

186. Synthèse et caractérisation du phosphate de hafnium comme échangeur d'ions

par Marco G. Simona, Lucette R. Balsenc et Christian K. Jørgensen

Département de chimie minérale analytique et appliquée de l'Université,
1211 Genève 4, Suisse

(16.V.78)

Summary

The preparation, crystalline structure, properties and behaviour of the hafnium bis(monohydrogen phosphate) monohydrate as a cationic exchanger have been studied. The crystalline product has been characterized by elemental analysis, X-ray powder patterns, thermal analysis, photoelectron spectrometry and infra red spectroscopy. A layered structure in which the hafnium and phosphorus atoms are disposed in such a way as to form zeolitic-type cavities is suggested. The reversibility of the exchange with respect to sodium ions is discussed and can be related to the water content of the exchanger.

Introduction. - Au cours de ces dernières années les industries nucléaires ont été confrontées à des problèmes nombreux et ardues pour le retraitement des combustibles et la décontamination des fluides de refroidissement. Ces problèmes ont suscité un regain d'intérêt pour les échangeurs d'ions minéraux, en particulier pour les phosphates des métaux tétravalents [1] car, ces matériaux sont hautement résistants à l'action des radiations [2], stables dans les acides concentrés et conservent toutes leurs propriétés à haute température [3]. Récemment, grâce à son affinité pour les ions alcalins [4] [5], le phosphate de zirconium a trouvé un nouveau débouché pour la désalinisation de l'eau de mer. Par analogie, le phosphate de hafnium semblait présenter un grand intérêt [6] et nous avons entrepris l'étude de ce dernier qui, à notre connaissance, n'avait pas été étudié systématiquement comme échangeur d'ions.

Partie expérimentale. - *Réactifs.* Le hafnium métallique (*Fluka*) avait une pureté de 99%. Les autres réactifs utilisés étaient de type *AnalaR*.

Préparation. Après dissolution du hafnium métallique dans l'eau régale additionnée de 1% d'acide fluorhydrique, la solution est portée à ébullition pour chasser l'acide nitrique, concentrée et reprise par l'acide chlorhydrique, ce processus est répété 3 fois. L'addition d'acide phosphorique dilué provoque la précipitation du phosphate de hafnium. Après digestion du précipité en milieu phosphorique pendant 5 semaines, le produit cristallin est filtré, lavé jusqu'à obtention d'un filtrat de pH constant (~5) et séché à l'air.

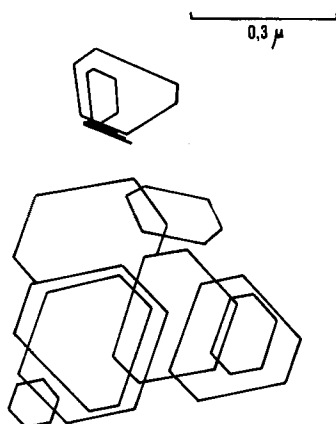


Fig. 1.
Photographie au microscope
électronique de cristaux
de HfP.

Résultats. - *Analyse élémentaire.* Elle fournit le rapport 1 Hf:2 P:9 O:4 H auquel correspond un poids moléculaire de 388.5. Nous avons assigné la formule $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à notre produit (*HfP*).

Microscopie électronique. Les photographies prises au microscope électronique (Fig. 1) montrent des grains hexagonaux dont les dimensions varient de 0 à 0,4 μm.

Analyse thermique. Le produit a été étudié par thermogravimétrie (TG.) et analyse thermique différentielle (ATD.). Par ATD. nous observons 3 pics endothermiques: le premier à 110–150 °C correspond à la perte réversible d'une molécule d'eau sans que la structure cristalline en soit affectée, le deuxième correspondant à un changement de phase réversible survient de 210 à 230 °C, finalement la perte de la seconde molécule d'eau entre 350 et 675 °C conduit à la destruction du réseau cristallin avec formation de HfP_2O_7 amorphe. A 1200 °C un pic endothermique correspondant à une nouvelle phase cristalline et présentant une symétrie cubique, apparaît.

Diagrammes de diffraction de poudres. Nous avons effectué les diagrammes de poudre des phases non échangées, partiellement échangées par Na^+ et totalement échangées par ce même cation. Les résultats figurent dans le *Tableau 1*. En considérant les valeurs d_1 correspondant à la distance entre-couches des phosphates, nous remarquons les faits suivants:

Pour le premier atome d'hydrogène échangé, la distance entre-couches n'augmente que de 0,24 Å, alors que l'échange du deuxième atome d'hydrogène provoque une augmentation de 2,2 Å. Ce phénomène s'explique en considérant les liaisons hydrogène résultant de la présence de groupements phosphates acides et de la molécule d'eau d'hydratation dans le solide non échangé. En effet, le remplacement par le sodium des atomes d'hydrogène acides modifie complètement la répartition de ces liaisons établie par spectroscopie IR. Le premier atome d'hydrogène échangeable ne semble pas directement impliqué dans une liaison hydrogène entre-couches, d'où la faible variation de la distance entre-couches, tandis que le deuxième le serait, puisque son remplacement permet un écartement beaucoup plus important et que le contenu en eau peut augmenter. Dans

Tableau 1. Distances entre-couches (\AA) déduites des diagrammes de diffraction aux RX.

A	B	C	D	E
7,60	7,60	7,84 7,60	7,84	9,80
		4,54	4,54	
4,45	4,45	4,45		
4,43	4,43	4,43		
		4,29	4,29	
		4,09	4,09	4,09
3,57	3,57	3,57		
3,53	3,53	3,53		
		3,49	3,49	
				3,40
		2,67	2,67	2,67
2,63	2,63	2,63		
2,61	2,61	2,61		
		2,54	2,54	2,58
		2,52	2,52	

A = $HfP \cdot H_2 \cdot H_2O$ vierge; B = $HfP \cdot H_2O \cdot H_2O$ régénéré; C = $(HfP \cdot H_2 \cdot H_2O) (HfP \cdot NaH \cdot H_2O)$;
D = $HfP \cdot NaH \cdot H_2O$; E = $HfP \cdot Na_2 \cdot 3 H_2O$.

les produits séchés à l'air, il existe une molécule d'eau d'hydratation retenue pour le phosphate de hafnium monosodique et 3 pour le phosphate disodique.

Un deuxième point a été mis en évidence lors du remplacement partiel du premier atome d'hydrogène par le sodium: les distances réticulaires calculées montrent la présence de 2 phases pures juxtaposées, le phosphate de hafnium dihydrogéné et le phosphate de hafnium monosodique. Il n'y a pas une répartition homogène du sodium dans le solide, car la structure régulière qui en résulterait ne permettrait pas la résolution de 2 groupes de raies caractéristiques de zones échangées ou non échangées dans le solide. Le cation pénètre depuis la surface de l'échangeur couche après couche; ceci est confirmé par la spectroscopie photoélectronique ESCA.

Spectroscopie photoélectronique. Cette technique permet d'analyser les couches «superficielles» sur une profondeur moyenne de 20 \AA [7] [8]. Les résultats obtenus lors de la détermination quantitative du sodium fixé ont été systématiquement 2 à 3 fois supérieurs à ceux obtenus par les méthodes «classiques» (titrations volumétriques, adsorption atomique, traceurs radioactifs), ce qui confirmerait le peuplement préférentiel des couches superficielles de l'échangeur.

Spectres IR. Les résultats sont exposés dans le *Tableau 2*. Les colonnes se rapportent dans l'ordre au HfP non échangé, partiellement échangé par le sodium et totalement échangé. Les bandes observées ont été classées en 3 groupes principaux, le groupe A est relatif aux vibrations O-H, le groupe B aux vibrations de l'eau et le groupe C à celles de la liaison P-O.

Dans le groupe A, à mesure que le contenu en sodium augmente dans le HfP , le nombre de bandes s'accroît dans le sous-groupe A1, pour revenir au nombre initial dans la phase complètement échangée; nous constatons un léger déplacement vers des énergies inférieures. Parallèlement, les 2 bandes du sous-groupe A2 se resserrent.

Tableau 2. Spectres IR.

Groupe	Sous-groupe	1	2	3	4	5	6
A	A1	3590	-	3640	3650		
		3510	-	3580	3590		
				3500	3500	3530	-
	A2				3470	3470	-
		3300	3350?		3240	3240	-
		3150	3270?	3150	3190	3200	-
B		1625	-	1635	1635	1650	-
C		1265	-	1255	1255	1210	1220
				1225	1225		
					1150?		
		1135	1160	1120?	1110?	1150	1170
		1095	1120	1070	1070	1110	1095
		1070	1080	1020	1020	1040	1060
		975	940	975	980?	1020	1040
					965?	1000	1020
					980	1000	

 1 = $HfPH_2 \cdot H_2O$ séché à l'air.

 2 = $HfPH_2$ séché à 180° .

 3 = $HfPH \cdot H_{0,213}Na_{0,787} \cdot H_2O$.

 4 = $HfPNa \cdot H_{0,425}Na_{0,575} \cdot 2,6 H_2O$.

 5 = $HfPNa_2 \cdot 3 H_2O$ séché à l'air.

 6 = $HfPNa_2$ séché à 180° .

Comme pour les diagrammes de poudres de HfP , une phase partiellement échangée est en fait le mélange de 2 phases pures, l'une correspondant à l'état non échangé et l'autre à l'état échangé. Ceci explique l'accroissement du nombre de bandes, puisque le nombre de modes de vibrations possibles augmente.

Le phénomène se schématise ainsi: dans $Hf(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, nous pouvons observer 4 vibrations O-H, appartenant aux groupes OH des deux phosphates et de l'eau. Lorsque ce HfP est séché, le sous-groupe A1 disparaît et A2 devient moins marqué; l'eau est donc impliquée dans les 4 bandes. Lorsque du sodium remplace partiellement le premier atome d'hydrogène échangeable, une bande supplémentaire apparaît, car la présence du cation modifie les liaisons hydrogène dans la partie du solide échangé; l'échange partiel du deuxième atome d'hydrogène, qui s'accompagne d'une entrée d'eau, introduit ainsi une nouvelle bande. La phase complètement échangée comporte le même nombre de bandes que la phase initiale, le solide est donc homogène et tous les sites d'échanges sont dans le même état; les 3 molécules d'eau d'hydratation sont impliquées dans les vibrations des 2 sous-groupes, comme le montre la disparition des bandes dans le produit séché.

L'écartement des couches, dû à la pénétration du sodium, provoque une variation d'énergie des liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène inter-couches sont plus longues, donc d'énergie plus basse, les liaisons intra-couches peuvent en conséquence se raccourcir, donc être plus énergétiques. Ceci rendrait compte du déplacement dans des directions différentes des bandes d'absorption.

Titration pH-métrique du HfP . Le produit obtenu en suspension dans une solution diluée de NaCl a été titré par une solution à 0,1M de NaOH, la force

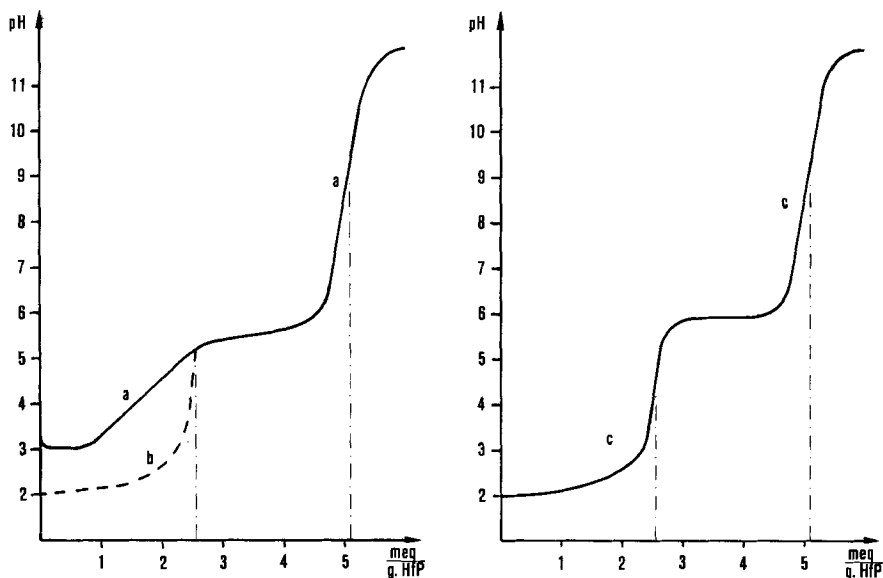


Fig. 2. Courbes de titration de HfP, en avant: par NaOH (courbe a); en arrière: par HCl (courbes b et c).

ionique étant maintenue constante. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 2. La courbe a (titration «en avant»), dont l'allure rappelle les courbes de titration des phosphates de zirconium semi-cristallins [9] [10], est microréversible, c.-à-d. la réversibilité n'a lieu que dans un domaine restreint autour d'un point quelconque de cette courbe. Sur la courbe b (courbe «retour» à partir du premier palier) qui n'a pas d'équivalent pour le phosphate de zirconium, l'équilibre est également microréversible. La courbe c (courbe «retour» à partir du second palier) est microréversible. Nous pensons que l'existence de ces courbes différentes est à imputer au contenu en eau des phases résultant de l'échange H^+/Na^+ . L'évolution de la titration est schématisée comme suit: sur la courbe a, la teneur en sodium et en eau augmente dans HfP pour aboutir à un produit caractérisé comme $HfPNa_2 \cdot 3H_2O$. Dans la courbe c, nous avons observé une entrée en eau concomitante à l'entrée du proton qui conduit au pentahydrate et à l'heptahydrate. Vraisemblablement, le bilan thermodynamique favorise le processus d'entrée d'eau et d'écartement des couches par rapport au processus de sortie d'eau suivi de contraction des couches.

Discussion. - Une synthèse des informations obtenues par les différentes approches de caractérisation du phosphate de hafnium nous permet de proposer une description générale de la structure tridimensionnelle de ce produit.

La caractéristique principale est la structure en couche des cristaux de HfP. Les atomes de hafnium sont relativement proches les uns des autres dans un plan et sont pontés par des groupements phosphates alternativement au-dessus et au-dessous de ce plan. Chaque groupe de 3 atomes de hafnium adjacents sur la même couche forme approximativement un triangle équilatéral et les groupements phosphates sont localisés de telle sorte que chaque atome de phos-

phore est près du centre du triangle. Trois atomes d'oxygène lient le phosphore aux 3 atomes de hafnium. Ceci produit une coordination octaédrique quasi parfaite des atomes d'oxygène autour de ceux de hafnium. Le quatrième atome d'oxygène est supposé porter l'atome d'hydrogène. Ainsi, la coordination est très proche du tétraèdre autour du phosphore. Une telle répartition des éléments a pour effet de former des cavités du type zéolitique entre les couches; ces cavités sont importantes car elles sont le lieu où l'échange d'ions se produit; il y a une cavité par unité de formule de *HfP* et une molécule d'eau y réside. Les couches sont situées les unes par rapport aux autres de telle manière que si une ligne est dessinée perpendiculairement à un atome de hafnium sur une couche, elle traversera un atome de phosphore sur une couche adjacente. La structure de notre produit serait donc analogue à celle du phosphate de zirconium (*α-ZrP*) obtenu par *Clearfield & Smith* [11].

Comme la cristallographie ne peut pas fournir la position de l'atome d'hydrogène et que les données spectroscopiques ne sont pas assez détaillées, les liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et les phosphates, de même que les liaisons entre deux couches voisines, sont l'objet de spéculations diverses. Ces liaisons sont probablement responsables des liens entre-couches et de la différence d'acidité apparente dans les courbes de titration. Néanmoins ces forces restent suffisamment faibles pour que les cristaux de *HfP* puissent se contracter ou se dilater pendant un échange d'ions.

Conclusion. - Le phosphate de hafnium obtenu ($\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a été caractérisé. Ses caractéristiques cristallographiques sont très proches de celles du phosphate de zirconium (*α-ZrP*) [12]. Cependant, son état microcristallin lui confère des propriétés uniques d'échangeur d'ions: la forme des courbes de titration n'a pas d'analogue, la séquence de fixation des cations et les constantes thermodynamiques diffèrent notablement de celles de *α-ZrP* [6]. Les résultats obtenus lors d'une étude systématique de l'échange d'ions monovalents, bivalents et trivalents sur *HfP* feront l'objet d'une publication ultérieure [13].

Nous remercions le *Fonds national suisse pour la recherche scientifique* (projet 2-0320-73) pour l'aide financière accordée.

RÉFÉRENCES

- [1] *H.J. Riedel*, *Nukleonik* 5, 48 (1963).
- [2] *L. Szirtes & L. Zsinka*, *J. radioanalyt. Chemistry* 21, 267 (1974).
- [3] *G. Alberti & U. Constantino*, *J. Chromatog.* 102, 5 (1974).
- [4] *A. Clearfield & J.A. Stynes*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 26, 117 (1964).
- [5] *P.J. Gupta, N.J. Manning & D.V. Nowell*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 40, 87 (1978).
- [6] *C.K. Jørgensen, L. Balsenc & H. Berthou*, *Chimia* 27, 384 (1973).
- [7] *D.E. Eastman & M.I. Nathan*, *Physics Today* 28, 44 (1975).
- [8] *C.K. Jørgensen & H. Berthou*, *Mat. Fys. Medd. Danske Vid. Selskab.* 288, n° 15 (1972).
- [9] *S.J. Harvie & G.H. Nancollas*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 32, 3923 (1970).
- [10] *A. Clearfield, A. Oskarsson & C. Oskarsson*, *Ion Exchange* 1, 91 (1972).
- [11] *A. Clearfield & G.D. Smith*, *J. Colloid Interface Sci.* 28, 325 (1968).
- [12] *A. Clearfield, W.L. Duax, A.S. Medina, G.D. Smith & J.R. Thomas*, *J. phys. Chemistry* 73, 3424 (1969).
- [13] *M.G. Simona*, Thèse n° 1809, Université de Genève.