. 450: p. 48-60.
- [18] Chakraborty, S., & Arora, A. K. *Temperature evolution of Raman spectrum of iron phosphate glass. Vibrational Spectroscopy*, 2012. 61:p.99-104.
- [19] Yadav, A. K., & Singh, P. (2015). *A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. Rsc Advances*, 5, 83 :p. 67583-67609.
- [20] RupeshKumer, A., et al, *Gamma ray induced exchange isvibrational spectroscopy properties of strontium alumino-borosilicate glasses*, *Vibrational Spectroscopy*, 2013.69 : p.49-56.
- [21] Ray L. Fros, Matt L. Weier *Ramanspectroscopy of phosphate mineral group of the variscite Article en Journal of Raman Spectroscopy* ,2004. 35:p. 12 · Reads with65 DOI: 10.1002/jrs.1251.



Tableau 1- Composition chimique du verre phosphate pur (PG) et chargé de déchets radioactifs (PG+RW)

Oxyde	VP (m %)	DR (m %)	VP+DR (m %)
Ag ₂ O		0.256	0.051
Al ₂ O ₃		2.562	0.512
As ₂ O ₃	2.000	0.000	1.600
B ₂ O ₃	8.000	0.000	6.400
BaO		1.367	0.273
CaF ₂		0.854	0.171
CaO		3.246	0.649
CdO		0.085	0.017
CeO ₂		49.539	9.908
CoO		0.342	0.068
Cr ₂ O ₃		0.512	0.103
C ₂ O		2.904	0.581
Fe ₂ O ₃	25.000	11.958	22.392
Gd ₂ O ₃		0.342	0.068
K ₂ O		0.512	0.102
La ₂ O ₃		0.683	0.137
MgO		6.833	1.367
MnO ₂		0.051	0.010
MoO ₃		5.125	1.025
Na ₂ O	8.000	0.000	6.400
Nd ₂ O ₃		3.075	0.615
NiO		0.854	0.171
P ₂ O ₅	57.000	0.000	45.600
Pr ₂ O ₃		0.854	0.171
Rb ₂ O		0.171	0.034
SnO ₂		0.137	0.027
SrO		0.342	0.068
TiO ₂		0.068	0.014
U ₃ O ₈		0.495	0.099
Y ₂ O ₃		3.758	0.752
ZnO		0.854	0.171
ZrO ₂		2.221	0.444
Total (m.%)	100.000	100.000	100.000

Table 2- Principales phases cristallines identifiées dans le matériau par analyse (DRX)

Phase	Fiche JCPDS [5]	Analyse semi-quantitative(%)
NaFe ₃ (P ₂ O ₇)	01-080-1475	46
AlC ₃ P ₂	01-084-2242	38
Si _{0,98} Ti _{0,02} O ₂	01-089-8099	17

Tableau 3- Principales vibrations FTIR et Raman du matériau composite synthétisé.

Vibration	FTIR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Valeurs de la littérature (cm ⁻¹)
Mode de flexion P-O-P	-	227	220 [18]
Mouvement libratoire des unités Q _n formés par les ions fer modificateurs.	-	292	306 [18]
Vibration de flexion symétrique de la liaison P-O des Q ⁰ .	400-800	412	410-500[20] 420[18]
Si-O-Si dans (Si _{0,98} Ti _{0,02})O ₂	816	499	480[19]
Vibration de flexion asymétrique des liaisons P-O dans Q ^{1-(VIFe)}	-	611	617[20]
stretching vibrations of P-O bonds in Q ⁰ tetrahedra of [PO ₄] ⁻³ unit	-	1014	1020[21]
Vibration d'élongation asymétrique des liaisons P-O dans les tétraèdres Q ¹ des unités [P ₂ O ₇] ⁻⁴	1120 1097 1018	1095	1100[20]
Vibration d'élongation de P-O des unités [PO ₄] ⁻³ .	-	1060	1060[21]
Relaxation de l'étirement asymétrique de B-O des unités trigonales BO ₃ avec les oxygènes NBO.	1375 1560	1318	1300- 1600[19]
Mode de flexion P-O-P	-	227	220 [18]
Mouvement libratoire des unités Q _n formés par les ions fer modificateurs.	-	292	306 [18]