



Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES (ED 459)

THESE

présentée pour obtenir le grade de Docteur en Sciences de l'Ecole
Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Synthèse et caractérisation de polymères de coordination de métaux du groupe *f* : conversion en matériaux inorganiques

par

Thomas DEM, RS

Soutenance réalisée le 26 octobre 2012 devant la commission d'examen :

Pr. Francis ABRAHAM	Rapporteur
Dr. Jean-Claude BERTHET	Examineur
Dr. Caroline GENRE	Examineur
Pr. Maurice LEROY	Rapporteur
Dr. Daniel MEYER	Directeur de thèse
Pr. Joël MOREAU	Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier dans un premier temps le Dr. Daniel Meyer pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule dans le laboratoire de Chimie et Physico-Chimie des Actinides et pour avoir dirigé ce travail de thèse. En plus d'avoir été mon directeur de thèse, je le remercie également pour les discussions scientifiques ou non que nous avons échangées pendant ces trois années.

Je remercie le Dr. Caroline Genre pour sa gentillesse, ses conseils, son aide et pour avoir encadré ce travail à l'ICSM et sur nos déplacements à ATALANTE.

J'exprime mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger mon travail ; en particulier le Pr. Francis Abraham et le Pr. Maurice Leroy qui ont accepté de rapporter ce travail, le Dr. Jean-Claude Berthet et le Pr. Joël Moreau qui ont accepté d'être examinateurs.

Je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble des personnes qui ont contribué à l'avancée de ce travail par leur aide et leur agréable compagnie, les microscopistes en premier lieu, leur chef, Renaud Podor, et l'équipage Henry-Pierre Brau et Johann Ravaux. Je pense aussi à Valérie Magnin et Bruno Corso pour l'aide concernant la DRX. Merci aux Dr. Jérôme Maynadié et Dr. Torsten Sievers pour leurs conseils et aux remarquables stagiaires Galy et Florent.

Je remercie également Thierry Plet et Fred Péron pour m'avoir accueilli chaleureusement au L8 ; tout comme le personnel du LN1, Nathalie Boubals, Laetitia Guérin, Nicole Zorz et Sébastien Petit qui auront rendu mes quelques manipulations sur ATALANTE fort agréables...

J'ai une pensée pour l'ensemble de mon laboratoire personnel de l'ICSM pour leur sympathie et leur disponibilité.

J'associe également à mes remerciements toutes les personnes du "stratif", en particulier Mathilde Dias une ingé-sécurité en or, Alice Vidal, Hélène Martin et Vainina Russello. Merci pour votre disponibilité et votre bonne humeur...

J'adresse des remerciements plus spécifiques à Nicolas D, Nicolas C, Stéphanie, Renaud et Adel. Merci pour l'ambiance inoubliable pendant trois ans et les quelques soirées ensemble.

Enfin un grand merci à Johann Ravaux, tu n'auras pas ta page de remerciements mais juste un merci du fond du cœur. Merci...

Merci à mes amis, de l'ICSM, du centre et de l'Aisther, Lucie, Sophie, Julie, Christelle, Fanny, Carole, Steve, Florian, Geo, Matthieu, Thomas, Alban, Olivier, Guy, Guilhem, Loïc...

Mes trois années n'auraient pas été autant agréables sans mes cobureaux anciens (le ch'ti Denis, coin-coin Dan et le cake Laurent) et nouveaux (le paresseux Julien, le cureuil Remi et le tiers-mondiste Alvaro)... bon courage à vous trois pour la suite...

Un très grand merci à Stéphanie pour avoir lu, relu et rere lu mon manuscrit, pour m'avoir réappris les règles de français et pour avoir fait du pire moment de la thèse le meilleur...

Enfin, j'associe à ce travail ma famille et en particulier ma mère et mon père sans qui je n'en serais pas arrivé là.

Bonne lecture...

SOMMAIRE

GLOSS, IRE	17
INTRODUCTION	19
CH, PITRE , SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMERES DE COORDINATION D'ÉLÉMENTS 4F ET 5F	24
A.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	24
A.1.1 Polymères de coordination d'éléments 5f.....	24
A.1.2 La 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone	35
A.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMERES DE COORDINATION DU TYPE $M_2(C_6H_2O_4)_3 \cdot 24H_2O$	37
A.2.1 Préparation des polymères de coordination monométalliques.....	37
A.2.2 Caractérisation des polymères de coordination monométalliques	39
CONCLUSION CH, PITRE , .2.1	54
A.2.3 Préparation des polymères de coordination bimétalliques	56
CONCLUSION CH, PITRE , .2.3	68
A.3 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMERES DE COORDINATION PAR VOIE ANHYDRE	70
A.3.1 Préparation des polymères de coordination monométalliques.....	70
A.3.2 Préparation des polymères de coordination bimétalliques	77
CONCLUSION CH, PITRE , .2.3	82
CH, PITRE B CONVERSION EN MATÉRIELLES INORGANIQUES DE TYPE OXYDE	92
B.1.1 Etude bibliographique sur la conversion en matériaux inorganiques	92
B.2 CONVERSION EN OXYDES ET OXYDES MIXTES	94
B.2.1 Analyses ThermoGravimétriques et ThermoDifférentielles	94
B.2.2 Suivi de la conversion par μ -Raman et μ -Raman HT	98
B.2.3 Etude de la conversion par DRX <i>in-situ</i> et <i>ex-situ</i>	100
B.2.4 Etude <i>in-situ</i> et <i>ex-situ</i> par microscopie électronique à balayage de la conversion des polymères de coordination.....	108

CONCLUSION CH, PITRE B	113
CH, PITRE C CONTROLE MORPHOLOGIQUE ET ETUDE DE LA FORMATION DU POLYMERE DE COORDINATION DE COMPOSITION $ND_2(C_6H_2O_4)_3 \cdot 24H_2O$	119
C.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE CONTROLE DE LA MORPHOLOGIE	119
C.2 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA MORPHOLOGIE.....	120
C.2.1 Influence du solvant.....	121
C.2.2 Influence de la concentration.....	123
C.2.3 Influence de la température.....	125
C.2.4 Influence de l'anion.....	128
C.2.5 Influence combinée de plusieurs paramètres.....	129
CONCLUSION CH, PITRE C.2	134
C.3 ETUDE DE LA FORMATION DU POLYMERE DE COORDINATION $ND_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$	136
C.3.1 Suivi de la formation par conductimétrie	136
C.3.2 Etude du rôle de l'eau dans le matériau par microscopie électronique à balayage en mode environnemental.....	138
CONCLUSION CH, PITRE C.3	149
CH, PITRE D CONVERSION DES POLYMERES DE COORDINATION , MORPHOLOGIE CONTROLEE ET ETUDE DU COMPORTEMENT AU FRITTAGE.....	154
D.1 CONVERSION DES POLYMERES DE COORDINATION A MORPHOLOGIE CONTROLEE.....	154
D.1.1 Conversion des polymères de coordination <i>in-situ</i>	154
D.1.2 Conversion des polymères de coordination <i>ex-situ</i>	156
D.2 ETUDE DU COMPORTEMENT AU FRITTAGE DES OXYDES A MORPHOLOGIE CONTROLEE.....	157
D.2.1 Généralités sur le frittage	157
D.2.2 Etude du frittage en fonction de la température	159

SOMMAIRE

D.2.3 Etude du frittage isotherme	164
CONCLUSION CH, PITRE D	168
CONCLUSION GENER, LE	172
, NNEXE 1 : PROTOCOLES EXPERIMENT, UX	176
, NNEXE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENT, LES	182
, NNEXE 3 : RESULT, TS , FFINEMENTS DES DI, GR, MMES DE DIFFR, CTION DES R, YONS X SUR POUDRE	186
, NNEXE 4 : P, R, METRES ET EQU, TIONS UTILISES LORS DE L, MODELIS, TION DE L, CONDUCTIVITE	188
, NNEXE 5 : PROCEDURE DET, ILLEE DE L'ETUDE DE L, DESHYDR, T, TION DE ND₂(DHBQ)₃·24H₂O	191

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 - PRINCIPE DE CONSTRUCTION D'UN POLYMÈRE DE COORDINATION	24
FIGURE 2 - REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE DES COMPOSÉS $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ET $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	25
FIGURE 3 - REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE DES COMPOSÉS $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2H_2O] \cdot 2H_2O$ ET $(NH_4)_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O^{15}$	26
FIGURE 4 - REPRÉSENTATION DES COMPOSÉS ALIPHATIQUE (A) $UO_2(C_9H_{14}O_4)$; (B) $UO_2(C_{10}H_{16}O_4)$; (C) $UO_2(C_4H_4O_4) \cdot H_2O$; (D) $UO_2(C_7H_{10}O_4)$	26
FIGURE 5 - REPRÉSENTATION DU RÉSEAU TRIDIMENSIONNEL DU COMPOSÉ $K(UO_2)_3O(OH)(H_2O)(1,2-BDC)_2^{26}$	27
FIGURE 6 - REPRÉSENTATION DE LA MOLÉCULE ACIDE ADAMANTANE-1,3-DICARBOXYLIQUE	27
FIGURE 7 - REPRÉSENTATION SELON LE PLAN (AC) DE LA STRUCTURE 2D DU POLYMÈRE DE COORDINATION $[(UO_2(C_{12}H_{14}O_4)H_2O) \cdot H_2O]_N^{27}$	28
FIGURE 8 - PROJECTION SELON LA DIRECTION Z DU POLYMÈRE DE COORDINATION $[UO_2PDC(H_2O)]_N^{30}$	29
FIGURE 9 - REPRÉSENTATION BIDIMENSIONNELLE DU COMPOSÉ $[UO_2(C_5H_2N_2O_4)(H_2O)]^{39}$	29
FIGURE 10 - STRUCTURE DE LA MOLÉCULE ORGANIQUE CURCUBIT[6]JURYL ³⁷	30
FIGURE 11 - DIMENSION DU POLYMÈRE DE COORDINATION EN FONCTION DU DIAGRAMME DE PHASE $UO_2(CH_3CO_2) \cdot 2H_2O/HF/ACIDE$ ISONICOTINIQUE ⁴⁸	30
FIGURE 12 - STRUCTURE DU COMPOSÉ $[UO_2F_3][C_5H_6NCO_2] \cdot 0,5H_2O^{48}$	31
FIGURE 13 - REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE $Pu[CH_2(PO_3)_2](H_2O)$. LES UNITÉS PuO_7 SONT REPRÉSENTÉES EN BLEU ⁵⁰	32
FIGURE 14 - POLYMÈRE DE COORDINATION D'URANIUM (III) ⁵¹	32
FIGURE 15 - REPRÉSENTATION DU POLYMÈRE DE COORDINATION	33
FIGURE 16 - REPRÉSENTATION DE STRUCTURE CRISTALLINE D'OXALATES DE THORIUM $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O^{56}$...	33
FIGURE 17 - REPRÉSENTATION DU POLYMÈRE DE COORDINATION $[(Th_2F_5)(NC_7H_5O_4)_2(H_2O)][NO_3]^{59}$	34
FIGURE 18 - REPRÉSENTATION DE L'EMPILEMENT DU POLYMÈRE DE COORDINATION $AN[M(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O^{66}$	35
FIGURE 19 - REPRÉSENTATION DES MODES DE COORDINATION DE LA 2,5-DIHYDROXY-1,4-BENZOQUINONE : (A) MONODENTATE ; (B) BIDENTATE ; (C) BIS-BIDENTATE ; (D) BIDENTATE LIAISON π ; (E) BIDENTATE BIS CARBANION	36
FIGURE 20 - SCHÉMA RÉACTIONNEL	37
FIGURE 21 - SPECTRE μ -RAMAN DE LA 2,5-DIHYDROXY-1,4-BENZOQUINONE (ROUGE) ET DU COMPOSÉ DE COORDINATION DE NÉODYME $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ (BLEU)	39
FIGURE 22 - SPECTRES μ -RAMAN DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE LANTHANIDE	40
FIGURE 23 - SPECTRES μ -RAMAN DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE LANTHANIDE	41

LISTE DES FIGURES

FIGURE 24 - SPECTRES IR DE LA 2,5-DIHYDROXY-1,4-BENZOQUINONE COMMERCIALE (BLEU) ET DE $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (ROUGE)	42
FIGURE 25 - SPECTRES IR DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE LANTHANIDE.....	43
FIGURE 26 - SPECTRES IR DES BANDES ASSOCIÉES À L'ÉLONGATION C-O ET À LA DÉFORMATION DU CYCLE DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE LANTHANIDE.....	43
FIGURE 27 - DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE LANTHANIDE SYNTHÉTISÉS.	45
FIGURE 28 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X SUR Poudre DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: PICS CORRESPONDANT AUX PLANS (102), (110) ET (112).....	46
FIGURE 29 - VARIATION DU PARAMÈTRE DE MAILLE A EN FONCTION DU RAYON IONIQUE DÉTERMINÉ EXPÉRIMENTALEMENT POUR LES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Ln}_2\text{DHBQ}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. LES COURBES REPRÉSENTENT LA RÉGRESSION LINÉAIRE.....	47
FIGURE 30 - VARIATION DU PARAMÈTRE DE MAILLE C EN FONCTION DU RAYON IONIQUE DÉTERMINÉ EXPÉRIMENTALEMENT POUR LES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. LES COURBES REPRÉSENTENT LA RÉGRESSION LINÉAIRE.....	47
FIGURE 31 - VARIATION DU VOLUME DE MAILLE EN FONCTION DU RAYON IONIQUE DÉTERMINÉ EXPÉRIMENTALEMENT POUR LES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Ln}_2\text{DHBQ}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. LES COURBES EN POINTILLÉS REPRÉSENTENT LA RÉGRESSION LINÉAIRE.	48
FIGURE 32 - (A) REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE DES FEUILLETS DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. (B) REPRÉSENTATION DE L'EMPILEMENT DES FEUILLETS ET DES CLUSTERS D'EAU : H_2O DES CLUSTERS (ATOMES EN ROUGE), H_2O DE COORDINATION (ATOMES EN ROSE)	50
FIGURE 33 - MICROGRAPHIES MEB DES MORPHOLOGIES POUR LES POLYMÈRES DE COORDINATION $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; (A) La ; (B) Ce ; (C) Nd ; (D) Sm ; (E) Gd ; (F) Tb ; (G) Dy ; (H) Ho ; (I) Yb ; (J) Eu	51
FIGURE 34 - SPECTRES μ -RAMAN DES POLYMÈRES DE COORDINATION POUR LE SYSTÈME Nd-Gd.....	57
FIGURE 35 - SPECTRES μ -RAMAN DES POLYMÈRES DE COORDINATION POUR LE SYSTÈME Nd-Gd POUR LES PICS ASSOCIÉS AUX VIBRATIONS DU CYCLE, DE LA LIAISON C-O ET DE LA LIAISON C=O	58
FIGURE 36 - SPECTRES IR DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$..	59
FIGURE 37 - SPECTRES IR DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$..	60
FIGURE 38 - SPECTRES IR DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$..	60
FIGURE 39 - SPECTRES IR DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$..	61
FIGURE 40 - DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X SUR Poudre DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	62

LISTE DES FIGURES

FIGURE 41 - DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X SUR POUDRE DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $Nd_{2x}Gd_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$: ZOOM SUR LES PICS CORRESPONDANT AUX PLANS (102), (110) ET (112)	63
FIGURE 42 - VARIATION DES PARAMÈTRES DE MAILLE DÉTERMINÉS EXPÉRIMENTALEMENT POUR LES SOLUTIONS SOLIDES $Nd_{2x}Gd_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ EN FONCTION DE LA FRACTION DE NÉODYME (X_{Nd})... 64	64
FIGURE 43 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $Nd_{2x}Ce_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$	65
FIGURE 44 - DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X SUR POUDRE DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $Nd_{2x}Ce_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$: ZOOM SUR LES PICS CORRESPONDANT AUX PLANS (102), (110) ET (112)	65
FIGURE 45 - VARIATION DES PARAMÈTRES DE MAILLE A ET C DÉTERMINÉS EXPÉRIMENTALEMENT POUR LES SOLUTIONS SOLIDES $Nd_{2x}Ce_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ EN FONCTION DE LA FRACTION DE NÉODYME (X_{Ce}) ... 66	66
FIGURE 46 - MICROGRAPHIES MEB DES POLYMÈRES DE COORDINATION MIXTES : (A) $Gd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$; (B) $Nd_{1,22}Gd_{0,78}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$; (C) $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$; (D) $Nd_{1,04}Ce_{0,96}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$; (E) $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$	67
FIGURE 47 - REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE PARTIELLE DU COMPOSÉ DE COORDINATION DE THORIUM PRÉPARÉ EN CONDITIONS ANHYDRES.	72
FIGURE 48 - SPECTRES IR DU POLYMÈRE DE COORDINATION DE NÉODYME PRÉPARÉ PAR VOIE AQUEUSE (BLEU) ET PAR VOIE ANHYDRE (ROUGE)	72
FIGURE 49 – SPECTRES IR DES POLYMÈRES DE COORDINATION DE NÉODYME (ROUGE) ET DE THORIUM (BLEU) PRÉPARÉS PAR VOIE ANHYDRE.	73
FIGURE 50 - SPECTRES RMN ^{13}C DU COMPLEXE DE THORIUM (ROUGE) ET DE LA DHBQ LIBRE (NOIR)	74
FIGURE 51 - DIAGRAMME ORTEP DE DEUX UNITÉS LIÉES DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Gd(DHBQ)Cl(THF)_2$. LES ATOMES D'HYDROGÈNE ONT ÉTÉ OMIS POUR PLUS DE CLARTÉ	75
FIGURE 52 - (A) REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE DES FEUILLETS DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Gd(DHBQ)Cl(THF)_2$. (B) REPRÉSENTATION DE L'EMPILEMENT DES FEUILLETS BIDIMENSIONNEL ⁹³	75
FIGURE 53 – MICROGRAPHIES MEB DES POLYMÈRES DE COORDINATION : (A) $Nd(DHBQ)Cl(THF)_2$ ET (B) $Th(DHBQ)_2(THF)_2$	77
FIGURE 54 - SPECTRES IR DU POLYMÈRE DE COORDINATION MIXTE Th-Nd	78
FIGURE 55 - SPECTRES IR DU POLYMÈRE DE COORDINATION MIXTE Th-U ^(IV)	79
FIGURE 56 - SPECTRES IR DES POLYMÈRES DE COORDINATION MIXTES DE NÉODYME ET DE GADOLINIUM.	80
FIGURE 57 – MICROGRAPHIES MEB DES COMPOSÉS DE COORDINATION MIXTES NÉODYME-GADOLINIUM : (A) 50/50 ; (B) 25/75	81

LISTE DES FIGURES

FIGURE 58 - RÉSULTATS OBTENUS PAR ATG (A) ET ATD (B) LORS DE LA CALCINATION DES POLYMÈRES DE COORDINATION DU TYPE $Ln_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ (SOUS AIR, $5^\circ C \cdot MIN^{-1}$).....	95
FIGURE 59 - RÉSULTATS OBTENUS PAR ATG (ROUGE) ET ATD (BLEU) LORS DE LA CALCINATION DU POLYMÈRE DE COORDINATION DE THORIUM $Th(DHBQ)_2(THF)_2$	96
FIGURE 60 - COURBE DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DE LA CONVERSION DU POLYMÈRE DE CONVERSION $Gd_2(DHBQ)_2(THF)_4Cl_2$	97
FIGURE 61 - SPECTROSCOPIE μ -RAMAN SUR L'OXYDE MIXTE $Gd_{2-2x}Nd_{2x}O_3$ (RAPPORT MOLAIRE Gd/Nd)	98
FIGURE 62 - SPECTROSCOPIE μ -RAMAN SUR L'OXYDE MIXTE $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (RAPPORT MOLAIRE Nd/Ce).....	99
FIGURE 63 - SPECTRES μ -RAMAN DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ RÉALISÉS À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.....	100
FIGURE 64 – DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X OBTENUS LORS DE LA CALCINATION IN-SITU DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ (SOUS AIR, $5^\circ C \cdot MIN^{-1}$, PALIER 5 MIN)	101
FIGURE 65 - RÉSULTATS OBTENUS PAR DRX EX-SITU LORS DE LA CALCINATION DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ (SOUS AIR, $5^\circ C \cdot MIN^{-1}$)	102
FIGURE 66 - MÉCANISME DE CONVERSION DU POLYMÈRE DE COORDINATION EN OXYDE	102
FIGURE 67 – DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES OXYDES MIXTES $Nd_{2x}Gd_{2-2x}O_3$ (AVEC $x = 0 ; 0,33 ; 0,61 ; 0,86 ; 1$). ▲ SIGNALE LE PIC CAUSÉ PAR LE PORTE-ÉCHANTILLON ET ■ SIGNALE LES PICS ASSOCIÉS À LA FACE CFC.....	103
FIGURE 68 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES OXYDES MIXTES $Ce_{(1-x)}Nd_xO_{(2-x/2)}$ (AVEC $x = 0 ; 0,24 ; 0,52 ; 0,78 ; 1$).....	104
FIGURE 69 - PARAMÈTRE DE MAILLE A EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE EN CÉRIUM POUR LA PHASE CUBIQUE DE L'OXYDE MIXTE Nd-Ce	105
FIGURE 70 - DIFFRACTOGRAMMES SUR POUVRE DES OXYDES THORIUM-NÉODYME OBTENUS À PARTIR DE LA CONVERSION DES COMPOSÉS ANHYDRES MIXTES Th-Nd : Nd_2O_3 (NOIR) ; MIXTE THORIUM-NÉODYME 50/50 (ROUGE) ET ThO_2 (BLEU)	106
FIGURE 71 - DIFFRACTOGRAMMES SUR POUVRE DES OXYDES THORIUM-URANIUM OBTENUS À PARTIR DE LA CONVERSION DES COMPOSÉS ANHYDRES MIXTES Th-U : ThO_2 (NOIR) ; MIXTE THORIUM-URANIUM (ROUGE) ET U_3O_8 (BLEU)	107
FIGURE 72 – OBSERVATION PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE IN-SITU DE LA CONVERSION DES POLYMÈRES DE COORDINATION : (A) $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, (B) $CeNd(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, (C) $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, (D) $NdGd(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, (E) $Gd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$	108
FIGURE 73 - VARIATION DE LA SURFACE DES POLYMÈRES DE COORDINATION $Ln_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ AU COURS DE LEUR CONVERSION EN OXYDE.....	109

LISTE DES FIGURES

FIGURE 74 - VARIATION DE LA SURFACE NORMALISÉE ET DE LA PERTE DE MASSE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE AU COURS DE LA CONVERSION DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Gd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$	110
FIGURE 75 - MICROGRAPHIES MEB DES OXYDES PRÉPARÉS À PARTIR DE MOF : (A) Nd_2O_3 , (B) $NdGdO_3$, (C) Gd_2O_3	111
FIGURE 76 - MICROGRAPHIES MEB DES OXYDES MIXTES PRÉPARÉS PAR CALCINATION À PARTIR DE POLYMÈRES DE COORDINATION PRÉPARÉS PAR VOIE ANHYDRE : (A) $NdGdO_3$; (B) $Nd_{0,66}Gd_{1,34}O_3$	112
FIGURE 77 - MICROGRAPHIES MEB DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ SYNTHÉTISÉ DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS : (A) EAU ; (B) EAU-ÉTHANOL 50/50 (C) ÉTHANOL ABSOLU ; (D) EAU PLAN LARGE ; (E) EAU-ÉTHANOL 50/50 PLAN LARGE ET (F) ÉTHANOL ABSOLU PLAN LARGE.....	121
FIGURE 78 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ SYNTHÉTISÉ DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS : (NOIR) EAU ; (ROUGE) EAU-ÉTHANOL ; (BLEU) ÉTHANOL ABSOLU.	122
FIGURE 79 - MICROGRAPHIES MEB DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ SYNTHÉTISÉ À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS : (A) 20 MM ; (B) 10 MM ; (C) 5 MM ; (D) 0,2 MM.	124
FIGURE 80 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ SYNTHÉTISÉ À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS : (ROUGE) 0,2 MM; (NOIR) 20 MM	125
FIGURE 81 - MICROGRAPHIES MEBE DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ SYNTHÉTISÉ À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES : (A) - 15°C ; (B) - 5°C ; (C) 0°C ; (D) 20°C ; (E) 60°C.....	126
FIGURE 82 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ SYNTHÉTISÉ À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURE : (NOIR) 20°C ; (ROUGE) 60°C	127
FIGURE 83 - MICROGRAPHIE MEBE DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ SYNTHÉTISÉ AVEC DIFFÉRENTS SELS DE LANTHANIDE : (A) $NdCl_3 \cdot 6H_2O$; (B) $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	128
FIGURE 84 - MICROGRAPHIES MEB DES MORPHOLOGIES DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$: (A) CONDITION RÉFÉRENCE ; (B) C = 20 MM ET T = 60°C ; (C) C = 0,2 MM ET T = 20°C ; (D) C = 0,2 MM ET T = 60°C	129
FIGURE 85 - MICROGRAPHIES MEBE DES MORPHOLOGIES DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$: (A ET B) CONDITION RÉFÉRENCE ; (C ET D) DÉBIT 10 $\mu L \cdot MIN^{-1}$ ET T = 50°C ; (E ET F) DÉBIT 10 $\mu L \cdot MIN^{-1}$ ET T = 20°C	130
FIGURE 86 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X POUR DIFFÉRENTES MORPHOLOGIES DU POLYMÈRE DE COORDINATION $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$	131
FIGURE 87 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X EN TRANSMISSION POUR LES MORPHOLOGIES CUBIQUE (MEB FIGURE 85D), CYLINDRIQUE (MEB FIGURE 79A) ET PRISME HEXAGONAL (FIGURE 81E).	132

LISTE DES FIGURES

FIGURE 88 - EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITÉ EN FONCTION DU VOLUME AJOUTÉ DE DHBQ LORS DE LA FORMATION DU POLYMÈRE DE COORDINATION. $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: (GAUCHE) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (DROITE) $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. MESURE EXPÉRIMENTALE POINTILLÉ ET MODÉLISATION TRAIT PLEIN.	136
FIGURE 89 – MICROGRAPHIES MEB-HR DES CYLINDRES DE $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (C = 20 MM, T= 22°C, AJOUT RAPIDE, EAU/ÉTHANOL 50/50)	139
FIGURE 90 - MICROGRAPHIES MEBE MONTRANT L'ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE D'UN CYLINDRE DE $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ LORS DE LA DÉSHYDRATATION RÉALISÉE À 22°C. LE POURCENTAGE REPRÉSENTE LE TAUX D'HUMIDITÉ RELATIVE DANS LA CHAMBRE DU MEB AU MOMENT DE LA MICROGRAPHIE.	140
FIGURE 91 - EVOLUTION DU PÉRIMÈTRE NORMÉ DES CYLINDRES DE $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ET DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X EN FONCTION DE L'HUMIDITÉ RELATIVE À 22°C	141
FIGURE 92 - EVOLUTION DU PÉRIMÈTRE NORMÉ DES CYLINDRES DE $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ET DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X EN FONCTION DE L'HUMIDITÉ RELATIVE À 12°C	142
FIGURE 93 - EVOLUTION DU PÉRIMÈTRE NORMÉ DES CYLINDRES DE $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ET DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X EN FONCTION DE L'HUMIDITÉ RELATIVE À 5°C	142
FIGURE 94 - EVOLUTION DU PÉRIMÈTRE NORMÉ DES CYLINDRES DE $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	143
FIGURE 95 - AJUSTEMENT DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES : (A) PARALINÉAIRE ; (B) LINÉAIRE ET (C) SIGMOÏDAL	144
FIGURE 96 - (A) EVOLUTION DE L'HUMIDITÉ RELATIVE DE TRANSITION REPORTÉE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. (B) EVOLUTION DE LA PRESSION DE TRANSITION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. ..	144
FIGURE 97 - AJUSTEMENT DES MESURES EXPÉRIMENTALES PAR LA RELATION DE CLAUSIUS-CLAPEYRON. ..	146
FIGURE 98 - CYCLE DE BORN-HABER DU PASSAGE DE L'EAU PRÉSENTE DANS LE POLYMÈRE DE COORDINATION $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ À L'ATMOSPHÈRE.....	147
FIGURE 99 - SCHÉMA EXPLICATIF DE LA COHÉSION DU SYSTÈME ET DU RÔLE MAJEUR DES CLUSTERS D'EAU	148
FIGURE 100 - MICROGRAPHIES MEB DE LA CONVERSION IN-SITU DE PARTICULES DE FORMES CYLINDRIQUES DU POLYMÈRE DE COORDINATION $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	154
FIGURE 101 - MICROGRAPHIES MEB DE LA CONVERSION IN-SITU DE PARTICULES DE FORMES CUBIQUES DU POLYMÈRE DE COORDINATION $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	155
FIGURE 102 - MICROGRAPHIES MEB DE LA CONVERSION IN-SITU DU POLYMÈRE DE COORDINATION CUBIQUE $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ APRÈS GRAVURE AU FAISCEAU D'ÉLECTRONS.....	155
FIGURE 103 - MICROGRAPHIES MEB DE LA CONVERSION EX-SITU DU POLYMÈRE DE COORDINATION $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: (A) CYLINDRIQUE ET (B) CUBIQUE.....	156
FIGURE 104 - VARIATION DE LA DENSITÉ LORS DE TRAITEMENT THERMIQUE ISOTHERME : (1) CRÉATION DES PONTS INTER-GRANULAIRES ; (2) ÉLIMINATION DE LA POROSITÉ OUVERTE ; (3) ÉLIMINATION DE LA POROSITÉ FERMÉE ²	158

LISTE DES FIGURES

FIGURE 105 - VARIATION DU RETRAIT LINÉAIRE RELATIF DE PASTILLE DE Nd_2O_3 À DIFFÉRENTES MORPHOLOGIES.....	159
FIGURE 106 - VARIATION DE LA DENSITÉ GÉOMÉTRIQUE RELATIVE $\frac{d_{\text{géo exp}}}{d_{\text{théorique}}}$ DES PASTILLES CRUES (NOIR) ET FRITTÉES (ROUGE) EN FONCTION DE LA MORPHOLOGIE DE Nd_2O_3	161
FIGURE 107 - OBSERVATION PAR MEB DE LA SURFACE DES PASTILLES DE Nd_2O_3 : (A) MORPHOLOGIE CYLINDRIQUE CRUE ; (B) MORPHOLOGIE CYLINDRIQUE FRITTÉE ; (C) MORPHOLOGIE CUBIQUE CRUE ; (D) MORPHOLOGIE CUBIQUE FRITTÉE ; (E) MORPHOLOGIE HEXAGONALE CRUE ; (F) MORPHOLOGIE HEXAGONALE FRITTÉE.....	162
FIGURE 108 - OBSERVATION PAR MEB D'UNE COUPE TRANSVERSALE POUR LES PASTILLES FRITTÉES À BASE D'OBJETS CUBIQUES (A) ET HEXAGONAUX (B).....	163
FIGURE 109 - VARIATION DU RETRAIT LINÉAIRE RELATIF EN FONCTION DU PALIER ISOTHERME SUR UN ÉCHANTILLON DE Nd_2O_3 DE MORPHOLOGIE CUBIQUE	165
FIGURE 110 - MICROGRAPHIES MEB D'UNE PASTILLE DE Nd_2O_3 À BASE D'OBJET CUBIQUE : (A) SURFACE CRUE ; (B) SURFACE APRÈS TRAITEMENT THERMIQUE À 1400°C ; (C) TRANCHE APRÈS TRAITEMENT THERMIQUE À 1400°C	166
FIGURE 111 - SPECTRE UV-VISIBLE DE LA SOLUTION DE PLUTONIUM DANS $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	178
FIGURE 112 - SPECTRE UV-VISIBLE DE LA SOLUTION D'AMÉRICIUM (III).....	179
FIGURE 113 - EXEMPLE D'AFFINEMENT RÉALISÉ SUR LE POLYMÈRE DE COORDINATION MIXTE Nd-Ce 50-50	186

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 - RÉCAPITULATIF DES FRÉQUENCES DE VIBRATION ET DE LEURS ASSIGNATIONS POUR LES POLYMÈRES DE COORDINATION DE FORMULE $Ln_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$	44
TABLEAU 2 - RÉCAPITULATIF DES PARAMÈTRES DE MAILLE ET DES VOLUMES DE MAILLE POUR LES COMPOSÉS DE FORMULE $Ln_2DHBQ_3 \cdot 24H_2O$	49
TABLEAU 3 – FRACTIONS X_{Ln} ESCOMPTÉES ET EXPÉRIMENTALES (DÉTERMINÉES PAR EDS : PRÉCISION ANALYSE 10 %) DES POLYMÈRES DE COORDINATION $Nd_{2x}Gd_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ ET $Nd_{2x}Ce_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$	56
TABLEAU 4 - MESURES EDS (PRÉCISION 10 %) SUR LES COMPOSÉS DE COORDINATION D'ÉLÉMENTS 4F PRÉPARÉS PAR VOIE ANHYDRE.....	71
TABLEAU 5 - MESURES EDS SUR LES COMPOSÉS DE COORDINATION D'ÉLÉMENTS 5F PRÉPARÉS PAR VOIE ANHYDRE.....	71
TABLEAU 6 - DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET D'AFFINEMENT DU COMPOSÉ $Gd(DHBQ)Cl(THF)_2$	76
TABLEAU 7 - SURFACE SPÉCIFIQUE POUR LES POUDRES D'OXYDES MIXTES CALCINÉS À 900°C SOUS AIR....	111
TABLEAU 8 - VARIATION DES DENSITÉS RELATIVES EFFECTIVE ET GÉOMÉTRIQUE OBTENUES POUR LES PASTILLES FRITTÉES DE Nd_2O_3 À BASE D'OBJETS CUBIQUES ET HEXAGONAUX.....	164
TABLEAU 9 - DENSITÉS RELATIVES ET POROSITÉS POUR LA PASTILLE DE Nd_2O_3 DE FORME CUBIQUE APRÈS TRAITEMENT THERMIQUE ISOTHERME À 1400°C.....	166

Glossaire

DHBQ : 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone

MEB : Microscope électronique à balayage

MEBE : Microscopie électronique à balayage en mode environnemental

MEB-HT : Microscopie électronique à balayage haute résolution

FT-IR : Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

MOF : Metal organic framework

CP : Polymère de coordination

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATD : Analyse thermodifférentielle

THF : Tétrahydrofurane

EDS : Energy dispersive spectroscopy

DRX : Diffraction des rayons X

DRX-HT : Diffraction des rayons X haute température

REP : Réacteur à eau pressurisée

EPR : European Pressurized Reactor

MOX : Mixed oxides

IUPAC : International union of pure and applied chemistry

APCM : affinement par contrainte de maille

BDC : acide benzenedicarboxylique

Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine de la compréhension des propriétés chimiques, physiques et physico-chimiques des éléments $4f$ et $5f$. Au-delà de l'intérêt des actinides ($5f$) pour l'énergie nucléaire et plus particulièrement au niveau du combustible nucléaire, les éléments $4f$ ont des applications importantes dans de nombreux domaines, tels que l'électronique, l'optique ou les dispositifs d'affichage par exemple. Leurs oxydes sont fréquemment employés comme catalyseurs de réactions organiques¹, composants de piles à combustible² ou revêtements thermiques³ entre autres applications.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. L'ensemble de ces enjeux nous a poussés à étudier et à développer de nouveaux matériaux. L'objectif de ces travaux a consisté, dans un premier temps, à synthétiser et caractériser ces composés avec une maîtrise de l'échelle nanométrique, c'est-à-dire des arrangements moléculaires, et de l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire de la morphologie et des propriétés du grain de matière élémentaire. Dans un deuxième temps, les propriétés chimiques et physico-chimiques de ces composés ont été étudiées. Un défi important de cette démarche se situe au niveau du transfert de la mésostructure et de la composition du matériau moléculaire vers une céramique obtenue par traitement thermique.

Les matériaux moléculaires envisagés dans ces travaux sont des polymères de coordination. Ces composés, associant les propriétés d'un métal avec un ligand organique, présentent un intérêt autant fondamental qu'appliqué du fait de la modularité de leur structure et composition. Ils ouvrent de nouvelles perspectives au niveau des propriétés chimiques (catalyse, conversion matériaux organique-matériaux inorganiques...), physico-chimiques (électrochimie, photochimie, micro-structure...), et physiques (magnétisme, électronique...) des matériaux moléculaires. La combinaison de ces facteurs permet d'accéder à une large gamme de matériaux, ce qui motive de nombreuses équipes à les développer. On retrouve donc les polymères de coordination dans de nombreux domaines de la chimie, tels que la purification, la séparation et le stockage des gaz, le magnétisme, l'optique non-linéaire, la catalyse hétérogène, la luminescence, la synthèse de réseaux chiraux⁴ etc. Ainsi, face à l'augmentation rapide du nombre d'articles scientifiques au cours des 15 dernières années, l'IUPAC⁵ a ouvert en 2009 une commission regroupant les scientifiques majeurs de ce domaine pour définir et guider la communauté dans l'utilisation des polymères de coordination⁶.

La première partie de ce travail de recherche s'intéresse donc dans un premier temps à la synthèse et à la caractérisation précise de polymères de coordination par auto-assemblage entre des éléments f et le ligand 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ). Les lanthanides principalement

INTRODUCTION

utilisés sont le cérium, le néodyme et le gadolinium. Le cérium a été retenu car il possède différents degrés d'oxydation accessibles et parce qu'il peut dans certains cas être utilisé pour simuler le plutonium (IV) en raison de leur rayon ionique proche ($R^{VIII}_{Ce^{4+}} = 0,97 \text{ \AA}$ et $R^{VIII}_{Pu^{4+}} = 0,96 \text{ \AA}$)⁷. Le néodyme a été choisi quant à lui pour ses propriétés de luminescence et comme simulant des actinides transplutoniens au degré d'oxydation (III) (par exemple $R_{Nd^{3+}} = 1,24 \text{ \AA}$ et $R_{Am^{3+}} = 1,23 \text{ \AA}$)⁷. Le gadolinium enfin possède des propriétés magnétiques particulières et présente une capacité à accéder à de nouveaux comportements magnétiques par un couplage avec d'autres métaux au sein du matériau. La mise en œuvre des manipulations avec les lanthanides nous permettra de développer des protocoles de synthèse et de caractériser ces polymères de coordination avant la transposition aux actinides, essentiellement transuraniens.

La seconde partie de cette étude entre dans le cadre de la conversion thermique de polymères de coordination. Un intérêt particulier a été porté au développement de matériaux mixtes du type oxyde avec un contrôle de la composition et de la microstructure (surface spécifique...). L'objectif de cette partie est de réussir à maintenir la méso-structure d'un composé « mou » lors de sa conversion en matériau « dur ». Au delà de la classique microstructure (surface spécifique, porosité...) une attention particulière a été portée à la morphologie des grains de poudre élémentaires. Cet aspect n'est que rarement étudié, car souvent lors d'une conversion par chimie douce (condensation moléculaire suivie de conversion thermique), la nature physique de la poudre (granulométrie, distribution en taille, morphologie...) varie de façon importante. Ces grandeurs étant souvent d'une importance capitale dans la mise en œuvre des composés (densification d'un solide...) ou dans leurs propriétés (thermo-mécanique, poudre magnétique...), il devient dans certains cas indispensable de les contrôler.

La troisième partie s'attèle à comprendre les mécanismes physico-chimiques responsables du processus de métallographie et du grossissement des grains de matière élémentaires formant la poudre du polymère de coordination. La compréhension de la structure de ce type de polymères de coordination permet de déterminer les grandeurs importantes pour l'ensemble du processus. Ainsi l'impact des paramètres expérimentaux tels que la température, la concentration des réactifs et leur vitesse d'ajout, la nature du solvant et des constituants chimiques du système sur la morphologie a été déterminé. Parallèlement à ces études physico-chimiques, cette partie du travail a permis de développer une technique de suivi de l'évolution des polymères de coordination en fonction de la pression partielle de gaz (H₂O) et de la température dans un microscope électronique.

La dernière partie de ces travaux s'est focalisée sur la vérification du maintien de la morphologie et de certaines grandeurs « physico-chimiques » lors de la conversion de matériau « mou » (polymère de coordination) vers le matériau « dur » *via* un traitement thermique. L'ensemble

INTRODUCTION

de ces études a été réalisé *in-situ* dans un microscope électronique à balayage. Finalement, l'aptitude au frittage des composés convertis a été étudiée en fonction de la morphologie des composés originaux.

INTRODUCTION

- [1] Kaspar, J., Graziani, M. and Fornasiero, P., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths : the role of rare earths in catalysis. Springer: Berlin, 2000; Vol. 29, pp 159.
- [2] Jacobson, A. J.; "Materials for solid oxide fuel cells"; *Chemistry of Materials*; **2010**; 22 (3); 660.
- [3] Zhong, X., Xu, Z., Zhang, Y., Zhang, J. and Cao, X.; "Phase stability and thermophysical properties of neodymium cerium composite oxide"; *Journal of Alloys and Compounds*; **2009**; 469 (1–2); 82.
- [4] Batten, S. R., Neville, S. M. and Turner, D. R.; "*Coordination polymers - Design, analysis and Application*"; RSC Publishing; Cambridge; **2009**;
- [5] IUPAC, Coordination polymers and metal organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines. 2009.
- [6] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Ohrstrom, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P. and Reedijk, J.; "Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines"; *Crystengcomm*; **2012**; 14 (9); 3001.
- [7] Shannon, R. D.; "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides"; *Acta Crystallographica Section A*; **1976**; 32; 751.

**CHAPITRE A : Synthèse et caractérisation de
polymères de coordination
d'éléments $4f$ et $5f$**

Chapitre , Synthèse et caractérisation de polymères de coordination d'éléments 4f et 5f

, .1 Etude bibliographique

A.1.1 Polymères de coordination d'éléments 5f

Les polymères de coordination sont des matériaux hybrides organiques-inorganiques contenant des centres métalliques ou des clusters métalliques liés par des molécules organiques^{1, 2}. La multitude de ligands organiques et d'ions métalliques permet de former des réseaux mono et multidimensionnels variés (Figure 1).

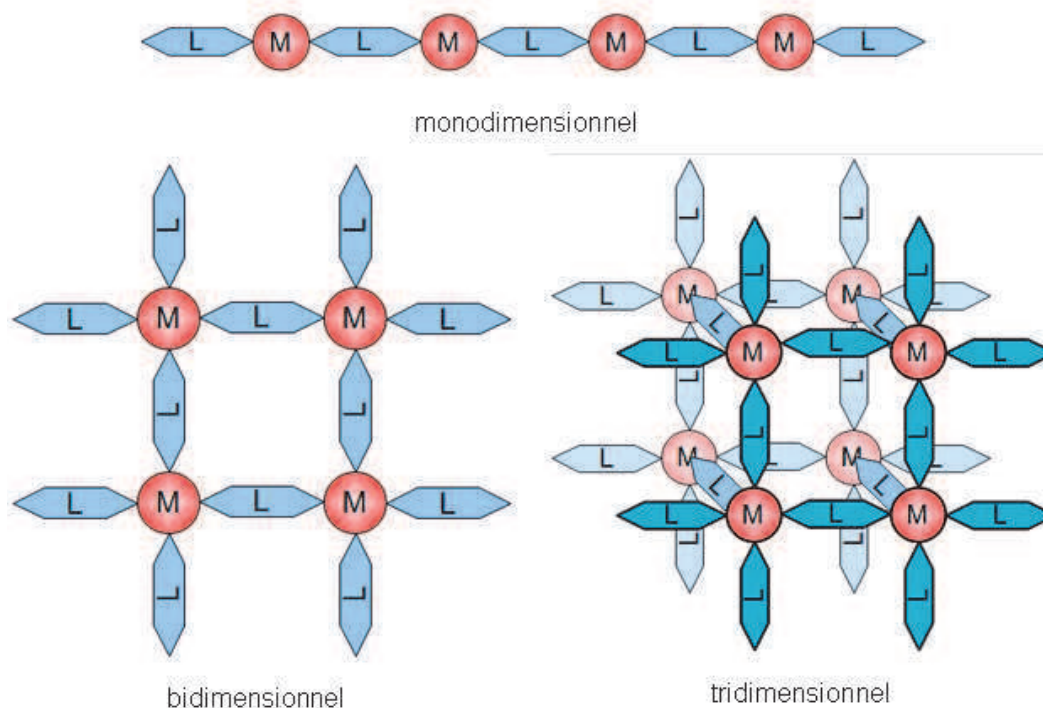


Figure 1 - Principe de construction d'un polymère de coordination

Les polymères de coordination sont devenus au cours des trente dernières années des composés d'intérêt important dans le domaine de la chimie et physico-chimie des matériaux. Ces polymères présentent des propriétés chimiques et physiques remarquables pour de nombreuses applications comme le stockage de gaz³⁻⁵, la séparation^{6, 7}, ou encore la catalyse⁸⁻¹⁰.

L'utilisation d'éléments 4f et 5f comme centres métalliques dans des polymères de coordination est une manière originale de progresser dans le domaine de la compréhension de la chimie et la réactivité de ces éléments (contraction du rayon ionique le long de la série et propriétés physico-chimique spécifique¹¹). Les métaux f présentent un intérêt Malgré des topologies et des

propriétés physico-chimiques particulières, la synthèse de polymères de coordination à partir de lanthanides et d'actinides reste rare. La radiotoxicité et la difficulté de manipuler les actinides transuraniens ont conduit les scientifiques à concentrer l'essentiel des recherches menées sur les polymères de coordination d'éléments 5f à l'utilisation de l'uranium comme centre métallique. L'étude bibliographique présentée est réduite aux polymères de coordination d'actinides. Cette partie est consacrée à l'état de l'art des polymères de coordination ou "metal-organic frameworks (MOFs)" d'uranium et des autres éléments transuraniens.

A.1.1.1 Polymères de coordination d'uranium

La plupart des polymères de coordination synthétisés utilisent des ligands organiques dérivés d'acide carboxylique comme par exemple l'acide oxalique. En effet, dans le milieu du nucléaire, l'acide oxalique est largement étudié et utilisé dans le cycle du combustible pour le retraitement de celui-ci et le procédé de coprécipitation uranium-plutonium. Dès les années 60, le caractère isostructural des composés oxalate d'actinide (IV) a été démontré par Bressat¹² et Jenkins¹³ puis Duvieubourg-Garela *et al.*¹⁴ ont montré que la variation du taux d'hydratation de l'oxalate d'uranium (IV) permettait d'obtenir des structures 2D (Figure 2).

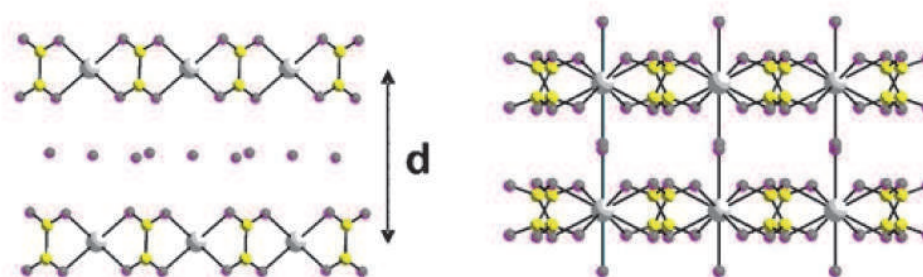


Figure 2 - Représentation de la structure des composés $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ et $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$

Par la suite, Arab-Chapelet *et al.*¹⁵ ont mis en évidence deux polymères de coordination d'uranium (VI). Le premier, de formule $(NH_4)_2(UO_2(C_2O_4)_2H_2O) \cdot 2H_2O$, présente cinq liaisons U-O dans le plan équatorial par deux ligands oxalates bidentates et un monodentate. Le second composé de formule $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ présente un uranyle lié à trois ligands bidentates dans le plan équatorial. Ces deux polymères ont une structure en feuillets (Figure 3).

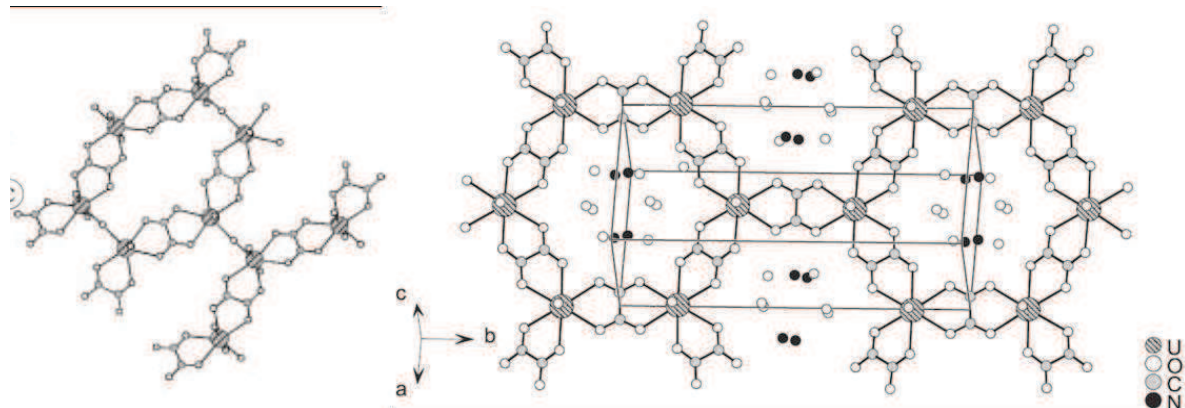


Figure 3 - Représentation de la structure des composés $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵

La stabilité de l'uranium (VI) face à l'hydrolyse et sa réactivité importante avec les carboxylates ont conduit de nombreux groupes à publier sur ces systèmes¹⁶. Ainsi, Borkowski et Cahill ont synthétisé une série de polymères de coordination à partir d'uranyle et de diacide carboxylique du type $\text{C}_n\text{H}_{n-2}\text{O}_4$ ¹⁶⁻²¹. Ils ont montré que, quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique, le composé obtenu était bidimensionnel (Figure 4).

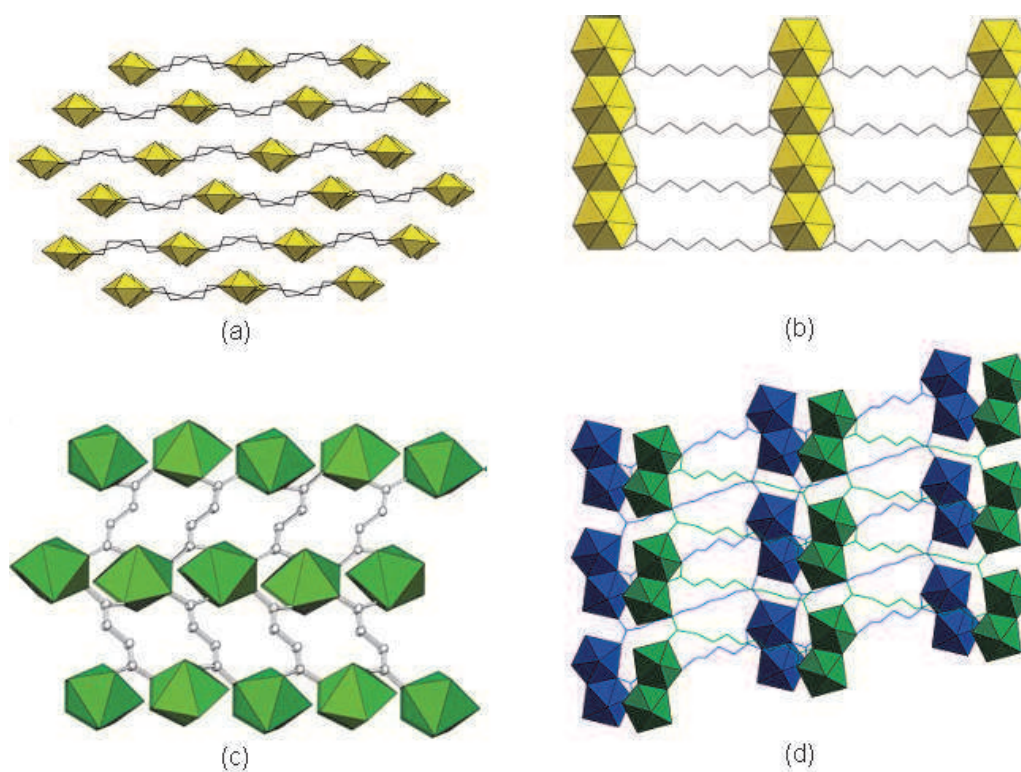


Figure 4 - Représentation des composés aliphatique (a) $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4)$; (b) $\text{UO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)$; (c) $\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$; (d) $\text{UO}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4)$

Les dérivés de l'acide benzenedicarboxylique (BDC) ont été largement utilisés pour obtenir des polymères de coordination d'uranium (VI). Des réseaux bidimensionnels ont été obtenus à partir de benzenecarboxylate²²⁻²⁴, Thuéry *et al.* ont synthétisé des polymères de coordination tridimensionnels à partir du dérivé phtalate^{25, 26} (Figure 5).

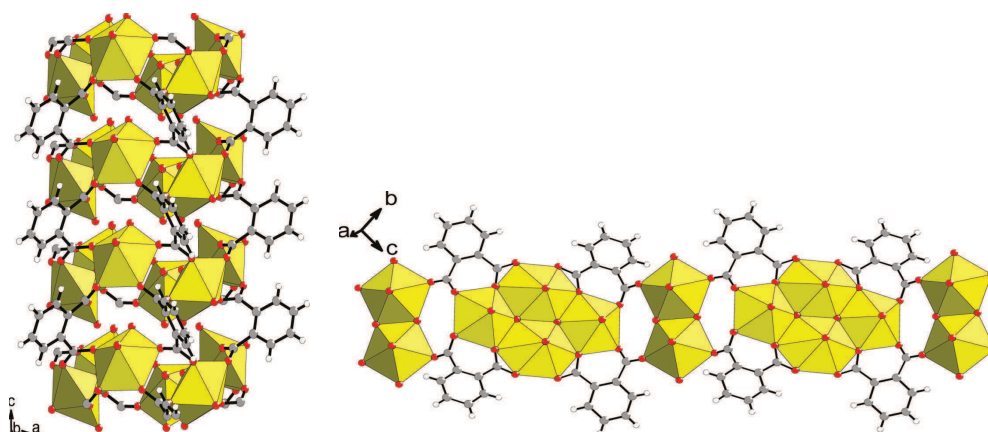


Figure 5 - Représentation du réseau tridimensionnel du composé $K(UO_2)_3O(OH)(H_2O)(1,2-bdc)_2$ ²⁶

J. L. Rusanova *et al.* ont synthétisé un polymère de coordination original, le poly[[$(\mu$ -3-adamantane-1,3-dicarboxylato)aqua-dioxydouranium(VI)] monohydrate], à partir de l'acide adamantane-1,3-dicarboxylique (H_2ADC) et d'uranium (VI) (Figure 6)²⁷. Ce ligand présente un intérêt par la rigidité de son squelette, les nombreux sites fonctionnalisables, la densité électronique de son cœur favorisant les liaisons sur les centres métalliques²⁸ et les propriétés luminescentes de ses complexes²⁹.

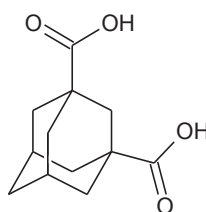


Figure 6 - Représentation de la molécule acide adamantane-1,3-dicarboxylique

L'orientation angulaire des groupements carboxyliques en position 1 et 3 sur la chaîne adamantane favorise la création de doubles chaînes entre dimères d'uranyle. La double liaison covalente entre les dimères et la molécule H_2ADC permet de créer un réseau en deux dimensions (Figure 7). Les liaisons hydrogène entre l'eau et les molécules de solvant développent le réseau dans la dernière direction.

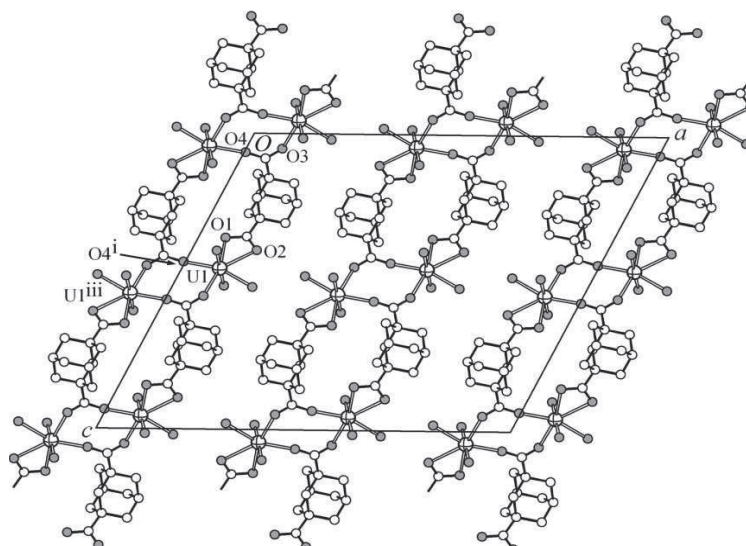


Figure 7 - Représentation selon le plan (ac) de la structure 2D du polymère de coordination $[(\text{UO}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4)\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ ²⁷

Les polymères de coordination d'uranium (VI) synthétisés à partir de ligands multifonctionnels sont nombreux et présentent une large gamme de structures. La famille la plus représentée est sans doute celle utilisant les ligands acides pyridine-carboxyliques³⁰. Dès 1975, A. Immirzi *et al.* ont réalisé un polymère de coordination hélicoïdal à partir d'uranyle et de l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique (PDC)³¹⁻³³.

Ils ont constaté que les cinq atomes en position équatoriale n'étaient pas coplanaires et équivalents. Ces différences sont caractéristiques d'une structure plissée. La projection selon la direction z, l'axe hélicoïdal, permet d'observer la structure dans son ensemble et l'apparence en nid d'abeille. Cette structure tridimensionnelle crée un réseau de tunnel de diamètre d'environ 8 Å (Figure 8).

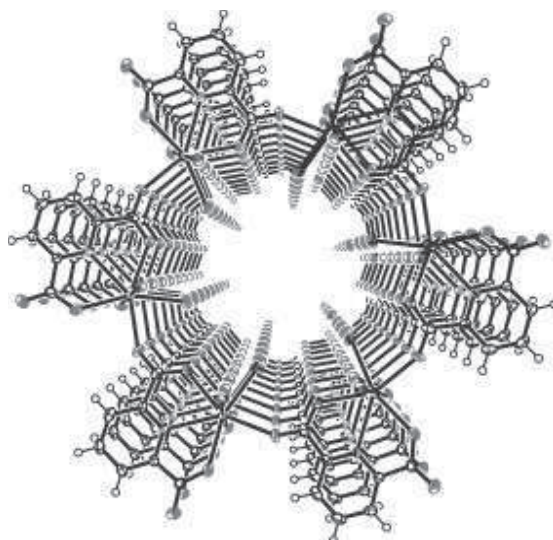


Figure 8 - Projection selon la direction z du polymère de coordination $[\text{UO}_2\text{PDC}(\text{H}_2\text{O})]_n$ ³⁰

Cahill *et al.* ont récemment travaillé sur plusieurs polymères de coordination à partir de dérivés de l'acide pyridine carboxylique, l'acide 2,n-pyridinedicarboxylique (n=3, 4, 5, 6)³⁴⁻³⁷. Excepté pour le composé $\text{UO}_2(\text{BDC})\text{H}_2\text{O}$, les composés présentent une structure en feuillets (Figure 9). Ce système a été par la suite largement étudié pour ses propriétés de fluorescence et le transfert d'électrons entre le ligand et l'uranyle^{38, 39}.

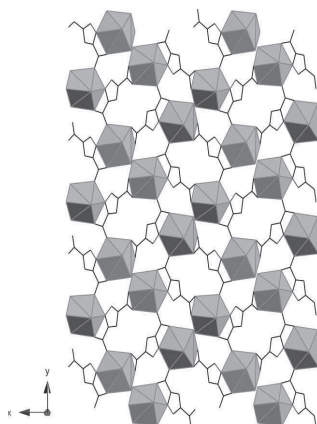


Figure 9 - Représentation bidimensionnelle du composé $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ³⁹

Thuéry a largement utilisé la molécule cucurbit[n]uryle avec n=5, 6, 7, 8 (Figure 10) pour préparer des polymères de coordination mono, bi et tridimensionnels en la couplant à un second ligand du type pyridinecarboxylate⁴⁰, citrate^{41, 42}, formate⁴³, aminobenzoate⁴⁴, sulfonate^{45, 46}, catéchol⁴⁷ et perrhénoate⁴⁰.

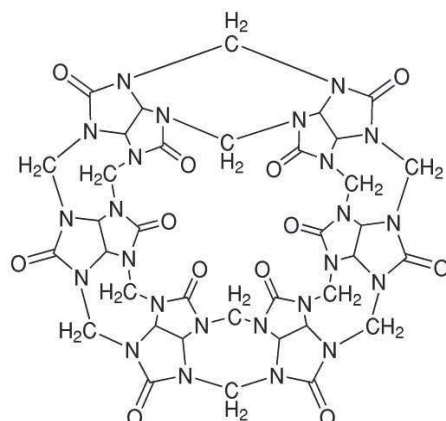


Figure 10 - Structure de la molécule organique curcubit[6]uryl³⁷

En 2003, J.-Y. Kim *et al.* ont effectué une étude intéressante sur la variation de la dimension d'un polymère de coordination d'uranium avec le ligand isonicotinate ($C_5H_5NCO_2$) en fonction de la proportion des trois mêmes réactifs⁴⁸. La synthèse consiste à faire varier la proportion d'acétate d'uranyle, d'acide isonicotinique et d'acide fluorhydrique dans le milieu. La variation des conditions de synthèse permet de faire varier la dimension du polymère (Figure 11).

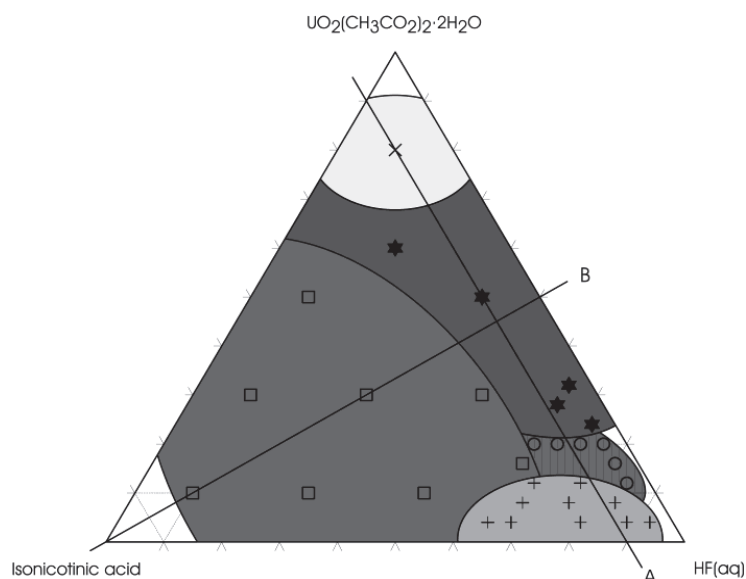


Figure 11 - Dimension du polymère de coordination en fonction du diagramme de phase $UO_2(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O / HF /$ acide isonicotinique⁴⁸

Ainsi on retrouve une espèce moléculaire $UO_2(C_5H_5NCO_2)(CH_3CO_2)_2$ où l'uranium est lié par un nicotinate et deux acétates dans la région représentée par (x). Le diagramme de phase du système acétate d'uranyle/HF/acide isonicotinique montre trois phases où il est possible d'avoir des polymères de coordination. Celle représentée par (□) correspond à la présence d'un polymère

$[\text{UO}_2\text{F}_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2]$ monodimensionnel constitué par des bipyramides pentagonales $[\text{U}_2\text{O}_3\text{F}_4]$ séparées par des ligands isonicotinate. La zone (o) représente le domaine d'existence du polymère $[\text{UO}_2\text{F}_3][\text{C}_5\text{H}_6\text{NCO}_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Dans ce composé, les molécules isonicotinate ne sont pas liées de manière covalente au groupement uranyle. La colonne vertébrale du composé est seulement faite de monomère $[\text{UO}_2\text{F}_3]$ (Figure 12).

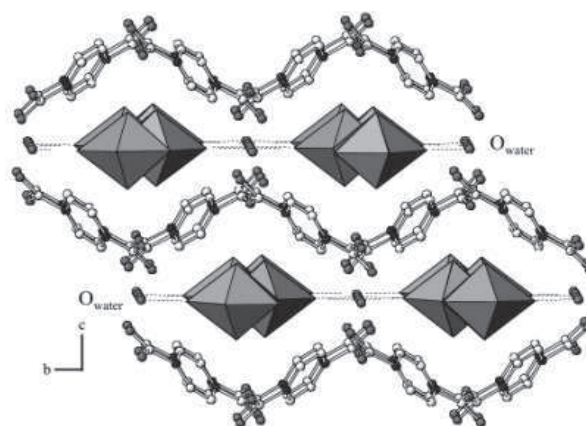


Figure 12 - Structure du composé $[\text{UO}_2\text{F}_3][\text{C}_5\text{H}_6\text{NCO}_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁸

Le seul polymère de coordination bidimensionnel existant dans un tel système est représenté par la zone (*) du diagramme de phase. Il s'agit d'un polymère de composition $[\text{UO}_2\text{F}_2]_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ où les dimères $[\text{U}_2\text{O}_3\text{F}_4]$ sont pontés par les ligands isonicotinate. L'uranyle possède dans son plan équatorial quatre atomes de fluor et un oxygène du ligand. La dernière phase présente dans le diagramme symbolisée par (+) correspond à une phase polycristalline encore indéterminée. Cette étude a montré la possibilité de faire varier la dimensionnalité d'un composé en fonction des conditions de synthèse.

Le dernier type de polymère de coordination d'uranium (VI) que l'on retrouve dans la littérature correspond à des composés issus de dérivés d'acide phosphonique. Ainsi, Albrecht-Schmitt a développé toute une série de composés à partir d'acide méthylènediphosphonique et d'acide méthylphosphonique où les ponts entre les centres métalliques sont créés par les groupements PO_3^{2-} . Il a pu mettre en évidence la formation de deux polymères de coordination tridimensionnels de formule $(\text{UO}_2)_2[\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2]$ et $\text{UO}_2[\text{CH}_2(\text{PO}_3\text{H})_2](\text{H}_2\text{O})$ ⁴⁹. Des analogues à base de neptunium (IV) ont aussi été préparés de la même manière que l'uranyle. Par la suite, Albrecht-Schmitt a synthétisé une série de composés isostructuraux et bimétalliques avec comme métaux le plutonium et le thorium⁵⁰ (Figure 13).

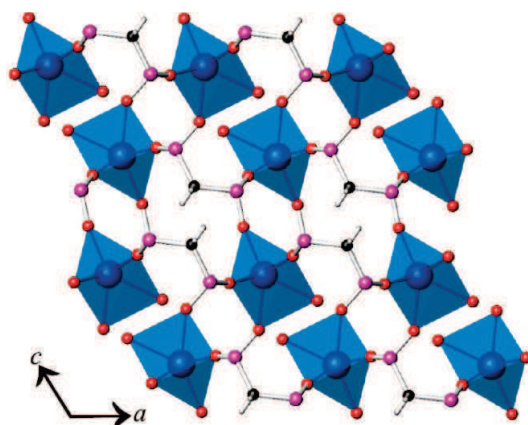


Figure 13 - Représentation de la structure $\text{Pu}[\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$. Les unités PuO_7 sont représentées en bleu⁵⁰

Peu de structures à base d'uranium au degré d'oxydation (III) existent, étant donné la réactivité de ce dernier vis-à-vis de l'oxydation et de l'hydrolyse. Ainsi, seul un polymère de coordination est recensé dans la littérature. Il a été préparé par Mazzanti à partir de iodure d'uranium (III) et de triflate de pyridinium⁵¹. Cela a conduit à un polymère de coordination monodimensionnel de formule $[\text{U}(\text{OTf})_3(\text{MeCN})_3]$ (Figure 14).

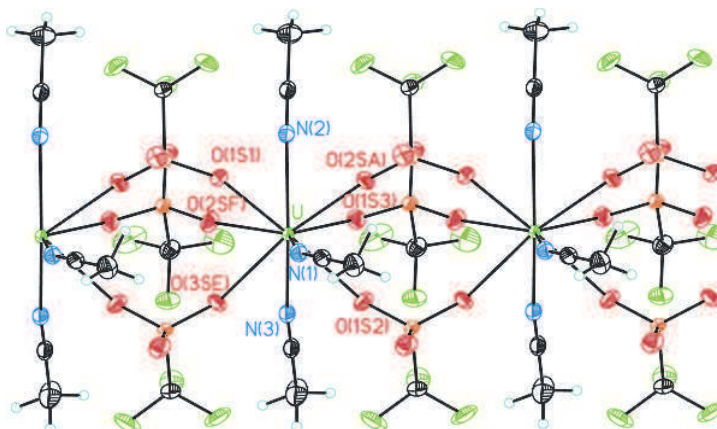


Figure 14 - Polymère de coordination d'uranium (III)⁵¹

Berthet *et al*⁵². et Mazzanti *et al*⁵³. ont également synthétisé un polymère de coordination d'uranium (V). Peu de composés sont publiés sur l'uranium (V) à cause de la tendance de l'uranium (V) à dismuter en uranium (IV) et uranium (VI). Comme dans le cas du polymère de coordination d'uranium (III), il s'agit d'un composé monodimensionnel dont les centres métalliques sont reliés par un motif $[\text{Kl}_2\text{py}_2]$. La Figure 15 reporte la structure d'une chaîne de ce polymère de coordination d'uranium (V).

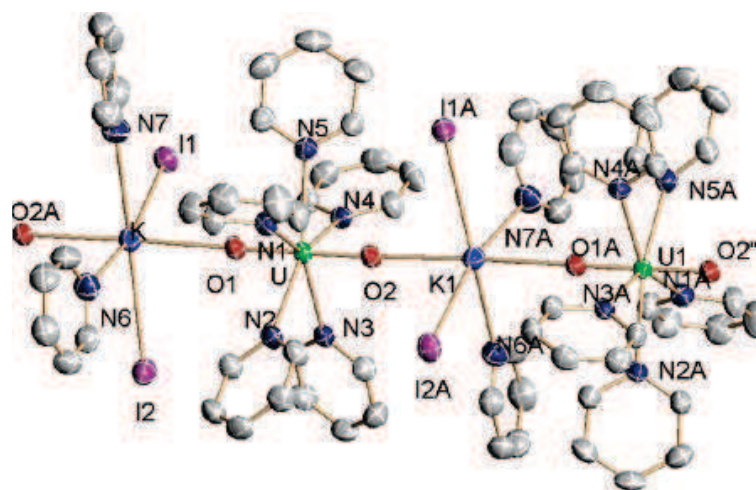


Figure 15 - Représentation du polymère de coordination

A.1.1.2 Polymères de coordination de thorium

Comme pour l'uranium, des polymères de coordination de thorium ont été préparés avec de l'acide oxalique. Ainsi, on retrouve dans la littérature deux composés de formule $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{54, 55} et $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{12, 56, 57}. Les deux composés forment des polymères de coordination bidimensionnels (Figure 16).

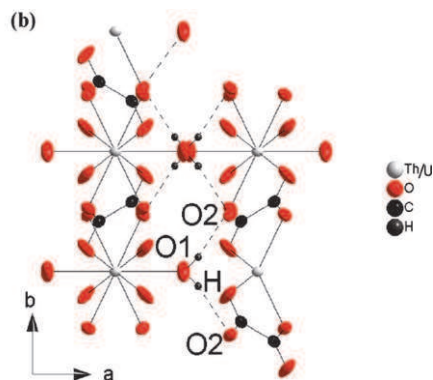


Figure 16 - Représentation de structure cristalline d'oxalates de thorium $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁶

Ziegelbauer *et al.* ont réalisé des synthèses hydrothermales à partir de nitrate de thorium, d'oxalate et d'acides aromatiques dicarboxyliques⁵⁸. Les ligands utilisés sont l'acide 3,5-pyrazodicarboxylique et l'acide 2,5-pyrazodicarboxylique. Seule la synthèse à partir du premier ligand a permis d'obtenir un polymère de coordination. Les cristaux obtenus ont permis de déterminer que le composé $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ présente une structure tridimensionnelle. Le deuxième ligand n'a pas réagi et a conduit à la polymérisation d'un composé de thorium et d'oxalate. Cependant, le second produit obtenu a été le premier polymère de coordination à base de thorium et d'oxalate synthétisé en conditions hydrothermales.

O'hare a développé un polymère de coordination de thorium type zéolithe à partir d'un bloc organique, l'anion 3,5-pyridinedicarboxylate⁵⁹. La structure tridimensionnelle est permise grâce au ligand 3,5-pyridinedicarboxylate qui pontre les atomes de thorium entre eux (Figure 17).

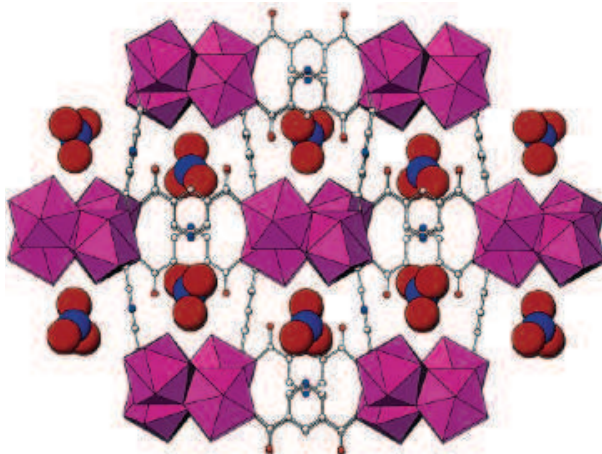


Figure 17 - Représentation du polymère de coordination $[(Th_2F_5)(NC_7H_5O_4)_2(H_2O)][NO_3]$ ⁵⁹

Une équipe de Berkeley, en étudiant la décorporation du thorium dans l'organisme par différentes molécules organiques, a synthétisé un ligand original type HOPO, l'acide 3-hydroxy-1-méthyl-2(1H)-pyridinone-4-carboxylique propylamide (C₃H₈N) (PR-Me-3,2-HOPO). La réaction de ce dernier avec le thorium a conduit à la formation d'un polymère de coordination linéaire en "zig-zag" de formule $[Th(PR-Me-3,2-HOPO)_4 \cdot H_2O]$ ⁶⁰.

A.1.1.3 Polymères de coordination d'éléments transuraniens

Actuellement, il existe peu de polymères de coordination présentant un élément transuraniens comme centre métallique. On retrouve quelques publications présentant des centres métalliques du type neptunium. En effet, Andreev a obtenu le composé $[ImidazoleH][Np(C_2O_4)(CH_3SO_3)_3(H_2O)_2]$ pendant une tentative de synthèse de Np(V) méthanesulfonate avec l'imidazole⁶¹. La synthèse consiste à faire réagir un précurseur de neptunium (V), NpO₂OH, dissous dans une solution d'acide méthanesulfonique en présence d'imidazole dans des conditions hydrothermales. Au cours de la synthèse, de l'acide oxalique est formé in situ comme pour la synthèse proposée par Frisch avec l'uranium (VI)⁶². Le composé obtenu est une chaîne linéaire de composition $[Np(C_2O_4)(CH_2SO_3)_3(H_2O)_2]$ séparée par des cations imidazolium. Andreev a synthétisé un autre polymère de coordination de neptunium à partir de la bipyridine et de l'acide glycolique⁶³. L'anion glycolate vient pontre les neptunyles, pour développer le composé de façon linéaire. Il en résulte un polymère de formule $[Np(C_2O_3H_3)(bipy)] \cdot 2,5H_2O$.

Seuls quatre composés à partir d'actinide mineur sont recensés dans la littérature. Deux ont été réalisés par Assefa et mettent en jeu de l'américium avec un élément *d*, (or ou argent)⁶⁴. Deux autres ont été préparés avec du curium et un métal de transition (or ou argent)⁶⁵. Les quatre composés présentent la même structure cristalline $An[M(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ où $An = Am, Cm$ et $M = Au, Ag$ (Figure 18).

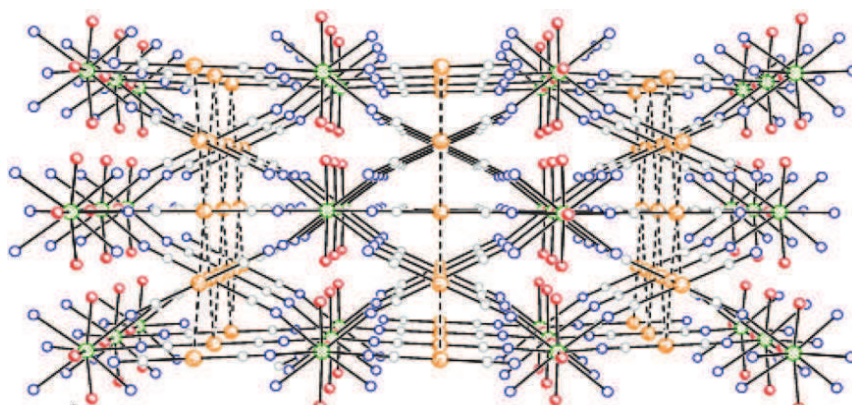


Figure 18 - Représentation de l'empilement du polymère de coordination $An[M(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ ⁶⁶

Cette étude bibliographique montre une augmentation du nombre de recherches sur les systèmes auto-assemblés d'actinide et en particulier sur les polymères de coordination à base d'uranium. Cependant, les recherches sur les composés de coordination d'élément transuranien sont peu nombreuses ; il est donc intéressant de mener une étude sur les composés de coordination d'actinide afin d'améliorer la compréhension de la chimie et physicochimie de ces éléments et de pouvoir comparer leur réactivité à celle des lanthanides et des composés mixtes actinide-lanthanide. Afin de réaliser cette étude, nous allons dans un premier temps synthétiser des polymères de coordination de lanthanide puis transposer la synthèse aux actinides et à des composés mixtes actinide-lanthanide.

La suite de cette étude bibliographique est portée sur le ligand que nous avons choisi pour réaliser nos polymères de coordination.

A.1.2 La 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone

Au cours de notre étude, le ligand le plus utilisé a été la molécule 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ). Le ligand DHBQ a été largement étudié dans le cadre de synthèses de complexes polynucléaires et de molécules étendues. On retrouve dans la littérature des complexes mononucléaires de cuivre et de nickel⁶⁷, de complexes binucléaires de cobalt⁶⁸ ou de platine⁶⁹, ainsi

que des oligomères⁷⁰⁻⁷². Grâce à ses cinq modes de coordination^{73, 74}, il permet d'obtenir des structures variées par des liaisons covalentes et/ou hydrogène.

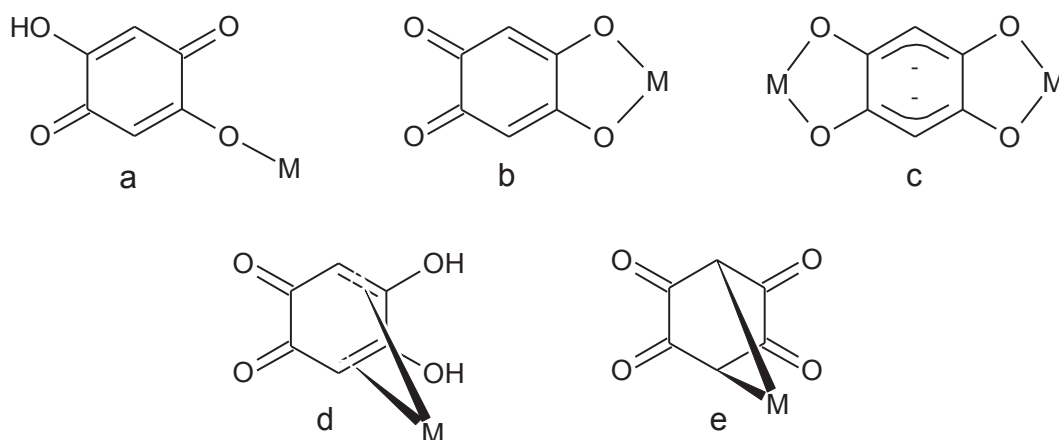


Figure 19 - Représentation des modes de coordination de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone : (a) monodentate ; (b) bidentate ; (c) bis-bidentate ; (d) bidentate liaison π ; (e) bidentate bis carbanion

On retrouve ainsi dans la littérature des études sur la synthèse de polymères de coordination avec différents métaux de transition⁷⁵⁻⁷⁸ et des polymères monodimensionnels à base d'éléments alcalino-terreux comme le strontium⁷⁹ et le baryum⁷⁹. Le ligand 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone présente deux sites de coordination après déprotonation des groupements hydroxy.

On voit donc que la littérature fait état de nombreuses recherches entre la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone et des métaux de transition car la coordination autour des éléments *d* est bien connue et définie. Quelques composés de lanthanide sont recensés mais aucun composé d'actinide. Il sera donc intéressant dans un premier temps d'étudier la formation de composés de coordination mixte de lanthanides avec la DHBQ, les lanthanides servant d'analogues aux actinides. Dans un second temps, nous développerons l'étude vers les éléments 5f. Ces derniers offrent une plus grande liberté dans la construction et la géométrie des réseaux polymériques. De ce fait, des composés mixtes 4f-5f seront synthétisés afin d'en étudier les propriétés de couplage puis nous terminerons par la synthèse de polymères de coordination d'actinide.

Les lanthanides choisis pour notre étude sont le cérium pour ses différents degrés d'oxydation, le néodyme pour son rayon ionique identique à l'américium et ses propriétés de luminescence et enfin le gadolinium pour ses propriétés magnétiques.

.2 Synthèse et caractérisation de polymères de coordination du type $M_2(C_6H_2O_4)_3 \cdot 24H_2O$

A.2.1 Préparation des polymères de coordination monométalliques

A.2.1.1 Synthèse de polymères de coordination monométalliques d'éléments 4f

Les polymères de coordination à base d'ions lanthanide ont été préparés par précipitation directe par réaction d'une solution contenant le ligand organique, la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ), sur une solution contenant les cations métalliques. Le protocole expérimental détaillé est reporté en annexe 1. Les différentes solutions mères d'ions lanthanide ont toutes été préparées par dissolution de sel de nitrate ou chlorure commerciaux dans de l'eau. La préparation des solutions de cation ne tient pas compte du possible changement d'hygroscopicité du sel de lanthanide commercial. La précipitation est réalisée sous agitation par ajout rapide de la solution de DHBQ sur la solution de cation en proportion stœchiométrique. La solution légèrement teintée par le lanthanide présente initialement un virage alors rapidement vers le rouge au fur et à mesure qu'une poudre rouge microcristalline apparaît. Le protocole expérimental est résumé sur la Figure 20. La réaction de précipitation est donnée par l'équation 1 :

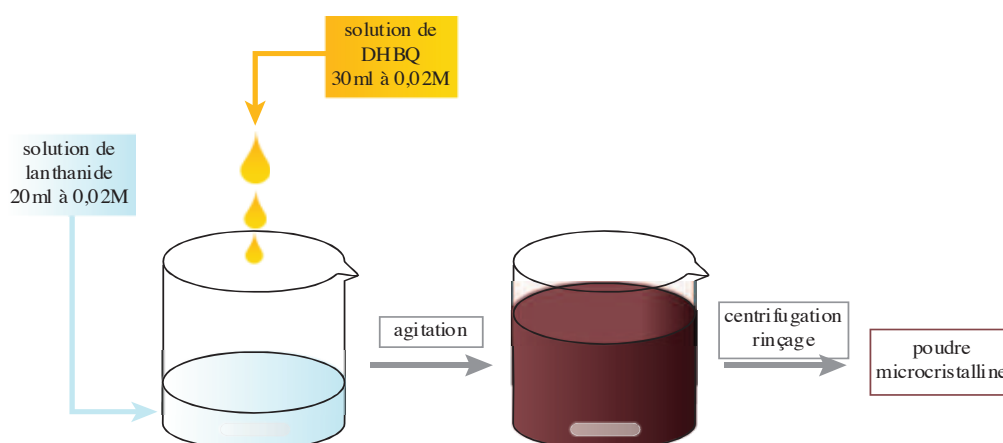
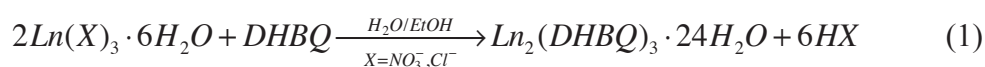


Figure 20 - Schéma réactionnel

Le comportement chimique de l'yttrium est souvent comparé à celui des lanthanides par son degré d'oxydation (III), le rayon ionique de l'ion libre⁸⁰ ($R_{Y^{3+}} = 1,215 \text{ \AA}$; $R_{Gd^{3+}} = 1,247 \text{ \AA}$), c'est pourquoi le polymère de coordination à base d'yttrium a aussi été synthétisé. La synthèse de $Y_2(C_6H_2O_4)_3 \cdot 24H_2O$

nous permettra de réaliser des spectres RMN, l'yttrium étant diamagnétique. Ceci nous servira de référence au cours de la caractérisation des polymères de coordination à base de gadolinium.

A.2.1.2 Synthèse de polymères de coordination d'éléments 5f monométalliques

Plusieurs expérimentations ont été réalisées pour obtenir des polymères de coordination à base d'actinide. Les expériences ont été menées avec de l'uranium, du thorium, du plutonium et de l'américium. Le composé à base d'uranium a été préparé à partir de nitrate d'uranyle synthétisé préalablement selon le protocole détaillé en annexe 1.

La synthèse du polymère de coordination de thorium est réalisée à partir de nitrate de thorium commercial (Aldrich). La synthèse est réalisée suivant le protocole établi lors des synthèses de composés monométalliques de lanthanide.

La synthèse d'un polymère de coordination à base de plutonium est à l'étude. Le plutonium a été choisi car il est relativement stable au degré d'oxydation (III) à pH neutre et présente des propriétés physiques intéressantes (magnétisme)^{81, 82}. Le protocole utilisé par J. H. Matonic *et al*⁸³ est le protocole choisi pour préparer la solution de plutonium (III). L'intérêt de ce protocole est de pouvoir stabiliser du plutonium (III) sans ajout d'agent stabilisant tel que le nitrate d'hydroxylamine et le nitrate d'hydrazinium. Cependant, les conditions de synthèse et l'absence de système de piégeage d'O₂ du montage ont conduit à l'oxydation et à la précipitation du plutonium.

Ainsi la nécessité de baisser la concentration des protons et l'absence de boîte à gants inerte ne nous permettent pas de pouvoir continuer les synthèses avec le plutonium au degré d'oxydation (III).

Pour s'affranchir du problème lié à la stabilité et la réactivité du plutonium (III) en solution faiblement acide sans agent complexant, le plutonium sera remplacé dans les synthèses par l'américium. La forme stable de l'américium en solution aqueuse étant le degré d'oxydation (III), le risque lié à l'hydrolyse du cation métallique puis à la précipitation de l'hydroxyde d'américium est limité. De plus, les lanthanides sont très souvent utilisés comme simulants des actinides au degré d'oxydation (III) et en particulier de l'américium ; ainsi, la synthèse de composés de coordination d'américium pourra être comparée à celle de lanthanides.

On prépare donc une solution d'américium qui va servir de solution mère pour les réactions avec la DHBQ. La préparation de la solution mère et le mode opératoire sont décrits dans l'annexe 1. Le mélange de la DHBQ et de l'américium a conduit à la formation d'un précipité rouge comme dans le cas des synthèses avec les lanthanides.

A.2.2 Caractérisation des polymères de coordination monométalliques

A.2.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge et μ -Raman

Une étude par spectroscopie infrarouge et μ -Raman a été réalisée sur les polymères de coordination synthétisés. Ces techniques vont nous permettre d'observer les modes de vibration caractéristiques des liaisons C-C, C=C, C-O et M-O. L'observation de ces liaisons donne une information essentielle sur la coordination du ligand par le centre métallique.

Pour cela, le spectre μ -Raman de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone commerciale a été enregistré et comparé à celui du polymère de coordination de néodyme choisi comme référence pour l'étude des déplacements chimiques (Figure 21).

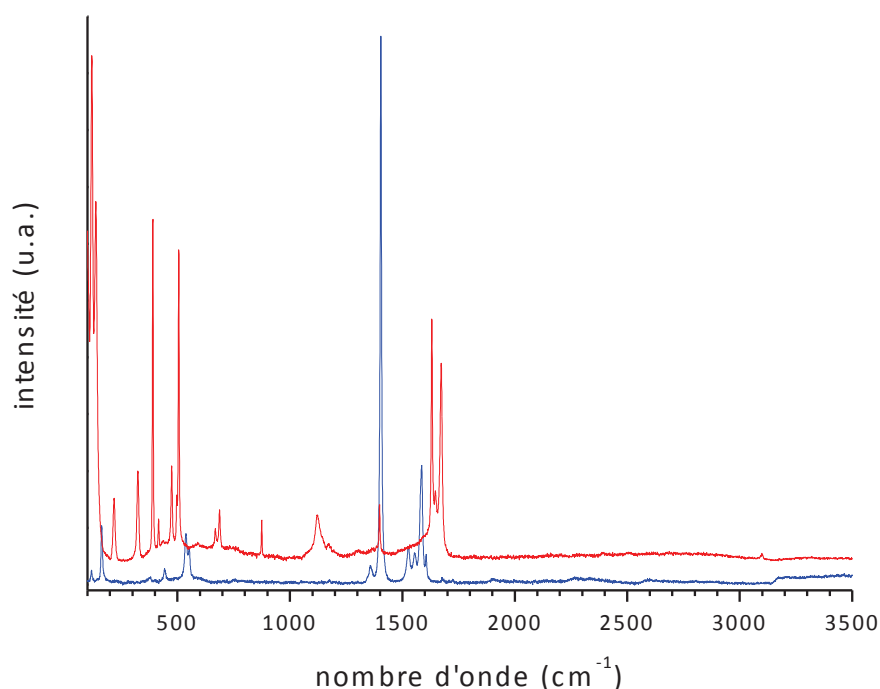


Figure 21 - Spectre μ -Raman de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (rouge) et du composé de coordination de néodyme $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (bleu)

La caractérisation par μ -Raman montre la coordination des ions Nd^{3+} par la DHBQ. On retrouve l'ensemble des bandes détaillées par Pawlukojc^{84, 85} pour la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. Le spectre enregistré présente des changements caractéristiques de la coordination du ligand par un centre métallique. Les bandes associées aux vibrations de la liaison O-H à 3303 cm^{-1} , présentes sur le spectre du ligand libre, n'apparaissent plus. La bande de l'élongation de la liaison C=O est décalée de 1650 cm^{-1} à 1580 cm^{-1} . Les nombreuses bandes dans la région $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ associées à la déformation du cycle aromatique de la DHBQ et à l'agitation de la liaison C=O présentes dans le spectre de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone n'apparaissent plus ou sont décalées sur le spectre du polymère. La disparition, le décalage ou l'atténuation des pics associés aux vibrations des liaisons

dans le composé coordonné confirment la formation d'un composé de coordination entre le néodyme et la DHBQ.

Une étude similaire est réalisée sur l'ensemble des polymères de coordination préparés à partir d'ions lanthanide (Figure 22).

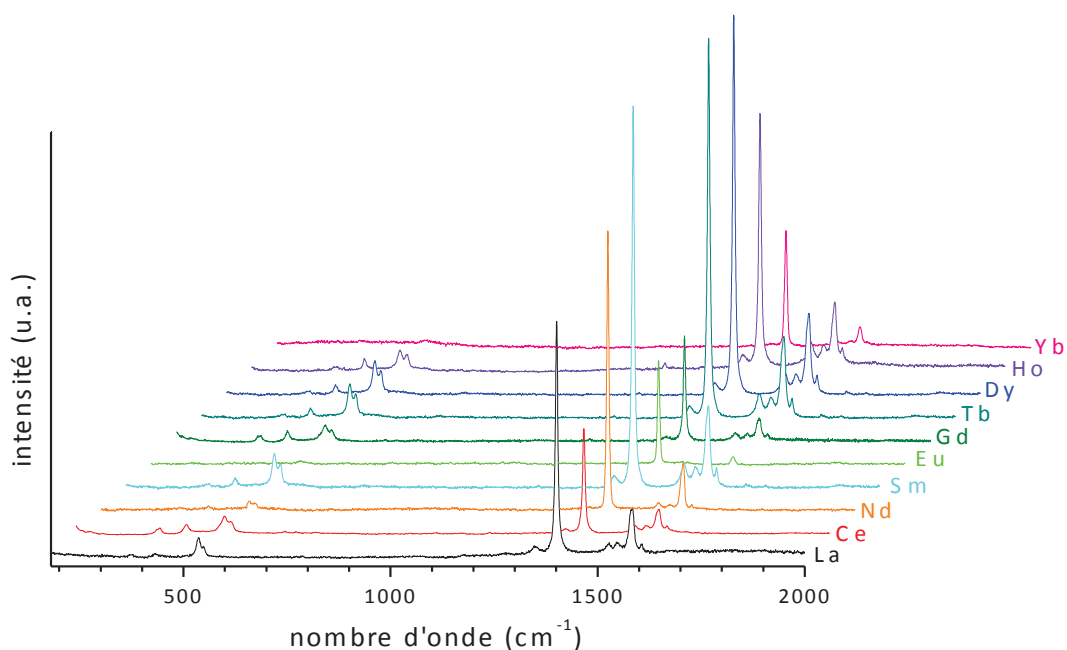


Figure 22 - Spectres μ -Raman des polymères de coordination de lanthanide

Les spectres obtenus présentent tous une allure semblable au spectre de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ choisi comme référence. Ceci nous confirme que, quel que soit l'ion lanthanide utilisé, il y a complexation avec la DHBQ et formation du composé de coordination.

Une observation plus précise des pics associés à l'élongation de la liaison C-C et de la liaison C=O est reportée sur la Figure 23.

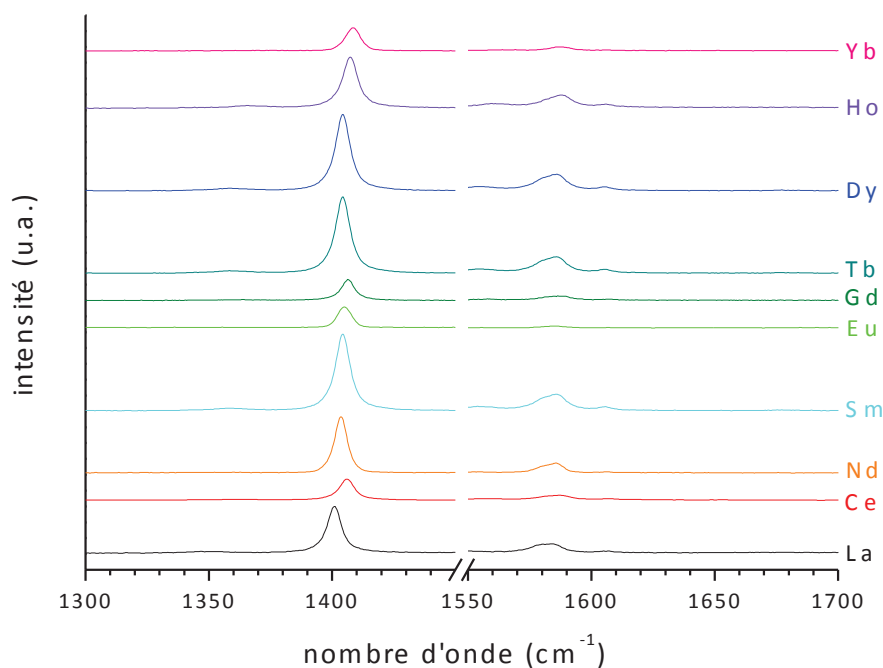


Figure 23 - Spectres μ -Raman des polymères de coordination de lanthanide

On remarque une variation linéaire des fréquences des bandes représentatives des vibrations des liaisons C-C et C=O vers des nombres d'onde plus grands avec le passage des lanthanides légers vers les lanthanides lourds. Ce décalage est cohérent avec l'augmentation de la masse de l'ion lanthanide. Ainsi, l'étude par spectroscopie μ -Raman a montré la formation de composés de coordination pour l'ensemble des ions lanthanide utilisés.

Une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée de la même manière que pour la spectroscopie μ -Raman afin de compléter et de confirmer les résultats de cette dernière. Les spectres de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone commerciale et du composé de coordination de néodyme sont reportés sur la Figure 24.

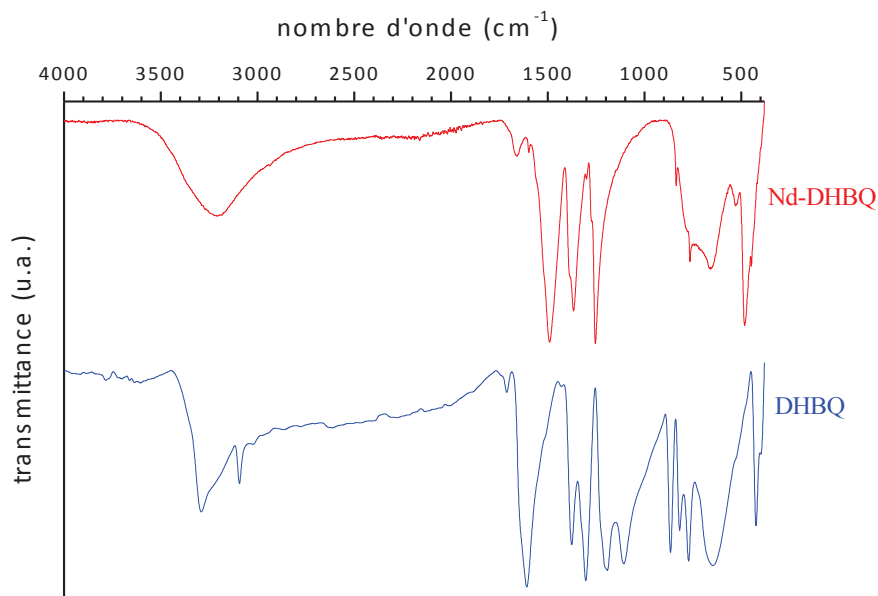


Figure 24 - Spectres IR de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone commerciale (bleu) et de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (rouge)

On retrouve sur les spectres IR les bandes caractéristiques des vibrations de la molécule 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, à savoir les torsions du cycle carboné et l'élongation de la liaison C-O vers 750 cm^{-1} , les élongations des liaisons C-C vers 850 cm^{-1} et l'élongation de la liaison C-O vers 1375 cm^{-1} et de la liaison C-O vers 1610 cm^{-1} . Le spectre enregistré pour le composé coordonné montre clairement un changement dans la position des trois bandes de vibration mentionnées. L'élongation des liaisons C-O et C=O apparaît respectivement dans ce cas vers 1250 cm^{-1} et 1490 cm^{-1} . On note aussi la disparition des pics associés à la déformation de la liaison CO-H vers 1200 cm^{-1} qui dans le polymère de coordination n'est plus possible.

Ainsi, l'étude par spectroscopie IR confirme la coordination de l'ion Nd^{3+} par la DHBQ et donc la formation d'un composé de coordination.

Les spectres IR ont aussi été enregistrés pour l'ensemble des polymères de coordination préparés à partir d'ions lanthanide (Figure 25).

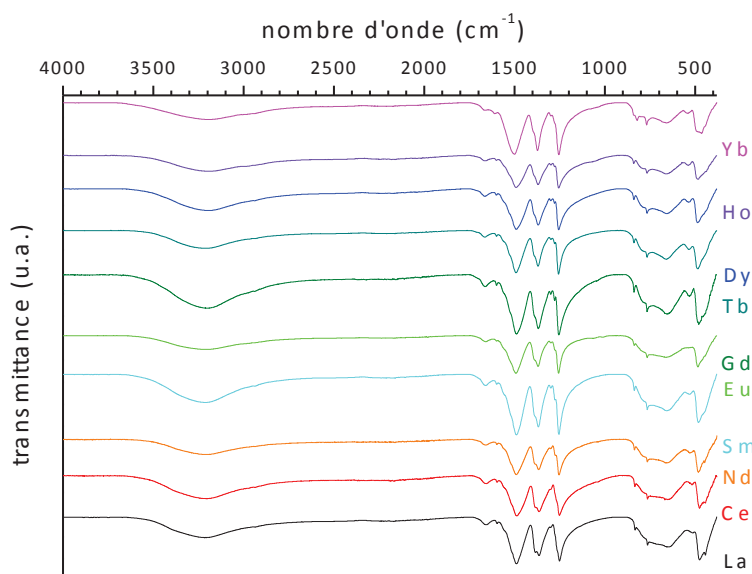


Figure 25 - Spectres IR des polymères de coordination de lanthanide

Les spectres IR pour la série des lanthanides présentent tous une allure identique au spectre du polymère de coordination de néodyme utilisé comme référence. On retrouve les trois bandes associées aux élongations des liaisons C-O et C=O à 1250 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} et 1490 cm^{-1} . La bande de l'élongation de la liaison C-C est également visible sur tous les spectres vers 500 cm^{-1} . L'ensemble de ces observations confirme les résultats vus sur le complexe de néodyme.

Une observation plus précise de la zone entre 900 cm^{-1} et 700 cm^{-1} a été réalisée sur l'ensemble des composés de coordination synthétisés (Figure 26).

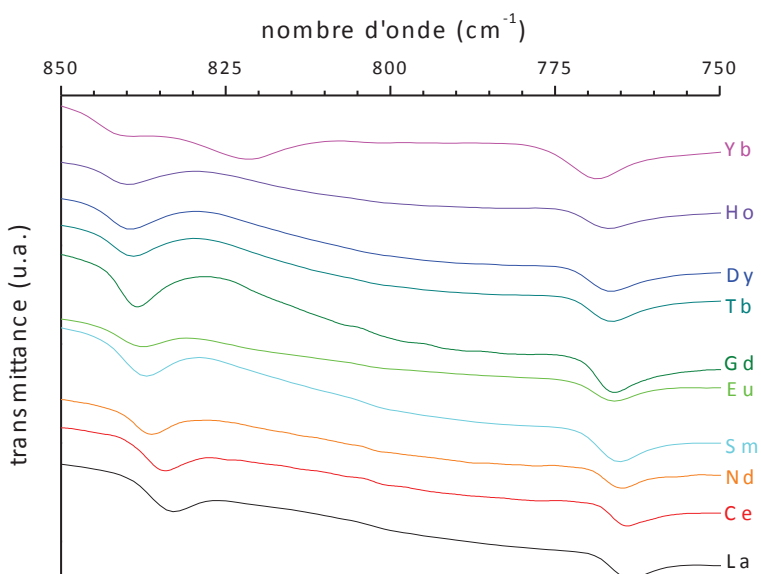


Figure 26 - Spectres IR des bandes associées à l'élongation C-O et à la déformation du cycle des polymères de coordination de lanthanide

Lorsque l'on regarde de plus près les spectres IR, on constate que la bande des déformations du cycle à 750 cm^{-1} et celle de la torsion de la liaison métal-oxygène à 850 cm^{-1} sont décalées avec l'utilisation de lanthanides lourds à la place des lanthanides légers. Comme pour la spectroscopie μ -Raman, le décalage en IR est linéaire avec la substitution des lanthanides légers par les lanthanides plus lourds.

Ainsi, l'étude par spectroscopie IR confirme les résultats de la spectroscopie μ -Raman, à savoir la formation de composés de coordination entre la DHBQ et les ions Ln^{3+} sur toute la série des lanthanides.

Les positions et les attributions des bandes de vibrations observées sont reportées et résumées dans le Tableau 1 à partir des travaux précédents de Pawlukojc^{84, 85} et Szabo⁸⁶.

Tableau 1 - Récapitulatif des fréquences de vibration et de leurs assignations pour les polymères de coordination de formule $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Fréquences expérimentales IR (cm^{-1})	Assignation	Fréquences expérimentales μ -Raman (cm^{-1})	Assignation
490	C-C _{élong}	120	Cycle _{tors}
750	Cycle _{déf}	160	Cycle _{déf}
850	O-Métal _{tors}	440	C=O _{déf hors plan}
1250	C-O _{élong}	530	Cycle _{tors}
1375	C-C _{élong}	560	CC-O _{déf}
1490	C=O _{élong}	1360	Cycle _{déf}
3200	C-H _{élong}	1580	C=O _{élong}
		1620	C=C _{élong}

Les études menées par spectroscopies μ -Raman et Infrarouge nous ont montré des modifications significatives du spectre du ligand libre lors de la réaction avec un ion terre rare. Ces

modifications indiquent clairement la complexation du cation par la DHBQ donc la formation du polymère de coordination.

Une étude par diffraction des rayons X sur poudre des composés obtenus va permettre de compléter les résultats précédents et nous apportera des informations essentielles sur l'état de cristallisation des polymères.

A.2.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les composés de coordination synthétisés à partir de lanthanide et de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Les résultats sont reportés sur la Figure 27.

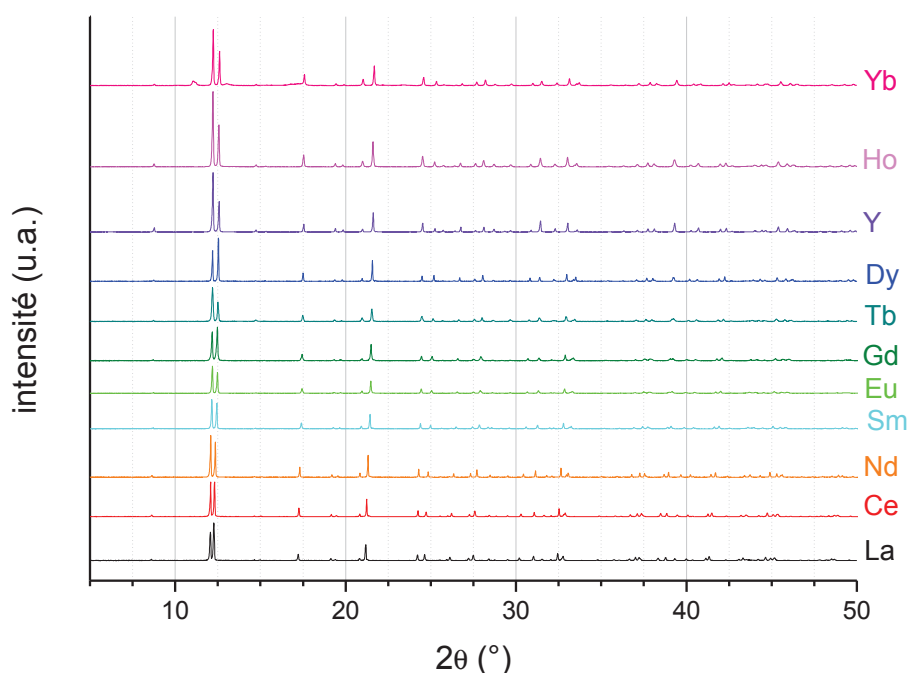


Figure 27 - Diagramme de diffraction des rayons X des polymères de coordination de lanthanide synthétisés.

Les diffractogrammes révèlent que les complexes de coordination cristallisent dans une maille hexagonale selon le groupe d'espace $R\bar{3}$. Quel que soit le lanthanide utilisé, on retrouve une seule phase et l'ensemble des pics peut être indexés. Les complexes d'ions lanthanide obtenus sont isostructuraux entre eux et leur structure est identique à celle décrite par Abrahams⁷⁵.

Une étude précise des plans cristallins (102), (110) et (112) est reportée sur la Figure 28.

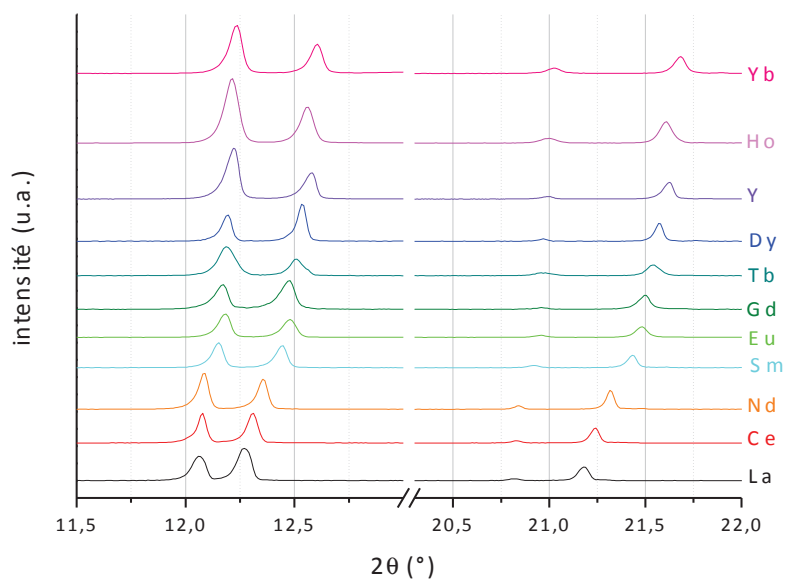


Figure 28 - Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des polymères de coordination de formule $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: pics correspondant aux plans (102), (110) et (112).

On note un décalage angulaire des pics DRX caractéristiques des plans (102), (110) et (112) avec le changement de lanthanide (Figure 28). Ce décalage est linéaire tout au long de la série de lanthanide. Ces observations semblent indiquer que le volume de maille varie avec le rayon ionique des lanthanides.

Une étude des paramètres de maille nous permettra de confirmer le caractère linéaire de la variation du volume de maille des polymères de coordination de lanthanide.

Les paramètres de maille a et c ont été étudiés après affinement de l'ensemble des diagrammes de diffraction selon la méthode APCM⁸⁷ (Affinement par Contrainte de Maille) à l'aide du logiciel Fullprof⁸⁸. Les paramètres de maille a et c ainsi déterminés sont reportés sur les Figure 29 et Figure 30.

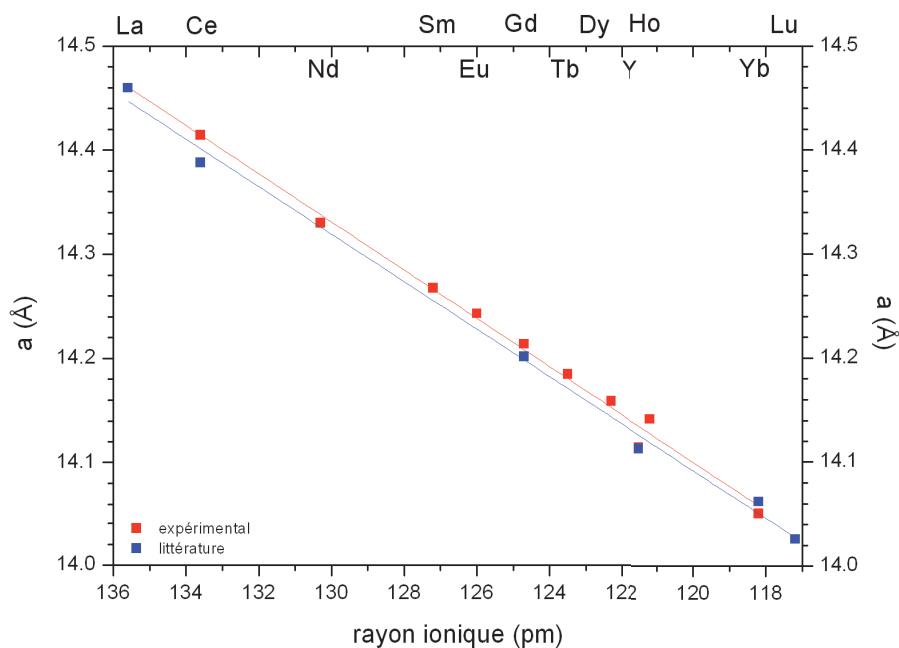


Figure 29 - Variation du paramètre de maille a en fonction du rayon ionique déterminé expérimentalement pour les polymères de coordination de formule $\text{Ln}_2\text{DHBQ}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Les courbes représentent la régression linéaire.

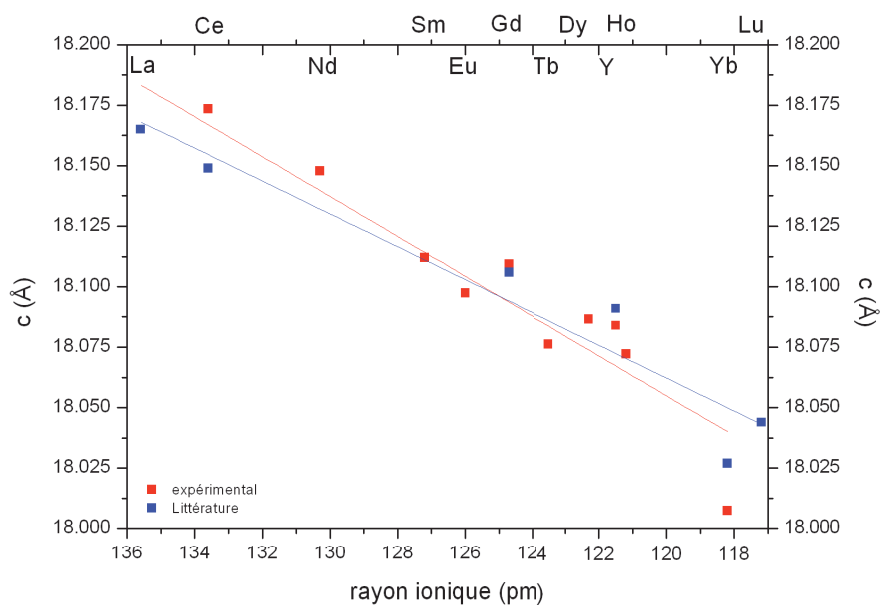


Figure 30 - Variation du paramètre de maille c en fonction du rayon ionique déterminé expérimentalement pour les polymères de coordination de formule $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Les courbes représentent la régression linéaire.

Les Figure 29 et Figure 30 nous montrent que la variation des paramètres de maille a et c du polymère de coordination en fonction du lanthanide est linéaire. Ce phénomène a déjà été observé

pour un polymère de coordination d'oxalate d'uranium et de plutonium⁸⁹. Cette variation linéaire des paramètres de maille avec le rayon ionique est cohérente avec la contraction lanthanidique. D'autre part, les valeurs de a et c obtenues sont en accord avec les paramètres de maille publiés dans la littérature par Abrahams⁷⁵.

Les valeurs de a et c nous ont permis de calculer le volume de maille pour les composés obtenus. Les résultats sont tracés sur la Figure 31.

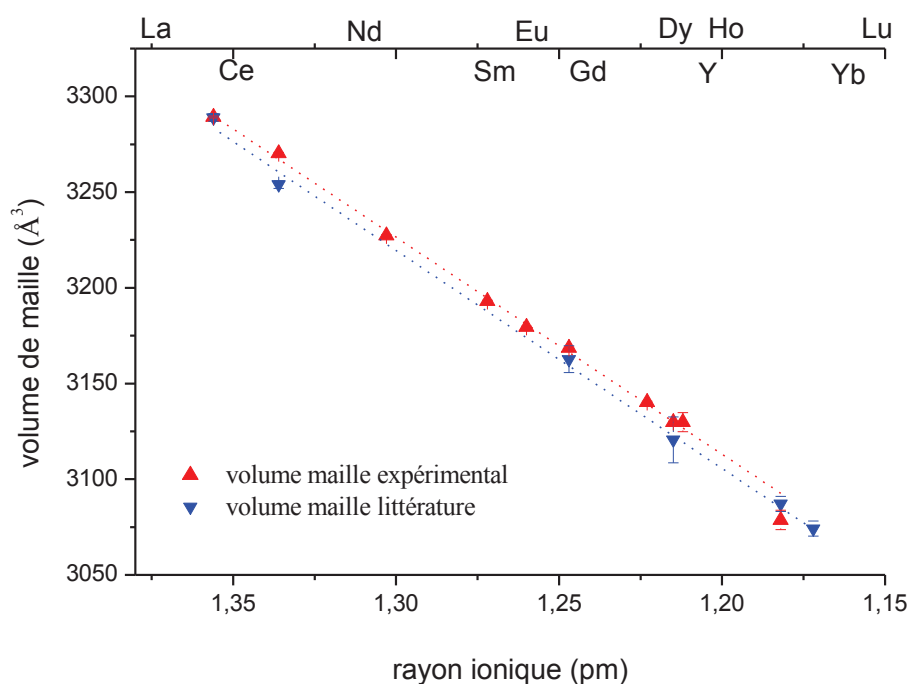


Figure 31 - Variation du volume de maille en fonction du rayon ionique déterminé expérimentalement pour les polymères de coordination de formule $\text{Ln}_2\text{DHBQ}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Les courbes en pointillés représentent la régression linéaire.

Fort logiquement, on note une diminution linéaire du volume de la maille hexagonale des polymères de coordination avec le rayon ionique. D'autre part, on remarque un bon accord entre les volumes de maille expérimentaux et ceux reportés dans la littérature par Abrahams⁷⁵

Le Tableau 2 résume l'ensemble des données expérimentales obtenues après affinement des diagrammes DRX.

Tableau 2 - Récapitulatif des paramètres de maille et des volumes de maille pour les composés de formule $\text{Ln}_2\text{DHBQ}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Lanthanide	Paramètre a Å	Paramètre c Å	Volume de maille Å ³
La	14,460(4)	18,165(4)	3289(8)
Ce	14,415(4)	18,174(6)	3270(10)
Nd	14,330(3)	18,148(3)	3227(6)
Sm	14,268(1)	18,112(2)	3193(3)
Eu	14,243(1)	18,097(3)	3180(4)
Gd	14,214(3)	18,109(6)	3169(9)
Tb	14,185(1)	18,076(1)	3150(2)
Dy	14,159(6)	18,086(1)	3140(7)
Ho	14,141(2)	18,072(3)	3130(5)
Yb	14,050(4)	18,007(6)	3079(10)
Y	14,114(6)	18,084(1)	3120(7)

L'ensemble des résultats de diffraction des rayons X et *a fortiori* d'affinement des paramètres de maille nous confirme que les polymères de coordination synthétisés à partir de différents lanthanides sont isostructuraux. Ils sont également isostructuraux à ceux dont la structure a été décrite par Abrahams⁷⁵, ce qui nous permet de connaître leur structure cristalline.

La structure des polymères de coordination, les plans et l'empilement des feuillets sont représentés sur la Figure 32.

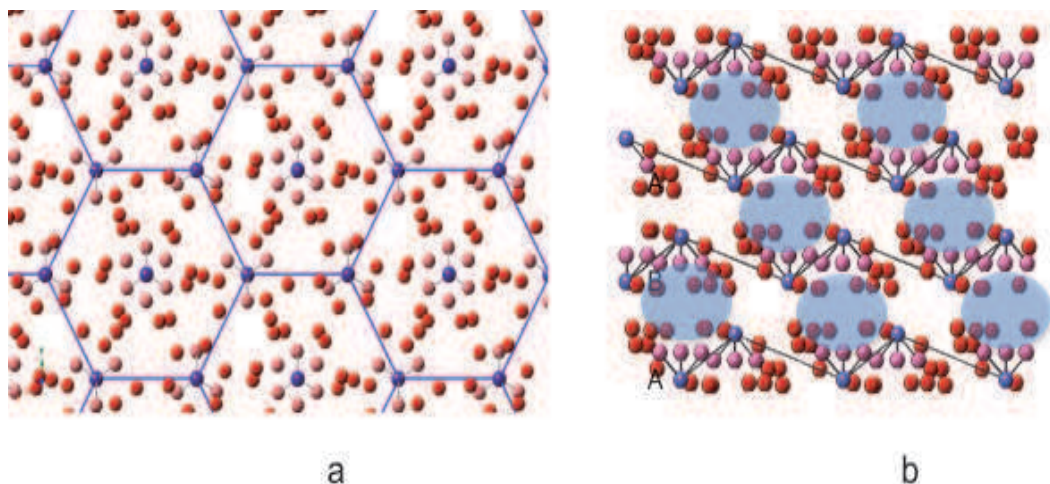


Figure 32 - (a) Représentation de la structure des feuillets des polymères de coordination de formule $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. (b) Représentation de l'empilement des feuillets et des clusters d'eau : H_2O des clusters (atomes en rouge), H_2O de coordination (atomes en rose)

Les plans des polymères de coordination $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ sont en forme de nid d'abeille. On retrouve sur chaque atome métallique trois ligands DHBQ et trois molécules d'eau qui complètent la sphère de coordination de ces derniers. Les lanthanides sont donc coordonnés à 9 atomes d'oxygène : 6 des DHBQ et 3 de l'eau. 18 molécules d'eau forment un cluster qui se place entre les plans formés par les atomes métalliques. Les feuillets sont ensuite empilés les uns sur les autres selon un empilement de type ABA. Les plans intermédiaires sont décalés d'une demi-maille. L'espace inter-feuillet est occupé par les clusters d'eau.

A.2.2.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage.

Les polymères de coordination ont été observés par microscopie électronique à balayage. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure 33.

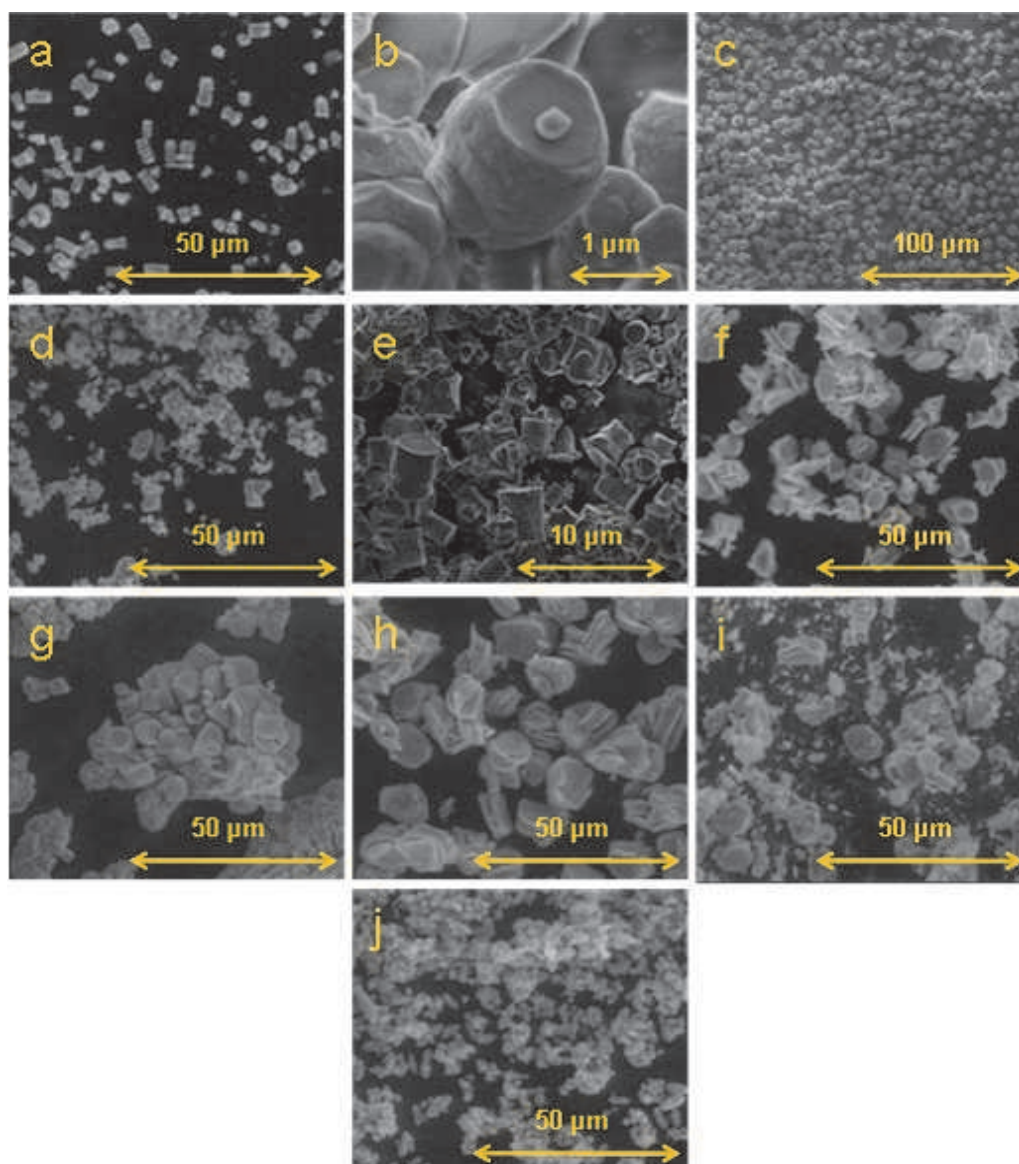


Figure 33 - Micrographies MEB des morphologies pour les polymères de coordination $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; (a) La ; (b) Ce ; (c) Nd ; (d) Sm ; (e) Gd ; (f) Tb ; (g) Dy ; (h) Ho ; (i) Yb ; (j) Eu

Une morphologie cylindrique se dégage pour plusieurs composés de lanthanide à savoir ceux de lanthane, cérium, néodyme, terbium, dysprosium, holmium, ytterbium et gadolinium. La distribution en taille des objets est peu homogène. On observe une variation de volume allant de $10 \mu\text{m}^3$ pour ceux à base de cérium et jusqu'à $80 \mu\text{m}^3$ pour les objets à base de néodyme. Le polymère de samarium présente des objets mal définis avec une géométrie très variable allant de $6 \mu\text{m}^3$ à $70 \mu\text{m}^3$. Le composé à base d'euprimum présente des objets rectangulaires d'environ $20 \mu\text{m}^3$.

Ces observations ne nous permettent pas de définir une morphologie type pour les composés de formule $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions de synthèse mises en œuvre.

Nous avons pu mettre en évidence la formation de polymères de coordination d'ions lanthanide monométalliques. Les composés obtenus sont isostructuraux et cristallisent dans une maille hexagonale selon le groupe d'espace $R\bar{3}$. On note cependant que les composés ne présentent pas de morphologie bien définie. Une morphologie cylindrique se dégage mais la taille des objets est très hétérogène.

Conclusion chapitre A.2.1

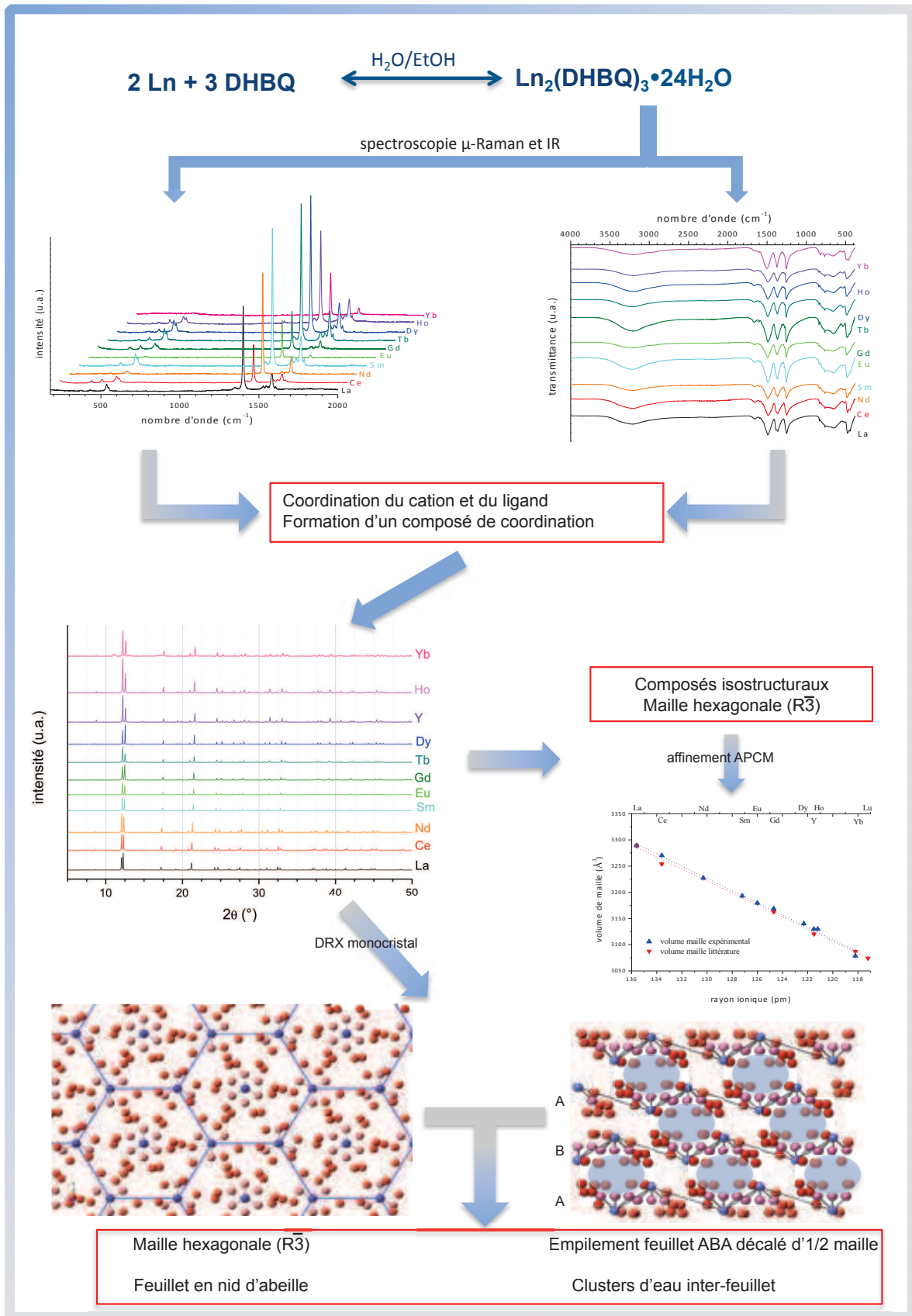
La synthèse de composés à partir du ligand 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone et d'ion lanthanide a conduit à l'obtention quantitative d'une poudre microcristalline pour l'ensemble des éléments 4f utilisés.

La caractérisation des poudres précipitées par spectroscopie μ -Raman et d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence la coordination des ions métalliques par le ligand DHBQ et par conséquent, la formation d'un composé de coordination. Le décalage linéaire des bandes de vibration avec l'utilisation de lanthanide plus lourd a laissé envisager la présence de composés isostructuraux tout au long de la série des lanthanides.

La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la formation de composés de coordination et plus précisément la formation de polymères de coordination cristallisant dans une maille hexagonale comme ceux publiés par Abrahams. L'observation du décalage angulaire des raies de diffraction avec l'utilisation de lanthanide lourd laisse supposer comme l'a déjà montré la spectroscopie μ -Raman et infrarouge la présence de composés isostructuraux. Cette hypothèse a été vérifiée et confirmée après affinement des paramètres de maille pour l'ensemble des composés préparés selon la méthode APCM. Nous avons pu mettre en évidence une variation linéaire des paramètres de maille a et c avec la variation d'ion terre rare. Cette variation confirme le caractère isostructural des composés obtenus. D'autre part, on observe une contraction du volume de la maille en accord avec la contraction lanthanidique.

L'observation des poudres par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence la formation d'objet micrométrique avec une morphologie globalement cylindrique.

Des polymères de coordination d'éléments 5f ont aussi été synthétisés à partir de sel d'américium. Cependant, la caractérisation par diffraction des rayons X des composés de coordination n'a pas permis de mettre en évidence une structure cristalline. L'activité alpha de l'américium a détruit la structure du composé avant l'analyse DRX.



A.2.3 Préparation des polymères de coordination bimétalliques

Après avoir pu mettre en évidence la possibilité de former des composés monométalliques, nous avons essayé de synthétiser des produits bimétalliques. Au-delà de la conversion des polymères de coordination mixtes en composés inorganiques, la synthèse de tels composés laisse également entrevoir l'obtention de matériaux moléculaires ou inorganiques possédant de nouvelles propriétés physiques (magnétisme, luminescence...).

A.2.3.1 Synthèse de polymères de coordination bimétalliques d'ions 4f

Des polymères de coordination bimétalliques ont été préparés selon le même protocole que les composés monométalliques à partir de lanthanide. Notre choix s'est porté sur le cérium en tant qu'analogie aux actinides (IV) de par ses différents degrés d'oxydation, sur le néodyme pour simuler l'américum (III) et sur le gadolinium pour ses propriétés magnétiques. La solution contenant les ions métalliques est préalablement homogénéisée avec les différents cations au rapport désiré, avant la réaction avec le ligand DHBQ. Des composés mixtes Nd/Gd et Nd/Ce ont ainsi été préparés de formule $Nd_{2x}Gd_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ et $Nd_{2x}Ce_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ (où $x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$). Les rapports finaux entre les lanthanides ont été vérifiés à l'aide d'une analyse EDS (Energive Dispersion Spectroscopy). Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Fractions x_{Ln} escomptées et expérimentales (déterminées par EDS : précision analyse 10 %) des polymères de coordination $Nd_{2x}Gd_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ et $Nd_{2x}Ce_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$

Elément Lanthanide	x_{Ln} escomptée	x_{Ln} expérimentale	Elément Lanthanide	x_{Ln} escomptée	x_{Ln} expérimentale
$Nd_2(DHBQ)_3, 24H_2O$	1,00	1,00	$Nd_2(DHBQ)_3, 24H_2O$	1,00	1,00
Gd	0,75	0,86	Ce	0,75	0,78
	0,50	0,61		0,50	0,52
	0,25	0,33		0,25	0,24
	0,00	0,00		0,00	0,00

Les résultats d'analyse EDS montrent une bonne concordance entre les rapports théoriques et les rapports expérimentaux pour le système Nd-Ce. On note une différence non négligeable pour les composés mixtes Nd-Gd que l'on peut attribuer à la différence d'hydratation du nitrate de gadolinium par rapport à l'hydratation théorique. Il est important de noter que cette différence provient

du caractère hydrophile du nitrate de gadolinium et non d'une précipitation préférentielle d'un lanthanide comme l'a montré Horlait⁹⁰.

A.2.3.2 Synthèse de polymères de coordination bimétalliques d'ions 4f-5f

Nous avons synthétisé des composés de coordination mixtes lanthanide - actinide afin d'étudier dans un premier temps les propriétés de couplage entre les métaux 4f et 5f. Puis dans un second temps, les polymères de coordination mixtes serviront de précurseurs à la synthèse de céramiques mixtes après un traitement thermique adapté. Nous avons donc synthétisé des polymères de coordination mixtes d'américium et de gadolinium à différentes teneurs en gadolinium (50 % et 10 %). Les solutions de cations sont préalablement préparées avant la réaction de précipitation avec la DHBQ à la teneur désirée. La DHBQ est ajoutée en excès au mélange Am-Gd afin que l'ensemble des cations réagissent. Une poudre apparaît pour chaque composition. Il est important de noter que dans le cas de composés mixtes américium-gadolinium aucune analyse structurale n'a pu être réalisée. L'activité alpha de l'américium étant importante, les noyaux d'hélium émis détruisent la structure des composés très rapidement.

A.2.3.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge et μ -Raman

Les composés mixtes $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et μ -Raman. Les résultats de l'analyse par spectroscopie μ -Raman du composé $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ sont reportés sur la Figure 34.

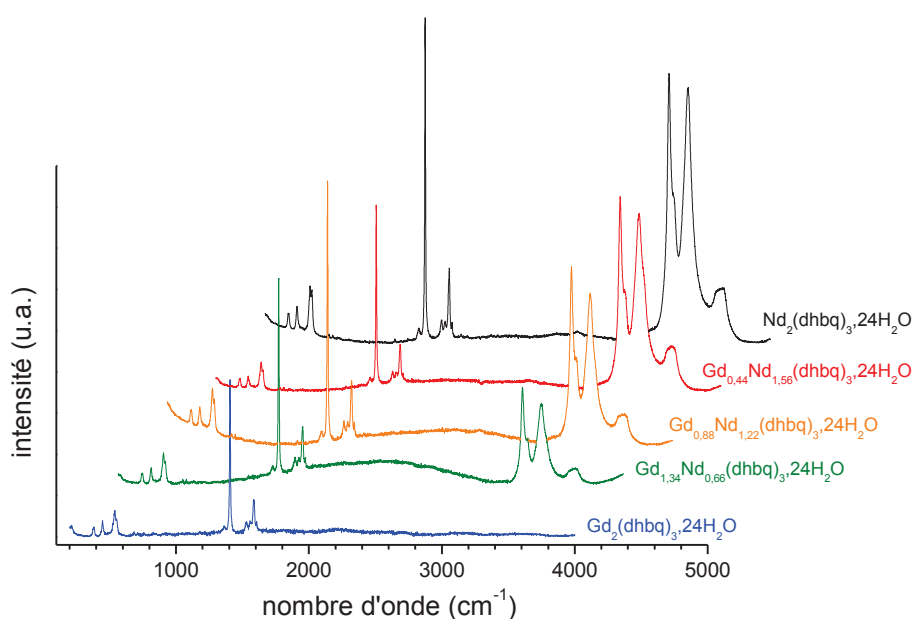


Figure 34 - Spectres μ -Raman des polymères de coordination pour le système Nd-Gd

Le spectre μ -Raman du composé mixte Nd-Gd peut être divisé en deux zones. La première zone entre 180 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} présente les mêmes bandes observées avec les polymères de coordination monométalliques. Ainsi, les bandes associées aux vibrations de la liaison O-H et à l'agitation de la liaison C=O ont disparu ou sont atténuées, la bande de l'élongation de la liaison C=O est décalée vers 1420 cm^{-1} ainsi que celles caractéristiques des déformations du cycle entre 180 cm^{-1} et 500 cm^{-1} . La disparition, le décalage ou l'atténuation des bandes associées aux vibrations des liaisons dans le composé coordonné confirment la formation du polymère de coordination de composition $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. La deuxième zone caractéristique du spectre μ -Raman est la zone entre 3000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . On observe un massif issu de la luminescence du néodyme qui disparaît progressivement avec l'augmentation de la fraction molaire de gadolinium. La Figure 35 montre les bandes de vibration de la zone allant de 300 cm^{-1} à 600 cm^{-1} .

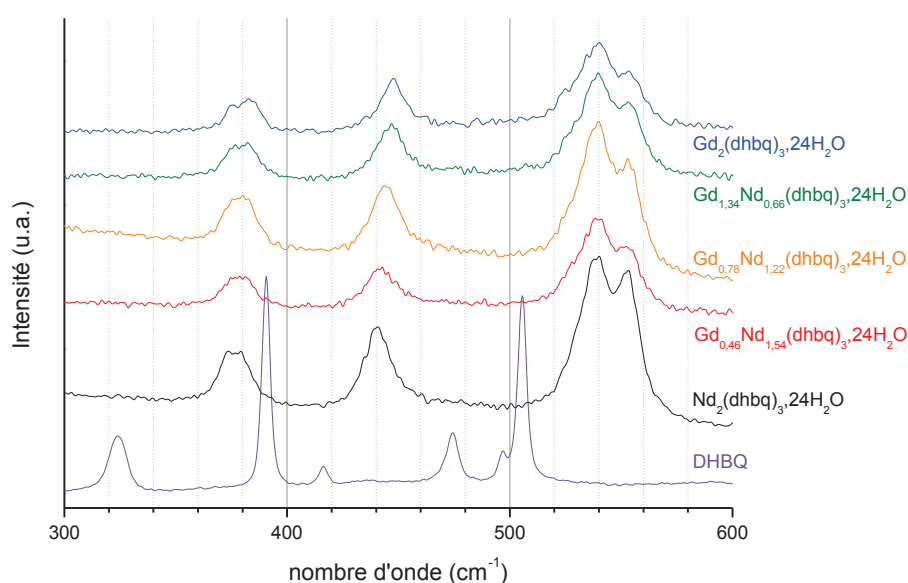


Figure 35 - Spectres μ -Raman des polymères de coordination pour le système Nd-Gd pour les pics associés aux vibrations du cycle, de la liaison C-O et de la liaison C=O

On voit clairement que les bandes de vibration associées aux déformations du cycle, visibles pour le ligand libre à 320 cm^{-1} et 505 cm^{-1} , disparaissent. La bande correspondant à la déformation angulaire de la liaison CC-O à 390 cm^{-1} est décalée à 370 cm^{-1} suite à la coordination de l'oxygène sur le cation lanthanide. La bande de vibration des liaisons C-O et C=O à 470 cm^{-1} est décalée à 450 cm^{-1} suite à la liaison entre les oxygènes et les ions lanthanide. D'autre part, on observe un décalage linéaire de la bande à 370 cm^{-1} vers les nombres d'onde plus grands avec la substitution du néodyme par le gadolinium sans pour autant avoir un élargissement ou un dédoublement de la bande. Ceci permet de dire qu'il y a formation d'une seule phase dans le composé.

L'ensemble de ces observations nous permet de dire qu'outre la formation du polymère de coordination mixte de formule $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, il n'y a formation que d'une seule phase

dans le composé synthétisé. Une étude similaire a été effectuée sur le polymère de coordination mixte $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Les mêmes résultats ont pu être observés.

On retrouve les mêmes bandes de vibration sur les spectres des composés mixtes et sur ceux des composés monométalliques. De la même façon que pour l'étude par diffraction, les bandes ne présentent pas d'asymétrie ou de séparation synonyme de l'existence de phases et non d'un composé homogène. La bande caractéristique de l'élongation de la liaison C=O est décalée de 1670 cm^{-1} pour le ligand libre à 1490 cm^{-1} pour le polymère de coordination.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée afin de conforter les résultats observés en spectroscopie μ -Raman. Les spectres enregistrés sont reportés sur la Figure 36 et la Figure 37.

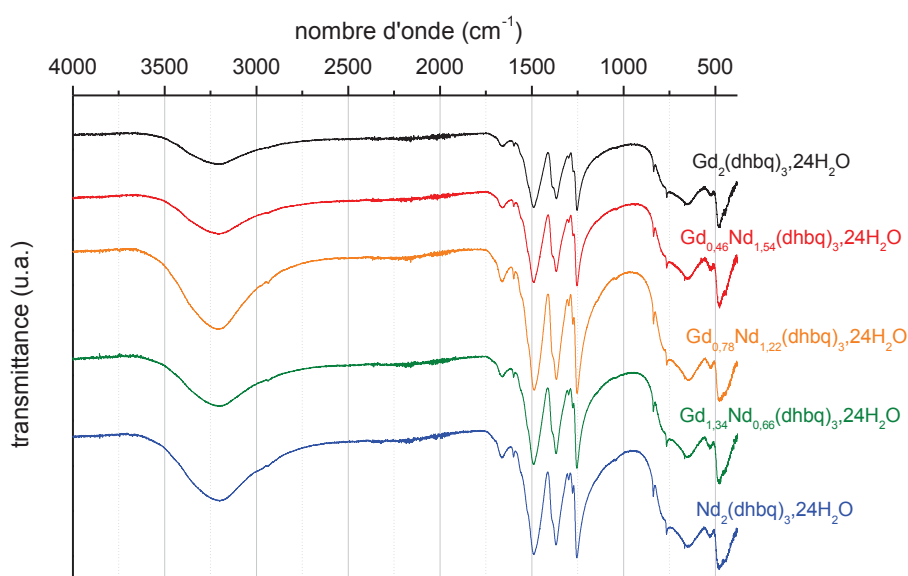
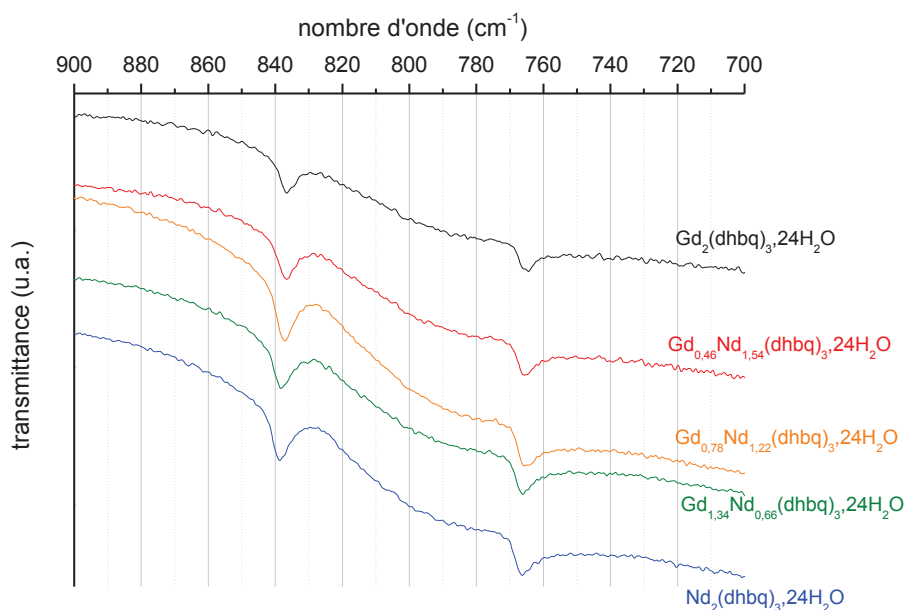


Figure 36 - Spectres IR des polymères de coordination de formule $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

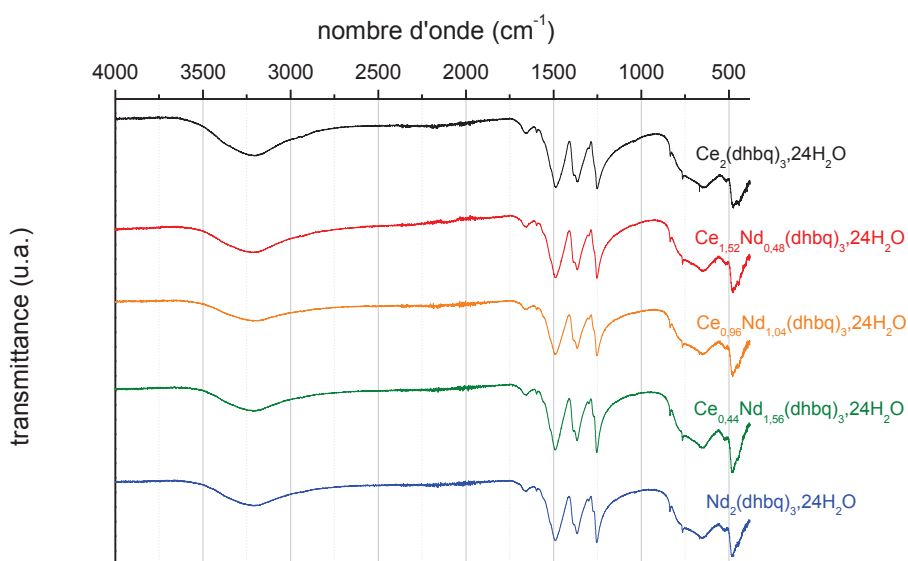
Les spectres IR des composés mixtes présentent les mêmes bandes caractéristiques que pour les composés monométalliques ; à savoir, l'élongation des liaisons C-O et C=O qui apparaît respectivement aux alentours de 1250 cm^{-1} et 1490 cm^{-1} . On note aussi la disparition des pics associés à la déformation angulaire de la liaison CO-H vers 1200 cm^{-1} .

Une étude des bandes associées à l'élongation de la liaison C-C et C-O est reportée (Figure 37).


 Figure 37 - Spectres IR des polymères de coordination de formule $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

On remarque un léger décalage des bandes de vibration associées à l'élongation de la liaison C-C à 835 cm^{-1} et de la liaison C-O à 740 cm^{-1} avec la substitution du néodyme par le gadolinium. Les bandes sont uniformes sur tous les spectres, on n'observe ni élargissement ni dédoublement de bande ; il y a donc formation d'une seule phase, comme on l'a déjà vu sur la spectroscopie μ -Raman.

La même étude est réalisée sur le composé mixte $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Le spectre global est reporté sur la Figure 38 et le spectre détaillé pour les bandes de vibration des élongations C-C et C-O est visible sur la Figure 39. Les mêmes conclusions que précédemment peuvent être tirées.


 Figure 38 - Spectres IR des polymères de coordination de formule $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

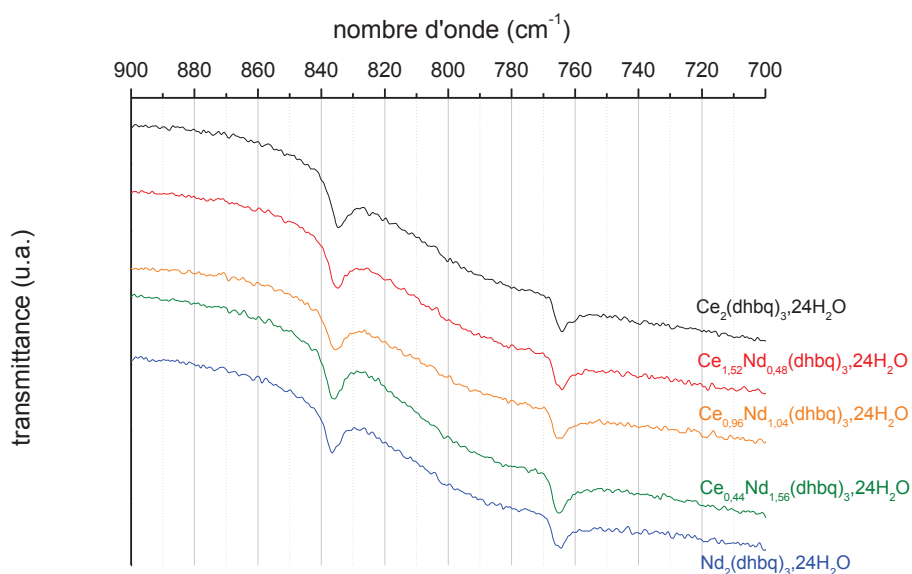


Figure 39 - Spectres IR des polymères de coordination de formule $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Ainsi, la spectroscopie IR et μ -Raman a montré que dans le cas de systèmes mixtes Nd-Ce et Nd-Gd, il était possible de coordonner le ligand aux ions lanthanide sans présenter une démixtion en deux polymères monométalliques. Ceci nous permet d'envisager la présence de solutions solides au sein des polymères de coordination mixtes. Une étude par diffraction des rayons X et l'affinement des paramètres de maille de l'ensemble des systèmes mixtes peut permettre de confirmer la présence d'une solution solide ou d'une seconde phase.

A.2.3.4 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

Les polymères de coordination mixtes Nd-Ce et Nd-Gd ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin de déterminer le système cristallin des composés mixtes et d'étudier l'homogénéité de la distribution des cations dans la maille.

Les diagrammes de diffraction des rayons X pour le composé $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ sont reportés sur la Figure 40

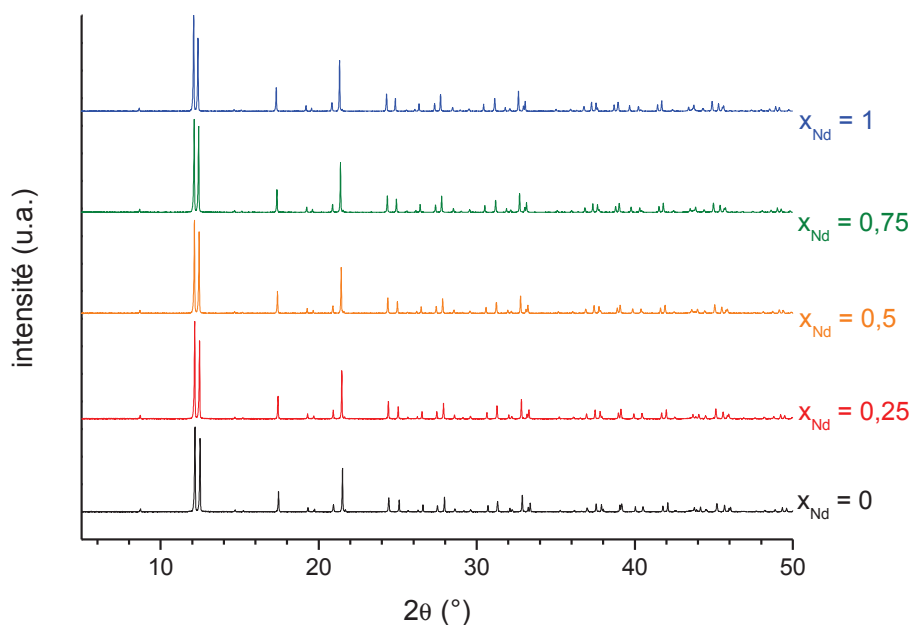


Figure 40 - Diffractogrammes des rayons X sur poudre des polymères de coordination de formule $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

L'ensemble des diagrammes DRX pour les compositions mixtes présente les mêmes pics que pour les composés monométalliques. Les composés mixtes cristallisent eux aussi dans une maille hexagonale selon le groupe d'espace $R\bar{3}$. Ainsi les composés mixtes et les pôles purs sont isostructuraux.

Un agrandissement a été réalisé sur les trois pics principaux des diagrammes à savoir les pics correspondant au plan (102) à $12,2^\circ$, (110) à $12,4^\circ$ et (112) à $21,5^\circ$ (Figure 41).

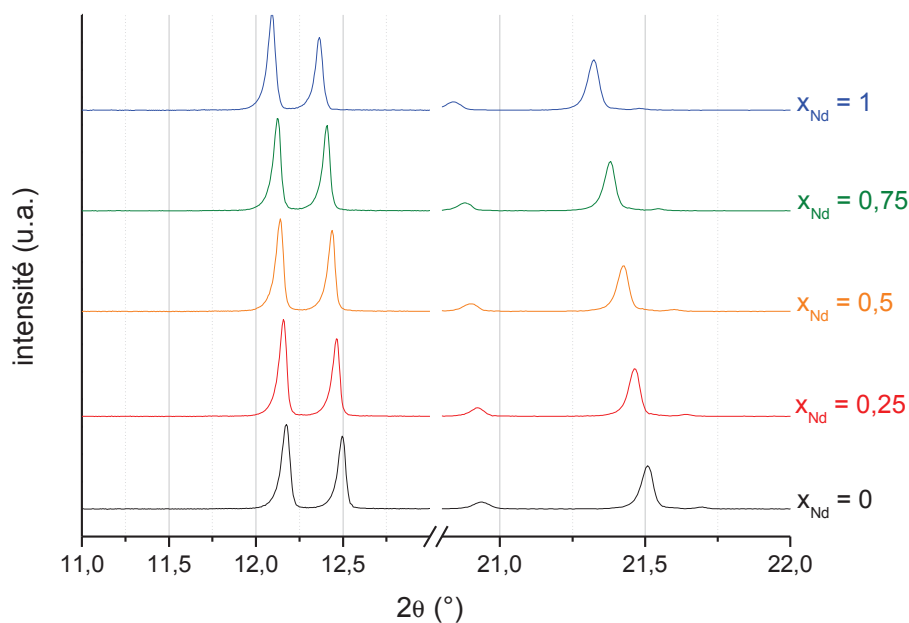


Figure 41 - Diffractogrammes de rayons X sur poudre des polymères de coordination de formule $\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: zoom sur les pics correspondant aux plans (102), (110) et (112)

On peut voir un décalage linéaire des positions angulaires des pics d'un polymère de coordination monométallique vers un autre dû à la différence de rayon ionique des éléments lanthanide trivalents⁸⁰ ($R_{(\text{Nd}^{3+})} = 1,306 \text{ \AA}$; $R_{(\text{Gd}^{3+})} = 1,247 \text{ \AA}$). D'autre part, les pics DRX sont bien définis, il n'y a pas de dissymétrie (épaulement, dédoublement) ou d'élargissement des raies. On en déduit qu'il n'y a pas apparition d'une phase cristalline secondaire. La phase cristalline obtenue est homogène, ce qui semble indiquer la formation d'une solution solide au sein du polymère de coordination.

Les diagrammes de diffractions des rayons X sur poudre ont été affinés par la méthode APCM comme pour les composés monométalliques. Les volumes de maille a et c obtenus sont reportés sur la Figure 42.

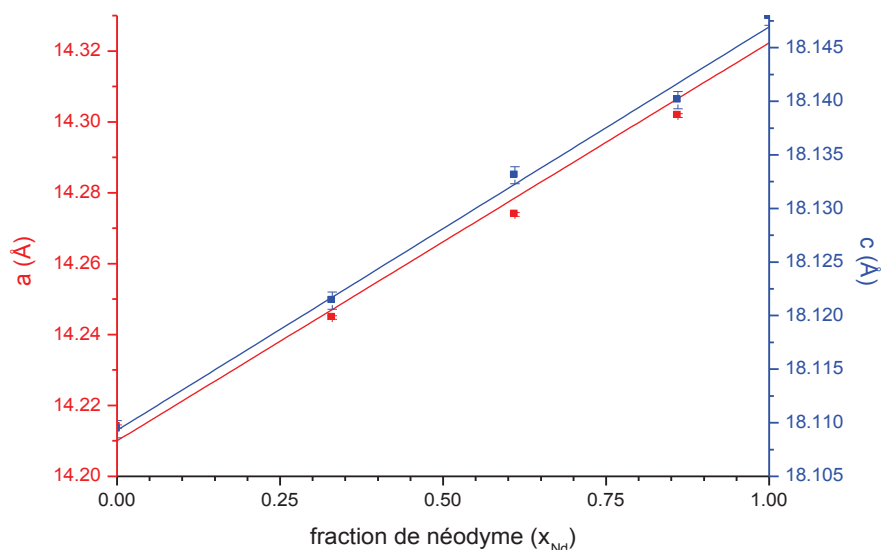


Figure 42 - Variation des paramètres de maille déterminés expérimentalement pour les solutions solides $Nd_{2x}Gd_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ en fonction de la fraction de néodyme (X_{Nd})

En accord avec l'hypothèse de l'existence d'une solution solide au sein du polymère de coordination, lors du remplacement progressif du gadolinium par le néodyme, les paramètres de maille a et c croissent de façon linéaire. Cette variation linéaire vérifie la loi de Vegard⁹¹. L'hypothèse d'une solution solide au sein du polymère de coordination est donc vérifiée quelle que soit la composition des produits.

La même procédure a été appliquée au système mixte Nd-Ce. Les diagrammes de diffraction sont reportés sur la Figure 43 et la variation angulaire des pics principaux sur la Figure 44.

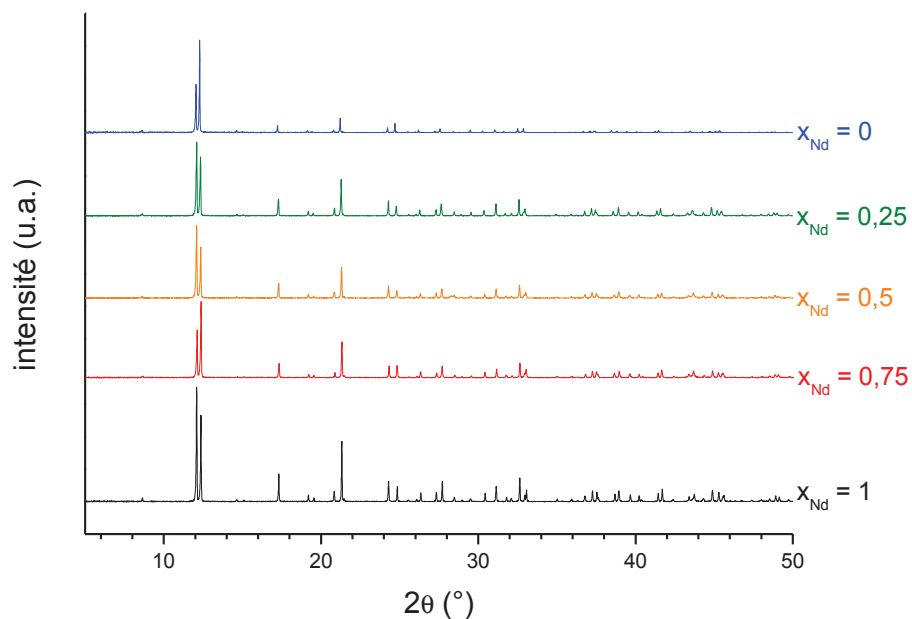


Figure 43 - Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des polymères de coordination de formule $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

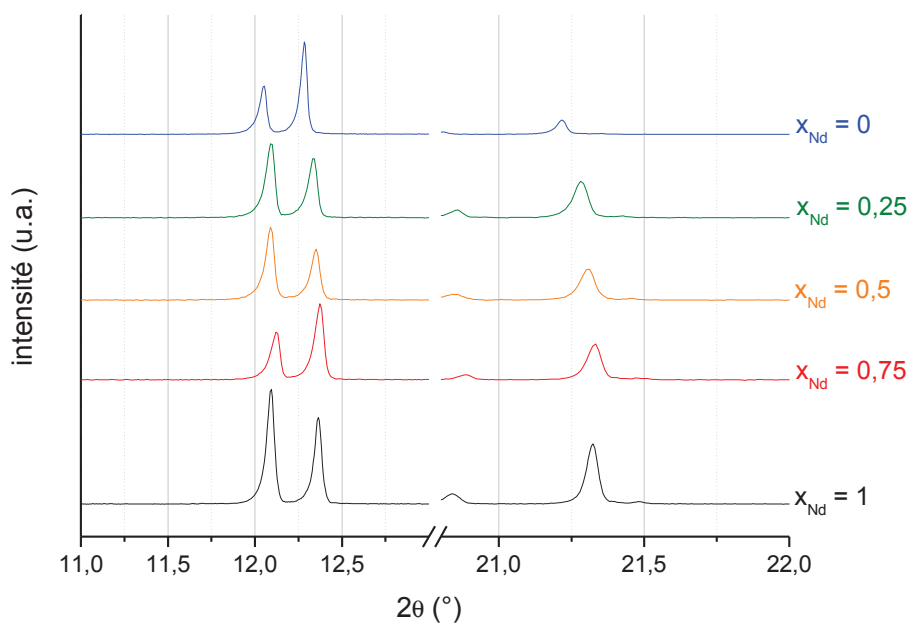


Figure 44 - Diffractogrammes de rayons X sur poudre des polymères de coordination de formule $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: zoom sur les pics correspondant aux plans (102), (110) et (112)

On constate que les polymères de coordination mixtes $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_{(2-2x)}(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ sont isostructuraux. Le décalage des raies de diffraction est en accord avec la substitution du néodyme par le cérium⁸⁰ ($R_{(\text{Nd}^{3+})} = 1,306 \text{ \AA}$; $R_{(\text{Ce}^{3+})} = 1,1336 \text{ \AA}$).

Les résultats de l'affinement des paramètres de maille a et c pour les composés mixtes Nd-Ce par la méthode APCM sont reportés sur la Figure 45.

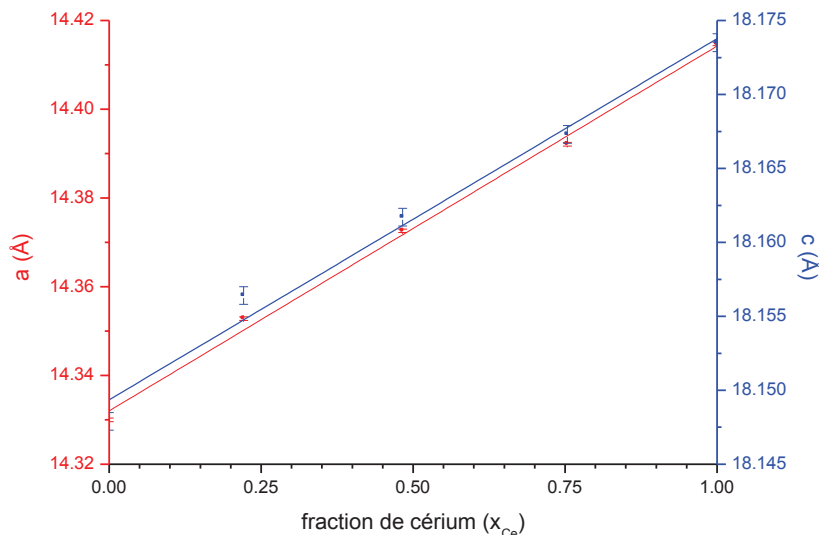


Figure 45 - Variation des paramètres de maille a et c déterminés expérimentalement pour les solutions solides $Nd_{2x}Ce_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ en fonction de la fraction de néodyme (X_{Ce})

Comme pour le système Nd-Gd, les paramètres de maille a et c des polymères de coordination $Nd_{2x}Ce_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ augmentent linéairement avec la fraction molaire de cérium. La variation linéaire de a et c est en accord avec la loi de Végard : il y a donc bien une solution solide donc une répartition homogène et aléatoire des ions néodyme et cérium dans la maille hexagonale.

L'étude par diffraction des rayons X sur les polymères de coordination mixtes Nd-Gd et Nd-Ce nous a permis de montrer la formation de composés isostructuraux et cristallisant sous le même groupe d'espace que les composés monométalliques. La distribution des différents cations dans la structure se fait de façon aléatoire et homogène. On retrouve des solutions solides de lanthanide au sein des polymères.

A.2.3.5 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les polymères de coordination mixtes de formule $Nd_{2x}Gd_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ et $Nd_{2x}Ce_{(2-2x)}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ ont été observés par microscopie électronique à balayage. Les micrographies des différentes compositions sont reportées sur la Figure 46.

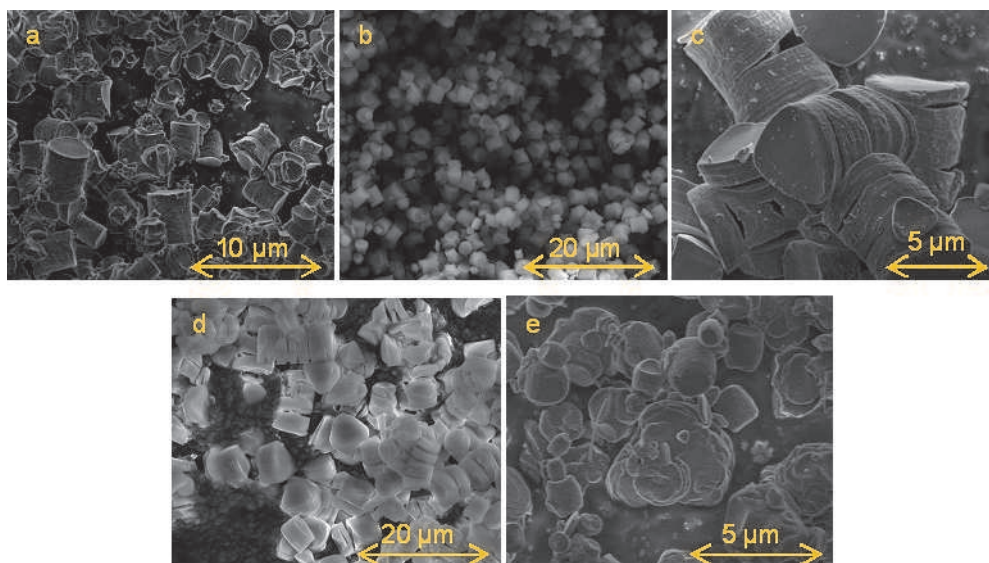


Figure 46 - Micrographies MEB des polymères de coordination mixtes : (a) $Gd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$; (b) $Nd_{1,22}Gd_{0,78}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$; (c) $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$; (d) $Nd_{1,04}Ce_{0,96}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$; (e) $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$

L'observation des micrographies permet de dégager une morphologie générale cylindrique sur l'ensemble des échantillons. Cependant, les objets sont peu homogènes, excepté pour les polymères $Nd_{1,22}Gd_{0,78}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ et $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$. La plupart des objets restent mal définis et de taille très hétérogène. Le volume des objets varie entre $300 \mu m^3$ pour le composé $Nd_{1,04}Ce_{0,96}(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ à $10 \mu m^3$ pour $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$.

Aucune analyse par microscopie électronique à balayage n'a pu être réalisée sur les composés mixtes américium-gadolinium

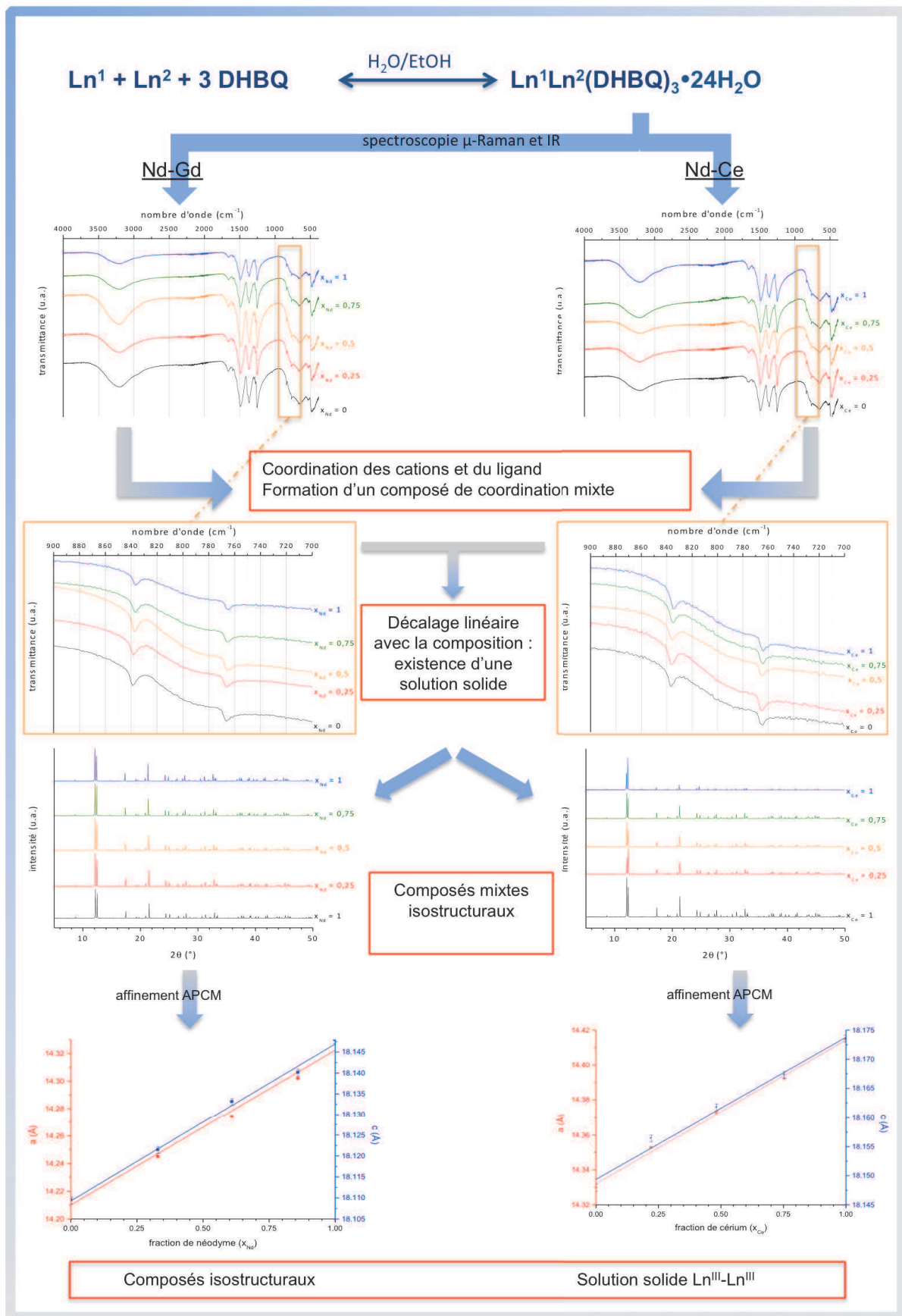
Cette étude nous aura montré qu'il était possible de synthétiser des polymères de coordination mixtes d'ions lanthanide. Ces composés de coordination sont isostructuraux avec les composés monométalliques et ceux d'Abrahams⁷⁵. La précipitation des différents ions a été congruente, le rapport cation/cation introduit en solution se retrouve dans le polymère de coordination sous forme de solution solide. Ainsi, ces composés homogènes de lanthanide peuvent être de bons précurseurs pour la préparation de composés inorganiques mixtes.

Conclusion chapitre A.2.3

Après avoir préparé des polymères de coordination monométalliques, nous avons voulu étudier la possibilité de préparer des composés mixtes. Pour cela, la synthèse de composés à partir de la DHBQ et d'un mélange de deux ions lanthanide a été réalisée. La réaction a conduit à l'obtention quantitative de poudres microcristallines pour l'ensemble des mélanges préparés.

La caractérisation des poudres précipitées par spectroscopie μ -Raman et d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence la coordination des ions métalliques par le ligand DHBQ et par conséquent, la formation de composés de coordination. Pour les systèmes mixtes, aucun dédoublement de bande ni élargissement n'a été observé, signe de la formation de composés mixtes et non de deux systèmes monométalliques. On observe un décalage linéaire des bandes de vibration avec la substitution d'un lanthanide par un autre. Ceci laisse envisager la présence de composés homogènes et isostructuraux.

La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la formation de polymères de coordination mixtes isostructuraux cristallisant aussi dans une maille hexagonale. L'observation du décalage angulaire des raies de diffraction avec la substitution d'un lanthanide par un autre laisse supposer comme l'a déjà montré la spectroscopie infrarouge la présence de solution solide au sein des composés. Cette hypothèse a été vérifiée et confirmée après affinement des paramètres de maille pour l'ensemble des composés mixtes préparés selon la méthode APCM. Les paramètres de maille a et c varient linéairement avec le rapport Ln/Ln. Cette variation est en accord avec la loi de Vegard ce qui confirme bien la présence de solution solide de lanthanide dans les polymères de coordination mixtes.



, .3 Synthèse et caractérisation de polymères de coordination par voie anhydre

A.3.1 Préparation des polymères de coordination monométalliques

On a pu voir le rôle majeur de l'eau dans la structure des polymères de coordination préparés par voie aqueuse. Cette eau est primordiale dans la cohésion de la structure cristallographique. Ainsi, développer des synthèses anhydres nous permettra éventuellement d'étudier les composés de coordination de DHBQ et de métaux du groupe *f* d'un type nouveau. De plus, l'utilisation de telles conditions de synthèse va nous permettre d'utiliser des métaux, et plus particulièrement les actinides, possédant des degrés d'oxydation soit instables, soit hydrolysables ou très réactifs (oxydant ou réducteur fort).

A.3.1.1 Synthèse de polymères de coordination monométalliques

A.3.1.1.1 Synthèse de polymères de coordination monométalliques d'éléments 4f

Les synthèses de polymères de coordination en absence d'eau et d'oxygène ont été réalisées dans des boîtes à gants sèches sous argon. La 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone est utilisée sans aucune préparation préalable. Différents précurseurs métalliques ont été utilisés comme des adduits THF de lanthanide $\text{NdCl}_3(\text{THF})_n$, $\text{GdCl}_3(\text{THF})_n$, $\text{SmCl}_3(\text{THF})_n$ où $n = 2, 3$ ou 4 . Ces derniers ont été préparés selon la procédure décrite dans la littérature par Barbier-Baudry⁹² à partir de chlorure de lanthanide anhydre. Un excès de ligand est utilisé pour s'assurer de la complexation de la totalité des cations. Lors de l'ajout sous agitation de la solution contenant le ligand sur la solution de cations, un précipité rouge foncé apparaît immédiatement et quantitativement. Les échantillons sont conservés dans des boîtes à gants anhydres.

Il est important de noter que les solides obtenus ne sont pas cristallins, ce qui ne nous permet pas d'envisager une étude par diffraction des rayons X sur poudre. Cependant, une étude par diffraction sur monocristal est réalisée sur un cristal de complexe de gadolinium obtenu par recristallisation lente dans le THF.

Les mesures EDS des différents polymères de coordination nous donnent pour l'ensemble de la série les mêmes résultats (Tableau 4)

Tableau 4 - Mesures EDS (précision 10 %) sur les composés de coordination d'éléments 4f préparés par voie anhydre

Lanthanide	Métal % atomique	Oxygène % atomique	Chlore % atomique
Nd	13	74	13
Gd	15	70	15
Sm	20	60	20

Les résultats EDS et l'analyse thermogravimétrique que nous détaillerons dans le chapitre B nous permettent raisonnablement de supposer que la formule chimique des polymères de coordination est Ln(DHBQ)Cl(THF).

A.3.1.1.2 Synthèse de polymères de coordination monométalliques d'éléments 5f

Des polymères de coordination avec des actinides ont aussi été synthétisés par voie anhydre. Pour cela, nous avons utilisé $U(Cl)_4$ et $Th(acac)_4$ comme précurseurs d'actinide tétravalent. Un adduit THF, $UO_2Cl_2(THF)_2$, a été préparé pour avoir une source d'uranium (VI). Le reste de la synthèse suit la même procédure que pour les polymères de coordination anhydres de lanthanide. Les poudres ont aussi été récupérées de manière quantitative.

Une analyse EDS a été réalisée sur les poudres obtenues. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5.

Tableau 5 - Mesures EDS sur les composés de coordination d'éléments 5f préparés par voie anhydre

Actinide	Métal % atomique	Oxygène % atomique	Chlore % atomique
Th (IV)	15	85	0
U (VI)	13	76	11

Les résultats EDS couplés à l'analyse thermogravimétrique (Cf. Chapitre B) nous permettent raisonnablement de supposer que la formule chimique du composé de coordination de thorium est $Th(DHBQ)_2(THF)_2$. Ainsi, le thorium serait entouré de six atomes d'oxygène, 4 provenant des DHBQ et 2 des THF. On peut donc supposer que le composé de coordination est un polymère bidimensionnel comme dans le cas du composé $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ⁵⁶.

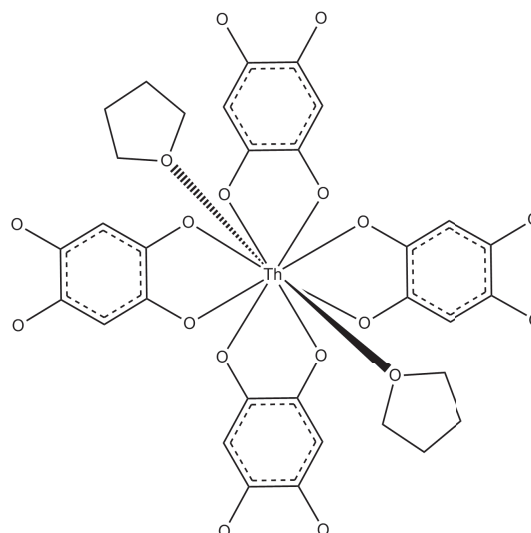


Figure 47 - Représentation de la structure partielle du composé de coordination de thorium préparé en conditions anhydres.

Quant au composé préparé à partir de l'ion uranyle, les données EDS seules ne nous permettent pas de pouvoir proposer raisonnablement une structure.

A.3.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge.

Le complexe de néodyme préparé par voie anhydre a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. La comparaison avec le polymère de néodyme préparé par voie aqueuse est reportée sur la Figure 48.

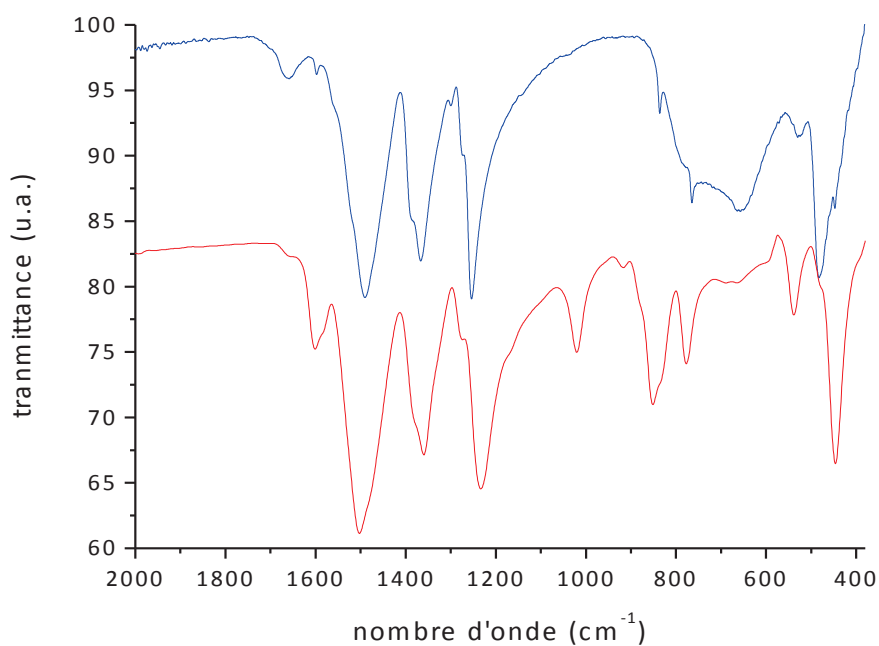


Figure 48 - Spectres IR du polymère de coordination de néodyme préparé par voie aqueuse (bleu) et par voie anhydre (rouge)

La caractérisation par spectroscopie IR de l'ensemble des composés de cette série présente les mêmes bandes de vibration. Le spectre IR du composé de néodyme nous permet de voir les bandes caractéristiques de l'élongation des liaisons C-O et C=O à 1250 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} et 1490 cm^{-1} . On retrouve aussi la bande d'élongation de la liaison C-C vers 500 cm^{-1} . Pour le spectre du composé préparé par voie anhydre, on voit clairement la bande vers 1050 cm^{-1} associée à l'élongation de la liaison C-O du THF. Les bandes à 750 cm^{-1} et 850 cm^{-1} associées à l'élongation de la liaison C-O et C-C sont clairement visibles dans le cas du composé préparé par voie anhydre.

Ainsi, la caractérisation par spectroscopie IR nous permet de voir que le néodyme est coordonné à la DHBQ. D'autre part, la présence de la bande associée à la liaison C-O du THF semble indiquer qu'il y a du THF cristallisé dans la structure du composé de coordination.

Le polymère de coordination de thorium a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Les résultats sont reportés sur la Figure 49.

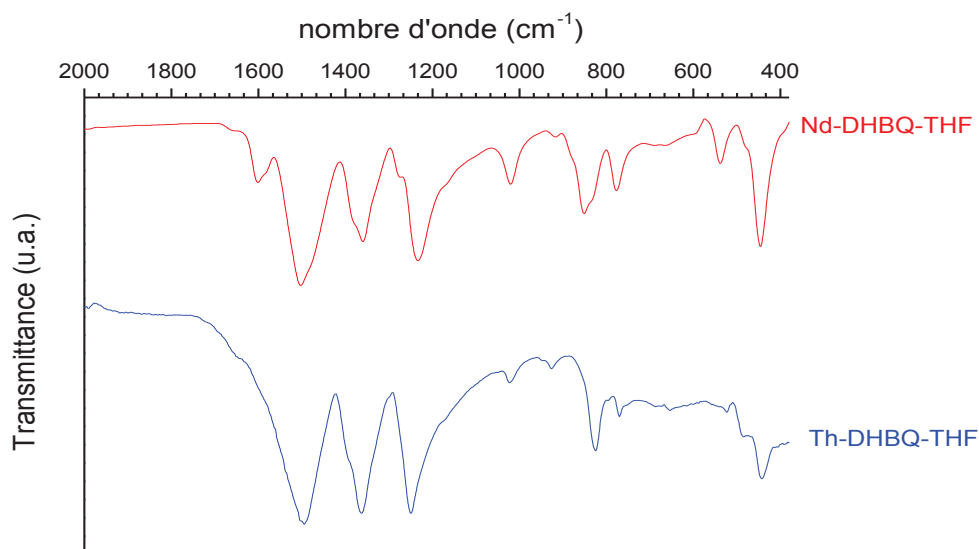


Figure 49 – Spectres IR des polymères de coordination de néodyme (rouge) et de thorium (bleu) préparés par voie anhydre.

Le spectre IR du composé de thorium montre les mêmes bandes de vibration déterminées pour le composé de néodyme préparé en milieu anhydre. Ainsi, du THF cristallisé est aussi présent dans la structure du composé de thorium.

La spectroscopie IR par le décalage de la bande associée à l'élongation C=O à 1490 cm^{-1} de la DHBQ nous permet de dire qu'il y a coordination des différents cations avec la DHBQ.

A.3.1.3 Caractérisation par RMN

Afin de confirmer les résultats vus par spectroscopie infrarouge, le composé de thorium va être caractérisé par RMN du solide. Le spectre RMN du carbone 13 est représenté sur la Figure 50.

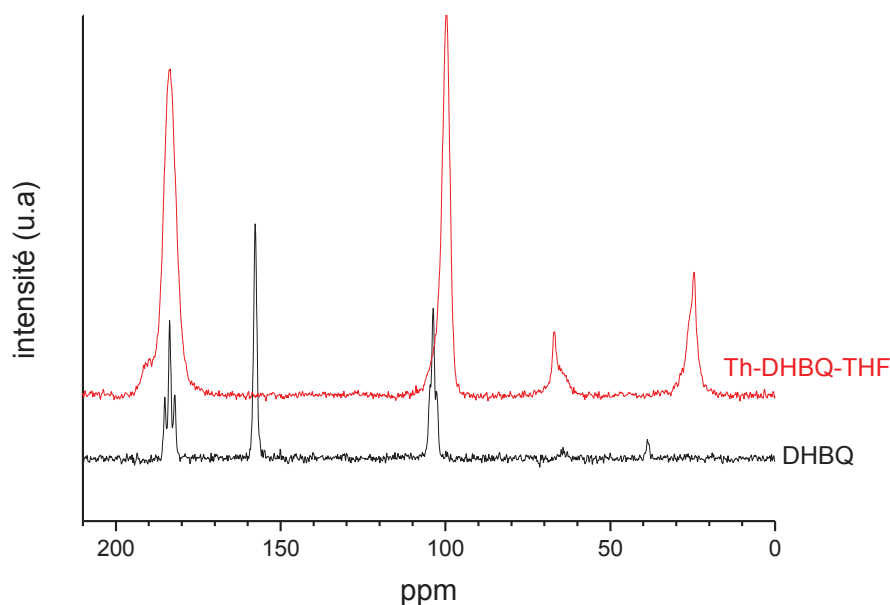


Figure 50 - Spectres RMN ^{13}C du complexe de thorium (rouge) et de la DHBQ libre (noir)

On note sur le spectre RMN du ^{13}C de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone libre les pics caractéristiques de la molécule. On retrouve à 102 ppm le pic du carbone C=C, à 157 ppm le pic du C-O et à 183 ppm le pic du carbonyle. L'analyse réalisée sur le polymère de coordination de thorium dans le THF confirme que nous avons toujours du THF dans la structure. Les deux pics du THF ressortent à 24 ppm pour le carbone du C-C et 67 ppm pour celui du C-O. D'autre part, on note la disparition du pic du carbone C-OH présent dans le ligand libre mais absent dans le polymère de coordination. Le décalage du pic associé au carbone de la liaison C=C montre une perte de l'aromaticité et une modification du ligand.

Ainsi, l'étude par spectroscopie RMN solide du carbone 13 nous permet de confirmer les résultats de la spectroscopie infrarouge, à savoir la formation du polymère de coordination de thorium.

A.3.1.4 Caractérisation par DRX monocristal

Les données DRX du monocristal de complexe de gadolinium obtenu par recristallisation lente dans le THF montrent que les polymères de coordination cristallisent dans le groupe d'espace $P\bar{1}$. L'ensemble des données cristallographiques est reporté dans le Tableau 6. La sphère de coordination

du gadolinium est composée de six atomes d'oxygène provenant de deux molécules de THF et de deux molécules de DHBQ pontantes. Deux atomes de chlore viennent compléter cette sphère (Figure 51). Ainsi, ces données nous montrent que la synthèse en milieu anhydre conduit à la formation d'un polymère de coordination tridimensionnel. Dans ce polymère de coordination, la distance Gd-O_{DHBQ} varie entre 2,362 Å et 2,406 Å. La distance Gd-O_{THF} est de 2,488 Å et 2,429 Å. Les distances Gd-Cl sont de 2,790 Å et 2,814 Å. Un effet "trans" de l'atome de chlore peut expliquer pourquoi les liaisons Gd-O_{3DHBQ} et Gd-O_{4DHBQ} sont légèrement plus longues que les liaisons Gd-O_{1DHBQ} et Gd-O_{2DHBQ}. Le composé se présente sous la forme d'une structure bidimensionnelle en forme de quadrillage rectangulaire avec les ligands DHBQ et les chlores comme ponts entre les atomes métalliques (Figure 52). Les feuillets sont empilés parallèlement au plan (1,1,-1). Les feuillets contiennent les atomes métalliques, les ligands pontants et les molécules de THF sont orientées perpendiculairement. Il y a deux molécules de DHBQ pontantes différentes. La première est légèrement déformée et est dans le plan du quadrillage, alors que la deuxième est parfaitement alignée perpendiculairement au quadrillage.

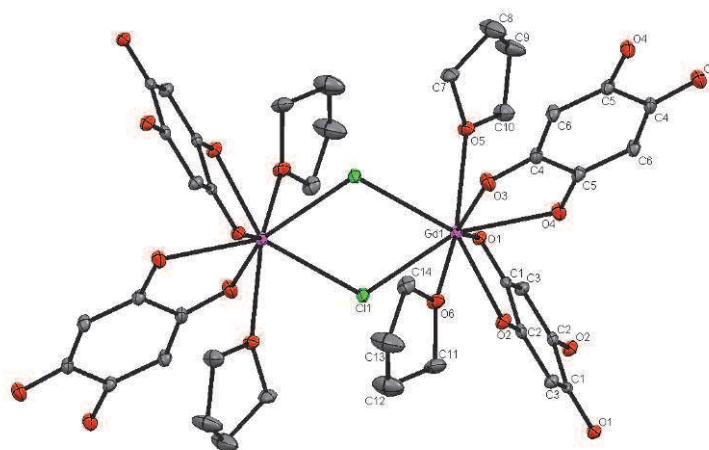


Figure 51 - Diagramme ORTEP de deux unités liées du polymère de coordination Gd(DHBQ)Cl(THF)₂. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

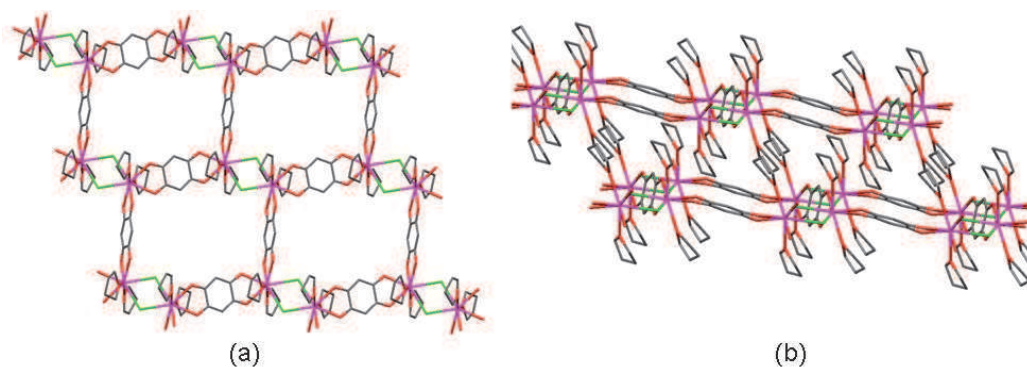


Figure 52 - (a) Représentation de la structure des feuillets du polymère de coordination Gd(DHBQ)Cl(THF)₂. (b) Représentation de l'empilement des feuillets bidimensionnel⁹³

On remarque que le composé monocristallin fait apparaître deux molécules de THF dans sa structure alors que l'on a vu qu'il n'y en avait qu'une seule dans le composé poudre. On peut expliquer cette différence par l'étape de séchage sous vide subie par la poudre avant l'analyse thermogravimétrique (voir chapitre B).

Tableau 6 - Données cristallographiques et d'affinement du composé Gd(DHBQ)Cl(THF)₂

[Gd(DHBQ)Cl(THF)₂]_n	
Formule empirique	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ ClGd
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	474,98
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	8,643(2)
b (Å)	9,917(5)
c (Å)	10,422(3)
α (°)	104,611(3)
β (°)	109,623(3)
γ (°)	96,097(3)
V (Å ³)	796,1(5)
Z	2
λ (Å)	0,71073
μ (Mo K α , mm ⁻¹)	4,357
F(000)	462
T (K)	150(2)
θ range (°)	4,89 - 26,82
Réflexions indépendantes	3076
Réflexions indépendantes avec I > 2 σ (I)	2847
Goodness-of-fit (F ²)	1,047
R1	0,0206
wR2 σ	0,0474

A.3.1.5 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La morphologie des composés synthétisés par voie anhydre a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 53).

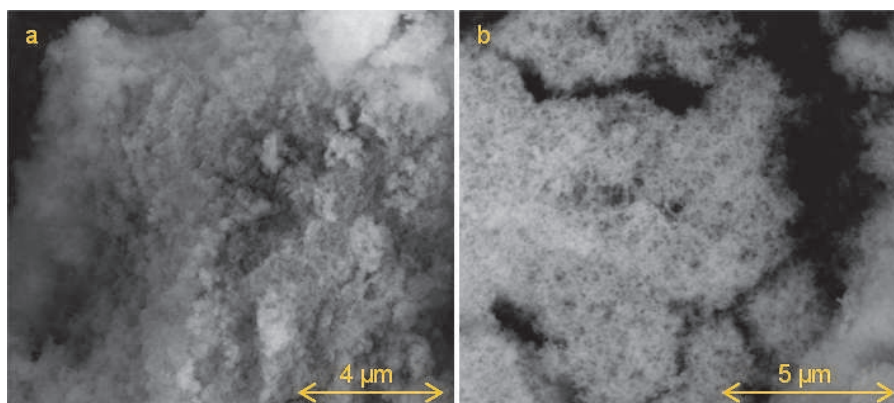


Figure 53 – Micrographies MEB des polymères de coordination : (a) $\text{Nd}(\text{DHBQ})\text{Cl}(\text{THF})_2$ et (b) $\text{Th}(\text{DHBQ})_2(\text{THF})_2$

Pour l'ensemble des composés de néodyme ou de thorium synthétisés, on observe des agglomérats de petites particules d'environ 75 nm à 150 nm. La taille et la forme des composés préparés par voie anhydre diffèrent de celles des composés obtenus par voie aqueuse. Ainsi, la morphologie et la taille des particules sont directement liées à la méthode de synthèse des polymères de coordination. De telles observations laissent présager une surface spécifique très largement supérieure pour les composés préparés par voie anhydre. Cette hypothèse n'est pas vérifiable immédiatement car il est impossible d'effectuer une analyse de la surface spécifique selon la méthode BET⁹⁴ sur nos précurseurs. En effet, des modifications structurales apparaissent lors de l'étape de dégazage en raison du départ des molécules de THF.

A.3.2 Préparation des polymères de coordination bimétalliques

Les protocoles détaillés des synthèses sont reportés en annexe 1.

A.3.2.1 Synthèse de polymères de coordination bimétalliques 4f-4f

Des composés de coordination mixtes à base de néodyme et de gadolinium ont été préparés de la même manière que les composés monométalliques. Le néodyme et le gadolinium sont mélangés directement dans les proportions voulues. La DHBQ est ajoutée en quantité stœchiométrique afin de former un précipité qui est conservé dans du THF avant les caractérisations.

A.3.2.2 Synthèse de polymères de coordination bimétalliques 4f-5f

Des polymères de coordinations bimétalliques ont été synthétisés à partir de sels de thorium et de néodyme utilisé comme analogue d'actinide trivalent. Les précurseurs cationiques sont solubilisés dans les proportions désirées préalablement à la précipitation. La poudre est conservée dans des conditions inertes.

A.3.2.3 Synthèse de polymères de coordination bimétalliques 5f-5f

Des polymères de coordination bimétalliques d'actinide ont été préparés de la même manière que les polymères monométalliques. Nous avons voulu réaliser des composés mixtes actinides (IV)/actinides (IV). Pour cela, nous avons réalisé des mélanges à d'acétate de thorium (IV) et de chlorure d'uranium (IV). Pour le composé mixte préparé, un précipité rouge sombre apparaît. La poudre est conservée en solution dans du THF avant les caractérisations.

A.3.2.4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge.

Les polymères de coordination mixtes ont été caractérisés par spectroscopie IR. Le résultat du système Th-Nd est reporté sur la Figure 54.

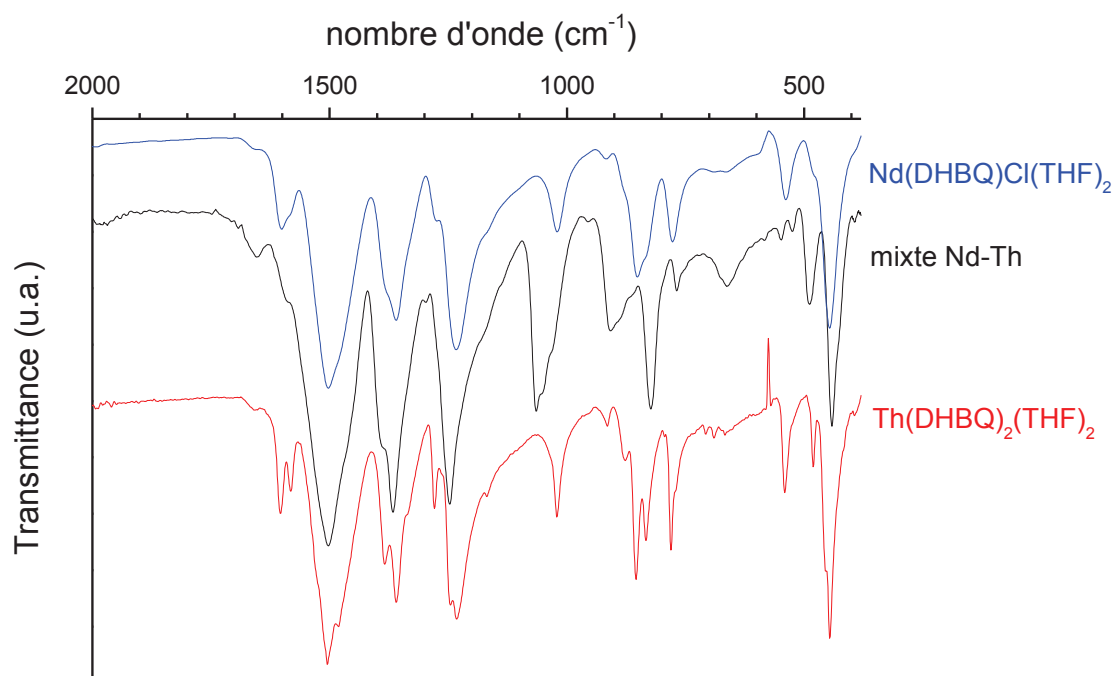


Figure 54 - Spectres IR du polymère de coordination mixte Th-Nd

Le spectre IR du composé mixte Th-Nd montre la coordination des cations avec la DHBQ, les bandes associées aux vibrations des liaisons C-O et C=O sont décalées. D'autre part, on retrouve la bande du THF qui nous indique que comme pour les monométalliques, il y a du THF dans la structure du composé mixte.

Le composé mixte d'uranium et de thorium a été aussi caractérisé par spectroscopie IR. Le spectre est reporté sur la Figure 55.

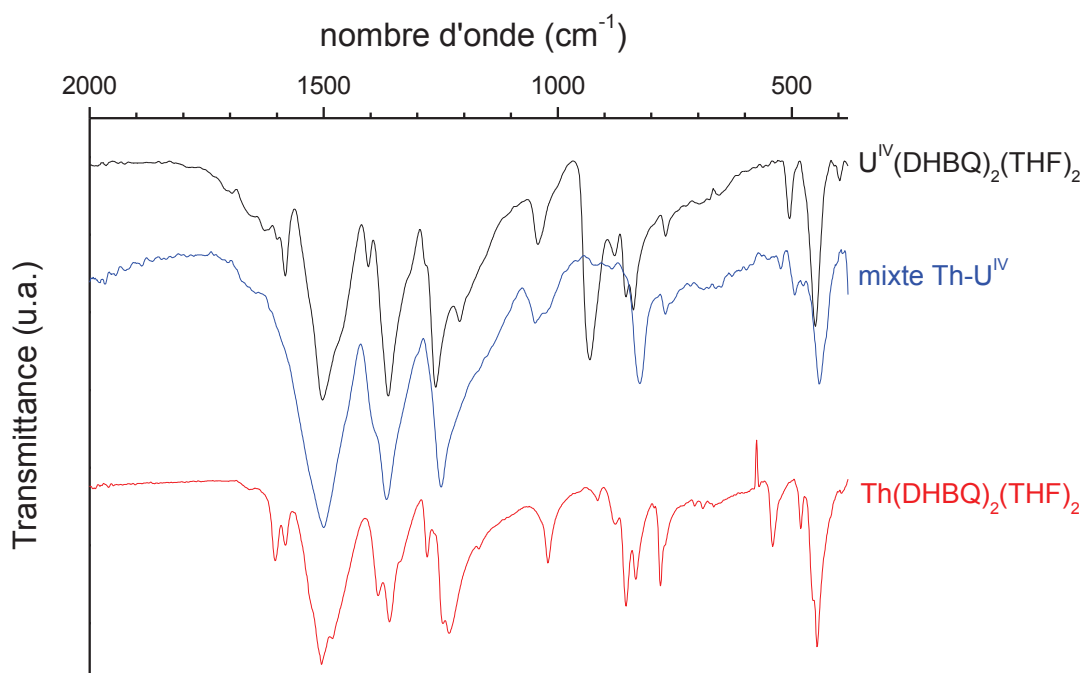


Figure 55 - Spectres IR du polymère de coordination mixte Th- $U^{(IV)}$.

Les mêmes observations que pour le composé mixte Th-Nd peuvent être faites, à savoir qu'il y a bien coordination entre la molécule de DHBQ et les cations et que du THF est présent dans la structure du composé.

Les composés mixtes de néodyme et de gadolinium ont été aussi caractérisés par spectroscopie IR. Les spectres sont reportés sur la Figure 56.

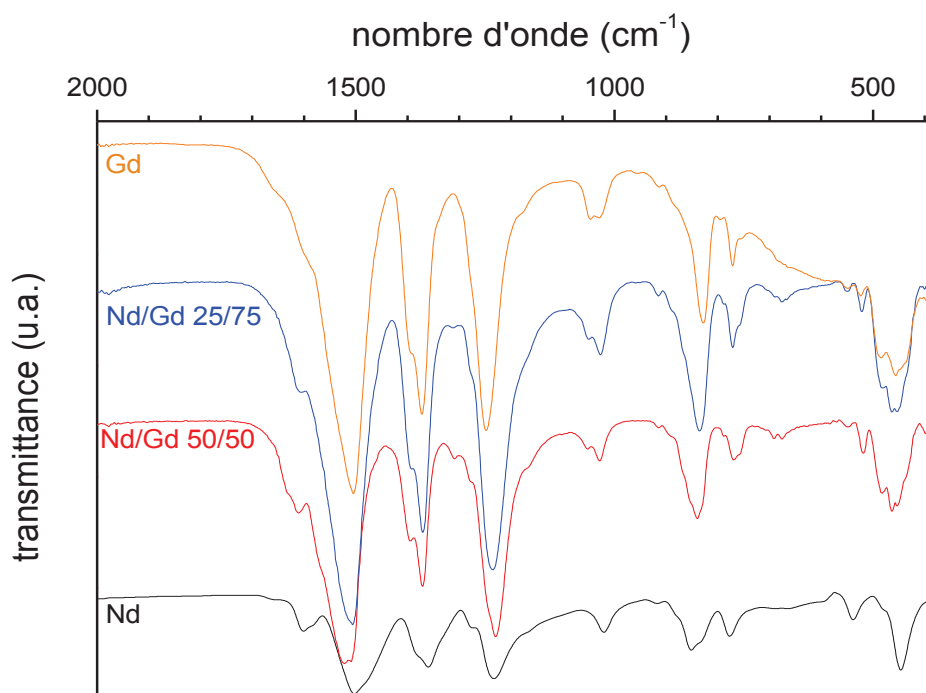


Figure 56 - Spectres IR des polymères de coordination mixtes de néodyme et de gadolinium.

On retrouve sur les spectres IR les mêmes observations que pour les autres polymères de coordination préparés par voie anhydre à savoir que la bande associée à la vibration de la liaison C=O est décalée vers 1512 cm^{-1} . D'autre part, on retrouve la bande du THF qui nous indique que comme pour les monométalliques, il y a du THF dans la structure du composé mixte. Il est intéressant de noter que la bande associée à la vibration de la liaison C-O à 1250 cm^{-1} est décalée linéairement avec la substitution du néodyme par le gadolinium. De plus, pour les composés mixtes, aucun dédoublement de bandes n'est visible ce qui valide l'existence d'un composé mixte et non de deux composés monométalliques. La linéarité du décalage et l'absence de dédoublement de bande permettent d'envisager l'existence de solutions solides au sein du polymère de coordination préparé par voie anhydre.

A.3.2.5 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La morphologie des composés mixtes néodyme-gadolinium synthétisés par voie anhydre a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 57).

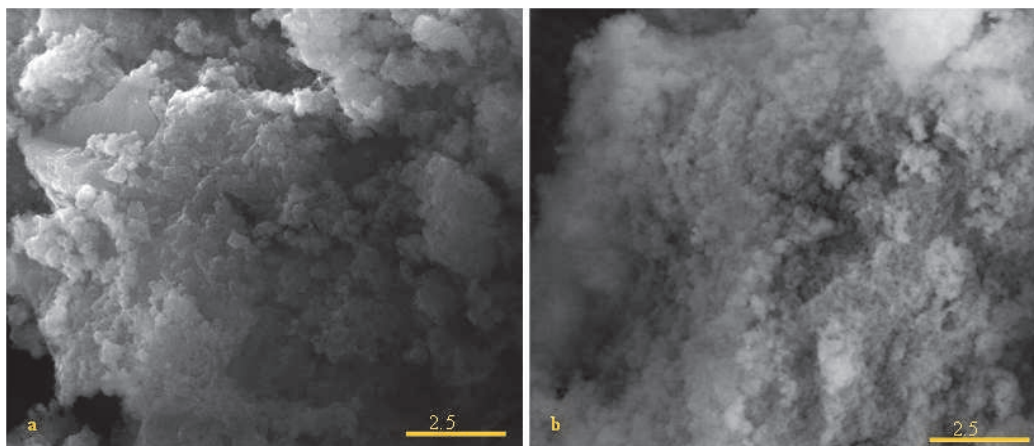


Figure 57 – Micrographies MEB des composés de coordination mixtes néodyme-gadolinium : (a) 50/50 ; (b) 25/75

Les clichés MEB des précurseurs mixtes d'éléments *4f-4f* nous permettent de faire les mêmes observations que pour le composé monométallique. On retrouve des agglomérats de particules d'environ 150 nm de diamètre. Ainsi, on peut raisonnablement affirmer que le mode de synthèse a une grande influence sur la morphologie des composés de coordination.

Nous avons pu montrer qu'il était possible de synthétiser des polymères de coordination mixtes par voie anhydre. Ces polymères de coordination présentent une morphologie et une structure différentes de ceux préparés par voie aqueuse. Cette morphologie permet d'envisager l'obtention d'oxydes mixtes aux propriétés différentes de ceux obtenus à partir des précurseurs aqueux.

Conclusion chapitre A.2.3

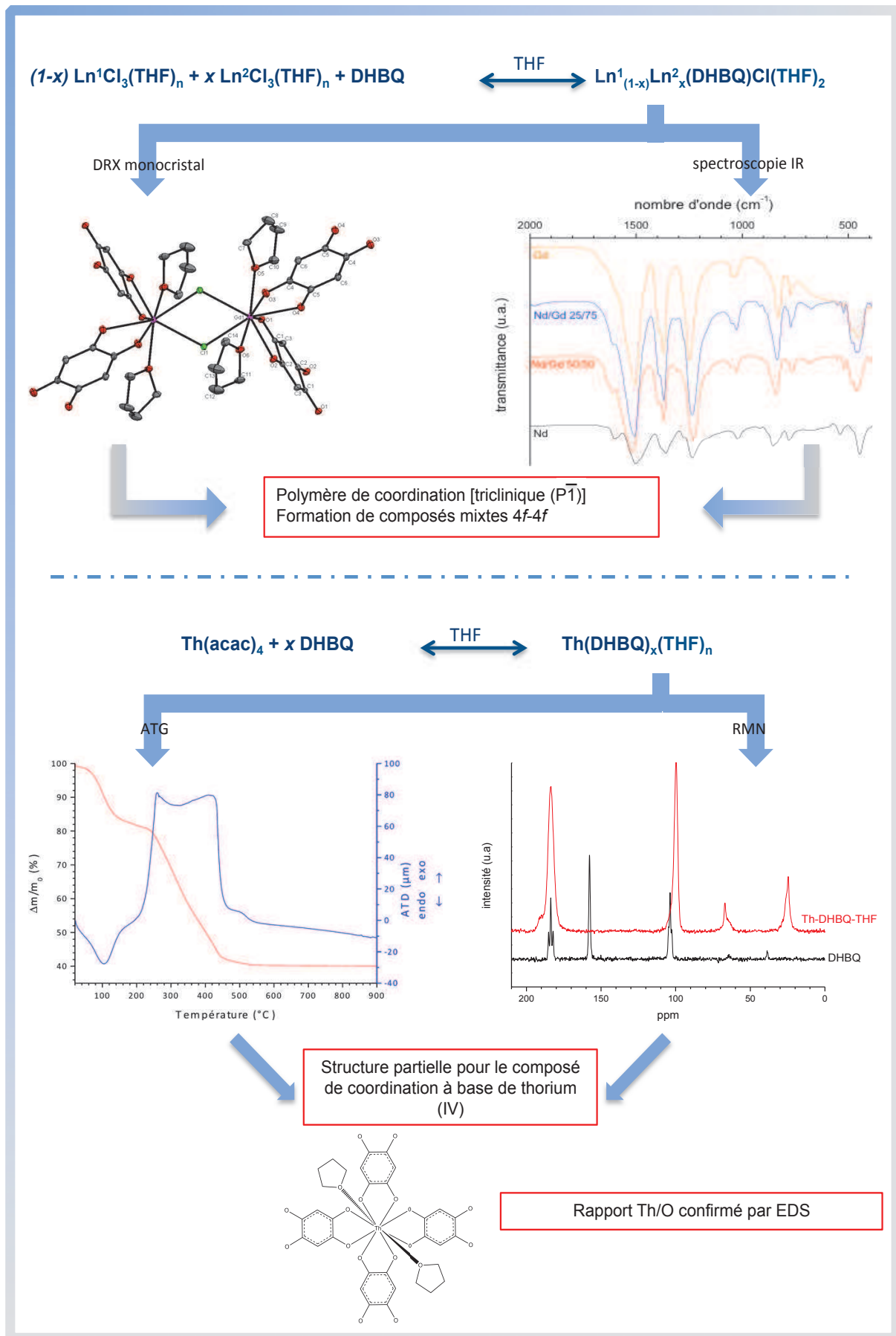
Après avoir préparé des polymères de coordination par voie aqueuse, nous avons synthétisé des composés par voie anhydre. La mise au point d'une telle voie nous permet de structurer les composés différemment en l'absence d'eau et de pouvoir utiliser des métaux sensibles à l'hydrolyse et l'oxydation. Ainsi, nous avons voulu étudier la possibilité de préparer des composés de coordination à partir de la DHBQ et d'élément 4f et 5f.

La caractérisation des poudres par spectroscopie d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence la coordination des ions métalliques par le ligand DHBQ et, par conséquent, la formation de composés de coordination. D'autre part, la spectroscopie IR a aussi montré la présence de molécules de THF dans la structure. Pour les systèmes mixtes, aucun dédoublement de bande ni élargissement n'a été observé, signe encore une fois de la formation de composés mixtes.

L'obtention de cristaux par recristallisation lente dans du THF d'un composé de coordination de gadolinium et de DHBQ a permis de déterminer la structure cristalline des composés préparés à partir d'adduit THF de lanthanide et de DHBQ. Ces polymères de coordination cristallisent donc dans une maille triclinique $P\bar{1}$ et ont pour formule $Gd_2(DHBQ)_2Cl_2(THF)_4$. Comme pour les polymères de coordination préparés par voie aqueuse, les composés obtenus par voie anhydre exhibent une structure tridimensionnelle. Les polymères de coordination dont la structure a été étudiée (voie anhydre et aqueuse) ont montré une structure en feuillets 2D composés de cycles, les feuillets étant reliés entre eux soit par des interactions entre molécules de THF, soit via un cluster d'eau.

La caractérisation du composé préparé de thorium a été réalisée par RMN ^{13}C . La présence de THF et la coordination du thorium par la DHBQ ont été mises en évidence. D'autre part, les analyses ATG et EDS nous ont permis de déterminer une structure potentielle pour ce polymère de coordination. Ainsi, on peut supposer que la formule du composé de coordination est $Th(DHBQ)_2(THF)_2$.

L'observation des poudres par microscopie électronique à balayage a montré une morphologie très différente des composés préparés par voie aqueuse. Dans ce cas, les objets ne sont plus de forme globalement cylindrique et de taille micrométrique mais des sphères de quelques centaines de nanomètres.



- [1] Batten, S. R.; "Coordination polymers"; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*; **2001**; 5 (2-3); 107.
- [2] Rowsell, J. L. C. and Yaghi, O. M.; "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials"; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2004**; 73 (1-2); 3.
- [3] Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M.; "High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture"; *Science*; **2008**; 319 (5865); 939.
- [4] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M.; "Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage"; *Science*; **2002**; 295 (5554); 469.
- [5] Ferey, G., Serre, C., Devic, T., Maurin, G., Jobic, H., Llewellyn, P. L., De Weireld, G., Vimont, A., Daturi, M. and Chang, J.-S.; "Why hybrid porous solids capture greenhouse gases?"; *Chemical Society Reviews*; **2011**; 40 (2); 550.
- [6] Lin, X., Champness, N. R. and Schroeder, M., Hydrogen, methane and carbon dioxide adsorption in Metal-Organic Framework materials. In *Functional Metal-Organic Frameworks: gas storage, separation and catalysis*, Schroeder, M., Ed. 2010; Vol. 293, pp 35.
- [7] Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M.; "Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks"; *Accounts of Chemical Research*; **2010**; 43 (1); 58.
- [8] Fujita, M., Kwon, Y. J., Washizu, S. and Ogura, K.; "Préparation, clathration ability and catalysis of a 2-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4,4'-bipyridine"; *Journal of the American Chemical Society*; **1994**; 116 (3); 1151.
- [9] Yaghi, O. M., Li, H. L. and Groy, T. L.; "A molecular railroad with large pores: Synthesis and structure of Ni(4,4'-bpy)_{2.5}(H₂O)₂(ClO₄)₂.1.5(4,4'-bpy) 2H₂O"; *Inorganic Chemistry*; **1997**; 36 (20); 4292.
- [10] Lee, E., Kim, J., Heo, J., Whang, D. and Kim, K.; "A two-dimensional polyrotaxane with large cavities and channels: A novel approach to metal - Organic open-frameworks by using supramolecular building blocks"; *Angewandte Chemie-International Edition*; **2001**; 40 (2); 399.
- [11] Katz, J. J., Seaborg, G. T. and Morss, L. R.; "The chemistry of the actinide elements"; 2nd Revised edition ed.; Chapman and Hall; London; **1986**; Vol; 1.
- [12] Bressat, R., Claudel, B. and Trambouze, Y.; "Relations disomorphisme dans la série des oxalates hydrates de thorium et d'uranium"; *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*; **1963**; 60 (11-2); 1265.
- [13] Jenkins, I. L., Moore, F. H. and Waterman, M. J.; "X-Ray powder crystallographic data on plutonium and other oxalates : plutonium (IV) oxalate dihydrate, uranium (IV) oxalate hexahydrate, uranium (IV) oxalate dihydrate and thorium oxalate dihydrate"; *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*; **1965**; 27 (1); 81.

- [14] Duvieubourg-Garea, L., Vigier, N., Abraham, F. and Grandjean, S.; "Adaptable coordination of U(IV) in the 2D-(4,4) uranium oxalate network: From 8 to 10 coordinations in the uranium (IV) oxalate hydrates"; *Journal of Solid State Chemistry*; **2008**; 181 (8); 1899.
- [15] Chapelet-Arab, B., Nowogrocki, G., Abraham, E. and Grandjean, S.; "Crystal structure of new uranyl oxalates $(\text{NH}_4)_2 [\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_{(2-x)}(\text{N}_2\text{H}_5)_x(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($x=0$ and $x=1$). Comparison with other uranyl oxalates"; *Radiochimica Acta*; **2005**; 93 (5); 279.
- [16] Kim, J. Y., Norquist, A. J. and O'Hare, D.; "Incorporation of uranium(VI) into metal-organic framework solids, $\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{UO}_2)_{1.5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCOH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ "; *Dalton Transactions*; **2003**; (14); 2813.
- [17] Borkowski, L. A. and Cahill, C. L.; "A novel uranium-containing coordination polymer: poly dioxouranium(VI)- $\mu(4)$ -n-pentane-1,5-dicarboxylato"; *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*; **2005**; 61; M816.
- [18] Borkowski, L. A. and Cahill, C. L.; "Crystal engineering with the uranyl cation II. Mixed aliphatic carboxylate/aromatic pyridyl coordination polymers: Synthesis, crystal structures, and sensitized luminescence"; *Crystal Growth & Design*; **2006**; 6 (10); 2248.
- [19] Borkowski, L. A. and Cahill, C. L.; "Topological evolution in uranyl dicarboxylates: Synthesis and structures of one-dimensional $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ and three-dimensional $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$ "; *Inorganic Chemistry*; **2003**; 42 (22); 7041.
- [20] Kerr, A. T. and Cahill, C. L.; "Crystal Engineering with the Uranyl Cation III. Mixed Aliphatic Dicarboxylate/Aromatic Dipyridyl Coordination Polymers: Synthesis, Structures, and Speciation"; *Crystal Growth & Design*; **2011**; 11 (12); 5634.
- [21] Borkowski, L. A. and Cahill, C. L.; "Crystal engineering with the uranyl cation I. Aliphatic carboxylate coordination polymers: Synthesis, crystal structures, and fluorescent properties"; *Crystal Growth & Design*; **2006**; 6 (10); 2241.
- [22] Go, Y. B., Wang, X. and Jacobson, A. J.; "(6,3)-honeycomb structures of Uranium(VI) benzenedicarboxylate derivatives: The use of noncovalent interactions to prevent interpenetration"; *Inorganic Chemistry*; **2007**; 46 (16); 6594.
- [23] Jiang, Y. S., Yu, Z. T., Liao, Z. L., Li, G. H. and Chen, J. S.; "Syntheses and photoluminescent properties of two uranyl-containing compounds with extended structures"; *Polyhedron*; **2006**; 25 (6); 1359.
- [24] Yu, Z. T., Liao, Z. L., Jiang, Y. S., Li, G. H. and Chen, J. S.; "Water-insoluble Ag-U-organic assemblies with photocatalytic activity"; *Chemistry-a European Journal*; **2005**; 11 (9); 2642.
- [25] Thuery, P.; "Novel two-dimensional uranyl-organic assemblages in the citrate and D(-)-citramalate families"; *Crystengcomm*; **2008**; 10 (1); 79.
- [26] Mihalcea, I., Henry, N. and Loiseau, T.; "Revisiting the uranyl-phthalate system: isolation and crystal structures of two types of Uranyl-Organic Frameworks (UOF)"; *Crystal Growth & Design*; **2011**; 11 (5); 1940.
- [27] Rusanova, J. A., Rusanov, E. B. and Domasevitch, K. V.; "A new adamantanecarboxylate coordination polymer: poly $(\mu(3)$ -adamantane-1,3-dicarboxylato) aquadioxidouranium(VI) monohydrate"; *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*; **2010**; 66; m207.

- [28] Nielsen, R. B., Kongshaug, K. O. and Fjellvag, H.; "Delamination, synthesis, crystal structure and thermal properties of the layered metal-organic compound $Zn(C_{12}H_{14}O_4)$ "; *Journal of Materials Chemistry*; **2008**; 18 (9); 1002.
- [29] Millange, F., Serre, C., Marrot, J., Gardant, N., Pelle, F. and Ferey, G.; "Synthesis, structure and properties of a three-dimensional porous rare-earth carboxylate MIL-83(Eu): $Eu-2(O_2C-C_{10}H_{14}-CO_2)_3$ "; *Journal of Materials Chemistry*; **2004**; 14 (4); 642.
- [30] Cattalin, L., Baracco, L., Degetto, S., Marangoni, G., Maresca, L. and Sindella, L.; "Uranyl complexes containing ethylurethane"; *Gazzetta Chimica Italiana*; **1974**; 104 (9-10); 915.
- [31] Immirzi, A., Bombieri, G., Degetto, S. and Marangoni, G.; "Crystal and molecular-structure of pyridine-2,6-dicarboxylatodioxouranium (VI) monohydrate"; *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*; **1975**; 31; 1023.
- [32] Jiang, Y. S., Li, G. H., Tian, Y., Liao, Z. L. and Chen, J. S.; "Uranyl pyridine-dicarboxylate compounds with clustered water molecules"; *Inorganic Chemistry Communications*; **2006**; 9 (6); 595.
- [33] Harrowfield, J. M., Lugan, N., Shahverdizadeh, G. H., Soudi, A. A. and Thuery, P.; "Solid-state luminescence and π -stacking in crystalline uranyl dipicolinates"; *European Journal of Inorganic Chemistry*; **2006**; (2); 389.
- [34] Frisch, M. and Cahill, C. L.; "Synthesis, structure and fluorescent studies of novel uranium coordination polymers in the pyridinedicarboxylic acid system"; *Dalton Transactions*; **2006**; (39); 4679.
- [35] Cantos, P. M., Frisch, M. and Cahill, C. L.; "Synthesis, structure and fluorescence properties of a uranyl-2,5-pyridinedicarboxylic acid coordination polymer: The missing member of the UO_2^{2+} -2,n-pyridinedicarboxylic series"; *Inorganic Chemistry Communications*; **2010**; 13 (9); 1036.
- [36] Masci, B. and Thuery, P.; "Hydrothermal synthesis of uranyl-organic frameworks with pyrazine-2,3-dicarboxylate linkers"; *Crystengcomm*; **2008**; 10 (8); 1082.
- [37] Thuery, P.; "Two uranyl-organic frameworks with pyridinecarboxylate ligands. A novel heterometallic uranyl-copper(II) complex with a cation-cation interaction"; *Inorganic Chemistry Communications*; **2009**; 12 (8); 800.
- [38] Bunzli, J. C. G. and Piquet, C.; "Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies"; *Chemical Reviews*; **2002**; 102 (6); 1897.
- [39] Frisch, M. and Cahill, C. L.; "Syntheses, structures and fluorescent properties of two novel coordination polymers in the U-Cu- H_3pdc system"; *Dalton Transactions*; **2005**; (8); 1518.
- [40] Thuery, P. and Masci, B.; "Uranyl ion complexation by cucurbiturils in the presence of perchloric, phosphoric, or polycarboxylic acids. Novel mixed-ligand Uranyl-Organic Frameworks"; *Crystal Growth & Design*; **2010**; 10 (2); 716.
- [41] Thuery, P.; "Uranyl ion complexation by citric and citramalic acids in the presence of diamines"; *Inorganic Chemistry*; **2007**; 46 (6); 2307.
- [42] Thuery, P.; "Uranyl ion complexes of cucurbit-7-uril with zero-, one- and two-dimensionality"; *Crystengcomm*; **2009**; 11 (6); 1150.

- [43] Thuery, P.; "Uranyl Ion complexes with cucurbit-5-uril: from molecular capsules to Uranyl-Organic Frameworks"; *Crystal Growth & Design*; **2009**; 9 (2); 1208.
- [44] Thuery, P.; "Uranyl Ion complexes with ammoniobenzoates as assemblers for cucurbit-6-uril molecules"; *Crystal Growth & Design*; **2012**; 12 (1); 499.
- [45] Thuery, P.; "Uranyl-lanthanide heterometallic assemblies with 1,2-ethanedisulfonate and cucurbit-6-uril ligands"; *Crystengcomm*; **2012**; 14 (10); 3363.
- [46] Thuery, P.; "Coordination polymers and frameworks in uranyl Ion complexes with sulfonates and cucurbit-6-uril"; *Crystal Growth & Design*; **2011**; 11 (12); 5702.
- [47] Thuery, P.; "Uranyl-Alkali metal ion heterometallic complexes with cucurbit-6-uril and a sulfonated catechol"; *Crystal Growth & Design*; **2011**; 11 (7); 3282.
- [48] Kim, J. Y., Norquist, A. J. and O'Hare, D.; "Variable dimensionality in the $UO_2(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O/HF$ /isonicotinic acid system: Synthesis and structures of zero-, one-, and two-dimensional uranium isonicotinates"; *Chemistry of Materials*; **2003**; 15 (10); 1970.
- [49] Nelson, A.-G. D., Bray, T. H., Zhan, W., Haire, R. G., Saylor, T. S. and Albrecht-Schmitt, T. E.; "Further examples of the failure of surrogates to properly model the structural and hydrothermal chemistry of transuranium elements: Insights provided by uranium and neptunium diphosphonates"; *Inorganic Chemistry*; **2008**; 47 (11); 4945.
- [50] Nelson, A.-G. D., Bray, T. H., Stanley, F. A. and Albrecht-Schmitt, T. E.; "Periodic trends in actinide phosphonates: divergence and convergence between thorium, uranium, neptunium, and plutonium systems"; *Inorganic Chemistry*; **2009**; 48 (10); 4530.
- [51] Natrajan, L., Mazzanti, M., Bezombes, J. P. and Pecaut, J.; "Practical synthetic routes to solvates of $U(OTf)_3$: X-ray crystal structure of $[U(OTf)_3(MeCN)_3]_n$, a unique U(III) coordination polymer"; *Inorganic Chemistry*; **2005**; 44 (17); 6115.
- [52] Berthet, J.-C., Siffredi, G., Thuery, P. and Ephritikhine, M.; "Easy access to stable pentavalent uranyl complexes"; *Chemical Communications*; **2006**; (30); 3184.
- [53] Natrajan, L., Burdet, F., Pecaut, J. and Mazzanti, M.; "Synthesis and structure of a stable pentavalent-uranyl coordination polymer"; *Journal of the American Chemical Society*; **2006**; 128 (22); 7152.
- [54] Hanawalt, J. D., Rinn, H. W. and Frevel, L. K.; "Chemical Analysis by X-Ray Diffraction"; *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*; **1938**; 10 (9); 457.
- [55] Rousselle, J.; Thèse de doctorat; "Etude de la formation du phosphate diphosphate de thorium (PDT) en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluent de haute activité contenant des actinides"; Université Paris Sud XI, Orsay; **2004**.
- [56] Clavier, N., Hingant, N., Rivenet, M., Obbade, S., Dacheux, N., Barre, N. and Abraham, F.; "X-ray diffraction and μ -Raman investigation of the monoclinic-orthorhombic phase transition in $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ solid solutions"; *Inorganic Chemistry*; **2010**; 49 (4); 1921.
- [57] Dash, S., Krishnan, R., Kamruddin, M., Tyagi, A. K. and Raj, B.; "Temperature programmed decomposition of thorium oxalate hexahydrate"; *Journal of Nuclear Materials*; **2001**; 295 (2-3); 281.

[58] Ziegelgruber, K. L., Knope, K. E., Frisch, M. and Cahill, C. L.; "Hydrothermal chemistry of Th(IV) with aromatic dicarboxylates: New framework compounds and in situ ligand syntheses"; *Journal of Solid State Chemistry*; **2008**; 181 (2); 373.

[59] Kim, J. Y., Norquist, A. J. and O'Hare, D.; "(Th₂F₅)(NC₇H₅O₄)₂(H₂O) NO₃ : An actinide-organic open framework"; *Journal of the American Chemical Society*; **2003**; 125 (42); 12688.

[60] Xu, J. D., Whisenhunt, D. W., Veeck, A. C., Uhler, L. C. and Raymond, K. N.; "Thorium(IV) complexes of bidentate hydroxypyridinonates"; *Inorganic Chemistry*; **2003**; 42 (8); 2665.

[61] Andreev, G. B., Budantseva, N. A., Tananaev, I. G. and Myasoedov, B. F.; "Organically templated Np(IV) coordination polymer with in situ formed oxalate anion (ImidazoleH) Np(C₂O₄)(CH₃SO₃)₃(H₂O)₂"; *Inorganic Chemistry Communications*; **2008**; 11 (7); 802.

[62] Frisch, M. and Cahill, C. L.; "In situ ligand synthesis with the UO₂²⁺ cation under hydrothermal conditions"; *Journal of Solid State Chemistry*; **2007**; 180 (9); 2597.

[63] Andreev, G. B., Budantseva, N. A., Tananaev, I. G. and Myasoedov, B. F.; "Interaction of transuranium elements with biologically relevant ligands. Synthesis, crystal structure, IR and electronic spectra of neptunium glycolate NpO₂(C₂O₃H₃)(Bipy).2.5H₂O"; *Inorganic Chemistry Communications*; **2009**; 12 (2); 109.

[64] Assefa, Z., Sykora, R. and Haire, R. G.; "INOR 533-Structural and spectroscopic studies of the first hetero-bimetallic coordination polymers consisting of both trans-uranium and transition metal elements"; *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*; **2007**; 234.

[65] Assefa, Z., Haire, R. G. and Sykora, R. E.; "Hydrothermal syntheses, structural, Raman, and luminescence studies of Cm[M(CN)₂]₃.3H₂O and Pr[M(CN)₂]₃.3H₂O (M = Ag, Au) 2. Hetero-bimetallic coordination polymers consisting of trans-plutonium and transition metal element"; *Journal of Solid State Chemistry*; **2008**; 181 (2); 382.

[66] Assefa, Z., Kalachnikova, K., Haire, R. G. and Sykora, R. E.; "Hydrothermal synthesis, structural, Raman, and luminescence studies of Am[M(CN)₂]₃.3H₂O and Nd[M(CN)₂]₃.3H₂O (M = Ag, Au): Bimetallic coordination polymers containing both trans-plutonium and transition metal elements"; *Journal of Solid State Chemistry*; **2007**; 180 (11); 3121.

[67] Jung, O. S., Kim, Y. J., Lee, Y. A. and Yoo, K. H.; "Unique nanometer-thick layered network"; *Chemistry Letters*; **2002**; (5); 500.

[68] Chae, H. K., Siberio-Perez, D. Y., Kim, J., Go, Y., Eddaoudi, M., Matzger, A. J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M.; "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals"; *Nature*; **2004**; 427 (6974); 523.

[69] Jung, O. S., Kim, Y. J., Lee, Y. A., Park, J. K. and Chae, H. K.; "Smart molecular helical springs as tunable receptors"; *Journal of the American Chemical Society*; **2000**; 122 (41); 9921.

[70] Seki, K. and Mori, W.; "Syntheses and characterization of microporous coordination polymers with open frameworks"; *The Journal of Physical Chemistry B*; **2002**; 106 (6); 1380.

[71] Takamizawa, S. and Nakata, E.; "Direct observation of H-2 adsorbed state within a porous crystal by single crystal X-ray diffraction analysis"; *Crystengcomm*; **2005**; 7; 476.

[72] Takamizawa, S., Nakata, E., Saito, T. and Akatsuka, T.; "Generation of a plastic crystal including methane rotator within metal-organic cavity by forcible gas adsorption"; *Inorganic Chemistry*; **2005**; 44 (5); 1362.

[73] Blake, A. J., Champness, N. R., Hubberstey, P., Li, W. S., Withersby, M. A. and Schroder, M.; "Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks"; *Coordination Chemistry Reviews*; **1999**; 183; 117.

[74] Batten, S. R. and Robson, R.; "Interpenetrating nets: Ordered, periodic entanglement"; *Angewandte Chemie-International Edition*; **1998**; 37 (11); 1460.

[75] Abrahams, B. F., Hudson, T. A., McCormick, L. J. and Robson, R.; "Coordination polymers of 2,5-dihydroxybenzoquinone and chloranilic acid with the (10,3)-a topology"; *Crystal Growth & Design*; **2011**; 11 (7); 2717.

[76] Kitagawa, S. and Kawata, S.; "Coordination compounds of 1,4-dihydroxybenzoquinone and its homologues. Structures and properties"; *Coordination Chemistry Reviews*; **2002**; 224 (1-2); 11.

[77] Robson, R.; "A net-based approach to coordination polymers"; *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*; **2000**; (21); 3735.

[78] Wroblewski, J. T. and Brown, D. B.; "Synthesis, magnetic-susceptibility, and spectroscopic properties of single-valence and mixed-valence iron oxalate, and dihydroxybenzoquinone coordination polymers"; *Inorganic Chemistry*; **1979**; 18 (10); 2738.

[79] Kitagawa, S. and Kitaura, R.; "Pillared layer compounds based on metal complexes. Synthesis and properties towards porous materials"; *Comments on Inorganic Chemistry*; **2002**; 23 (2); 101.

[80] Shannon, R. D.; "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides"; *Acta Crystallographica Section A*; **1976**; 32; 751.

[81] Lashley, J. C., Lawson, A., McQueeney, R. J. and Lander, G. H.; "Absence of magnetic moments in plutonium"; *Physical Review B*; **2005**; 72 (5).

[82] Solontsov, A. Z., Orlov, V. K., Kiselev, S. A. and Burmistrov, A. A.; "Magnetism and anomalous properties of plutonium"; *Atomic Energy*; **2009**; 107 (4); 263.

[83] Matonic, J. H., Scott, B. L. and Neu, M. P.; "High-yield synthesis and single-crystal X-ray structure of a plutonium(III) aquo complex: $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9[\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ "; *Inorganic Chemistry*; **2001**; 40 (12); 2638.

[84] Pawlukojc, A., Bator, G., Sobczyk, L., Grech, E. and Nowicka-Scheibe, J.; "Inelastic neutron scattering, Raman, infrared and DFT theoretical studies on chloranilic acid"; *Journal of Physical Organic Chemistry*; **2003**; 16 (10); 709.

[85] Pawlukojc, A., Natkaniec, I., Nowicka-Scheibe, J., Grech, E. and Sobczyk, L.; "Inelastic neutron scattering (INS) studies on 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ)"; *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*; **2003**; 59 (3); 537.

[86] Szabo, A. and Kovacs, A.; "Hydrogen bonding and molecular vibrations of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone"; *Journal of Molecular Structure*; **1999**; 510 (1-3); 215.

[87] Pawley, G. S.; "Unit-cell refinement from powder diffraction scans"; *Journal of Applied Crystallography*; **1981**; 14; 357.

[88] Rodriguez-carvajal, J., Fernandez-diaz, M. T. and Martinez, J. L.; "Neutron-diffraction study on structural and magnetic-properties of La_2NiO_4 "; *Journal of Physics-Condensed Matter*; **1991**; 3 (19); 3215.

[89] Arab-Chapelet, B., Grandjean, S., Nowogrocki, G. and Abraham, F.; "Synthesis and characterization of mixed An(IV)An(III) oxalates (An(IV) = Th, NP, U or Pu and An(III) = Pu or Am)"; *Journal of Nuclear Materials*; **2008**; 373 (1-3); 259.

[90] Horlait, D.; Thèse de doctorat; "Caractérisation structurale d'oxydes mixtes $\text{M}^{\text{IV}1-x}\text{Ln}^{\text{III}x}\text{O}_{2-x/2}$ (M = Ce, Th) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale"; Université Montpellier II; **2011**.

[91] Mikkelsen, J. C. and Boyce, J. B.; "Extended X-ray absorption fine-structure study of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ solid-solutions"; *Physical Review B*; **1983**; 28 (12); 7130.

[92] Barbier-Baudry, D., Dormond, A., Richard, S. and Desmurs, J. R.; "Catalytic activity of solvated and unsolvated lanthanide halides in Friedel-Crafts acylations"; *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*; **2000**; 161 (1-2); 23.

[93] Demars, T., Boltoeva, M., Vigier, N., Maynadié, J., Ravaux, J., Genre, C. and Meyer, D.; "From coordination polymers to doped rare-earth oxides"; *European Journal of Inorganic Chemistry*; **2012**; 2012 (24); 3875.

[94] Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E.; "Adsorption of gases in multimolecular layers"; *Journal of the American Chemical Society*; **1938**; 60 (2); 309.

**CHAPITRE B : Conversion en matériaux
inorganiques de type oxyde**

Chapitre B Conversion en matériaux inorganiques de type oxyde

B.1.1 Etude bibliographique sur la conversion en matériaux inorganiques

Les oxydes mixtes de lanthanide sont des composés céramiques très attractifs dans de nombreux domaines technologiques, comme les aimants, les photophores, les catalyseurs lors de réactions organiques¹, les matériaux d'isolation thermique², ou encore comme matériaux dans les piles à combustible³. Bien évidemment, les oxydes de métaux du groupe 5f, les oxydes d'actinide, sont actuellement utilisés comme combustible dans les réacteurs nucléaires de troisième génération et sont également envisagés pour la quatrième génération⁴ de réacteurs.

Dans nombre de ces domaines et en particulier dans la filière nucléaire, il est important de contrôler les propriétés chimiques (composition, homogénéité...) et physiques (forme, surface spécifique, densité, porosité...) de ces céramiques. Ces propriétés chimiques et physiques vont modifier le comportement de ces matériaux tant au niveau microscopique que macroscopique et donc induire une modification de l'homogénéité, des capacités de frittage, de durabilité chimique et de redissolution de ces composés.

Cette étude bibliographique présentera les différentes méthodes d'élaboration d'oxydes mixtes.

Les méthodes classiques de synthèse d'oxydes mixtes d'éléments *f* peuvent être séparées en deux grandes classes : les méthodes par voie sèche et les méthodes par voie humide.

Dans le milieu du nucléaire, la synthèse d'oxydes mixtes par voie sèche est très majoritairement utilisée. La synthèse par voie sèche consiste à préparer deux précurseurs oxydes d'actinide à partir de composés cristallisés comme par exemple des oxalates⁵, des carbonates⁶ et à les mélanger au cours d'une étape de broyage.

Ce type de procédé actuellement utilisé pour la fabrication du combustible MOx (mélange de dioxyde d'uranium et de plutonium) est connu sous le nom de MIMAS. Cette méthode consiste à mélanger de l'oxyde de plutonium PuO₂ avec du dioxyde d'uranium UO₂ puis à le diluer à nouveau dans de l'UO₂ pour arriver à la teneur U-Pu désirée. De la même manière, des oxydes mixtes d'actinide sont préparés par mélange de poudres pulvérulentes⁷. Il est aussi possible de préparer des oxydes mixtes (Th,U)O₂ par décomposition de composés nitrates par traitement thermique ou micro-ondes⁸⁻¹⁰.

Bien que simples à mettre en œuvre, ces techniques ont pour inconvénient de présenter de grandes disparités dans la répartition des cations au sein du matériau solide. Ce manque d'homogénéisation va entraîner une migration du plutonium au centre des pastilles¹¹ et provoquer

CHAPITRE B : Conversion en matériaux inorganiques de type oxyde

l'apparition de points chauds dans le combustible, entraînant une modification des propriétés de la céramique.

Pour pallier ce manque d'uniformité des céramiques, de nombreuses études sont menées sur la synthèse d'oxydes mixtes par voie humide : par coprécipitation des cations grâce à l'ajout d'anions complexants, par gélification ou encore par dénitrification. Les oxydes mixtes sont alors obtenus après un traitement thermique des précurseurs.

On retrouve dans la littérature de nombreux systèmes utilisés dans le procédé de coprécipitation, tels que les ions oxalate¹², hydroxyde¹³, nitrate¹³ et encore carbonate¹³. Cependant, la voie oxalate est actuellement privilégiée car elle permet d'obtenir des composés plus homogènes et mieux cristallisés. Le procédé de coprécipitation nécessite tout de même un contrôle strict des conditions de synthèse (milieu, température, pH, agitation...). En effet, les paramètres mis en jeu peuvent modifier grandement les propriétés du produit final. Il faut donc contrôler les degrés d'oxydation des cations et la vitesse de précipitation pour obtenir des composés homogènes et cristallisés.

Au début des années 1980, le procédé de préparation d'oxyde mixte par dénitrification a été à nouveau étudié après des études préliminaires dans les usines de Rokkasho Mura (Japon). Ce procédé consiste à faire réagir du nitrate d'ammonium sur une solution contenant les cations aux concentrations désirées. Le produit obtenu est dénitrifié par traitement thermique et/ou traitement micro-ondes afin d'aboutir à l'oxyde mixte. Ce procédé très simple et compact présente tout de même une faible homogénéité en composition et taille des poudres. Il a aussi l'inconvénient d'avoir beaucoup d'actinide dans les condensats gazeux du traitement thermique.

Les procédés sol-gel ont été étudiés très tôt, dès les années 1960, mais abandonnés par la suite au profit du procédé de gélification externe présentant l'avantage de ne pas nécessiter de sol. À la fin des années 1980, le procédé de gélification interne a commencé à être étudié¹⁴. Après une étape de gélification interne par hydrolyse pour obtenir des billes contenant les actinides mixtes, une étape de conversion en oxyde par calcination est nécessaire. Le procédé offre l'avantage d'utiliser moins d'étapes de préparation, de solvants, et d'obtenir des composés très homogènes. Cependant, il nécessite un développement important pour les cations au degré d'oxydation (III) et (V) qui sont difficilement hydrolysables.

Les méthodes de préparation d'oxyde mixte par voie humide présentent donc l'avantage d'avoir moins de poudre à manipuler, un risque moindre de prolifération et des composés beaucoup plus uniformes que dans les céramiques préparées par voie sèche. Cependant, la voie sèche présente quant à elle l'avantage de produire moins d'effluents à traiter et d'être très simple à mettre en œuvre.

Nous avons donc pu voir les différentes possibilités de synthèses d'oxyde mixte. Quelles que soient les céramiques, on constate qu'il est important d'avoir au sein de celles-ci, une répartition homogène des cations pour une utilisation optimale en microélectronique, catalyse ou au sein des matériaux combustibles nucléaires. Il est donc nécessaire de développer une voie de synthèse permettant le meilleur contrôle de la répartition uniforme des cations. Les polymères de coordination que nous étudions peuvent être des précurseurs adaptés à la synthèse de céramiques homogènes après un traitement thermique.

B.2 Conversion en oxydes et oxydes mixtes

Les oxydes et les oxydes mixtes d'éléments *4f* et *5f* ont été obtenus après calcination sous air à 900°C des polymères de coordination de type I synthétisés par voie aqueuse et de type II par voie anhydre. La conversion des polymères de coordination a été suivie par diffraction des rayons X en température, ATD/ATG, spectroscopie μ -Raman et microscopie électronique à balayage in situ.

B.2.1 Analyses ThermoGravimétriques et ThermoDifférentielles

Les résultats obtenus par ATD/ATG lors de la calcination des polymères de coordination de formule $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ sont reportés sur la Figure 58.

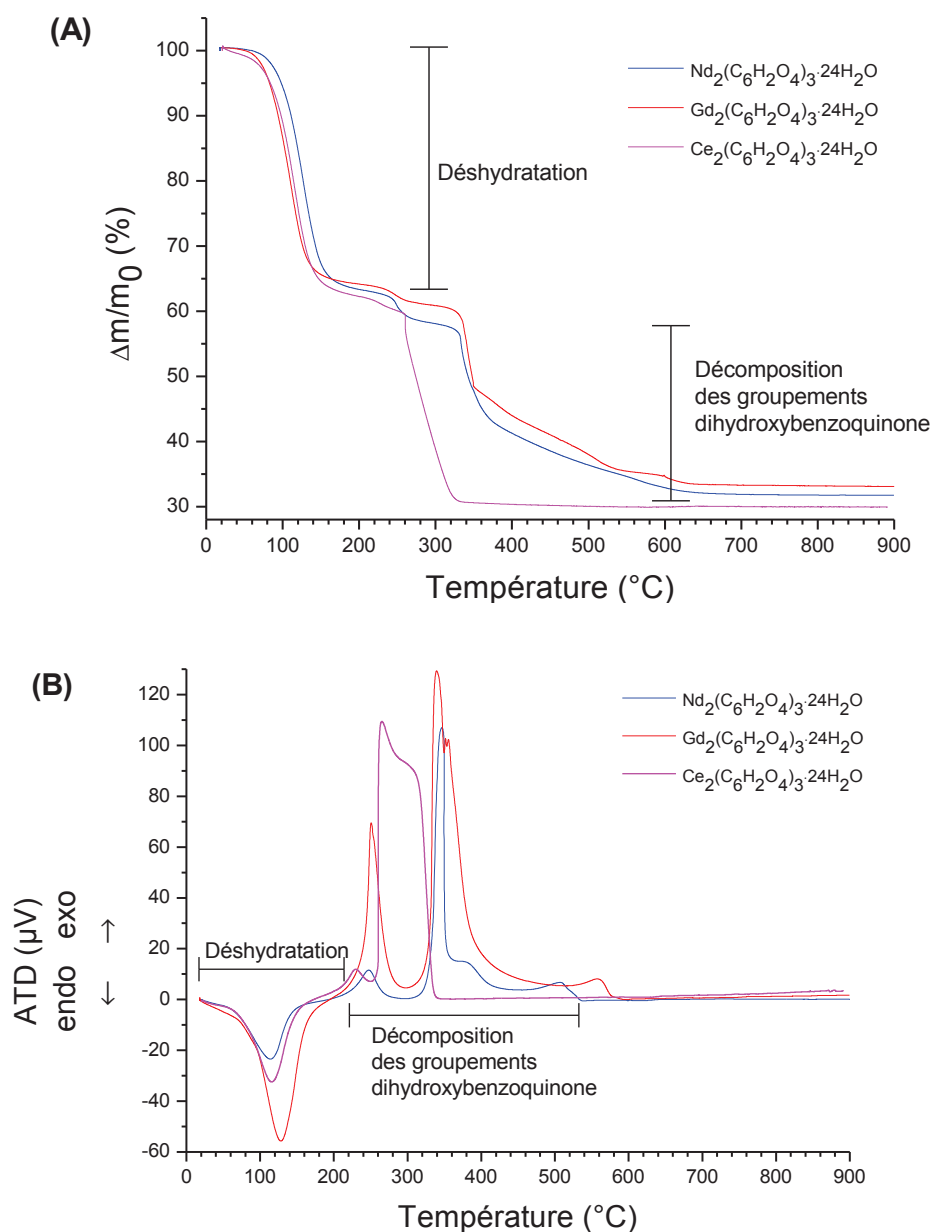


Figure 58 - Résultats obtenus par ATG (A) et ATD (B) lors de la calcination des polymères de coordination du type $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (sous air, $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Quelle que soit la terre rare utilisée lors de la synthèse, la variation de la perte de masse en fonction de la température met en évidence deux étapes pendant la conversion. La perte de masse totale quel que soit le polymère de coordination utilisé avoisine les 69 %, en accord avec la perte de masse calculée (69,5 %). On note une première perte de masse de 35 % entre 20°C et 220°C qui est corrélée au départ de 18 molécules d'eau liées par liaisons hydrogène et au départ de 6 molécules d'eau de coordination. Ceci conduit à la formation du polymère de coordination anhydre $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3$. Le départ de molécules d'eau étant un phénomène nécessitant un apport de chaleur, le pic endothermique visible sur les courbes ATD confirme le processus de déshydratation du polymère de coordination. Le deuxième processus qui intervient à partir de 230°C montre une perte de masse de 31 %. Cette perte peut être associée à la décomposition de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone jusqu'à

CHAPITRE B : Conversion en matériaux inorganiques de type oxyde

650°C. La perte de masse théorique de cette deuxième étape est de 32 %, proche de la valeur expérimentale.

Par ailleurs, on note des différences dans le profil des courbes ATD et ATG lors de la décomposition des polymères de coordination. D'un côté, ceux à base de néodyme et de gadolinium sont semblables, de l'autre, celui à base de cérium diffère. On peut expliquer cela par la différence de l'oxyde final donc par une différence dans le mécanisme de conversion. Le néodyme et le gadolinium forment un oxyde du type Ln_2O_3 alors qu'au cours de la conversion thermique, le cérium s'oxyde pour former CeO_2 .

Les résultats ATD/ATG nous permettent donc de déterminer les températures de formation des oxydes de lanthanide et leur étape de décomposition.

La conversion thermique d'un précurseur anhydre de thorium a été suivie par ATD/ATG. Les résultats sont reportés sur la Figure 59.

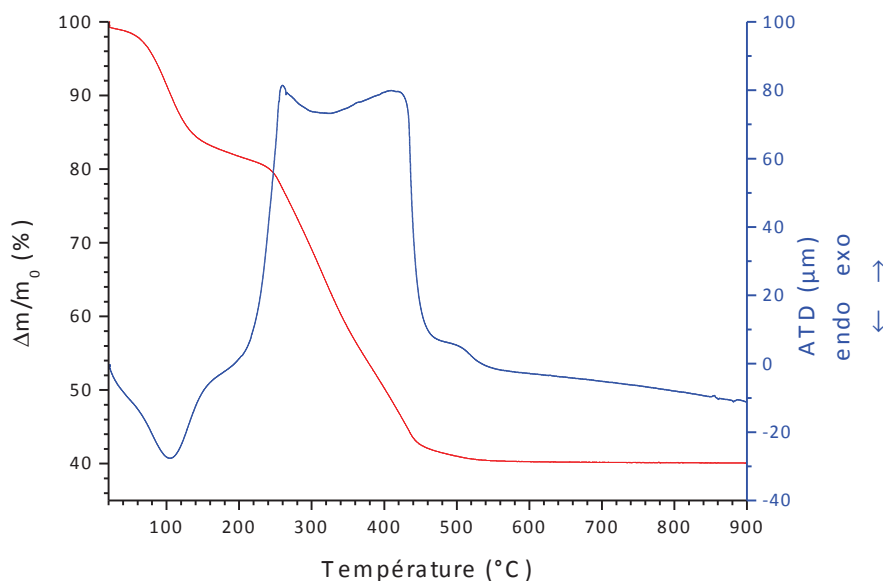


Figure 59 - Résultats obtenus par ATG (rouge) et ATD (Bleu) lors de la calcination du polymère de coordination de thorium $\text{Th}(\text{DHBQ})_2(\text{THF})_2$

Comme pour la conversion des précurseurs d'oxydes de lanthanide préparés par voie aqueuse, la conversion du polymère de coordination de thorium se déroule en deux étapes pour aboutir à ThO_2 avec une perte de masse totale de 60 % (perte de masse calculée de 58,6 %). La première étape qui apparaît à basse température (110°C) montre une perte d'environ 19 % ce qui pourrait être en accord avec la perte de deux molécules de DHBQ (21 %). La deuxième étape qui intervient à partir de 220°C correspond à la dégradation de la partie organique. On observe une perte

CHAPITRE B : Conversion en matériaux inorganiques de type oxyde

de masse expérimentale pour le départ de la DHBQ de 39 %, en bon accord avec le calcul théorique pour le départ de deux molécules de DHBQ (41 %).

De la même manière, la conversion en oxyde par traitement thermique à 900°C sous air d'un polymère de coordination de gadolinium préparé par voie anhydre a été suivie par ATD/ATG. Les résultats sont reportés sur la Figure 60.

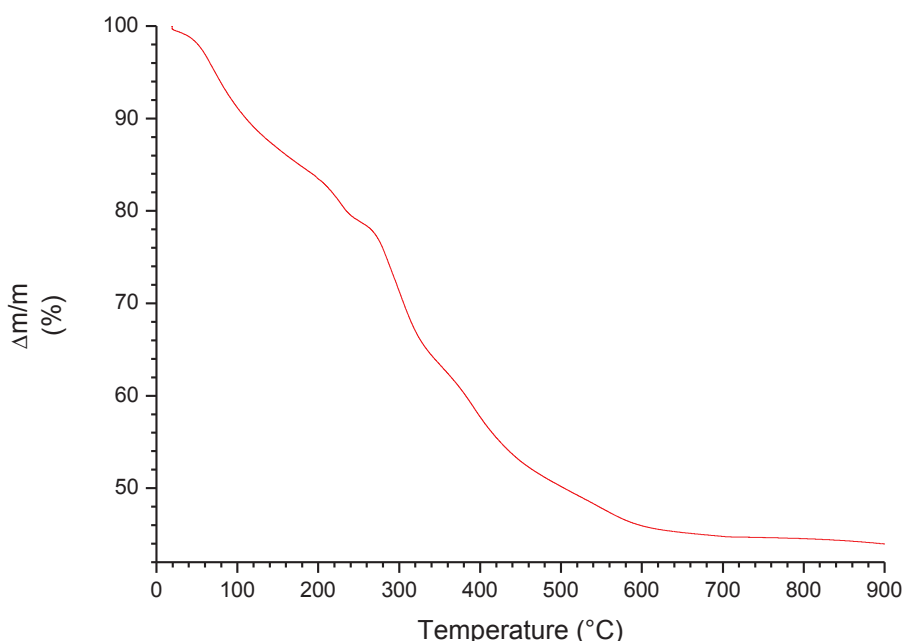


Figure 60 - Courbe de l'analyse thermogravimétrique de la conversion du polymère de conversion $Gd_2(DHBQ)_2(THF)_4Cl_2$

L'analyse ATG des cristaux de polymère de coordination $Gd_2(DHBQ)_2(THF)_4Cl_2$ montre une perte de masse totale de 45 %. Cette perte est plus importante que la perte théorique de 38 %. D'autre part, on note une première perte de masse d'environ 15 %. Cette perte est associée au départ de deux molécules de THF alors que les monocristaux sont composés de quatre molécules de THF. La perte théorique étant de 30 %, un écart de deux molécules de THF existe. La seconde perte de masse de 31 % est en bon accord avec la perte de deux molécules de THF (29 % théoriquement). Enfin la dernière perte de 8 % est associée au départ des deux atomes de chlore.

L'analyse montre donc une différence de deux molécules de THF entre les monocristaux et la poudre analysée par ATG. On explique cette différence par l'étape de séchage lors de laquelle le THF serait facilement parti du composé.

L'étude par ATD/ATG sur les polymères de coordination obtenus par la voie aqueuse et anhydre montre un processus de conversion identique en deux étapes : une première étape où s'élimine du solvant H_2O ou THF, puis une deuxième étape de décomposition de la partie organique à

partir de 220°C. D'autre part, l'analyse de la poudre issue des monocristaux de polymère de coordination anhydre montre une différence que l'on explique par le départ du THF lors du séchage. On constate donc que pour les composés aqueux ou anhydres, l'eau et le THF sont faiblement liés.

B.2.2 Suivi de la conversion par μ -Raman et μ -Raman HT

B.2.2.1 Spectroscopie μ -Raman

Les oxydes mixtes de formule $Gd_{2-2x}Nd_{2x}O_3$ et $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ ont été caractérisés par spectroscopie μ -Raman. Les spectres sont reportés sur les Figure 61 et Figure 62.

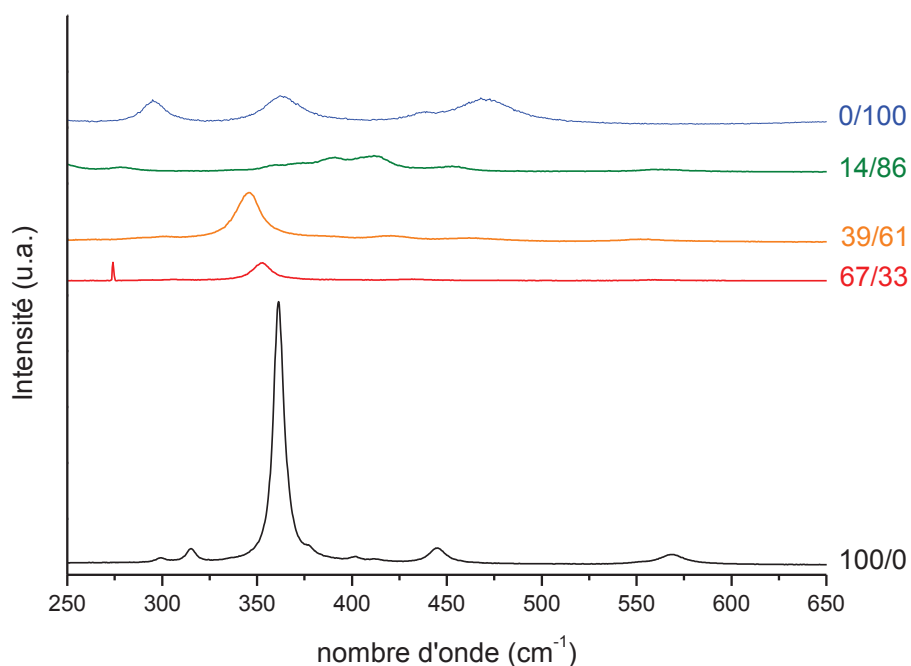


Figure 61 - Spectroscopie μ -Raman sur l'oxyde mixte $Gd_{2-2x}Nd_{2x}O_3$ (rapport molaire Gd/Nd)

Les spectres μ -Raman du système oxyde mixte Gd-Nd nous montrent pour le pôle pur les bandes de vibration à 355 cm^{-1} et 440 cm^{-1} caractéristiques de l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 cubique¹⁵,¹⁶. On constate que la bande principale est décalée avec l'insertion de gadolinium dans la maille sans toutefois voir apparaître les bandes de vibration caractéristiques de l'oxyde de néodyme¹⁷. On note que pour le spectre de l'oxyde $Gd_{0,33}Nd_{1,66}O_3$, ni les bandes caractéristiques de l'oxyde de gadolinium cristallisé dans le groupe d'espace $Ia\bar{3}$ ni celles de l'oxyde de néodyme $P\bar{3}m1$ ne sont visibles, ce qui laisse supposer que cet oxyde cristallise dans un autre groupe d'espace et qu'il ne s'agit pas d'un mélange de deux phases cubique et hexagonale.

Ainsi, l'étude μ -Raman sur le système mixte Gd-Nd permet d'une part d'envisager l'existence d'une limite dans la substitution du gadolinium par le néodyme et d'autre part, qu'il n'y a pas démixtion de l'oxyde donc qu'il y a synthèse d'oxyde mixte.

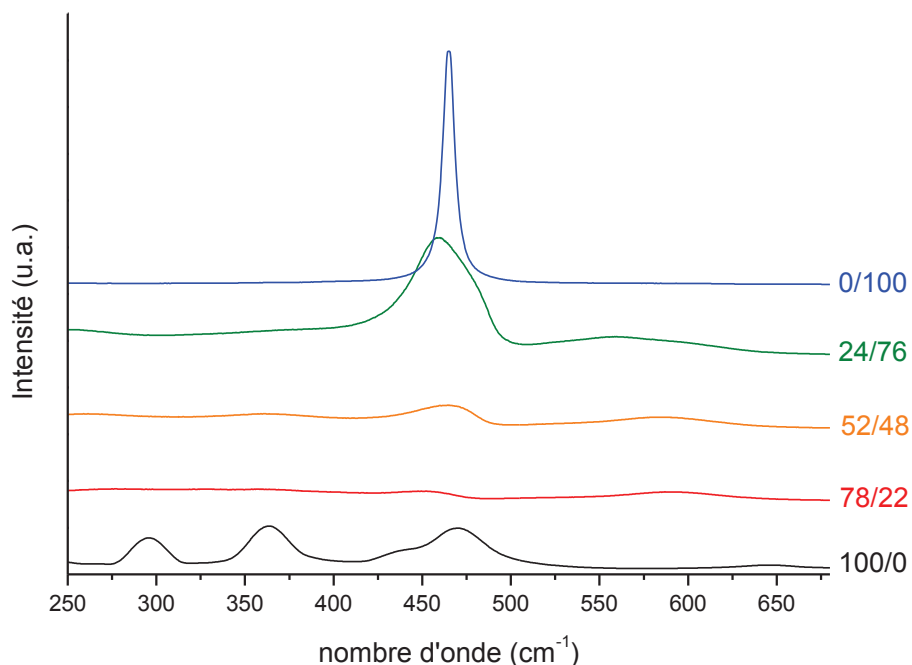


Figure 62 - Spectroscopie μ -Raman sur l'oxyde mixte $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (rapport molaire Nd/Ce)

Les spectres μ -Raman du système oxyde mixte Ce-Nd nous montrent des résultats similaires à ceux du système mixte Gd-Nd. On retrouve sur le spectre de l'oxyde de cérium la seule bande active en spectroscopie Raman, à savoir celle de la vibration symétrique de la liaison Ce-O^{18, 19}. Cette bande est toujours visible pour les compositions plus riches en néodyme, sans qu'on voit pour autant apparaître les bandes caractéristiques de l'oxyde de néodyme. Ainsi, de la même manière que pour le système Gd-Nd, l'étude par spectroscopie μ -Raman nous laisse envisager l'existence d'une limite de solubilité du néodyme dans la maille de l'oxyde de cérium et de l'existence d'oxyde mixte non polyphasé.

B.2.2.2 Spectroscopie μ -Raman haute température

Un suivi *in-situ* de la conversion du polymère de coordination de néodyme $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ a été réalisé par spectroscopie μ -Raman haute température. Les résultats de cette étude sont reportés sur la Figure 63.

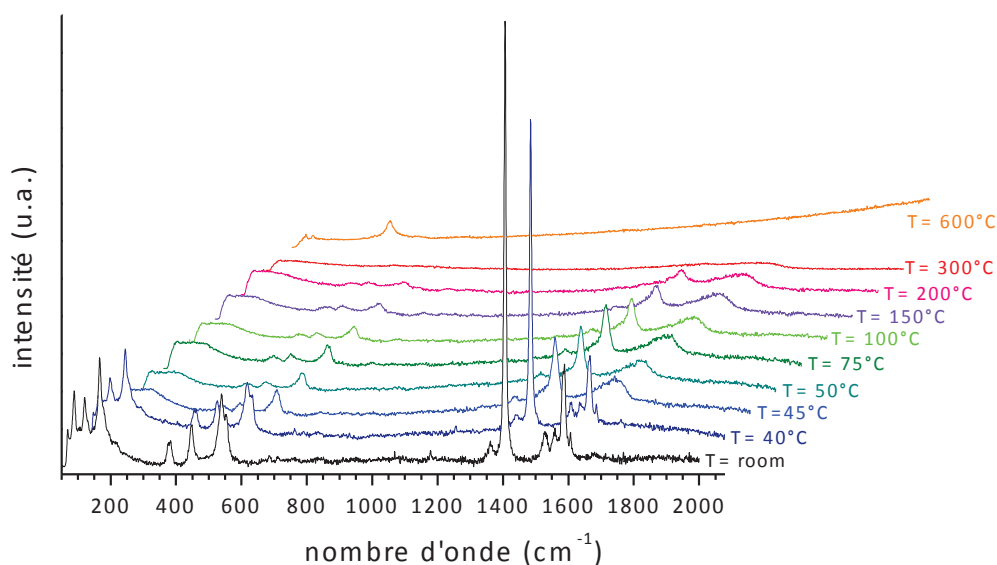


Figure 63 - Spectres μ -Raman du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ réalisés à différentes températures

On retrouve sur les spectres μ -Raman enregistrés à température ambiante et à 40°C les mêmes bandes de vibration que celles détaillées dans le chapitre A. On remarque que la majorité de ces bandes disparaissent ou s'atténuent à partir de 45°C , signe d'une modification structurale ou de la décomposition de la partie organique. A 200°C , seule la bande la plus intense, associée à l'élongation de la liaison C=O, reste légèrement visible, signe que le cation est toujours lié aux atomes d'oxygène de la DHBQ. A 300°C , plus aucune bande n'est visible. A 600°C , on retrouve la bande principale active en μ -Raman pour le composé Nd_2O_3 à 330 cm^{-1} comme l'a montré Denning¹⁷. Aucun autre spectre n'a pu être enregistré au-delà de 600°C à cause de l'émission du corps noir.

L'étude *in-situ* par spectroscopie μ -Raman nous a permis de suivre la conversion du polymère de néodyme en oxyde de néodyme. D'autre part, on note des températures où les modifications apparaissent inférieures à celles observées dans l'étude par ATD/ATG ou DRX, en raison de l'énergie déposée par le laser lors de l'analyse. En effet, l'échauffement dû au laser est non négligeable et nous a conduits à utiliser des filtres afin de ne pas dégrader l'échantillon.

B.2.3 Etude de la conversion par DRX *in-situ* et *ex-situ*

B.2.3.1 Etude des polymères monométalliques

Une étude par diffraction des rayons X sur poudre de la conversion du polymère de coordination de néodyme a été réalisée *in-situ*. Les diagrammes de diffraction sont reportés sur la Figure 64

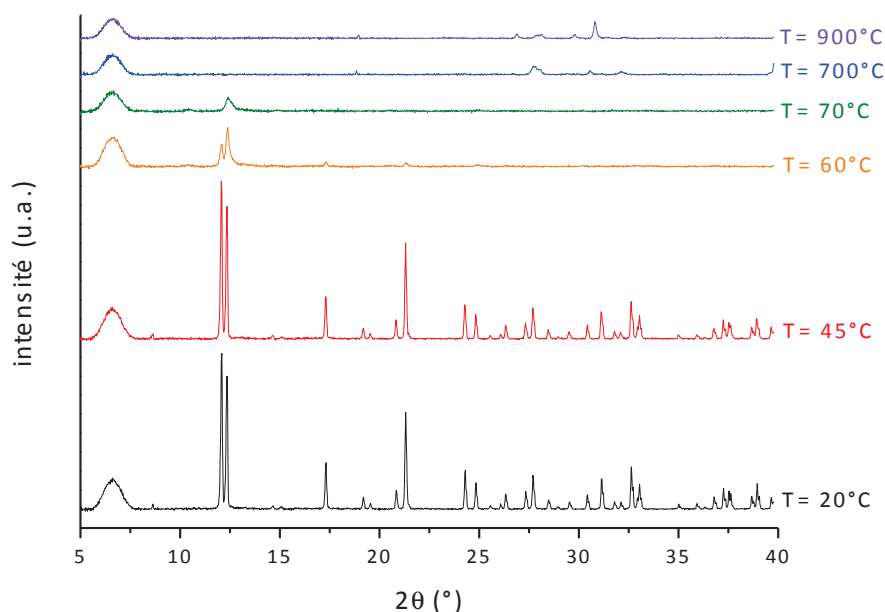


Figure 64 – Diffractogrammes des rayons X obtenus lors de la calcination *in-situ* du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (sous air, $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, palier 5 min)

L'étude par diffraction des rayons X du composé $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ nous montre que la structure cristalline du composé est conservée jusqu'à 45°C . En dessous de cette température, on est toujours dans le groupe d'espace $R\bar{3}$. A 60°C , seuls les pics associés aux plans (102) et (110) sont clairement visibles mais tout de même atténués et élargis, signe de l'amorphisation du composé. A 70°C , on ne retrouve qu'une bosse aux alentours de 12° , le composé a totalement perdu son arrangement cristallin. Aucune autre phase n'apparaît jusqu'à 700°C . A partir de 700°C , on observe les raies caractéristiques du groupe d'espace $P\bar{3}m1$, maille hexagonale dans laquelle l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 cristallise.

En parallèle du suivi par diffraction des rayons X *in-situ*, un suivi est réalisé *ex-situ*. Cette étude peut nous permettre de voir apparaître d'autres phases au cours de la conversion. Les diagrammes de diffraction de cette étude sont reportés sur la Figure 65.

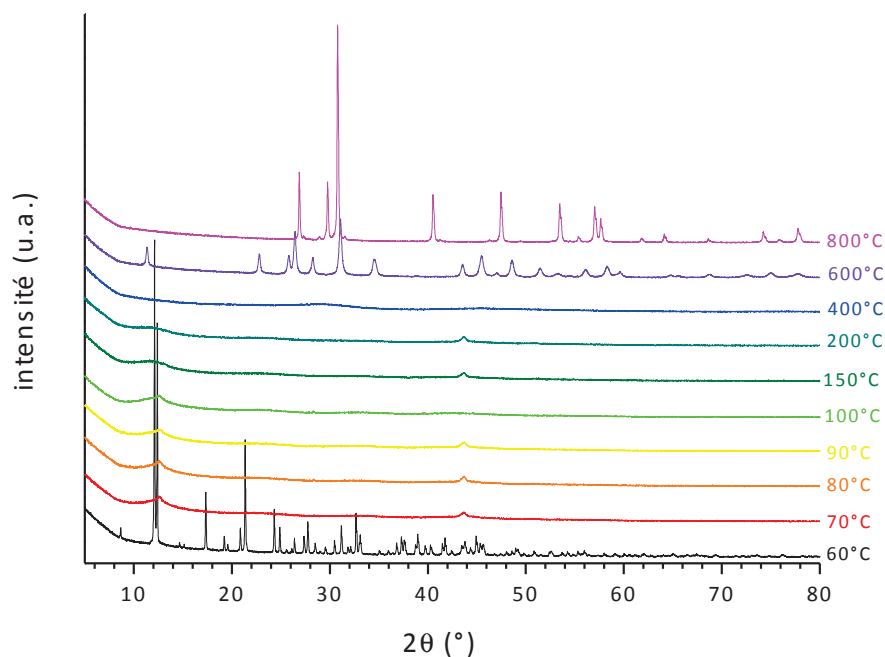


Figure 65 - Résultats obtenus par DRX *ex-situ* lors de la calcination du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (sous air, $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

L'étude par diffraction des rayons X de la conversion de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ dans un four à moufle montre, comme dans le cas de l'étude *in-situ*, une conservation de la structure cristalline de base jusqu'à 70°C et un composé final de formule Nd_2O_3 cristallisant dans une maille hexagonale selon le groupe d'espace $P\bar{3}m1$. On note cependant une différence avec le diffractogramme réalisé pour la poudre calcinée à 600°C , où on voit apparaître une phase oxocarbonate $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Cette phase a pu être mise en évidence par le délai entre la calcination et l'analyse par la stabilisation de cette phase, contrairement aux analyses μ -Raman et DRX *in-situ* où l'analyse est réalisée dès que la température est atteinte.

Cette étude nous permet de proposer un mécanisme de conversion du polymère de coordination de type $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. On peut diviser la conversion quatre étapes. La première regroupe le départ de l'eau inter-feuillets, la deuxième l'eau de coordination puis la décomposition de la partie organique pour aboutir à l'oxocarbonate de néodyme. Enfin, la dernière étape est la transformation en oxyde. Le mécanisme de conversion du polymère de coordination en oxyde est résumé sur la Figure 66

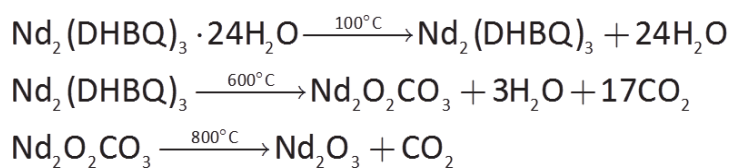


Figure 66 - Mécanisme de conversion du polymère de coordination en oxyde

Les polymères de coordination préparés en condition anhydre ont aussi été calcinés sous air. Les résultats obtenus sur les précurseurs à base de thorium, gadolinium, néodyme et uranium sont reportés avec l'étude des composés mixtes.

B.2.3.2 Etude des polymères bimétalliques

Une étude de la conversion des polymères de coordination mixtes a été réalisée de manière *ex-situ*. Les résultats pour le système Nd-Gd et Nd-Ce sont reportés sur les Figure 67 et Figure 68.

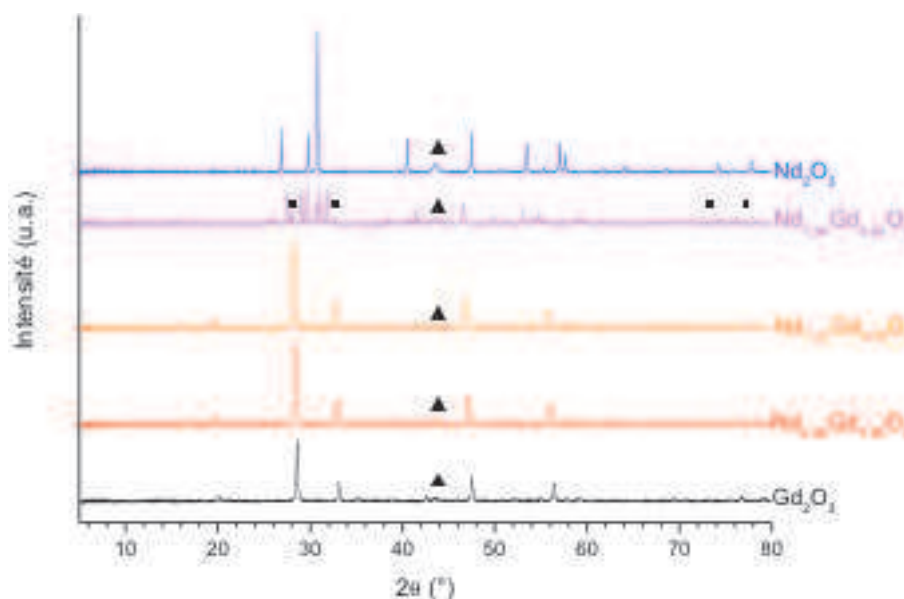


Figure 67 – Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes mixtes $Nd_{2x}Gd_{2-2x}O_3$ (avec $x = 0 ; 0,33 ; 0,61 ; 0,86 ; 1$). ▲ signale le pic causé par le porte-échantillon et ■ signale les pics associés à la face CFC

La diffraction des rayons X nous permet de voir que l'oxyde de gadolinium obtenu par conversion du polymère de coordination cristallise dans une structure cubique face centrée ($Ia\bar{3}$). Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature²⁰. La structure cubique face centrée est conservée jusqu'à une insertion de 61 % en néodyme. Ceci nous permet de dire que l'insertion de néodyme ne modifie pas la structure du cristal. On observe toutefois un décalage angulaire des pics avec l'incorporation de néodyme vers des plus petits angles. Cela s'explique comme on a pu le voir dans le chapitre A par l'ajout d'une terre rare ayant un rayon ionique plus grand. La symétrie des pics nous permet de confirmer l'obtention d'une solution solide. A partir de 86 % en néodyme, on observe un changement dans la structure de l'oxyde mixte. Dans ce cas, une deuxième phase apparaît, on retrouve les pics d'un oxyde mixte $Nd_{1,56}Gd_{0,44}O_3$ cristallisant dans une maille monoclinique ($C2/m$). Les pics de la phase cubique face centrée sont encore décalés vers les plus petits angles à cause de

l'agrandissement de la maille cristalline. L'oxyde de néodyme pur cristallise dans une seule phase, une maille hexagonale ($P\bar{3}m1$)²¹.

Pour le cas du système mixte cérium-néodyme, le dioxyde de cérium CeO_2 cristallise fort logiquement comme la plupart des oxydes du type $M^{IV}O_2$ après une calcination sous air à 900°C, dans une structure cubique ($Fm\bar{3}m$)²². La structure cristalline est conservée jusqu'à une incorporation du néodyme de 25 %. Seul un décalage angulaire des pics est présent avec l'incorporation de néodyme dans la maille. La géométrie des pics nous permet de dire que l'on a des solutions solides jusqu'à ces teneurs. Pour le composé $Ce_{0,48}Nd_{0,52}O_{1,74}$, une autre phase apparaît. On a alors une phase cubique centrée ($Ia\bar{3}$), une sous-structure de la phase cubique. La phase présente toujours un décalage des pics résultant de la présence d'une solution solide au sein de l'oxyde mixte. Il a été montré que sur des oxydes mixtes cérium-néodyme obtenus par conversion d'oxalate mixte, la phase cubique centrée apparaissait dès 42 % en néodyme suite à l'arrangement de lacunes en oxygène²³. L'oxyde mixte de formule $Ce_{0,48}Nd_{1,52}O_{1,61}$ ne présente qu'une seule phase, il cristallise dans une maille cubique centrée.

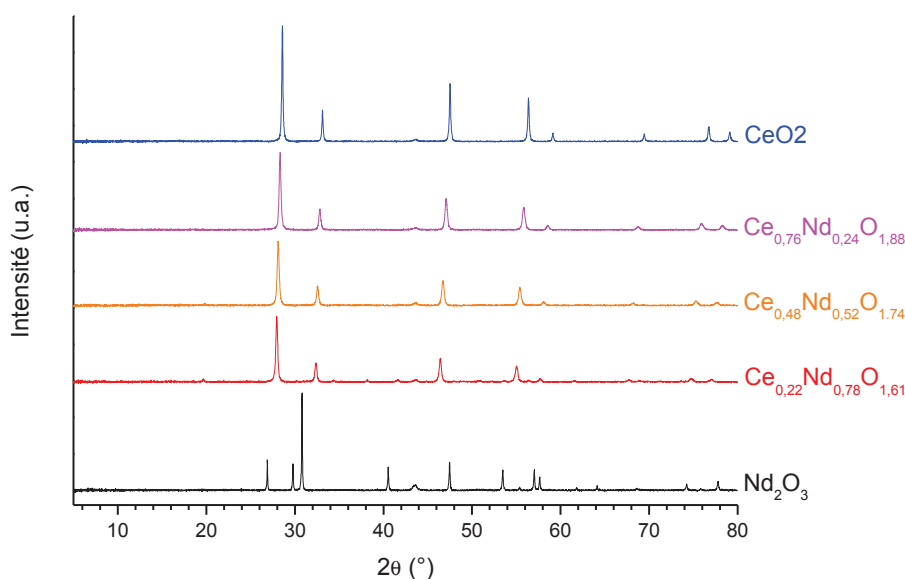


Figure 68 - Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes mixtes $Ce_{(1-x)}Nd_xO_{(2-x/2)}$ (avec $x = 0 ; 0,24 ; 0,52 ; 0,78 ; 1$).

Cette étude par diffraction des rayons X montre que dans le cas des compositions mixtes des pics fins, on n'observe aucun dédoublement de pic synonyme d'une démixtion et de l'apparition de plusieurs phases. L'affinement du paramètre de maille a a donc pu être réalisé. Les résultats de cet affinement sont visibles dans la Figure 69.

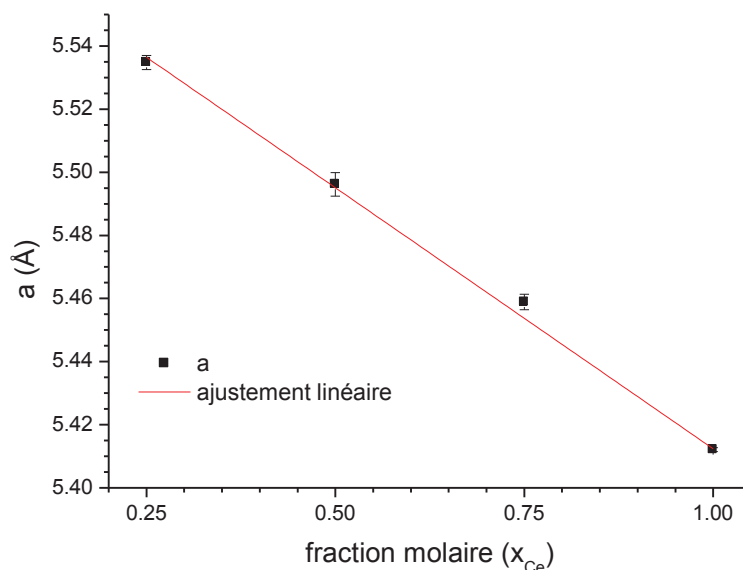


Figure 69 - Paramètre de maille a en fonction de la fraction molaire en cérium pour la phase cubique de l'oxyde mixte Nd-Ce

L'évolution du paramètre de maille a de la phase cubique de l'oxyde mixte de néodyme et cérium est linéaire. En accord avec la loi de Végard, cela indique la présence de solution solide dans les différents oxydes mixtes.

L'étude DRX a donc montré qu'il était possible d'obtenir des solutions solides au sein des oxydes mixtes de lanthanide préparés par conversion thermique de polymères de coordination pour une incorporation de $0 \leq x_{Nd} < 0,61$ dans le cas du système Gd-Nd et de $0 \leq x_{Nd} < 0,78$ dans le cas du système Ce-Nd. Le nombre restreint de compositions intermédiaires ne nous permet pas de déterminer précisément la limite de solubilité du néodyme dans les structures de l'oxyde de gadolinium et de l'oxyde de cérium.

Les polymères de coordination préparés par voie anhydre ont été eux aussi convertis en oxyde par traitement thermique sous air. Il est intéressant de voir si les oxydes obtenus à partir de ces précurseurs sont eux aussi des solutions solides ou bien un mélange de phases. Ainsi, les analyses par diffraction des rayons X sur les produits de la calcination des polymères anhydres Th-Nd sont reportées sur la Figure 70.

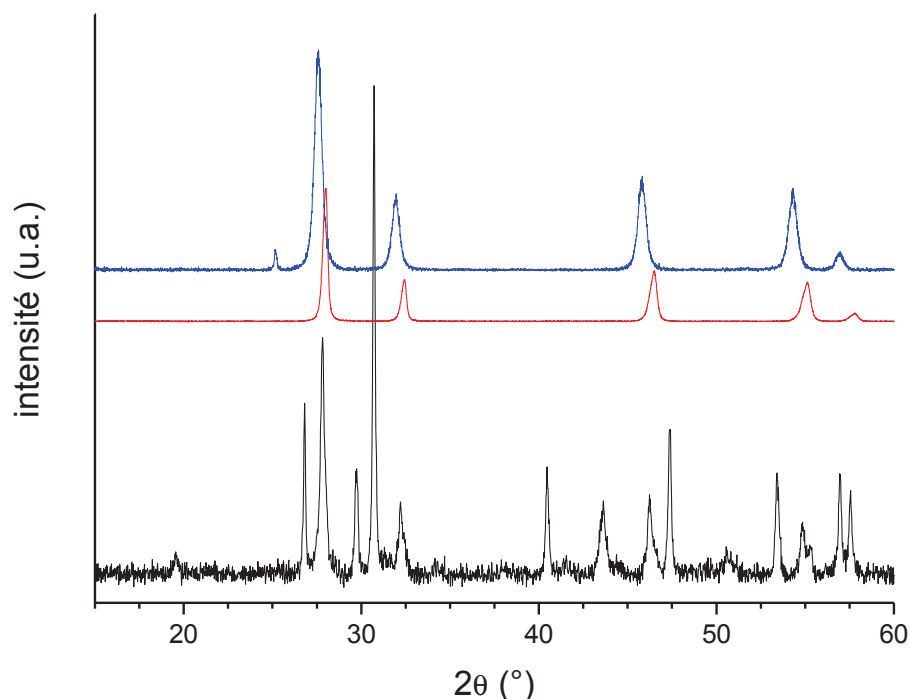


Figure 70 - Diffractogrammes sur poudre des oxydes thorium-néodyme obtenus à partir de la conversion des composés anhydres mixtes Th-Nd : Nd_2O_3 (noir) ; mixte thorium-néodyme 50/50 (rouge) et ThO_2 (bleu)

Pour la composition pure en thorium, en bleu sur la Figure 70, on retrouve l'ensemble des raies de l'oxyde de thorium ThO_2 ²⁴. L'oxyde de thorium cristallise dans une maille cubique faces centrées comme lors de la conversion de composés oxalate²⁵. Il est intéressant de noter que pour le pôle pur, la conversion sous air à 900°C du précurseur a conduit à la formation de deux phases d'oxyde de néodyme Nd_2O_3 . On retrouve la phase hexagonale identique à l'oxyde obtenu à partir du précurseur aqueux et aussi une phase Nd_2O_3 cubique face centrée²⁶. L'oxyde mixte 50 % thorium-50 % néodyme présente uniquement les raies de diffraction d'une structure cubique face centrée ce qui semble indiquer l'existence d'un oxyde mixte homogène et même d'une solution solide Th-Nd dans l'oxyde mixte.

Un oxyde mixte d'actinide (IV)-(IV) a été préparé par calcination du précurseur anhydre thorium-uranium (IV). Les résultats de l'analyse par DRX de la calcination sous air sont reportés dans la Figure 71.

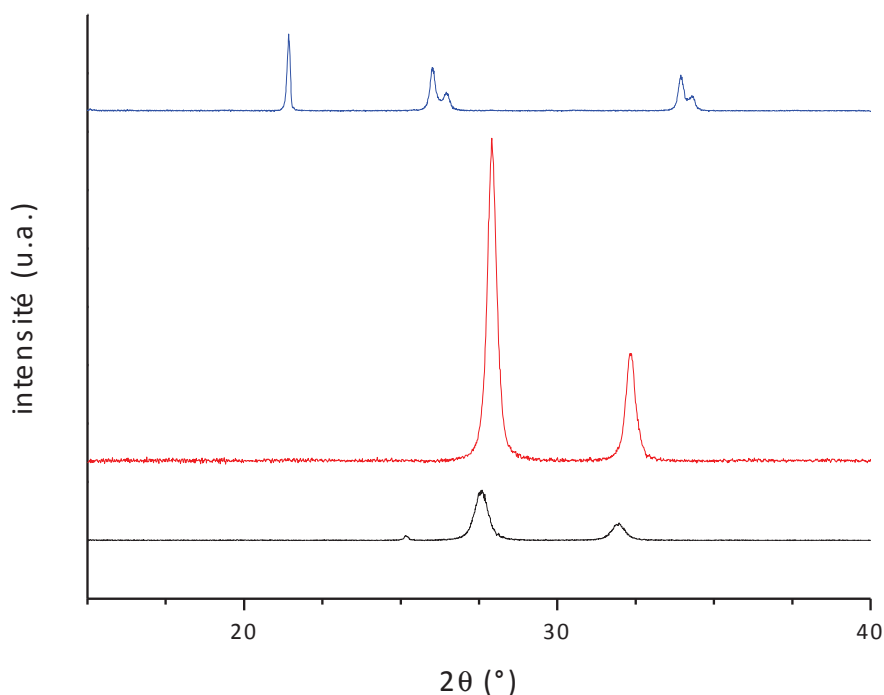


Figure 71 - Diffractogrammes sur poudre des oxydes thorium-uranium obtenus à partir de la conversion des composés anhydres mixtes Th-U : ThO_2 (noir) ; mixte thorium-uranium (rouge) et U_3O_8 (bleu)

Les raies présentes sur le diagramme de diffraction de l'oxyde d'uranium sont les raies de l'oxyde orthorhombique de formule U_3O_8 ²⁷. La calcination sous air a donc conduit à l'oxydation d'une partie de l'uranium (IV) en uranium (VI) (forme stable de l'oxyde d'uranium lors d'une calcination sous air). L'oxyde de thorium cubique face centrée est le même que celui obtenu dans le système Th-Nd. On note que le diffractogramme du composé mixte Th-U présente les raies de l'oxyde mixte $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$. Le diagramme de diffraction ne montre pas la présence d'autre phase synonyme d'une séparation de l'oxyde de thorium et d'uranium. D'autre part, le décalage angulaire des pics laisse supposer la présence d'une solution solide Th-U.

Ainsi la conversion des précurseurs anhydres a permis de conduire à la formation d'un oxyde mixte d'élément 5f au degré d'oxydation (IV). Pour le cas de l'oxyde mixte 4f-5f, on donc pu voir qu'il était possible d'insérer à hauteur de 50 % du néodyme dans la maille de l'oxyde de thorium sans présenter de démixtion. Une étude d'un plus grand nombre de compositions serait alors intéressante afin d'étudier la limite d'incorporation du néodyme et la présence d'une solution solide dans le composé mixte.

Les résultats DRX de la calcination des précurseurs polymériques ont donc montré qu'il était possible d'obtenir des composés monophasés et plus précisément des solutions solides lanthanide-lanthanide pour une incorporation de $0 \leq x_{\text{Nd}} < 0,61$ dans le cas du système Gd-Nd et de

$0 \leq x_{Nd} < 0,78$ dans le système Ce-Nd. Pour les systèmes mixtes actinide-lanthanide et actinide-actinide, les résultats sont prometteurs mais restent à développer avec plus de compositions.

B.2.4 Etude *in-situ* et *ex-situ* par microscopie électronique à balayage de la conversion des polymères de coordination

La conversion des polymères de coordination monométalliques de formule $Ln_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ a été suivie *in-situ* par microscopie électronique à balayage jusqu'à 850°C. Les micrographies de la conversion en oxyde sont reportées sur la Figure 72.

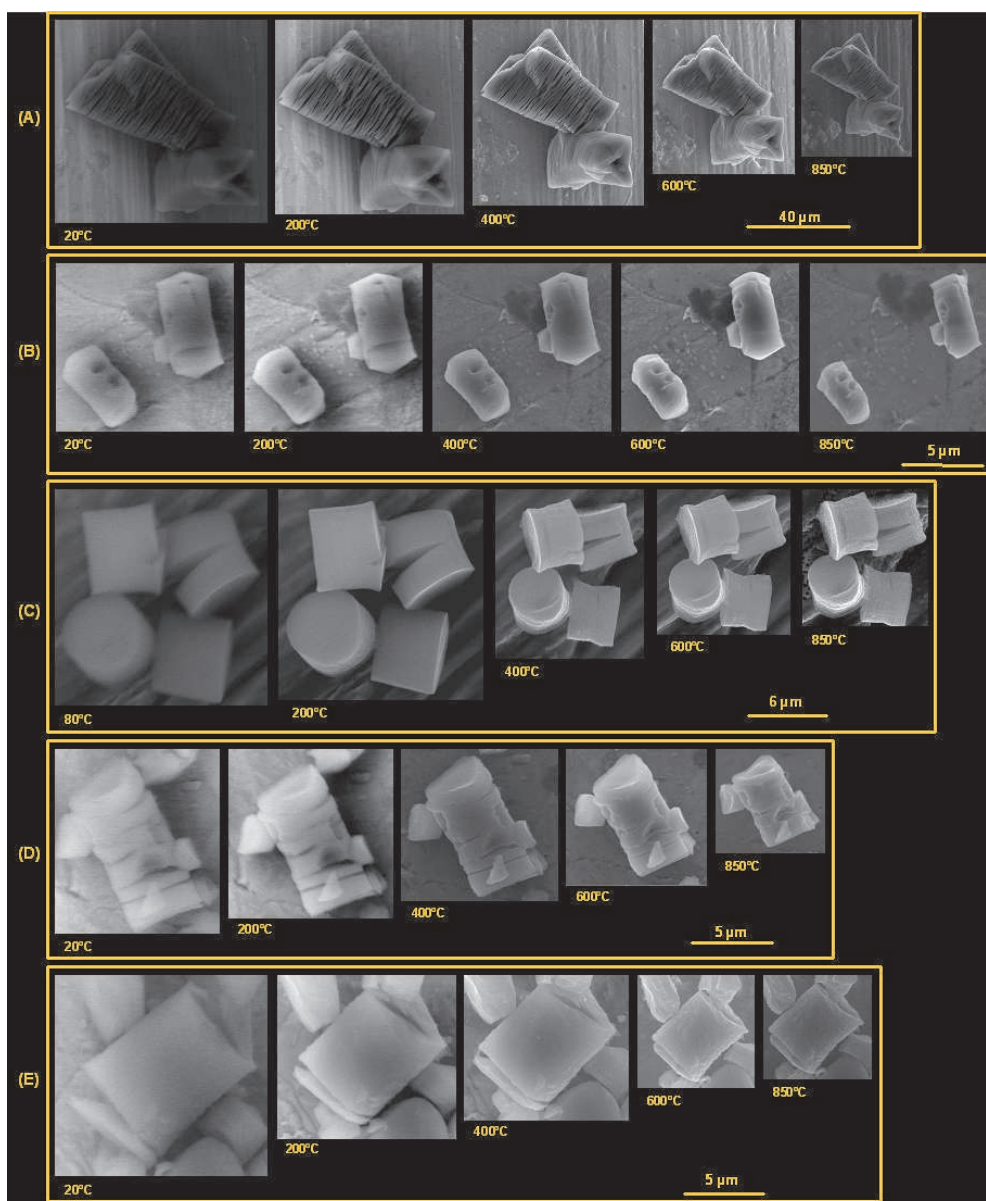


Figure 72 – Observation par microscopie électronique à balayage *in-situ* de la conversion des polymères de coordination : (A) $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, (B) $CeNd(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, (C) $Nd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, (D) $NdGd(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, (E) $Gd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$

CHAPITRE B : Conversion en matériaux inorganiques de type oxyde

On constate tout d'abord que la morphologie des différents composés tend vers une forme cylindrique comme on a pu le voir dans le chapitre A. Quelle que soit la composition chimique, la morphologie du composé de départ est conservée tout au long de la conversion en oxyde. On remarque une contraction homothétique des objets.

A partir des micrographies, il a été possible de relever la variation de la taille des objets en fonction de la température. Les courbes associées à ces variations sont reportées sur la Figure 72

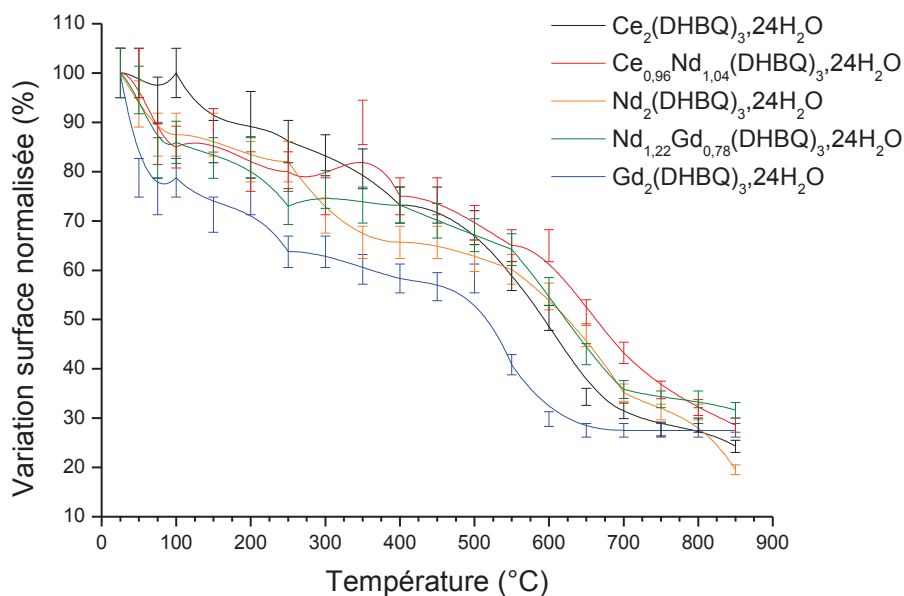


Figure 73 - Variation de la surface des polymères de coordination Ln₂(DHBQ)₃·24H₂O au cours de leur conversion en oxyde

Ainsi, on voit que la variation de la surface des objets au cours de la conversion en oxyde présente la même tendance. Pour des températures inférieures à 250°C, la surface présente une diminution entre 12 % et 20 %. Un palier apparaît jusqu'à 500°C puis entre 500°C et 700°C, une diminution importante de la surface est à nouveau visible de l'ordre de 40 %. Au-delà de 700°C, la surface ne varie que très légèrement pour arriver à une réduction totale de 65 % à 75 %.

On a voulu voir s'il existait une relation entre les résultats de l'analyse thermogravimétrique et les observations MEB. La Figure 74 représente la perte de masse et la variation de la surface du polymère de coordination Gd₂(DHBQ)₃·24H₂O au cours de sa conversion en oxyde.

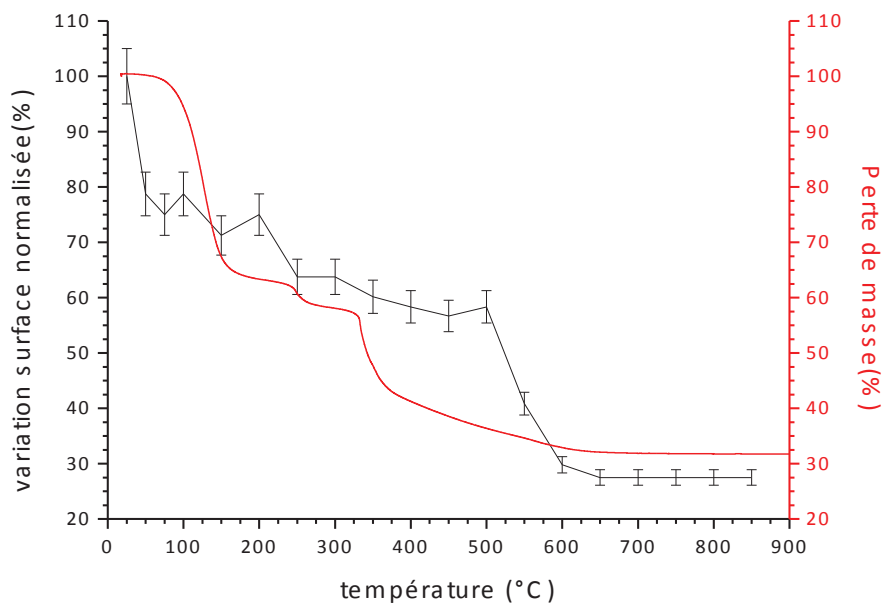


Figure 74 - Variation de la surface normalisée et de la perte de masse en fonction de la température au cours de la conversion du polymère de coordination $Gd_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$

Les deux courbes présentent des allures similaires. Tout d'abord, on observe une perte de masse et une réduction de la surface importantes en dessous de 200°C. On observe ensuite un palier sur les deux courbes avant, à nouveau, une perte de masse et une diminution importantes. Plusieurs facteurs expliquent le décalage de la température entre les courbes. Tout d'abord, la température réelle du four dans le microscope électronique à balayage est largement surestimée et d'autre part, l'ATG a été réalisée sous air alors que la conversion dans le MEB a été réalisée sous vapeur d'eau. Or, on a pu vérifier par observation MEB que la conversion en oxyde sous vapeur d'eau se faisait à des températures supérieures à celle sous air.

Les polymères de coordination mixtes ont été convertis *ex-situ* sous air à 900°C. La Figure 75 regroupe les observations réalisées au MEB sur les oxydes obtenus par conversion du système mixte Nd-Gd préparé par voie aqueuse.

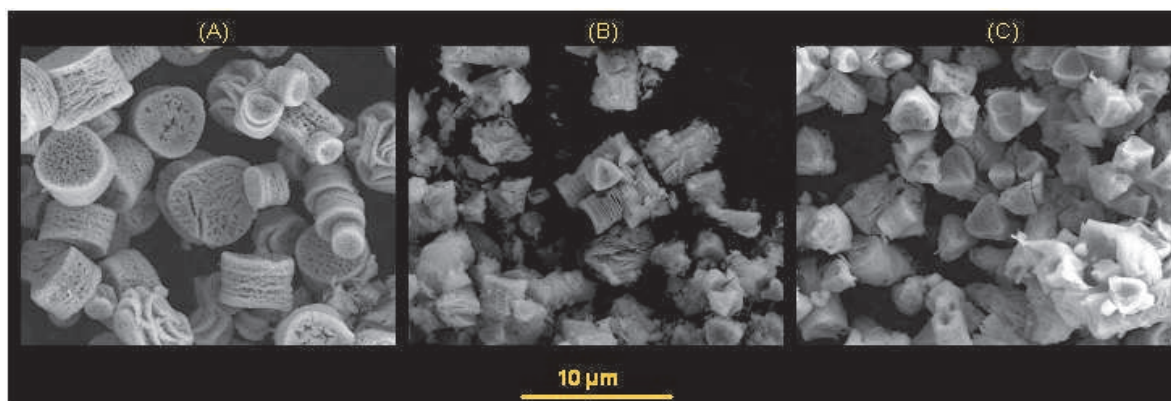


Figure 75 - Micrographies MEB des oxydes préparés à partir de MOF : (A) Nd_2O_3 , (B) NdGdO_3 , (C) Gd_2O_3

Les clichés MEB des poudres de polymères converties en oxyde montrent que la morphologie, présentée sur les précurseurs organiques dans le chapitre A, est conservée dans le matériau inorganique. Ainsi, pour les oxydes et oxydes mixtes, des objets de quelques microns de diamètre et de hauteur sont formés. Un empilement de feuillets est visible sur l'ensemble des oxydes ainsi que de nombreux grains et joints de grain, ce qui laisse présager d'une densité du matériau relativement importante. Par ailleurs, la taille des cristallites varie de 150 nm à 250 nm.

La surface spécifique des oxydes préparés par voie aqueuse a été étudiée par la méthode BET. Les résultats de l'analyse sont reportés dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Surface spécifique pour les poudres d'oxydes mixtes calcinés à 900°C sous air

Oxyde	Surface Spécifique $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Gd_2O_3	4.45
$\text{Gd}_{0,88}\text{Nd}_{1,22}\text{O}_3$	4.25
Nd_2O_3	2,11
$\text{Ce}_{0,48}\text{Nd}_{0,52}\text{O}_{1,74}$	5,82
CeO_2	3,97

La comparaison des surfaces spécifiques pour les différents oxydes obtenus montre des valeurs du même ordre de grandeur. Les oxydes préparés présentent des surfaces spécifiques relativement faibles. Cela est cohérent avec les observations réalisées au MEB.

CHAPITRE B : Conversion en matériaux inorganiques de type oxyde

A contrario, les oxydes obtenus par calcination des polymères de coordination préparés par voie anhydre présentent, eux, des surfaces spécifiques d'environ $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ soit 6 à 15 fois plus grandes que celles obtenues pour les oxydes préparés par conversion des polymères de type $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Les micrographies MEB reportés sur la Figure 76 confirment les résultats de l'analyse BET.

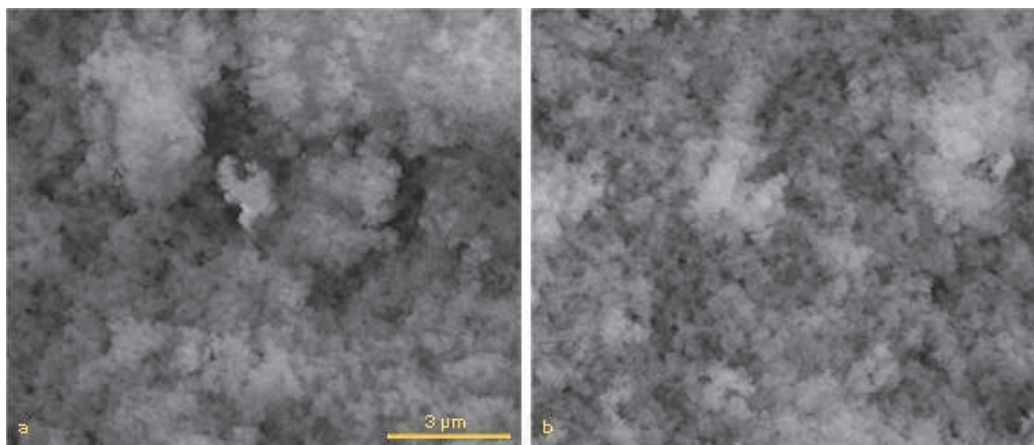


Figure 76 - Micrographies MEB des oxydes mixtes préparés par calcination à partir de polymères de coordination préparés par voie anhydre : (a) NdGdO_3 ; (b) $\text{Nd}_{0,66}\text{Gd}_{1,34}\text{O}_3$

En effet, on peut voir que les oxydes présentent la même morphologie qu'avant la conversion du précurseur, à savoir des petites particules de quelques dizaines de nanomètre. La petite taille de ces particules explique la surface spécifique relativement importante.

Conclusion chapitre B

Les polymères de coordination ont été convertis en oxyde par calcination sous air à 900°C.

La caractérisation par ATD-ATG des précurseurs organiques aqueux montre un processus de conversion en oxyde en trois étapes. La première étape se déroule à basse température (100°C) et correspond au départ des clusters d'eau et de l'eau de coordination. La seconde étape à 250°C est corrélée au début de la décomposition de la partie organique. Enfin, la décomposition du ligand organique se poursuit vers 400°C pour conduire à l'oxyde.

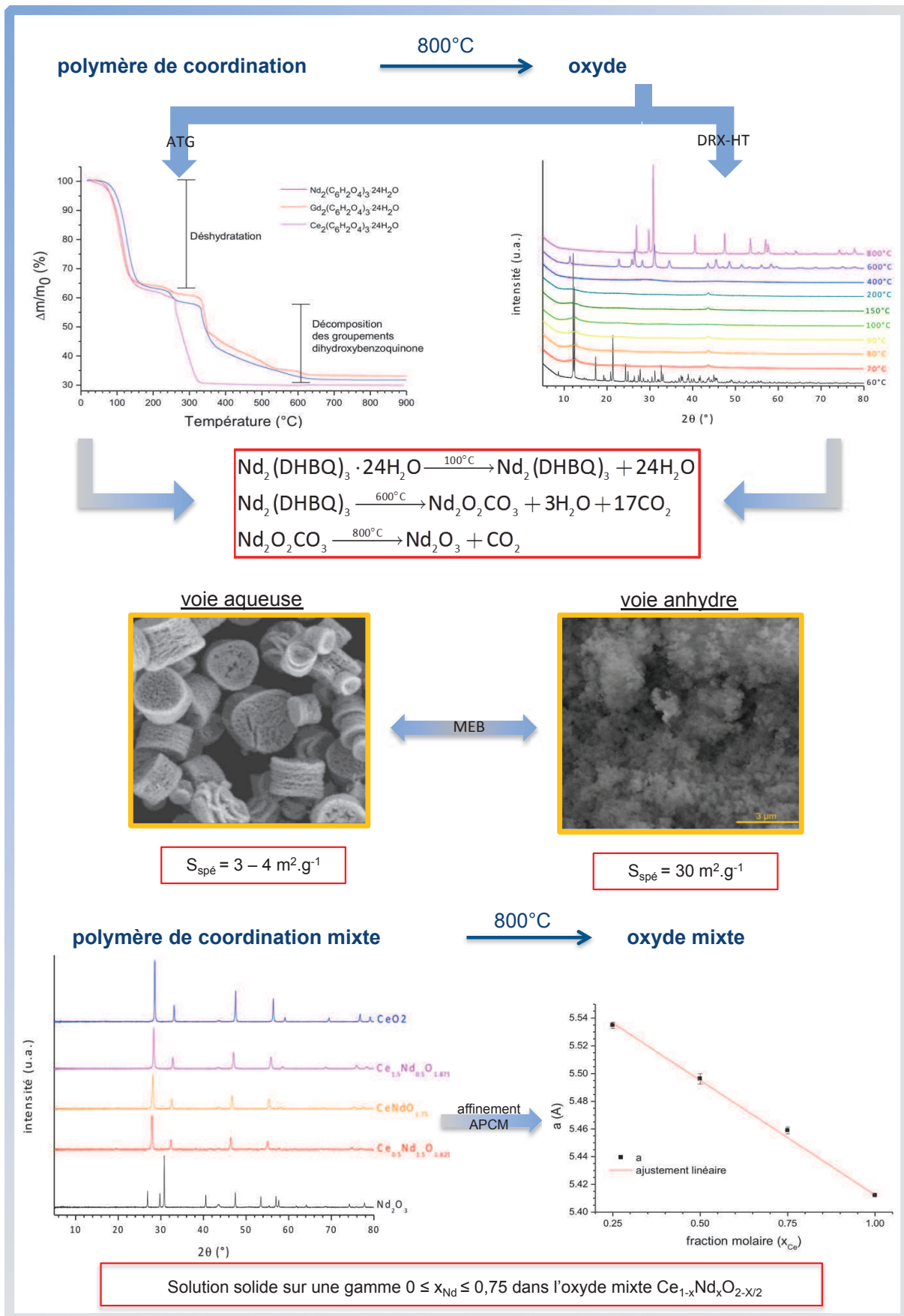
Le suivi par spectroscopie μ -Raman de la conversion en oxyde a montré une perte de structure à partir de 75°C. Le suivi par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ confirme la perte de structure cristalline aux alentours de 70°C. Ces résultats nous laissent supposer que la perte de cristallinité est due au départ des molécules d'eau présentes entre les feuillets.

La conversion des précurseurs mixtes 4f-4f a conduit à l'obtention d'oxydes mixtes $Nd_{2x}Gd_{(2-2x)}O_3$ et $Ce_{(1-x)}Nd_xO_{(2-x/2)}$ caractérisés par DRX. Les diagrammes de diffraction sur le système Nd-Gd montrent l'obtention de solution solide sur une gamme $0 \leq x_{Nd} \leq 0,5$ et $0 \leq x_{Nd} \leq 0,75$ pour le système Nd-Ce.

La conversion des précurseurs préparés par voie anhydre a conduit à des oxydes mixtes U-Th et U-Nd.

Les observations par MEB ont montré que la morphologie des précurseurs était transférée au matériau oxyde. Les oxydes issus de la conversion des précurseurs aqueux présentent des objets micrométriques de formes cylindriques et ceux issus de la calcination des précurseurs anhydres présentent des sphères de plusieurs centaines de nanomètres.

Les mesures de surface spécifique par la méthode BET montrent une surface spécifique 6 à 15 fois plus importante dans le cas des oxydes issus des précurseurs anhydres ($30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que ceux issus des précurseurs aqueux ($2 \text{ à } 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).



- [1] Kašpar, J., Fornasiero, P. and Graziani, M.; "Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis"; *Catalysis Today*; **1999**; 50 (2); 285.
- [2] Zhong, X., Xu, Z., Zhang, Y., Zhang, J. and Cao, X.; "Phase stability and thermophysical properties of neodymium cerium composite oxide"; *Journal of Alloys and Compounds*; **2009**; 469 (1–2); 82.
- [3] Jacobson, A. J.; "Materials for solid oxide fuel cells"; *Chemistry of Materials*; **2010**; 22 (3); 660.
- [4] DOE, U. S., A technology roadmap for generation IV energy systems. In *Nuclear energy research advisory committee and the generation IV international forum, generation IV roadmap project*, 2002.
- [5] Altas, Y., Eral, M. and Tel, H.; "Preparation of homogeneous (Th_{0.8}U_{0.2})O₂ powders by mechanical blending of Th(C₂O₄)₂·6H₂O and U(C₂O₄)₂·6H₂O powders"; *Journal of Nuclear Materials*; **2001**; 294 (3); 344.
- [6] Uzunova, E., Klissurski, D., Mitov, I. and Stefanov, P.; "Cobalt iron hydroxide carbonate as a precursor for the synthesis of high-dispersity spinel mixed oxides"; *Chemistry of Materials*; **1993**; 5 (4); 576.
- [7] Tyagi, A. K. and Mathews, M. D.; "Thermal expansion of ThO₂-2 wt% UO₂ by HT-XRD"; *Journal of Nuclear Materials*; **2000**; 278 (1); 123.
- [8] Pope, J. M. and Radford, K. C.; "Physical-properties of some thoria powders and their influence on sinterability"; *Journal of Nuclear Materials*; **1974**; 52 (2); 241.
- [9] Palmer, B. J. F., Scoberg, J. A. and Gin, A. Y. H.; "Improving the ceramic quality of thoria powders produced via hydrothermal denitration"; *American Ceramic Society Bulletin*; **1982**; 61 (6); 627.
- [10] Aybers, M. T.; "Kinetic study of the thermal decomposition of thorium oxalate dihydrate"; *Journal of Nuclear Materials*; **1998**; 252 (1-2); 28.
- [11] Guerin, Y., Le défi des combustibles nucléaires. In *Matériaux, Mécanique, Microstructure*, CEA Saclay, 2008.
- [12] Vigier, N.; Thèse de doctorat; "Etude de la transition de phase au cours du traitement thermique de la co-conversion oxalique d'actinides en oxyde"; Université de Lille; **2007**.
- [13] Collins, E., Voit, S. and Vedder, R. "Evaluation of co-precipitation for the synthesis of mixed-oxide fuel feedstock materials"; Oak Ridge National Laboratory, 2011.
- [14] Collins, J. L., Lloyd, M. H. and Shell, S. E. "control of urania crystallite size by HMTA-UREA reactions in the internal gelation process for preparing (U,Pu)O₂ fuel kernels"; Oak Ridge National Laboratory, 2005.
- [15] Rajan, G. and Gopchandran, K. G.; "Enhanced luminescence from spontaneously ordered Gd₂O₃:Eu³⁺ based nanostructures"; *Applied Surface Science*; **2009**; 255 (22); 9112.

CHAPITRE B : Conversion en matériaux inorganiques de type oxyde

- [16] Garcia-Murillo, A.; Thèse de doctorat; "Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants de Gd_2O_3 et Lu_2O_3 dopés Eu^{3+} "; Université de Lyon I; **2002**.
- [17] Denning, J. H. and Ross, S. D.; "Vibrational-spectra and structures of rare-earth oxides in a-modification"; *Journal of Physics Part C Solid State Physics*; **1972**; 5 (11); 1123.
- [18] Weber, W. H., Hass, K. C. and McBride, J. R.; "Raman study of CeO_2 - 2nd order scattering, lattice-dynamics and particle-size effects"; *Physical Review B*; **1993**; 48 (1); 178.
- [19] McBride, J. R., Hass, K. C., Poindexter, B. D. and Weber, W. H.; "Raman and X-ray studies of $Ce_{1-x}Re_xO_{2-y}$, where RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd and Tb"; *Journal of Applied Physics*; **1994**; 76 (4); 2435.
- [20] JCPDS, file #00-043-1014.
- [21] JCPDS, file #00-043-1023.
- [22] Wolcyrz, M. and Kepinski, L.; "Rietveld refinement of the structure of $CeOCl$ formed in Pd/CeO_2 catalyst - Notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La_2O_3 in La-Pd-O system"; *Journal of Solid State Chemistry*; **1992**; 99 (2); 409.
- [23] Horlait, D., Claparede, L., Clavier, N., Szenknect, S., Dacheux, N., Ravoux, J. and Podor, R.; "Stability and structural evolution of $Ce_{(1-x)}(IV)Ln_x(III)O_{(2-x/2)}$ solid solutions: A coupled μ -Raman/XRD approach"; *Inorganic Chemistry*; **2011**; 50 (15); 7150.
- [24] JCPDS, file #01-078-0685.
- [25] Claparède, L.; Thèse de doctorat; "Influence de paramètres physico-chimiques et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes $Th_{1-x}U_xO_2$, $Th_{1-x}Ce_xO_2$ et $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ "; Université Montpellier II; **2011**.
- [26] JCPDS, file #03-065-3184.
- [27] JCPDS, file #03-031-1424.

**CHAPITRE C : Contrôle morphologique et étude
de la formation du polymère de
coordination de composition
 $\text{Nd}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$**

Chapitre C Contrôle morphologique et étude de la formation du polymère de coordination de composition $\text{Nd}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

L'essor des applications associées à la chimie verte et aux énergies renouvelables comme le stockage et la séparation de gaz, la catalyse, les piles à combustible ou encore le stockage de l'énergie nécessite une recherche approfondie dans les matériaux associés. Au-delà des exigences de coûts et de performances auxquels ces matériaux doivent répondre, il est primordial non seulement de maîtriser leurs propriétés, généralement liées à leur structure, mais aussi la forme du matériau et la morphologie du grain de matière élémentaire. Il devient donc important de pouvoir contrôler cet aspect de la matière. Les études précédentes ont montré qu'il était possible de maintenir une morphologie lors d'une conversion de matière moléculaire (polymère de coordination) en matière dure (céramique).

Ce chapitre expose les travaux relatifs à la possibilité de contrôler la morphologie des polymères de coordination de type lanthanide-DHBQ obtenus par voie aqueuse, au niveau du grain élémentaire de la poudre.

C.1 Etude bibliographique sur le contrôle de la morphologie

Le contrôle de la morphologie du grain de matière élémentaire, comme celle de nanoparticules et de particules colloïdales de métaux nobles a été largement étudié, que ce soit au niveau théorique ou au niveau expérimental¹⁻³. Dans ce cas, la forme des particules de métaux nobles a une grande influence sur les propriétés de ces objets⁴⁻⁶. Une des techniques permettant de contrôler la forme des particules est le contrôle de la nucléation car celui-ci permet de développer préférentiellement la croissance. Par exemple, Murphy *et al.* ont contrôlé la nucléation et la croissance en utilisant un agent réducteur et ont ainsi formé des nanoparticules d'argent avec une taille contrôlée⁷. Plus récemment, l'utilisation de germe de platine dans une solution de palladium a permis de synthétiser des nanoparticules cubiques et octaédriques de platine et de palladium⁸. Le milieu de nucléation et de croissance a aussi un rôle majeur pour obtenir des particules homogènes. Par exemple, des nanoparticules d'or cubiques, rectangulaires et octaédriques ont été produites en utilisant un mélange de DMF et de PVP^{9, 10}.

Le contrôle de la morphologie des matériaux inorganiques tels que les oxydes métalliques a été largement étudié via des approches par chimie douce (condensation en solution type sol-gel). Pour cela, les auteurs ont principalement recours à l'utilisation de tensio-actifs ou de gros polymères. Par exemple, la forme de nanostructures de zinc a pu être contrôlée en jouant sur la proportion d'un polymère, l'acide polyacrylamide-polyacrylique, pendant la synthèse sol-gel de ZnO ¹¹. D'autres formes

d'oxydes métalliques ont été synthétisées, comme des nanofils en utilisant comme précurseurs des cristaux liquides¹² ou des composés mésoporeux comme les silices mésoporeuses¹³⁻¹⁵ SBA-15 ou MCM-48.

Plus récemment, la méthode de "spray-drying" a été utilisée pour contrôler la morphologie de particules¹⁶. Cette technique a permis d'obtenir un large éventail de formes et de tailles pour différents types de composés. La synthèse à partir d'aérosols couplée à une atmosphère de travail spécifique (basse pression, haute température...) permet d'obtenir des sphères entre 5 nm¹⁷ et 1 μm ¹⁸.

Le design de composés plus proches du système que nous étudions, les polymères de coordination, a débuté dans les années 2000. Les groupes les plus influents dans ce domaine ont commencé à chercher des voies de synthèse et des conditions pour influencer la morphologie des polymères de coordination. Les premières études que l'on peut assimiler à du design de MOFs sont les travaux de Yaghi *et al.*^{19, 20}. Ces travaux consistaient à créer des MOFs possédant des pores de grande taille pour le stockage de gaz en jouant sur le ligand organique. Le groupe de Kitagawa a quant à lui aussi synthétisé des polymères de coordination présentant des tailles de pores variées en jouant sur les ligands organiques²¹. Par la suite, le groupe a aussi développé des méthodes de contrôle de la forme des cristaux en utilisant des modulateurs de forme, tels que l'acide laurique ou l'acide dodécanoïque. En faisant varier la concentration des agents venant se fixer sur la brique de base, des polymères de coordination avec des formes cubiques, octaédriques et hexaédriques ont pu être synthétisés²².

On a pu voir que de nombreuses méthodes existaient pour contrôler la forme de composés de taille nanométrique comme les nanoparticules de métaux nobles ou de matériaux inorganiques. Pour ce qui est du contrôle de la forme ou de la morphologie des composés hybrides et de tailles micrométriques, les techniques sont peu variées et reposent sur l'utilisation d'agents modulateurs spécifiques. Ainsi, le contrôle de la morphologie de polymères de coordination en faisant varier des paramètres simples comme la température, la concentration ou encore la vitesse d'agitation reste peu étudié. L'étude présentée dans ce chapitre est centrée sur la synthèse de polymères de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ de taille micrométrique à morphologie contrôlée par variation de paramètres simples telles que la température, la concentration et la vitesse d'ajout des réactifs ainsi que la composition du solvant et la nature de l'anion.

C.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie

Cette étude résulte d'une réflexion sur la forme des objets obtenus, lors de la synthèse du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. En effet, comme on a pu le voir dans le chapitre A, le polymère de coordination précipite sous la forme d'objets globalement cylindriques.

Dans toute l'étude, afin de limiter les paramètres pouvant influencer le contrôle de la morphologie des composés, nous avons choisi de dissoudre le ligand organique et le nitrate de lanthanide dans le même solvant. Ceci nous permettra de nous affranchir des effets de la solubilisation de l'éthanol dans l'eau.

Pour rappel, dans le chapitre A, les composés précipitent suite à l'ajout rapide de 30 ml d'une solution alcoolique de DHBQ à 20 mM sur 20 ml d'une solution de sel de lanthanide à 20 mM à température ambiante.

C.2.1 Influence du solvant

Le premier paramètre que l'on a fait varier pour étudier son effet sur la morphologie du polymère de coordination a été la composition du solvant. Les expériences ont été réalisées sur des mélanges allant de l'eau pure jusqu'à de l'éthanol absolu. Les poudres obtenues sont lavées avec le même solvant que lors de la précipitation, puis sont observées par microscopie électronique à balayage en mode environnemental afin de limiter les risques de dégradation. La procédure employée pour l'observation par MEB environnemental est détaillée dans l'annexe 4.

Les clichés réalisés sont reportés sur la Figure 77.

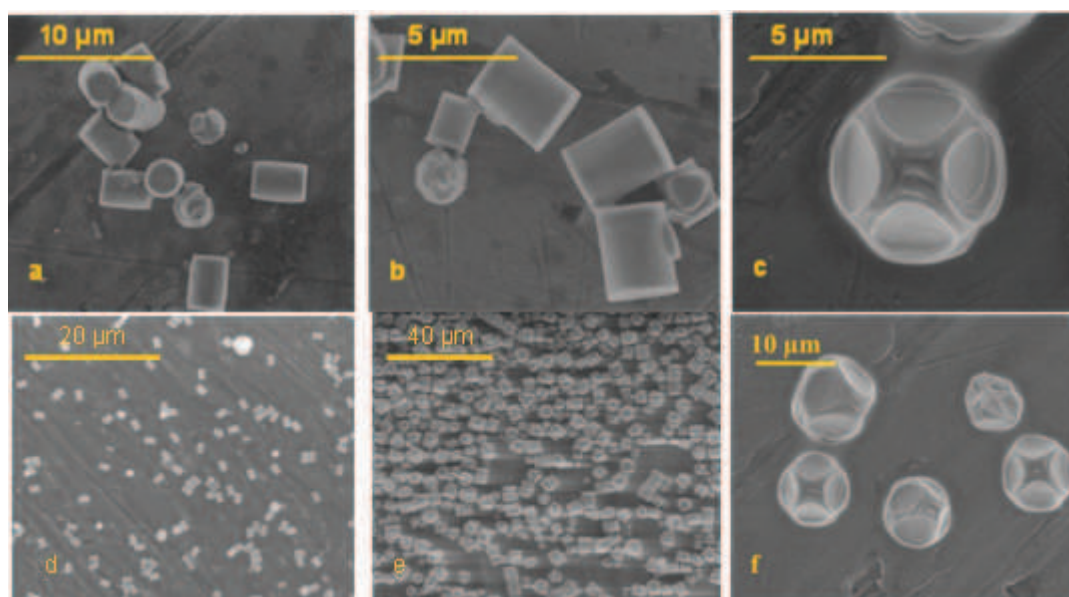


Figure 77 - Micrographies MEB du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ synthétisé dans différents solvants : (a) eau ; (b) eau-éthanol 50/50(c) éthanol absolu ; (d) eau plan large ; (e) eau-éthanol 50/50 plan large et (f) éthanol absolu plan large.

Les micrographies nous montrent que pour les composés préparés dans l'eau, on obtient des cylindres de $2,3 \mu\text{m} \pm 0,6 \mu\text{m}$ de diamètre et de $5,7 \mu\text{m} \pm 0,6 \mu\text{m}$ de hauteur. Les composés sont homogènes d'un point de vue morphologique, on observe peu de disparités dans leurs tailles et dans

leurs formes. Les mêmes observations sont visibles dans le cas du composé préparé dans un mélange d'eau et d'éthanol 50/50. La taille moyenne des cylindres est toutefois légèrement inférieure à celle des cylindres obtenus dans l'eau ($3,3 \mu\text{m} \pm 0,9 \mu\text{m}$ de diamètre et $4,1 \mu\text{m} \pm 0,9 \mu\text{m}$ de hauteur). Pour ce qui est de la synthèse dans de l'éthanol absolu, le composé s'arrange selon une forme originale d'octaèdre tronqué. Les octaèdres ont une taille du même ordre de grandeur que les cylindres obtenus avec les mélanges d'eau-éthanol comme solvant. Lorsque l'on regarde la vue globale de l'échantillon, on constate que les observations faites sur chaque échantillon sont valables sur l'ensemble des objets.

Les poudres récupérées ont été analysées par diffraction des rayons X, les résultats sont reportés dans la Figure 78

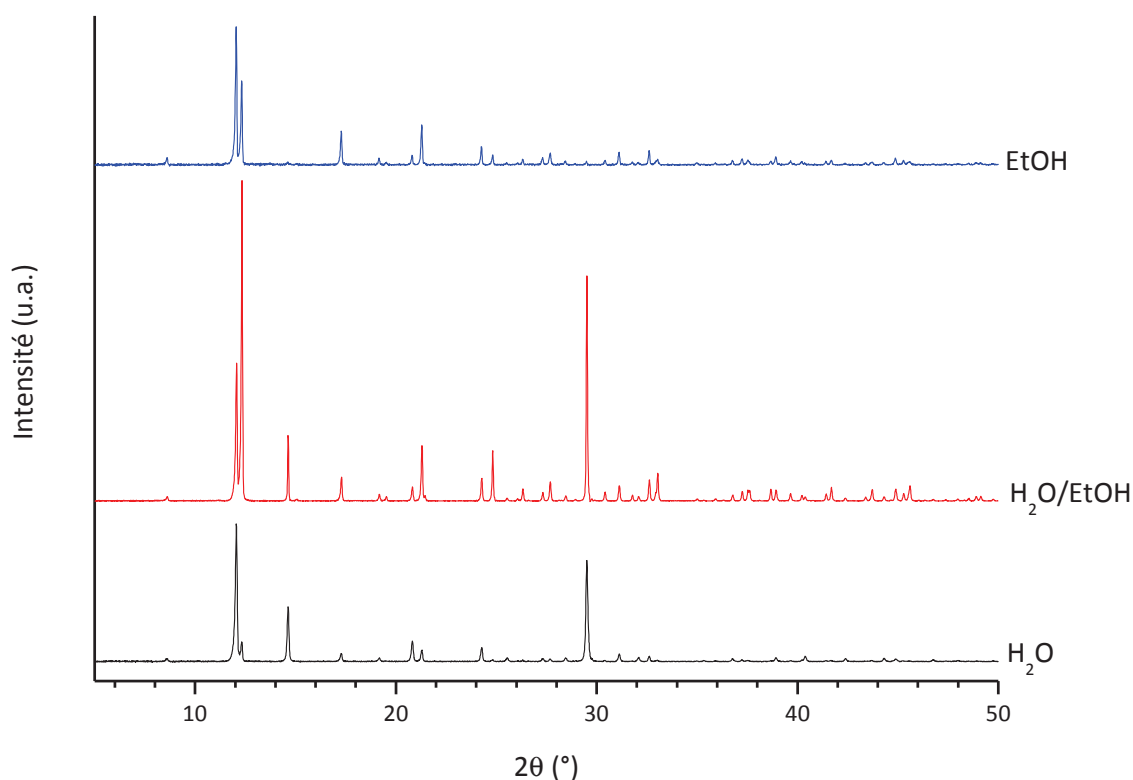


Figure 78 - Diagrammes de diffraction des rayons X du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ synthétisé dans différents solvants : (noir) eau ; (rouge) eau-éthanol ; (bleu) éthanol absolu.

Tout d'abord, on peut noter que quel que soit le solvant utilisé lors de la synthèse, le composé cristallise dans la même maille que le composé de référence vu dans le chapitre A, décrit par Abrahams *et al.*²³ Ainsi, on retrouve bien une poudre se présentant dans le groupe d'espace $R\bar{3}$. Les autres poudres synthétisées dans de l'eau et dans l'éthanol absolu présentent les mêmes raies de diffraction que le composé de référence. On remarque que les raies de diffraction présentent des

intensités différentes en fonction de la forme des composés. Afin de déterminer si l'intensité des pics résulte d'une orientation préférentielle au sein des composés ou de la préparation des supports DRX, les poudres sont placées dans des capillaires pour éviter tout effet de préparation. Les diagrammes de diffraction des poudres analysés en transmission montrent que l'intensité des pics est uniquement liée à la préparation de l'échantillon sur le support DRX. En effet, l'analyse des poudres en capillaire montre une intensité identique pour toutes les morphologies. Les diagrammes de diffraction sont reportés sur la figure 87.

La variation de solvant entraîne donc une modification de l'organisation du grain mais sans toutefois modifier la maille cristallographique. Il est difficile de déterminer les forces qui contrôlent la nucléation et dirigent l'accrétion des cristallites dans les grains. En effet, les propriétés du solvant (constante diélectrique, moment dipolaire, densité...) vont varier en même temps que le rapport eau/éthanol. Ces modifications vont changer les interactions dans le système. Des observations de l'effet du solvant sur la morphologie d'un polymère de coordination $\text{La}(1,3,5\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ ont déjà été réalisées par Liu *et al.*²⁴. Dans leur cas, ils ont observé une modification de la forme des objets en faisant varier le rapport eau/éthanol et ont associé ces changements à la modification de la polarité du solvant et par conséquent, une modification des interactions dipôle-dipôle qui changent la nucléation, la cinétique de croissance, l'empilement et l'assemblage des grains.

C.2.2 Influence de la concentration

Le second paramètre qui a été étudié est la concentration des réactifs dissous dans un mélange d'eau et d'éthanol 50/50. Pour cela, nous avons dilué par 2, 4 et 100 la concentration en ligand et en métal par rapport à la synthèse de référence ($C = 20 \text{ mM}$; solvant : eau/éthanol $v/v = 1$; $T = 20^\circ\text{C}$; mélange rapide). Les poudres récupérées ont été observées par MEB environnemental (Figure 79).

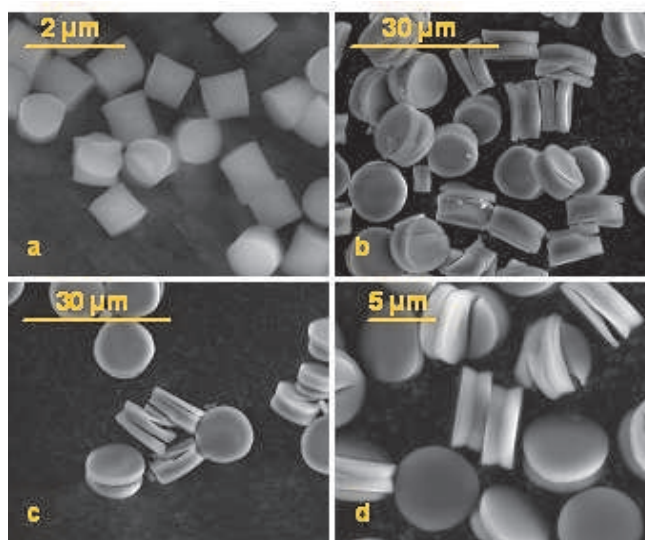


Figure 79 - Micrographies MEB du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ synthétisé à différentes concentrations : (a) 20 mM ; (b) 10 mM ; (c) 5 mM ; (d) 0,2 mM.

Tout d'abord, comme attendu, la poudre préparée dans les conditions de référence présente une morphologie cylindrique (Figure 79a). Les cylindres sont bien définis et présentent une faible dispersion en taille. Les objets ont un diamètre de $0,94 \mu\text{m} \pm 0,10 \mu\text{m}$ et une hauteur de $0,91 \mu\text{m} \pm 0,10 \mu\text{m}$. Le rapport diamètre/épaisseur est proche de 1 ($r_{\phi/e} = 1,03$). On a préalablement remarqué pour les objets cylindriques que la taille peut varier d'une synthèse à l'autre. Ces écarts sont dus à la variation de la vitesse et de la température. Ces effets seront étudiés par la suite. Il s'avère toutefois qu'au cours d'une même synthèse, la dispersion en taille reste faible.

Lorsque la concentration initiale est divisée par deux, les objets synthétisés sont toujours de forme cylindrique et de taille uniforme mais ils présentent des tailles très différentes de celles des objets références (Figure 79b). Dans ce cas, les cylindres ont un diamètre de $12 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ et une épaisseur de $6 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ ($r_{\phi/e} = 2$). Par ailleurs, chaque particule semble être formée par deux cylindres plus fins. Ces observations sont également valables lorsque la concentration initiale est 4 fois plus faible (Figure 79c). On retrouve des cylindres de $12 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ et une épaisseur de $5 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ ($r_{\phi/e} = 2,4$). Lorsque l'on dilue les solutions mères de départ par 100, outre un délai très supérieur avant de voir apparaître un léger précipité dans la solution, on obtient des particules légèrement différentes des cylindres (Figure 79d). Les particules, semblables à des diabolos, peuvent toujours être considérées comme des dérivés de cylindres. En effet, il s'agit de cylindres resserrés en leur centre. Les diabolos ont un diamètre de $6,0 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ et une épaisseur de $2,0 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ ($r_{\phi/e} = 3$). Aucune concentration plus faible n'a été étudiée en raison du trop grand volume de solvant nécessaire pour obtenir suffisamment de produit pour les analyses.

Les poudres récupérées ont été analysées par diffraction des rayons X, les résultats sont reportés sur la Figure 80.

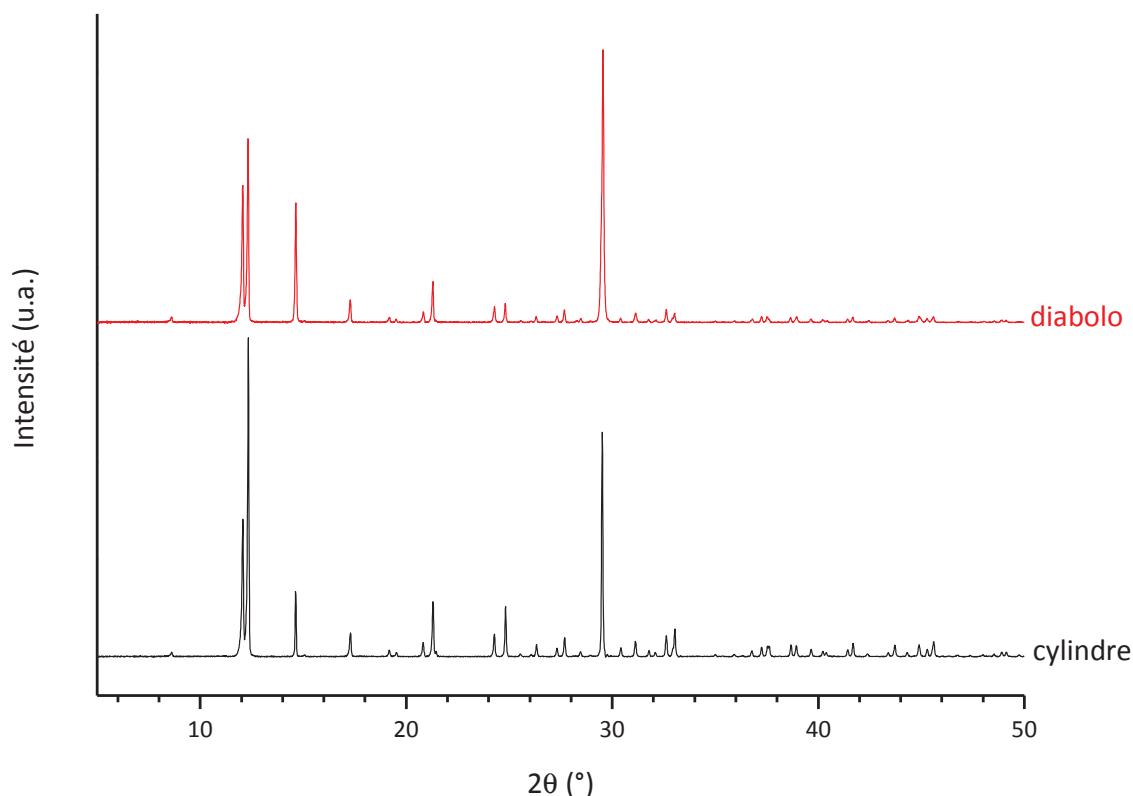


Figure 80 - Diagrammes de diffraction des rayons X du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ synthétisé à différentes concentrations : (rouge) 0,2 mM; (noir) 20 mM

Les diffractogrammes de rayon X réalisés sur les objets de forme cylindrique (Figure 79a) et de diabolos (Figure 79d) nous montrent que les produits sont composés des mêmes unités cristallines. Ils cristallisent dans les mêmes mailles hexagonales selon le groupe d'espace $R\bar{3}$. Excepté les intensités des pics qui varient suite à des orientations préférentielles dues à la préparation des échantillons sur plaque, l'effet de la concentration n'a aucun impact sur la structure cristalline du polymère de coordination.

La concentration des réactifs influence donc la morphologie des polymères de coordination sans en modifier la structure. Les objets obtenus à plus faible concentration ont une taille 30% plus grande que ceux obtenus à la concentration la plus élevée. Ceci est cohérent avec la théorie de nucléation et croissance des nanocristaux, à savoir qu'à concentration élevée, la sursaturation est importante et entraîne la formation de nombreux nucléi et une croissance plus lente. Cette observation est contraire à l'observation réalisé sur des polymères de coordination par Ni *et al*²⁵.

C.2.3 Influence de la température

Nous avons également étudié l'effet de la température sur la synthèse du polymère de coordination à concentration constante (20 mM) et dans le même solvant pour toutes les solutions (eau/éthanol 50/50). Pour cela, nous avons réalisé la synthèse dans les conditions de référence à cinq

températures différentes (-15°C ; -5°C ; 0°C ; 20°C et 60°C). Les micrographies réalisées par MEB environnemental sont reportées sur la Figure 81.

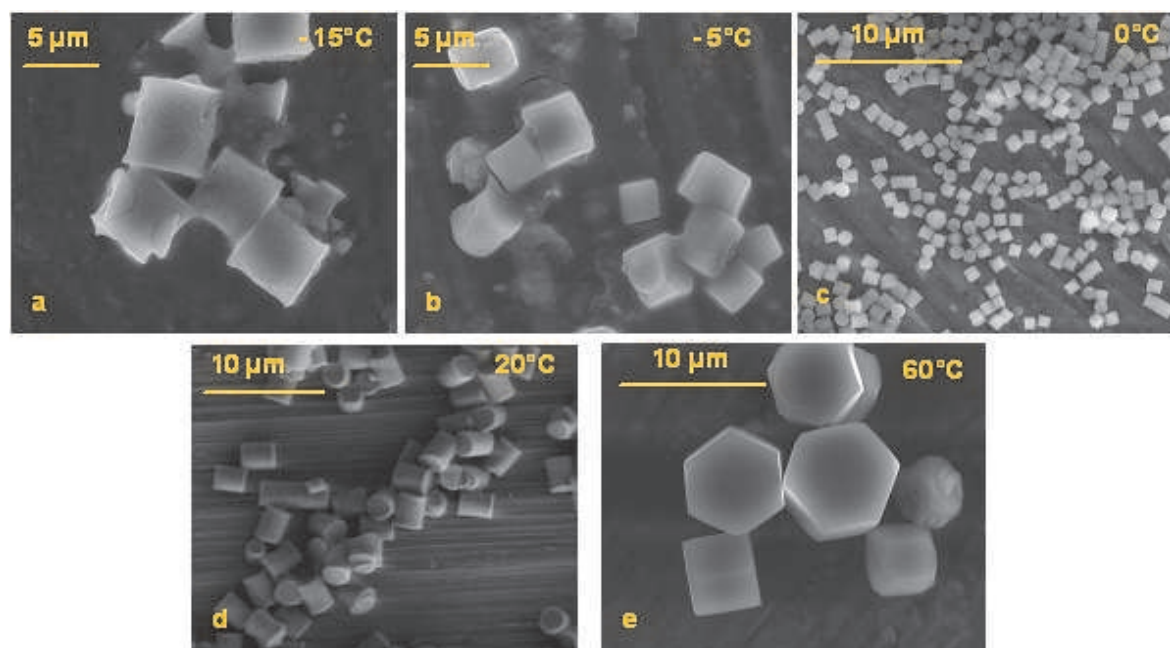


Figure 81 - Micrographies MEBE du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ synthétisé à différentes températures : (a) -15°C ; (b) -5°C ; (c) 0°C ; (d) 20°C ; (e) 60°C

Les micrographies nous montrent pour les composés préparés à -15°C et -5°C des morphologies globalement cylindriques (Figure 81a et c). Les objets synthétisés ont des tailles assez hétérogènes et présentent une gangue autour d'eux. La composition chimique de la gangue n'a pas été déterminée mais elle présente le même aspect que les résidus de synthèse présents sur les composés non lavés. On peut donc logiquement supposer que la gangue est composée de DHBQ n'ayant pas réagi car étant moins soluble à ces températures. La gangue rend la mesure des objets peu précise, on estime que la taille varie entre $5,0 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ et $1,0 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ pour le diamètre et $6,4 \mu\text{m} \pm 0,6 \mu\text{m}$ et $1,1 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$ pour la hauteur. Les composés à 0°C et 20°C présentent tous deux des morphologies bien définies, on distingue clairement des cylindres uniformes de tailles monodisperses (Figure 81c et d). La taille est toutefois plus petite dans le cas de la synthèse à 0°C : $0,80 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ de diamètre contre $2 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$ pour la synthèse à 20°C et $0,70 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ de hauteur contre $3 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$. La synthèse à 60°C a donné des résultats plus étonnants. En effet, on observe distinctement des arêtes et des faces sur les objets (Figure 81e). On retrouve une morphologie en forme de prisme hexagonal. Contrairement à celle des cylindres, la taille de ces prismes est peu homogène. Les arêtes varient entre $4 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$.

Les poudres récupérées ont été analysées par diffraction des rayons X, les résultats sont reportés dans la Figure 82.

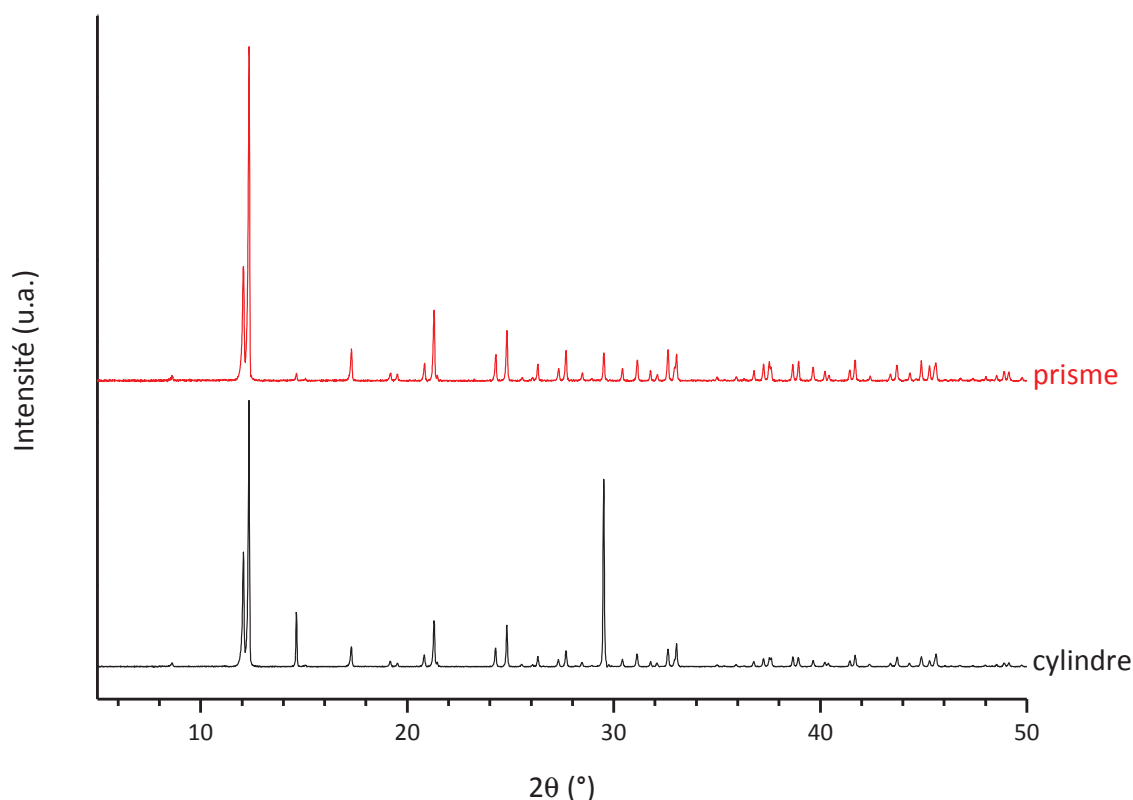


Figure 82 - Diagrammes de diffraction des rayons X du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ synthétisé à différentes température : (noir) 20°C ; (rouge) 60°C

L'analyse par diffraction des rayons X nous donne les mêmes résultats que pour les autres paramètres étudiés. On retrouve, quelle que soit la forme, la même maille cristalline. La préparation induit une orientation préférentielle significative due à la forme des objets.

La température a un réel effet sur la forme du polymère de coordination pour une gamme comprise entre 0°C et 60°C. En dessous, les formes des composés sont mal définies mais sont toujours de tailles grossièrement cylindriques. Entre 0°C et 20°C, les échantillons sont parfaitement homogènes, monodisperses et avec des arêtes bien définies. Jusqu'à 60°C, on n'observe pas de changement sur la morphologie et aux alentours de 60°C, les polymères de coordination se présentent sous la forme de prismes hexagonaux. Il est difficile de pouvoir expliquer une telle modification de la forme des composés. En effet, les nombreuses faces apparaissant sur les composés synthétisés à 60°C laissent supposer que ces derniers tendent vers des matériaux plus cristallins que ceux obtenus à température ambiante. Or, il est plus commun de retrouver des composés plus cristallins à des températures plus basses donc là où l'agitation thermique est moindre. Cette observation contraire laisse supposer que l'auto-assemblage résulte d'une compétition entre croissance, redissolution et précipitation.

C.2.4 Influence de l'anion

Le dernier paramètre expérimental qui a été étudié est la nature de l'anion du sel de néodyme. Pour cela, nous avons regardé l'effet des chlorures par rapport aux nitrates que nous utilisons comme référence. Les synthèses ont donc été menées à 20°C avec une concentration de 20 mM en métal et ligand dans un mélange eau/éthanol à 50/50. Les micrographies MEB environnemental sont visibles sur la Figure 83.

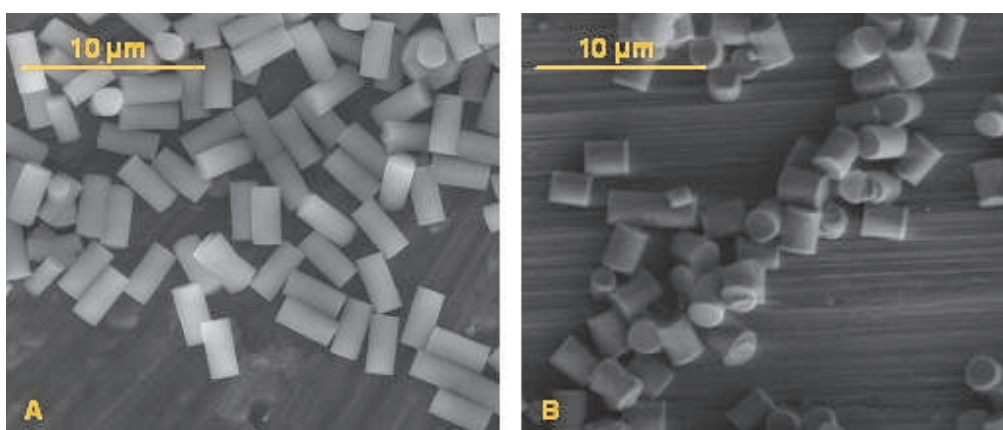


Figure 83 - Micrographie MEBE du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ synthétisé avec différents sels de lanthanide : (a) $\text{NdCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$

Les micrographies nous montrent pour les composés préparés à partir de chlorure de néodyme des cylindres de $1,2 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ de diamètre et de $3,0 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$ de hauteur. Les composés sont parfaitement homogènes, ils présentent une faible distribution en taille (Figure 83a). Les échantillons obtenus à partir de nitrate de néodyme ont un diamètre légèrement plus important mais sont par ailleurs plus courts (Figure 83b). On voit donc que l'anion a une influence faible sur la morphologie du polymère de coordination si on excepte la taille légèrement différente, les deux sels nous donnant des objets cylindriques. Nos résultats sont similaires à ceux obtenus par Biemmi et al²⁶, qui ont obtenu pour leurs polymères de coordination à base de cuivre et d'acide benzecarboxilique les mêmes résultats avec le chlorure de cuivre ou le nitrate de cuivre.

On a donc vu que dans notre cas l'anion n'avait pas une influence majeure sur la morphologie du polymère de coordination. Les résultats de diffraction des rayons X ont été vus dans le chapitre A et nous ont montré encore une fois que le polymère de coordination avait une même structure cristalline et que celle-ci n'était pas liée à l'anion utilisé. Pour ce système, l'anion ne semble pas avoir d'influence sur la nucléation et la croissance lors de la précipitation d'un polymère de coordination de néodyme.

C.2.5 Influence combinée de plusieurs paramètres

Nous avons aussi étudié l'influence combinée de plusieurs paramètres sur la morphologie des polymères de coordination. Pour cela, nous avons fait varier dans un premier temps la température et la concentration puis dans un second temps la température et la vitesse d'ajout du ligand sur le métal. Ainsi, la Figure 84 représente les différentes morphologies que nous avons obtenues lors de l'étude combinée de l'effet de la concentration et de la température.

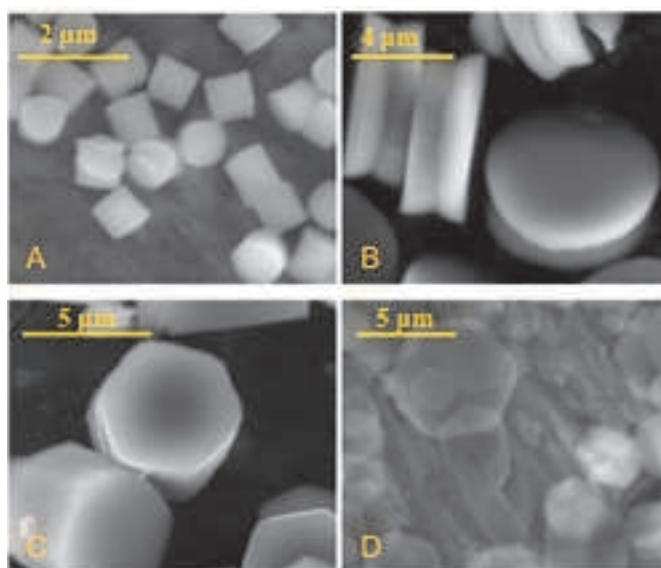


Figure 84 – Micrographies MEB des morphologies du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: (a) condition référence ; (b) $C = 20 \text{ mM}$ et $T = 60^\circ\text{C}$; (c) $C = 0,2 \text{ mM}$ et $T = 20^\circ\text{C}$; (d) $C = 0,2 \text{ mM}$ et $T = 60^\circ\text{C}$

On retrouve bien évidemment les morphologies déjà vues dans les études de l'effet de la température et de la concentration, à savoir les cylindres (Figure 84a), les diabolos (Figure 84b) et les prismes hexagonaux (Figure 84c). Le produit obtenu avec une concentration de $0,2 \text{ mM}$ à une température de 60°C apparaît sous forme de fines plaquettes hexagonales. Les plaquettes sont bien définies mais possèdent des tailles très variables. Le côté des hexagones des plaquettes varie entre $2,0 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ et $4,7 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$. Il est donc intéressant de noter que pour les synthèses réalisées à 60°C , les deux produits présentent des géométries hexagonales similaires.

La Figure 85 montre les résultats des observations par microscopie électronique à balayage environnemental des produits obtenus pendant l'étude des paramètres température et vitesse d'ajout du ligand sur le métal.

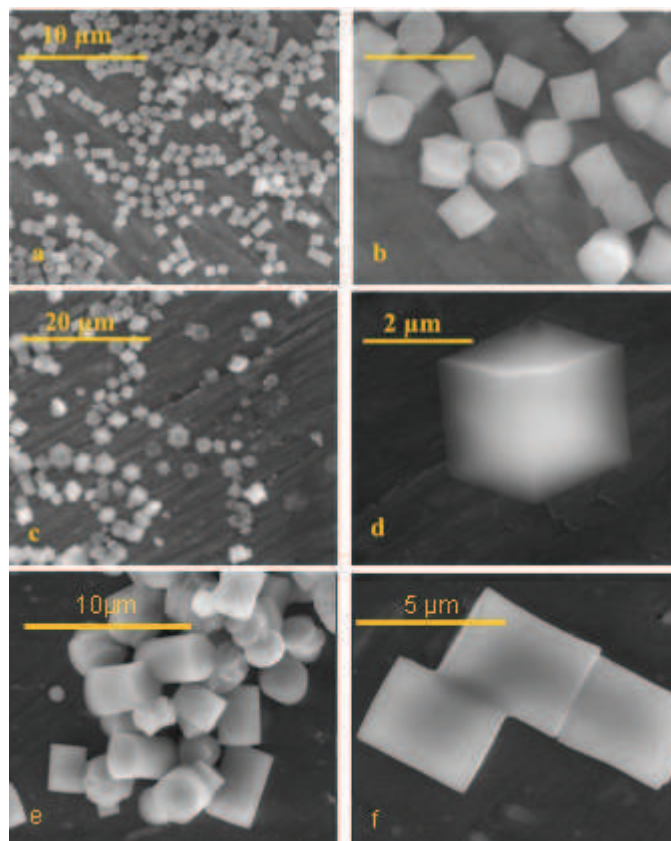


Figure 85 – Micrographies MEBE des morphologies du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: (a et b) condition référence ; (c et d) débit $10 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ et $T = 50^\circ\text{C}$; (e et f) débit $10 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$

Il est intéressant de noter que le débit seul n'a pas d'influence sur la morphologie des composés de coordination. L'addition lente du ligand dans les conditions de référence conduit aussi à des objets cylindriques (Figure 85e et f). Par contre, lorsque l'on modifie le débit et la température, on obtient des cubes tronqués (Figure 85c). L'échantillon présente des cubes homogènes en forme mais pas en taille (Figure 85d). Le côté des cubes varie entre $2,0 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$ et $0,7 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$.

La Figure 86 résume les diffractogrammes de rayons X obtenus pour chaque morphologie vue sur les différents clichés MEB.

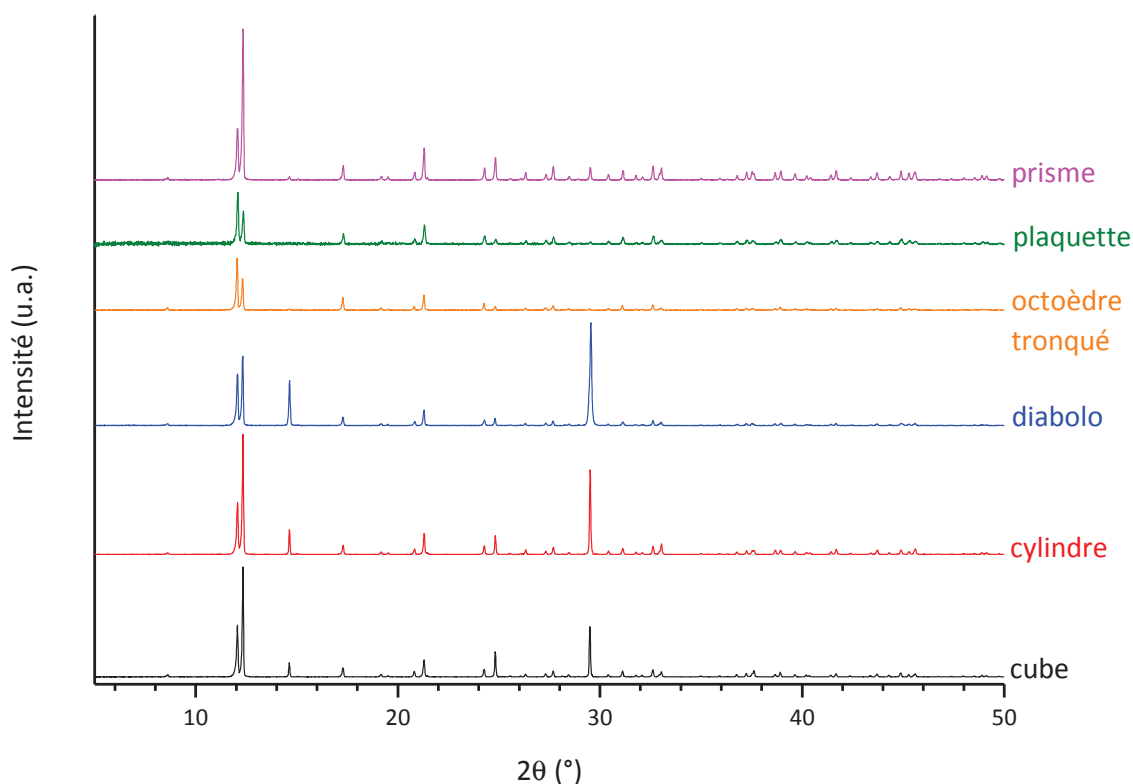


Figure 86 - Diagrammes de diffraction des rayons X pour différentes morphologies du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

On retrouve les diagrammes DRX associés aux objets de formes cubiques (Figure 85d), cylindrique (Figure 79a), plaquette hexagonale (figure 84d), prisme hexagonal (Figure 81e), diabolo (Figure 79d) et sous forme d'octaèdre tronqué (Figure 77c). On constate que quelle que soit la morphologie du polymère, la structure cristalline est la même. On est dans une maille hexagonale selon le groupe d'espace $\bar{R}3$. Ce résultat nous informe sur le fait que l'unité de base est la même pour l'ensemble des morphologies. Les différentes morphologies résultent donc d'un assemblage différent de ces unités primaires.

Les composés ont aussi été analysés par diffraction des rayons X en transmission afin de déterminer l'origine des intensités des raies de diffraction. Les diffractogrammes sont reportés sur la Figure 87.

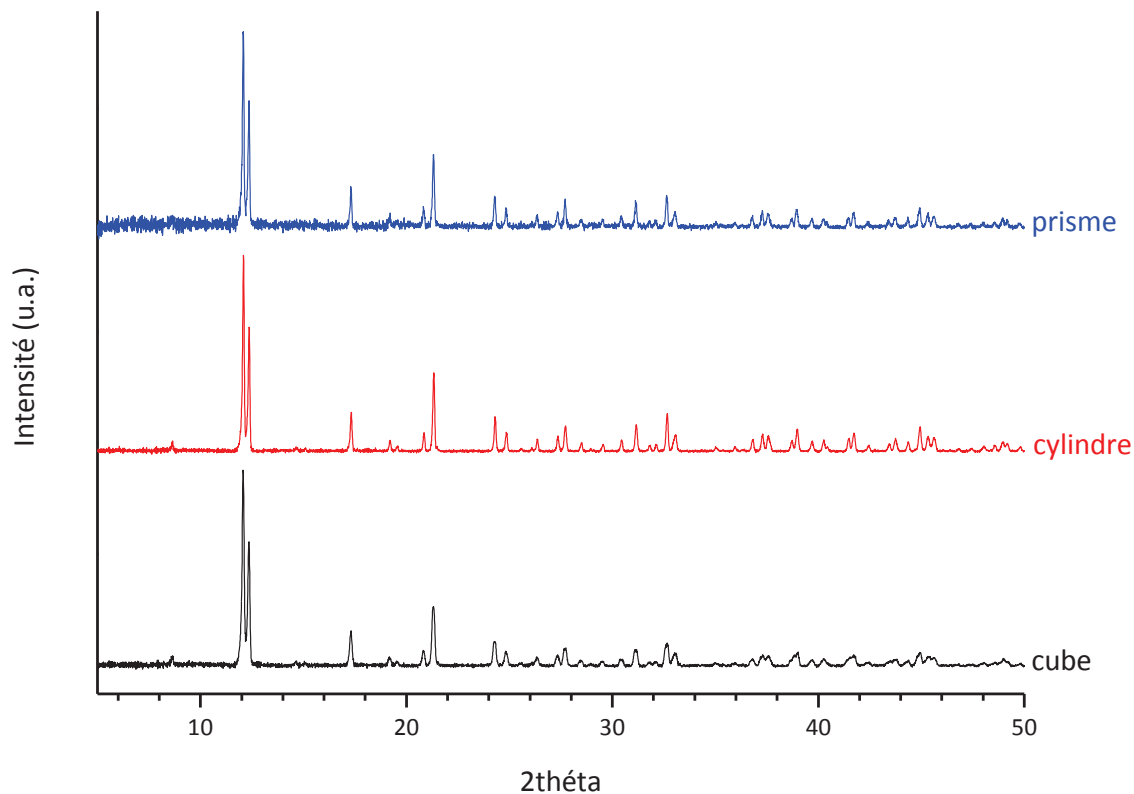


Figure 87 - Diagrammes de diffraction des rayons X en transmission pour les morphologies cubique (MEB Figure 85d), cylindrique (MEB Figure 79a) et prisme hexagonal (Figure 81e).

Les résultats de la diffraction en transmission nous indiquent clairement que l'intensité des raies de diffraction observée sur la Figure 86 est due à une orientation préférentielle lors de la préparation des échantillons sur plaque. La préparation en capillaire en transmission nous montre des diffractogrammes similaires sans variation d'intensité relative.

Les analyses DRX nous permettent de dire que l'organisation à l'échelle atomique est la même pour toutes les morphologies. De plus, l'étude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la morphologie nous a donné un renseignement sur l'échelle d'organisation du système. On sait maintenant que l'arrangement du système se fait à une échelle supérieure à l'échelle atomique. Il est donc nécessaire d'essayer de comprendre les forces qui gouvernent l'accrétion et comment se forme le polymère de coordination ainsi que les différentes morphologies.

Conclusion chapitre C.2

Le polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ possède une morphologie cylindrique originale et peu commune. Nous avons donc voulu étudier l'effet des paramètres expérimentaux sur la forme des particules.

Pour cela, nous avons dans un premier temps fait varier la composition du solvant en modifiant le rapport eau/éthanol absolu. Les composés préparés en présence d'eau ont tous conduit à des formes cylindriques alors que celui obtenu avec l'éthanol absolu comme solvant a conduit à une forme originale d'octaèdre tronqué.

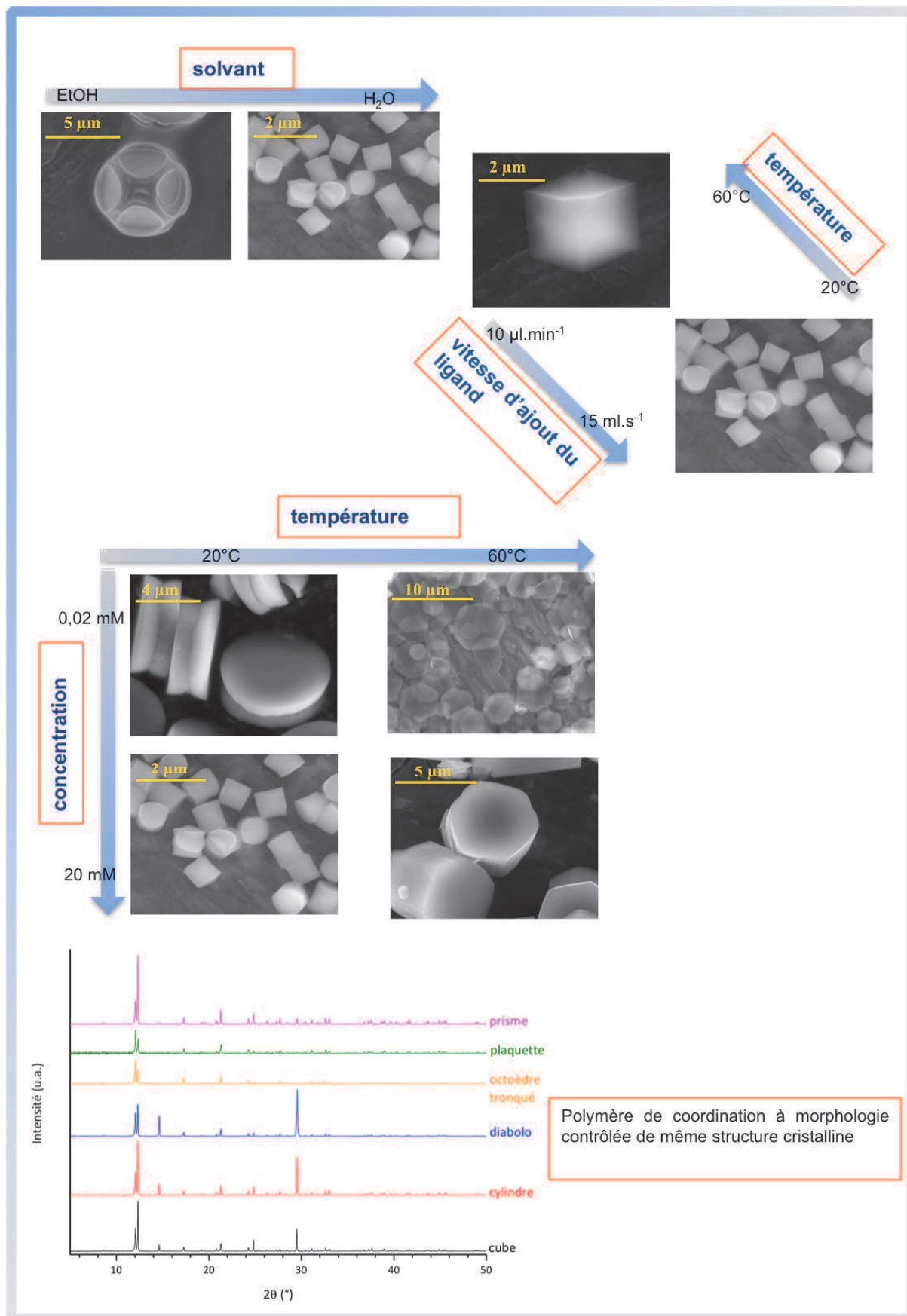
Dans un second temps, nous avons étudié l'effet de la concentration des réactifs sur la morphologie. Nous avons donc observé l'effet de la dilution sur les objets obtenus. On a constaté que le polymère de coordination passait d'objet cylindrique à des objets sous forme de diabolos via des formes de disques.

Par la suite, l'effet de la température de réaction a été observé. On a constaté que de -15°C à 20°C les objets sont de forme cylindrique et qu'à 60°C les polymères de coordination présentent des objets ayant une forme de prismes hexagonaux.

L'utilisation de nitrate de néodyme ou de chlorure de néodyme n'a pas eu d'impact sur la morphologie du polymère de coordination. Dans les deux cas, les objets se présentent sous forme de cylindres micrométriques.

Nous avons ensuite fait varier deux paramètres simultanément en commençant par la concentration et la température. Ceci a conduit à l'obtention de cylindres, de prismes hexagonaux, de diabolos et de fines plaquettes hexagonales. Dans un second temps, la température et la vitesse d'addition du ligand ont montré que la vitesse d'addition n'avait un impact qu'à 50°C . A cette température, des cubes tronqués ont été obtenus.

L'analyse DRX des composés obtenus a montré que quelle que soit la morphologie du polymère de coordination, les composés cristallisent dans la même maille hexagonale ($R\bar{3}$). Cette étude nous montre que l'organisation des différentes morphologies ne se fait pas à l'échelle atomique et que quelle que soit la morphologie, les composés présentent une brique de base commune.



C.3 Etude de la formation du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

L'étude précédente nous a donc montré la possibilité d'obtenir des polymères de coordination à morphologie contrôlée de formule $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Afin de déterminer les forces qui régissent l'assemblage d'un grain élémentaire en objet micrométrique à morphologie contrôlée, nous avons tenté de déterminer le mécanisme de formation du composé. Dans un premier temps, nous avons suivi l'évolution de la conductivité au cours de la formation du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Les études précédentes ont montré l'importance du rôle de l'eau même à basse température dans la cohésion du système. D'autre part, le chapitre B nous a montré que l'eau avait sans doute un rôle majeur dans la cohésion du système $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Ainsi, une étude de la déshydratation du même système de polymère de coordination devrait permettre de déterminer l'importance des forces d'hydratation intra-granulaire dans la formation des grains de poudre.

C.3.1 Suivi de la formation par conductimétrie

La synthèse du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ met en jeu des espèces chargées en solution (Nd^{3+} , DHBQ^{2-} , HDHBQ^- , H^+ , X^-). Nous avons donc suivi la formation du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ par mesure de la conductivité afin d'essayer de comprendre la formation et l'auto-assemblage d'une éventuelle brique de base commune à toutes les morphologies. Cette étude a été réalisée avec le chlorure de néodyme et le nitrate de néodyme afin d'observer des possibles effets de l'anion sur la mesure et la formation. Les résultats des mesures de conductivité réalisées dans les conditions de référence de la formation du polymère de coordination (20 mM, $T = 22^\circ\text{C}$, solvant eau/éthanol 50/50) sont reportés sur la Figure 88.

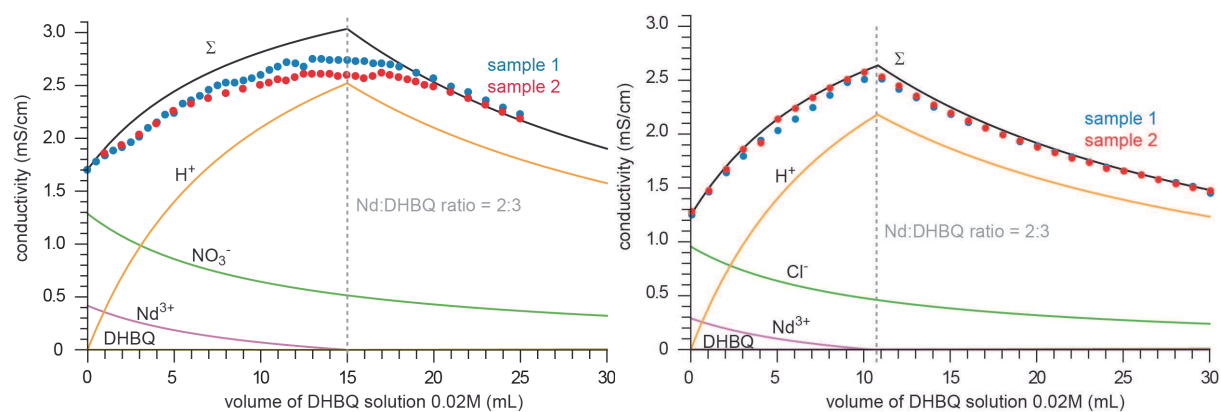


Figure 88 - Evolution de la conductivité en fonction du volume ajouté de DHBQ lors de la formation du polymère de coordination. $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: (gauche) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (droite) $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Mesure expérimentale pointillé et modélisation trait plein.

Deux essais ont été réalisés sur la synthèse à partir de nitrate de néodyme et les mesures montrent un comportement identique. On observe tout d'abord une augmentation de la conductivité avec l'ajout de la solution de DHBQ jusqu'à atteindre environ 15 ml. L'augmentation est associée à une libération d'ions H^+ issus de la déprotonation de la DHBQ. Après l'augmentation, on observe un palier autour du rapport cation/ligand de 2/3, rapport que l'on retrouve au sein du polymère de coordination. Au delà de 18 ml de DHBQ ajoutés, la conductivité commence à décroître. La baisse de la conductivité peut être expliquée par un effet de dilution des différents ions présents dans la solution. En effet, au-delà de 18 ml de DHBQ, il y a un équilibre entre les formes protonées de la DHBQ et la forme $DHBQ^{2-}$. La production de H^+ qui domine la conductivité totale est stoppée mais le volume de DHBQ augmente toujours. Ainsi, on peut donc légitimement supposer que la baisse observée est due à un effet de dilution des différents ions présents dans la solution. Cette étude nous montre également un palier qu'il est difficile d'expliquer aux alentours de l'équilibre entre le néodyme et la DHBQ. Pour essayer de comprendre la cause de ces variations dans la courbe de conductivité totale du système, la conductivité a été modélisée lors de la formation du polymère de coordination. La courbe de la conductivité modélisée est représentée sur la Figure 88 et correspond à l'équation 2.

$$\chi_t = \sum_i C_i \cdot F \cdot z_i \cdot \mu_i \cdot cte \quad (2)$$

Avec χ_t la conductivité totale du système ($S \cdot m^{-1}$)

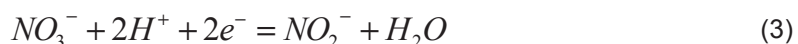
C_i la concentration de l'ion i ($mol \cdot L^{-1}$)

z_i la charge absolue de l'ion i

F la constante de Faraday

μ_i la mobilité de l'ion ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)

Les paramètres sont détaillés en annexe 4. Ainsi, on remarque que la courbe expérimentale de la conductivité présente un décalage très rapidement avec les valeurs modélisées. D'autre part, la modélisation ne montre pas la présence d'un palier lors de la formation du polymère de coordination. La baisse de la conductivité au-delà du rapport cation/ligand de 2/3, dont on avait supposé que la dilution du système était la cause, est confirmée dans la modélisation. Ainsi la diminution de la conductivité est uniquement due à un équilibre entre les différentes formes de la DHBQ. Il est cependant difficile d'expliquer la raison pour laquelle les valeurs théoriques et expérimentales diffèrent. Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer ce comportement, comme des réactions possibles entre les nitrates et l'éthanol, ou bien un équilibre entre les ions NO_3^- et les ions NO_2^- donné par l'équation 3 :



Afin de s'affranchir de toutes réactions secondaires, la même expérience est réalisée à partir de chlorure de néodyme. Ceci nous permettra de déterminer si l'écart entre la théorie et l'expérimentation est due à un effet des nitrates (Figure 88). Tout d'abord, la réaction est réalisée avec un volume de chlorure de néodyme inférieur à celui utilisé dans le cas du nitrate de néodyme. Ceci explique le décalage entre les volumes ajoutés de DHBQ entre les deux expériences. Cependant, l'équilibre est toujours établi pour un rapport Nd/DHBQ de 2/3. Dans ce cas, on remarque que la conductivité expérimentale est parfaitement en accord avec la modélisation. La conductivité augmente jusqu'au rapport cation/ligand de 2/3, rapport que l'on retrouve au sein du polymère de coordination. L'augmentation est causée par la libération des protons dont la conductivité molaire ionique est au moins 5 fois plus grande que celles des autres ions. La décroissance de la courbe de la conductivité est, comme dans le cas de la synthèse à partir des nitrates, uniquement due à un effet de dilution du milieu. Le palier visible dans le cas du nitrate de néodyme n'est pas présent avec le chlorure de néodyme. Ceci vient confirmer la présence potentielle de réactions secondaires entre les nitrates et l'éthanol.

Pour l'ensemble des cas, les protons issus de la déprotonation de la DHBQ sont responsables de l'augmentation de la conductivité dans la solution. La baisse est simplement causée par la dilution des espèces. Dans le cas du sel de chlorure de néodyme, la mesure expérimentale est en très bon accord avec les valeurs théoriques. La modélisation de la conductivité dans le système Nd-DHBQ-Nitrate montre un écart avec les mesures expérimentales et un palier que l'on n'observe pas pour les chlorures et dans la modélisation de la conductivité. Cet écart et la différence de comportement peuvent s'expliquer par la différence entre les deux acides formés, HNO_3 et HCl , et les réactions secondaires entre les nitrates et l'éthanol.

Le suivi de la conductivité nous a montré qu'il existait une différence entre la conductivité lors de la formation du polymère de coordination à partir de nitrate de néodyme et à partir de chlorure de lanthanide. Cette différence de comportement ne se traduit cependant pas par un effet sur le matériau et sur la morphologie des polymères de coordination de néodyme. Les objets étant dans les deux cas de formes cylindriques pour des conditions de synthèses similaires, la morphologie n'est donc pas gouvernée par la déprotonation de la DHBQ. Cette expérience nous montre que le mécanisme de construction des objets se fait au-dessus de l'échelle atomique et moléculaire.

C.3.2 Etude du rôle de l'eau dans le matériau par microscopie électronique à balayage en mode environnemental

La première partie de ce chapitre nous a permis de voir qu'il était possible d'obtenir des morphologies différentes sans toucher à la structure cristalline donc que l'auto-assemblage se faisait à une échelle supérieure à l'échelle atomique, type méso-assemblage. Ainsi, nous avons supposé l'existence d'un grain commun à toutes les formes qui s'organise et se maintient avec les autres par

CHAPITRE C : Contrôle morphologique et étude de la formation du polymère de coordination de composition $\text{Nd}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

l'intermédiaire des clusters d'eau. Pour cela, nous avons voulu réaliser des observations MEB en haute résolution afin d'essayer de voir des grains à la surface des objets. D'autre part, la sensibilité importante des composés à la température et au vide nous a conduits à étudier l'effet de la pression sur la morphologie du composé.

Les clichés haute résolution réalisés par microscopie électronique à balayage (Figure 89) montrent une sous-structure mésoscopique sur des grains de type cylindriques. Les images nous permettent de déterminer que ces grains sont composés de particules de 80 nm. De plus, lors des observations réalisées au MEB, nous nous sommes aperçus de la sensibilité importante de l'échantillon sous le faisceau d'électrons et au cours de la mise sous vide. Cette dégradation du polymère de coordination, due à la fragilité de sa structure, nous a conduits à étudier le rôle de l'eau dans la cohésion du matériau et dans la formation des objets. Nous avons donc réalisé une étude sur l'effet de la déshydratation sur la morphologie et la structure du composé $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

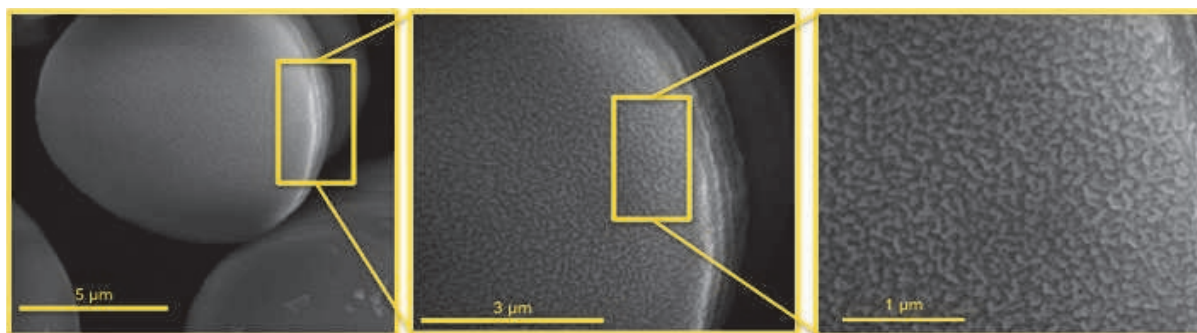


Figure 89 – Micrographies MEB-HR des cylindres de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (C = 20 mM, T= 22°C, ajout rapide, eau/éthanol 50/50)

Nous avons réalisé cette étude à l'aide du microscope électronique à balayage en mode environnemental, nous avons mis au point un protocole de purge, de déshydratation et d'observation des cylindres $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Le protocole est décrit en détail en annexe 5. La Figure 90 illustre la variation de la taille d'un cylindre en fonction de l'humidité relative obtenue lors de ces études.

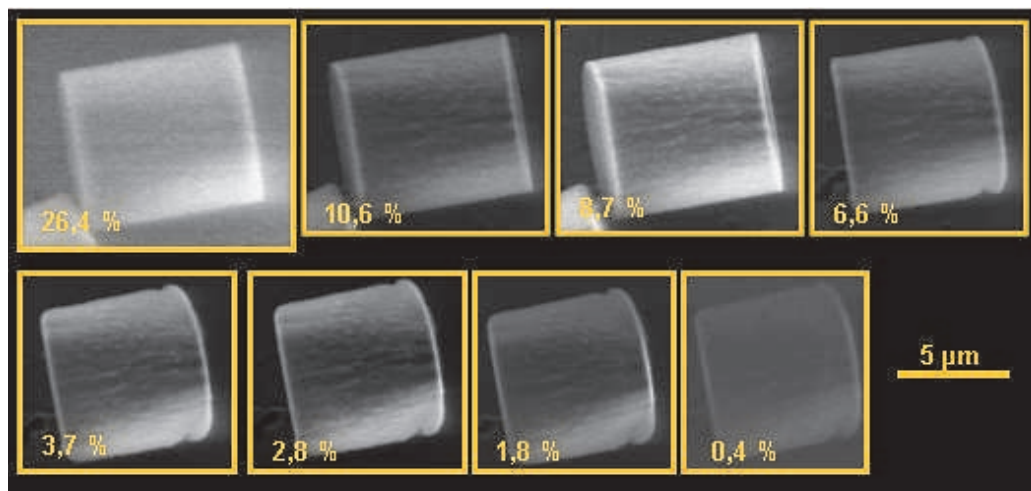


Figure 90 - Micrographies MEBE montrant l'évolution de la morphologie d'un cylindre de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ lors de la déshydratation réalisée à 22°C. Le pourcentage représente le taux d'humidité relative dans la chambre du MEB au moment de la micrographie.

Les clichés nous montrent clairement une réduction de la taille des cylindres en fonction de la pression de vapeur saturante donc de l'humidité relative dans la chambre du MEB. Les clichés obtenus pour chaque température nous ont permis de déterminer le périmètre normé en fonction de l'humidité relative. Parallèlement aux observations MEB, la même expérience est systématiquement répétée sur une poudre qui est analysée par DRX dès sa sortie du réacteur (chambre du MEB).

La première étude réalisée a été de suivre la déshydratation des polymères de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ à 22°C. On a donc pu déterminer le périmètre normé en fonction de l'humidité relative et effectuer le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre pour l'humidité relative choisie. Les diffractogrammes et la courbe du périmètre normé en fonction de l'humidité relative sont reportés sur la Figure 91.

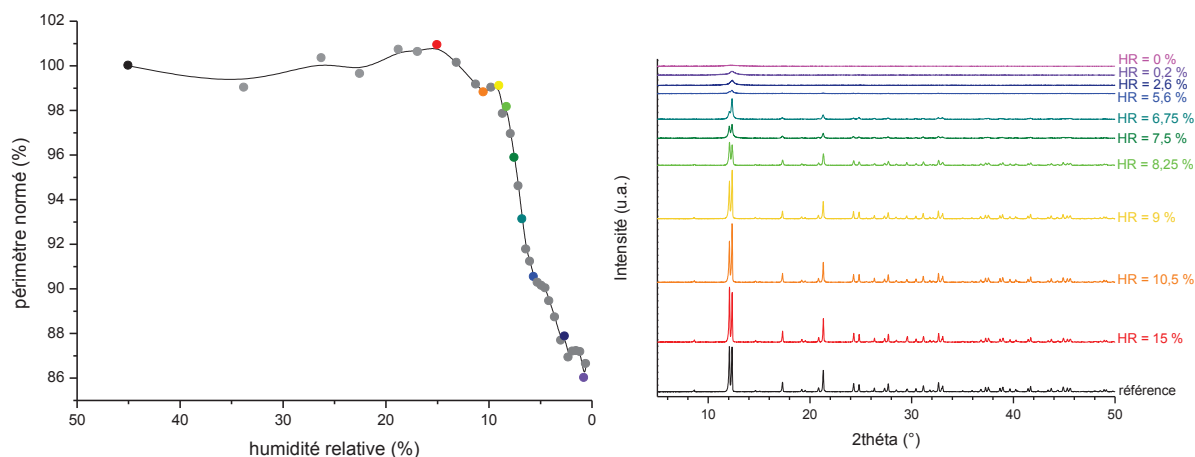


Figure 91 - Evolution du périmètre normalisé des cylindres de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de l'humidité relative à 22°C

La première expérience réalisée à 22°C nous montre clairement une variation de la taille des cylindres en fonction de la pression de vapeur d'eau. Les objets cylindriques ont une taille stable jusqu'à une humidité relative d'environ 11 %. En deçà de 11 %, les particules se contractent pour arriver à une réduction de taille de 20 %. L'observation de plusieurs objets a permis de montrer que la contraction était homothétique donc que le volume diminuait de 50 %. Parallèlement, les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur la poudre à différentes pressions de vapeur d'eau nous montrent que le composé conserve sa structure cristalline jusqu'à 11 % d'humidité relative, point où la taille des cylindres commence à diminuer. Les diffractogrammes réalisés à des pressions inférieures à 9.4 % d'humidité relative (250 Pa de vapeur d'eau) voient leurs pics s'élargir et diminuer en intensité. Cette réduction d'intensité et l'élargissement des raies nous renseignent sur une amorphisation du composé. A partir de 5,6 % d'humidité relative, seul le doublet à 12° associé au plan cristallin (102) et (110) est encore visible pour ne former à 2,5 % plus qu'une bosse, signe d'un composé amorphe. Le résultat de diffraction des rayons X pour le composé amorphisé à 10 Pa (0,4 % d'humidité relative) est semblable aux résultats obtenus pour le polymère de coordination à base de néodyme chauffé vers 70-100°C (Cf. Chapitre B). La diffraction des rayons X en température couplée à l'analyse thermogravimétrique nous avait révélé que cette amorphisation était liée au départ des clusters d'eau inter-feuillets.

Les mêmes expérimentations sont réalisées à différentes températures afin de pouvoir étudier la déshydratation du polymère de coordination. Les expériences réalisées à 12°C et 5°C sont reportées sur les Figure 92 et Figure 93.

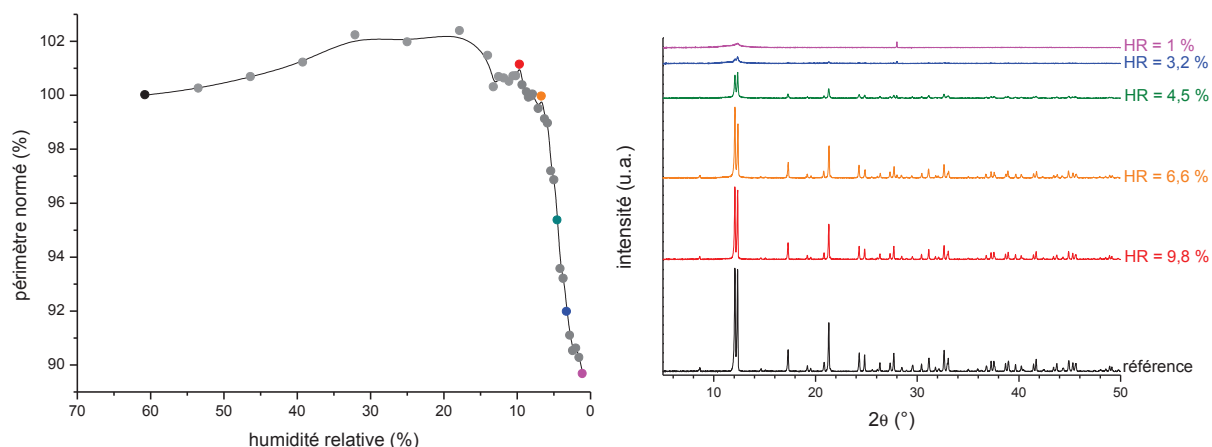


Figure 92 - Evolution du périmètre normé des cylindres de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de l'humidité relative à 12°C

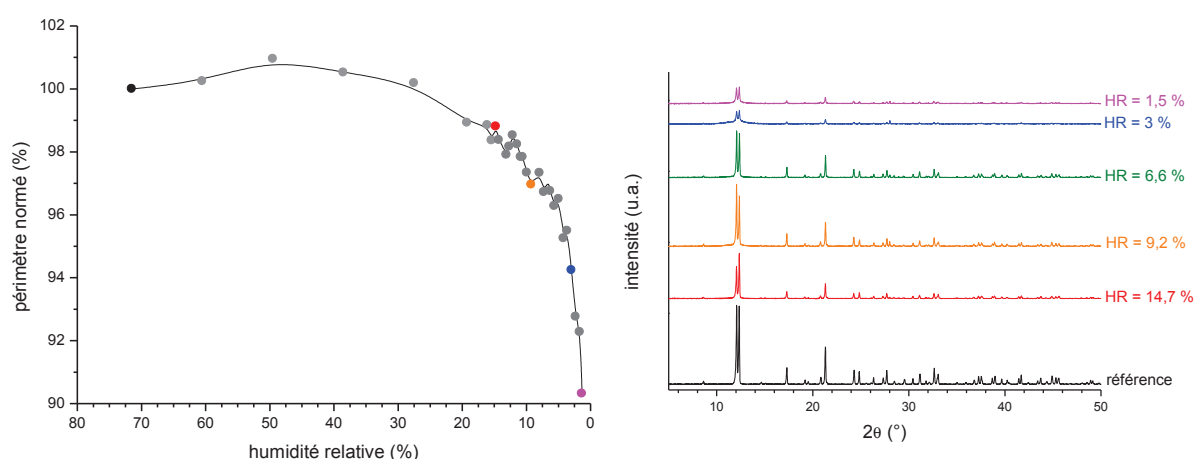


Figure 93 - Evolution du périmètre normé des cylindres de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de l'humidité relative à 5°C

Les deux expériences nous montrent des résultats similaires à celle réalisée à 22°C à savoir une large gamme de pression où le composé est stable. Pour chaque courbe, la taille des objets commence à décroître à partir d'une humidité relative de 11-12 %. La réduction du périmètre est moindre dans le cas des expériences à 5°C et 12°C que dans celle réalisée à 22°C. Les résultats de diffraction pour les différentes pressions de vapeur d'eau nous montrent également que la structure cristalline des composés est conservée jusqu'au point d'inflexion. En dessous, les pics s'élargissent et perdent en intensité. Il est intéressant de noter que les composés s'amorphisent à des humidités relatives plus basses et dans le cas du composé à 5°C, celui-ci présente toujours des raies de diffraction pour 12 Pa soit 1,1 % d'humidité relative. Ceci nous montre que le composé n'est pas totalement amorphe. Il ne nous est pas possible pour l'expérience à 5°C de descendre en dessous de 1,1 % d'humidité relative. Nous sommes limités par le MEB à 1,5 % d'humidité relative (12 Pa de pression de vapeur d'eau) dans la chambre du MEB.

Ces expériences nous permettent de voir que les clusters d'eau sont extrêmement sensibles à l'humidité relative environnante. On remarque par ailleurs que la contraction des objets cylindriques formés par le polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ est fonction de la pression de vapeur d'eau donc de l'humidité relative. On constate d'autre part que la perte de la structure cristalline est liée à la contraction du composé. D'autre part, cette étude nous montre que les clusters d'eau sont primordiaux dans la cohésion du matériau et dans le maintien de la structure cristalline du polymère de coordination. Il existe donc un lien étroit entre la cohésion des grains, l'auto-assemblage des briques de base et les clusters d'eau.

Les expériences de déshydratation contrôlée ont été étendues à d'autres températures afin de vérifier que la contraction homothétique des objets cylindriques est un effet global et pas seulement des cas isolés pour 5°C, 12°C et 22°C. Les résultats des périmètres normés en fonction de l'humidité relative sont visibles sur la Figure 94.

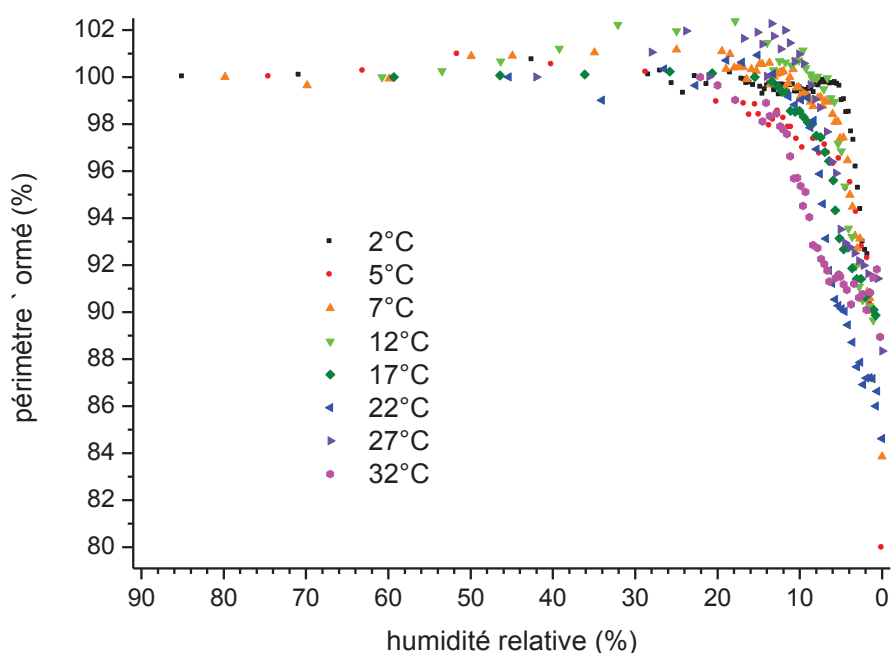


Figure 94 - Evolution du périmètre normé des cylindres de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

On remarque que quelle que soit la température, les courbes représentant le périmètre normé des cylindres en fonction de la température sont similaires. On observe un plateau entre 100 % et 15 % d'humidité relative puis une chute entre 10 et 15%. Le périmètre normé moyen des objets se contracte entre 10 et 20 % selon la température à laquelle l'expérimentation est réalisée. L'observation des courbes montre clairement une pression ou humidité relative de transition. Au-dessus de cette pression aucun ou peu de phénomènes sont visibles. En dessous, la contraction rapide des objets est visible ce qui suggère une perte de cristallinité due aux départ des clusters

CHAPITRE C : Contrôle morphologique et étude de la formation du polymère de coordination de composition $Nd_2(C_6H_2O_4)_3 \cdot 24H_2O$

d'eau. On peut supposer que les points d'inflexion marquent une limite en dessous de laquelle le départ des clusters d'eau est possible.

Il est donc intéressant de déterminer la pression de transition pour chaque température afin de pouvoir déterminer une corrélation entre la pression de transition et la température. Pour cela, un ajustement des données est réalisé selon trois méthodes. En effet, au vu de l'allure de l'évolution du périmètre en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, trois types d'ajustement sont envisageables. Les données ont donc été ajustées à l'aide de trois types de fonctions : une fonction sigmoïdale, une combinaison de deux fonctions linéaires et une combinaison d'une fonction linéaire et parabolique. L'ensemble des ajustements est visible sur la Figure 95.

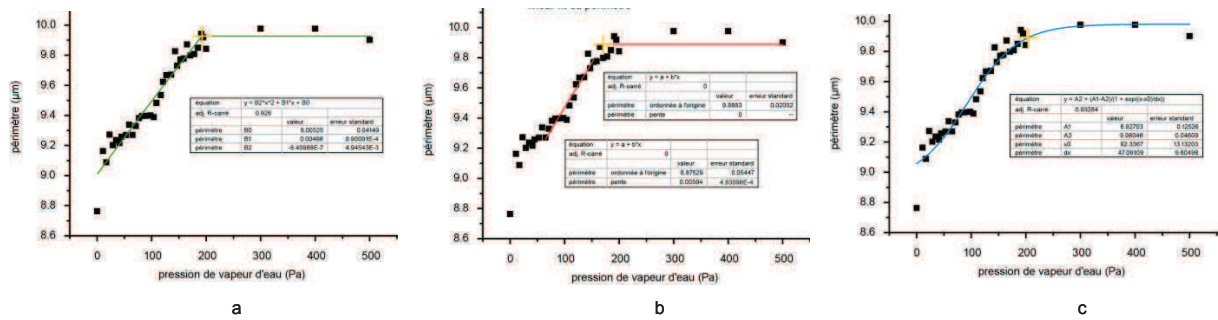


Figure 95 - Ajustement des données expérimentales : (a) paralinéaire ; (b) linéaire et (c) sigmoïdal

Les résultats des différents ajustements sont reportés sur la Figure 96.

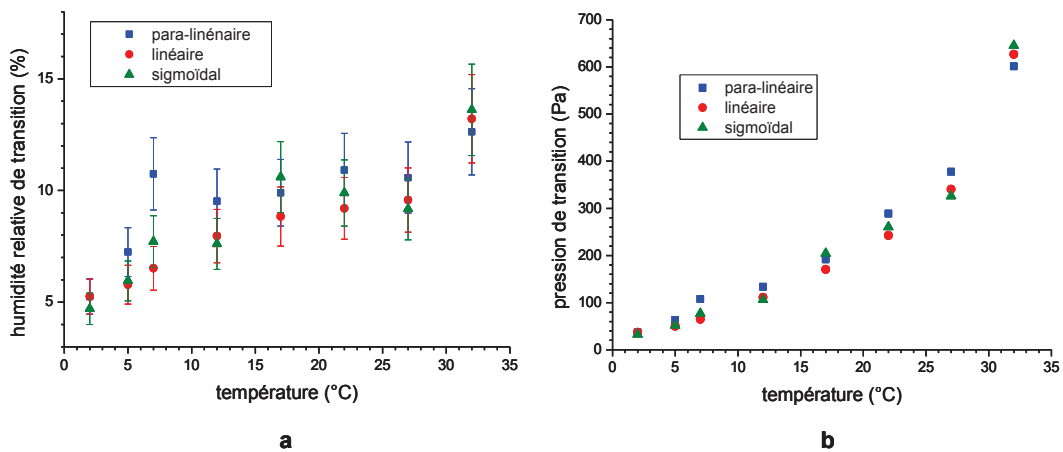


Figure 96 - (a) Evolution de l'humidité relative de transition reportée en fonction de la température. (b) Evolution de la pression de transition en fonction de la température.

Quel que soit le type de fonction utilisée pour réaliser l'ajustement des données, les valeurs d'humidité relative en fonction de la température montrent des résultats dans l'ensemble homogène. Un seul point à 7°C pour l'affinement para-linéaire s'écarte légèrement. Cet écart ainsi que les incertitudes s'expliquent aisément par les erreurs de mesures lors de l'expérimentation. En effet, cette étude de par son côté expérimental et pionnier dans la façon d'utiliser un microscope électronique à

balayage et le traitement des images regroupe un certain nombre de paramètres pouvant influencer les mesures comme par exemple les erreurs propres au contrôle des conditions de synthèse dans la chambre du MEB, les erreurs sur le dessin manuel du calque des grains et la mesure des grains (Annexe 5). Cependant, malgré l'ensemble des erreurs potentielles, les résultats sont très proches et cohérents les uns par rapports aux autres. Lorsque l'on trace non plus l'humidité relative de transition en fonction de la température mais la pression partielle de vapeur d'eau en fonction de la température, la variation tend vers une fonction de type exponentielle. Ainsi, pour toutes les valeurs de pression au-dessus de la courbe les composés n'évoluent pas et l'eau présente dans le matériau reste dans le matériau alors que pour une valeur inférieure, l'eau part du matériau vers la phase gaz et entraîne ainsi une contraction homothétique des objets.

L'ensemble des observations nous montre bien l'existence d'un équilibre entre l'eau dans le matériau et l'eau présente sous forme gazeuse selon la température. Lorsque la température augmente, la pression partielle de vapeur d'eau augmente aussi. Or cet équilibre entre température et pression est donné par la relation de Clausius-Clapeyron²⁷. La relation de Clausius-Clapeyron nous dit qu'il existe un équilibre entre l'eau à l'état condensé et l'eau à l'état gazeux. La relation de Clausius-Clapeyron est donnée par l'équation 4 :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{TV} \quad (4)$$

Cet équilibre est caractérisé par l'existence d'une phase condensée et d'une phase gaz, le volume de la phase gaz étant très grand par rapport au volume de la phase condensée, on peut négliger le volume de la phase condensée ; ainsi l'équation 4 devient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{\text{gaz}}} \quad (5)$$

En faisant l'approximation que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz, et en utilisant la relation des gaz parfaits, l'équation 5 s'écrit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2} \quad (6)$$

Soit :

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H \cdot dT}{RT^2} \quad (7)$$

Après intégration on obtient :

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (9)$$

$$p_2 = p_1 e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (10)$$

Il est donc possible d'ajuster les données par l'équation de Clausius-Clapeyron modifiée. Les résultats de l'ajustement sont reportés sur la Figure 97.

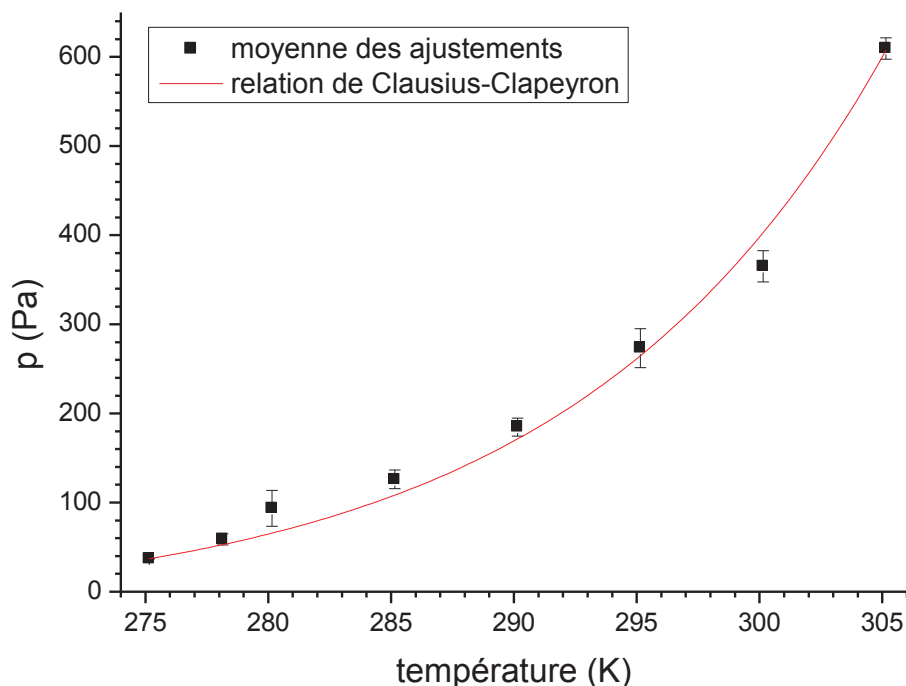


Figure 97 - Ajustement des mesures expérimentales par la relation de Clausius-Clapeyron.

L'affinement des données à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron modifiée par la relation des gaz parfaits nous permet de déterminer la valeur de la pente qui correspond à l'enthalpie de vaporisation de l'eau dans le composé divisé par la constante des gaz parfaits. On peut donc déterminer que l'enthalpie de vaporisation de l'eau dans le composé est $\Delta H_{\text{vap}} = 60 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Il est par la suite possible de remonter à l'énergie moyenne de cohésion de l'eau des clusters dans le matériau à l'aide d'un cycle de Born-Haber.

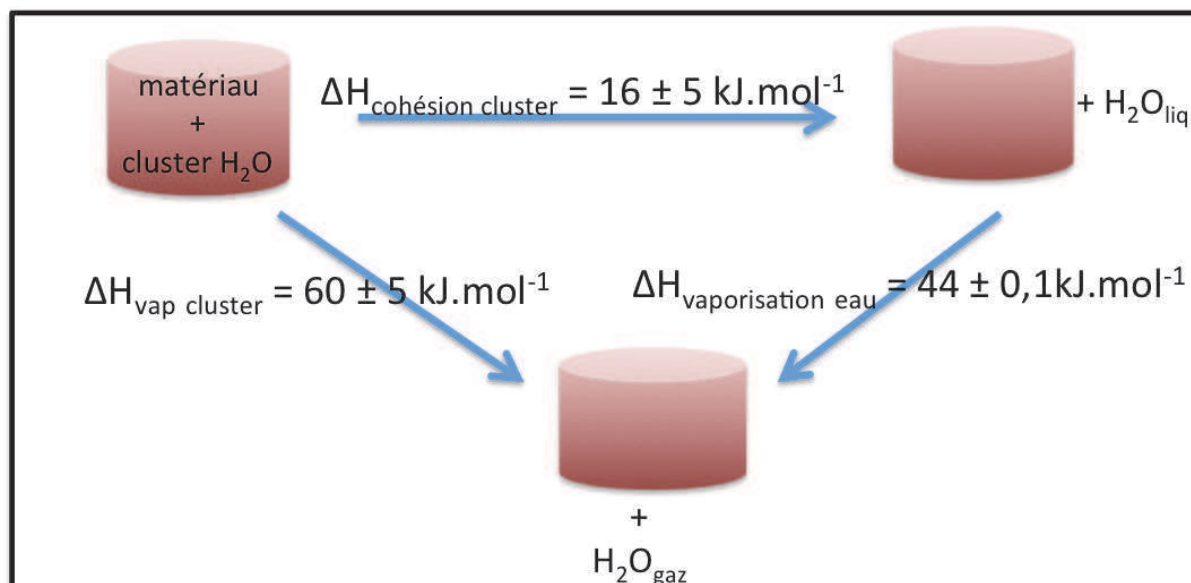


Figure 98 - Cycle de Born-Haber du passage de l'eau présente dans le polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ à l'atmosphère

En prenant en compte l'enthalpie de vaporisation de l'eau définie dans la littérature ($44,4 \pm 0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$)²⁸ et le cycle de Born-Haber que nous avons défini, nous pouvons calculer l'enthalpie de cohésion moyenne des clusters d'eau dans le matériau. L'énergie nécessaire pour que les clusters d'eau partent de la structure du polymère de coordination est donc de $16 \pm 6,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette énergie de cohésion calculée est en accord avec l'ensemble des observations réalisées tout au long de ce chapitre (sensibilité importante au vide, perte des clusters d'eau à basse température) et correspond à une interaction faible entre les clusters et la matière qui compose le polymère de coordination. On peut donc dire que les clusters d'eau sont liés faiblement dans le composé par l'intermédiaire de liaisons du type hydrogène.

Cette étude a permis de mettre en avant une manière originale d'utiliser un microscope électronique à balayage en mode environnemental. Une grandeur thermodynamique a pu être calculée par l'observation de modifications morphologiques suivies *in-situ* par MEB. Les études précédentes avaient mis en avant la sensibilité du polymère de coordination à savoir la perte de la structure cristalline lors de phase de vide et de séchage à basse température. Ainsi, à l'aide du suivi *in-situ*, nous avons pu confirmer la fragilité du système en déterminant que les clusters d'eau étaient garants de la cohésion du matériau et que l'énergie moyenne d'interaction des clusters avec le composé était de $16 \pm 6,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, une énergie qui correspond à des liaisons du type hydrogène (Figure 99).

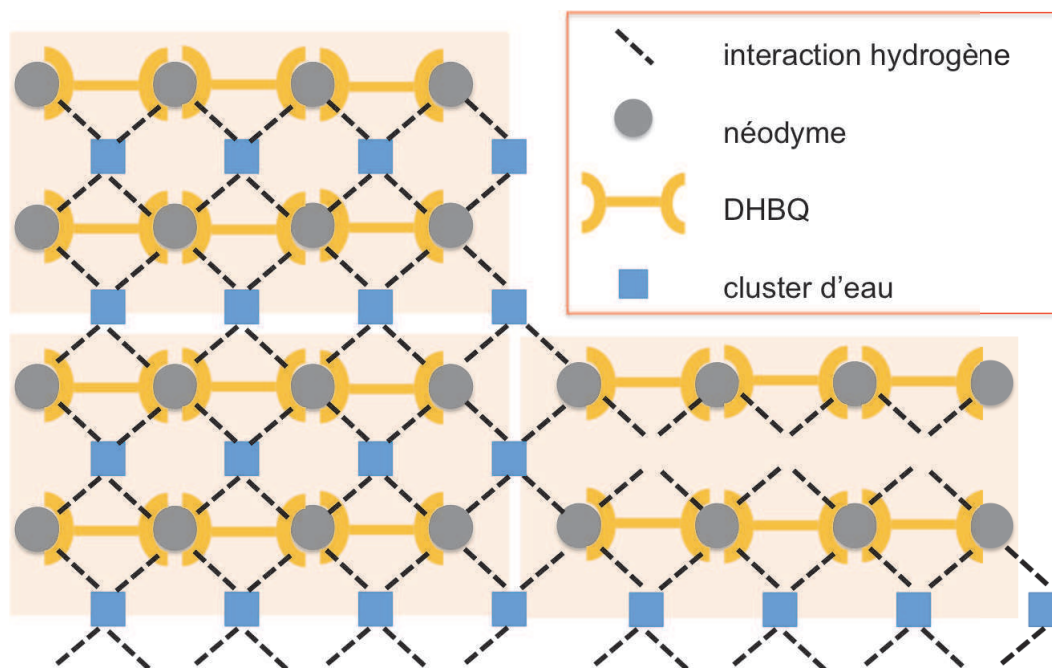


Figure 99 - Schéma explicatif de la cohésion du système et du rôle majeur des clusters d'eau

Conclusion chapitre C.3

L'étude des paramètres expérimentaux régissant la formation des grains de matière du polymère de coordination de type $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ a montré que l'assemblage en différentes morphologies ne se faisait pas à l'échelle atomique mais à l'échelle mésoscopique par association de cristallites de 80 nm. Afin de déterminer les forces qui gouvernent ce type d'assemblage, des études de conductivité, de pression de vapeur d'eau et de température ont été menées.

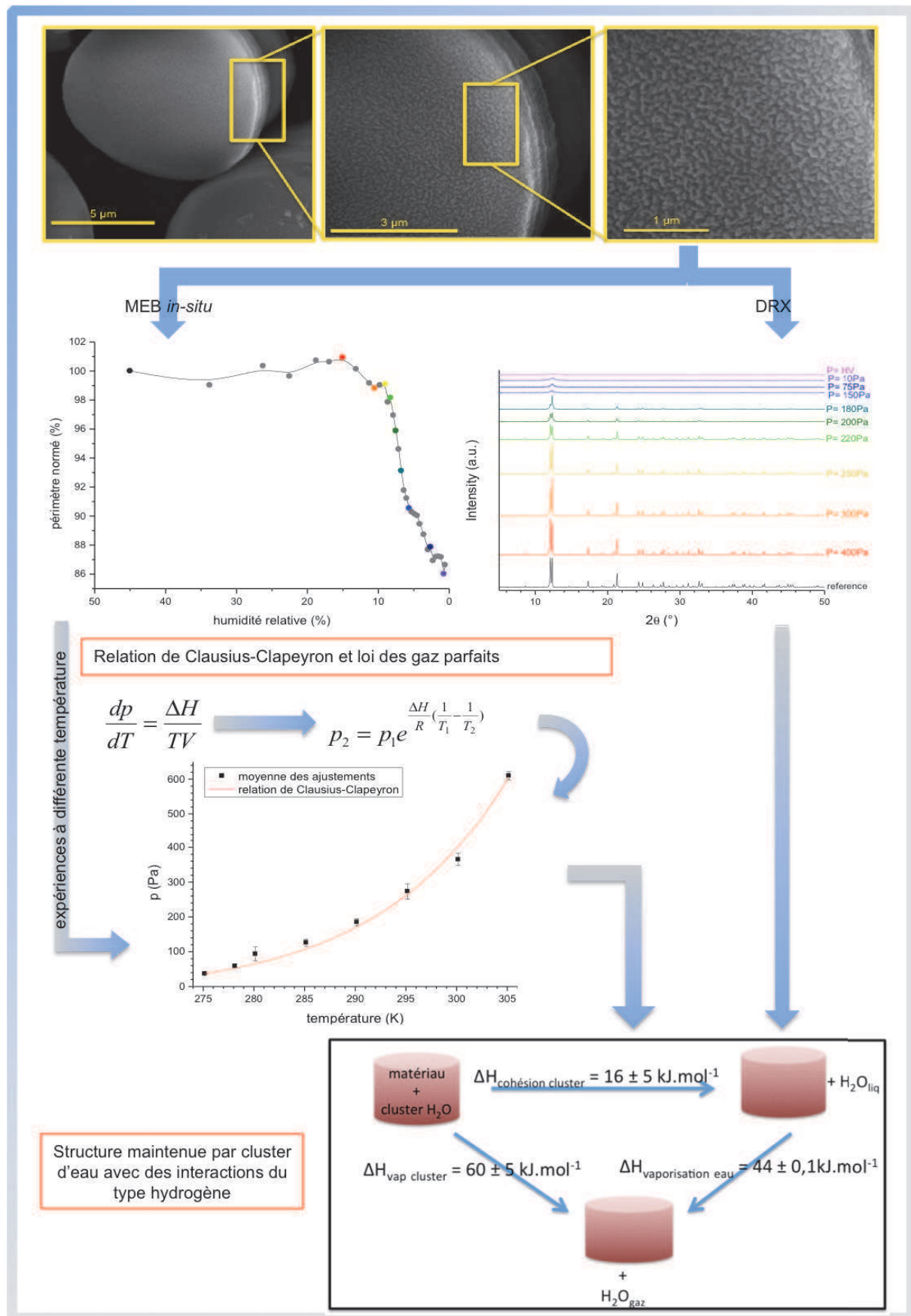
Les études de conductimétrie sur l'importance de la variation des concentrations des espèces en solution au cours de la formation du polymère de coordination a montré que la nature de l'anion, nitrate ou chlorure, joue un rôle relativement minime dans la cinétique et pratiquement aucun sur la morphologie.

Les études par MEBE-HR nous ont montré la structuration à l'échelle mésoscopique des grains de poudre par l'assemblage d'entité d'environ 80 nm sur les composés cylindriques. Les études de la déshydratation sur le composé $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ par un suivi MEBE a montré une contraction de l'objet cylindrique avec une dépression, ce qui nous a permis de suivre la taille des composés en fonction de l'humidité relative. On a pu ainsi mettre en évidence une pression partielle de vapeur d'eau où le composé commençait à se contracter et s'amorphiser.

La réalisation d'expériences à des températures différentes a permis de montrer une relation entre la pression de transition et la température. Cette relation a pu être ajustée à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron et de la loi des gaz parfaits. Ceci a permis de déterminer que les clusters présents entre les feuillets sont responsables de la cohésion de la structure mésoscopique et que ces derniers ont une énergie moyenne de cohésion de $16 \pm 6,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Cette étude a d'abord permis de mettre en œuvre une façon originale et innovante d'utiliser le mode environnemental d'un microscope électronique à balayage en l'utilisant comme réacteur expérimental et en déterminant des grandeurs thermodynamiques à partir de l'analyse de micrographies. Ensuite, il a permis de montrer que les polymères de coordination de type $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ sont des assemblages mésoscopiques de cristallites métalloassemblés. L'ensemble des forces qui gouvernent ce type d'assemblage multiéchelle provient essentiellement de clusters d'eau liés par liaison hydrogène.

CHAPITRE C : Contrôle morphologique et étude de la formation du polymère de coordination de composition $\text{Nd}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$



- [1] Frenken, J. W. M. and Stoltze, P.; "Are vicinal metal surfaces stable?"; *Physical Review Letters*; **1999**; 82 (17); 3500.
- [2] Cleveland, C. L., Landman, U., Schaaff, T. G., Shafiqullin, M. N., Stephens, P. W. and Whetten, R. L.; "Structural evolution of smaller gold nanocrystals: The truncated decahedral motif"; *Physical Review Letters*; **1997**; 79 (10); 1873.
- [3] Bording, J. K., Li, B. Q., Shi, Y. F. and Zuo, J. M.; "Size- and shape-dependent energetics of nanocrystal interfaces: Experiment and simulation"; *Physical Review Letters*; **2003**; 90 (22).
- [4] Sun, Y. G. and Xia, Y. N.; "Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles"; *Science*; **2002**; 298 (5601); 2176.
- [5] Yu, Y. Y., Chang, S. S., Lee, C. L. and Wang, C. R. C.; "Gold nanorods: Electrochemical synthesis and optical properties"; *Journal of Physical Chemistry B*; **1997**; 101 (34); 6661.
- [6] Jin, R. C., Cao, Y. W., Mirkin, C. A., Kelly, K. L., Schatz, G. C. and Zheng, J. G.; "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms"; *Science*; **2001**; 294 (5548); 1901.
- [7] Jana, N. R., Gearheart, L. and Murphy, C. J.; "Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio"; *Chemical Communications*; **2001**; (7); 617.
- [8] Njoki, P. N., Jacob, A., Khan, B., Luo, J. and Zhong, C.-J.; "Formation of gold nanoparticles catalyzed by platinum nanoparticles: Assessment of the catalytic mechanism"; *Journal of Physical Chemistry B*; **2006**; 110 (45); 22503.
- [9] Kim, F., Connor, S., Song, H., Kuykendall, T. and Yang, P. D.; "Platonic gold nanocrystals"; *Angewandte Chemie-International Edition*; **2004**; 43 (28); 3673.
- [10] Seo, D., Yoo, C. I., Park, J. C., Park, S. M., Ryu, S. and Song, H.; "Directed surface overgrowth and morphology control of polyhedral gold nanocrystals"; *Angewandte Chemie-International Edition*; **2008**; 47 (4); 763.
- [11] Mezy, A., Gerardin, C., Tichit, D., Ravot, D., Suwanboon, S. and Tedenac, J. C.; "Morphology control of ZnO nanostructures"; *Journal of the Ceramic Society of Japan*; **2008**; 116 (1351); 369.
- [12] Attard, G. S., Goltner, C. G., Corker, J. M., Henke, S. and Templer, R. H.; "Liquid-crystal templates for nanostructured metals"; *Angewandte Chemie-International Edition in English*; **1997**; 36 (12); 1315.
- [13] Tian, B. Z., Liu, X. Y., Yang, H. F., Xie, S. H., Yu, C. Z., Tu, B. and Zhao, D. Y.; "General synthesis of ordered crystallized metal oxide nanoarrays replicated by microwave-digested mesoporous silica"; *Advanced Materials*; **2003**; 15 (16); 1370.
- [14] Lai, X., Li, X., Geng, W., Tu, J., Li, J. and Qiu, S.; "Ordered mesoporous copper oxide with crystalline walls"; *Angewandte Chemie-International Edition*; **2007**; 46 (5); 738.
- [15] Zhu, K. K., He, H. Y., Xie, S. H., Zhang, X., Zhou, W. Z., Jin, S. L. and Yue, B.; "Crystalline WO_3 nanowires synthesized by templating method"; *Chemical Physics Letters*; **2003**; 377 (3-4); 317.

- [16] Nandiyanto, A. B. D. and Okuyama, K.; "Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges"; *Advanced Powder Technology*; **2011**; 22 (1); 1.
- [17] Nagaraja, B. M., Abimanyu, H., Jung, K. D. and Yoo, K. S.; "Novel method for the preparation of mesoporous BaSO_4 material with thermal stability by spray pyrolysis"; *Bulletin of the Korean Chemical Society*; **2008**; 29 (5); 1007.
- [18] Du, X., Jiang, Z., Meng, X., Wang, Z., Yu, H., Li, M. and Tang, T.; "Syntheses of opened hollow clay microspheres through a spray-drying approach and their derivative clay/carbon nanotubes composites"; *Journal of Physical Chemistry C*; **2008**; 112 (17); 6638.
- [19] Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H. L., Chen, B. L., Reineke, T. M., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M.; "Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks"; *Accounts of Chemical Research*; **2001**; 34 (4); 319.
- [20] Eddaoudi, M., Kim, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M.; " $\text{Cu}_2[\text{o-Br-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{DMF})_8(\text{H}_2\text{O})_2$: A framework deliberately designed to have the NbO structure type"; *Journal of the American Chemical Society*; **2002**; 124 (3); 376.
- [21] Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S.; "Functional porous coordination polymers"; *Angewandte Chemie-International Edition*; **2004**; 43 (18); 2334.
- [22] Umemura, A., Diring, S., Furukawa, S., Uehara, H., Tsuruoka, T. and Kitagawa, S.; "Morphology design of porous coordination polymer crystals by coordination modulation"; *Journal of the American Chemical Society*; **2011**; 133 (39); 15506.
- [23] Abrahams, B. F., Hudson, T. A., McCormick, L. J. and Robson, R.; "Coordination polymers of 2,5-dihydroxybenzoquinone and chloranilic acid with the (10,3)-a topology"; *Crystal Growth & Design*; **2011**; 11 (7); 2717.
- [24] Liu, K., Zheng, Y., Jia, G., Yang, M., Song, Y., Guo, N. and You, H.; "Nano/micro-scaled $\text{La}(1,3,5\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ coordination polymer: Facile morphology-controlled fabrication and color-tunable photoluminescence properties by co-doping Eu^{3+} , Tb^{3+} "; *Journal of Solid State Chemistry*; **2010**; 183 (10); 2309.
- [25] Ni, Z. and Masel, R. I.; "Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis"; *Journal of the American Chemical Society*; **2006**; 128 (38); 12394.
- [26] Biemmi, E., Christian, S., Stock, N. and Bein, T.; "High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1"; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2009**; 117 (1-2); 111.
- [27] Atkins, P. W.; "*Physical-chemistry*"; 3ème édition ed.; **1985**;
- [28] NIST <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.

**CHAPITRE D : Conversion des polymères de
coordination à morphologie
contrôlée et étude du
comportement au frittage**

Chapitre D Conversion des polymères de coordination à morphologie contrôlée et étude du comportement au frittage.

Dans le chapitre B, le transfert de la morphologie et de la composition des précurseurs organiques aux matériaux oxydes a été mis en avant pour des composés préparés par voie aqueuse et par voie anhydre sans avoir un contrôle précis de la morphologie des composés. Nous avons vu dans la suite de l'étude qu'il était possible de déterminer la forme finale du précurseur en contrôlant précisément les conditions expérimentales lors de la précipitation du polymère de coordination. Dans ce chapitre, on s'est donc intéressé à la possibilité de transférer la morphologie contrôlée ainsi que la composition aux matériaux inorganiques de type oxyde.

D.1 Conversion des polymères de coordination à morphologie contrôlée

D.1.1 Conversion des polymères de coordination *in-situ*

La microscopie électronique à balayage en mode environnemental a été utilisée pour suivre la conversion et l'évolution de polymères de coordination à morphologie contrôlée. Nous avons réalisé cette étude pour confirmer la possibilité de transférer la morphologie du précurseur à l'oxyde. Pour cela, des polymères de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ cylindrique et cubique ont été suivis au cours de la décomposition en oxyde. La Figure 100 et la Figure 101 montrent le suivi respectif d'un cylindre et d'un cube au cours de la calcination.

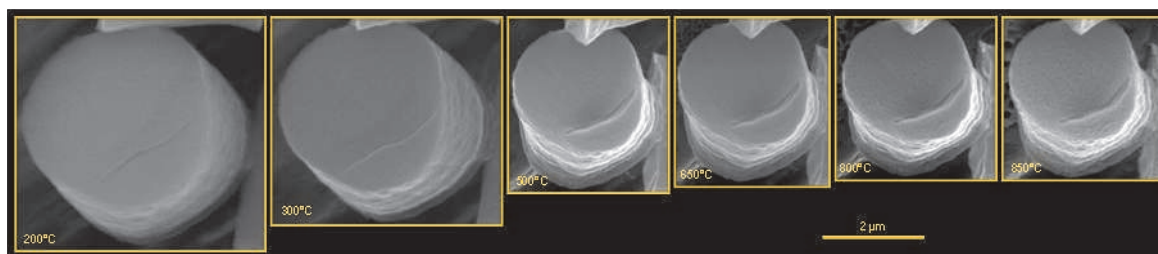


Figure 100 - Micrographies MEB de la conversion *in-situ* de particules de formes cylindriques du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

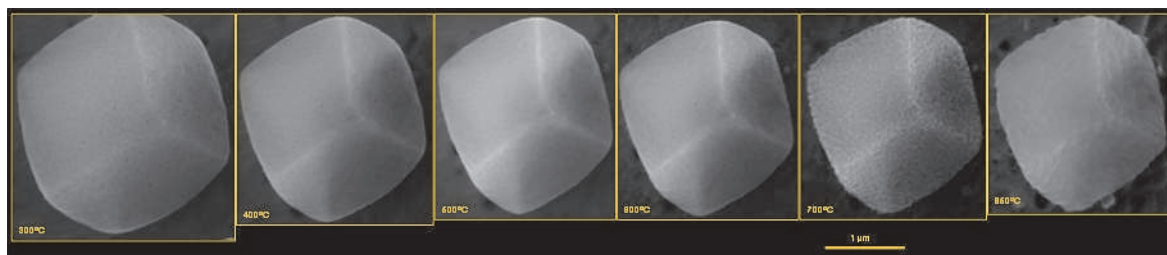


Figure 101 - Micrographies MEB de la conversion *in-situ* de particules de formes cubiques du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Dans les deux cas, les observations débutent au-delà de 200°C pour plus de facilité de manipulation. On observe tout d'abord que quelle que soit la morphologie, la forme de départ est conservée dans le produit final, malgré les contraintes que subissent les matériaux pendant la conversion, liées aux départs successifs de molécules de gaz (H_2O , CO et CO_2) migrant du cœur vers la surface.

Le suivi de la conversion laisse apparaître deux étapes :

- création de la porosité par relâchement des gaz lors de la décomposition entre 100°C et 700°C.
- coalescence des cristallites composant l'oxyde de néodyme au-delà de 700°C

On note, dans le cas des particules cylindriques, une réduction plus importante du volume de l'ordre de 60% alors qu'elle est seulement de 45% dans le cas des particules cubiques.

Après avoir vu qu'il était possible de convertir un polymère de coordination avec une morphologie choisie et de garder cette forme dans le matériau céramique, nous avons voulu voir s'il était possible de marquer le précurseur avant sa conversion et d'en étudier l'effet. Nous avons donc réalisé un trou à l'aide du faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage sur le matériau mou, le composé de coordination. Le polymère de coordination cubique marqué a, par la suite, subi un traitement thermique dans le MEB. La conversion a été réalisée ensuite jusqu'à 1000°C. Les clichés MEB de la conversion sont reportés sur la Figure 102.

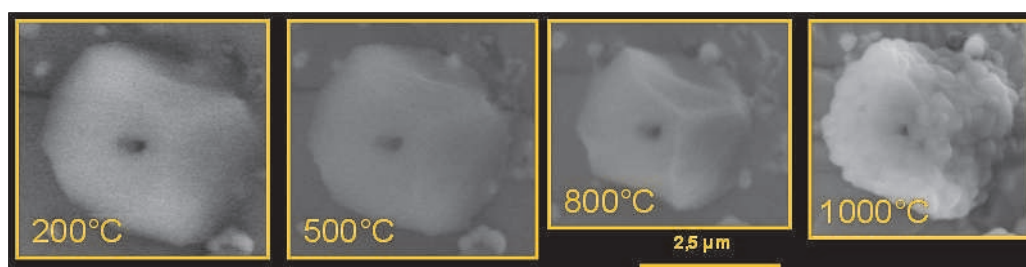


Figure 102 - Micrographies MEB de la conversion *in-situ* du polymère de coordination cubique $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ après gravure au faisceau d'électrons

Le cliché à 200°C montre que le composé a subi de légères déformations lors de la gravure dues aux échauffements thermiques locaux liés à l'énergie dissipée par le faisceau d'électrons. Cependant, la marque déposée et la morphologie du composé sont clairement identifiables. On constate que pendant la conversion, le trou présent sur le cube est conservé. D'autre part, comme dans le cas des composés cylindriques et cubiques, le composé voit sa taille se réduire pendant le traitement thermique. Sur le composé à 1000°C, les cristallites ont atteint une taille suffisamment importante pour être observées à la surface et autour du cratère.

On voit donc qu'il est possible de marquer la surface de composés mous tels que des polymères de coordination et de transférer la forme et les empreintes sur le composé inorganique après un traitement thermique. Cette étude met en évidence la possibilité de contrôler la forme de notre céramique finale, en maîtrisant celle du composé mou.

D.1.2 Conversion des polymères de coordination *ex-situ*

L'étude précédente a permis de mettre en évidence la possibilité de transférer la morphologie choisie du composé de coordination à la céramique isolée. Nous avons donc étudié la possibilité de contrôler la forme de l'ensemble d'une poudre d'oxyde à partir d'une poudre microcristalline de polymères de coordination. Pour cela, des poudres d'oxyde de néodyme cylindrique et cubique ont été calcinées dans un four à moufle à 900°C. Les clichés MEB de l'oxyde sont reportés sur la Figure 103.

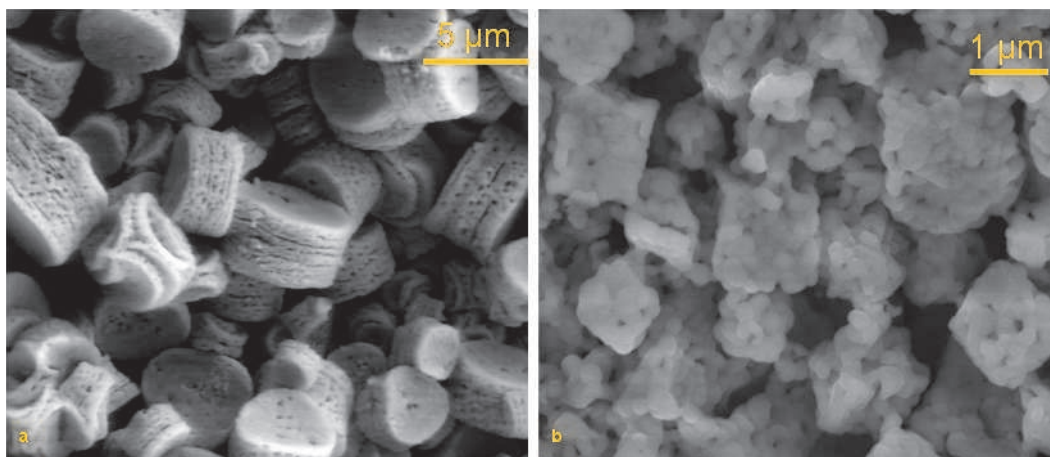


Figure 103 - Micrographies MEB de la conversion *ex-situ* du polymère de coordination $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: (a) cylindrique et (b) cubique

Les micrographies montrent clairement que, quelle que soit la morphologie de la poudre de départ, l'oxyde final conserve cette dernière. Lorsque l'on regarde de plus près les objets de la poudre cylindrique, on remarque que les cylindres sont composés d'un empilement de strates. La structure lamellaire du composé de coordination est donc conservée dans l'oxyde. Les feuillets ont une taille de

200 nm \pm 20 nm Les cylindres exhibent une porosité assez importante et des grains d'environ 200 nm apparaissent. On constate que les feuillets et les grains ont une taille similaire. Les feuillets sont vraisemblablement composés d'une monocouche de grains.

Pour la poudre à morphologie cubique, on constate que la forme cubique des composés de départ est conservée et que ces cubes présentent une porosité moindre par rapport à la poudre de forme cylindrique et une densité probablement plus importante. Les grains apparaissant sur les cubes sont de taille équivalente à celle des cylindres à savoir 200 nm.

Il est intéressant de noter que la taille des grains dans les objets cylindriques et cubiques est la même. Cette observation laisse envisager que la brique de base est la même mais que la sous-structure s'assemble différemment lors de la formation du précurseur polymère de coordination.

Cette étude par microscopie électronique à balayage a montré la possibilité de transférer la morphologie du précurseur organique à un objet isolé et à l'ensemble d'une poudre. De plus on a pu, en observant l'apparition des grains sur les matériaux, supposer que la brique de base lors de l'auto-assemblage des composés était la même ; cela va dans le même sens que les résultats de diffraction des rayons X réalisés précédemment qui montraient une structure cristalline identique quelle que soit la morphologie.

Le contrôle de la morphologie de l'oxyde permet d'envisager des propriétés différentes pour les oxydes. Il est donc intéressant d'étudier l'effet de la morphologie de l'oxyde sur une des propriétés importantes des céramiques à savoir le comportement au frittage.

D.2 Etude du comportement au frittage des oxydes à morphologie contrôlée

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement au frittage de l'oxyde de néodyme avec trois morphologies choisies, les cylindres, les cubes et les prismes hexagonaux que nous nommerons hexagones. Pour cela, les trois polymères de coordination avec les morphologies voulues sont préparés puis calcinés à 900°C afin d'être convertis en oxyde de néodyme et enfin mis sous forme de pastilles de 5 mm de diamètre (annexe 2).

D.2.1 Généralités sur le frittage

Cette partie concerne uniquement le frittage solide de céramique. Le frittage consiste à améliorer la résistance mécanique d'une céramique par l'intermédiaire d'un traitement thermique. Après une étape de mise en forme généralement une étape de pastillage, le composé subit un

traitement thermique isotherme où il voit sa densité augmenter grandement. La consolidation et la densification de la céramique s'effectuent selon deux processus :

- un processus de coalescence où les grains présents dans le matériau se lient les uns aux autres par l'intermédiaire de ponts¹. On observe la formation de joints de grains pouvant disparaître au cours du deuxième processus.
- un processus de grossissement où le nombre de grains dans le matériau diminue par disparition des plus petits au profit des plus gros. Cette étape est connue sous le nom de mûrissement d'Ostwald.

Il est important de choisir des conditions optimales de frittage afin de ne pas favoriser un processus par rapport à un autre. En effet le grossissement et la coalescence sont des processus concurrents et favoriser l'un ou l'autre nuit à une bonne consolidation.

La consolidation de la céramique s'accompagne d'une densification importante, ceci est l'étape de frittage. Lors d'un palier isotherme, le frittage peut être divisé en trois étapes (Figure 104) :

- étape initiale : lors de cette étape, les grains se lient par la création de ponts et par conséquent l'apparition de joints de grain. A ce niveau, la céramique présente une bonne tenue mécanique malgré une porosité importante.
- étape intermédiaire : la densification de la pièce est voisine de 92 % suite à la fermeture de la porosité ouverte par mûrissement d'Ostwald.
- étape finale : la porosité fermée est éliminée et la densité relative de la céramique est proche de 100 %.

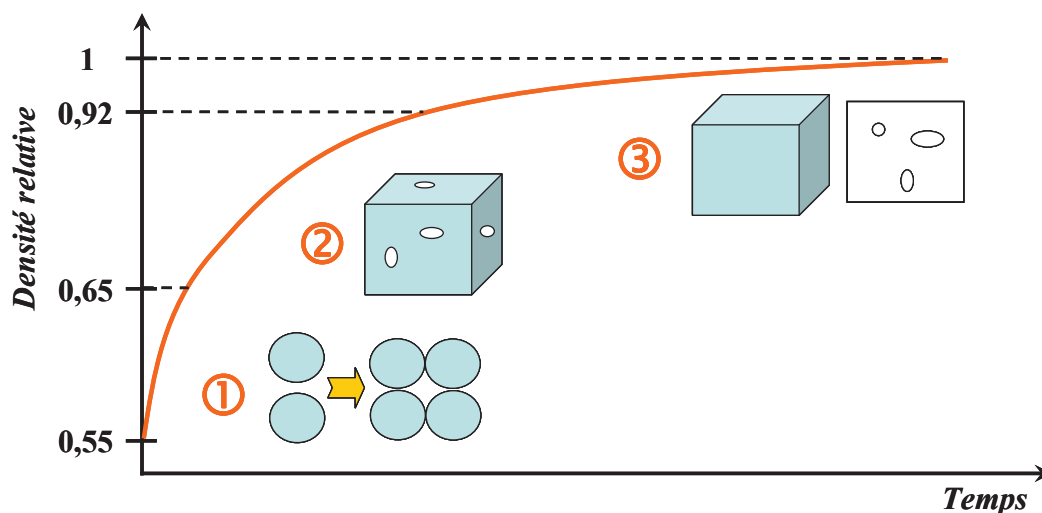


Figure 104 - Variation de la densité lors de traitement thermique isotherme : (1) création des ponts inter-granulaires ; (2) élimination de la porosité ouverte ; (3) élimination de la porosité fermée²

D.2.2 Etude du frittage en fonction de la température

D.2.2.1 Etude dilatométrique

Une étude préliminaire est nécessaire afin de pouvoir déterminer les conditions optimales de frittage. Pour cela, une mesure de dilatométrie est réalisée pendant le traitement thermique de pastilles crues d'oxyde de néodyme préparées avec les différentes morphologies. Les résultats des mesures dilatométriques sont reportés sur la Figure 105.

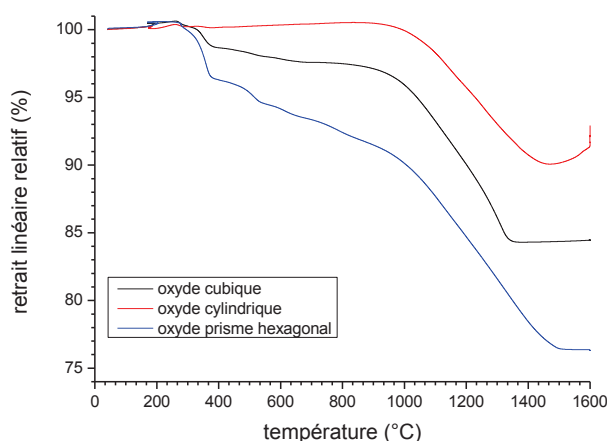


Figure 105 - Variation du retrait linéaire relatif de pastille de Nd_2O_3 à différentes morphologies

Les trois courbes du retrait en fonction de la température nous donnent les mêmes valeurs pour la température de frittage. Ainsi, qu'importe la morphologie de l'oxyde de départ, la densification commence vers 1000°C et se termine aux alentours de 1400°C.

Pour la morphologie cylindrique, on n'observe pas de retrait significatif jusqu'à 1000°C, ceci paraît en bon accord avec la calcination préalable. Le retrait atteint une valeur maximale de 10 % entre 1000°C et 1400°C ; le phénomène de frittage intervient donc dans cette gamme de température. On note une dédensification au-delà de 1450°C qui peut s'expliquer par une volatilisation de la matière ou un grossissement exagéré des grains.

La morphologie hexagonale présente une densification maximale aussi sur la gamme 1000°C - 1400°C. Cependant, on observe un premier retrait entre 250°C et 400°C qui peut être corrélé avec une contraction de la pastille suite à un léger gonflement à cause de l'humidité captée par l'oxyde de néodyme entre le pastillage et l'analyse. Le second retrait entre 600°C et 850°C de 3 % peut correspondre à une cristallisation de l'oxyde de néodyme et un grossissement des grains sans densification. Au-delà de 1400°C, un palier apparaît, signe que la densification maximale a été atteinte. Le retrait maximal dans ce cas est de 23 %.

La dernière morphologie cubique présente elle aussi un retrait de 2 % entre 250°C et 400°C. Ce retrait est aussi associé à une contraction de la pastille à cause du gonflement dû à l'humidité

CHAPITRE D : Conversion des polymères de coordination à morphologie contrôlée et étude du comportement au frittage

entre le pastillage et l'analyse. Un léger retrait de 1 % est visible entre 400°C et 800°C. Cette contraction peut s'expliquer par le comblement de porosité propre à l'objet et non à la pastille. Il n'y a dans ce cas pas de consolidation du matériau. Aucun phénomène n'est observé entre 800°C et 1000°C. Comme dans les autres cas, le frittage principal s'effectue entre 1000°C et 1400°C. Le palier indique la fin du processus de densification. Le retrait maximal pour cette morphologie est de 17 %.

L'étude des trois morphologies nous montre que la température de frittage pour l'oxyde de néodyme est de 1400°C. Seule la morphologie cylindrique présente un phénomène de dédensification, néfaste à une bonne tenue mécanique pour la céramique.

D.2.2.2 Variation du taux de densification

La comparaison entre les densités des pastilles crues et frittées nous donne une information intéressante sur la densification et la consolidation des pastilles pendant le traitement thermique. Pour cela, les densités géométriques des pastilles crues et frittées sont comparées à la densité théorique calculée à partir des paramètres de maille de l'oxyde de néodyme obtenus après affinement du diagramme DRX selon la formule donnée par l'équation 11:

$$\rho = \frac{M}{N_A \cdot a^2 \cdot c \cdot \sin 120} \quad (11)$$

avec M : masse molaire de Nd_2O_3

N_A : nombre d'Avogadro

$a^2 \cdot c \cdot \sin 120$: volume de la maille hexagonale

Les densités relatives avant et après traitement thermique sont reportées sur la Figure 106.

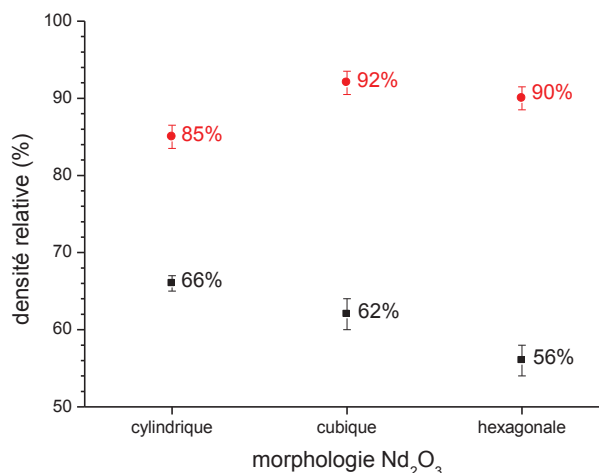


Figure 106 - Variation de la densité géométrique relative $\frac{d_{géo\ exp}}{d_{théorique}}$ des pastilles crues (noir) et frittées (rouge) en fonction de la morphologie de Nd_2O_3

Les densités géométriques relatives sont en accord avec les retraits observés en dilatométrie à savoir que la pastille cylindrique est la moins densifiée. Cette dernière a vu sa densité relative augmenter de 19 % alors que celle des autres formes a augmenté de 30 % et 34 %. De la même manière, l'important retrait linéaire observé pour la morphologie hexagonale est en accord avec la densification importante de cette pastille. D'autre part, le retrait linéaire observé entre 400°C et 800°C pour les morphologies hexagonales et cubiques s'explique par des densités à cru plus faibles que pour les pastilles préparées à partir d'oxyde de forme cylindrique.

Les morphologies hexagonale et cubique permettent d'obtenir des densités relatives pour les pastilles frittées plus importantes, de l'ordre de 90%.

D.2.2.3 Caractérisation des échantillons frittés

Parallèlement aux mesures de dilatométrie et de densité, les pastilles ont été observées par MEB avant et après le traitement thermique pour chaque morphologie d'oxyde de départ. Les micrographies sont reportées sur la Figure 107.

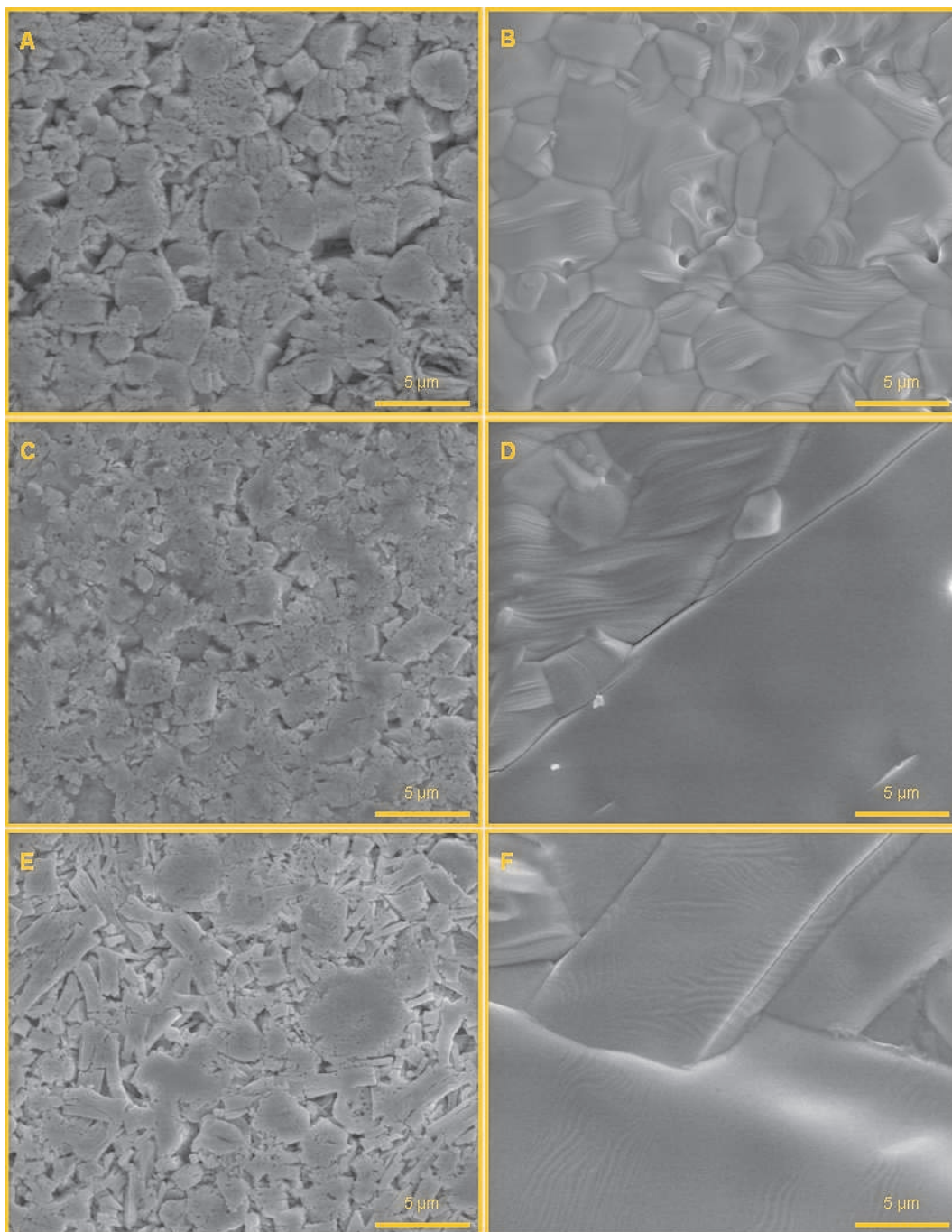


Figure 107 - Observation par MEB de la surface des pastilles de Nd_2O_3 : (A) morphologie cylindrique crue ; (B) morphologie cylindrique frittée ; (C) morphologie cubique crue ; (D) morphologie cubique frittée ; (E) morphologie hexagonale crue ; (F) morphologie hexagonale frittée

L'observation des pastilles à cru met en évidence la morphologie initiale des oxydes de départ. En effet, on retrouve sur l'ensemble des micrographies des pastilles crues des objets compactés de forme cylindrique, cubique ou hexagonale. Quelle que soit la pastille, l'aspect de surface fait ressortir la morphologie initiale des oxydes de départ.

CHAPITRE D : Conversion des polymères de coordination à morphologie contrôlée et étude du comportement au frittage

Pour les échantillons frittés en revanche, des résultats étonnants sont visibles. Dans le cas de la pastille à base d'oxyde à grain cylindrique, la surface du fritté est conforme avec les observations classiques, à savoir l'apparition de grains de taille micrométrique et de joints de grains clairement définis. Pour les pastilles à base d'objets cubiques, les grains sont peu visibles et laissent place à de larges zones complètement lisses. Cette observation est encore plus visible sur le fritté obtenu avec des oxydes hexagonaux, où la surface est composée de grains énormes de plusieurs dizaines de microns. Ces observations sont clairement le signe d'un grossissement exagéré des grains. Ceci est en contradiction avec les mesures du retrait linéaire où ces dernières paraissaient plus denses que la pastille cylindrique.

Nous avons réalisé une coupe transversale des pastilles à base d'objets cubiques et hexagonaux afin d'étudier le cœur des pastilles pour voir si les observations sont dues à des effets de surfaces ou correspondent bien à des effets globaux sur l'ensemble de la pastille.

Les micrographies MEB des coupes transversales des pastilles sont reportées sur la Figure 108.

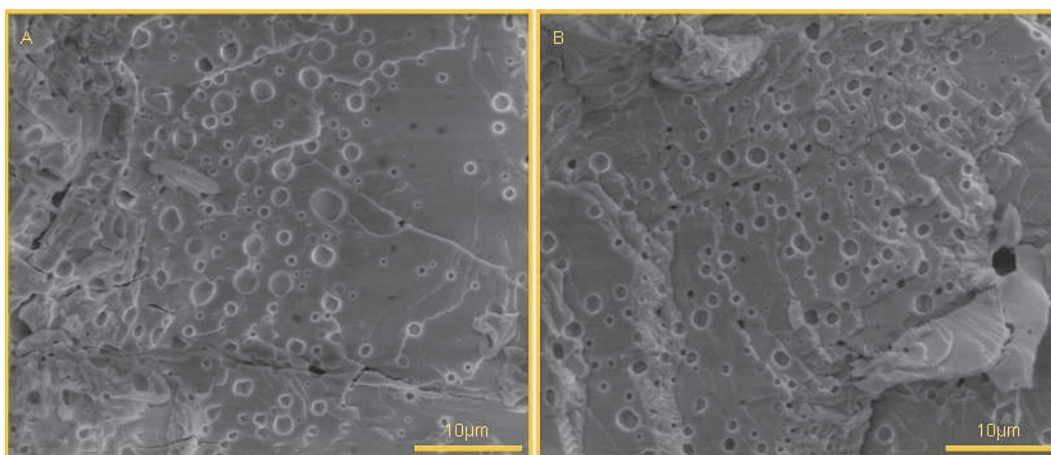


Figure 108 - Observation par MEB d'une coupe transversale pour les pastilles frittées à base d'objets cubiques (A) et hexagonaux (B)

Les clichés MEB nous montrent que les observations d'un grossissement exagéré des grains en surface sont aussi valables pour le cœur du matériau. En effet, aucun grain ni joint de grains n'est visible sur la coupe transversale des deux pastilles. Ceci laisse penser que les joints de grain sont plus résistants que les grains eux-mêmes et donc que la fracture de la pastille est trans-granulaire et non inter-granulaire. D'autre part, la coupe des frittés a révélé une porosité fermée importante. Des mesures par pycnométrie hélium ont été réalisées et les valeurs sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 - Variation des densités relatives effective et géométrique obtenues pour les pastilles frittées de Nd_2O_3 à base d'objets cubiques et hexagonaux

Morphologie oxyde initial	cubique	hexagonale
d_{eff} relative (%)	96 ± 2	95 ± 2
$d_{\text{géo}}$ relative (%)	92 ± 2	90 ± 2
porosité ouverte (%)	4	5
porosité fermée (%)	4	5
porosité totale (%)	8	10

Comme cela était attendu après les résultats de dilatométrie, les composés sont denses, avec des densités effectives supérieures à 95 %. D'autre part, contrairement aux observations MEB où peu de porosité ouverte était visible, la pycnométrie hélium révèle que la porosité est également répartie entre la porosité fermée et ouverte.

L'ensemble de ces études nous permet de déterminer que les oxydes de morphologie cubique et hexagonale ont une bonne aptitude à la densification. De plus, un frittage à trop haute température risque d'engendrer un grossissement des grains trop important et donc une fracturation trans-granulaire possible. Un frittage isotherme à plus basse température permettrait donc de réduire le grossissement des grains et de favoriser une meilleure tenue mécanique du matériau.

D.2.3 Etude du frittage isotherme

Un frittage isotherme à 1400°C est réalisé sur des pastilles à base de Nd_2O_3 de morphologie cubique et hexagonale. Une étude dilatométrique est réalisée sur les pastilles. Les résultats des mesures du retrait linéaire relatif sont reportés sur la Figure 109.

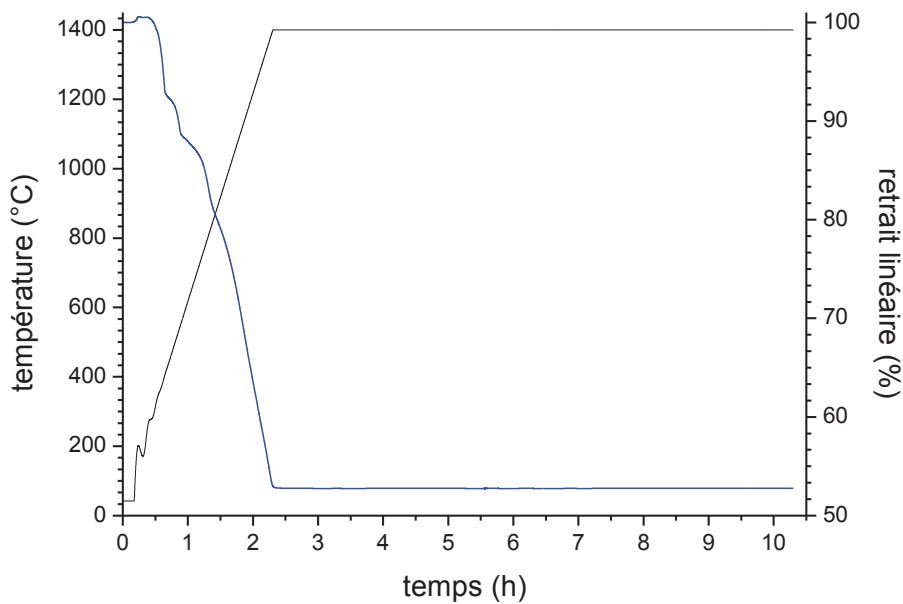


Figure 109 - Variation du retrait linéaire relatif en fonction du palier isotherme sur un échantillon de Nd_2O_3 de morphologie cubique

La pastille réalisée à partir d'oxyde de néodyme de morphologie cubique a été analysée directement après sa mise en forme. La courbe de retrait semble tout à fait cohérente. A l'instar des résultats obtenus lors du traitement thermique à 1600°C pendant 10 min, on retrouve un retrait linéaire faible de l'ordre de 2 % entre 400°C et 800°C ce qui est en bon accord avec une cristallisation de l'oxyde de néodyme et une densification interne dès cubes initiaux. La densification avec consolidation du matériau commence à partir de 1000°C et s'achève dès le début du palier isotherme à 1400°C. Le retrait linéaire maximum atteint 15 %. Une légère augmentation apparaît pendant le palier isotherme, signe d'un phénomène de dédensification.

La densité après le traitement thermique a été calculée pour la pastille de Nd_2O_3 de forme cubique afin d'être comparée à celle à cru. Les résultats des mesures sont reportés dans le Tableau 9.

Tableau 9 - Densités relatives et porosités pour la pastille de Nd_2O_3 de forme cubique après traitement thermique isotherme à 1400°C

morphologie cubique	
$d_{\text{géo}}$ relative (%) à cru	60 ± 2
d_{eff} relative (%)	96 ± 2
$d_{\text{géo}}$ relative (%)	92 ± 2
porosité ouverte (%)	4
porosité fermée (%)	4
porosité totale (%)	8

Les résultats de dilatométrie sont en accord avec les mesures de densité géométrique relative calculée. Lors d'un traitement thermique isotherme, la densité géométrique passe de 60 % à cru, valeur dans la moyenne, à 92 %. On voit donc que la pastille a bien été densifiée. La densité efficace relative (95 %) déterminée à l'aide d'une mesure de pycnométrie hélium montre que le matériau est très dense et présente 4 % de porosité fermée, comme lors du traitement à 1600°C .

Parallèlement, des observations de la pastille ont été faites avant et après le traitement thermique. Les clichés sont reportés sur la Figure 110.

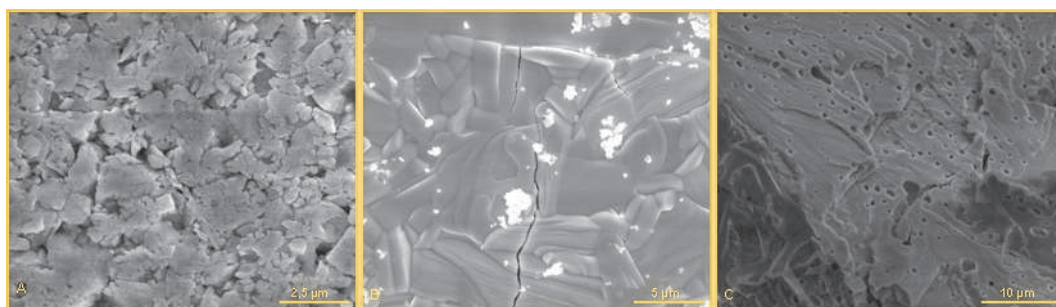


Figure 110 - Micrographies MEB d'une pastille de Nd_2O_3 à base d'objet cubique : (A) surface crue ; (B) surface après traitement thermique à 1400°C ; (C) tranche après traitement thermique à 1400°C

La comparaison de la surface de la pastille à cru et après le traitement thermique montre clairement une densification et un grossissement des grains du matériau. La surface frittée laisse

CHAPITRE D : Conversion des polymères de coordination à morphologie contrôlée et étude du comportement au frittage

apparaître des grains de taille micrométrique. D'autre part, il est intéressant de voir qu'une fracture est visible sur la pastille et se propage à travers les grains et non le long des joints de grains. Ceci prouve que la fracturation trans-granulaire est favorisée par rapport à l'inter-granulaire. Les grains sont donc plus fragiles que les ponts. La surface présente peu de porosité alors que la coupe transversale montre une porosité fermée importante, contrairement aux mesures par pycnométrie qui révèlent une distribution homogène entre la porosité ouverte et fermée. Des fractures présentes dans le matériau peuvent expliquer l'écart entre la mesure par pycnométrie hélium et les observations. En effet, les fractures rendent la porosité fermée accessible ; elle est donc considérée comme ouverte lors de l'analyse par pycnométrie contrairement aux observations que l'on fait par MEB.

On a donc vu que la morphologie de l'oxyde de départ avait une influence sur le comportement au frittage du matériau. Ainsi, un oxyde de forme cubique semble présenter une meilleure propension à fritter. Cependant, pour l'ensemble des morphologies, les pastilles frittées présentent des valeurs de densité tout à fait similaires aux valeurs que l'on retrouve dans le milieu des céramiques.

A la vue des résultats, Il serait intéressant d'étudier le frittage en fonction de la température pour l'ensemble des morphologies. Cette étude permettrait d'obtenir des conditions et une morphologie optimales pour la meilleure tenue mécanique du matériau

Conclusion chapitre D

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps voulu voir la possibilité de préparer des oxydes avec des morphologies variées.

Pour cela, nous avons suivi la conversion en oxyde des précurseurs organiques avec des morphologies contrôlées par MEBE in-situ. Nous avons mis en évidence la possibilité de transférer la forme du précurseur à l'oxyde. Ceci a permis d'obtenir des oxydes avec des formes variées. Nous avons aussi montré que l'on pouvait modifier le précurseur organique avec par exemple un faisceau d'électrons du MEB et transférer la gravure au matériau oxyde.

Le suivi in-situ de la conversion en oxyde du polymère de coordination a aussi montré que la conversion se déroulait en deux étapes : dans un premier temps, le relâchement des gaz issus de la décomposition du précurseur crée une porosité sur le matériau entre 100°C et 700°C. Puis dans un second temps, les cristallites coalescent pour faire apparaître des grains à la surface des objets.

Nous avons vérifié par la suite qu'il était possible de conserver la forme du précurseur dans le matériau oxyde pour l'ensemble d'un composé pulvérulent. Ainsi, outre la vérification du transfert de morphologie, cette étude a permis de montrer que les grains étaient de même taille quelle que soit la forme des oxydes obtenus. Cette observation confirme l'hypothèse émise dans le chapitre C à savoir qu'une brique de base est commune pour toutes les morphologies.

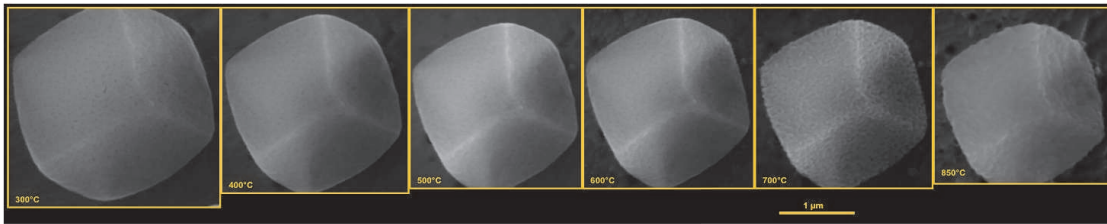
Après avoir montré qu'il était possible de préparer des oxydes avec des formes variées, nous avons étudié l'effet de la forme sur une propriété essentielle des céramiques, à savoir le comportement au frittage. Pour cela, nous avons étudié le frittage de pastilles préparées à partir d'oxydes de morphologies cylindrique, cubique et hexagonale. On a pu voir que la morphologie cubique semble être la plus favorable à l'étape de frittage. Cependant, un grossissement exagéré des grains a perturbé l'analyse. Cette étude a montré

CHAPITRE D : Conversion des polymères de coordination à morphologie contrôlée et étude du comportement au frittage

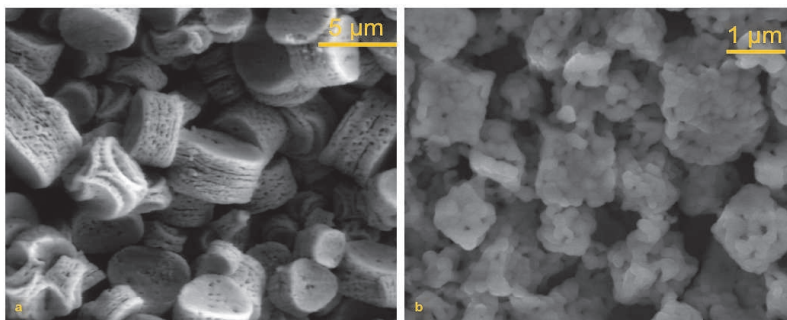
des résultats similaires d'un point de vue densité et porosité avec les valeurs que l'on retrouve dans la littérature.

CHAPITRE D : Conversion des polymères de coordination à morphologie contrôlée et étude du comportement au frittage

Conversion *in-situ* de polymère de coordination à morphologie contrôlée en oxyde

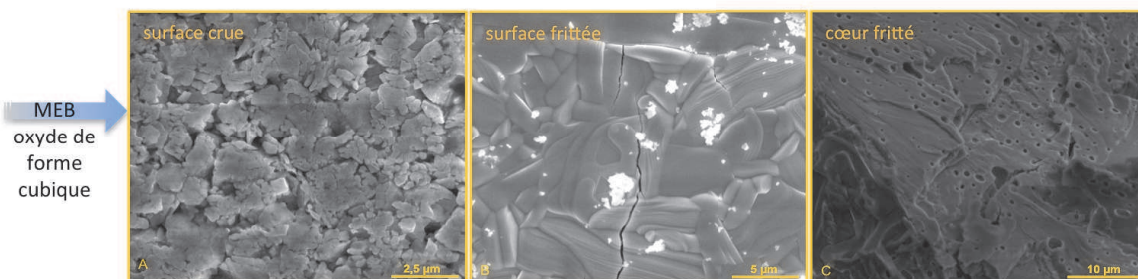
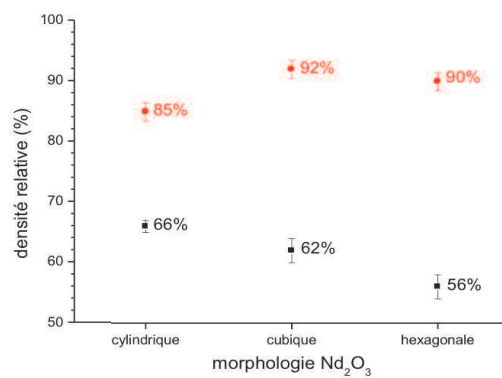
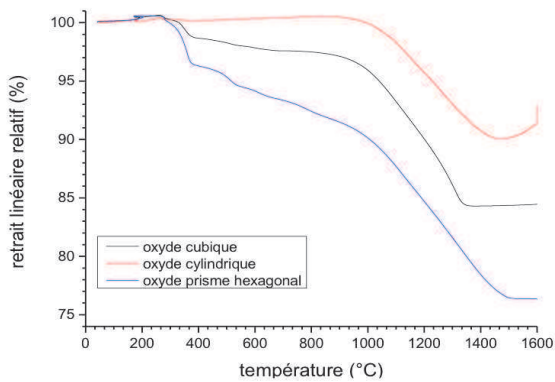


Conversion *ex-situ* de polymère de coordination à morphologie contrôlée en oxyde



- transfert de la morphologie
- grains de 200 nm
- brique de base identique

Etude frittage pastille à 1600°C pendant 10 min



MEB
oxyde de
forme
cubique

influence de la morphologie de l'oxyde de départ sur le frittage
morphologie cubique favorable

- [1] Bernache-Assolant, D.; "*Chimie-physique du frittage*"; Paris; **1993**;
- [2] Bernache-Assolant, D. and Bonnet, J. P., Frittage ; aspect physico-chimiques - partie 1 : frittage en phase solide. *Technique de l'ingénieur* 2005.

Conclusion générale

Les objectifs de ce travail de recherche ont consisté à développer des matériaux moléculaires pour étudier le comportement des éléments *f*. Pour cela, dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé des composés avec une maîtrise de l'échelle microscopique, c'est-à-dire des arrangements des atomes dans la maille, et de l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire du grain de matière élémentaire. Dans un deuxième temps, nous avons étudié les propriétés chimiques et physico-chimiques de ces matériaux, dans le but de vérifier la possibilité de transférer le contrôle de la composition et de la mésostructure du matériau moléculaire vers le matériau inorganique.

La première partie de ce travail de recherche a porté sur la synthèse et la caractérisation de polymères de coordination d'éléments *4f* et *5f* avec le ligand 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ). Nous avons pu mettre en évidence la possibilité de préparer des composés mono- ou bimétalliques d'éléments *4f* et *5f* avec une maîtrise précise de la composition et de la structure du matériau. Dans un second temps, nous avons converti les précurseurs polymères de coordination en matériaux inorganiques en transférant les propriétés chimiques (composition) et physico-chimiques (morphologie) des précurseurs à l'oxyde. Nous avons, dans une troisième partie, contrôlé la mésostructure des matériaux de coordination et montré le rôle prépondérant des paramètres cinétiques (température, concentration, solvant, vitesse d'addition des réactifs) sur l'arrangement à l'échelle mésoscopique de notre système. Nous avons pu ainsi faire varier la morphologie des grains de poudre de nos composés et obtenir des objets de formes cylindriques, cubiques, octaédriques ou hexagonales en fonction des conditions de synthèse avec une faible distribution en taille. Grâce à une étude poussée en microscopie électronique à balayage et à l'analyse de données purement géométriques, nous avons déterminé l'ordre de grandeur de l'énergie de cohésion des grains élémentaires dans notre système en jouant sur la pression partielle de vapeur d'eau et la température. Des études préliminaires sur une des propriétés fondamentales des céramiques, le frittage, pour certaines formes de grains de poudre (cylindre, cube, prisme hexagonal) ont montré une meilleure aptitude à la densification pour les grains de forme cubique.

Ce travail de recherche a montré la possibilité de contrôler certaines propriétés d'oxydes mixtes obtenus à partir de précurseurs polymères de coordination préparés essentiellement avec des lanthanides et le ligand 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. Il serait intéressant d'approfondir l'étude des propriétés physico-chimiques et chimiques de ces composés puis de développer la synthèse de polymères de coordination d'actinide. Ces derniers restants très peu étudiés, les possibilités sont très vastes. On peut logiquement imaginer venir compléter l'étude réalisée avec la synthèse de composés mixtes d'actinide et actinide/lanthanide. Ces systèmes permettraient d'améliorer la connaissance des propriétés fondamentales comme la réactivité, la complexation et la stabilisation des degrés d'oxydation au sein des polymères, la chimie en milieu anhydre, le magnétisme avec des couplages *5f-5f* et *4f-4f*. Ceci viendrait compléter une étude débutée récemment dans notre équipe sur le magnétisme des polymères de coordination mixte d'américium et de gadolinium. De plus, de tels

CONCLUSION GENERALE

systemes peuvent être convertis en oxydes mixtes présentant des solutions solides en leur sein. Ces derniers s'avèreraient alors de très bons candidats en tant que combustible pour des réacteurs de troisième et quatrième générations.

Nombre de propriétés fondamentales de ces polymères de coordination peuvent encore être développées et étudiées. Ainsi l'étude des propriétés de luminescence, de magnétisme et d'oxydoréduction de ces composés viendrait parfaitement compléter ce travail.

Ce travail a été principalement réalisé avec les éléments 4f, et l'utilisation de métaux pouvant changer facilement de degré d'oxydation combinée aux propriétés d'oxydoréduction de la DHBQ pourraient faire de ces polymères de coordination de bons éléments en tant que matériaux d'électrodes comme les cathode dans les batteries de forte capacité.

Le contrôle de la forme des objets a été réalisé pour des composés préparés par voie aqueuse et ayant une cohésion due à des interactions faibles du type hydrogène. Il serait donc intéressant de contrôler la matière à l'aide d'autres interactions faibles comme le " π -stacking" ou des liaisons de Van der Waals. Le développement des synthèses par voie anhydre permettrait sans doute de faire intervenir une palette d'interactions faibles lors de la construction du matériau aux échelles micro- et mésoscopiques. Le microscope électronique à balayage en mode environnemental a été utilisé de manière innovante en jouant sur la pression de vapeur d'eau et de température dans la chambre de mesure pour étudier des interactions faibles du type hydrogène issues de l'eau présente dans le système. Cette même technique pourrait être étendue à d'autres types de composés pour sonder leur cohésion et mettre en évidence les interactions faibles qui les structurent.

ANNEXES :

- Annexe 1 : protocoles expérimentaux
- Annexe 2 : techniques expérimentales
- Annexe 3 : résultats des affinements des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre
- Annexe 4 : paramètres et équations utilisés lors de la modélisation de la conductivité
- Annexe 5 : procédure détaillée de l'étude de la déshydratation de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

ANNEXE 1 : Protocoles Expérimentaux

Synthèse des polymères de coordination type $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Les polymères de coordination à base d'ions lanthanide ont été préparés par précipitation directe par réaction d'une solution contenant le ligand organique, la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ), sur une solution contenant les cations métalliques. Les différentes solutions mères d'ions lanthanide ont toutes été préparées par dissolution de sel de nitrate ou chlorure commerciaux dans 50 ml d'eau à une concentration de 0,02 M. La préparation des solutions de cation ne tient pas compte du possible changement d'hygroscopie du sel de lanthanide commercial. La solution mère contenant le ligand est préparée par dissolution directe de 0,140 g de DHBQ dans 50 ml éthanol à une concentration de 0,02 M. Il est important de noter que la DHBQ est utilisée telle que reçue (Sigma-Aldrich lot n°S71132-439) ; aucune étape de purification n'est effectuée avant son utilisation. La précipitation est réalisée sous vive agitation par ajout rapide de 30 ml de la solution de DHBQ sur 20 ml de la solution de cation afin de rester dans des proportions stœchiométriques. La solution légèrement teintée par le lanthanide présent initialement vire alors rapidement vers le rouge au fur et à mesure qu'une poudre rouge microcristalline apparaît. L'agitation est maintenue pendant quelques minutes afin que la réaction soit totale. Le mélange est mis à centrifuger, le surnageant est remplacé par un mélange eau/éthanol 50/50 en volume. Cette étape est répétée trois fois. Les sels de lanthanide utilisés, les masses pesées, et les rendements des réactions sont résumés dans le tableau 1. La réaction de précipitation est donnée par l'équation 1:



Tableau 1 - Récapitulatif des masses pesées et des masses molaires utilisées pour la préparation des solutions de lanthanide.

Sel de lanthanide	Masse molaire g.mol ⁻¹	Masse pesée g	Rendement %
LaCl ₃ .xH ₂ O	353,35	0,353	92,4
Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	434,22	0,434	97,4
Nd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	438,35	0,438	98,5
NdCl ₃ .6H ₂ O	358,69	0,358	97,1
SmCl ₃ .6H ₂ O	444,46	0,444	96,0
EuCl ₃ .6H ₂ O	366,41	0,366	96,7
Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	451,36	0,451	93,8
Tb(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	435,02	0,435	93,1
DyCl ₃ .6H ₂ O	376,65	0,376	92,4
Dy(NO ₃) ₃ .xH ₂ O	456,51	0,456	82,3
HoCl ₃ .5H ₂ O	379,38	0,379	93,6
YbCl ₃ .6H ₂ O	387,49	0,387	90,7

Synthèse des composés de coordination de thorium

La synthèse du polymère de coordination de thorium est réalisée à partir de nitrate de thorium commercial (Sigma-Aldrich). La synthèse est réalisée suivant le protocole établi lors des synthèses de composés monométalliques de lanthanide. Le nitrate de thorium est considéré comme pentahydraté, ainsi, 0,446 g de Th(NO₃)₃.xH₂O est dissous dans 50ml d'un mélange H₂O/EtOH 50/50 en volume.

Synthèse des composés de coordination de plutonium

La synthèse d'un polymère de coordination à base de plutonium a été étudiée. Le plutonium a été choisi car il est relativement stable sous air au degré d'oxydation (III) à pH neutre et présente des propriétés physiques intéressantes. Le protocole utilisé par J. H. Matonic *et al*¹ est le protocole choisi pour préparer la solution de plutonium (III). L'intérêt de ce protocole est de pouvoir stabiliser du Pu (III) sans ajout d'agent stabilisant tel que le nitrate d'hydroxylamine et de nitrate d'hydrazinium. Ainsi, un cube de 0.518 g de plutonium métal 239 (99,96% de pureté) est ajouté à 10 ml d'acide trifluorométhanesulfonique 98%. Un dégagement de H₂ signe de l'oxydation du plutonium apparaît après 30 min. Après 12 h, la solution devient bleu-vert, couleur caractéristique du plutonium au degré

d'oxydation (III). La solution est caractérisée par spectroscopie UV-visible (Figure 111). Des pics à 560 nm, 600 nm et 664 nm sont présents ; ils sont caractéristiques du plutonium III en coordinance 9.

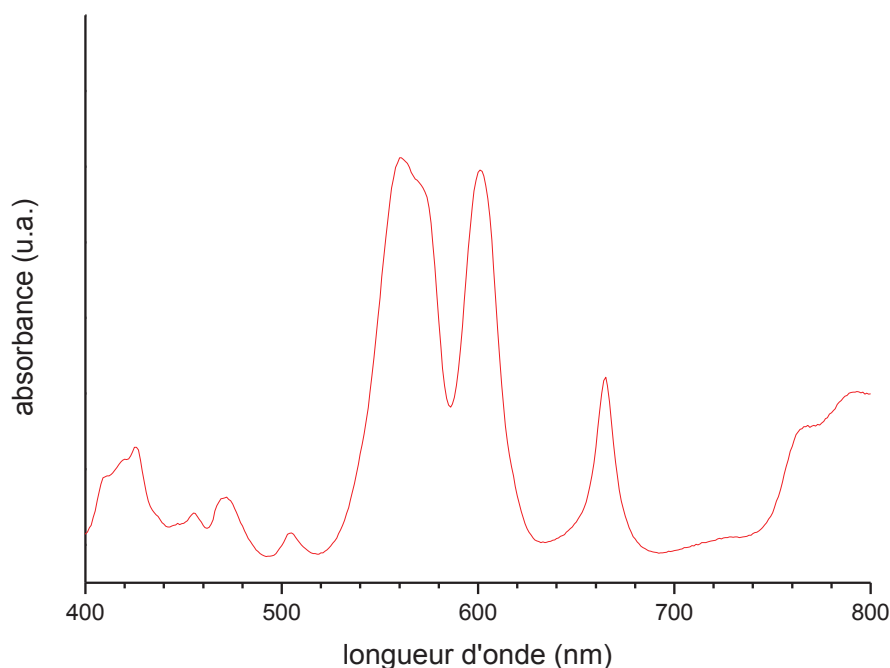


Figure 111 - Spectre UV-visible de la solution de plutonium dans CF₃SO₃H

De la soude est ajoutée à la solution de Pu (III) dans le but d'obtenir un pH de 6~7 ; afin de pouvoir faire réagir la DHBQ sur le Pu (III) Le pH n'a pu être ajusté que jusqu'à 4. La solution vire alors au rouge et un précipité gris se forme immédiatement. L'oxygène de la boîte à gants a oxydé le plutonium (III) en plutonium (IV), l'hydrolyse du plutonium (IV) débutant dès pH = 0,5. Ainsi l'absence de boîte à gants inerte ne nous permet pas de pouvoir continuer les synthèses avec le plutonium au degré d'oxydation (III).

Synthèse des composés de coordination d'américium

Une solution de nitrate d'américium Am(NO₃)₃ (6.10⁻³ M) est préparée par dissolution de 3 mg de nitrate d'américium dans 2 ml d'acide nitrique 8 M. Un spectre UV-Visible est réalisé pour caractériser la solution de départ ; on retrouve le pic caractéristique de l'américium (III) à 500 nm (Figure 112).

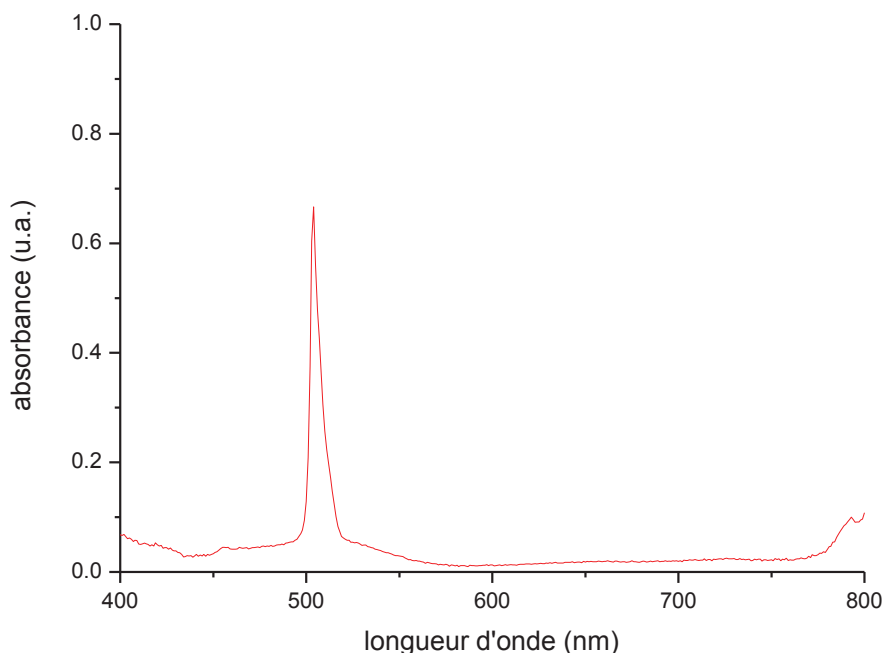


Figure 112 - Spectre UV-visible de la solution d'américium (III)

La solution de DHBQ qui va réagir avec l'américium est préparée à une concentration de 7.10^{-3} M. La solution d'américium étant trop acide, de la soude est ajoutée à la solution de DHBQ afin d'avoir un pH proche de 4 lors du mélange des deux solutions. En effet, la seule dilution de la solution d'américium par la solution de DHBQ n'est pas suffisante pour avoir un pH adapté à la complexation de l'actinide par le ligand. Ainsi, la solution d'américium est ajoutée à la DHBQ sous agitation. Après quelques minutes, un précipité rouge apparaît dans le bécher. La poudre est séparée par centrifugation puis mise à sécher à température ambiante sous air.

Une seconde synthèse a été réalisée à partir d'une nouvelle solution mère d'américium. Cette solution est préparée par dissolution d'une poudre de $\text{Na}_2\text{AmO}_2(\text{OH})_3$ dans de l'acide nitrique 8 M. Afin de s'affranchir de l'ajout d'une base à la solution contenant le ligand pour remonter le pH, une purification de l'américium est réalisée. Cette étape permettra outre la purification de l'américium, de remonter le pH par l'utilisation de la résine TRUEX^{2,3}. Cette résine permet de fixer l'américium à forte acidité et de le libérer par élution à faible acidité. L'élution de l'américium est réalisé avec de l'eau. Les premières fractions collectées sont mises aux effluents. Il est aisé de déterminer les fractions à garder car l'américium colore la résine en rose dans la zone où il est fixé. La coloration se déplace vers le bas de la colonne nous indiquant le moment où les fractions doivent être collectées. Par la suite, les solutions de cation Am/Gd sont préalablement préparées avant la réaction de précipitation avec la DHBQ à la teneur désirée. Le tableau 2 regroupe l'ensemble des masses et les rapports que nous avons utilisé. La DHBQ est ajoutée au mélange Am-Gd en excès afin que l'ensemble des cations réagisse. Une poudre apparaît pour chaque composition, elle est récupérée par centrifugation et séchée sous air.

Tableau 2 - Récapitulatif des masses de précurseurs utilisés et des rapports cation – cation lors de la synthèse de composés Am-Gd-DHBQ

Précurseur 1	Précurseur 2	Masse 1 mg	Masse 2 mg	Rapport An/Ln
Am(NO ₃) ₃	Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ₃	11,5	0	1/0
Am(NO ₃) ₃	Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ₃	10,7	11,31	1/1
Am(NO ₃) ₃	Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ₃	4,92	20,73	1/9

Synthèse des composés de coordination préparés par voie anhydre

Les synthèses de polymère de coordination en absence d'eau, ont été réalisées dans des boîtes à gants sèches sous argon. Les solvants utilisés sont séchés et dégazés préalablement sur un tamis moléculaire et de l'alumine. La 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone est utilisée sans aucune préparation préalable. Différents précurseurs métalliques ont été utilisés comme des adduits THF de lanthanide NdCl₃(THF)_n, GdCl₃(THF)_n où n = 2 ou 3. Ces derniers ont été préparés selon la procédure décrite dans la littérature par Barbier-Baudry⁴ à partir de chlorure de lanthanide anhydre. Les adduits sont dissous dans du THF pour atteindre une concentration finale de 0,025 mol.l⁻¹. Un excès de ligand est utilisé pour s'assurer de la complexation de la totalité des cations. Pour cela, la dihydroxybenzoquinone est elle aussi solubilisée dans 20 ml de THF à une concentration de 0,0375 mol.l⁻¹. Lors de l'ajout sous agitation de la solution contenant le ligand sur la solution de cation, un précipité rouge foncé apparaît immédiatement et quantitativement. La poudre est récupérée après centrifugation et lavage successif au THF. Les échantillons sont conservés dans des boîtes à gants anhydres.

Les précurseurs de cations utilisés ont été le thorium acétylacétonate et un adduit THF de néodyme. Ils sont dissous dans 20 ml de THF, le tableau 3 résume les masses utilisées.

Tableau 3 - Récapitulatif des masses de précurseurs utilisés et des rapports cation - cation

Précurseur 1	Précurseur 2	Masse 1 mg	Masse 2 mg	Nombre de mole	Rapport An/An ou An/Ln
Th(acac) ₄	NdCl ₃ (THF) ₂	125	65	0,0002	1/1
Th(acac) ₄	UCl ₄	125	65	0,0002	1/1
GdCl ₃ (THF) ₂	NdCl ₃ (THF) ₂	125	65	0,0002	1/1

La poudre obtenue a été centrifugée, lavée et conservée dans du THF avant les caractérisations.

[1] Matonic, J. H., Scott, B. L. and Neu, M. P.; "High-yield synthesis and single-crystal X-ray structure of a plutonium(III) aquo complex: $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9[\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ "; *Inorganic Chemistry*; **2001**; 40 (12); 2638.

[2] Koma, Y., Nomura, K., Ozawa, M. and Kawata, T. "*Application of modified TRUEX flowsheet to minor actinide separation from high level liquid waste*"; Tokyo Tech Research Repository: 1993.

[3] Vandergrif, G. F., Chamberlain, D. B., Connor, C., Copple, J. M., Dow, J. A., Everson, L., Hutter, J. C., Leonard, R. A., Nunez, L., Regalbuto, M. C., Sedlet, J., Srinivasan, B., Weber, S. and Wygmans, D. G. "*Development and demonstration of the TRUEX solvent extraction process*"; Argonne National Laboratory: 1993.

[4] Barbier-Baudry, D., Dormond, A., Richard, S. and Desmurs, J. R.; "Catalytic activity of solvated and unsolvated lanthanide halides in Friedel-Crafts acylations"; *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*; **2000**; 161 (1-2); 23.

ANNEXE 2 : Techniques expérimentales

De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pendant ces travaux de recherche. Les paragraphes suivants regroupent le détail des appareillages et leurs protocoles d'utilisation. L'ensemble des caractérisations a été réalisé à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement Cu $K\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), équipé d'un détecteur linéaire Lynx-eye. Les diagrammes de diffraction des polymères de coordination et des oxydes ont été classiquement enregistrés en mode θ - 2θ entre 5 et 80° avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps d'enregistrement de 1,44 secondes par pas. Pour l'affinement des paramètres de maille, le temps d'enregistrement est augmenté jusqu'à 2,4 secondes par pas.

L'étude de la conversion *in-situ* a été réalisée dans le même diffractomètre équipé d'une chambre chauffante Anton Paar HTK 1200. Dans ce cas, les diffractogrammes ont été enregistrés entre 5 et 50° en considérant un pas de $0,012^\circ$ et un temps d'acquisition de 0,6 secondes par pas. L'échantillon est chauffé à la température désirée avec une rampe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et laissé 10 minutes avant son analyse.

Les poudres analysées en capillaire ont été enregistrées entre 5 et 55° avec un pas de $0,005^\circ$ et un temps d'acquisition de 4 secondes par pas.

Le calcul des paramètres de maille a été réalisé à l'aide de la suite logicielle Fullprof¹ par affinement par contrainte de maille (APCM).

Spectroscopie μ -Raman

Les spectres μ -Raman ont été acquis à l'aide d'un appareil Horiba-Jobin Yvon Aramis équipé d'un microscope optique Olympus BX 41 permettant l'observation et la mise au point précise du rayonnement laser sur l'échantillon. La surface d'analyse de l'échantillon est de l'ordre de $1\mu\text{m}^2$. L'appareil est équipé de deux lasers, un laser Nd : YAG ($\lambda = 532 \text{ nm}$) de puissance réglable et un

ANNEXE 2 : Techniques expérimentales

laser Ne-He ($\lambda = 633 \text{ nm}$) choisi pour les caractérisations. L'enregistrement est réalisé avec le filtre D2 sur la gamme $100 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ pendant 15 minutes.

Le suivi de la conversion *in-situ* des polymères de coordination a été réalisé avec le même appareil équipé d'une platine chauffante Linkam TS1500 refroidie par circulation d'eau permettant l'enregistrement des spectres en température jusqu'à 1000°C .

Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer Spectrum IR-FT 100, équipé de la technologie ATR (Reflexion Totale Atténuée) permettant l'analyse directe et rapide d'un échantillon sous forme de poudre ou de liquide sans aucune préparation. Les spectres sont enregistrés sur la gamme $380 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ avec un trajet optique de 1 cm^{-1} .

Spectroscopie d'absorption Ultraviolet

Les spectres d'absorption ultraviolet ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Shimadzu UV-3600, équipé de trois détecteurs, un détecteur PMT (tube PhotoMultiplieur) pour la région UV-vis, un détecteur PbS pour le proche infrarouge et un détecteur InGaAs pour la transition visible proche infrarouge. Les spectres sont enregistrés sur la gamme $180 - 1000 \text{ nm}$ avec une résolution de 2 nm dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur.

Analyse thermogravimétrique / thermodifférentielle

La conversion thermique des composés de coordination en matériaux inorganiques a été suivie par ATD/ATG. L'appareil utilisé est un Setaram Setsys Evolution équipé d'un thermocouple en Pt/Pt-30%Rh. Après enregistrement du blanc du creuset en alumine, l'analyse est réalisée en programmant une montée en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 900°C .

Analyse thermomécanique/dilatométrique

La contraction de volume des échantillons lors des phases de frittage a été déterminée à l'aide d'un appareillage du même type que celui utilisé lors des analyses ATD/ATG. L'appareil est en configuration TMA (analyse thermomécanique). Les traitements thermiques ont alors été effectués

avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à l'échauffement et de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ au refroidissement. Lors de l'expérience, un palpeur en alumine permet de mesurer la contraction de volume de la pastille.

Microscopie Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque FEI et de modèle Quanta 200. Cet appareil possède plusieurs fonctions qui ont permis de réaliser une palette variée d'expérimentations.

Ce MEB permet tout d'abord de travailler dans des conditions «classiques», c'est-à-dire sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-4} Pa), l'absence de gaz permettant notamment de travailler sous des tensions d'accélération basses dans le but à la fois de préserver les échantillons fragiles (conditions de travail non destructives) et d'obtenir des informations d'extrême surface du matériau.

Grâce à un système permettant de produire un gradient de pression entre le canon à électrons (10^{-7} Pa) et la chambre expérimentale, il est aussi possible de travailler dans une gamme de pression allant de 10 à 4000 Pa sous différentes atmosphères (eau, gaz inerte, air...). Ce fonctionnement du MEB est appelé mode environnemental. L'ionisation du gaz dans la chambre permet de compenser les charges électriques qui s'accumulent en surface du matériau et qui gênent la réalisation d'images. Cette évacuation des charges électriques par le gaz permet l'étude en MEB sans préparation préalable (métallisation) de composés non ou peu conducteurs. L'intérêt particulier de l'utilisation des conditions environnementales réside également dans la conservation d'échantillons sensibles au vide ou en conditions sèches.

Par ailleurs, dans l'enceinte du MEB, un four est également adaptable. Il est possible de suivre l'évolution d'un échantillon en température. Pour les conversions des polymères de coordination réalisées *in-situ*, des conditions proches des calcinations effectuées en four ont donc pu être appliquées. Les expérimentations sont réalisées sous une pression réduite (de l'ordre de 200 Pa d'air). Les rampes de montées en température appliquées sont de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et des paliers d'environ une minute sont réalisés, le temps de réaliser les clichés.

Le MEB est également équipé d'une platine à effet Peltier qui permet d'obtenir au niveau de l'échantillon une température comprise entre -10°C et $+50^{\circ}\text{C}$. Il sera alors possible avec cet outil de contrôler l'humidité relative au niveau de l'échantillon en faisant varier à la fois la température de l'échantillon et la pression d'eau dans la chambre. Il sera alors possible par exemple de condenser ou évaporer de l'eau au niveau du support de l'échantillon.

Enfin ce microscope est également couplé à un analyseur chimique (mode EDS, pour Energy Dispersive Spectroscopy). Chaque élément chimique ayant sa propre signature spectrale, il est alors possible, en comparaison de spectres de composés standards de quantifier précisément la composition d'un matériau. Le détecteur utilisé pour réaliser les analyses EDS est un Bruker AXS X-Flash 5010. Préalablement, les échantillons indifféremment de leur forme sont enrobés à l'aide de

résine Epoxy, très finement polis, puis métallisés au carbone. Plusieurs comptages ponctuels de 60 secondes sont réalisés. Au minimum une douzaine d'analyses sont effectuées.

Mesures de surface spécifique par BET

Les mesures de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller)² ont été accomplies par adsorption/désorption de N₂ indifféremment sur deux appareillages Micromeritics TRISTAR et ASAP 2020 en réalisant des isothermes 10 points.

Pastillage

Les pastilles cylindriques de 5 ou 8 mm de diamètre ont été mises en forme en pressant de manière isostatique 150 à 300 mg de poudre par des pistons en carbure de tungstène. Une pression variant de 100 MPa est ensuite appliquée et maintenue quelques secondes.

La détermination de la densification est réalisée par mesure de la densité géométrique comparée à la valeur de densité calculée à partir du volume de maille déterminé par affinement des résultats de diffraction des rayons X. Par la suite, la répartition de la porosité entre les porosités ouverte et fermée a été déterminée par pycnométrie à hélium réalisée à l'aide d'un appareil Micromeritics AccuPyc II 1340.

[1] Rodriguez-carvajal, J., Fernandez-diaz, M. T. and Martinez, J. L.; "Neutron-diffraction study on structural and magnetic-properties of La₂NiO₄"; *Journal of Physics-Condensed Matter*; **1991**; 3 (19); 3215.

[2] Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E.; "Adsorption of gases in multimolecular layers"; *Journal of the American Chemical Society*; **1938**; 60 (2); 309.

ANNEXE 3 : Résultats affinements des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre.

Dans cette annexe, les résultats de l'affinement des paramètres de maille selon la méthode APCM sont reportés pour les précurseurs polymères de coordination et pour les oxydes préparés à partir des polymères de coordination.

Les variables affinées sont dans l'ordre :

- Zéro : paramètre sur l'erreur du zéro du goniomètre
- a, b et c : paramètres de maille du composé étudié
- α , β et γ : angles de la maille du composé étudié
- w, u et v : paramètres de la largeur de raies à mi-hauteur
- shape 1 : paramètre de forme additionel mélange entre gaussienne et laurentzienne
- asy 1et asy2 : paramètres d'asymétrie aux bas angles

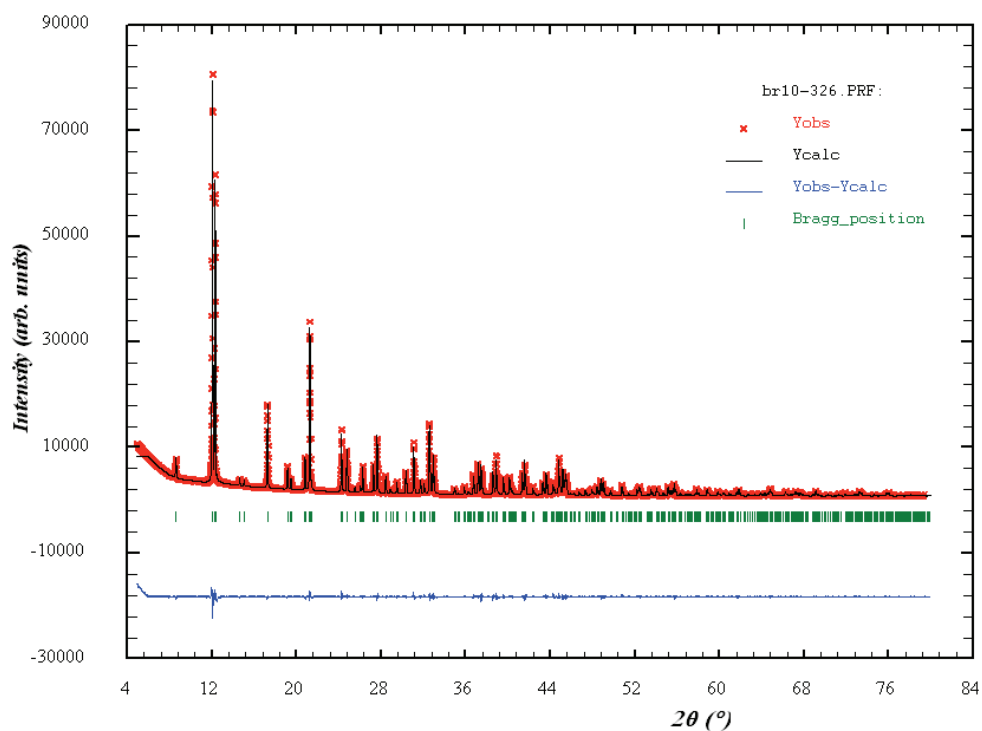
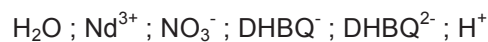


Figure 113 - Exemple d'affinement réalisé sur le polymère de coordination mixte Nd-Ce 50-50

ANNEXE 4 : Paramètres et équations utilisés lors de la modélisation de la conductivité.

L'ensemble des mesures de conductivité a été réalisé à l'aide d'un conductimètre Metrohm 712 équipé d'une sonde en platine par ajout de la solution de DHBQ sur la solution de sel de néodyme dans un bain à 20°C. Une valeur a été relevée tous les millilitres. La mesure est poursuivie jusqu'à obtenir un large excès de DHBQ

Les espèces utilisées dans l'étude et le calcul de la conductivité sont :



La conductivité de chaque espèce i est donnée par l'équation

$$1^1 : \text{conductivité} = \chi_{a_i} = \sum_i C_i \cdot F \cdot z_i \cdot \mu_i \cdot \text{const}$$

$$\text{conductivité} = \chi = \sum_i C_i \cdot F \cdot z_i \cdot \mu_i \cdot \text{const} \quad (1)$$

Avec χ la conductivité en $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

μ la mobilité en $\text{cm}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$

F la constante de Faraday 96500 C

Z la charge absolue

Les concentrations des espèces sont données dans le tableau 1

Tableau 1 - Equation des concentrations pour chaque espèce

Espèce	Concentration (mol.l ⁻¹)
H ₂ O	C _{H₂O} = 55,5
Nd ³⁺	$C_{Nd}(V) = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_0 + V}$
Cl ⁻ /NO ₃ ⁻	C _{NO₃⁻} = 3.C _{Nd} (V)
DHBQ _{initial}	$C_{DHBQ}(V) = C_0 \cdot \frac{V.V_0}{V_0 + V}$
H ⁺	C _{H⁺} = C _{DHBQ} (V)
DHBQ ⁻	C _{DHBQ⁻} = C _{DHBQ} (V)
DHBQ ²⁻	C _{DHBQ²⁻} = C _{DHBQ} (V)

Les concentrations des espèces issues de la DHBQ sont calculées à partir de la loi d'action de masse et des valeurs du pKa₁ (2,95) et pKa₂ (4,87)

La mobilité des espèces est reportée dans le tableau 2.

Tableau 2 – Mobilité des espèces

Espèce	Mobilité (cm ² s ⁻¹ .V ⁻¹)
Nd ³⁺	2,4.10 ⁻⁴
NO ₃ ⁻	7,4.10 ⁻⁴
DHBQ	0
H ⁺	36,23.10 ⁻⁴
DHBQ ⁻	1,56.10 ⁻⁴
DHBQ ²⁻	3,12.10 ⁻⁴

La constante issue de la cellule conductimétrique vaut 0,06 μs.cm⁻¹

L'ensemble de ces valeurs nous permet donc de déterminer les conductivités de chaque espèce et par addition, la conductivité totale.

[1] Atkins, P. W.; "Physical-chemistry", 3ème edition ed.; 1985;

ANNEXE 5 : Procédure détaillée de l'étude de la déshydratation de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Microscopie Electronique à Balayage en mode environnemental

Cette étude a été réalisée avec le MEB Quanta 200 FEG dans sa configuration "humidité contrôlée". Les observations sont réalisées sous une pression partielle de vapeur d'eau dans une gamme comprise entre 10 Pa et 4000 Pa.

Pour s'assurer que l'atmosphère de travail est uniquement de la vapeur d'eau, un cycle de purge est systématiquement adapté à l'analyse. En effet, en fonction de la température de l'étude, le cycle sera légèrement différent. Cependant, le principe reste le même. La purge consiste à retirer le volume de la moitié de la chambre d'analyse sans déshydrater l'échantillon en restant à humidité relative proche de 100 % puis à le remplacer par de la vapeur d'eau. La succession de purge permet d'aboutir à un volume gazeux composé à 99,5% de vapeur d'eau. Par exemple, pour une analyse à 22°C, 15 purges sont réalisées entre 800 Pa et 2000 Pa. Ainsi, après 15 purges, la chambre d'analyse sera remplie à 99.5 % de vapeur d'eau.

Le début de l'analyse débute à une pression partielle de vapeur d'eau correspondant à un taux d'humidité de 80 %. La pression est diminuée de $10 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$ entre 80 % et 30 % d'humidité. En dessous de 30 %, la pression est baissée de $2 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 10 Pa. Une micrographie est réalisée lors de chaque palier de 30 secondes.

Traitement numérique des images obtenues

La taille des objets est obtenue après un traitement numérique des images. La première étape du traitement est réalisée à l'aide du logiciel Photoshop et consiste à dessiner le contour des grains photographiés. La deuxième étape consiste à exporter le calque des objets vers un autre logiciel, Image J (Figure 1). Après binarisation le logiciel permet de déterminer la taille des grains. Cette démarche est répétée pour l'ensemble des grains présent sur les micrographies au cours de la dépression.



Figure 1 - Principe de détermination de la taille moyenne des objets

Diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre déshydratée est réalisée à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur linéaire Lynx-eye. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode θ - 2θ entre 5° et 50° avec un pas de $0,012^\circ$ et un temps de comptage de $1,2 \text{ s.pas}^{-1}$.

Pour l'analyse, la poudre récupérée du MEB est immédiatement déposée sur un support en silicium monocristallin. Le support est préalablement graissé pour que la poudre adhère parfaitement sur le support et ainsi réaliser l'analyse avec une rotation.

Résumé :

Les polymères de coordination (PC) présentent un intérêt tant fondamental qu'appliqué de par leur structure et composition modulables ouvrant de nouvelles perspectives au niveau des propriétés chimiques (catalyse, conversion matériaux mous-durs...) et physiques (magnétisme, optique...). L'objectif principal de ces études consiste à vérifier le transfert de la structure, méso-structure et composition du PC vers la céramique obtenue par traitement thermique.

Dans ce contexte, ce manuscrit décrit des études sur la conversion de polymères de coordination obtenus à partir d'un auto-assemblage entre des métaux *4f*, *5f* et de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ). Dans un premier temps des méthodes de synthèses aqueuse et anhydre en atmosphère contrôlée ont été mises au point. Ainsi, plusieurs types de PC ont été obtenus (*4f*, *4f-4f*, *4f-5f*), les composés mixtes formant des solutions solides. Après caractérisation de ces composés, leur comportement sous traitement thermique a été étudié.

Les principaux résultats montrent que les précurseurs à base de DHBQ obtenus par voie aqueuse possèdent une méso-structure micrométrique, formée par l'assemblage de sous-unités monocristallines possédant la même structure cristallographique quelle que soit la morphologie observée. L'étude de l'assemblage de cette méso-structure a permis de contrôler la morphologie du grain élémentaire (cylindre, cube, disque...) avec une très bonne distribution en taille.

La mise en œuvre de systèmes anhydres en atmosphère contrôlée a permis d'accéder à une plus large gamme de paramètres micro-structuraux (surface spécifique, porosité...).

Pour l'ensemble des composés de type PC, la conversion thermique en céramique n'a pratiquement pas altéré la morphologie des matériaux. Les aspects microstructuraux ont pu être contrôlés via la méthode de synthèse.

Mots clés :

polymère de coordination, MOF, actinide, lanthanide, contrôle de la morphologie, MEB, morphologie contrôlée,

Abstract :

Coordination polymers (CP) are of great academic and industrial interest due to flexible structure and composition and offer prospects for original chemical (catalysis, soft-hard materials conversion...) and physical properties (magnetism, optics...). The major interest of these studies is to check the transfer of the structure, meso-structure and composition from the CP to the ceramic *via* a thermal treatment.

In this context, this thesis describes studies on conversion of coordination polymers obtained by self-assembly of *4f* and *5f* metal ions with 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ). Aqueous and anhydrous synthetic ways were developed, which yielded different kinds of CPs (*4f*, *4f-4f*, *4f-5f*); solid solutions were obtained with the mixed compounds. The products were characterized and their behaviour under thermal treatment was studied.

The main results show that the DHBQ-based precursors obtained by aqueous way have a micrometric meso-structure, formed by the assembly of micro-crystalline subunits which all possess the same crystallographic structure. The study of the assembly of the meso-structure enabled controlling the morphology of the elementary grain (cylinder, cube, disk ...) with very good size distribution.

The implementation of anhydrous systems in a controlled atmosphere yielded a wider range of micro-structural parameters (surface area, porosity ...).

For all CP-type compounds, the thermal conversion to ceramic has barely altered the morphology of the materials. The microstructural aspects could be controlled *via* the method of synthesis.

Key-words :

coordination polymer, MOF, actinide, lanthanide, morphology controlled, SEM, shape controlled