

ETUDE DU SYSTEME $\text{LiPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ DONNEES SUR $\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$

Mokhtar Ferid¹, B. Piriou² et Malika Trabelsi-Ayedi³

¹Laboratoire de Physico-Chimie des Interfaces et des Matériaux, Institut National de Recherche Scientifique et Technique, B.P. 95, Hammam-Lif, 2050, Tunisie

²Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Moléculaires et Minérales, Ecole Centrale, Paris Grande Voie des Vignes 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

³Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna, Bizerte, Tunisie

(Reçu le 27 Janvier 1997)

Abstract

The $\text{LiPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ system was studied by micro-differential thermal analysis. The only new compound observed in the system was $\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$, melting incongruently at 1246 K. An eutectic appears at 926 K. Crystallographic data and powder diagram of the new compound are given. $\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$ crystallizes in the C2/c monoclinic system with unit cell:

$$a=16.428(6), b=7.054(3), c=9.747(4) \text{ \AA}, \beta=126^\circ 31'(3), V=910.2 \text{ \AA}^3, Z=4.$$

The IR and Raman spectra of this compound are given.

Keywords: crystallographic data on $\text{LiPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ system, $\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$, micro-differential thermal analysis, phase diagram of $\text{LiPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ system

Introduction

L'étude systématique des phosphates condensés d'éléments monovalents et de lanthanides [1-6] permet de mettre en évidence des composés nouveaux dont l'intérêt croissant réside dans leurs applications optiques, optoélectroniques, etc. [7-10].

Le diagramme d'équilibre complet $\text{LiPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ faisant l'objet de ce travail est établi pour la première fois, par micro-analyse thermique différentielle.

Techniques d'étude

Synthèse de LiPO_3 et $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Les composés servant à l'établissement du diagramme d'équilibre sont LiPO_3 et $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Le polyphosphate de lithium LiPO_3 est synthétisé à partir

d'un mélange stoechiométrique, de carbonate de lithium Li_2CO_3 et de phosphate diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, chauffé dans un creuset de platine à 473 K pendant 24 h; ensuite il est broyé et chauffé à 773 K pendant quelques jours.

Le cyclotriphosphate de praséodyme $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, présentant une meilleure réactivité chimique que le polyphosphate $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$, a été choisi en tant que produit de départ et il est préparé sous forme de poudre microcristalline selon la méthode décrite par ailleurs [11] : à une solution M/10 de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ est ajoutée, goutte à goutte en agitant, une solution M/10 de $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le précipité obtenu est séché à la température ambiante.

Méthodes d'étude

Le diagramme de phases $\text{LiPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ est établi par microanalyse thermique différentielle ($\mu\text{-ATD}$) ; la température de l'accident thermique est repérée en montée de température au sommet du pic. La vitesse de chauffage est de 10 K min^{-1} ; l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NBS) est employée comme référence inerte.

L'établissement complet du diagramme est réalisé à l'aide de trois types d'appareils d'analyse thermique :

- un microanalyseur M5 de marque SETARAM
- un micro-analyseur de marque RIGAKU PT 10A
- un appareil ATD/ATG couplée type 2400 de marque SETARAM.

Les différentes phases apparaissant dans le diagramme sont identifiées par spectroscopie infrarouge à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer IR 783 et par diffraction des rayons-X à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1050/70 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre. Les spectres d'absorption IR sont enregistrés dans le domaine $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant des pastilles de KBr.

La diffusion Raman a été effectuée à la température ambiante sur poudre microcristalline à l'aide d'un triple monochromateur (T800, Jobin Yvon). Le signal a été digitalisé afin de tracer ultérieurement le spectre (Fig. 3) sur imprimante laser. La raie verte (5145 \AA , 450 mW) d'un laser à argon ionisé (Série 2000, Spectra Physics) a été retenue. Les raies de plus haute énergie, peuplant les niveaux $^3\text{P}_0$ et $^3\text{P}_1$ de l'ion Pr^{3+} , conduisent à une intense luminescence ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) qui noie totalement le spectre Raman. Le spectre présenté inclut quelques raies parasites (notées \dagger) du plasma d'argon, mais aucune raie de fluorescence; ces dernières à 300 K étant aisément identifiables par leur grande largeur devant les raies Raman. La fente résolvente de 3 cm^{-1} a permis de débiter le spectre à 22 cm^{-1} de l'excitatrice.

Résultats

Diagramme d'équilibre $\text{LiPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$

La représentation graphique et les caractéristiques du diagramme de ce système sont données sur la Fig. 1 et le Tableau 1.

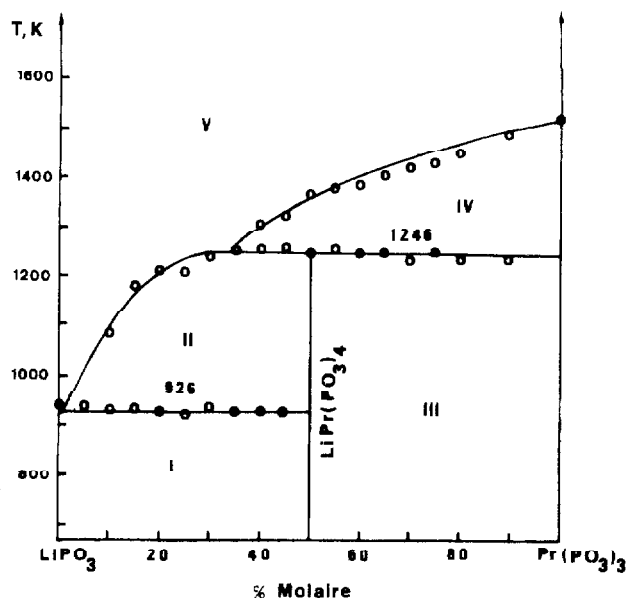


Fig. 1 Représentation graphique du système LiPO₃-Pr(PO₃)₃ ; I. LiPO₃ + LiPr(PO₃)₄ ; II. LiPr(PO₃)₄ + liquide ; III. LiPr(PO₃)₄ + Pr(PO₃)₃ ; IV. Pr(PO₃)₃ + liquide ; V. Liquide

Tableau I Caractéristique thermiques du diagramme d'équilibre du système LiPO₃-Pr(PO₃)₃

% molaire de Pr(PO ₃) ₃	Température/K	Phénomène thermique
0	933	fusion de LiPO ₃
-	926	eutectique dégénéré
63,3	1246	début du palier péritectique
50	1246	décomposition de LiPr(PO ₃) ₄
100	1513	fusion de Pr(PO ₃) ₃

Un seul composé de formule LiPr(PO₃)₄ est mis en évidence. Il fond en se décomposant à 1246 K; son spectre IR, son diffractogramme RX, ses paramètres de maille affinés par la méthode de moindres carrés, montrent qu'il est isotype aux polyphosphates LiLn(PO₃)₄ (Ln=La, Sm, Ce) [1, 5, 12, 13].

Le domaine de l'équilibre LiPO_{3(solide)} ⇌ LiPO_{3(liquide)} est très restreint; il présente un eutectique dégénéré.

Le composé LiPr(PO₃)₄ cristallise dans le système monoclinique C2/c. Un affinement par moindres carrés des données angulaires du diffractogramme de rayons X conduit aux valeurs suivantes: $a=16,428(6)$, $b=7,054(3)$, $c=9,747(4)$ Å, $\beta=126^{\circ}31(3)$, $V=910,2$ Å³, $Z=4$. Le Tableau 2 précise le dépouillement du diff-

ractogramme de poudre de ce composé. La température de fusion des cristaux de $\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$ est de 1248 K. Elle est légèrement supérieure à celle obtenue par la poudre qui est 1246 K.

Tableau 2 Indexation du diffractogramme de $\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$. Les intensités observées sont les hauteurs des pics au dessus du fond continu

hkl	$d_{\text{calc}}/\text{Å}$	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	I_{obs}
2 0 0	6,62	6,62	100
-1 1 1	5,71	5,72	5
1 1 1	4,33	4,33	15
-1 1 2	3,84	3,92	21
-3 1 2	3,83	3,84	10
3 1 0	3,74	3,74	4
4 0 0	3,31	3,31	26
-2 2 1	3,21	3,21	20
-3 1 3	2,951	2,949	10
-5 1 1	2,863	2,862	15
2 0 2	2,739	2,743	21
-6 0 2	2,736	2,736	22
2 2 1	2,652	2,654	3
0 2 2	2,624	2,624	4
-1 3 0	2,315	2,315	3
-2 0 4	2,288	2,288	3
3 1 2	2,206	2,210	54
1 1 3	2,204	2,203	35
2 2 2	2,163	2,163	3
4 2 1	2,069	2,072	2
5 1 1	2,059	2,062	13
-1 1 4	2,043	2,043	3

Le spectre d'absorption IR que nous obtenons est donné sur la Fig. 2. Le Tableau 3 présente les différents modes de vibration des liaisons P-O caractéristiques des polyphosphates.

Le spectre Raman est représenté sur la Fig. 3. Le Tableau 3 en donne les valeurs des fréquences de vibration dans le domaine 22–1500 cm^{-1} .

$\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$ est isotype de $\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$ dont la structure a été établie [13]. Elle consiste en chaînes hélicoïdales $(\text{PO}_3)_n^{3-}$ enroulées suivant la direction b. Elles sont reliées entre elles par Pr^{3+} en coordinence 8 et Li^+ au centre d'un parallélo-

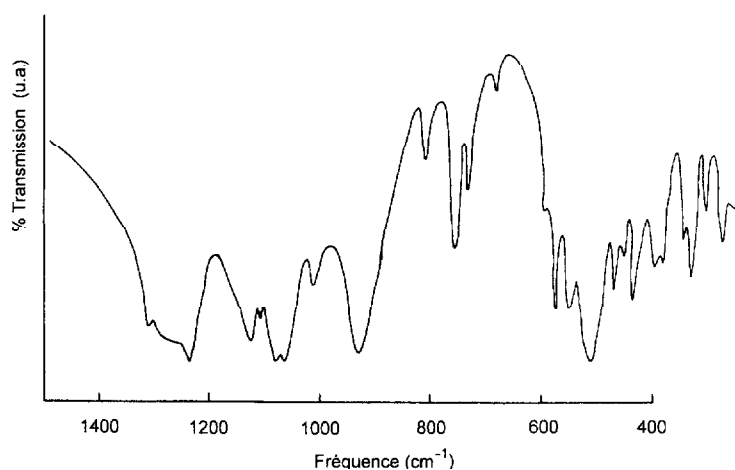


Fig. 2 Spectre d'absorption infrarouge de LiPr(PO₃)₄

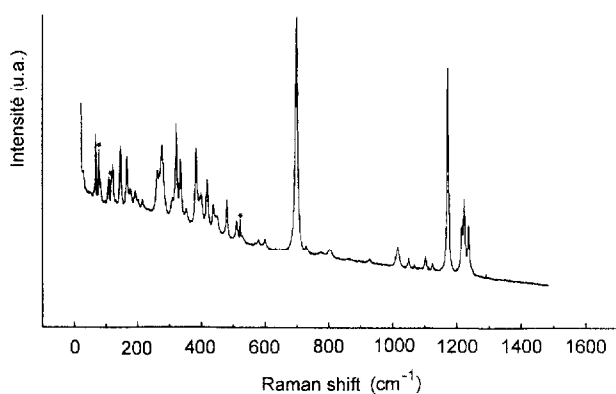


Fig. 3 Spectre de diffusion Raman de LiPr(PO₃)₄

gramme d'atomes d'oxygène, à savoir en centre d'inversion. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$ (C_{2h}^6). Dans la maille élémentaire du réseau de Bravais ($Z=2$) les atomes occupent les sites suivants : Nd(2e) (C_2), Li(2a) (C_i) et les autres atomes sont en position quelconque (4f). D'après l'invariance des atomes sous les éléments de symétrie du groupe facteur isomorphe de C_{2h} , la représentation mécanique de la maille se décompose comme suit:

$$\Gamma_M = 25 A_g + 26 B_g + 28 A_u + 29 B_u$$

Parmi ces modes de centre de zone, $25 A_g + 26 B_g$ sont actifs en diffusion Raman et $27 A_u + 27 B_u$ le sont en IR.

Les fréquences des pics d'absorption IR et des raies Raman sont précisées sur le Tableau 3. Le spectre d'absorption présente des raies intenses dues aux vibrations de valence des chaînes (PO₃)_n dans le domaine 900–1300 cm⁻¹ ainsi que de nombreuses bandes moins intenses, raies moins larges, en dessous de 600 cm⁻¹. Parmi les 51 modes attendus en diffusion Raman, 40 raies sont observées sans ambiguïté. Le spectre est dominé par deux raies de vibrations symétriques à 698 cm⁻¹ (ν_s P–O–P) et 1173 cm⁻¹ (ν_s O–P–O). Ces raies sont caractéristiques de chaînes phosphatées non branchées, qu'il s'agisse d'une structure cristalline ou d'une phase vitreuse [14]. D'une manière similaire, deux bandes comparables (vers 590 et 950 cm⁻¹) de modes symétriques, comme en témoigne leur forte polarisation dans les verres, sont aussi spécifiques des structures en chaînes ou en anneaux des métasilicates [15]. Tout comme dans les polyphosphates, l'entité

Tableau 3 Fréquences (cm⁻¹) de vibration Raman et IR du polyphosphate LiPr(PO₃)₄

Raman	Nature de la vibration	IR
66		
83		
108		
121		
145		
166		
177		
192		
202		
215		
261		
276		
308		310
320		
334		335
352		350
383		380
399		400
418	δ-OPO-	
437	ν(Pr-O)	435
449	δPOP	455
479		470
509		510
528		

Tableau 3 Suite

Raman	Nature de la vibration	IR
		550
578		570
600		595
698		680
729	ν_e POP	730
		755
804	ν_{as} POP	810
930		925
1015		1010
1050		1060
1067		1080
	ν_s -OPO-	
1102		1105
1126		1120
1173		
1215		
1223		
1236		1235
1248	ν_{as} -OPO-	
		1270
		1305

dans ces structures est un groupement tétraédrique à deux oxygènes pontants et deux oxygènes non pontants.

Préparation de LiPr(PO₃)₄

Des cristaux de phosphate mixte LiPr(PO₃)₄ sont préparés à partir d'acide phosphorique H₃PO₄ (85%), de carbonate de lithium Li₂CO₃ et d'oxyde de praséodyme Pr₆O₁₁ dans les rapports molaires H₃PO₄/Li₂CO₃/Pr₆O₁₁=15/5/1.

Le mélange, chauffé, dans un creuset de carbone vitreux pendant 5 jours à une température de 553 K conduit à la formation de monocristaux qui sont extraits par lavage à l'eau chaude.

Références

- 1 M. Ferid, M. Trabelsi and N. K. Ariguib, *J. Solid State Chem.*, 38 (1981) 130.
- 2 D. Ben Hassen, N. K. Ariguib, M. Dabbabi et M. Trabelsi, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 294 (1982) 375.
- 3 M. Ferid, M. Trabelsi and N. K. Ariguib, *Mater. Chem. Phys.*, 10 (1984) 175.
- 4 D. Ben Hassen, M. Trabelsi and N. K. Ariguib, *Thermochim. Acta*, 65 (1983) 35.
- 5 M. Ferid, M. Dagguy, M. Trabelsi and N. K. Ariguib, *J. Solid State Chem.*, 53 (1984) 149.
- 6 M. Rzaigui and N. K. Ariguib, *J. Solid State Chem.*, 49 (1983) 391.
- 7 H. G. Daniel Meyer and H. P. Weber, *IEEE J. Quantum. Electron.*, QU-8 (1972) 805.
- 8 T. Yamada, K. Otsuka and J. Nakano, *J. Appl. Phys.*, 45 (1974) 5096.
- 9 K. Kubodera, S. Miyasawa, J. Nakano and K. Otsuka, *Optics Communications*, 27 (1978) 345.
- 10 S. Miyasawa, H. Koizumi, K. Kubodera and H. Iwasaki, *J. Cryst. Growth*, 47 (1979) 351.
- 11 O. A. Serra and E. Giesbrecht, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 793.
- 12 M. Rzaigui and N. K. Ariguib, *J. Solid State Chem.*, 39 (1981) 309.
- 13 H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 635.
- 14 J. J. Videau, J. Portier and B. Piriou, *J. Non-Cryst. Sol.*, 48 (1982) 385.
- 15 B. Piriou et P. Macmillan, *Bull. Minéral*, 106 (1983) 23.