

Rapport de travaux de recherche

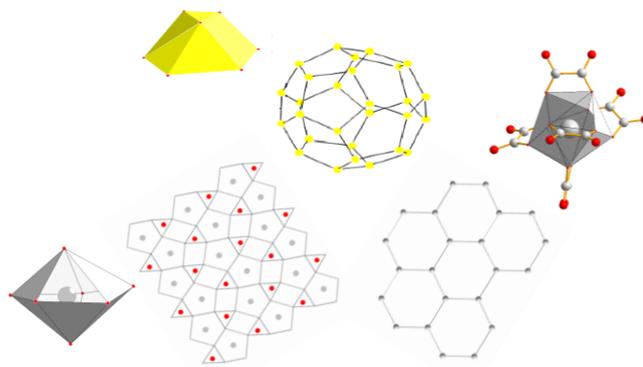
présenté par

Murielle Rivenet

en vue de l'obtention de

l'Habilitation à Diriger des Recherches

'Cristallochimie de composés à base de lanthanides ou d'actinides : vanadates, oxalates, peroxydes'



Date de soutenance : lundi 2 décembre 2013

Rapporteurs

M. Nicolas DACHEUX

Professeur, Université de Montpellier

M. Stéphane GRANDJEAN

Chef de projet, CEA Marcoule

M. Vincent MAISONNEUVE

Professeur, Université du Maine

Examineurs

M. Olivier GUILLOU

Professeur, Université de Rennes

Me. Isabelle HABLLOT

Responsable R&D, AREVA

M. Jean-François PAUWELS

Professeur, Université de Lille

Garant

M. Francis ABRAHAM

Professeur, Université de Lille

Table des matières

Table des matières.....	3
PREAMBULE	5
I. CURRICULUM VITAE	7
II. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT.....	11
III. ACTIVITES DE RECHERCHE.....	15
III.1. Système uranium / oxoanion / amine	16
III.1.1. Les uranyles-vanadates.....	16
III.1.1.1. Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 1.....	17
III.1.1.2. Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 5/4	21
III.1.1.3. Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 4/3	21
III.1.1.4. Vers une formule générale des uranyle-vanadates à couche uranophane.....	23
III.1.1.5. Extension de la méthode de classification des couches uranophane	24
III.1.2. Les uranyles phosphates.....	27
III.2. Système lanthanide ou actinide/ oxalate.....	31
III.2.1. Introduction	32
III.2.2. Mise en place d'un outil de description de la structure des oxalates de lanthanide et d'actinide	33
III.2.3. Oxalates simples de lanthanide	36
III.2.3.1. Bibliographie	36
III.2.3.2. Etude des solvates.....	36
III.2.3.3. Mise en évidence de nouveaux oxalates simples de lanthanide	39
III.2.4. Oxalates doubles de lanthanide	42
III.2.4.1. Mise en évidence de nouveaux composés dans le système amine / lanthanide / oxalate.....	43
III.2.4.2. Mise en évidence de nouveaux composés dans le système N ₂ H ₅ / lanthanide / oxalate.	47
III.2.5. Oxalates simples d'actinides (IV)	49
III.2.5.1. Bibliographie	49
III.2.5.2. Etude de la solution solide [Th _{1-x} U _x (H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄) ₂].....	50
III.2.6. Oxalates doubles d'actinide (IV)	51
III.2.6.1. Bibliographie	51
III.2.6.2. Etude du système NH ₄ /Th/C ₂ O ₄	53
III.2.7. Oxalates mixtes d'actinide (IV) et de lanthanide ou d'actinide (III).....	54
III.2.7.1. Bibliographie	54
III.2.7.2. Etude du système oxalate M/Th(IV)-Nd(III)/C ₂ O ₄	56
III.2.7.3. Apport à l'étude des systèmes oxalates M/An(IV)-An(III)/C ₂ O ₄	59
III.2.8. Oxalates complexes de lanthanide et de nitrates	60
III.2.9. Synthèse des résultats	62
III.3. Système uranium / peroxyde	65
IV. PERSPECTIVES	69
IV.1. Orientation de la morphologie des oxalates de lanthanide et d'actinide, précurseurs d'oxydes	69
IV.2. Recherche de nouvelles matrices précurseurs d'oxydes mixtes	73
IV.3. Purification et activation par voie oxydante	75

Bibliographie 77
Annexes..... 83

PREAMBULE

Il y a vingt ans je pouvais la porte d'un laboratoire appelé Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (LCPS) pour y faire un 'DEA' avec le double objectif de me former à la recherche et d'acquérir des compétences scientifiques que je pourrais appliquer à l'étude du patrimoine culturel en vue de sa conservation et de sa restauration. Quelques résolutions structurales et diagrammes de diffraction X plus tard, ce projet initial a quelque peu évolué La rédaction de cette Habilitation à Diriger des Recherches est l'occasion de revenir sur ces années de recherche et sur mon parcours, un peu atypique, jalonné de collaborations industrielles et caractérisé par trois changements thématiques mais dont le fil conducteur est toujours resté la chimie des matériaux.

A l'issue de mon DEA, en septembre 1993, un financement de thèse industrielle m'a été proposé. C'est ainsi que j'ai commencé à travailler dans le domaine des céramiques techniques, thématique dans laquelle j'ai exercé mes activités de recherche pendant six ans (trois années de thèse suivies de trois années de post-doctorat, dont une à l'Imperial Collège, à Londres, et deux réalisées au LCPS en tant qu'ingénieur de recherche pour TRB, Terres Réfractaires du Boulonnais). A mon arrivée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie d'abord en tant qu'ATER (septembre 2000) puis comme Maître de conférences (janvier 2002), j'ai démarré une activité sur les matériaux polymères et leur résistance au feu dans le cadre d'un rapprochement entre le LCPS et une autre équipe de recherche, le laboratoire des Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF). Le projet de rapprochement initialement prévu entre les deux équipes n'ayant pas abouti, je me suis rapprochée du LCPS, intégré depuis dans l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, en septembre 2003. J'y développe une activité sur la chimie et la cristallographie des composés à base de lanthanide et d'actinide depuis une dizaine d'années. L'ensemble des travaux auxquels j'ai participé couvre donc un large 'spectre' allant de l'origine du matériau par précipitation de phases en solution au matériau solide céramique. Les aspects diffraction X, synthèse et cristallographie ont constitué les majeures parties de mon travail. Je me suis également formée à intégrer des problématiques industrielles et à y répondre, notamment dans le domaine du nucléaire.

Le manuscrit présente quatre chapitres composés d'un curriculum vitae, d'un bref descriptif de mes activités d'enseignement, d'un résumé de mes activités de recherche et des perspectives envisagées. Je ne reviendrai que très sommairement sur mes activités post-doctorales et d'ATER pour me consacrer principalement à la cristallographie des composés à base de lanthanides et d'actinides qui constitue mon activité de recherche la plus significative.

Cette introduction est également l'occasion de remercier un certain nombre de personnes sans lesquelles l'aventure scientifique n'aurait pas été, ou ne serait pas aussi passionnante. Un travail de recherche est avant tout un travail d'équipe que je partage avec un immense bonheur avec mes partenaires du CEA Marcoule, d'AREVA NC ou du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution (LIME) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), depuis quelques années. Cette aventure collective n'aurait pas été possible sans l'aide des nombreux thésards ou étudiants de master dont les travaux sont à l'origine de ce manuscrit. Je pense particulièrement à eux aujourd'hui et à la qualité de leur apport à ce travail. Je remercie tout particulièrement les thésards Laurent Jouffret, Alexandre Mer, Rudy Thomas, Christelle Tamain, Ana Gil-Martin, Florent Blanchard, Nathalie Mabile et Anne-Lise Vitart sans oublier Francis Abraham, bien sûr, pour m'avoir initiée à leur encadrement. Son dynamisme et sa curiosité scientifique toujours renouvelée ne sont certainement pas étrangers à l'attractivité qu'ont pu présenter les sujets vis-à-vis des étudiants. Enfin une vie de laboratoire et d'école, c'est aussi un partage avec des collègues (enseignant-

chercheur, chercheur, personnel technique) que j'apprécie toujours de retrouver au quotidien. Je terminerai en disant que j'ai eu un grand plaisir à rédiger cette HdR. Je souhaite que mes rapporteurs et examinateurs, que je remercie d'avance pour leur travail, puisse trouver le même plaisir à la lecture du manuscrit. Si c'est le cas, l'expérience aura été réussie !

I. CURRICULUM VITAE

Cursus

TITRES ACADEMIQUES

- 1990 **DEUG** des Sciences de la Nature et de la Vie
Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL).
- 1992 **Licence et Maîtrise** de Chimie
USTL - Mention assez bien
- 1993 **Diplôme d'Etudes Approfondies** (DEA) de Spectrochimie, Molécules, Solides et Réactivité
USTL - Mention bien
- 1996 **Doctorat** de Spectrochimie, Molécules, Solides et Réactivité
USTL - Mention très honorable et félicitations du jury

PARCOURS PROFESSIONNEL

- 1993 **Chercheur sous contrat doctoral**
- 1996 *Partenariat Laboratoire de Cristalochimie et Physico-chimie du Solide (LCPS) et Terres Réfractaires du Boulonnais (TRB) – USTL – Villeneuve d'Ascq*
Caractérisation physico-chimique et optimisation de matériaux réfractaires
- 1997 **Chercheur sous contrat post-doctoral**
- 2000 *01/1997 – 01/1998 : Particle Technology and Interface Group - Imperial College - Londres*
Mesure de forces d'interaction entre particules d'alumine et dispersant par microscopie à force atomique
- 02/1998 – 01/2000 : Ingénieur de recherche TRB détachée au LCPS – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) - Villeneuve d'Ascq*
Etude du revêtement réfractaire des poches aciers et de leurs interactions aux interfaces.
- 2000 **Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche**
- 2002 *02/2000 – 07/2000 : Laboratoire des Matériaux Avancés Céramiques – Institut des Sciences et Techniques - Valenciennes*
Recherche de verres à bas Tg. Synthèse et analyse.
- 10/2000 – 01/2002 : Laboratoire des Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) – ENSCL - Villeneuve d'Ascq*
Etude de l'effet retardateur de flamme de réactifs minéraux dans les matériaux polymères. Partenariat avec RHODIA (centre de recherche, Aubervilliers, Paris) avec l'appui technique du Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux (Bruay-la-Buissière).
- 2002- **Maître de conférences, ENSCL - Villeneuve d'Ascq**
- 02/2002 – 08/2003 : PERF – ENSCL - Villeneuve d'Ascq*
- 09/2003 à aujourd'hui : LCPS devenu Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181)*

Titulaire de la PES depuis octobre 2012

Activités d'enseignement

NATURE DES ENSEIGNEMENTS

Cours et TD de chimie du solide – niveau L3 – ENSCL

TP de chimie minérale – niveau L3 - ENSCL

Projet de recherche sur les composés à visée fonctionnelle – niveau M1 - ENSCL

Animatrice du Projet Professionnel et Personnel (3P) relatif à la future insertion professionnelle des élèves ingénieurs (niveaux L3 et M1) - ENSCL.

RESPONSABILITES D'ENSEIGNEMENT

Co-responsable du service de TP de chimie minérale (1^{ère} et 2^{ème} année) entre 2003 et 2008

Tutrice régulière d'étudiants de 1^{ère}, de 2^{ème} et de 3^{ème} année (conseils et suivi lors des recherches de stages, visite des lieux de stage)

Participation aux salons / aux jurys / aux soutenances de stages / aux recrutements en classes préparatoires intégrées (CPI)

ANIMATION PEDAGOGIQUE

Membre du comité d'organisation des Journées de l'Innovation et la Recherche pour l'Enseignement de la Chimie (JIREC 2008) "Valorisation et Cycle de Vie de la Matière Minérale" Ambleteuse, 14-16 mai 2008

Participation à l'année internationale de la chimie (2011). Intervention dans les écoles primaires. Montage d'une expérience destinée à sensibiliser les enfants à la notion de matière et d'atomes 'Minuscule'

Année internationale de la cristallographie (2014), en cours de préparation.

FORMATION A L'ENSEIGNEMENT

Journées de l'Innovation et la Recherche pour l'Enseignement de la Chimie

"Que doit-on enseigner en chimie inorganique ?" Murol, 12-14 mai 2004.

"Chimie du nucléaire, énergie et développement durable" La Grande Motte, 1-4 juin 2010.

Conduite de l'insertion professionnelle - Association pour l'emploi des cadres (APEC)

12/2006 : Le stage, une première expérience professionnelle

Description des outils de recherche de stage accessibles aux étudiants – Définition des critères de réussite d'un stage – Comment exploiter un stage dans le cadre d'une recherche d'emploi ?

02/2011 : Analyser, valoriser et rédiger les compétences

Définition de la notion de compétence – Analyse des réalisations, formulation en compétences – Rédaction d'un portefeuille de compétences

05/2011 : Utiliser les réseaux sociaux

Importance des réseaux sociaux dans les processus de recrutement et dans la gestion de carrière – Comment les utiliser à bon escient (identité numérique, prise de contact, e-réputation) ?

04/2012 : les rôles et postures du conseiller

Rôle de l'animateur et structuration pédagogique de son intervention – Identification des styles d'animation – Comment gérer un groupe ?

06/2012 : Intergénérationnel et génération Y

Description des grandes tendances générationnelles (boomers, X, Y) – Mode de recherche d'emploi pour la génération Y – Cohabitation professionnelle des différentes générations

Activités de recherche

ACTIVITES D'ENCADREMENT

Thèses universitaires

2001/2003	Frédéric BELVA.	MESR	Taux d'encadrement 25%
2006/2009	Laurent JOUFFRET.	MESR	Taux d'encadrement 50%
2007/2010	Alexandre MER.	MESR	Taux d'encadrement 50%
2008/2011	Rudy THOMAS.	CIFRE ANRT-AREVA	Taux d'encadrement 50%
2008/2011	Christelle TAMAIN.	CFR CEA	Taux d'encadrement 50%
2010/2013	Ana GIL-MARTIN.	CTCI CEA-AREVA	Taux d'encadrement 50%
2010/2013	Florent BLANCHARD.	CIFRE ANRT-AREVA	Taux d'encadrement 50%
2011/2014	Nathalie MABILE.	CIFRE ANRT-AREVA	Taux d'encadrement 50%
2011/2014	Anne-Lise VITART.	CFR CEA	Taux d'encadrement 50%

Masters de recherche

2000/2001	Rudy JAKUBCZAK.	Taux d'encadrement 100%
2001/2002	Stéphanie WIES.	Taux d'encadrement 100%
2001/2002	Nicolas RENAUD.	Taux d'encadrement 100%
2003/2004	Nicolas VIGIER.	Taux d'encadrement 100%
2005/2006	Laurent JOUFFRET.	Taux d'encadrement 100%
2006/2007	ZhenMian SHAO.	Taux d'encadrement 100%
2007/2008	Rudy THOMAS.	Taux d'encadrement 100%
2009/2010	Aurélien MAHIEU.	Taux d'encadrement 100%
2010/2011	Anne-Lise VITART.	Taux d'encadrement 100%
2012/2013	Julie WATTELIER.	Taux d'encadrement 100%
2012/2013	Virginie SMET.	Taux d'encadrement 100%

STATISTIQUES SUR LES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

1 brevet, 25 publications (parues ou acceptées), 1 article soumis et 59 communications (43 par oral et 16 par affiche). Facteur h = 7

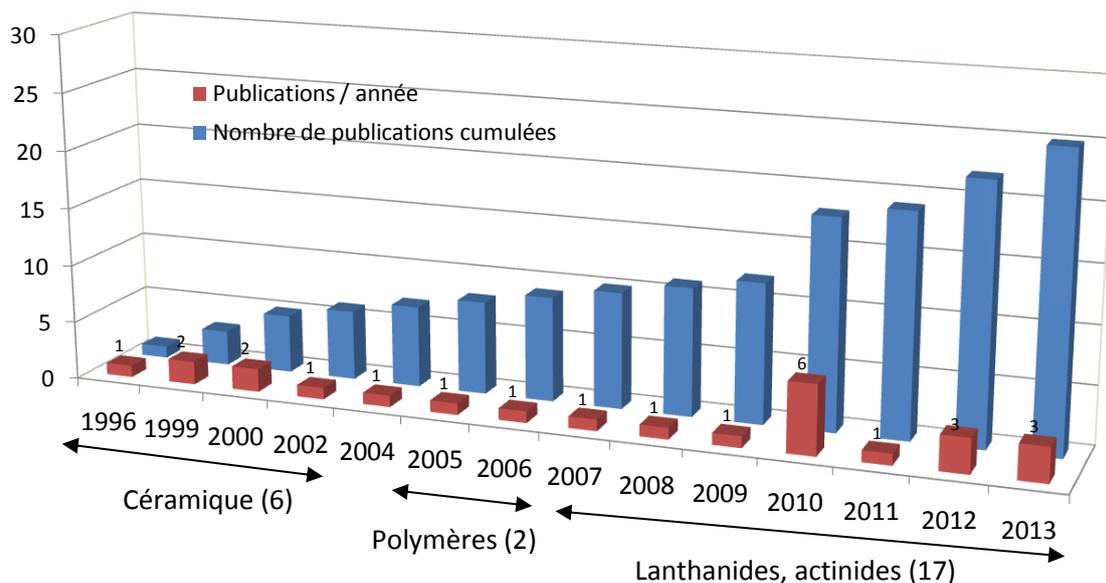


Figure 1 : Statistique de parution des publications

La liste complète des brevets, publications et communications est donnée en annexe 1, par domaine d'activité.

PARTICIPATION A CONGRES AVEC RESPONSABILITES SCIENTIFIQUES

Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France, 9-10 juin **2008**
ChairPerson

39^{èmes} journées des Actinides, La Grande-Motte, France, 28-31 March **2009**
ChairPerson pour la session "Solid State Chemistry"

XII^{èmes} Rencontres Franco-Espagnoles de Chimie et Physique du Solide, Paris, France, 13-15 juin **2012**
Membre du comité scientifique et ChairPerson

IMPLICATION ET ANIMATION DANS DES PROGRAMMES DE RECHERCHE

GnR MATINEX (MATériaux INnovants en conditions EXtrêmes)

Partenaires : UCCS, CEA Marcoule, ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule)

Participante depuis 2007

Coordinatrice en 2009, 2010, 2011 (~8000€/an)

Projet fédérateur NEEDS (Nucléaire : Energie, Environnement, Déchets, Société) – Matériaux

Coordinatrice en 2012 : 3600€ (année transitoire)

Partenaires : UCCS, CEA Marcoule, CEA Cadarache

Co-porteur du projet en 2013 : 24 000€ (49 000€ au total répartis entre les partenaires)

Partenaires : UCCS, CEA Valrhô (Marcoule), CEA Cadarache, ICSM

ANR COMP-ACT (Nouveaux COMPosés d'ACTinide : des précurseurs au matériau en conditions d'usage)

Coordinateur : F. Abraham.

Partenaires : UCCS, CEA Marcoule, ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule).

Participante (2008/2011)

ACTIVITES CONTRACTUELLES

Participation active à **6 contrats de recherche** avec le **CEA Marcoule** et/ou **AREVA NC** sur la chimie du combustible nucléaire en amont et en aval du cycle (période 2008/2013) : co-encadrement des doctorants, participation aux réunions et à la rédaction des compte-rendu.

Responsabilités collectives

FONCTIONS DANS DES INSTANCES SCIENTIFIQUES

Conseil Scientifique, ENSCL : Membre élu depuis 2007.

Commissions de Spécialistes puis **Comités de Sélection de la 33^{ème} section**

Etablissements : USTL – ENSCL – Université d'Artois – IUT Le Mans

Participation à un recrutement par an, en moyenne, depuis 2004.

FONCTIONS ADMINISTRATIVES

Membre élu au Conseil de Laboratoire de l'UCCS, depuis mars 2006.

Membre nommé de la Commission Paritaire d'Etablissement de l'ENSCL, de 2002 à 2009 puis membre élu du Comité Technique d'Etablissement depuis 2011.

Membre élu du Comité d'Hygiène et Sécurité, ENSCL, de 2004 à 2007.

Participation au recrutement sur concours de la fonction publique - niveau agent et adjoint technique ainsi qu'assistant ingénieur, USTL, juillet 2002 - 2005 et 2006.

II. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Mon activité de recherche s'est toujours accompagnée d'une activité d'enseignement d'abord en tant que chargée d'enseignement vacataire pendant ma thèse et mon post-doctorat pour TRB, puis en tant qu'Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche, enfin comme Maître de conférences. Seules mes activités exercées depuis mon recrutement à l'ENSCL (ATER, MdC) sont décrites à la suite de ce paragraphe.

EVOLUTION DE MES ENSEIGNEMENTS

A mon arrivée à l'ENSCL, la totalité de mon service était consacrée à la chimie minérale (TP de 1^{ère} année et projets de recherche de 2^{ème} année). Des cours et des TD m'ont ensuite été confiés à l'ENSCL (Classes Préparatoires Intégrées et 1^{ère} année du cycle ingénieur), comme à l'USTL. Depuis 2006, j'exerce également des fonctions d'animatrice dans la conduite de l'insertion professionnelle des futurs diplômés (Tableau 1).

Tableau 1 : Evolution de mes enseignements depuis mon recrutement à l'ENSCL en tant qu'ATER (octobre 2000) jusqu'à aujourd'hui.

2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
TP de chimie minérale – 1 ^{ère} année CI ENSCL – niveau L3													
Projets de recherche de chimie minérale devenus Projets d'élaboration de composés à visée fonctionnelle en 2011/2012 – 2 ^{ème} année CI ENSCL – niveau M1													
						Cours et TD de Structure de la matière – CPI ENSCL – niveau L2							
						Cours et TD de Chimie du Solide - 1 ^{ère} année CI ENSCL – niveau L3							
						Cours Diffraction X sur poudre (anglais) – Master 1 ASC – USTL							
						Animatrice dans la conduite à l'insertion professionnelle - 1 ^{ère} et 2 ^{ème} années CI ENSCL – niveau L3 et M1							

QUELQUES DEFIS !

La chimie minérale

Au démarrage de mes enseignements, le fonctionnement du service de chimie minérale pâtissait d'un problème de gestion et d'image (utilisation d'un matériel vieillissant ou inadapté, absence d'inventaire du matériel et des produits chimiques, méthodes pédagogiques inadaptées, locaux vétustes). Il nous a été demandé, à une collègue et à moi, de monter un projet de rénovation global de cet enseignement.

Le projet a été inscrit et financé lors de la contractualisation de l'établissement pour la période 2002-2005. Une réorganisation des enseignements a permis de "récupérer" des salles de TP et de les équiper à moindre coût. Les inventaires ont été réalisés, du personnel technique a été recruté. Des équipements ont été renouvelés ou achetés (diffractomètre de rayons X sur poudre automatique, four haute température, four micro-onde ...) afin d'actualiser

l'enseignement en y intégrant les méthodes modernes de synthèse et de caractérisation physico-chimiques. Les améliorations apportées dans le cadre de l'enseignement de chimie minérale de 1^{ère} année ont également servi les projets de 2^{ème} année de cycle ingénieur, dispensés dans le même service. Le mode de gestion de ces derniers a été modifié de telle sorte à amener les étudiants à être autonomes dans la préparation, le choix, l'organisation et la réalisation des manipulations. Les sujets ont été repensés et sont, depuis, renouvelés chaque année afin de proposer aux étudiants des problématiques sur des thématiques appliquées ou en lien avec l'industrie. Enfin, les étudiants sont encouragés à utiliser le pôle d'instrumentation accessible à l'ENSCL et à élargir leur champ d'investigation aux techniques de caractérisation disponibles au sein de l'ensemble des laboratoires de recherche de l'USTL.

Co-responsable du service de 2003 à 2008, je reste impliquée dans les décisions actuelles qui contribuent à la dynamique et à l'amélioration de cet enseignement dont la qualité est plébiscitée par les étudiants (figure 2).

La conduite de l'insertion professionnelle

L'idée de sensibiliser les étudiants à leur future insertion professionnelle est née du conseil d'administration de l'ENSCL qui a souhaité que les élèves-ingénieurs individualisent leur parcours par des choix de stages ciblés en adéquation avec leur projet professionnel. Consécutivement, un système de tutorat individuel ainsi que des ateliers par ¼ de promotion ont été mis en place dans le but d'aider les élèves à appréhender correctement leur future insertion professionnelle. En 2006, il nous a été demandé, à trois collègues et à moi, de prendre en charge cet enseignement.

Après nous être formées auprès de l'Association Pour l'Emploi des Cadres (APEC), les séances préexistantes ont été remodelées autour des objectifs suivants : définition des outils d'aide à la recherche de stage (ou d'emploi), lecture et décryptage d'une offre d'emploi, rédaction d'un CV et d'une lettre de motivation, la réussite du stage (à titre individuel comme pour l'employeur), l'exploitation du stage dans le cadre d'un entretien d'embauche, découverte de quelques métiers d'ingénieur, définition du projet professionnel au travers d'un certains nombres d'outils ... Nous avons également mis en place une salle de documentation réunissant les abonnements à caractère professionnel de telle sorte à les rendre facilement accessibles aux étudiants.

Cet enseignement vient en complément de bons nombres d'initiatives destinées à former les élèves-ingénieurs au monde professionnel (visites d'entreprise, forum d'anciens, cycle de conférence, simulation d'entretien avec un Directeur des Ressources Humaines, rédaction de CV et lettre de motivation en anglais ou allemand ...). En septembre 2011, j'ai participé à la création du bureau Cap 1^{er} Emploi de l'ENSCL qui fédère l'ensemble de ces initiatives. La création du bureau a permis de mettre en valeur la politique d'aide à l'insertion professionnelle menée par l'ENSCL dont les actions présentées, jusqu'alors, de façon éparse, n'apparaissaient pas clairement vis-à-vis des évaluateurs (CTI, AERES). La dynamique se prolonge actuellement par la mise en place de la rédaction du diplôme en compétences dans laquelle je suis impliquée. La sensibilisation à l'insertion professionnelle devrait être étendue, dans les années à venir, aux Classes Préparatoires Intégrées.

APPRECIATION DE MES ENSEIGNEMENTS

Depuis 2009/2010, une politique d'évaluation de la qualité des enseignements, basée sur des sondages réalisés auprès des élèves, a été instaurée à l'ENSCL. Les enseignements dans lesquels j'interviens sont très bien appréciés,

tant ceux réalisés collectivement (TP de chimie minérale, Conduite de l'insertion professionnelle) que ceux conduits individuellement (projets de 2^{ème} année, cours, TD) (Figure 2). J'ai à cœur de continuer à les améliorer afin de répondre au mieux aux besoins de formation.

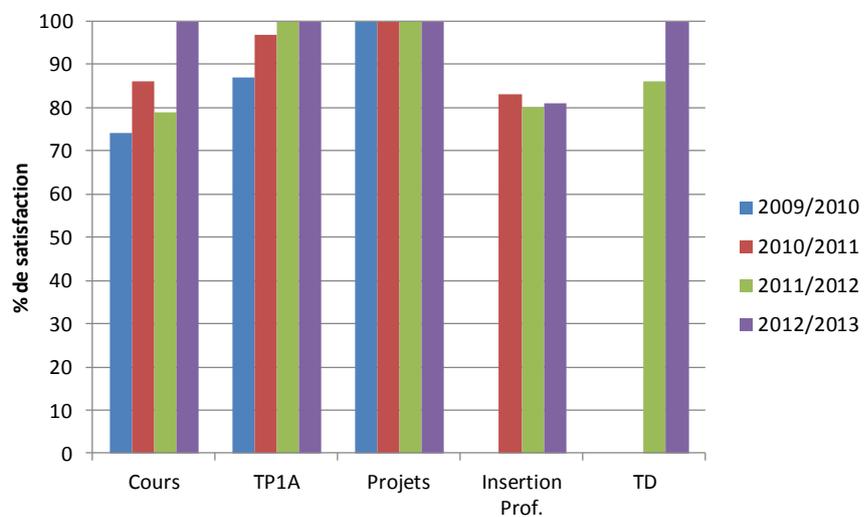


Figure 2 : Evolution de l'appréciation globale de mes enseignements depuis la mise en place du suivi de la qualité des enseignements à l'ENSCL.

III. ACTIVITES DE RECHERCHE

Mon parcours de chercheur se compose de trois grandes thématiques qui m'ont permis de développer des compétences assez larges dans le domaine de la chimie des matériaux (élaboration et caractérisation).

Une thèse, réalisée en collaboration entre le Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide de Lille (LCPS, UMR CNRS 8012, Université des Sciences et Technologies de Lille) et une PME régionale, les Terres Réfractaires du Boulonnais (TRB), de 1993 à 1996, m'a d'abord amenée à m'intéresser aux **céramiques techniques** utilisées comme réfractaires dans les convertisseurs d'aciérie. La poursuite de la collaboration entre le LCPS et TRB m'a permis de continuer dans ce domaine grâce à un post-doctorat réalisé de 1998 à 2000 sur les revêtements monolithiques des poches aciers. Au cours de mes travaux de recherche sur les revêtements réfractaires, je me suis aperçue de l'importance déterminante de la qualité de la liaison du matériau cru sur ses propriétés à haute température. J'ai souhaité approfondir mes connaissances sur les mécanismes d'interaction intervenant à l'interface entre le solide et la matière organique (liant, dispersant) à température ambiante. Le groupe Particle Technology and Interface de l'Imperial College, à Londres, étant spécialisé dans l'étude des interactions multiéchelles, leur modélisation et leurs conséquences sur le produit fini, j'y ai réalisé un post-doctorat d'un an de début 1997 à début 1998. Mon travail de recherche sur les céramiques a donné lieu à 6 publications et à 13 communications (annexe 1).

Nommée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille en tant qu'ATER en 2000 puis en tant que Maître de conférences en 2002, j'ai été rattachée au Laboratoire des Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF - UPRES EA 1040) de 2000 à 2003. Mes études portaient sur les **matériaux hybrides micro et nanocomposites à matrice polymère** et plus particulièrement sur l'influence de l'addition d'agents minéraux sur la mise en forme, la stabilité thermique et le comportement au feu de matrices polymères. Parmi les additifs disponibles, le choix s'est porté sur des additifs dits céramisants, qui permettent d'obtenir une couche de viscosité élevée jouant, à la fois, le rôle de barrière thermique et de barrière de diffusion lorsque le matériau se dégrade. Ces systèmes se trouvant soit parmi les dérivés du silicium, du zirconium ou du bore, différents systèmes à base de silice (silice amorphe, polymères (alumino)-silicates, hybrides organo/silicés) ont été sélectionnés. Les propriétés ignifuges de la silice ont été testées sur du polypropylène et de l'éthylène vinyl acétate dans le cadre d'un contrat de recherche réalisé en partenariat avec RHODIA (centre de recherche d'Aubervilliers) dont j'ai été responsable d'octobre 2000 à octobre 2002. L'étude des autres additifs, plus fondamentale, a été initiée au laboratoire notamment avec l'aide de Frédéric Belva, dont j'ai co-encadré la thèse de 2001 à 2003. La plupart des tests de résistance au feu ont été réalisés avec l'appui technique du Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux (CREPIM) de Bruay La Buissonnière. 2 publications et 3 communications sont issues de ce travail (annexe 1).

En septembre 2003 j'ai rejoint le LCPS devenu Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181, dir. L. Montagne), où se déroulent mes activités de recherche depuis une dizaine d'année (axe Chimie du Solide, équipe Chimie du Solide et Matériaux du Nucléaire). Elles ont démarré sur la base d'un projet élaboré dans la continuité de mes activités précédentes et portaient initialement sur la synthèse, la caractérisation et l'étude de la stabilité thermique de composés **hybrides organiques-inorganiques à base de lanthanides ou d'actinides**. Mes thématiques de recherche se sont progressivement étendues à l'élaboration des connaissances qui peuvent présenter à court ou moyen terme un intérêt pour la maîtrise des problèmes liés à la fabrication, au stockage ou au retraitement des combustibles nucléaires. Les travaux développés dans le cadre de cette activité ont conduit à 18 publications et 43

communications (annexe 1). Ils peuvent être regroupés en trois systèmes chimiques qui se différencient par la nature de l'anion associé au lanthanide ou à l'actinide :

- Composés à matrice minérale associant un lanthanide ou un actinide (uranyle) avec un oxoanion de type vanadate, phosphate, ou nitrate synthétisés en présence de cations organiques azotés (monoamines, diamines, hydrazine) jouant un rôle template et/ou compensateur de charge dans la structure inorganique.
- Systèmes polymériques associant un lanthanide et/ou un actinide et groupements oxalate dans une même architecture structurale. Cet axe de recherche est mené, pour sa grande majorité, en collaboration avec le **CEA Marcoule** et **AREVA** sur la chimie de l'aval du cycle du combustible nucléaire.
- Peroxo-(oxalates) d'uranyle, utilisés comme phases activées dans l'amont du cycle du combustible nucléaire.

La suite du rapport s'articule autour de ces trois systèmes.

III.1. Système uranium / oxoanion / amine

Ce premier volet de la partie recherche résume les travaux de master 2 de Nicolas Vigier (2003/2004), de Laurent Jouffret (2005/2006) et de ZhenMian Shao (2006/2007) ainsi que les travaux de thèse de Laurent Jouffret [JOU09] qui ont porté sur les systèmes amines / uranyles / oxoanions inorganiques (vanadate et phosphate).

III.1.1. Les uranyles-vanadates

L'étude des uranyle-vanadates a été réalisée dans la continuité des travaux sur ces systèmes menés au laboratoire depuis le début des années 1990 [ABR06]. La nouveauté a consisté à utiliser des cations organiques (amines) lors des synthèses en conditions hydrothermales. Il a été choisi de travailler avec un nombre relativement restreint d'amines : diamines linéaires possédant un nombre de carbone, n , variant de 1 à 10, diamines cycliques (pipérazine, 1,4-méthyl pipérazine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane [DABCO]) et quelques monoamines (pyridine, diméthylamine, isopropylamine, tétraméthyl ammonium, cyclohexylamine, tertibutylamine) (*Tableau 2*) et de faire varier les conditions de synthèses (pH, temps de séjour dans le réacteur, température de chauffage, traitement thermique) de telle sorte à obtenir les phases pures.

Une même amine pouvant conduire à des produits différents, les phases obtenues sont présentées en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'uranium et le nombre d'atomes de vanadium, U/V. La nomenclature des composés rend compte de leur composition : le radical correspondant à la nature de l'amine, C_n avec n = nombre d'atomes de carbones correspond aux diamines linéaires, pip à la pipérazine ... et les chiffres aux nombres d'atomes d'uranium et de vanadium dans la formule. Ainsi $C4U5V4$ contient de la diaminobutane et possède 5 atomes d'uranium pour 4 de vanadium.

Les structures des composés obtenus sont décrites à l'aide des topologies définies par Burns en liant les atomes d'oxygène situés dans le plan des feuillet des uranyle-oxoanions. Chaque topologie est caractérisée par la géométrie, l'assemblage et l'occupation, ou pas, des polygones d'oxygène par les cations métalliques, et porte le nom du minéral dans lequel elle apparaît [BUR96].

III.1.1.1. Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 1

L'un des premiers composés obtenus, la carnotite d'ammonium $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$, a été synthétisé en présence de 1,2-éthylènediamine qui se décompose en ammonium en conditions hydrothermales à 180°C pendant 48h. Le processus de décomposition de l'amine est favorisé en milieu neutre ce qui permet d'obtenir $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ pure en combinant neutralité et augmentation du temps de synthèse.

Tableau 2: Amines utilisées pour la synthèse hydrothermale des uranyle-vanadates.

Diamines	
Diamine linéaire $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (n=2 à 10)	
Pipérazine $\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NH}$	
1,4-Méthylpipérazine $(\text{NH})\text{C}_4\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_3$	
DABCO $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	
Monoamines	
Pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	
Diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	
Isopropylamine $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$	
Tetraméthylammonium hydroxide $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{OH}^-$	
Cyclohexylamine $(\text{C}_6\text{H}_{11})-\text{NH}_2$	
Tertiobutylamine $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2$	

$(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ comme bon nombre de carnotites de cations monovalents, $\text{A}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ([ABR93] [ABR94] [SAA01] [BAR58] [APP65]). Tous ces composés ont une structure cristalline bidimensionnelle, obtenue par empilement de couches infinies, $\infty[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2-}$, résultant de l'association d'ions uranyle, UO_2^{2+} , dont la coordination est complétée dans le plan équatorial par 5 atomes d'oxygène formant des bipyramides à base pentagonale $(\text{UO}_2)\text{O}_5$ et de divanadates, V_2O_8 , constitués de deux pyramides à base carrée, VO_5 , reliées par une arête (Figure 3).

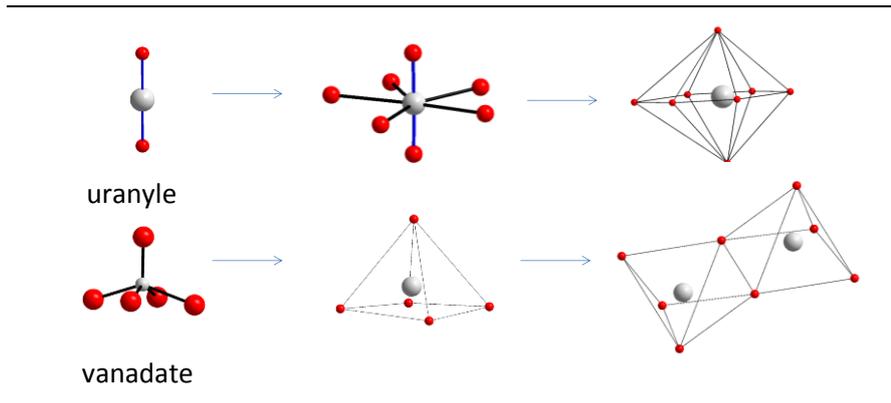
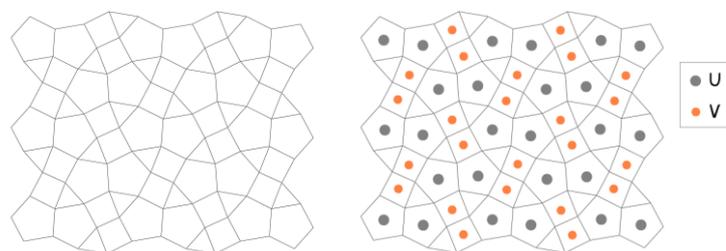


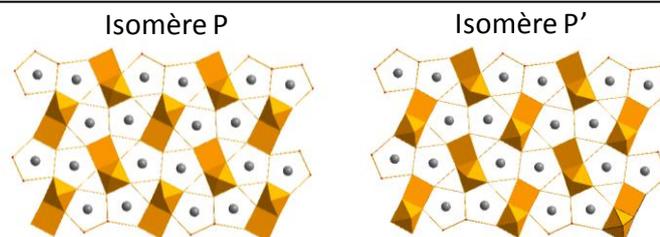
Figure 3 : Polyèdres de coordination de l'uranium et du vanadium dans les carnotites de cations mono- ou divalents.

Selon la terminologie définie par Burns [BUR96], l'arrangement structural de $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ correspond à une topologie de type francevillite formée de pentagones, carrés et triangles. Les pentagones sont occupés par les atomes d'uranium, les carrés par les atomes de vanadium et les triangles sont vides (Figure 4a). Les cations ammonium qui assurent la cohésion entre les couches sont situés à l'aplomb de ces derniers.

(a) Topologie francevillite



(b) Isomère



(c) Empilement des couches

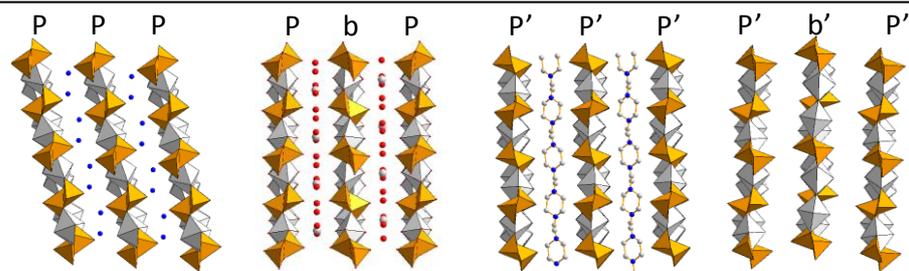


Figure 4 : Topologie de type francevillite et occupation des pentagones et des carrés dans une couche de type carnotite (a). Isomères P et P' des couches carnotite (b) et mode d'empilement dans les composés carnotite où A = cation monovalent, cation inorganique divalent ou 1,3-diaminopropane, 1,4-diméthylpiperazine et éthylènediamine (non localisée par diffraction X sur monocristal) (c), d'après [ABR06].

L'utilisation d'autres diamines telles que la 1,3-diaminopropane, la 1,4-méthylpipérazine ou une diminution des temps de synthèse en présence de 1,2-éthylènediamine conduisent également à des composés bidimensionnels dont les feuillets présentent une topologie anionique de type francevillite. Cependant, les arrangements structuraux des composés diffèrent de ceux des carnotites décrites ci-dessus soit par modification de l'orientation des dimères V_2O_8 , soit par modification de l'empilement des feuillets (Figure 4b et c).

En présence de 1,2-éthylènediamine et de 1,4-méthylpipérazine la moitié des sommets apicaux des polyèdres de vanadium, VO_5 , pointant vers le haut ou vers le bas par rapport au plan, présente une orientation inversée par rapport à celle des polyèdres VO_5 des divanadates de la couche carnotite de $(NH_4)_2[(UO_2)_2V_2O_8]$. Le nouvel isomère ainsi formé est nommé P' tandis que celui de $(NH_4)_2[(UO_2)_2V_2O_8]$ est noté P (Figure 4b).

Dans le cas de $(NH_4)_2[(UO_2)_2V_2O_8]$, comme des composés $A_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot mH_2O$ où A est un cation monovalent, les couches de type P, parallèles au plan (100), se superposent selon un mode de type PPPP (Figure 4c).

En présence de 1,3-diaminopropane et pour la famille des carnotites $A(UO_2)_2V_2O_8 \cdot mH_2O$ où A est un cation inorganique divalent, le réseau cristallin est orthorhombique. Les couches sont également de type P mais leur empilement s'effectue selon un mode type PbPb, où la couche b est l'image de la couche P par un miroir m parallèle au plan (100) (Figure 4c).

Les diamines 1,2-éthylènediamine et 1,4-diméthylpiperazine, conduisent à l'isomère P'. L'empilement des couches est de type P'b'P' (Figure 4c), avec b' obtenue par rotation de la couche P' autour d'un axe d'ordre 2 le long de la direction [001], et de type P'P'P' pour l'éthylènediamine et la 1,4-diméthylpiperazine respectivement (Figure 4c). En comparant les géométries de couches P et P', il apparaît que cette dernière favorise l'insertion de la molécule organique dans l'espace interfeuillelet de par l'espace libéré par la disposition des dimères V_2O_8 (Figure 5).

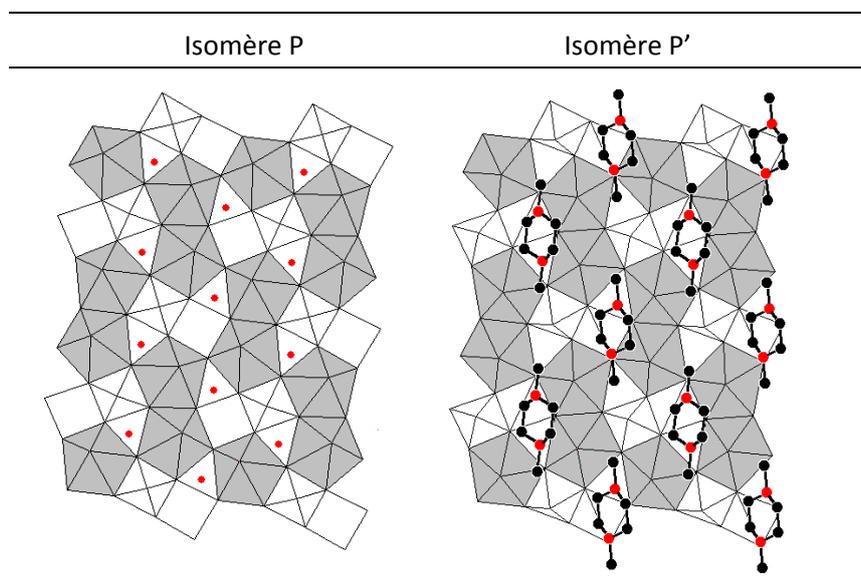


Figure 5 : Disposition des cations par rapport aux isomères carnotite de type P et P'.

L'introduction de 1,4-méthylpipérazine ou de DABCO au milieu réactionnel conduit également à des composés de structure bidimensionnelle et de rapport U/V =1. La topologie du feuillet est cependant modifiée au profit d'une topologie de type uranophane formée de pentagones, de triangles et de carrés selon un arrangement au sein duquel

les atomes d'uranium occupent les pentagones et les atomes de silicium les triangles, tandis que les carrés restent vides (Figure 6).

La topologie uranophane tient son nom du minéral éponyme, $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [GIN88], dont la structure est formée de bipyramides à base pentagonale $(\text{UO}_2)\text{O}_5$ assemblées en rubans infinis $\infty^1[\text{UO}_5]$ liées entre eux par les tétraèdres silicate, SiO_3OH^- , pour former des couches infinies de formule $[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]^-$ (Figure 6).

La géométrie des isomères α et β se différencie par la façon avec laquelle les tétraèdres partageant les arêtes avec les rubans $\infty^1[\text{UO}_5]$ pointent soit vers le haut soit vers le bas par rapport au plan du feuillet. Une classification des isomères de type uranophane, basée sur l'orientation des tétraèdres consécutifs le long et de chaque côté de deux rubans $\infty^1[\text{UO}_5]$ successifs, a été proposée par Locock et Burns en 2003 [LOC03b]. L'isomère α - $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se compose de tétraèdres tous orientés vers le bas (down, d) le long du côté gauche du premier ruban $\infty^1[\text{UO}_5]$ et de tétraèdres sont tous orientés vers le haut (up, u) du côté droit du même ruban. Le modèle est identique pour le ruban suivant, ce qui conduit à un isomère ud/ud. Dans le cas de β - $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, les tétraèdres pointent alternativement vers le haut et vers le bas (alternés, a), ce qui correspond à un isomère aa/aa. Dans les uranyle-vanadates, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2] \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ (MPipUV) et $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2] \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ (DabcoUV), les tétraèdres VO_4^{3-} remplacent les tétraèdres SiO_3OH^- selon un arrangement identique à celui de l'isomère α - $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (isomère ud/ud).

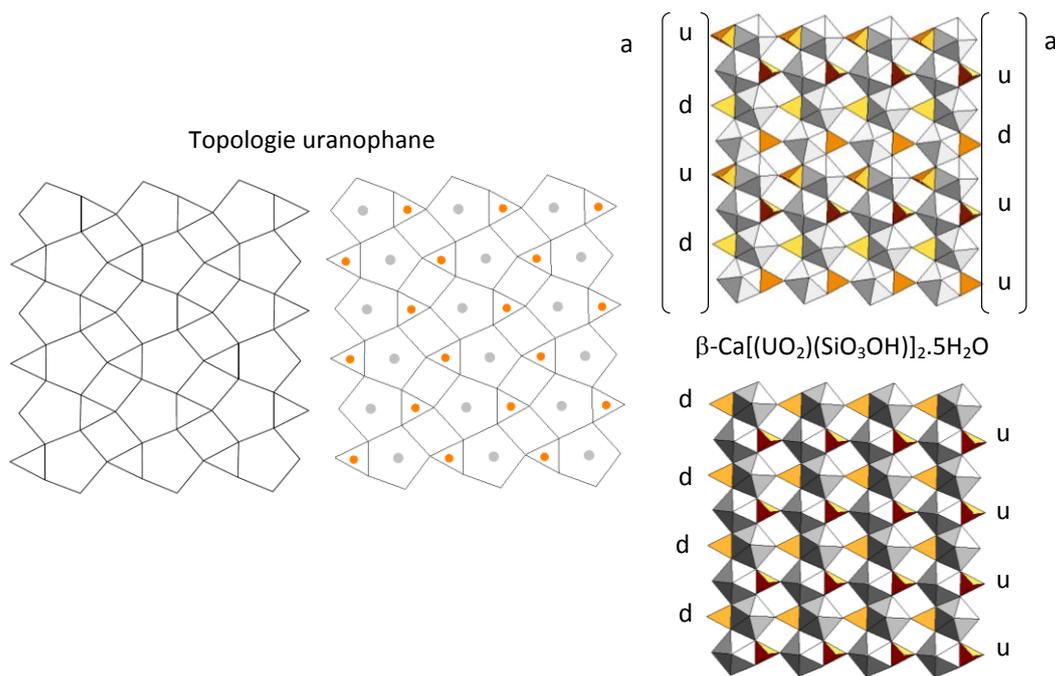


Figure 6 : Topologie de type uranophane. Occupation des pentagones et des carrés par les atomes d'uranium et de vanadium pour former une couche uranyle-vanadate. Isomères du/du et aa/aa des variétés $\alpha\text{-Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\beta\text{-Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Les conditions de synthèse (hydrothermale, présence d'ammine) ont ainsi permis de stabiliser la couche uranophane qui n'existe pas à l'état naturel dans le système uranyle-vanadate. Ce type de couche avait précédemment été mis en évidence, également en conditions hydrothermales, dans un composé tridimensionnel de formule $(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [SAA00]. Le feuillet correspondait cependant à un isomère différent (dd|uu).

Publication en lien avec ce travail : référence [10], annexe 1.

III.1.1.2. Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 5/4

En utilisant un rapport U/V initial de $\frac{1}{2}$ et en travaillant avec des diamines linéaires à chaînes plus longues ($3 \leq n \leq 7$) ou avec certaines monoamines (diméthylamine, pyridine), de nouvelles structures bâties sur des squelettes uranyle-vanadates tridimensionnels ont été obtenues.

Les structures des composés $C_nU_5V_4$ (avec $n = 3$ à 7) et $DMetU_5V_4$ sont isotopes et constituées de feuillets uranophane de type aa/aa (Figure 7a). Il convient d'ajouter une séquence précisant la façon avec laquelle démarre l'alternance $a_{du}a_{du}/a_{ud}a_{du}$ qui diffère de celle de $\beta\text{-Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $a_{du}a_{du}/a_{du}a_{du}$.

L'arrangement des tétraèdres pointant vers le haut forme des séries de trois tétraèdres de long en zig zag, à l'aplomb desquels viennent se positionner d'autres tétraèdres pointant vers l'espace interfeuille. Des ions uranyles UO_2^{2+} , parallèles aux couches, complètent leur coordination en utilisant les quatre atomes d'oxygène des tétraèdres VO_4 qui pointent vers l'espace interfeuille. Un cinquième atome d'oxygène, appartenant à une molécule d'eau, conduit à la formation d'une bipyramide à base pentagonale. Le polyèdre $(\text{UO}_2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$ ainsi formé joue le rôle de pilier entre les couches et la formule générale du squelette inorganique peut donc s'écrire $\{(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_4\}^{2-}$. Un pilier uranyle étant associé à 4 tétraèdres VO_4 , ce type de polyèdre sera dénommé P4 dans la suite du manuscrit. L'agencement des piliers forme des cavités en zigzag permettant aux molécules organiques de disposer de l'espace nécessaire pour se loger (Figure 7a).

En présence de pyridine ($PyrU_5V_4$) un squelette inorganique de même formule générale $\{(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_4\}^{2-}$ est obtenu mais l'arrangement des tétraèdres de la couche uranophane diffère. Le nouvel isomère de type $a_{ud}a_{ud}/a_{du}a_{du}$ ainsi formé présentent des canaux rectilignes contenant la monoamine et non plus des cavités en zigzag comme dans les composés $C_nU_5V_4$ (Figure 7b).

Publication en lien avec ce travail : référence [13], annexe 1.

III.1.1.3. Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 4/3

L'originalité architecturale des composés $DMetU_4V_3$, $isoPrU_4V_3$ et $TMetU_4V_3$, par rapport aux composés précédents, réside dans l'arrangement des tétraèdres pointant vers le haut qui forment des chevrons à quatre tétraèdres au lieu de trois comme observés dans les structures $C_nU_5V_4$ (Figure 7c). Dans ce cas, l'isomère géométrique se définit en tenant compte de l'alternance de trois tétraèdres et non plus de deux comme précédemment ce qui conduit à l'écriture $a_{uud}a_{udd} | a_{uud}a_{udd}$ selon la classification de Locock et Burns.

La superposition des feuillets est telle qu'un tétraèdre de vanadium se trouve à l'aplomb de deux autres. Les ions uranyles formant les piliers sont donc associés aux feuillets par le biais des atomes d'oxygène apicaux de trois tétraèdres VO_4 au lieu de quatre. Les atomes d'oxygène de deux molécules d'eau complètent la coordination équatoriale des piliers uranyles de formule $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_3]$, nommés P3 dans la suite de l'étude. Comme il existe un pilier pour 3 tétraèdres VO_4 , la formule générale du squelette inorganique peut donc s'écrire $\{(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_3\}^-$ ce qui conduit au rapport U/V = 4/3 jamais reporté dans la littérature. La charge négative du squelette inorganique est compensée par la présence de l'amine protonée ou de l'ion tétraméthylammonium.

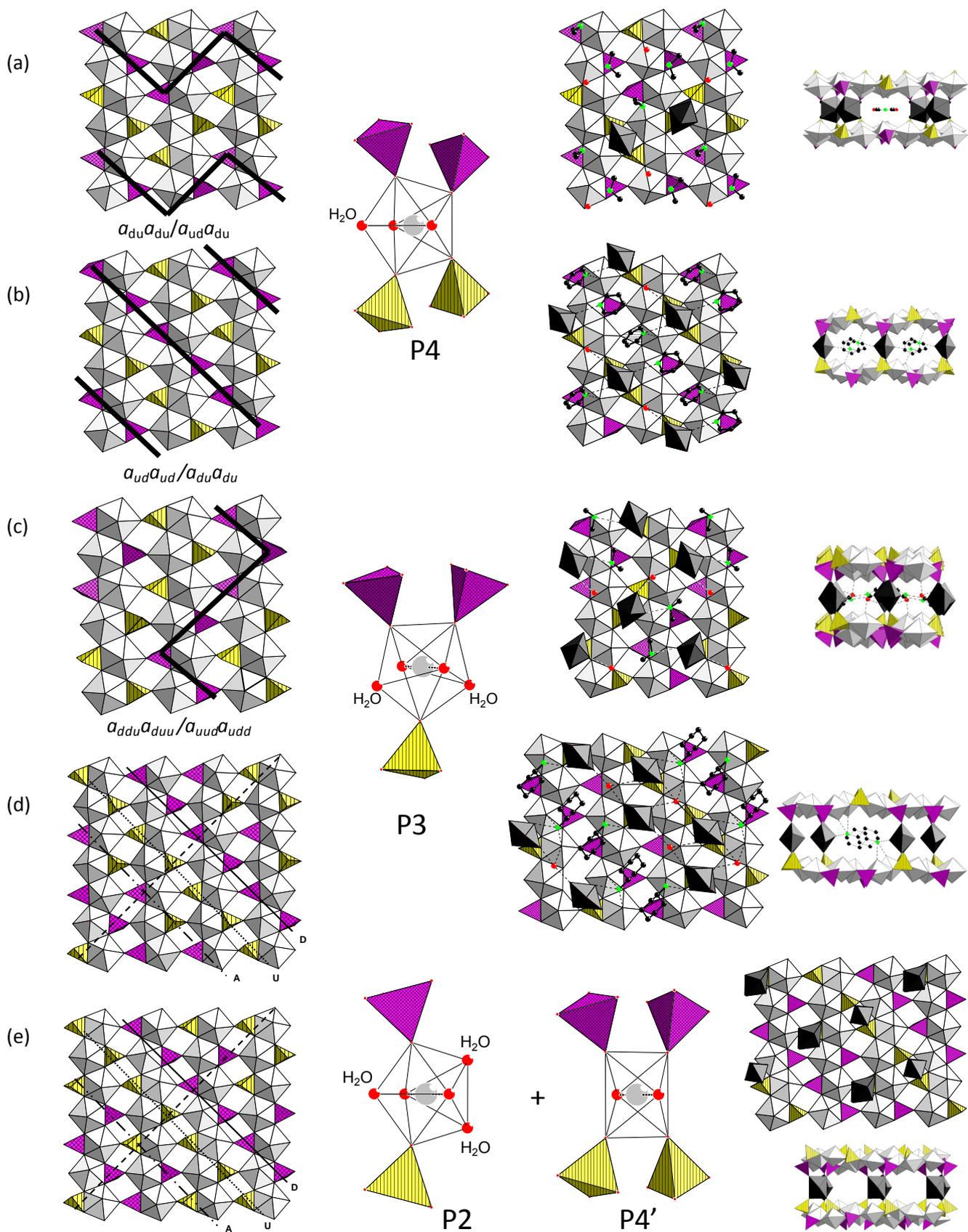


Figure 7 : Isomères géométriques, piliers uranyle et arrangements tridimensionnels mis en évidence dans les systèmes uranyle-vanadate d'amine C_nU5V4 (avec $n = 3$ à 7) et $DMetU5V4$ (a) $PyrU5V4$ (b) $DMetU4V3$, $isoPrU4V3$ et $TMetU4V3$ (c) $CHexU4V3$ (d) et $TButU4V3$ (e)

Les piliers de type P3 se retrouvent également dans le squelette inorganique de *CHexU4V3* (Figure 7d). L'arrangement des tétraèdres de la couche uranophane de ce composé est radicalement différent des précédents et présente 3 types de « lignes » de tétraèdres en diagonale des feuillets : des « lignes » de tétraèdres pointant vers le haut (U), des « lignes » de tétraèdres pointant vers le bas (D) et des « lignes » où les tétraèdres pointent alternativement vers le haut ou vers le bas (A). La distribution des tétraèdres conduit à une disposition particulièrement rapprochée des piliers et à de vastes canaux dirigés suivant [100]. Les molécules d'amine sont localisées dans les canaux.

L'arrangement des tétraèdres VO_4 du composé *TButU4V3* semble, à première vue, identique au précédent puisqu'il fait également apparaître des « lignes » de tétraèdres pointant vers le haut, des « lignes » de tétraèdres pointant vers le bas et des « lignes » où les tétraèdres pointent alternativement vers le haut ou vers le bas (Figure 7e). La différence entre les deux types de feuillets vient d'une translation des lignes alternées qui conduit à des séquences dd/ud/uu et du/ud si l'on considère les tétraèdres localisés de part et d'autre des carrés vides perpendiculaires aux lignes D, U et A pour *CHexU4V3* et *TButU4V3*, respectivement.

Le rapport U/V = 4/3 de *TButU4V3* résulte de la formation de deux types de piliers uranyle distribués à hauteur de 50% : des piliers P2 associés à deux tétraèdres VO_4 , $[(UO_2)(H_2O)_3O_2]$, déjà observés dans l'orthovanadate d'uranyle pentahydraté $[(UO_2)(H_2O)_3][(UO_2)(VO_4)]_2 \cdot 5H_2O$ [SAA00], et des piliers T4', $[(UO_2)O_4]$, liés à 4 tétraèdres VO_4 et pour lesquels la coordination équatoriale de l'uranyle est complète à 4 atomes d'oxygène au lieu de 5. La formule du squelette inorganique en prenant en compte les piliers différents s'écrit : $[(UO_2)(H_2O)_3][(UO_2)][(UO_2)_6(VO_4)_6]$. Le double type de pilier entraîne la formation de canaux et de cavités orientés suivant la direction [001].

III.1.1.4. Vers une formule générale des uranyle-vanadates à couche uranophane

En positionnant les uranyle-vanadates à couche uranophane sur un diagramme ternaire amine / VO_4^{3-} / UO_2^{2+} , il apparaît que toutes les phases identifiées sont des composés définis d'une même série pouvant être formulée $A_{2y/n}\{(UO_2)_{1-y}[(UO_2)(XO_4)]_y\} \cdot zH_2O$ où $y = 0, 1/2, 1/3, \text{ et } 1$ (Figure 8). Le terme $y=1$ (U/V=1) a été obtenu exclusivement en présence de diamines ($n=2$). La synthèse des différents isomères du terme $y=1/3$ (U/V=5/4) a été rendue possible par la présence de diamines ($n=2$) ou de monoamines ($n=1$) tandis que celle des isomères du terme $y=1/2$ (U/V=4/3), n'est permise qu'en présence de monoamines ($n=1$). La formulation de cette série a permis d'y inclure le terme $y=1$ (U/V=3/2) préalablement obtenu en synthèse hydrothermale et en absence de molécule organique [SAA00].

Il n'y a pas d'autres termes envisageables dans cette série si l'on ne considère que les piliers de type $PN=(UO_2)(H_2O)_{5-N}$ avec $N = 2, 3 \text{ et } 4$ identifiés au cours de cette étude. Cependant, la synthèse du composé *TButU4V3* a permis de révéler la possibilité de nouveaux piliers PN' avec $PN'=(UO_2)(H_2O)_{4-N}$ ($N = 4$ dans *TButU4V3*) et la possibilité d'avoir une présence simultanée de deux types de piliers P2 et P4' dans un même arrangement structural conduisant à un rapport $U/V_{moyen}=4/3$ ($y=1/2$). Une nouvelle série de composés tridimensionnel appartenant à une formule générale $A_{n^+}^{(N1+N2'-4)/n}\{PN1PN2'[(UO_2)(VO_4)]_{N1+N2'}\} \cdot zH_2O$ avec $PN1=(UO_2)(H_2O)_{5-N1}$ ($N1 = 2, 3, 4$) et $PN2'=(UO_2)(H_2O)_{4-N2'}$ ($N2' = 2, 3, 4$) susceptible de conduire à des rapports U/V=7/5 ($N1=2, N2'=3$) ou U/V=9/7 ($N1=3, N2'=4$) peut être ainsi envisagée.

Publication en lien avec ce travail : référence [16], annexe 1.

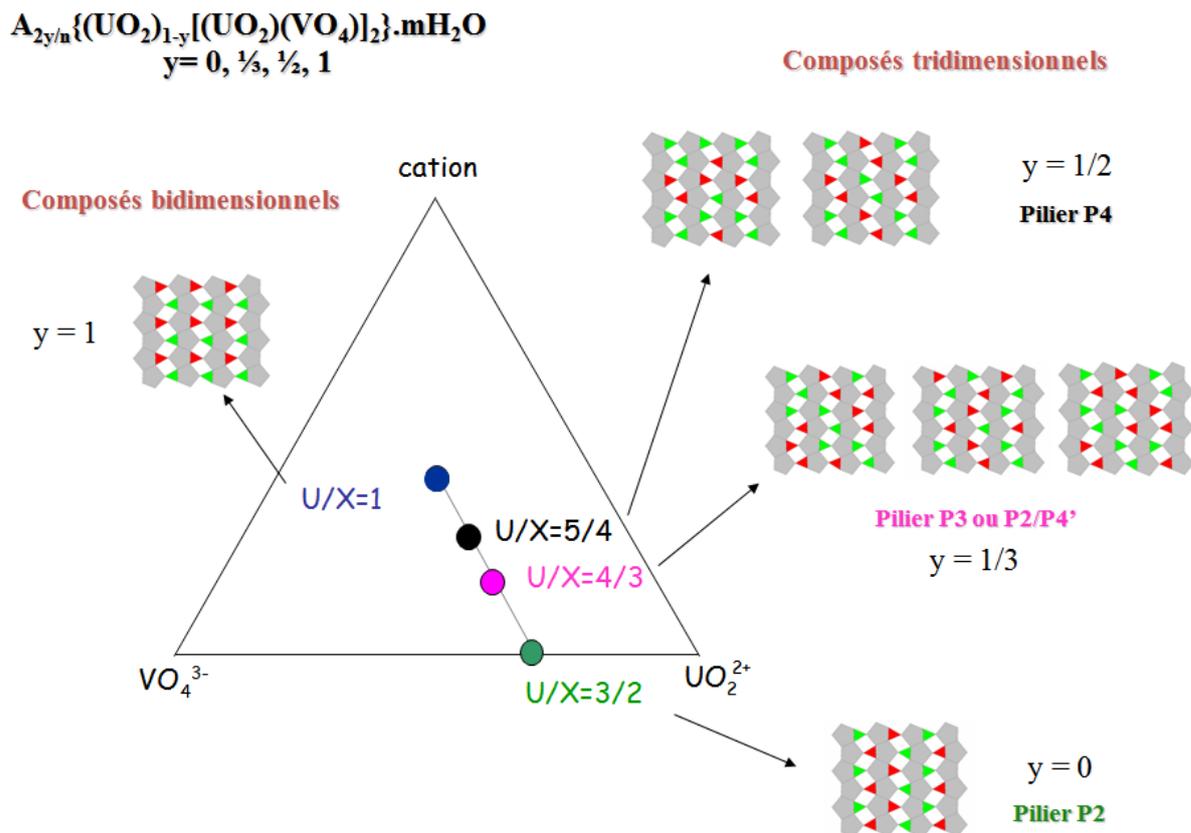


Figure 8 : Emplacement des composés définis de formule $A_{2y/n}\{(UO_2)_{1-y}[(UO_2)(XO_4)]_2\} \cdot zH_2O$ avec $y = 0, 1/2, 1/3, \text{ et } 1$ dans le diagramme ternaire amine / VO_4^{3-} / UO_2^{2+} . Isomères géométriques et piliers associés aux différentes valeurs de y .

III.1.1.5. Extension de la méthode de classification des couches uranophane

Les structures obtenues nous ont amenés à concevoir une classification étendue par rapport à celle initialement proposée par Locock et Burns [LOC03]. Celle-ci est basée sur la même notation u et d des tétraèdres pointant vers le haut ou vers le bas que la précédente. Il y a été ajouté une notation matricielle selon le modèle utilisé par Krivovichev [KRI06] pour décrire les uranyle-sélénates. Les colonnes de la matrice rendent compte de la suite des tétraèdres consécutifs entre deux rubans $\infty^1[UO_5]$, et non plus alternativement d'un côté et de l'autre du ruban, et les lignes reflètent l'orientation des tétraèdres espacés par un polyèdre UO_5 . La matrice d'orientation ainsi obtenue correspond, pour un isomère donné, à la « maille » élémentaire à partir de laquelle il est possible de décrire l'orientation des tétraèdres de l'ensemble de la couche.

La Figure 9 donne l'écriture matricielle des huit isomères uranophane connus à ce jour. Dans la suite du manuscrit les matrices seront écrites en ligne, les colonnes de la représentation matricielle étant notées entre parenthèses.

La classe (ud) (Figure 9a) regroupe les uranyle-vanadates *MPipUV* et *DabcoUV* ($y=1$), les uranyle-silicates de formule générale $M^{x+}[(UO_2)(SiO_3OH)]_x \cdot zH_2O$ ($M = Ca, [GIN88, VIS86], K [BUR98], Cs [BUR99], Mg [RYA77], Cu [ROS75]$ et $Pb[(UO_2)(SiO_4)] \cdot H_2O [ROS77]$ et un uranyle-arsénate $Mg[(UO_2)(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O [BAC91]$. Tous ces composés sont bidimensionnels.

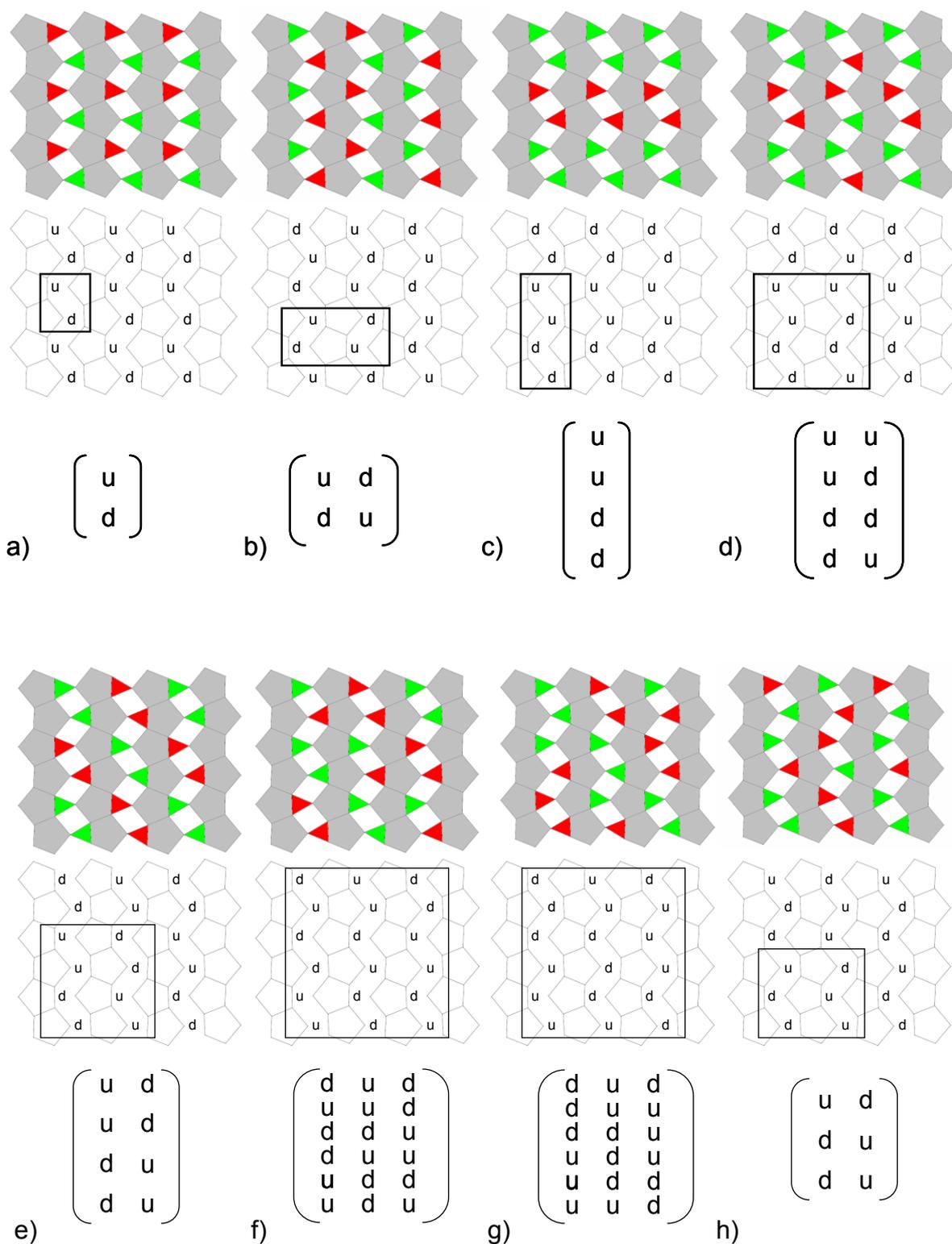


Figure 9 : Les différents isomères du feuillet uranophane avec leur table et leur matrice d'orientation.

La classe (ud)(du) (Figure 9b) se déduit de la classe (ud) en tradant la deuxième colonne (ud) d'un tétraèdre. Elle rend compte des composés de formule $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{XO}_4)]_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ avec $X=\text{V}$, $z=2$ [SAA00] ($\mathbf{y=0}$), $X=\text{P}$, $z=1$, [LOC02a], $X=\text{As}$, $z=1$ [LOC03b]. Tous ces composés présentent un arrangement structural tridimensionnel bâti à partir de piliers P2.

Les classes (uudd)(uddu) et (uudd)(dduu) (Figure 9d et e) se déduisent de la classe (uudd) (Figure 9c) par translation la colonne adjacente d'un ou de deux tétraèdres. Seul le composé β -uranophane présente une isométrie (uudd). Tous les atomes d'oxygène dirigés vers l'espace interfeuillet appartiennent à des groupements hydroxyle, empêchant ainsi toute construction de piliers : la structure est bidimensionnelle.

Dans l'isomère (uudd)(uddu), les suites (uu) autorisent la formation de piliers P4 dont l'agencement crée les lignes en zigzag où viennent se loger les gros cations comme le césium dans les uranyle-phosphate ou arsénates ([LOC02b], [LOC03a]), la diméthylamine monoprotinée ou les alkyl-amines diprotonnées dans les uranyle-vanadates (*DMetU5V4*, *CnU5V4*). Cet isomère conduit invariablement à des composés de rapport $U/X=5/4$ ($\gamma=1/3$ dans le cas des uranyle-vanadates).

La relation entre dimensionnalité et isomère géométrique (uudd)(dduu) est plus difficile à établir. En effet, cet isomère conduit à des composés bidimensionnels pour les systèmes uranyle-arsénate $\{NH(C_2H_5)_3\}[(UO_2)_2(AsO_4)(AsO_3OH)]$ [LOC04a] et uranyle-phosphate $\{NH(C_2H_5)_3\}[(UO_2)_2(PO_4)(PO_3OH)]$ [FRA98] du fait de l'effet combiné d'une amine de grande taille et de la présence de groupement hydroxyle dans l'espace interfeuillet. Le rapport $U/X=5/4$ et le caractère tridimensionnel se retrouvent, par contre, dans les composés synthétisés à partir de métaux alcalins (K [LOC02b], Rb [LOC02b, LOC03a] et Tl [LOC04b]) ou d'amines $(N_2C_4H_{12})[UO_2(H_2O)][(UO_2)(PO_4)]_4 \cdot H_2O$ [LOC04a], $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[(UO_2)][(UO_2)(PO_4)]_4$ [DAN-01] et $(C_5H_6N)[UO_2(H_2O)][(UO_2)(VO_4)]_4 \cdot 2H_2O$ (*PyrU5V4*, $\gamma=1/3$). Dans le composé $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[(UO_2)][(UO_2)(PO_4)]_4$ [DAN01], les atomes d'oxygène des tétraèdres placés dans l'intercouche sont plus éloignés que dans les autres structures et ne correspondent plus aux valeurs des distances entre atomes d'oxygène équatoriaux des bipyramides à base pentagonale (piliers P4) ce qui explique la formation de piliers P4', pour ce composé.

Les classes d'isomères plus complexes (udd)(duu) (*DMetU4V3*, *isoPrU4V3*, *TMetU4V3*) (Figure 9h) et (ddduu)(udddu)(uuddu) (*CHexU4V3*) (Figure 9g) ont été révélées par les synthèses dans le système uranyle-vanadate-monoamine et conduisent à des piliers P3, donc à des structures tridimensionnelles de rapport $U/V=4/3$ ($\gamma=1/2$). L'isomère (duddu)(uudd)(ddu) (Figure 9f) avait été préalablement observé dans l'uranyle-phosphate de tétrapropylammonium, $((C_3H_7)_4N)_2[(UO_2)_3(PO_3OH)_2(PO_4)]_2$ [FRA98] de structure bidimensionnelle du fait de la présence de groupements hydroxyle. Dans le composé *TButU4V3*, le squelette inorganique se compose pour moitié de piliers P4 et pour moitié de piliers P2.

L'écriture matricielle des isomères telle que proposée au cours de ce travail a permis de disposer d'une écriture simple rendant compte de nombreux isomères et mettant en relation la géométrie de ces isomères, la dimensionnalité des arrangements structuraux et la nature des piliers. Cette combinaison présente notamment l'avantage de prévoir rapidement le rapport U/X des composés. L'exercice de synthèse, permis par ce mode d'écriture, a montré les tendances suivantes (Figure 10) :

- Aucun composé synthétisé dans le système uranyle-vanadate-cations inorganiques monovalents ne présente de feuillet de type uranophane. En effet, la couche naturelle du système uranyle-vanadate, la carnotite, est extrêmement stable et se forme naturellement en présence de cations métalliques.
- Quel que soit le système uranyle-oxoanion, si l'atome d'oxygène apical du tétraèdre oxoanion dirigé vers l'espace intercouche appartient à un groupement hydroxyle, les structures obtenues sont invariablement bidimensionnelles.

- Dans les systèmes où les couches uranophane se forment en présence de cations métalliques, ces derniers jouent principalement le rôle de compensateur de charge tandis que les amines protonées jouent plutôt un rôle d'agent directeur de structures (template), en orientant les tétraèdres de telle sorte à ce qu'une face triangulaire soit approximativement parallèle à l'amine et que l'oxygène apical soit dirigé vers l'espace intercouche opposé.
- Quel que soit l'isomère uranophane rencontré, le cation organique (et parfois le cation inorganique) peut se disposer, suivant sa taille, entre deux faces triangulaires de tétraèdres, ou dans le berceau formé par deux faces triangulaires de tétraèdres séparées par un rectangle vide.

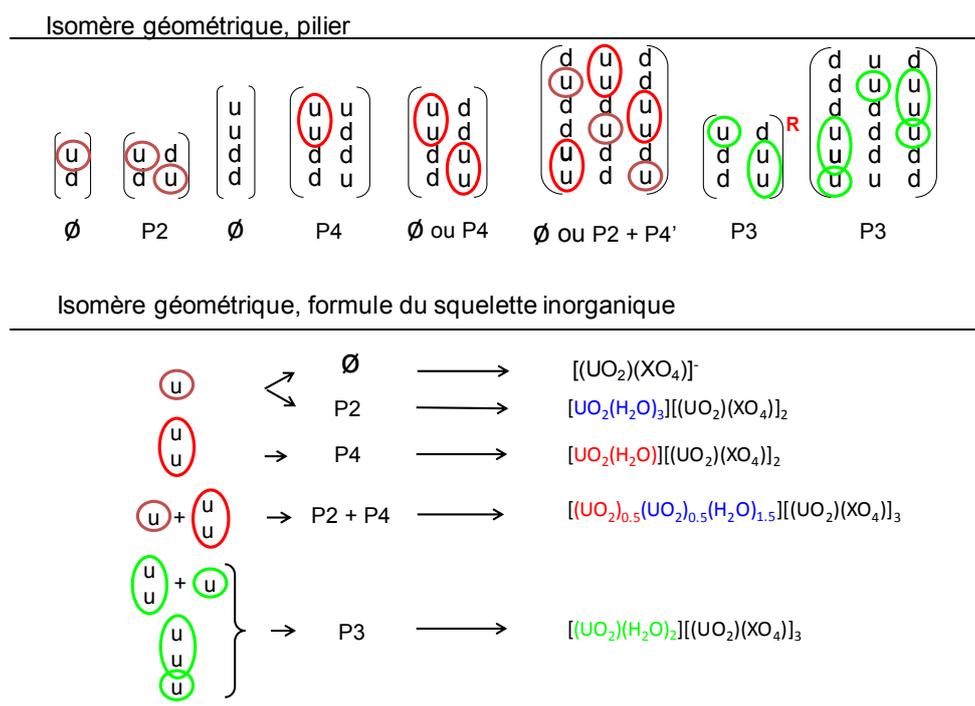


Figure 10 : Relation entre isomères géométriques des feuillets uranophane, type de pilier, dimensionnalité et formule du squelette inorganique.

Publication en lien avec ce travail : référence [17], annexe 1.

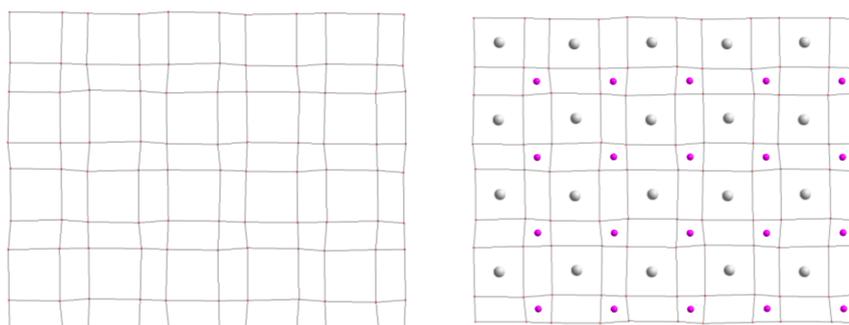
III.1.2. Les uranyles phosphates

L'étude des uranyle-phosphates a fait suite à celle des uranyle-vanadates du fait des nombreuses relations structurales existant entre ces deux systèmes. De la même façon que le travail entrepris précédemment les synthèses hydrothermales ont été réalisées en milieu acide, neutre ou basique. Elles ont été, par contre, limitées aux diamines linéaires.

L'utilisation des diamines 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane et 1,5-diaminopentane en conditions acides conduit aux uranyle-phosphates tridimensionnels $(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3)_2\{[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_4\}$ (C3U5P4), $(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2\{[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_4\}$ (C4U5P4) et $(\text{CH}_2)_5(\text{NH}_3)_2\{[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_4\}$ (C5U5P4). Les composés sont isostructuraux des uranyle-vanadates correspondant : couches de topologie anionique uranophane d'isométrie (uudd)(uddu) et piliers de type P4.

En milieu neutre ou basique, les alkyl-amines $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, avec $n \geq 3$, se décomposent conduisant à l'uranyle-phosphate d'ammonium trihydraté, $\text{NH}_4[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de rapport U/P=1. La structure bidimensionnelle de ce composé résulte d'un empilement de couches infinies $\infty[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]^-$ formée de l'association d'ions uranyle en coordination bipyramidale à base carrée $(\text{UO}_2)\text{O}_4$ partageant tous les sommets du plan équatorial avec des tétraèdres PO_4^{3-} , dont l'orientation varie suivant le type de cation (Figure 11). Cet arrangement correspond à une topologie anionique de type autunite, constituée de l'assemblage de carrés et de rectangles plus ou moins déformés, caractéristique des uranyle-phosphates à l'état naturel.

Topologie autunite



Couche autunite

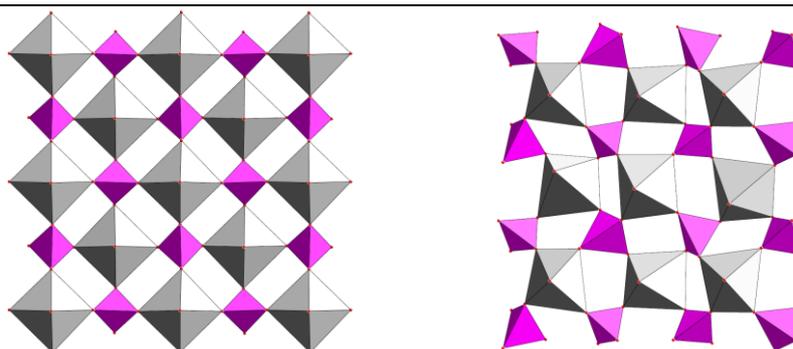


Figure 11 : Topologie de type autunite. Couches de type autunite obtenues par occupation des carrés par les atomes d'uranium et de phosphore. Déformation de la couche observée en présence de cuivre.

A l'inverse des alkyl-amines à chaînes longues, l'éthylènediamine reste stable en milieu basique et conduit à une réduction inattendue de l'uranium (VI), initialement introduit sous forme de nitrate d'uranyle hexahydraté, en uranium (IV). Une telle réduction de l'uranium en présence d'amine (homopiperazine ou éthylènediamine) avait déjà été mentionnée dans la littérature : en milieu fluorhydrique, elle entraîne la formation de $(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2[\text{U}_2\text{F}_{10}]$ [ALM00]. En milieu phosphate (conditions mises en œuvre au cours de ce travail), elle entraîne la formation de cristaux de phosphate d'uranium (IV) et d'éthylènediamine di-protonée, $(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2[\text{U}(\text{PO}_4)_2]$ (C2UP2).

C2UP2 présente une structure bidimensionnelle formée de couches anioniques pseudo-hexagonales $\text{U}(\text{PO}_4)_2^{2-}$ où chaque octaèdre UO_6 est lié à 6 tétraèdres PO_4 (Figure 12). Des couches semblables de formule $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_3\text{X})_2]$ ont été mises en évidence dans les composés où $\text{X} = \text{OH}$, $\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_3\text{OH})_2$ avec $\text{M} = \text{Hf}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, isotopes de $\text{Zr}(\text{PO}_3\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ([CLE69] [TRO77]) et où $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$ (formule $\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2$) ([CAB96] [POO96]) mais les composés référencés dans la littérature présentent des couches neutres et les espaces intercouches sont soit vides (composés $\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2$), soit

occupés par des molécules d'eau (composés $M^{IV}(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$) tandis que dans le cas de C2UP2 l'espace interfeuillelet est occupé par les molécules d'éthylène diamine diprotonée $[C_2H_{10}N_2]^{2+}$ afin de compenser la charge anionique des feuillettes (Figure 12).

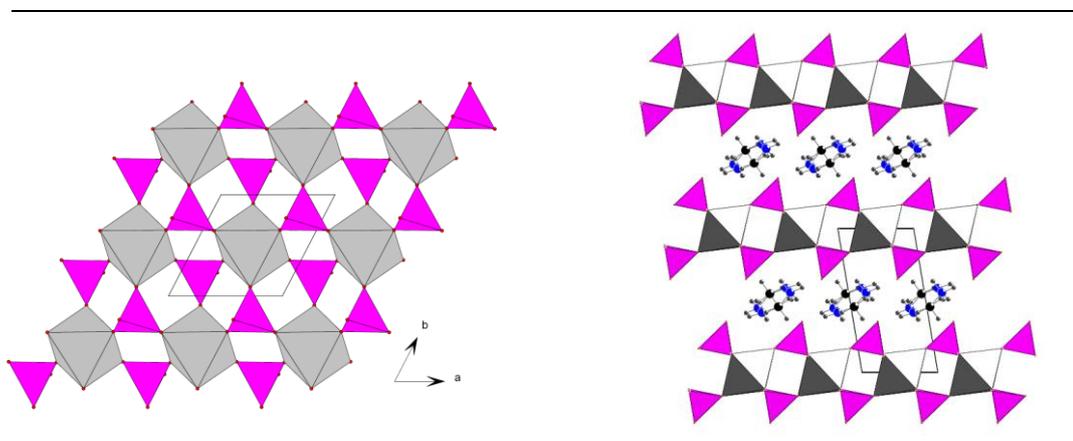


Figure 12 : Vue de la couche inorganique de $\alpha\text{-}(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2[\text{U}(\text{PO}_4)_2]$ suivant la direction $[001]$ et empilement des couches dans la direction $[001]$.

Une optimisation des conditions de synthèse a permis d'obtenir C2UP2 pur et de réaliser une étude de la stabilité thermique de cette phase. C2UP2 subit une transition de phase réversible à 230°C au cours de laquelle la symétrie du composé passe de triclinique à monoclinique. L'arrangement structural de la phase haute température $\beta\text{-C2UP2}$ est conservé par rapport à la phase obtenue à température ambiante $\alpha\text{-C2UP2}$. La différence réside dans la position relative des couches et dans la position et l'orientation des molécules d'éthylène diamine qui conduisent à un réseau de liaison hydrogène différent (Figure 13). $\beta\text{-C2UP2}$ reste stable jusqu'à environ 320°C avant de se décomposer en une phase amorphe qui cristallise sous forme de diphosphate UP_2O_7 au-delà de 650°C.

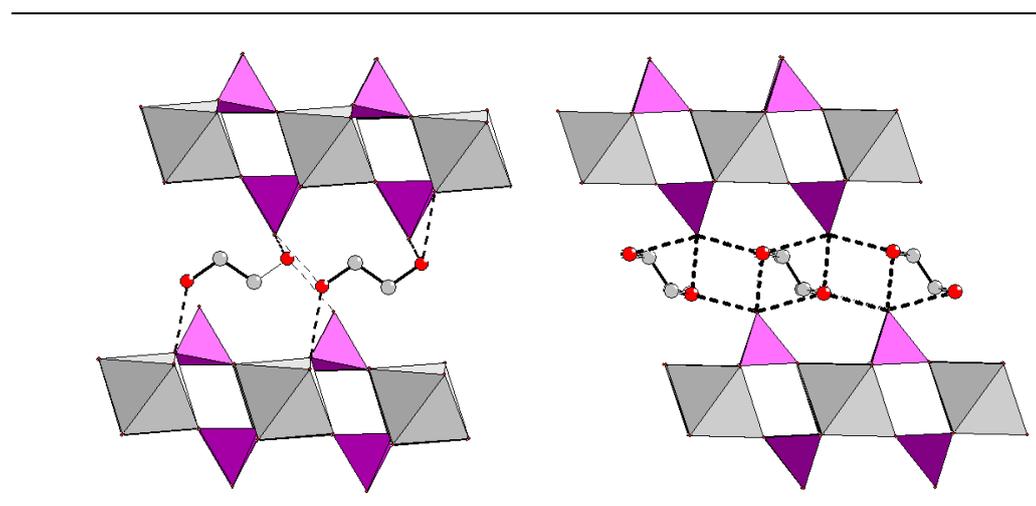


Figure 13 : Projection des variétés $\alpha\text{-}(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2[\text{U}(\text{PO}_4)_2]$ et $\beta\text{-}(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2[\text{U}(\text{PO}_4)_2]$ montrant l'empilement des couches, le positionnement de l'éthylène diamine dans l'espace interfeuillelet et le réseau de liaison hydrogène.

Publication en lien avec ce travail : référence [19], annexe 1.

III.2. Système lanthanide ou actinide/ oxalate

La thématique de recherche développée au laboratoire sur les oxalates trouve son origine dans le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction) mis en œuvre industriellement par AREVA à La Hague et qui utilise l'acide oxalique pour précipiter le plutonium issu du traitement du combustible nucléaire irradié. Le plutonium, récupéré sous forme d'un oxalate solide de Pu(IV), $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est ensuite traité thermiquement pour être converti en oxyde, PuO_2 . Ce dernier est mélangé et cobroyé à de l'oxyde d'uranium, UO_2 , pour former le combustible MOX (Mixed OXide) utilisé dans 20 des 34 réacteurs à eau pressurisée français (REP) de la série 900 MWe. La récupération du plutonium via le procédé PUREX offre l'avantage d'optimiser les ressources énergétiques en valorisant une partie des déchets (fermeture partielle du cycle du combustible) et de diminuer l'inventaire radiotoxique de ces derniers. Elle isole cependant le plutonium des autres éléments issus du combustible nucléaire dit usé ce qui peut représenter un danger en terme de prolifération. Une autre voie, envisagée dans le cadre du développement des usines et des réacteurs du futur notamment des réacteurs à neutrons rapides (RNR), prévoit donc la gestion groupée des actinides. Ce procédé, qui accentuerait les avantages précédemment cités tout en présentant une résistance accrue au risque de prolifération, se doit d'être mis en œuvre, au moins pour les premières évolutions d'usines, sans rupture avec le procédé et les technologies des usines du cycle françaises actuelles (La Hague et MELOX). Le principe se base donc sur une amélioration du procédé PUREX et consiste à favoriser, dans un premier temps, le recyclage simultané de l'uranium et du plutonium puis à le déployer au recyclage de l'ensemble des actinides mineurs. Le procédé GANEX (Grouped Actinide EXtraction) est envisagé dans cette optique. Il s'agit d'un procédé en deux étapes, visant à séparer spécifiquement l'uranium, puis à extraire conjointement le plutonium et les actinides mineurs. Le traitement-recyclage des actinides mineurs en RNR est envisagé, soit en mode homogène - les actinides entrent dans la composition du combustible sous forme d'un oxyde mixte -, soit en mode hétérogène - les actinides font l'objet d'assemblages ou de cibles dédiées à la transmutation, sans plutonium.

Le retour d'expérience du procédé PUREX a montré que la précipitation oxalique est une voie robuste pour la synthèse de précurseurs de combustible oxyde. Dans cette optique, la coprécipitation d'oxalates mixtes d'actinides est une voie envisageable pour la formation de combustibles incluant deux ou plusieurs actinides issus du recyclage. C'est dans ce cadre qu'une collaboration étroite entre le CEA, AREVA et l'équipe de Chimie du Solide et Matériaux du Nucléaire de l'Unité de Catalyse de Chimie du Solide s'effectue depuis plusieurs années.

Mon activité a été réalisée en grande partie dans la continuité des collaborations existantes. Les recherches se sont orientées vers la synthèse et la caractérisation de précurseurs (i) oxalates de lanthanides, utilisés comme analogues des actinides (III), (ii) oxalate d'actinides (IV) utilisant l'uranium ou le thorium, (iii) oxalates mixtes d'actinides (IV) et de lanthanides simulant les oxalates mixtes actinides (IV) et actinides (III) synthétisés au CEA Marcoule.

Les oxalates de lanthanide ont été étudiés dans le cadre de la thèse d'Alexandre Mer (MESR, 2007/2010), du master 2 de Julie Wattelier (2012/2013) et du master 1 de Marine Ellart (2011/2012). Ils le sont encore au travers de la thèse d'Anne-Lise Vitart (CFR CEA 2011/2014).

Les oxalates d'actinides ont été obtenus et caractérisés en parallèle à d'autres systèmes dans le cadre de la thèse de Florent Blanchard (CIFRE ANRT-AREVA 2010/2013) et dans le cadre d'une ANR entre l'UCCS, le Laboratoire Interfaces

de Matériaux en Evolution (LIME) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) et le Laboratoire de Conversion des Actinides et Radiolyse (LCAR) du CEA Marcoule (porteur F. Abraham).

Les oxalates mixtes IV/III ont fait l'objet des thèses de Christelle Tamain (CFR CEA 2008/2011) et d'Ana Gil-Martin (CTCI CEA AREVA 2010/2013).

III.2.1. Introduction

La structure des oxalates de métaux d ou f résulte de l'assemblage de ces métaux via des ligands oxalate pontant pour former, dans la plupart des cas, un polymère de coordination. Il existe une grande variété de compositions chimiques qui se traduit par une grande richesse structurale et cristalochimique de ce type de composés due, à la multitude de cations compensateurs de charge qui peut être associée au squelette oxalato-métallique (alcalins, alcalino-terreux, molécules organiques..), à la diversité des autres ligands susceptibles d'intégrer le réseau (nitrates, squarates, sulfates, phosphates, carbonates, halogènes, peroxydes ...) ainsi qu'au caractère versatile des modes de coordination du ligand oxalate. Ainsi, le nombre d'atomes d'oxygène du groupement oxalate impliqué dans la coordination du ou des centre(s) métallique(s) va définir le caractère monodentate, bidentate, tridentate ou tétradentate du ligand et la disposition des atomes d'oxygène pontant les centres métalliques les uns par rapport aux autres va déterminer le mode de coordination (Figure 14).

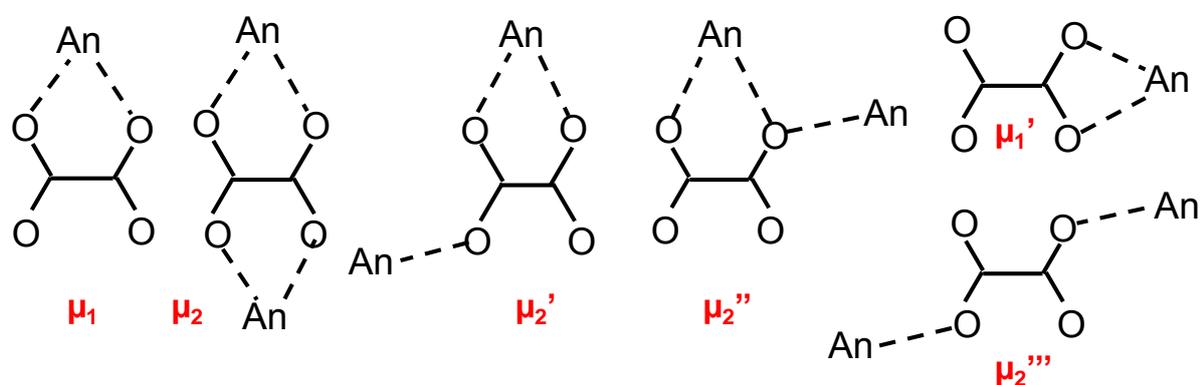


Figure 14 : Illustration de la variété des modes de coordination des groupements oxalate rencontrés dans les oxalates d'actinide (référence [25], annexe 1)

Il est possible de classer les oxalates en quatre catégories dépendant de leur composition. Les oxalates dits 'simples' représentent les composés pour lesquels le squelette oxalato-métallique est de charge neutre et seul un élément métallique est présent. Les oxalates dits 'doubles' possèdent un squelette anionique dont la charge est compensée par la présence de cations autres que des métaux de transition. Les oxalates 'mixtes' sont les composés qui intègrent plusieurs cations métalliques au sein du squelette oxalato-métallique. Les oxalates à ligands mixtes associent un ou plusieurs autres ligands à l'oxalate dans le squelette métal-ligands. La suite du manuscrit porte sur ces quatre catégories de composés. Elle se limite aux composés d'actinides IV et de lanthanides qui constituent les modèles des systèmes intéressant le domaine du nucléaire et qui représentent les systèmes chimiques ayant été au centre de ce travail : Ln/H₂C₂O₄, U(IV)/H₂C₂O₄, Ln/H₂C₂O₄/amines, Ln/H₂C₂O₄/N₂H₅, Ln-An(IV)/H₂C₂O₄/M avec M = cation alcalin ou de type 'CHON' (oxonium, ammonium, hydrazinium, hydroxylammonium) et Ln/H₂C₂O₄/HNO₃.

III.2.2. Mise en place d'un outil de description de la structure des oxalates de lanthanide et d'actinide

Il n'est pas aisé de se repérer dans la lecture structurale des phases oxalate : des composés isoformulaires peuvent être très différents d'un point de vue structural tandis que des composés isostructuraux peuvent présenter des symétries cristallines et des mailles très différentes ! La rédaction de ce manuscrit a donc été l'occasion de réfléchir à une façon d'uniformiser la description des composés. Je me suis basée pour cela sur une description structural de l'édifice oxalato-métallique n'intégrant pas, en première approche, les éventuels cations compensateurs de charge.

Le premier travail a consisté à définir le polyèdre de coordination du lanthanide ou de l'actinide, considéré comme unité primaire de construction de l'édifice. Des unités secondaires ont ensuite été identifiées et nommées [1], [2], [4] et [6] pour les plus fréquemment rencontrées, en fonction du nombre d'unités primaires impliquées dans leur construction.

L'assignation [1] désigne ainsi un édifice pour lequel l'unité secondaire équivaut à l'unité primaire $[\text{An/Ln}(\text{ox})_x]^{y-}$ (monomère) et [2] correspond à un assemblage d'unités primaires en unités secondaire dimères, $[(\text{An/Ln})_2(\text{ox})_x]^{y-}$, quel que soit la molécule ou le cation qui assure la cohésion de l'assemblage.

Au-delà de 2 atomes métalliques au sein de l'unité secondaire, la géométrie des unités a été prise en considération en remplaçant les liaisons entre les métaux (lanthanides et/ou actinides), issues du partage des groupements oxalates ou de la mise en commun d'atomes d'oxygène, par des traits (Figure 15).

Les unités secondaires [4] sont formées de l'assemblage de quatre unités primaires représentées par des nœuds aux sommets d'un carré plus ou moins déformé. Les unités secondaires [6] se basent sur l'enchaînement de six polyèdres de lanthanide ou d'actinide. Dans ce cas, la nature du polygone est précisée par une lettre apposée au nombre 6 : h pour hexagone, r pour rectangle et t pour trapèze.

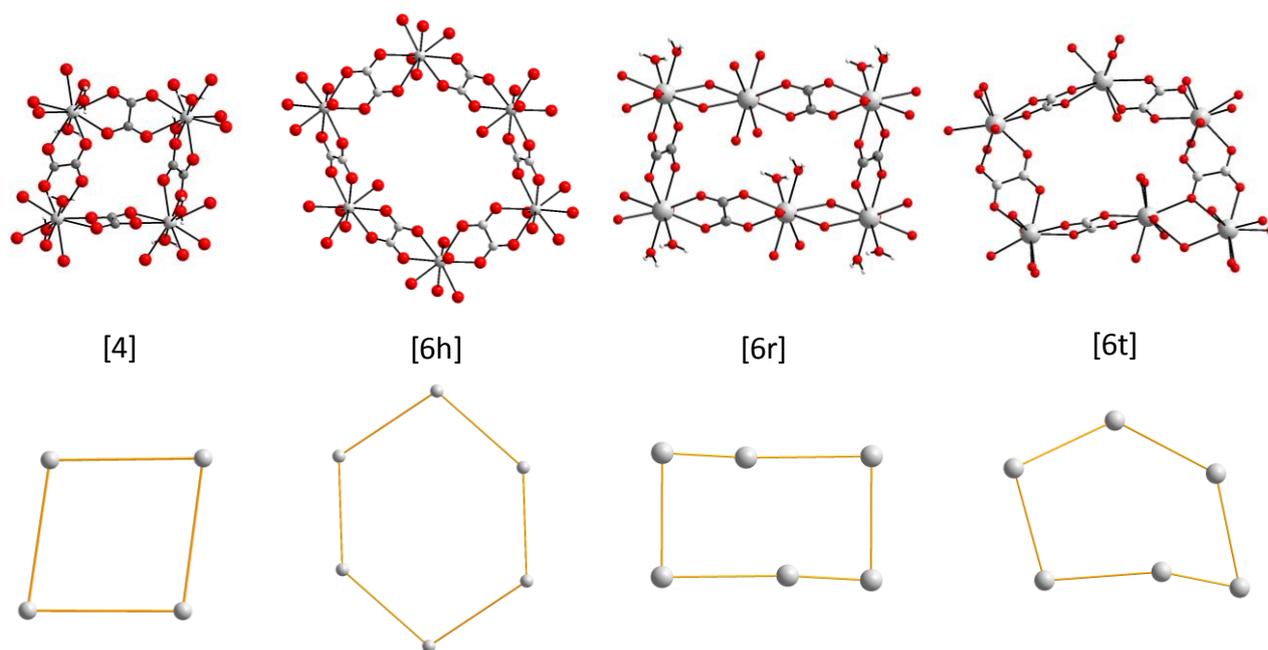


Figure 15 : Unités secondaires à plus de 2 unités primaires mises en évidence dans les oxalates de lanthanide et d'actinide. Géométrie associée aux unités secondaires en fonction du nombre de nœuds.

La dimensionnalité de l'édifice a été prise en compte par ajout d'un chiffre, en exposant, placé à l'avant des crochets. Ainsi, les composés adimensionnels constitués de l'association de monomères $[An/Ln(ox)_x]^y$ ou de dimères $[(An/Ln)_2(ox)_x]^y$ sont désignés respectivement par $^0[1]$ et $^0[2]$. Lorsque les composés sont formés de la juxtaposition de chaînes de monomères, la monodimensionnalité est désignée par le chiffre 1 placé en exposant ce qui conduit à l'écriture $^1[1]$ (Tableau 3). La classe structurale de composés formés de chaînes de cycles à quatre chaînons, est dénommée $^1[4]$, tandis que celles des oxalates simples de lanthanides (III) et d'actinides (IV), $\{Ln_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6\} \cdot 4H_2O$ et $\{An(C_2O_4)_2\} \cdot 6H_2O$, formés de feuillets de cycles à 6 ou 4 chaînons respectivement, sont définies par $^2[6h]$ et $^2[4]$ (Tableau 3). Enfin, lorsque deux types d'unités secondaires coexistent dans un même feuillet, les deux géométries sont prises en compte en étant séparées par un point. Un composé pour lequel des cycles à 10 et à 6 chaînons alternent au sein d'une même chaîne dont la répétition forme le feuillet va ainsi appartenir à une classe structurale $^2[{}^1(10.6h)]$ tandis que s'il s'agit d'un assemblage de chaînes de cycles à 4 chaînons et de chaînes de cycles à 6 chaînons, le feuillet s'écrira $^2[{}^1(6h).{}^1(4)]$ (Figure 16 et Tableau 3).

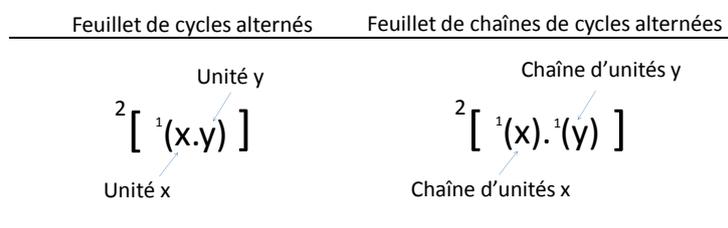


Figure 16 : Mode d'écriture des plans de cycles contenant deux types d'unité secondaire

Les composés tridimensionnels peuvent tous être considérés comme la superposition de feuillets qui s'associent par le biais de groupements oxalate ou de ponts oxygène. Ils sont décrits par la nature du feuillet, telle que définie ci-dessus, et par le format des tunnels générés par les différentes symétries de l'assemblage. La nature des tunnels a été établie sur une base identique à la définition des feuillets, soit en considérant le nombre de nœuds (ou de chaînons) impliqués dans la dimension de l'ouverture tunnels. Lorsque deux types d'ouverture de tunnels coexistent dans une même direction, elles sont séparées par un point et placées entre deux barres verticales. Les composés tridimensionnels se formulent en juxtaposant l'écriture du feuillet et celle des sections des tunnels placées entre parenthèses. Le tout est mis entre accolade avec le chiffre 3 placé devant, en exposant (Figure 17).

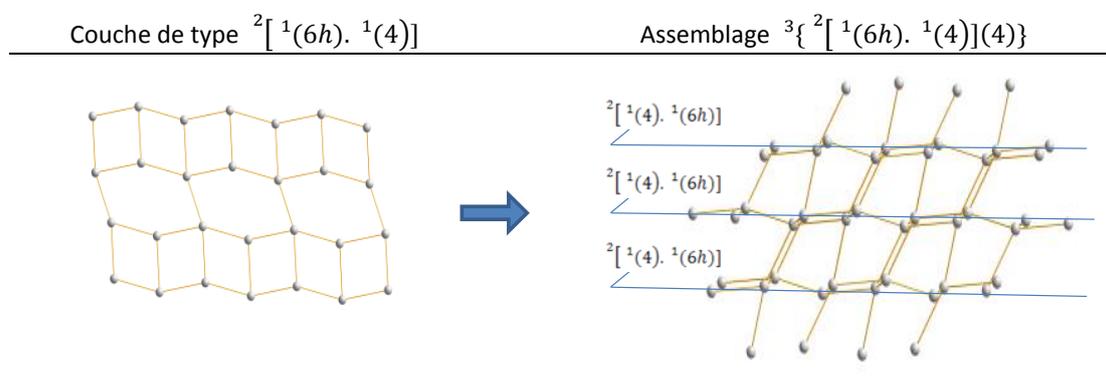
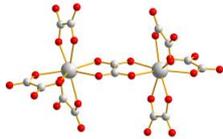
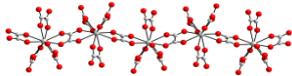
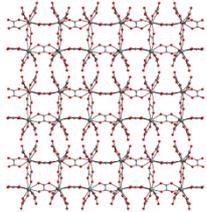
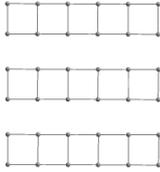
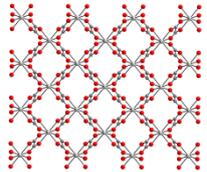
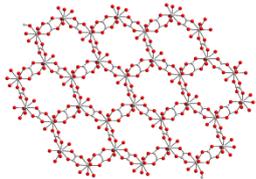
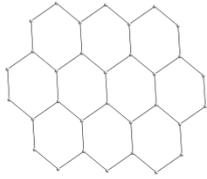
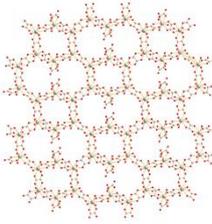
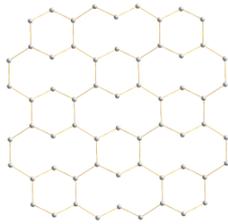
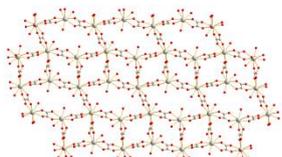


Figure 17 : Exemple d'écriture d'un édifice tridimensionnel considéré comme issu de la superposition de feuillets d'unités secondaires

Tableau 3: Exemples de modes d'assemblages des unités primaires et secondaires rencontrés dans les oxalates de lanthanide et d'actinide. Nomenclature utilisée pour les désigner.

Description structurale	Assemblage	Topologie	Ecriture
Assemblage de monomères		—	$^0[1]$
Assemblage de dimères		—	$^0[2]$.
Chaînes de monomères		—	$^1[1]$.
Chaîne de cycles à 4 chaînons			$^1[4]$
Plan de cycles à 4 chaînons			$^2[4]$
Plan de cycles à 6 chaînons			$^2[6h]$
Plan de cycles alternés			$^2[{}^1(10.6h)]$
Plan de chaînes de cycles alternées			$^2[{}^1(6h). {}^1(4)]$

Au total, sept types de couches ont été identifiés à partir de l'analyse structurale des oxalates d'actinide ou de lanthanide simples, doubles ou mixtes extraits des bases de données cristallographiques (ICSD et CSD), sachant que seuls les composés au sein desquels les atomes d'oxygène coordonnent l'élément f ont été retenus ce qui représente une centaine de composés environ. Les différents agencements spatiaux des couches conduisent à l'existence de six types de tunnels allant de 4 à 10 chaînons d'ouverture (tableaux 1, 2, 3 et 4, annexe 2). En prenant en compte toutes les dimensionnalités et tous les arrangements structuraux, le mode d'écriture simplifié permet de répartir les oxalates d'actinides ou de lanthanides simples, doubles ou mixtes de la littérature en vingt-deux classes structurales. Cette étape de travail nous a permis de disposer d'un outil de classification des composés permettant d'accéder rapidement au type d'arrangement structural et à la dimensionnalité de l'édifice. Ce mode d'écriture simplifié sera utilisé à la suite du manuscrit afin de comparer aisément les arrangements structuraux des phases mises en évidence et de les mettre en perspective par rapport aux structures référencées dans la littérature.

III.2.3. Oxalates simples de lanthanide

III.2.3.1. Bibliographie

Quatre familles d'oxalates simples de lanthanide se distinguent en fonction du polyèdre de coordination des atomes de lanthanide (tableau 1, annexe 2). La série $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ correspond aux composés pour lesquels l'atome de lanthanide est entouré de trois molécules d'eau et de trois oxalates bidentates (NC = 9). Dans la famille $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ soit une des molécules d'eau ne participe plus à la sphère de coordination (NC = 8) [HAN73a] soit elle est 'remplacée' par un oxalate monodentate (NC = 9) ([YAN09] [CHE10] [ATH12] [CAO12] [TRO03] [HAO12]). Dans la série $\{[\text{Ln}(\text{H}_3\text{O})]_2(\text{ox})_4\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [WAN13], deux des molécules de la sphère de coordination d'eau sont remplacées par un groupement oxalate bidentate et la troisième par un ion hydronium. Le dernier composé de la série, un hydroxyoxalate de composition $\{[\text{La}(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{ox})\}$ [MOA09a], présente des atomes de lanthanide en coordination 10, environnés de 4 molécules d'eau, d'un oxalate bidentate et de quatre groupements hydroxyle.

L'ensemble des composés appartenant aux familles prédéfinies ci-dessus présentent trois types de feuillets, ${}^2[6h]$, ${}^2[6r]$ et ${}^2[{}^1(10.6h)]$, répartis en 6 classes structurales (Tableau 1, annexe 2). Les modes d'empilement des feuillets conduisent pour leur grande majorité à des structures bidimensionnelles. Les structures tridimensionnelles possèdent des tunnels dont la dimension varie de 4 à 10 chaînons, la structure la plus ouverte correspondant à celle de l'oxalate le plus hydraté, $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ([CAM03] [KUS10]).

III.2.3.2. Etude des solvates

Les oxalates de lanthanide des séries $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se différencient par le nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination. Ces deux familles de composés peuvent se formuler, de manière générale, $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ où x représente le nombre total de molécules d'eau de coordination et y le nombre de molécules d'eau libre. Pour une valeur de x constante, le nombre de molécules d'eau libre, y, va moduler le type de feuillet et l'agencement structural des composés.

Ainsi, les composés sans molécules d'eau libre de la série $x=6$ présentent une structure bidimensionnelle qui se caractérise par l'empilement de feuillets de type ${}^2[6r]$. Lorsque le nombre de molécules d'eau libre augmente ($y=2.5$ à 6) ou qu'une molécule de solvant (méthanol, acide nitrique ou éthylènediamine) pénètre dans la structure cristalline, le caractère bidimensionnel de l'ensemble est maintenu mais les feuillets deviennent de type ${}^2[6h]$. Lorsque $y = 12$, une partie des cycles à 6 chaînons s'ouvre conduisant à des feuillets constitués de l'alternance de cycles de 10 et 6 lanthanides d'ouverture, de type ${}^2[6h. 10]$, et à une structure tridimensionnelle présentant de larges tunnels, ${}^3\{ {}^2[6h. 10](10, |8.4|, 6) \}$ (Figure 18).

Dans la série $x=4$, les composés présentent soit une structure bidimensionnelle, très proche du type ${}^2[6h]$ de la série précédente, soit une structure tridimensionnelle caractérisée par la présence de dimères $[\text{Nd}_2\text{O}_{16}]$, issus de la mise en commun d'un côté de deux polyèdres NdO_9 , dont l'assemblage conduit à des feuillets de type ${}^2[6r]$ (Figure 19). Pour un polyèdre de coordination de 9 et un nombre de molécules d'eau libre, y , est égal à 2, la liaison entre les atomes de lanthanides des dimères appartient au cycle à 6 chaînons. Lorsque $y = 0$, la liaison Ln-Ln des dimères participe à l'assemblage des feuillets de cycles à 6 chaînons oxalates en double couches. Les feuillets double-couches s'empilent selon un agencement bidimensionnel formant une superposition de chaînes de cycle 4, de type ${}^2\{ {}^2[6r](4) \}$.

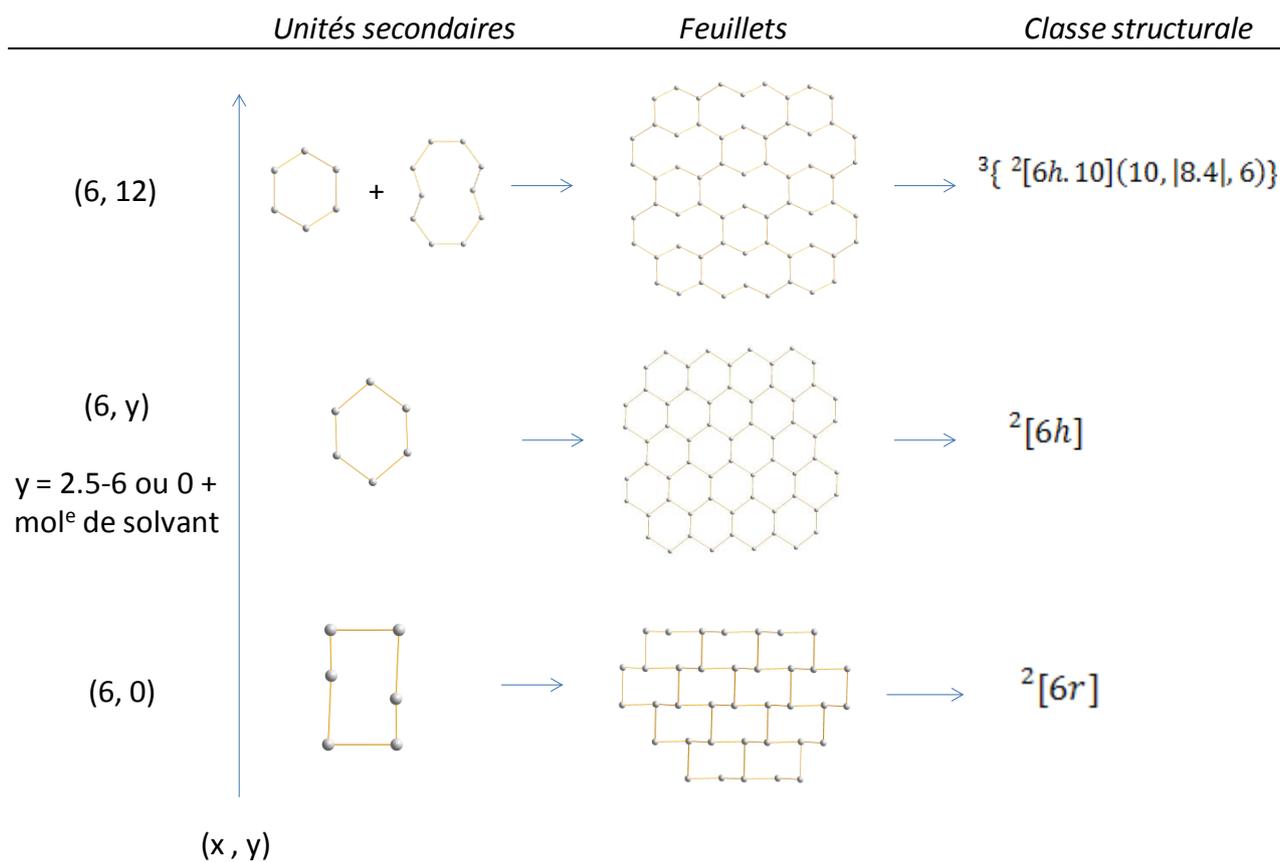


Figure 18 : Unités secondaires, feuillets et classes structurales des oxalates de lanthanide simples de la famille $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ avec $x =$ nombre de molécule d'eau de coordination et $y =$ nombre de molécules d'eau libre.

Le degré d'hydratation, et donc la structure cristalline des composés, ont pu être modulés en variant le mode de synthèse (précipitation, synthèse hydrothermale et diffusion lente) et les conditions opératoires (température, temps de synthèse, modification de solvant, ajout d'additifs).

Ce travail, en partie réalisé dans le cadre du master 2 de Julie Wattelier, a permis de mettre en relation la formation de bon nombre des hydrates à partir de l'étude de l'influence de paramètres physico-chimiques simples que sont le temps et l'ajout d'éthanol au milieu eau, nitrate de lanthanide et acide oxalique (Figure 19) tandis que les protocoles de synthèse reportés dans la bibliographie sont disparates et mentionnent, pour un certain nombre, l'utilisation de réactifs ou d'éléments n'entrant pas dans la composition chimique des oxalates formés (sodium, monoamine, bis-carboéthylgermanium, acide terephthalique, carbonate de guanidinium...).

Une synthèse hydrothermale de courte durée (environ quelques heures), réalisée en présence de nitrate de néodyme et d'acide oxalique dans l'eau, conduit au composé de référence $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, caractérisé par le couple $(x; y) = (6; 4)$, généralement obtenu pour ces systèmes. Une augmentation du temps de chauffe (environ vingt heures) permet de passer à l'hydrate inférieur $(6; 0)$. A partir d'une trentaine d'heures de synthèse, la formation de $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\}$ s'accompagne de celle de monocristaux des phases tridimensionnelles de la famille $x=4$, $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (composé $(4; 2)$). Enfin, le composé $(4; 0)$ libre de molécules d'eau 'zéolithique', $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\}$, peut être obtenu par modification de solvant, simplement en ajoutant de l'éthanol. L'obtention de cette variété la plus anhydre $(4; 0)$, sous forme pure par formation de $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\}$, n'avait pas encore été mentionnée dans la littérature.

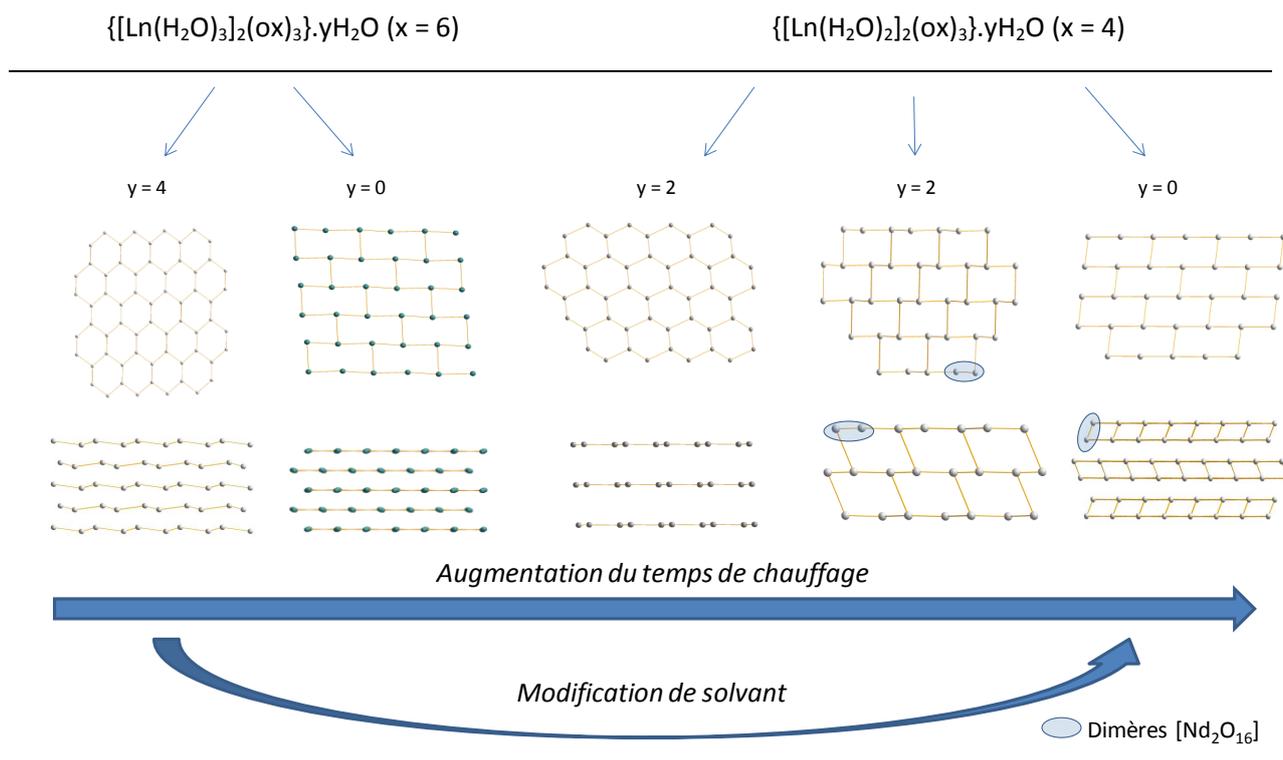


Figure 19 : Influence de la variation de paramètres physico-chimiques simples (temps de chauffage et ajout d'éthanol) lors de la synthèse hydrothermale des hydrates de néodyme $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $x =$ nombre de molécule d'eau de coordination et $y =$ nombre de molécules d'eau libre.

Des monocristaux de l'hydrate supérieur $(6; 12)$ ont été obtenus au laboratoire par diffusion lente dans un mélange de tétraéthylorthosilicate (TEOS) et d'hydroxypropyl méthylcellulose (HPMC). Des expériences complémentaires réalisées en bain thermostaté à 5°C en présence de glycérine ou en présence d'acide nitril-o-triméthylphosphonique (NTMP) ont également permis de précipiter ce composé sous forme de poudre. Ce travail, effectué dans le cadre de la

thèse d'Anne-Lise Vitart, conforte la bibliographie sur le caractère thermodépendant de la formation de $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [KUS10]. Le fait que cette phase se forme préférentiellement par diffusion, en présence d'un précurseur d'acide oxalique ou en présence de ligands susceptibles d'entrer en compétition avec le ligand oxalate, associé à la nécessité d'utiliser des basses températures, montre par ailleurs que la synthèse est conditionnée par une cinétique relativement lente de mise en contact des réactifs.

III.2.3.3. Mise en évidence de nouveaux oxalates simples de lanthanide

D'autres synthèses, réalisées par Anne-Lise Vitart, ont permis d'isoler des monocristaux d'un nouvel hydrate supérieur, de composition (6 ; 8), obtenus en utilisant les propriétés viscosantes d'un gel 'physique' d'hydroxypropyl méthylcellulose (HPMC). La structure du composé a été déterminée dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ ($a=9.9883 \text{ \AA}$; $c=21.2822 \text{ \AA}$). Ce composé, intermédiaire entre les hydrates (6 ; 12) et (6 ; 4), appartient à la classe structurale $^2[6h]$ mais diffère des autres composés par le dimensionnement de ses cycles hexagonaux. En effet, la série $x = 6$ avec $y = 2.5 - 6$ présente des cycles dont la hauteur, H , suit une variation linéaire fonction de la largeur, L : $H = 0.8989L + 4.872$. Les cycles à 6 chaînons présents dans les feuillettes de $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, tous comme ceux de $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, présentent des rapports hauteur / largeur plus faibles qui s'expliquent par une fermeture plus importante de l'angle dièdre entre les plans d'atomes du 'dossier' et de 'l'assise' des cycles de conformation chaise (Figure 20).

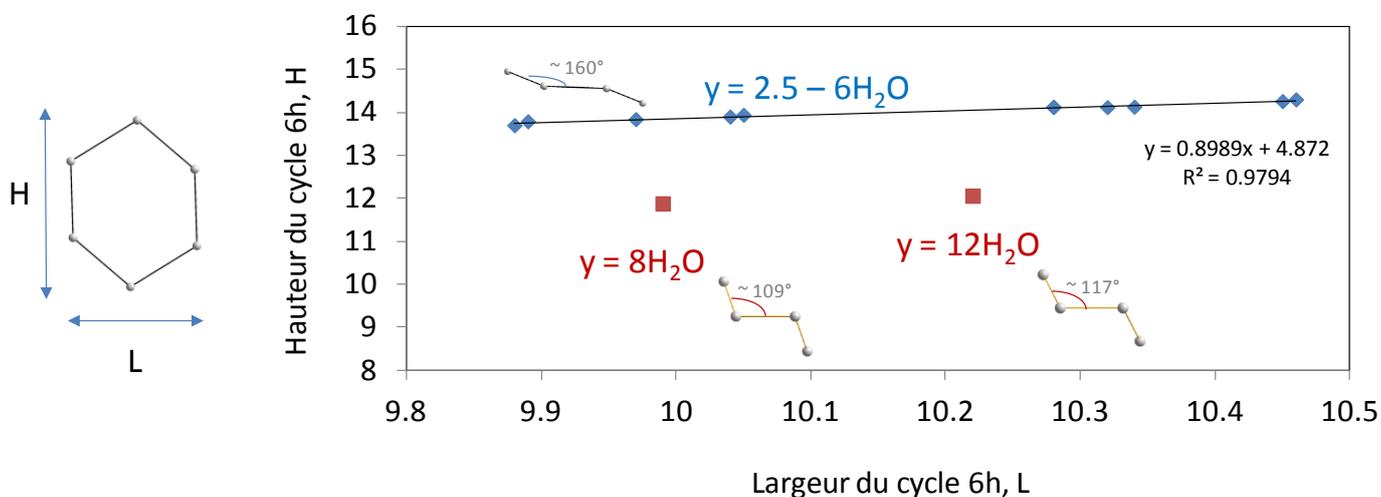


Figure 20 : Evolution de la hauteur H en fonction de la largeur L des cycles $[6h]$ des hydrates de lanthanides de la famille structurale $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ en fonction du nombre de molécules d'eau libre. Losanges bleus $2,5 \leq y \leq 6$. Carrés rouges $y > 6$

Anne-Lise Vitart a également montré que des solvates de la famille $x=6$, contenant différents alcools, pouvaient être obtenus soit par diffusion lente du nitrate de lanthanide et de l'acide oxalique au travers d'une solution visqueuse contenant un alcool, soit par précipitation. La diffraction X sur monocristal a montré que l'insertion de glycérol ne modifiait ni la classe structurale des composés, $^2[6h]$, ni le dimensionnement des cycles à 6 chaînons mais qu'elle induisait une augmentation du paramètre b , correspondant à la direction d'empilement des couches. L'augmentation du paramètre b , d'autant plus marquée que le nombre de fonctions alcool ou que la longueur de la chaîne carbonée du polyol augmente, se traduit au niveau des diffractogrammes par un dédoublement de la raie située vers $2\theta=18.5^\circ$

pour les déformations les plus faibles ou par l'apparition d'une raie supplémentaire allant jusqu'à $2\theta = 18,1^\circ$ pour les déformations les plus marquées (Figure 21).

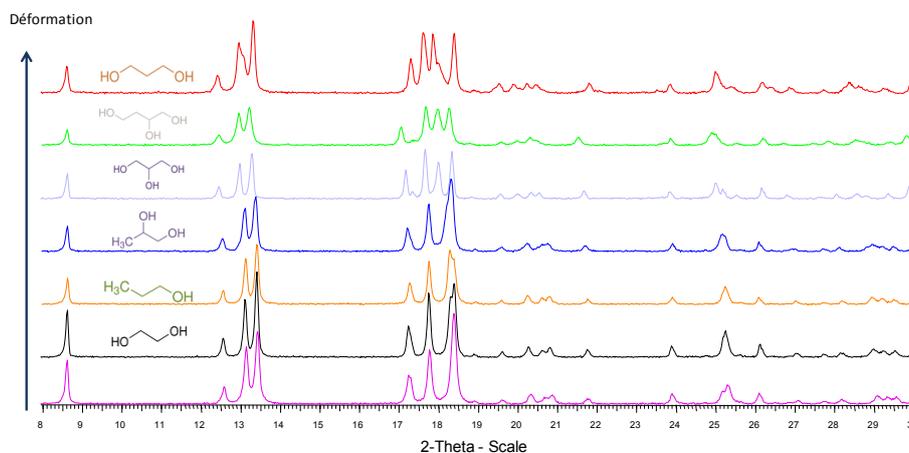


Figure 21 : Evolution des diffractogrammes des solvates de formule $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot n(\text{alcool})$ en fonction du nombre de fonction alcool et de la longueur de la chaîne carbonée. L'insertion de l'alcool dans la structure se manifeste par une forte évolution du massif de pic situé dans le domaine $17 < 2\theta < 19^\circ$.

D'autres synthèses, réalisées par voie hydrothermale à partir d'un mélange contenant une monoamine, du nitrate de néodyme et de l'acide oxalique, ont permis de mettre en évidence de nouveaux composés appartenant au système oxalate simple de lanthanide (thèse d'Alexandre Mer). Les amines ayant conduit aux monocristaux de ces nouveaux composés sont résumées dans le Tableau 4. A l'issue des analyses structurales il est apparu que celles-ci n'avaient pas intégré la structure cristalline des nouvelles phases mais nous ne sommes pas parvenus à définir les paramètres de synthèse qui permettraient de les obtenir en absence de monoamines, à ce jour.

Tableau 4: Monoamines utilisées lors de la synthèse hydrothermale des composés $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\{\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Nom	Formule
Diméthylamine	
Isopropylamine	
Tétraméthylammonium hydroxide	
Cyclohexylamine	

Le composé $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de structure monoclinique, cristallise dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ avec les paramètres de maille $a = 8.8249(2)$, $b = 8.2487(2)$, $c = 10.1911(3)\text{\AA}$ et $\beta = 99.09^\circ$. L'environnement de l'atome de néodyme est formé de neuf atomes d'oxygène issus de trois groupements oxalates bidentate, d'un groupement oxalate monodentate et de deux molécules d'eau, caractéristique de la série $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Deux polyèdres NdO_9 partagent une arête pour former les dimères $[\text{Nd}_2\text{O}_{16}]$ identifiés dans tous les hydrates $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tridimensionnels (Figure 22a). Les dimères partagent quatre groupements oxalate pour former des cycles à 6 chaînons de forme rectangulaire, irréguliers, possédant quatre liaisons Ln-Ln d'environ 6,4 Å et de deux liaisons Ln-Ln, d'environ 4,3 Å. La distance la plus courte correspond à celle qui sépare les lanthanides appartenant au dimère (Figure 22c). Les plans de cycles à 6 chaînons, de type ${}^2[6r]$, sont assemblés en une structure tridimensionnelle de type ${}^3\{ {}^2[6r](6h, 6) \}$ par partage des groupements oxalates ne participant pas à la formation des cycles.

La structure du composé se différencie de celles des hydrates tridimensionnels $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr, Nd) précédemment reportées ([HAO12] [TRO03]), par le fait que la liaison des dimères se fait hors du plan des cycles tandis qu'elle est localisée dans le plan pour les composés isoformulaires. Cette particularité se traduit par une déformation des feuilletts ${}^2[6r]$ et par un arrangement tridimensionnel légèrement différent, composé de tunnels (6h) et (6) pour $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mis en évidence au cours de la thèse d'Alexandre Mer et de tunnels (6) et (4) pour les phases identifiées précédemment (Figure 22b).

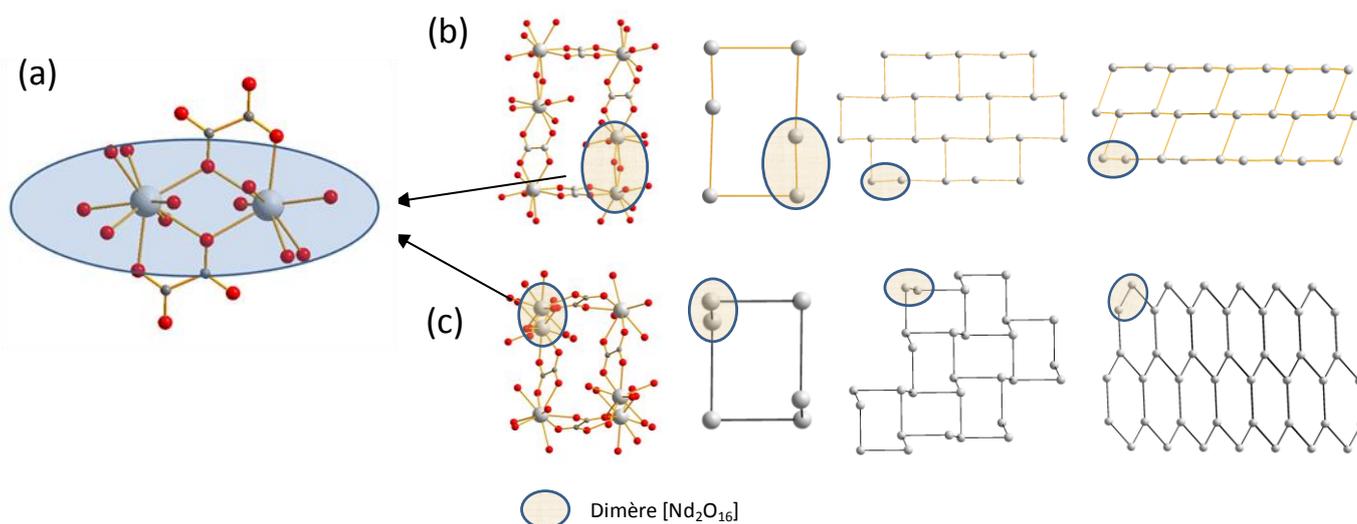


Figure 22 : Dimère $[\text{Nd}_2\text{O}_{16}]$ présent dans les oxalates de lanthanides de formule $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a). Géométrie des unités secondaires $[6]$, plan de cycles ${}^2[6r]$ et assemblage tridimensionnel des composés $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reportés dans la bibliographie (b) et dans la thèse d'Alexandre Mer (c) [MER10].

Le deuxième composé identifié au cours de ces synthèses est un hydroxyoxalate de formule $\{\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de paramètres $a=17.438(2)\text{Å}$, $b=8.1717(5)\text{Å}$, $c=12.9929(7)\text{Å}$ et $\beta=94.661(2)^\circ$ et de symétrie $P2_1/c$. Il se compose de 3 atomes de néodyme cristallographiquement différents, tous de coordination 9, qui présentent des environnements originaux par rapport à ceux habituellement formés dans les oxalates de lanthanide simples. Tous possèdent des groupements hydroxyle dans la sphère de coordination : $\text{Nd}(1)\text{O}_7(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Nd}(2)\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Nd}(3)\text{O}_7(\text{OH})_2$. Les atomes d'oxygène de $\text{Nd}(1)$ proviennent de trois groupements oxalates bidentates et d'un groupement monodentate, ceux de $\text{Nd}(2)$ sont issus de cinq oxalates monodentates et les sept atomes d'oxygène de $\text{Nd}(3)\text{O}_7(\text{OH})_2$ appartiennent à 3 groupements oxalates bidentates et à un groupement monodentate.

La description structurale de ce composé, relativement complexe de prime abord, se simplifie si on la considère à partir de plans de cycles $^2[4]$, de chaînes de cycles $^1[6r]$ et de chaînes de monomères d'oxalate de néodyme, $^1[1]$. Les cycles carrés des plans $^2[4]$ sont formés des polyèdres de Nd(3) mettant en commun les deux groupements hydroxyle, deux oxalates bis-bidentates et deux atomes d'oxygène issus chacun des deux groupements oxalates restant. Les chaînes de cycles $^1[6r]$ sont constituées des polyèdres du néodyme Nd(1) partageant alternativement deux ou trois oxalates bis-bidentates tandis que les chaînes de monomères, $^1[1]$ sont issues de la mise en commun d'une partie des oxalates « monodentates » des polyèdres de coordination des atomes de néodyme Nd(2). Le caractère tridimensionnel de l'ensemble est assuré par l'assemblage des chaînes de cycles $^1[6r]$, inclinées à 45° par rapport au plan de la feuille, aux plans de cycles carrés $^2[4]$ par les chaînes $^1[1]$, perpendiculaires au plan de la feuille (Figure 23).

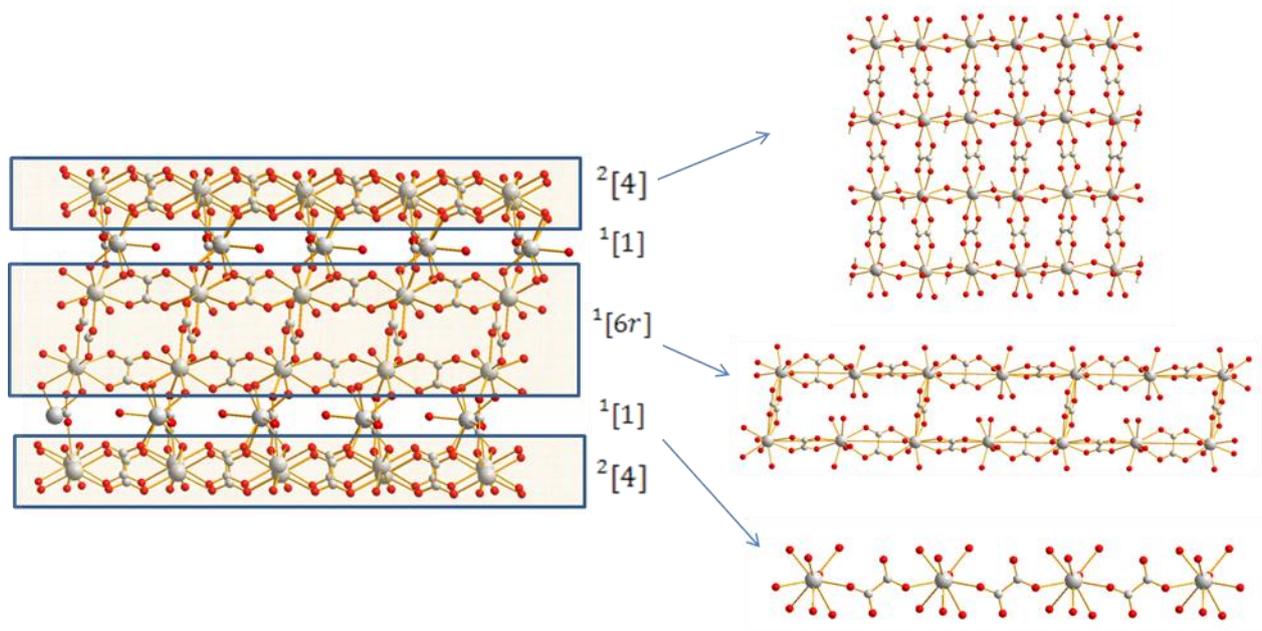


Figure 23 : Plans de cycles $^2[4]$, chaînes de cycles $^1[6r]$ et chaînes de monomères d'oxalate de néodyme, $^1[1]$ servant à la construction de la structure tridimensionnelle de l'hydroxy-oxalate de formule $\{Nd_6(H_2O)_6(C_2O_4)_7(OH)_4\} \cdot 4H_2O$.

Publication en lien avec le travail d'Alexandre Mer : référence [24], annexe 1.

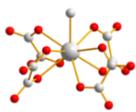
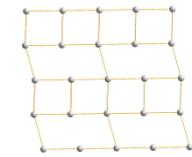
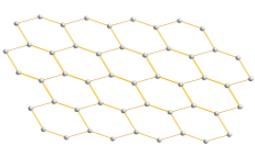
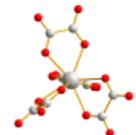
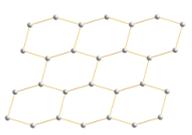
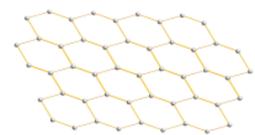
III.2.4. Oxalates doubles de lanthanide

De nombreux oxalates où la charge de l'entité anionique lanthanide-oxalate est compensée par un cation mono- ou di-chargé, inorganique ou organique, ont été mis en évidence. Le squelette anionique oxalato-métallique est présent sous forme de dimères $^0[2]$, de chaînes de cycles à $^1[4]$ ou $^1[6]$, de feuilletts ($^2[4]$, $^2[6h]$, $^2[{}^1(6r)$, $^1(4)]$ et $^2[{}^1(6h)$, $^1(4)]$) ou de structures tridimensionnelles. Le nombre de classes structurales passe de six pour les oxalates simples à quatorze pour les oxalates doubles ce qui montre le rôle du cation sur la diversité des symétries et sur la variété des assemblages qu'elle engendre. Le nombre de modes de coordination des ligands oxalates, $C_2O_4^{2-}$, restent relativement restreint tandis que les nombres de coordination des lanthanides varient entre 8, 9 et 10 atomes (tableau 2, annexe 2).

III.2.4.1. Mise en évidence de nouveaux composés dans le système amine / lanthanide / oxalate.

Les modes opératoires de synthèses variés mis en œuvre dans le cadre de la thèse d'Alexandre Mer ont permis la croissance cristalline et la détermination structurale de dix nouveaux composés dans le système diamine linéaire / lanthanide / oxalate. Ces nouveaux composés se répartissent en trois classes structurales : ${}^2[4]$, ${}^3\{ {}^2[{}^1(4) {}^1(6r)](6h, 6r, 4) \}$ et ${}^3\{ {}^26h \}$ (Tableau 5).

Tableau 5: Composés mis en évidence dans le système lanthanide / diamine / $H_2C_2O_4$ lors de la thèse d'Alexandre Mer [MER10] en fonction du mode de synthèse (gel, hydrothermale ou précipitation) et du couple (lanthanide, diamine) - se reporter au texte pour les abréviations des molécules organiques -

Formule du composé	Systèmes	Polyèdre de coordination	Plans	Assemblage	Classe structurale
(diamine)[Ln(H ₂ O)] ₂ (ox) ₄ .nH ₂ O	(en) La-Nd, n = 2, Gel (dapr) Nd, n = 0, Gel (en) Nd - n = 3, Hydro (dab) Nd - n = 1, Hydro (dab) Pr-Sm - n = 1, Hydro (dape) Nd - n = 1, Hydro (en) La-Nd, Préc				${}^2[4]$
	(dapr) Pr-Yb - n = 2, Hydro (en) Tb - n = 3, Hydro				${}^3\{ {}^2[{}^1(4) {}^1(6r)](6h, 6r, 4) \}$
(diamine)[Ln ₂ (ox) ₄].nH ₂ O	(dao) Sm, Y - n = 2, Hydro				${}^3\{ {}^26h \}$

La classe ${}^2[4]$

Les nouveaux composés de classe structurale ${}^2[4]$ ont été synthétisés en présence d'éthylènediamine (*en*), de 1,3-diaminopropane (*1,3-dapr*), de 1,4-diaminobutane (*dab*) et de 1,5-diaminopentane (*dape*) par diffusion lente au travers d'un gel de TEOS ou par voie hydrothermale.

Les synthèses par gel ont conduit aux composés (*en*){[Ln(H₂O)]₂(C₂O₄)₄}.2H₂O (Ln = Pr, Nd) et (*dapr*){[Nd(H₂O)]₂(C₂O₄)₄} dont les structures ont été résolues dans les groupes d'espace respectifs *P4/ncc* et *P4/n*. Dans chacune des structures, l'atome de lanthanide est entouré de neuf atomes d'oxygène répartis aux sommets d'un antiprisme carré mono-cappé (ou prisme trigonal tri-capé).

Les feuillets de cycles carrés, ${}^2[4]$, sont construits par assemblage des polyèdres LnO₉ via les ions oxalate bis-bidentates. Du fait d'un désordre, la position et la géométrie des molécules d'amine occupant l'espace interfeuillelet n'ont pu être déterminées précisément. Les liaisons Ln-OH₂, perpendiculaires au plan des feuillets [Ln(H₂O)]₂(C₂O₄)₄]²⁻, pointent alternativement de part et d'autres des feuillets. L'inclinaison des ions oxalate conduit à des couches légèrement ondulées d'épaisseur environ 1.1Å (Figure 24).

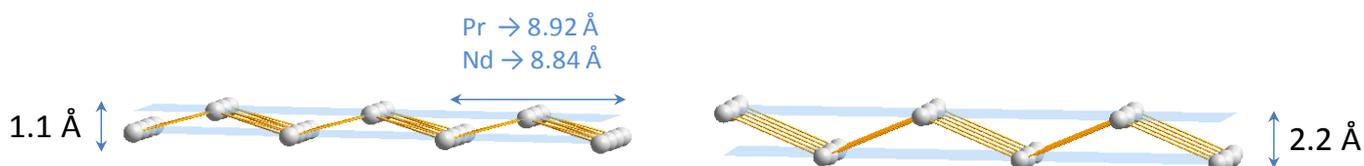


Figure 24 : Ondulation des plans de cycles $^2[4]$ des composés $(en)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.nH_2O$, ($Ln = Pr, Nd$), $(dapr)\{[Nd(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}$, $(dab)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.1H_2O$ ($Ln = La, Nd$) et $(dape)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.1H_2O$. Epaisseur des feuillets en fonction du mode de synthèse : gel (à gauche) et hydrothermale (à droite).

La synthèse, optimisée en condition de précipitation et étendue à toute la série des lanthanides, montre que la phase n'est obtenue qu'en présence des lanthanides les plus gros, du lanthane au néodyme. Les paramètres de maille, affinés dans le groupe d'espace $P4/ncc$, évoluent en fonction de la taille du lanthanide. Le paramètre a diminue linéairement tandis que le paramètre b , qui correspond à la direction d'empilement des feuillets, augmente légèrement (Figure 25). Lorsque le rayon du lanthanide diminue, le feuillet se contracte. Cette contraction entraîne une diminution de la taille des cycles lanthanide – oxalate d'où une diminution du paramètre a . Il n'a pas été observé de corrélation entre l'épaisseur du feuillet et la taille du lanthanide. L'augmentation du paramètre c a donc été attribuée à une variation de la teneur en eau interstitielle qui tend à augmenter en présence de cations plus petits.

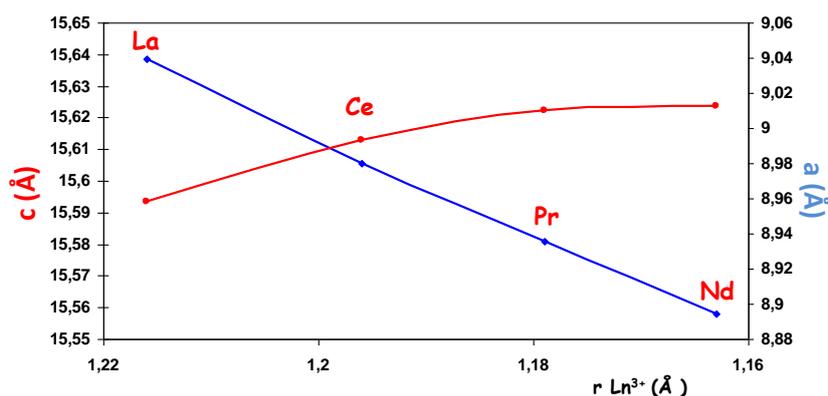


Figure 25 : Evolution des paramètres de maille de la série $(en)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.nH_2O$ ($^2[4]$) en fonction du rayon ionique du lanthanide (La, Ce, Pr, Nd) [MER10].

D'autres composés bidimensionnels, de formule générale $(C_nH_{2n}(NH_3)_2)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.nH_2O$, ont été obtenus par synthèse hydrothermale en présence d'éthylènediamine, de diaminobutane et de diaminopentane : $(en)\{[Nd(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.3H_2O$, $(dab)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.1H_2O$ ($Ln = La, Nd$) et $(dape)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.1H_2O$. Les structures de ces composés ont été résolues dans les groupes d'espace $P21/n$, $P21/c$ et $P21$.

Le polyèdre de coordination du lanthanide, LnO_9 , formé de quatre groupements oxalates bis bidentates et d'une molécule d'eau est le même pour les quatre oxalates et peut être décrit, comme dans les phases quadratiques synthétisées en gel, par un antiprisme à base carrée mono-cappé déformé. Les feuillets $^2[4]$ sont comparables à ceux observés précédemment mais le positionnement des ponts oxalates qui relient les polyèdres entre eux ne sont plus symétriques ce qui double la distance entre les plans d'atomes de lanthanide et entraîne une déformation importante du feuillet (Figure 24). Les molécules d'eau ainsi que les amines diprotonnées localisées entre les feuillets en assurent la cohésion par le biais de liaisons hydrogène de type $N-H \cdots O$ et $O-H \cdots O$

La synthèse par voie hydrothermale selon un protocole identique à celui utilisé pour les monocristaux conduit à des phases pures en présence d'éthylènediamine et de diaminobutane. L'extension des synthèses à l'ensemble des lanthanides a montré que seul le néodyme permet d'obtenir une phase pure en présence d'éthylène diamine tandis que le domaine est plus large en présence de diaminobutane (Pr-Sm). L'affinement des paramètres de maille réalisé sur cette dernière série d'échantillons montre également une forte contraction du feuillet en présence des lanthanides les plus petits ($a : 11,87 \text{ \AA} \rightarrow 11,68 \text{ \AA}$, $b : 12,96 \text{ \AA} \rightarrow 12,76 \text{ \AA}$ de Pr à Sm).

L'impact de la voie de la voie de synthèse sur les morphologies et mécanismes de décomposition thermique des échantillons a été étudié sur les composés à base d'éthylènediamine et de néodyme. Les deux phases se présentent sous forme de plaquettes carrées ou rectangulaires. L'utilisation de la voie hydrothermale se manifeste cependant par la formation de parallélogrammes environ dix fois plus grands que ceux obtenus par précipitation. Les différences microstructurales sont associées à une forte différence de stabilité des phases déshydratées lors de la conversion thermique de l'oxalate en oxyde (Figure 26).

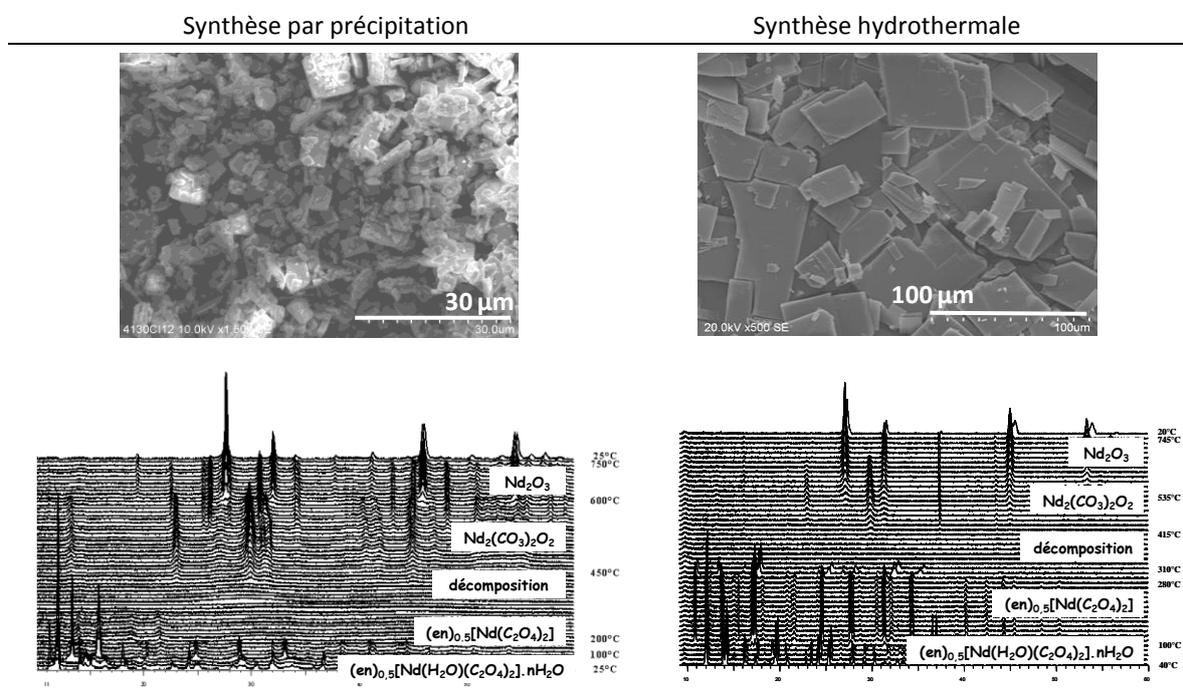


Figure 26 : Micrographie et thermodiffraction X des composés de la série $(en)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.nH_2O$ ($^2[4]$) en fonction du mode de synthèse : précipitation (à gauche) et hydrothermale (à droite) [MER10].

La classe $^3\{^2[^1(4)^1(6r)](6h, 6r, 4)\}$

Les composés tridimensionnels appartenant à la classe structurale $^3\{^2[^1(4)^1(6r)](6h, 6r, 4)\}$ ont été synthétisés en présence d'éthylène diamine et de terbium ou de 1,3-diaminopropane et de néodyme. Ce type d'arrangement structural avait déjà été obtenu en présence de néodyme et de potassium [LIU07].

Les composés obtenus sont des polymorphes de même formule générale que les composés précédents, $(diamine)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.nH_2O$. La phase $(en)\{[Tb(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.3H_2O$ cristallise dans une maille triclinique ; sa structure a été résolue dans le groupe d'espace $P-1$ tandis que $(dapr)\{[Nd(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.2H_2O$ cristallise dans une maille monoclinique, groupe d'espace $C2/c$. Les atomes de lanthanide complètent leur coordination par neuf atomes

d'oxygène provenant de quatre groupements oxalate bis-bidentates et d'une molécule d'eau agencés en une géométrie antiprisme à base carrée mono-cappé déformé.

Les feuillets $\{^2[{}^1(4) {}^1(6r)]\}$ des deux composés peuvent être vus comme des feuillets ${}^2[4]$ dont $\frac{1}{4}$ des polyèdres LnO_9 est retourné. Les chaînes de cycles à quatre chaînons sont donc partiellement conservées dans la structure et sont à l'origine des tunnels (4). La rotation de $\frac{1}{4}$ des polyèdres permet le pontage des feuillets qui s'agencent en une structure en nid d'abeille.

Les phases tridimensionnelles $(diamine)\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de classe ${}^3\{^2[{}^1(4) {}^1(6r)](6h, 6r, 4)\}$ ont été obtenues pures, en présence de 1,3-diaminopropane du praséodyme jusqu'à l'ytterbium. Le mécanisme de décomposition thermique est similaire à celui décrit dans le cas de $(en)\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ synthétisé par voie hydrothermale.

La classe ${}^3\{^26h\}$

Cette troisième classe de composés n'avait pas été mise en évidence jusqu'alors. Elle a été obtenue dans les systèmes diaminoctane (dao) / samarium / oxalate et diaminoctane (dao) / yttrium / oxalate. La structure des composés a été résolue dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Les atomes de lanthanide sont entourés de huit atomes d'oxygène provenant de quatre groupements oxalate bidentates. D'après l'analyse des angles O-Ln-O selon les critères de Haigh [HAI95] [les 16^{ème}, 17^{ème} et 18^{ème} angles O-Ln-O les plus faibles sont respectivement de 86.50°, 114.39°, 115.48° pour Sm et de 84.40°, 105.43°, 114.26° pour Y], la géométrie des polyèdres SmO_8 et YO_8 peut être décrite comme un antiprisme à base carrée déformée (Figure 27).

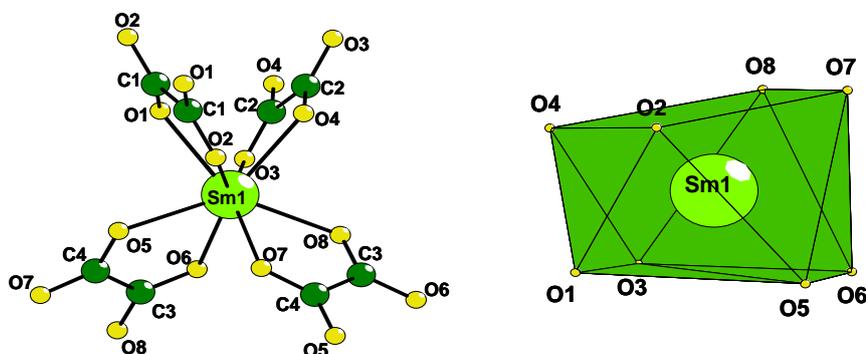


Figure 27 : Environnement et polyèdre de coordination de type antiprisme à base carrée déformé du samarium dans $(dao)[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La structure cristalline des composés $(dao)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Y}$) peut être décrite à partir de plans de cycles à six chaînons de forme hexagonale [6h] issus de la connexion des polyèdres LnO_8 par trois des groupements oxalates. Dans ces structures les chaînes de cycles 4 (${}^1[4]$) ont disparu et l'assemblage des plans s'effectue par l'intermédiaire du quatrième oxalate ce qui aboutit à la formation d'un réseau tridimensionnel uniquement formé de tunnels d'ouverture (6h).

III.2.4.2. Mise en évidence de nouveaux composés dans le système N_2H_5 / lanthanide / oxalate.

Les travaux sur le système N_2H_5 / lanthanide / oxalate ont pour origine une étude réalisée au CEA Marcoule à laquelle nous avons contribué et qui a révélé l'existence d'une solution solide de formule $N_2H_5[(Ce,Nd)_2(C_2O_4)_4(N_2H_5)].4H_2O$ et la présence d'autres oxalates non identifiés (Référence [26], annexe 1, soumise).

Les synthèses ont été effectuées par voie hydrothermale, à pH=1 et pH=3, pour tous les lanthanides, les autres paramètres expérimentaux étant maintenus constants (type de réactifs, concentration, traitement thermique, mode opératoire). Cette étude, réalisée dans le cadre du master 1 de Marine Ellart, a conduit à l'obtention de cinq nouvelles familles de composés dont le domaine d'existence dépend de la nature du lanthanide (Figure 28). Trois de ces familles présentent des dimères $[Nd_2O_{16}]$.

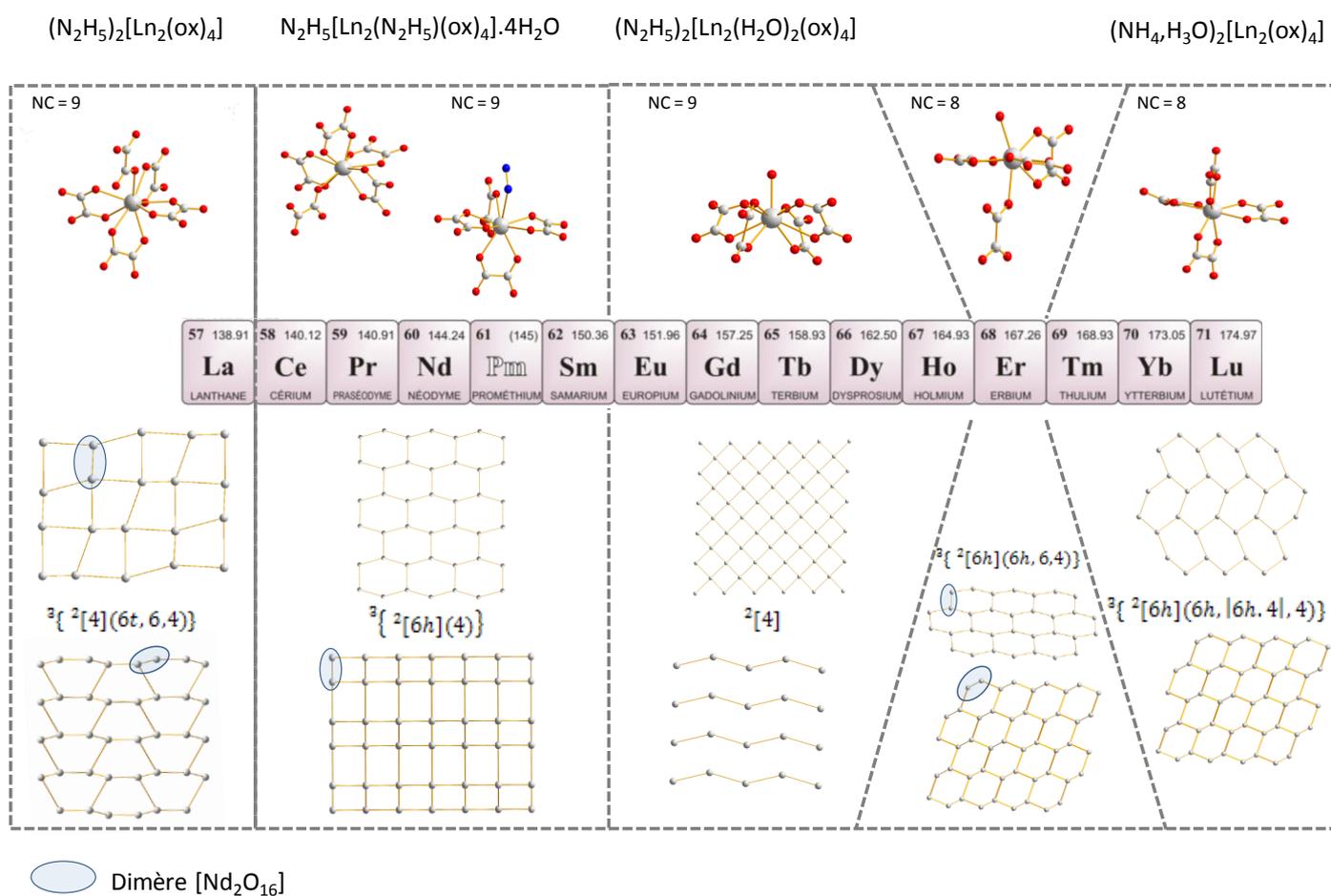


Figure 28 : Polyèdres de coordination, feuillet et assemblage tridimensionnel des familles de composés mises en évidence par synthèse hydrothermale dans le système N_2H_5 / lanthanide / oxalate, en fonction du lanthanide.

En présence de lanthane, à pH=3, le composé $(N_2H_5)[La(C_2O_4)_2]$ est obtenu pur. La structure a été déterminée dans le groupe d'espace $P 2_1/c$ ($a = 6.0553(1) \text{ \AA}$, $b = 15.6165(3) \text{ \AA}$, $c = 8.9388(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.276(1)^\circ$). La coordination du lanthane est constituée de quatre oxalates bidentates et d'un oxalate monodentate. Les polyèdres NdO_9 partagent une arête pour former des dimères $[Nd_2O_{16}]$ qui s'associent par mise en commun de six oxalates bidentates. Les plans $^2[4]$ ainsi formés sont déformés du fait de l'existence conjointe de liaisons courtes appartenant aux dimères (Ln-Ln $\sim 4.4 \text{ \AA}$) et de liaisons plus longues issues du partage des oxalates bis-bidentates (Ln-Ln $\sim 6.6 \text{ \AA}$).

Comme dans la plupart des oxalates de lanthanide qui possèdent un oxalate monodentate dans la sphère de coordination, celui-ci participe, à la fois, à la formation des dimères $[\text{Nd}_2\text{O}_{16}]$ et au pontage des plans (Figure 29a). Ces derniers s'assemblent en une structure tridimensionnelle libérant des tunnels de section à 4 chaînons (4), et de tunnels à 6 chaînons d'ouverture, de géométrie trapézoïdale, (6t), isotype de celle de $(\text{NH}_4)[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ [TRO01] (Figure 28).

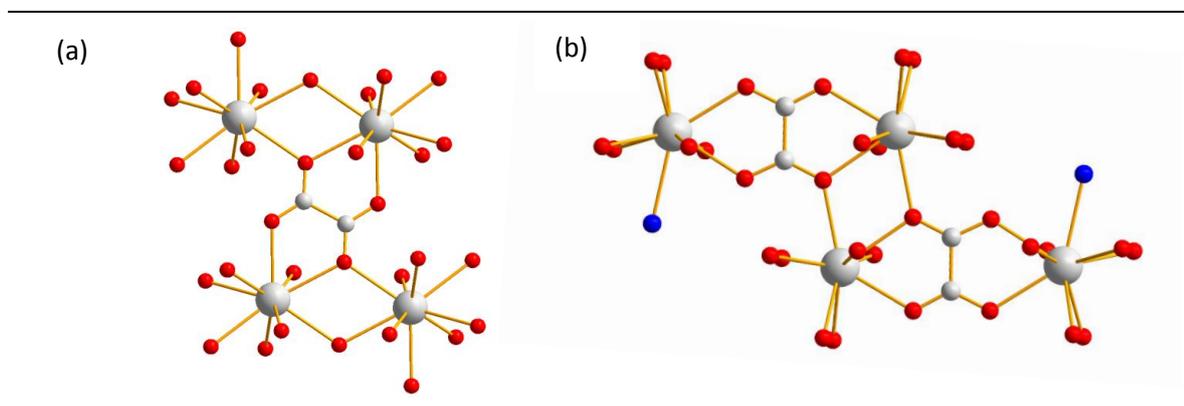


Figure 29 : Formation des dimères $[\text{Nd}_2\text{O}_{16}]$ et mode d'assemblage des plans dans $(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ et $\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) et dans $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}_2(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b).

La deuxième famille de composés, formulées $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}_2(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a été synthétisée en présence de cérium, praséodyme, néodyme et samarium, à $\text{pH} = 3$. À $\text{pH} = 1$, seul le praséodyme et le néodyme conduisent à des phases pures. Cette série, dont la structure a été résolue dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ ($a = 16.315(4)\text{\AA}$, $b = 12.127(3)\text{\AA}$, $c = 11.430(2)\text{\AA}$ et $\beta = 116.638(4)^\circ$) est isotype de la solution solide préalablement mise en évidence $\text{N}_2\text{H}_5[(\text{Ce},\text{Nd})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Référence [26], annexe 1]. Elle se compose de deux atomes de néodyme, de coordination 9, cristallographiquement indépendants. Les deux atomes sont entourés de quatre groupements oxalates bidentates. Le neuvième atome entrant dans la sphère de coordination du lanthanide provient, soit d'un groupement oxalate monodentate, soit d'un ion hydrazinium. Les polyèdres NdO_9 et NdO_8N mettent en commun trois oxalates bidentates pour former une couche ${}^2[6h]$ au sein de laquelle les fonctions hydrazinium pointent toutes dans la même direction. La structure tridimensionnelle contient des tunnels (4) de petites et de grandes dimensions contenant respectivement les cations hydrazinium de la sphère de coordination et les cations hydrazinium libres. Les tunnels de petites dimensions sont issus de la superposition de deux couches ${}^2[6h]$, la deuxième étant image de la première par un miroir n parallèle au plan des feuillet. 1/3 des oxalates, perpendiculaires au plan d'une couche, partage un atome d'oxygène avec la deuxième couche (Figure 29b). Les dimères $[\text{Nd}_2\text{O}_{16}]$ ainsi formés pontent les feuillet ce qui conduit à des doubles couches de classe ${}^2[4]$ dans les cavités desquelles viennent se loger les hydrazinium de la sphère de coordination. Les oxalates bidentates pointant vers l'extérieur des doubles couches les pontent entre elles. Les tunnels (4) de grande dimension ainsi créés contiennent les cations hydrazinium 'libres' (Figure 28).

La troisième famille structurale, de composition $(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, s'obtient pure à $\text{pH} = 3$ en présence des lanthanides allant de l'euprimum jusqu'à l'holmium et à $\text{pH} = 1$ en présence d'euprimum, l'utilisation des autres lanthanides à cette valeur de pH conduit à des mélanges de phases. La structure de cette série a été déterminée sur un cristal de terbium dans le groupe d'espace Pbca ($a = 12.6067\text{\AA}$, $b = 12.0000\text{\AA}$, $c = 12.6864\text{\AA}$). Le polyèdre de

coordination des lanthanides, NdO_9 , est formé d'une molécule d'eau et de quatre oxalates bidentates dont l'association conduit à des couches $^2[4]$ (Figure 28). La structure bidimensionnelle de ces composés, de type $^2[4]$, est isotype de celle de bon nombre d'oxalates doubles de lanthanides ou d'actinides : $((\text{CH}_3)_2\text{NH})\{\text{U}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}$ [DUV08], $\text{Na}[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2].3\text{H}_2\text{O}$ [BAT83], $\text{NH}_4[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ [TRO01], $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$) [PRO89] [STE70], $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)[\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ [FOU02], $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{NH}_4)\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}$ [FOU02] et $\text{Sr}[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4].4\text{H}_2\text{O}$ [ZHU11]. L'épaisseur des feuillets $^2[4]$ est d'environ $1,6\text{Å}$, valeur plus faible que les distances séparant les plans d'atomes des composés (diamine) $\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}.n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Sm}$) ($2,2\text{Å}$, Figure 24) obtenus par voie hydrothermale ce qui montre que la taille du lanthanide influence également la déformation des feuillets.

La structure des monocristaux obtenus à $\text{pH} = 1$, en présence d'erbium a été résolue dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/n$ ($a = 10.5320(1)\text{Å}$, $b = 11.5898(1)\text{Å}$, $c = 11.6002(2)\text{Å}$, $\beta = 115.02(1)^\circ$). Dans ce composé, le lanthanide est entouré de trois oxalates bidentates, d'un oxalate monodentate et d'une molécule d'eau ce qui constitue un environnement inédit pour les oxalates de lanthanides et d'actinides. Les polyèdres NdO_8 partagent une arête pour former les dimères $[\text{Nd}_2\text{O}_{16}]$ dont l'association par l'intermédiaire de groupements oxalates bis-bidentates conduit à des hexagones irréguliers ($\text{Ln}-\text{Ln} \sim 4$ et 6Å) et à une couche de type $^2[6h]$. Les feuillets s'assemblent de manière identique à celle précédemment décrite pour $(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (Figure 29a) ce qui entraîne une structure tridimensionnelle composée de tunnels de type $(6h)$, (6) et (4) (Figure 28). Les ions hydrazinium n'entrent pas dans la composition de la phase qui se formule, par conséquent, $\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{C}_2\text{O}_4)_3.H_2\text{O}$. Ce composé constitue un nouvel hydrate, de type $(2; 1)$ selon la nomenclature définie dans le paragraphe III.2.3.2, qui n'avait jamais été reporté dans la littérature à ce jour.

La dernière famille de composés de la série a été synthétisée sous forme de phase pure à $\text{pH} = 1$ et $\text{pH} = 3$ en présence d'ytterbium ou accompagnée d'une phase supplémentaire, en présence de thulium à $\text{pH} = 1$ ou 3 . La structure a été déterminée sur un monocristal d'ytterbium dans le groupe d'espace C222_1 ($a = 9.0911\text{Å}$, $b = 15.6311\text{Å}$, $c = 32.3868\text{Å}$). Les deux atomes d'ytterbium, cristallographiquement indépendants, présentent une coordination de 8 formée de quatre groupements oxalates bidentates. Trois d'entre eux servent à associer les polyèdres YbO_8 entre eux ce qui forme des plans de cycles à six chaînons, $^2[6h]$. Le quatrième oxalate, qui pointe alternativement en haut et en bas du plan, participe à l'assemblage des feuillets $^2[6h]$ ce qui conduit à une structure tridimensionnelle de type $^3\{^2[6h](6h, |6h.4|, 4)\}$ au sein de laquelle les cations NH_4^+ et H_3O^+ viennent se loger (Figure 28). Cette dernière famille de composés se formule donc $(\text{NH}_4, \text{H}_3\text{O})_2\{\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}$. Elle possède des caractéristiques structurales très proches de celle du composé $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{Yb}(\text{ox})_2].5\text{H}_2\text{O}$ [MOH06].

III.2.5. Oxalates simples d'actinides (IV)

III.2.5.1. Bibliographie

La description des oxalates d'actinide a été limitée aux oxalates d'actinides IV qui intéressent plus directement l'industrie du nucléaire. Il existe de nombreux autres systèmes oxalates d'actinides ayant fait l'objet d'un récent article de synthèse par notre équipe et nos partenaires du CEA Marcoule (**Référence [25], annexe 1**).

Les oxalates simples d'actinides IV référencés dans la littérature ont été reportés tableau 3, annexe 2. Ils se différencient par le nombre de molécules d'eau appartenant à la sphère de coordination des actinides. La coordination des actinides présents dans les composés de la famille $[\text{An}(\text{C}_2\text{O}_4)_2].6\text{H}_2\text{O}$ ([GRI97] [DUV08]) est exempte de molécule d'eau. Elle se compose de quatre groupements oxalate bisbidentate ($\text{NC} = 8$) dont la mise en commun

participe à la formation d'une structure bidimensionnelle de type $^2[4]$. Les atomes d'uranium de la phase $[U(C_2O_4)_2(H_2O)](dma)$ ($dma = \text{diméthylamine}$) [DUV08] possèdent une molécule d'eau de coordination ($NC = 9$) et les actinides des phases $[An(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ [ZIE08] et $[An(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ ([DUV08] [CLAV10]) en possèdent deux, respectivement en position *cis* et *trans* ($NC = 10$). Les positions relatives des groupements oxalates bidentates de $[U(C_2O_4)_2(H_2O)](dma)$ et de $[An(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ entraîne la formation d'une structure en feuillet, $^2[4]$, contenant l'amine dans le cas de $[U(C_2O_4)_2(H_2O)](dma)$ tandis qu'elles conduisent à une structure tridimensionnelle de type $^3\{^2[6r](6,4)\}$ dans le cas de $[An(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Figure 30).

L'absence de cycles 6h au profit de l'existence exclusive de feuillets de type $^2[6r]$ ou $^2[4]$ confère aux oxalates simples d'actinides IV connus à ce jour des arrangements structuraux plus compacts que ceux des oxalates simples de lanthanide. Cette tendance à former des cycles plus petits trouve son origine dans la nécessaire augmentation du rapport $C_2O_4^{2-}/\text{métal}$ due à la différence de degré d'oxydation entre lanthanides (III) et actinides (IV).

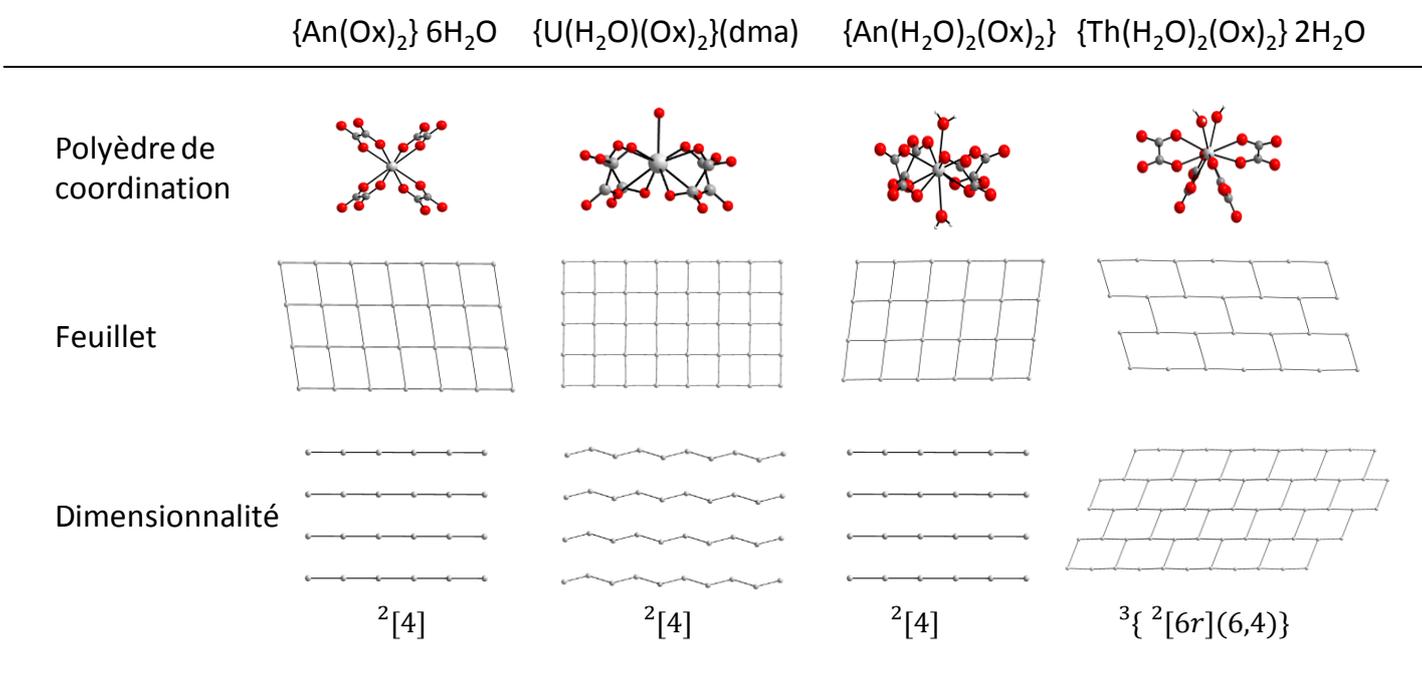


Figure 30 : Polyèdre de coordination, assemblage des unités secondaires et dimensionnalité des oxalates d'actinides simples.

III.2.5.2. Etude de la solution solide $[Th_{1-x}U_x(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$

L'étude de la phase $[An(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ a été reprise dans le cadre d'une collaboration entre l'UCCS et le Laboratoire Interfaces de Matériaux en Evolution (LIME) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM).

Les synthèses hydrothermales, réalisées par l'équipe du LIME, ont permis d'obtenir une solution solide totale $[Th_{1-x}U_x(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$. Les analyses par diffraction X et par μ -Raman *in situ* ont montré une transition de phase réversible monoclinique \leftrightarrow orthorhombique ainsi qu'une décroissance linéaire de la température de transition de phase d'environ 110 à 40°C en fonction du taux de substitution en uranium, x (Figure 31).

La structure de la variété haute température a été déterminée par diffraction X sur un monocristal à partir de $[Th_{0.5}U_{0.5}(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ chauffé à 90°C. Le composé cristallise dans le groupe d'espace *Ccca* ($a=10.4843(3)$, $b=8.5344(2)$, $c=9.5975(2)\text{\AA}$).

La classe structurale du composé, de type ${}^2[4]$, est conservée lors de la transition monoclinique \leftrightarrow orthorhombique. La différence principale entre les phases 'basse' et 'haute' température réside dans le changement de symétrie de l'environnement de l'uranium qui passe de C2 à D2 rendant les oxalates de la sphère de coordination de l'uranium cristallographiquement équivalents. Des études complémentaires par thermodiffraction X sur poudre ont permis de déterminer les paramètres de maille de la phase partiellement déshydratée, $[\text{Th}_{1-x}\text{U}_x(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, ($a=9.8740\text{\AA}$, $b=9.6205\text{\AA}$ et $c=8.5823\text{\AA}$) mais ni le groupe d'espace ni la structure cristalline du composé n'ont pu être déterminés avec certitude.

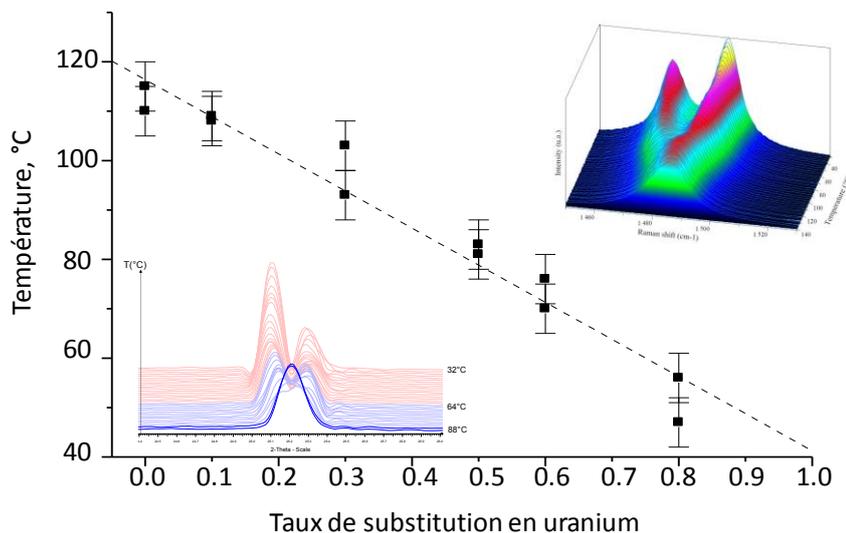


Figure 31 : Température de transition de phase monoclinique \leftrightarrow orthorhombique de la solution solide $[\text{Th}_{1-x}\text{U}_x(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ en fonction du taux de substitution en uranium. En insert : thermodiffractogramme montrant la transformation du doublet (-202) et (202) en un singulet (202) et évolution du spectre μ -Raman de la bande de vibration $\nu_3(\text{C-O})$ en fonction de la température [CLAV10].

Publication en lien avec cette étude : référence [15], annexe 1.

III.2.6. Oxalates doubles d'actinide (IV)

III.2.6.1. Bibliographie

L'introduction de cations au système oxalate d'actinides entraîne la formation de composés de dimensionnalité variée constitués de l'assemblage de monomères ${}^0[1]$, de chaînes de monomères ${}^1[1]$, de chaînes de cycles ${}^1[4]$ ou de feuillets ${}^2[{}^1(6r). {}^1(4)]$ ou ${}^2[6h]$ conduisant à une tridimensionnelle (tableau 4, annexe 2).

Deux environnements de l'actinide sont observés : une coordination 9 constituée de quatre groupements oxalate bidentates et d'une molécule d'eau et une coordination de 10, formée de cinq oxalates bidentates. Bien que le cation compensateur de charge diffère d'une structure à l'autre, une filiation structurale peut être établie sur la base du polyèdre de coordination (Figure 32).

Le polyèdre de coordination 9, $\text{AnO}_8(\text{H}_2\text{O})$ existe sous forme de monomères isolés dans $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\{\text{U}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_4\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [SPI87], de structure ${}^0[1]$. Dans $((\text{CH}_3)_2\text{NH})\{\text{U}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_2\}$ [DUV08] les monomères s'assemblent par mise en commun des quatre groupements oxalate pour former des plans de cycles à 4 chaînons, ${}^2[4]$, ce qui conduit à un squelette oxalato-métallique contenant deux fois moins d'oxalate, que dans le composé ${}^0[1]$. La molécule d'eau ne participant pas à la liaison des actinides, la structure possède un caractère bidimensionnel. Le passage de l'arrangement structural de $((\text{CH}_3)_2\text{NH})\{\text{U}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_2\}$ à celui de $\text{K}\{\text{Pu}(\text{OH})(\text{ox})_2\} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [RUN09] peut se concevoir par remplacement de la

molécule d'eau de coordination par un groupement hydroxyle et par une rotation de $\frac{1}{4}$ des polyèdres $\text{PuO}_8(\text{OH})$ perpendiculairement au plan du feuillet, par rapport aux polyèdres $\text{UO}_8(\text{H}_2\text{O})$. Cette rotation entraîne, d'une part, l'apparition de cycles [6r] qui coexistent dans le même plan que les cycles [4], d'autre part, un partage des oxalates qui viennent ponter les plans et donc former une structure tridimensionnelle de type ${}^3\{ {}^2[{}^1(6r). {}^1(4)](6h, 4)\}$.

La structure de plus basse dimensionnalité observée avec un polyèdre de coordination 10, AnO_{10} , correspond à un assemblage des polyèdres par mise en commun de deux des cinq groupements oxalates (composés de formule $\text{M}_4\{\text{An}(\text{ox})_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) formant une chaîne (classe structurale ${}^1[1]$) ([AKH75] [FAV83] [AND11]). Dans $\text{K}_2\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\{\text{U}_2(\text{ox})_7\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [IMA05], un polyèdre de la chaîne sur deux est "retourné" permettant à un troisième oxalate d'être mis en commun entre deux chaînes ${}^1[1]$ pour former des chaînes ${}^1[4]$. La structure de $\text{M}_2\{\text{U}_2(\text{ox})_5\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ([CHA98] [CHA05a]) peut être considérée comme la mise en commun de chaînes ${}^1[4]$ qui s'assemblent, perpendiculairement au plan du feuillet pour former une structure tridimensionnelle en nid d'abeille de type ${}^3\{ {}^2[6h](6h, 4)\}$.

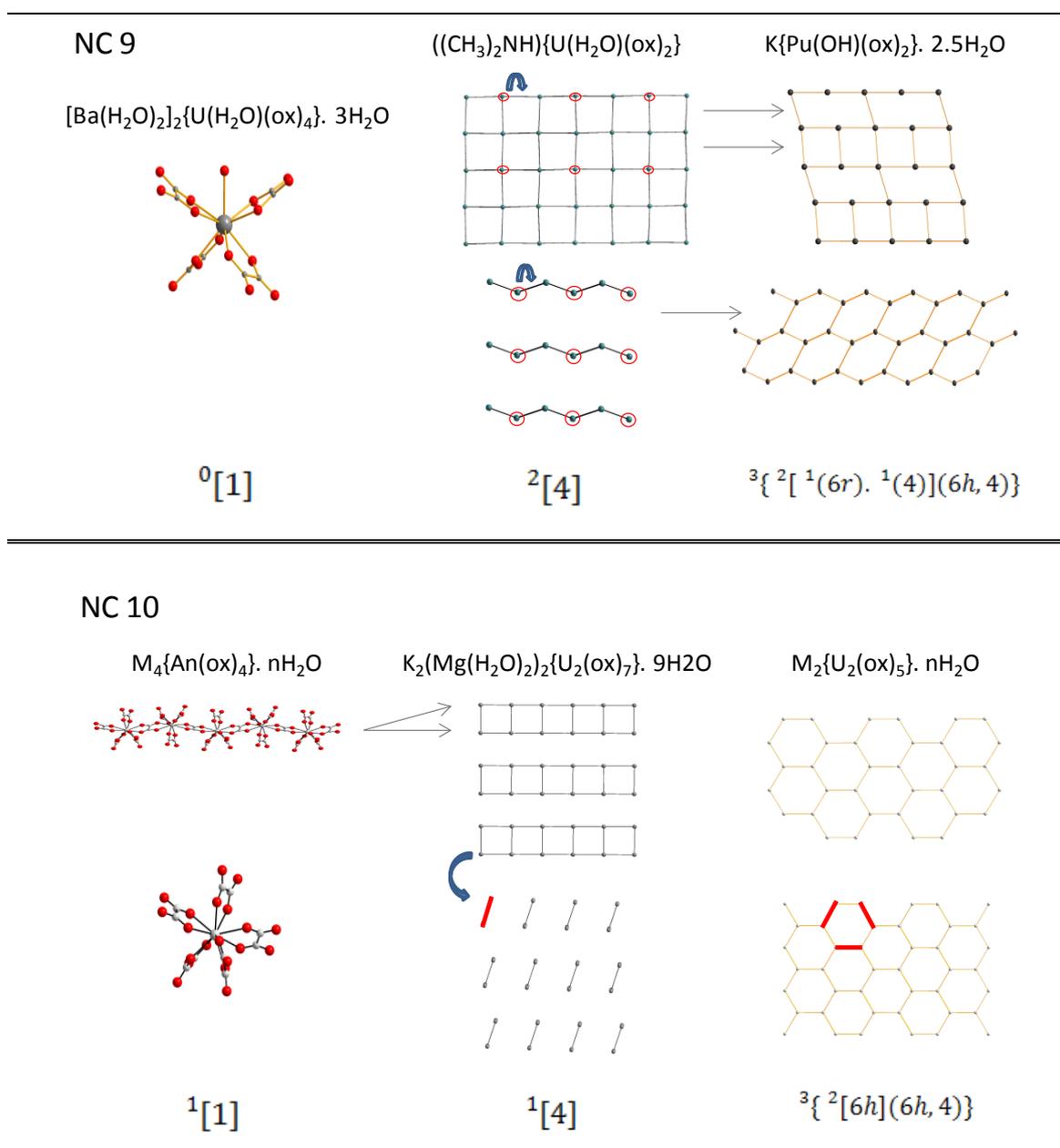


Figure 32 : Polyèdre de coordination, assemblage des unités secondaires et dimensionnalité des oxalates d'actinides doubles

III.2.6.2. Etude du système $\text{NH}_4/\text{Th}/\text{C}_2\text{O}_4$

Les chaînes $^1[1]$ existent pour une large gamme de composés de formule générale $\text{M}_4\{\text{An}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Th, $\text{M}=\text{K}$, $n=4$; $\text{M}=\text{C}(\text{NH}_3)_2$, $n=2 - \text{U}$, $\text{M}=\text{K}$, $n=4$; $\text{M}=\text{C}(\text{NH}_3)_2$, $n=2$ et Np , Pu , $\text{M}=\text{C}(\text{NH}_3)_2$, $n=2$) ([AKH75] [FAV83] [AND11]). Le même type de chaîne a été identifié dans le composé $(\text{NH}_4)_4\{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3.5$ et 4) synthétisé par évaporation d'un mélange de nitrate de thorium, d'oxalate d'ammonium et d'eau oxygénée dans le cadre de la thèse de Florent Blanchard. La différence entre le composé synthétisé au laboratoire et ceux référencés dans la bibliographie réside principalement dans le positionnement des oxalates. En prenant le point milieu des oxalates comme sommet des polyèdres, il apparaît que les actinides de la série $\text{M}_4\{\text{An}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se placent approximativement au centre d'une pyramide à base carrée déformée tandis que les atomes de thorium du composé $(\text{NH}_4)_4\{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se positionnent aux centres des bipyramides à base triangulaire. L'enchaînement des actinides forme une chaîne linéaire dans le cas de $(\text{NH}_4)_4\{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (angle An-An-An $\sim 180^\circ$) tandis que la chaîne est coudée dans les phases $\text{M}_4\{\text{An}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (angle An-An-An $\sim 160^\circ$) (Figure 33).

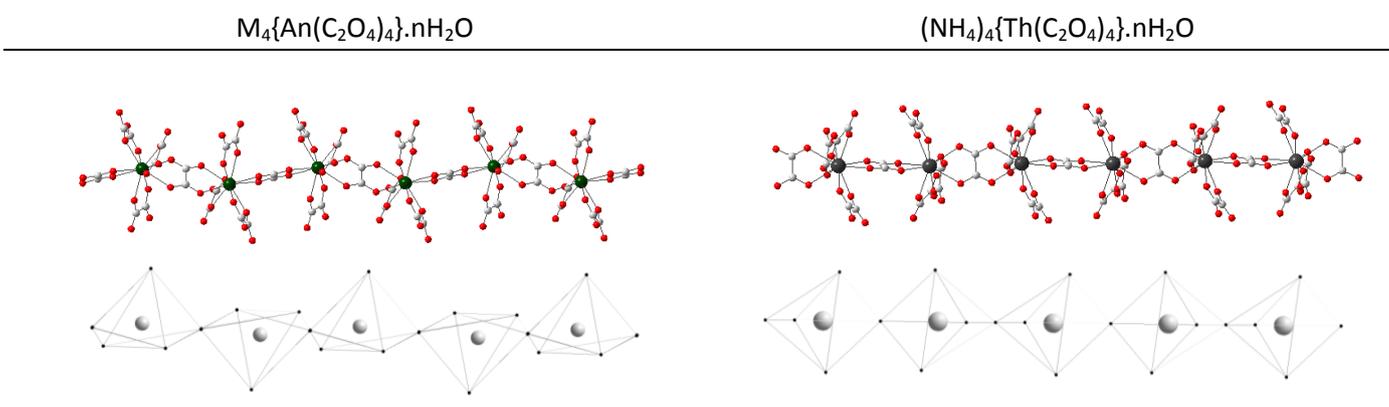


Figure 33 : Chaînes $^1[1]$ présentes dans les oxalates d'actinides doubles de formule générale $\text{M}_4\{\text{An}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ([AKH75] [FAV83] [AND11]) comparées aux chaînes $^1[1]$ des composés $(\text{NH}_4)_4\{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3.5$ et 4) [BLA13].

Les chaînes $^1[1]$ de $(\text{NH}_4)_4\{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se condensent pour former $(\text{NH}_4)_2\{\text{Th}_2(\text{ox})_5\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, isotype de $\text{M}_2\{\text{U}_2(\text{ox})_5\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [CHA05a], sous atmosphère humide. Inversement, une décondensation des chaînes peut être observée par formation d'un mélange de poudre et de monocristaux de $(\text{NH}_4)_4\{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lors de l'évaporation complète d'une solution contenant $(\text{NH}_4)_2\{\text{Th}_2(\text{ox})_5\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figure 34).

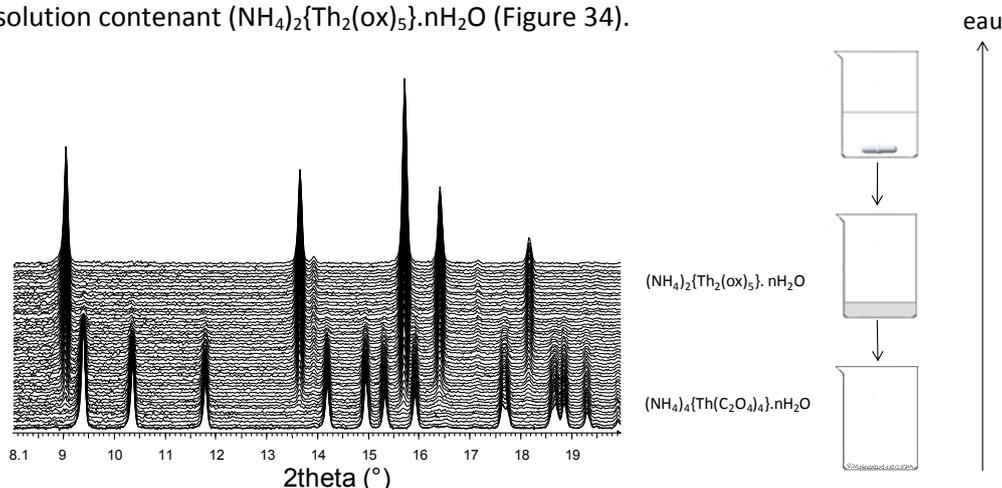


Figure 34 : Diffraction X sous atmosphère humide montrant la condensation des chaînes $^1[1]$ de $(\text{NH}_4)_4\{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ conduisant à la formation de $(\text{NH}_4)_2\{\text{Th}_2(\text{ox})_5\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [BLA13]. Décondensation des chaînes par évaporation complète d'une solution de $(\text{NH}_4)_2\{\text{Th}_2(\text{ox})_5\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [BLA13].

III.2.7. Oxalates mixtes d'actinide (IV) et de lanthanide ou d'actinide (III)

Les études sur les systèmes précédents ont montré que de nombreux facteurs influençaient la dimensionnalité ainsi que l'arrangement structural des familles d'oxalates. Ces études ont été étendues aux systèmes oxalates mixtes actinides (IV) et lanthanides (III) d'une part, et actinides (IV) et actinides (III) d'autre part.

III.2.7.1. Bibliographie

Trois familles d'oxalates mixtes contenant un métal f de valence (IV) et un de valence (III), dites séries hexagonale, quadratique et triclinique, identifiées et caractérisées lors de thèse de B. Arab-Chapelet ([CHA05a] [CHA05b] [CHA05c] [CHA06]) sont connues à l'heure actuelle (Figure 35). Ces structures, présentées ci-après, développent un réseau métal-oxalate anionique dans lesquels les éléments f aux degrés d'oxydation (IV) et (III) occupent un même site cristallographique. La compensation de charge dans la solution solide est rendue possible par l'insertion d'un nombre variable de cations localisés dans des tunnels ou entre les feuilletts du réseau -métal- oxalate.

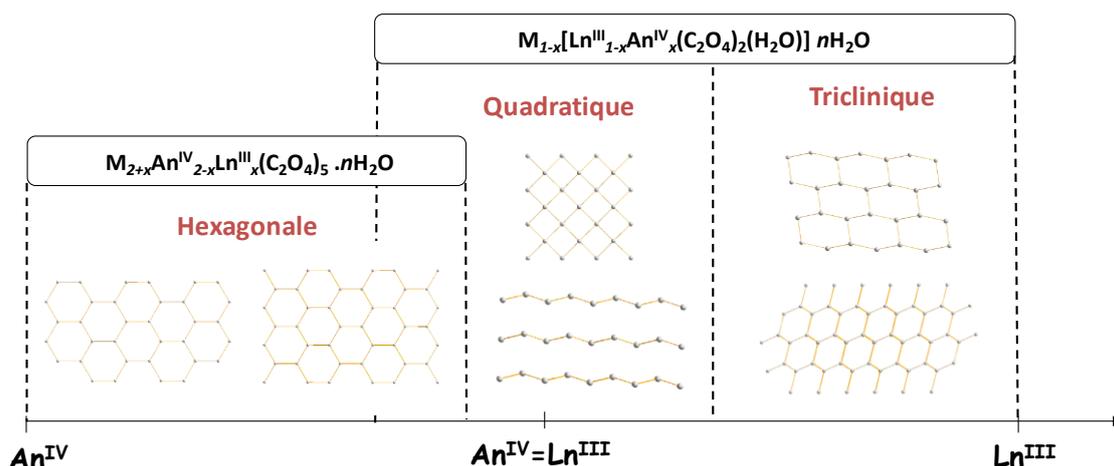


Figure 35 : Formule, assemblage d'unités secondaires et dimensionnalité des trois familles d'oxalates mixtes dites séries hexagonale, quadratique et triclinique, connues à ce jour [CHA05a] [CHA05b] [CHA05c] [CHA06].

Les composés de la série hexagonale, ou pseudo hexagonale, de formule $M_{2+x}\{An^{IV}_{2-x}(Ln, An)^{III}_x(C_2O_4)_5\} \cdot nH_2O$, s'obtiennent, en conditions acides de précipitation, pour les compositions les plus riches en éléments (IV). La structure de ces composés est isotype de celle de l'oxalate double d'actinide (IV), $M_2\{An(IV)_2(C_2O_4)_5\} \cdot nH_2O$ [CHA05a]. La structure de $M_2\{An(IV)_2(C_2O_4)_5\} \cdot nH_2O$ a initialement été résolue à partir de monocristaux $(H_3O)_2\{Np_2(C_2O_4)_5\} \cdot nH_2O$ dans le groupe d'espace P3 [CHA98]. Ce premier modèle structural, insatisfaisant, a été repris au laboratoire dans le cadre de la thèse de B. Arab-Chapelet. L'étude, réalisée sur des monocristaux à base d'uranium, de formule $(NH_4^+)_2U^{IV}(C_2O_4)_{2,5} \cdot nH_2O$, a permis de mettre en évidence des réflexions de surstructure imposant de travailler dans une plus grande maille de paramètres $a' = b' = \sqrt{3} a$ et $c' = 2 c$. La résolution structurale du composé, réalisée en prenant compte de la surstructure, a été menée dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ [CHA05a]. Dans cette série, les cations métalliques sont entourés de dix atomes d'oxygène provenant de cinq ligands oxalate bidentates. Les polyèdres partagent trois des groupements oxalates pour former des cycles à 6 chaînons dont l'association conduit à

des plans de type $^2[6h]$. Les deux groupements oxalates non impliqués dans la formation des plans participent à l'association des feuillets et à la construction d'une structure tridimensionnelle en nid d'abeille appartenant à la classe structurale $^3\{^2[6h](6h, 4)\}$. Celle-ci libère des tunnels dans lesquels s'insèrent les cations monochargés et les molécules d'eau libres. Néanmoins, les composés de la série ne cristallisent pas tous rigoureusement selon une maille hexagonale [CHA98][CHA05a]. Des distorsions de la maille peuvent être observées, notamment lors de l'insertion d'ions sodium dans les cavités. Le squelette hexagonal se déforme pour former des composés isoformulaires avec des mailles cristallines de plus basse symétrie (orthorhombique ou monoclinique) [CHA05b].

Les composés de la série quadratique, $M_{1-x}\{(Ln,An)^{III}_{1-x}An^{IV}_x(C_2O_4)_2(H_2O)\}.nH_2O$, cristallisent dans le groupe d'espace $P4/n$ [CHA06]. Ils adoptent une structure formée de cations métalliques en coordinence 9. Les atomes d'oxygène proviennent de quatre ligands oxalate bidentates et d'une molécule d'eau et s'agencent en une géométrie antiprisme carré monocapé. Les ligands oxalates, bis-bidentates, assemblent les cations métalliques en un réseau plan de cycles à 4 chaînons, $^2[4]$, vers l'extérieur duquel les molécules d'eau pointent alternativement vers le haut et le bas. Les cations compensateurs de charge et les molécules d'eau zéolithiques s'intercalent entre les feuillets de la structure bidimensionnelle $^2[4]$. Bien que ce type structural soit commun à de nombreux oxalates d'actinides et de lanthanides, tous les composés de cette classe structurale ne possèdent pas pour autant les mêmes polyèdres de coordination. Ainsi, la série $[An(C_2O_4)_2].6H_2O$, présente des cations métalliques en coordination 8 formée de quatre oxalates bis-bidentates et la série $[An(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ des cations en coordination 10 dont les oxygènes sont issus de deux molécules d'eau et de quatre oxalates bidentates. La série quadratique est plus proche, structurellement parlant, des phases oxalates doubles de lanthanides $Na[Y(H_2O)(C_2O_4)_2].3H_2O$ [BAT83], $NH_4[Gd(H_2O)(C_2O_4)_2]$ [TRO01], $(H_5O_2)[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2]$ ($Ln = Tb, Er, Yb$) [PRO89] [STE70], $(C(NH_2)_3)[La(H_2O)(C_2O_4)_2]$ [FOU02], $(C(NH_2)_3)(NH_4)\{[Nd(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}$ [FOU02], $Sr[Ln_2(H_2O)_2(C_2O_4)_4].4H_2O$ [ZHU11] et $(diamine)\{[Ln(H_2O)]_2(C_2O_4)_4\}.nH_2O$ [MER10] ou doubles d'actinides $((CH_3)_2NH)\{U(H_2O)(C_2O_4)_2\}$ [DUV08] que des phases oxalates simples. Elle doit donc pouvoir s'envisager comme une solution solide complète entre actinides (III) et (IV). Cependant, en conditions acides telles que celles utilisées pour le procédé PUREX, la série hexagonale se forme préférentiellement pour les compositions les plus riches en actinides (IV) tandis que la famille quadratique est obtenue pour les compositions plus riches en éléments (III).

La série triclinique, isoformulaire de la famille quadratique, $M_{1-x}[An^{IV}_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_2(H_2O)].nH_2O$, cristallise dans le groupe d'espace $P-1$ [CHA05b]. Elle a été obtenue pour les compositions les plus riches en lanthanides (III) lors de synthèses réalisées par diffusion lente au travers d'un gel de métasilicate de sodium mais n'a jamais pas été mise en évidence dans les systèmes oxalate d'actinides (IV) et (III). Dans cette famille de composés, les cations métalliques se trouvent en coordinence 9, liés à quatre ligands oxalate et à une molécule d'eau. Le polyèdre de coordination est un prisme trigonal tricappé. Trois des oxalates participent à la formation de cycles à 6 chaînons dont l'assemblage forme des plans $^2[6h]$. Le quatrième oxalate, qui pointe alternativement de part et d'autre du feuillet, pontre les couches $^2[6h]$ entre elles ce qui conduit à une structure tridimensionnelle de type $^3\{^2[6h](6h, 6, 4)\}$. Les cations et les molécules d'eau libres sont localisés dans les tunnels. Les molécules d'eau de coordination, incluses dans le plan du feuillet, sont dirigées vers l'intérieur des tunnels ($6h$). La structure des composés de cette famille est isotype de celle de l'oxalate double de lanthanide $(N_2H_5)[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)].3H_2O$ ($Ln = Nd, Gd$ [CHA05b]) et s'obtient par substitution partielle de Ln^{III} par An^{IV} .

III.2.7.2. Etude du système oxalate M/Th(IV)-Nd(III)/C₂O₄

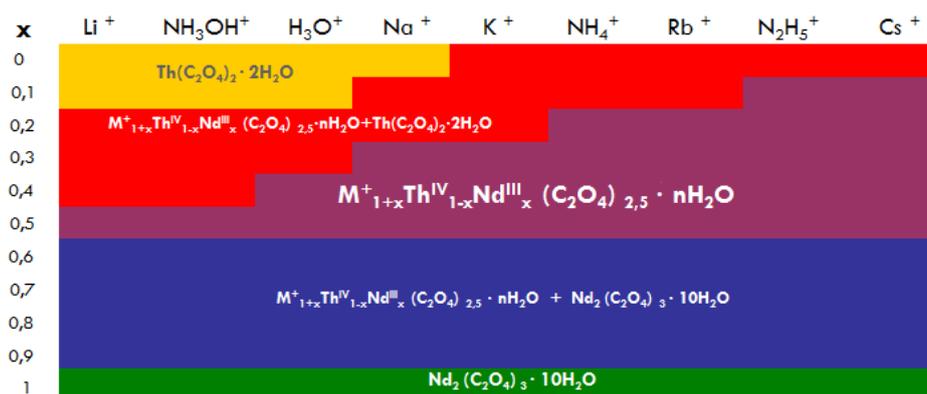
Comme nous venons de le voir, le domaine d'existence de chacune des familles dépend de la valeur du rapport $(Ln,An)^{III}/(An^{IV}+(Ln,An)^{III})$. Des études conduites au centre de recherche Atalante du CEA Marcoule ont montré que les zones d'existence des phases hexagonale et quadratique dépendaient également de la nature du couple An(III), An(IV) et des conditions chimiques de précipitation, excès oxalique et acidité à l'équilibre [TAM11]. Ainsi C. Tamain a observé qu'une augmentation de l'excès oxalique favorisait la formation d'un oxalate mixte de structure quadratique au détriment de la formation d'un oxalate mixte hexagonal.

La thèse d'Ana Gil-Martin [GIL13] a été menée dans l'objectif de cerner le rôle des cations monovalents sur la stabilité de la série hexagonale. Dans un premier temps l'étude a été conduite à l'UCCS sur le système simulant oxalate de thorium (IV) et de néodyme (III). Elle a été suivie d'une étude réalisée à Atalante sur les systèmes IV/III d'intérêt. Seuls les résultats issus de la première partie de ce travail sont présentés ici.

Le choix d'utiliser le thorium (IV) plutôt que l'uranium (IV) a été effectué dans le but de s'affranchir de la contribution involontaire des cations présents dans les solutions d'uranium (IV) (cations utilisés comme agents anti-nitieux pour éviter *in fine* l'oxydation de l'uranium). Le choix des cations monochargés s'est porté sur des éléments de nature, de taille et de propriétés variables (cations alcalins, cations 'organiques'). Les cations 'organiques', H_3O^+ , NH_4^+ , $N_2H_5^+$ et NH_3OH^+ ont été choisis parce qu'ils interviennent potentiellement au cours du procédé PUREX. Les ions hydrazinium $N_2H_5^+$ et/ou hydroxylammonium NH_3OH^+ sont présents lorsqu'ils sont utilisés comme stabilisateurs des faibles degrés d'oxydation de l'uranium ou du plutonium. Enfin, les ions ammonium proviennent des ions hydrazinium.

L'étude a été menée en variant le rapport $x_{Nd} = Nd^{III}/(Th^{IV}+Nd^{III})$, pour chacun des systèmes chimiques, dans des conditions expérimentales données. L'objectif consistait à identifier l'influence des mécanismes de compensation de charge sur le domaine d'existence de la solution solide hexagonale, $M_{2+x}\{An^{IV}_{2-x}(Ln, An)^{III}_x(C_2O_4)_5\} \cdot nH_2O$, sur sa composition en cation et sur sa morphologie. En effet, il a été observé précédemment que la morphologie du précurseur oxalate prédéfinissait nettement celle de l'oxyde obtenu après calcination. L'oxyde final étant destiné à être pastillé, la morphologie des grains doit être maîtrisée dès le précurseur oxalate.

L'étude par diffraction X a permis de montrer que la limite supérieure de solution solide était obtenue pour une valeur de x_{Nd} équivalente à 0,5 et que le domaine de solution solide augmentait par modification de la limite inférieure. Plus le rayon ionique du cation participant à la formation de la solution solide augmente, plus le domaine de stabilité de la série mixte hexagonale augmente. Il semble que la taille des cations et les propriétés de coordinence qui en résultent, puissent être à l'origine des variations du domaine d'existence de la phase mixte. Dans la mesure où le nombre de coordination des ions augmente avec leur rayon ionique, les cations comme le césium ou le rubidium, susceptibles d'apporter une coordination élevée au réseau anionique, augmenteraient donc la stabilité de la série. Il a par ailleurs été montré que les cations hydrazinium stabilisaient la structure hexagonale sur un large domaine de solution solide ce qui laisse supposer qu'ils pourraient se trouver sous forme $N_2H_6^{2+}$ dans le solide (Figure 36).



Cation	Rayon ionique (Å) [N.C.]	Coordinance	Type de liaison	Distances (Å)
Na ⁺	1,02 [6]	5 - 6	Na ⁺ - O	2,26 à 2,87
NH ₄ ⁺	1,46 [8]	5 6, 7 8 et 9	N-H ... O	2,46 à 3,12 2,68 à 3,36
K ⁺	1,6 [8]	6, 7, 8 et 9	K ⁺ - O	2,66 à 3,38
Cs ⁺	1,74 [8]	8 et 10	Cs ⁺ - O	3,08 à 3,58

Figure 36 : Domaine de stabilité de la phase hexagonale $M_{2+x}\{Th^{IV}_{2-x}Nd^{III}_x(C_2O_4)_5\}.nH_2O$ en fonction du cation monovalent utilisé lors de la synthèse par précipitation. Coordinences des cations Na⁺, NH₄⁺, K⁺ et Cs⁺ observées dans les oxalates doubles de la bibliographie [GIL13].

L'affinement des paramètres de maille de la solution solide, réalisé dans le groupe d'espace P6/mmm du fait de l'absence des raies de surstructure sur les diagrammes de poudre, montre que la nature du cation monochargé n'impacte pas l'évolution des paramètres de maille a et b, dont l'évolution linéaire en fonction de x_{Nd} reste similaire quel que soit le cation inséré. La dimension des feuilletts dépend donc exclusivement du taux de substitution du thorium par le néodyme. Le paramètre c, qui correspond à la direction d'empilement des feuilletts, varie peu quelle que soit la nature du monocation ou le taux de substitution x_{Nd} .

Les analyses chimiques réalisées sur les solutions solides ont révélé que les éléments f précipitaient quantitativement et que le rapport initialement introduit dans le milieu réactif était conservé dans la phase solide pour les synthèses réalisées en conditions de faible acidité. Le taux de substitution en lanthanide diminue cependant à forte acidité.

La teneur en cation monovalent est systématiquement inférieure à la valeur attendue et tend à diminuer lorsque x_{Nd} augmente. Il a également été établi que les mécanismes de compensation de charge font intervenir l'ensemble des cations présents dans le milieu et qu'une compétition entre les cations H₃O⁺ et M⁺ s'établit lors de la formation de la solution solide. Aussi, lorsque la concentration en ions H₃O⁺ augmente dans le milieu, l'insertion de cations oxonium est favorisée au détriment des autres monocations.

Les micrographies des précipités montrent que les oxalates mixtes de la famille hexagonale cristallisent sous forme de bâtonnets hexagonaux micrométriques dont la taille augmente avec la teneur en néodyme, x_{Nd} . Ce résultat, conforté par ceux issus de la thèse de S. Costenoble [COS09] pour un système N₂H₅⁺/U-Nd/H₂C₂O₄ précipité dans des conditions chimiques similaires, tend à montrer qu'une substitution des cations tétravalents par les cations trivalents défavorise le processus de nucléation au profit de la croissance cristalline, probablement par augmentation de la

solubilité. Pour une même valeur de x_{Nd} , la nature des cations insérés modifie également la taille des particules observées (Figure 37). Excepté pour l'ammonium, une corrélation peut être faite entre la taille des cations insérés, la taille des bâtonnets hexagonaux et l'extension du domaine de solution solide. Une taille de cation élevé se traduit par un large domaine de solution solide et par des particules de petite taille. De grandes tailles de particules ont également été observées à acidité élevée.

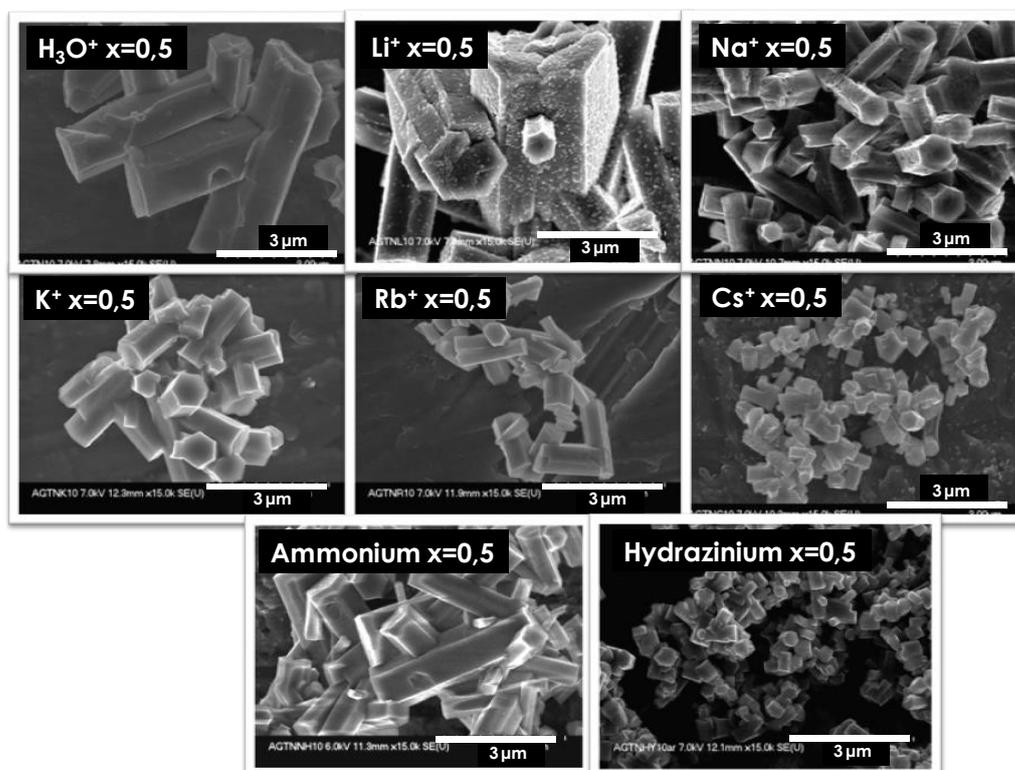


Figure 37 : Micrographies des composés $M_{2+x}\{Th^{IV}_{2-x}Nd^{III}_x(C_2O_4)_5\}.nH_2O$, pour une composition donnée $x_{Nd} = Nd/(Th + Nd) = 0.5$, en fonction du cation monovalent utilisé lors de la synthèse [GIL13].

Les tailles de cristallites ont été calculées par affinements de profil des diagrammes de diffraction X. Elles restent faibles par rapport aux tailles de particules observées par microscopie électronique à balayage ce qui indique que la poudre obtenue par précipitation est composée d'un assemblage de cristallites. Il n'y a, *a priori*, pas de correspondance directe entre la taille des domaines cohérents et celle des particules évaluée par microscopie électronique à balayage, par contre l'anisotropie de forme se retrouve par analyse des diffractogrammes. En effet, la plupart des échantillons présente des tailles comprises entre 500 et 800 Å dans la direction a tandis qu'elles sont de taille supérieure à 1000 Å dans la direction c ce qui indique une croissance des cristallites selon l'axe c , typique de cristallites en forme d'aiguilles ou de bâtonnets. La comparaison des valeurs de microcontraintes selon les directions a et c ont mis en évidence une anisotropie des microdéformations, les systèmes étant généralement plus contraints dans la plus grande longueur, c , que dans la direction a .

Publication en lien avec ce travail : référence [22], annexe 1.

III.2.7.3. Apport à l'étude des systèmes oxalates M/An(IV)-An(III)/C₂O₄

Un apport important aux études des systèmes oxalate An(IV)/An(III) a été réalisé dans le cadre de la thèse de Christelle Tamain [TAM11] dont l'objectif consistait à définir des méthodes de croissance cristalline adaptés à la manipulation des oxalates d'actinides en boîte à gants. Les méthodes développées ont toutes été basées sur une mise en contact lente des réactifs.

La première, dite méthode ester, a consisté à utiliser un précurseur d'acide oxalique de type diester d'oxalate, en conditions acides, dans un milieu alcool/eau. Les conditions chimiques ont été ajustées de telle sorte à assurer une libération lente d'acide oxalique par hydrolyse acide du diester d'oxalate et à réguler la sursaturation afin de favoriser la croissance de quelques nucléi.

La seconde méthode, appelée oxyde, s'est basée sur l'utilisation d'un précurseur oxyde de l'élément f, peu soluble, et de cristaux d'acide oxalique, les deux réactifs étant placés à l'opposé l'un de l'autre dans une solution acide. Une autre technique, qui repose sur l'utilisation de membranes pour ralentir la diffusion des réactifs, a été testée. Cette méthode utilise des cellules à trois compartiments séparés par une membrane. Les compartiments les plus extérieurs contiennent les réactifs qui diffusent lentement l'un vers l'autre.

La dernière méthode développée combine l'utilisation des cellules de diffusion et la complexation préalable de l'actinide sous forme d'un complexe oxalate anionique. L'équilibre de complexation est déplacé par apport progressif en acide nitrique concentré, provenant du compartiment opposé de la cellule. Cette méthode de croissance a été nommée 'synthèse aux complexes supérieurs'.

Les deux dernières méthodes, appliqués à la synthèse d'oxalates mixtes d'actinides (IV) et d'actinides (III) ont permis d'obtenir des monocristaux dans les systèmes Pu(IV)-Pu(III)-NH₄⁺, U(IV)-Pu(III)-NH₄⁺, U(IV)-Pu(IV)-Pu(III)-NH₄⁺, U(IV)-Am(III)-NH₄⁺ et Pu(IV)-Am(III)-NH₄⁺. Excepté pour le système U(IV)-Pu(IV)-Pu(III)-NH₄⁺ pour lequel les composés sont de variété quadratique, tous les autres composés cristallisent à la fois dans le système hexagonal et dans le système quadratique.

Les résolutions structurales ont été conduites sur deux composés de formule (NH₄)_{0.5}[Pu^{III}_{0.5}U^{IV}_{0.5}(C₂O₄)₂H₂O].nH₂O et (NH₄)_{2.7}{Pu^{III}_{0.7}U^{IV}_{1.3}(C₂O₄)₅}.nH₂O cristallisant respectivement dans les systèmes quadratique et hexagonal ([CHA06] [CHA05a]). La diffraction X sur monocristal a été combinée à d'autres techniques d'analyses (UV/visible et TIMS, notamment) afin de déterminer les degrés d'oxydation et les teneurs en actinides présents dans le solide. La structure quadratique a été résolue dans le groupe d'espace P4/n, a = 8.8558(3) Å, c = 7.8963(2) Å. Les affinements ont été réalisés en prenant en compte une occupation mixte à 50% du site 2c par les atomes de plutonium et d'uranium. La détermination de la nature des cations contenus dans l'espace interfeuillet, NH₄⁺, H₃O⁺, H₂O, est délicate par la seule utilisation de la diffraction X. Le meilleur résultat d'affinement en accord avec la compensation de charge établie sur un rapport à 50% des deux cations métalliques U(IV) et Pu(III) a conduit à définir un même site cristallographique 8g pour NH₄⁺ et H₂O avec un rapport N/O = 0.125/0.875. En absence des raies de surstructure pour le composé de la série hexagonale, la structure a été résolue dans le maille moyenne de paramètres a = 11.158(2) Å and c = 6.400(1) Å. Une résolution structurale dans le groupe d'espace P6/mmm incluant un désordre des groupements oxalates dans les plans et entre les plans permet de décrire la structure moyenne de façon plus satisfaisante que le précédent groupe d'espace P3 utilisé par Charusnikova [CHA98].

L'évolution des distances moyennes U/(An,Ln)-O s dans les structures quadratiques a été déterminée en fonction de la teneur et de la nature du cation au degré III présent dans le solide. L'étude du système U(IV) / Ln(III) montre que la distance moyenne varie de façon monotone avec le rayon du lanthanide. Le rayon ionique du plutonium (III) étant plus grand que celui des lanthanides ($R_{Nd(III)} = 1.163 \text{ \AA}$ et $R_{Pu(III)} = 1.165(2) \text{ \AA}$ pour NC = 9), la distance Pu(III)-O devrait être supérieure aux distances Nd(III)-O, or, l'inverse est observé. Cette propriété est en lien avec le caractère covalent plus prononcé de la liaison dans le cas des actinides (III) que des lanthanides (III) et qui se traduit par des liaisons plus courtes dans les oxalates mixtes d'actinides (IV) et d'actinides (III) et que dans les oxalates mixtes d'actinides (IV) et de lanthanides [TAM11]. Il s'agit du premier exemple d'oxalate mixte d'actinide (III) et d'actinides (IV) reporté dans la littérature.

Publication en lien avec ce travail : référence [21], annexe 1 (synthèse) et référence [23], annexe 1 (résolution structurale).

III.2.8. Oxalates complexes de lanthanide et de nitrates

Les méthodes de synthèse décrites dans le paragraphe précédent ont toutes été appliquées aux systèmes oxalates doubles lanthanide-hydrazinium et lanthanide-ammonium avant d'être mises en œuvre sur les systèmes actinides. La méthode 'ester', conduite sur l'ensemble des lanthanides en présence d'hydrazinium, a permis la synthèse de cinq nouveaux composés, ou nouvelles familles de composés, mis en évidence par diffraction X sur monocristal. Les résultats révèlent une évolution progressive de la composition et de la nature cristalline des phases le long de la famille des lanthanides (Figure 38).

Les monocristaux obtenus en présence de lanthane, cristallisent dans le groupe d'espace R-3c ($a = 16,3295(9) \text{ \AA}$ et $c = 12,265(2) \text{ \AA}$). La résolution structurale met en évidence un nitrate de lanthane et d'hydrazinium de formule $(N_2H_6)_3(NO_3)_3\{La(NO_3)_6\}$, dont la structure, de type $^0[1]$, peut être décrite à partir de l'arrangement de monomères, $\{La(NO_3)_6\}^{3-}$, assemblés par liaisons hydrogène et par interactions électrostatiques faisant intervenir les cations hydrazinium $N_2H_6^{2+}$. Le polyèdre de coordination du lanthane forme un icosaèdre (NC = 12) au sein duquel le cation métallique est entouré de douze atomes d'oxygène provenant de six molécules de nitrates bidentates non pontants. Des ions nitrates, libres, participent également à la construction de l'édifice.

Du cérium à l'euporium il se forme une deuxième famille de composés, $(N_2H_6)_{1,25}(NO_3)_{2,5}\{[Ln(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3\} \cdot 0,75H_2O$, cristallisant dans le groupe d'espace $P2_1/n$ ($a = 8,047(2) \text{ \AA}$, $b = 19,230(3) \text{ \AA}$, $c = 17,372(7) \text{ \AA}$ et $\beta = 100,068(1)^\circ$). Dans ce type structural, l'atome de lanthanide occupe deux sites cristallographiques différents mais son environnement est le même : il est entouré de neuf atomes d'oxygène provenant de trois ligands oxalate bidentates et de trois molécules d'eau formant un antiprisme carré mono-cappé. Les polyèdres $Ln(H_2O)_3O_6$, identiques à ceux présents dans les oxalates simples de lanthanides de la famille $\{[Ln(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3\} \cdot nH_2O$, sont assemblés par l'intermédiaire des groupements oxalates, bis-bidentates, pour former des feuillets originaux $^2[10]$. L'originalité du feuillet par rapport à celui des oxalates simples $\{[Ln(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3\} \cdot nH_2O$ vient du fait que dans les hydrates $(6 ; \gamma) - \gamma = 2.5-6$ - tous oxalates bidentates participent à la formation des feuillets, ce qui conduit à une structure bidimensionnelle, $^2[6h]$, et que, pour la composition $(6 ; 12)$, $\frac{1}{4}$ des polyèdres $Ln(H_2O)_3O_6$ est retourné, ce qui entraîne la coexistence de cycles à 6 et à 10 chaînons au sein des feuillets et une structure tridimensionnelle de type $^3\{^2[6h.10](10,|8.4|,6)\}$. Dans la famille de composés, $(N_2H_6)_{1,25}(NO_3)_{2,5}\{[Ln(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3\} \cdot 0,75H_2O$ un polyèdre

En présence de cérium, un composé de formule $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_6)_2\{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ce}(\text{NO}_3)](\text{C}_2\text{O}_4)_6\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le groupe d'espace P4_32_12 ($a = 11,6268(4)\text{Å}$, $b = 11,6268(4)\text{Å}$, $c = 27,746(1)\text{Å}$). Les atomes de cérium occupent deux sites cristallographiques distincts avec une coordinence variable. L'un d'entre eux est en coordinence neuf, entouré de quatre ligands oxalate bidentates pontants et d'une molécule d'eau. Le polyèdre de coordination CeO_9 peut être décrit comme un prisme trigonal tri-cappé. Le deuxième atome de cérium est entouré de dix atomes d'oxygène issus de quatre ligand oxalate bidentates et d'une molécule de nitrate bidentate, répartis au sommet d'un dodécaèdre bi-cappé. Trois des groupements oxalates de chaque polyèdre participent à la construction d'un feuillet original de cycle à 6 chaînons de forme trapézoïdale, ${}^2[6t]$, vers l'intérieur desquels sont dirigés les nitrates et les molécules d'eau de coordination. Le quatrième ligand oxalate assemble les feuillets entre eux et conduit à une structure tridimensionnelle, ${}^3\{ {}^2[6t](6h, 6)\}$. La compensation de charge est assurée par des cations N_2H_5^+ et $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ localisés dans les tunnels contenant aussi les molécules d'eau libres.

En présence de praséodyme, néodyme, samarium, europium et gadolinium, l'oxalato-nitrate cristallise dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/c$ ($a = 9,3161(5)\text{Å}$, $b = 17,0822(9)\text{Å}$, $c = 9,1564(5)\text{Å}$ et $\beta = 116,450(2)^\circ$). L'atome de lanthanide est en coordinence neuf, entouré de huit atomes d'oxygène issus de quatre ligands oxalate bidentates et d'un oxygène d'une molécule de nitrate monodentate. Les atomes d'oxygène autour du cation métallique sont répartis selon un prisme trigonal tri-cappé distordu. La structure du composé, de formule $(\text{N}_2\text{H}_6)_{0,5}(\text{N}_2\text{H}_5)\{\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est composée de l'assemblage tridimensionnel des polyèdres du cation métallique reliés entre eux par des ligands oxalate bis-bidentate formant des cycles hexagonaux à six chaînons ${}^2[6h]$. L'assemblage des plans de cycles conduit à la formation de tunnels $(6h)(4)$ au sein desquels sont localisés les cations hydrazinium compensateurs de charge et les molécules d'eau libres (classe structurale, ${}^3\{ {}^2[6h](6h, 4)\}$).

Publication en lien avec ce travail : référence [18], annexe 1

III.2.9. Synthèse des résultats

L'ensemble des oxalates tridimensionnels issus de l'assemblage de feuillets de cycles hexagonaux a été reporté dans le Tableau 5 de l'annexe 2 afin d'essayer d'identifier les paramètres à l'origine de la classe structurale des composés.

La seule relation qui a pu être mise en évidence concerne le lien entre le nombre de coordination de l'élément f et la valeur des angles dièdres formés par les plans d'atomes des cycles hexagonaux (Figure 39).

Un nombre de coordination de 10, constitué de cinq oxalate bidentates $(\text{M}_2\{\text{U}_2(\text{ox})_5\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [CHA98][CHA05a] et $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{La}_2(\text{ox})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [MOH06]) ou de la somme d'un oxalate bidentate, de quatre molécules d'eau et de quatre groupements hydroxyles ($\{[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{ox})\}$ [MOA09a]), conduit à des cycles hexagonaux plans.

Les composés au sein desquels les atomes de lanthanide sont en coordinence inférieure à dix contiennent des cycles plus distordus, en conformation chaise. Les angles dièdres entre les plans d'atomes diminuent de 165° à 135° , lorsque le nombre de coordination des lanthanides passe de 9 à 8, indifféremment de la nature des ligands présents dans l'environnement du lanthanide (NC = 9 : quatre oxalates bidentates et une molécule d'eau dans $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Ln = Sm [LV11], Eu [YAN05] et Dy [YE10] et $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [TRO04]) ou quatre oxalates bidentates et un ion oxonium dans $\{[\text{Ln}(\text{H}_3\text{O})]_2(\text{ox})_4\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ - Ln = Nd-Er, Yb [WAN13] ; NC =

8 une molécule d'eau, un oxalate monodentate et trois oxalates bidentates dans $\{[Er(H_2O)]_2(ox)_3\} \cdot H_2O$ [Marine Ellart], ou quatre oxalates bidentates comme dans la plupart des oxalates de composition $M^{n+}\{Ln(C_2O_4)_2\}_n \cdot xH_2O$: $(NH_3(CH_2)_8NH_3)[Ln_2(ox)_4] \cdot nH_2O$ - Ln = Sm, Y et n = 2 [MER10], $K[Ln(ox)_2] \cdot 4H_2O$ - Ln = Y, Tb [ZHA09], Ln = Ho [MOH09b], Ln = Er [CAM03], Lu [ZHA11], $[N(CH_3)_4][Ln(ox)_2]$ - Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Yb [TRO04], $(NH_3(CH_2)_3NH_3)[Yb(ox)_2] \cdot 5H_2O$ [MOH06], $(NH_4, H_3O)_2\{Yb_2(ox)_4\}$ [Marine Ellart] et $(N_2H_5)(C_2H_5OH)\{Ln(C_2O_4)_2\} \cdot 2H_2O$ - Ln = Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Y [TAM10]). Seul le composé $(N_2H_5)Gd(H_2O)(ox)_2 \cdot 8H_2O$ [CHA05b] sort de cette tendance générale, avec un nombre de coordination de 9 associé à un angle dièdre de 132°.

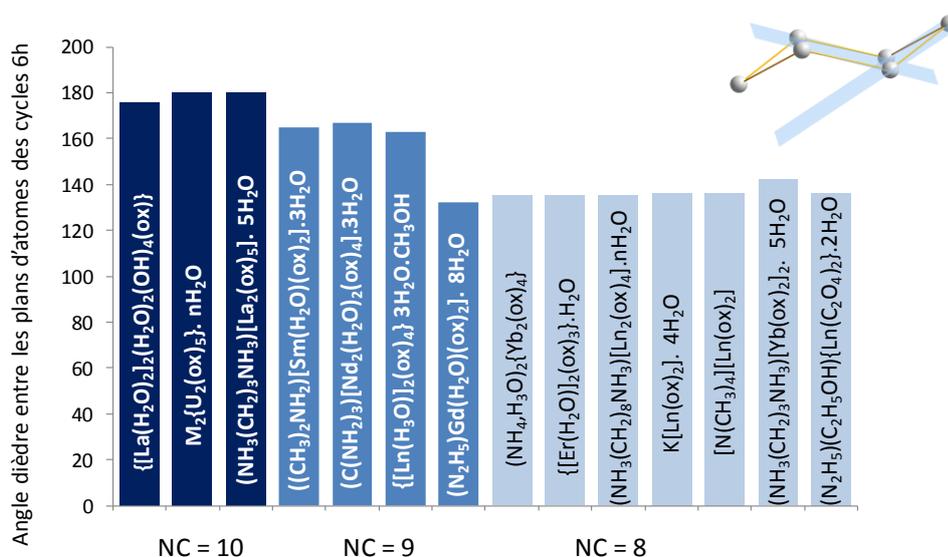


Figure 39 : Relation entre l'angle dièdre formé par les unités secondaires de type [6h] des oxalates doubles de lanthanide et d'actinide tridimensionnels et la géométrie des unités primaires (polyèdres de coordination).

La relation potentielle entre composition du squelette oxalato-métallique et classes structurales des composés a été sondée à l'aide d'un diagramme ternaire où la composition a été reportée pour tous les oxalates de lanthanide discutés dans le cadre de ce manuscrit. La composition prend en compte le nombre d'atomes métalliques (u), le nombre de molécules d'eau de coordination (v) et le nombre de groupements oxalate (w) du squelette oxalato-métallique, le nombre de charge pouvant se déduire facilement des données (u,v,w). A la lecture du diagramme, il n'apparaît pas de relation structurale entre le triplet (u,v,w) et les classes structurales des composés (Figure 40).

L'ensemble du travail met en évidence la difficulté à prévoir le type d'agencement adopté par un édifice cristallin oxalate à partir des données de l'expérience. Tant les paramètres intrinsèques aux composés (disposition des ligands autour du lanthanide ou de l'actinide, nature des ligands (eau ou oxalate), couple Ln,An/cation compensateur de charge ou couple Ln,An(III)/An(IV)) que les paramètres extrinsèques associés au mode de préparation des échantillons (conditions chimiques, pH, pression, température, ...) peuvent influencer l'agencement des polyèdres les uns par rapport aux autres et donc la symétrie de l'arrangement structural.

A ce stade, il semble que le caractère multifactoriel des éléments à l'origine des différences structurales entre oxalates impose de réaliser des études sur chaque système si l'on veut essayer de dégager l'influence des conditions de synthèse sur un édifice souhaité pour un lanthanide (ou actinide) et un cation donné.

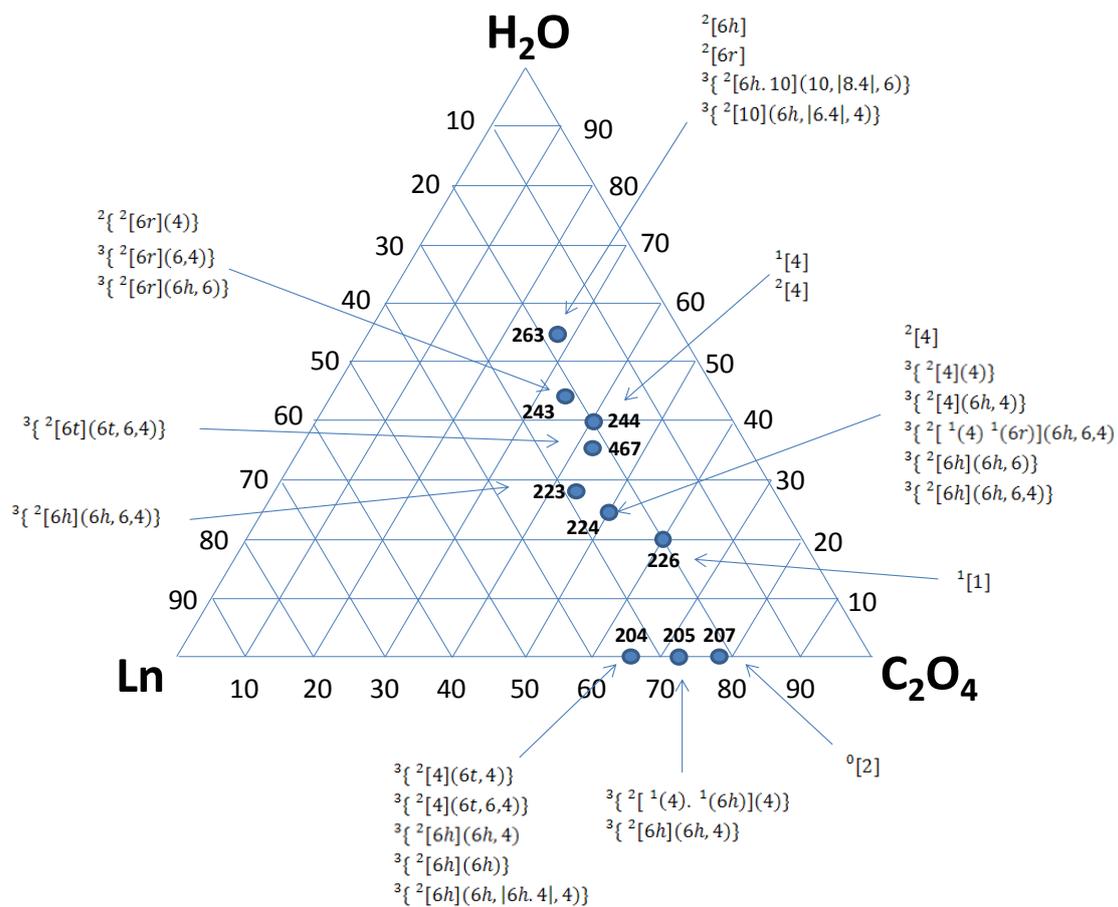


Figure 40 : Diagramme ternaire et classes structurales des oxalates de lanthanide (III) reportés en fonction du triplet (u,v,w) avec (u) = nombre d'atomes métalliques, (v) nombre de molécules d'eau de coordination et (w) nombre de groupements oxalate.

III.3. Système uranium / peroxyde

Mon activité sur les systèmes associant uranium et peroxyde s'est construite sur la base d'une collaboration entre l'UCCS et la société COMURHEX du groupe AREVA. Les résultats des travaux reportés dans ce chapitre ont leur utilité dans la partie amont du cycle du combustible. Nous commencerons donc par situer le contexte de ce travail avant d'aborder les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Rudy Thomas (2008/2011).

Le parc électronucléaire mondial est composé de 60% de réacteurs à eau pressurisée (REP), pour lesquels le combustible est essentiellement constitué de dioxyde d'uranium, UO_2 , enrichi en uranium 235 (3 à 5%). L'obtention de UO_2 enrichi fait suite à un certain nombre d'opérations de traitement du minerai d'uranium regroupées dans l'amont du cycle : extraction, concentration, conversion, enrichissement et fabrication du combustible (Figure 41).

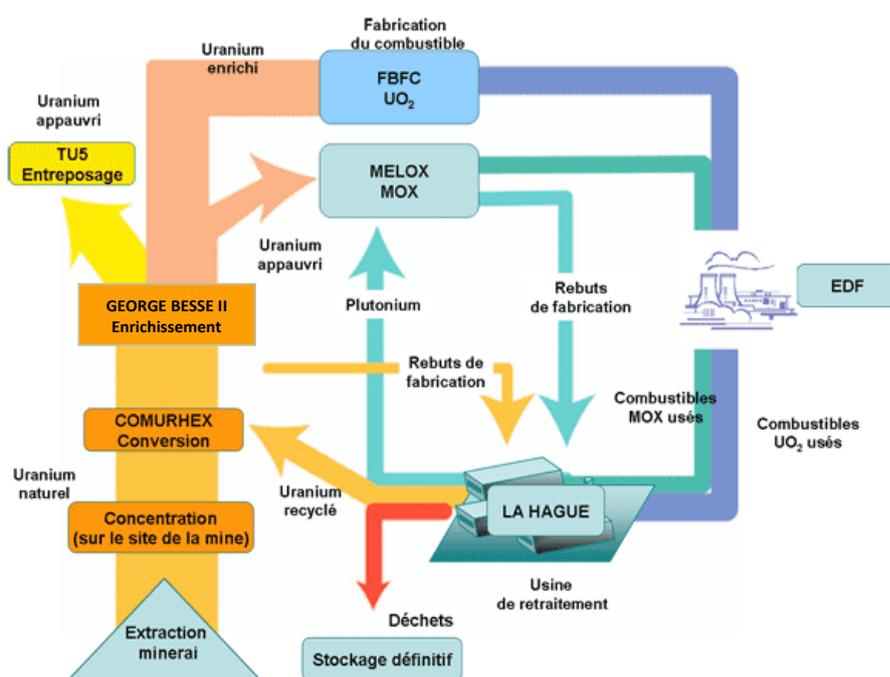


Figure 41 : Cycle du combustible nucléaire mettant en évidence les opérations de traitement du minerai avant fabrication du combustible

L'uranium, extrait sous forme de minerai, est séparé de sa gangue et concentré sur le site minier. Cette opération conduit à l'obtention de concentrés uranifères sous forme de peroxyde ou de diuranates (Yellow Cake) calcinés en oxydes (UO_2 , UO_3 ou U_3O_8). Les concentrés miniers sont réceptionnés à l'usine de Malvesy (Narbonne), unique point d'entrée de l'uranium naturel en France, où ils sont dissous dans l'acide nitrique et purifiés par extraction liquide-liquide à l'aide de tributylphosphate (TBP). A ce stade, l'uranium répond aux exigences de pureté définies pour une utilisation dans les centrales nucléaires. Récupéré sous forme de nitrate d'uranyle, l'uranium est transformé en trioxyde d'uranium, UO_3 , via l'intermédiaire de diuranate d'ammonium $(NH_4)_2U_2O_7$ (ADU) ou directement par dénitrification thermique. UO_3 placé sous flux d'hydrogène est réduit en dioxyde d'uranium, UO_2 , puis fluoré en tétrafluorure d'uranium (UF_4) par action d'acide fluorhydrique. La deuxième étape de conversion s'effectue sur le site du Tricastin, à Pierrelatte, où UF_4 est transformé en UF_6 , dans le but d'être enrichi par diffusion gazeuse jusque 2012 (usine Georges Besse 1 d'Eurodif) et actuellement par ultracentrifugation (usine Georges Besse 2 de la SET). La poudre de dioxyde d'uranium UO_2 enrichi servant à la fabrication des pastilles de combustible est ensuite obtenue

par hydrolyse de l' UF_6 gazeux en poudre de difluorure d'uranyle UO_2F_2 , puis par une pyrohydrolyse réductrice de la poudre d' UO_2F_2 en poudre d' UO_2 . L'ensemble de ces étapes, résumé (Figure 42), correspond à la voie dite humide.

Il existe une voie alternative, dite courte, en cours de développement par COMURHEX. Elle est schématisée Figure 42 telle qu'elle était envisagée au moment du démarrage de la thèse de Rudy Thomas. La voie courte, construite sur la base du procédé actuel, prévoit la suppression de la première étape de dissolution-purification dans un but de simplification du procédé, de suppression d'une partie des déchets (solvant organique, nitrate d'ammonium, rejets d'ammoniac) et de diminution de la quantité d'effluents liquides générés lors de la purification. Les concentrés uranifères provenant des mines ne sont, cependant, ni suffisamment réactifs en hydrofluoration ni suffisamment purs pour être utilisés en l'état. La thèse de Rudy Thomas a consisté à développer un procédé d'activation des concentrés uranifères suffisamment robuste pour être adapté à l'ensemble des concentrés uranifères reçus [THO11].

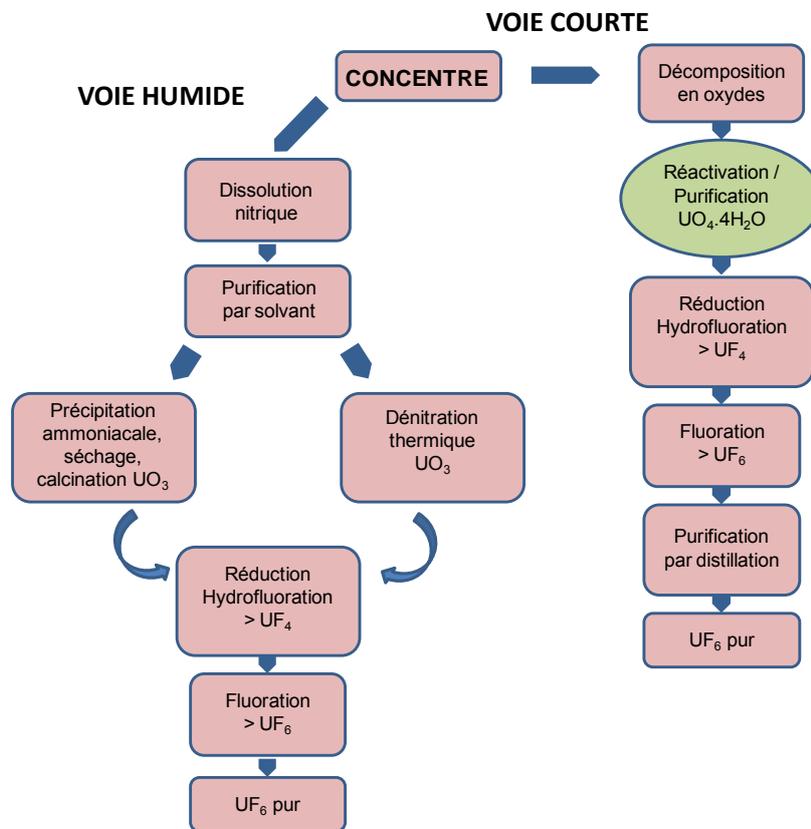


Figure 42 : Etapes de traitement du minerai mises en œuvre à COMURHEX (Malvés et Pierrelate) dans les procédés voie humide et voie courte telle qu'envisagée en 2008.

Une recherche bibliographique a permis de résumer les paramètres extrinsèques (température de réduction, nature du gaz réducteur ou cycles d'oxydation-réduction) ou intrinsèques (histoire thermique de l'échantillon, nature chimique, variété cristalline, broyage) susceptibles de modifier la cinétique d'hydrofluoration ainsi que le taux de conversion en UF_4 . La thèse de Rudy Thomas s'est intéressée plus particulièrement à l'ajout d'agents de réactivation. Plusieurs additifs ont été testés, H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$, HNO_3 , urée, nitrate d'uranyle, ammoniac, et eau oxygénée. Les tests en hydrofluoration, réalisés à Pierrelate, ont conduit à valider l'utilisation du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 .

Les analyses par diffraction X ont révélé que l'action de H_2O_2 se traduisait par la conversion de l'oxyde d'uranium, UO_3 ou d' U_3O_8 , en peroxyde d'uranyle hydraté de formule $[UO_2(O_2)(H_2O)_2].2H_2O$, relativement pur, de surface spécifique élevée et de grande réactivité vis-à-vis de la conversion directe en UF_4 . La structure de

$[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, connue et résolue en 2003 par P.C. Burns et K.-A. Hughes [BUR03], est formée de l'association d'ions uranyle en environnement bipyramide à base hexagonale déformée. L'ion uranyle est entouré de deux molécules d'eau et de deux ligands peroxy O_2^{2-} , bis-bidentates, qui conduisent, par condensation, à la formation de chaînes. Les molécules d'eau supplémentaires associent les chaînes par liaisons hydrogène (Figure 43).

Une étude paramétrique a permis de mesurer l'influence des paramètres expérimentaux (concentration en réactifs, temps de murissement, température, effet combiné de H_2O_2 et d'un acide) sur la cinétique de réaction, les fuites en uranium, la pureté et la réactivité en hydrofluoration de $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Il s'est avéré, au cours de cette étude, que la transformation des oxydes en peroxyde s'effectuait selon un mécanisme de dissolution-reprécipitation et que l'étape de dissolution correspondait à l'étape limitante d'un point de vue cinétique. La présence d'un acide s'est ainsi avérée indispensable à la conversion des oxydes les plus réfractaires. Le travail a également permis de mettre en évidence que la dissolution-reprécipitation s'accompagnait d'une purification du concentré uranifère (effet recherché) et que les impuretés les plus solubles via ce procédé étaient le molybdène et le tungstène. Enfin, il est ressorti de l'étude que la morphologie en aiguilles de $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gouvernait la cinétique d'hydrofluoration. Les conditions chimiques de réaction ont donc été optimisées afin de favoriser la formation d'aiguilles de peroxyde d'uranium tout en limitant les fuites en uranium. L'ensemble de ces résultats a conduit à la rédaction d'un brevet sorti en 2012 (Référence [27], annexe 1).

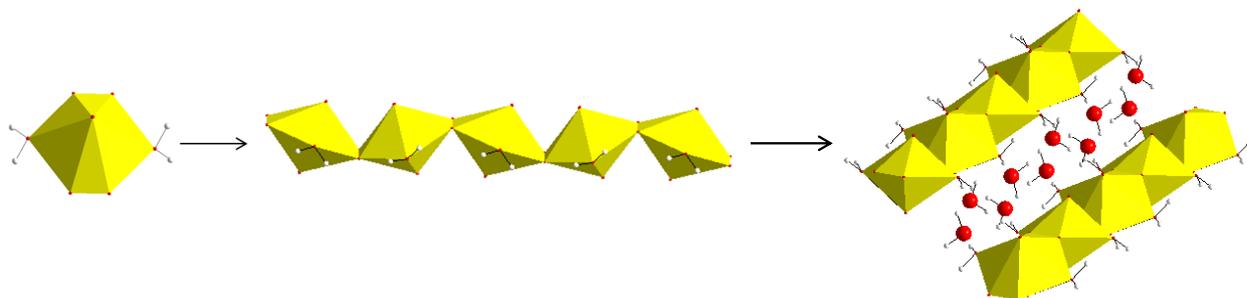
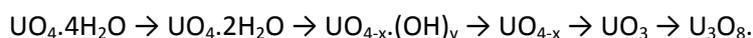


Figure 43 : Brique élémentaire $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ permettant, par condensation, la formation de chaînes $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ connectées par les molécules d'eau d'hydratation.

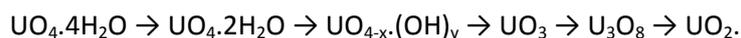
La décomposition thermique de $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été étudiée par thermodiffraction X et par analyse thermique afin de modéliser le comportement thermique du peroxyde au cours de la réaction d'hydrofluoration. Les données ont été enregistrées sous air et sous atmosphère réductrice (mélange N_2/H_2 avec 5% d'hydrogène) (Figure 44).

Quelle que soit l'atmosphère, une déshydratation de $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ est observée entre 60 et 100°C confirmant ainsi les résultats de la bibliographie [SAT61] [WAL74]. Cette réaction de déshydratation ne modifie pas la structure du composé au sein de laquelle les chaînes de peroxyde sont conservées [WEC12]. Le dihydrate $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ reste stable jusqu'à environ 200°C, température à laquelle il se décompose. La décomposition à 200°C s'accompagne d'une amorphisation et de la formation d'un hydroxy-oxy-peroxyde d'uranium de formule générale $\text{UO}_{2+x}(\text{O}_2)_{1-x}(\text{OH})_y$ ($0 \leq x \leq 1$ et $y \geq 0$) dont la vitesse et le produit de décomposition diffèrent selon l'atmosphère utilisée.

Sous air, l'oxy-peroxyde se déshydrate progressivement entre 350 et 400°C pour former $UO_{2+x}(O_2)_{1-x}$ anhydre. Ce dernier cristallise sous forme de UO_3 à 500°C ($x = 1$). U_3O_8 apparaît ensuite à partir de 650°C. Le schéma général de décomposition thermique suivant peut ainsi être proposé :



Sous atmosphère réductrice, la cinétique de décomposition est plus rapide. L'intermédiaire réactionnel cristallise sous la variété α - UO_3 dès 425°C. Il y a ensuite formation de α - U_3O_8 à 475°C puis réduction totale en UO_2 à 500°C ce qui conduit au schéma de décomposition suivant :



L'étude des mécanismes de décomposition thermique, élargie à $[UO_2(O_2)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ issus de la précipitation de différents précurseurs d'uranyle afin de voir l'influence du milieu réactionnel, a fait l'objet d'une présentation à Euromat 2011.

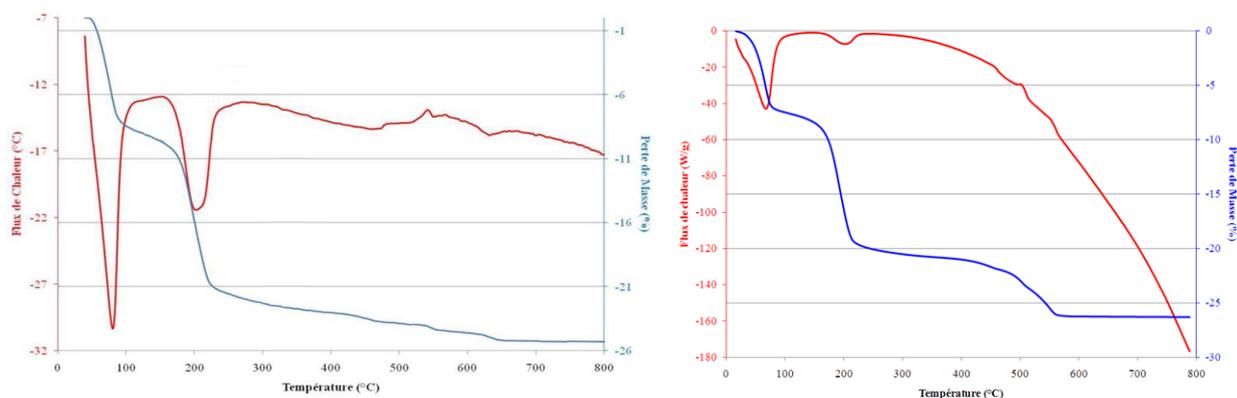


Figure 44 : ATG (courbe bleue)/ ATD (courbe rouge) lors du chauffage de $UO_4 \cdot 4H_2O$ sous air et sous H_2/N_2 [THO11]

IV. PERSPECTIVES

La suite de mes travaux est envisagée dans la continuité et l'extension des activités précédemment décrites. Elle s'articule autour de trois thématiques exposées à la suite du manuscrit. Toutes sont en lien étroit avec les problématiques de l'amont et de l'aval du cycle du combustible nucléaire mais présentent un aspect fondamental susceptible d'intéresser la communauté scientifique ou d'autres branches de la chimie des matériaux.

IV.1. Orientation de la morphologie des oxalates de lanthanide et d'actinide, précurseurs d'oxydes

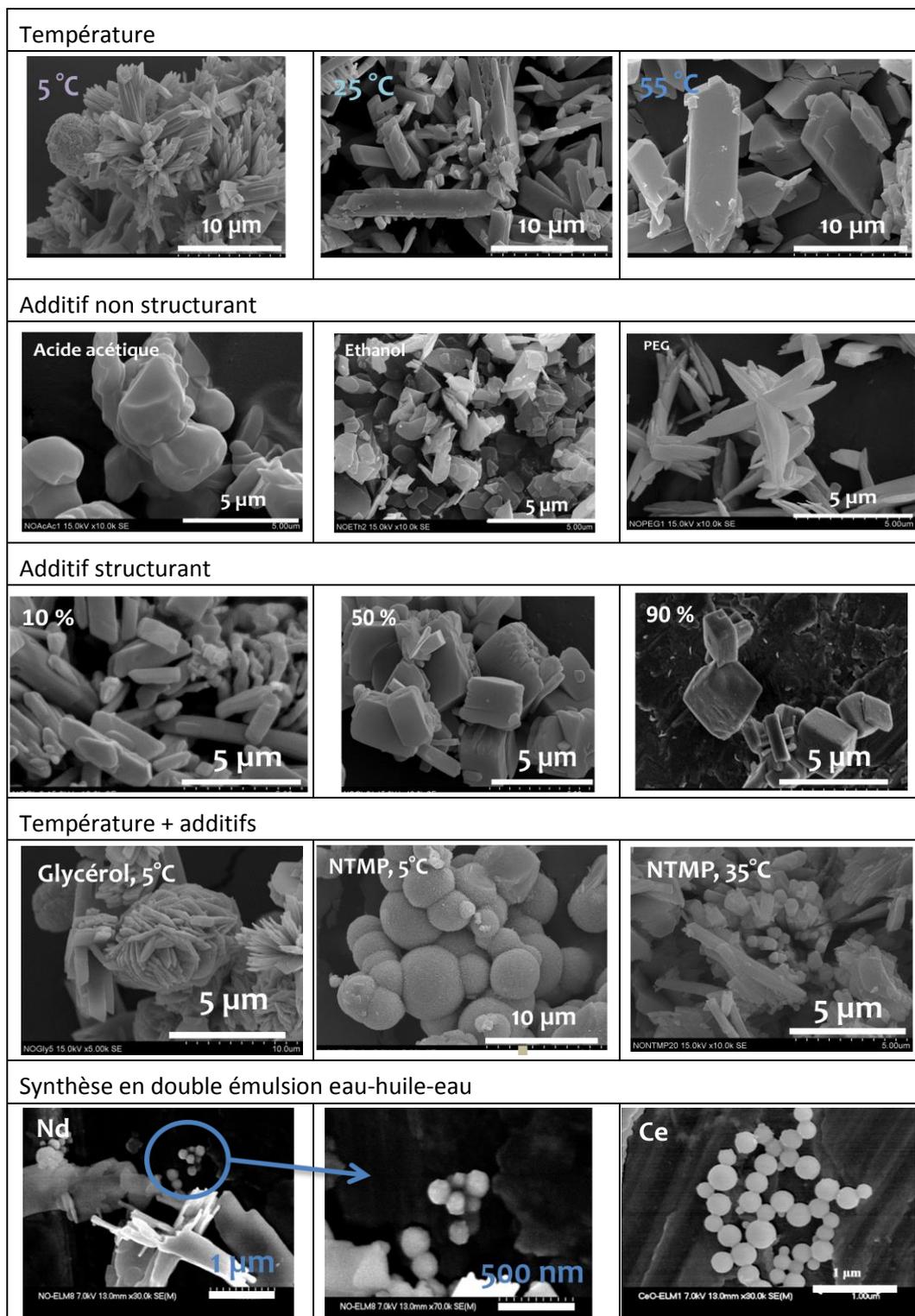
Dans l'état actuel des connaissances, la précipitation oxalique constitue la voie de référence pour la récupération des actinides en solution nitrique. Si, comme nous l'avons vu, le système chimique choisi (nature et degré d'oxydation du cation actinide ou lanthanide, introduction éventuelle d'un cation monovalent) et les conditions expérimentales modifient la nature et la famille structurale des oxalates d'actinide ou de lanthanide synthétisés, ces paramètres préfigurent également de manière notable la morphologie des échantillons préparés et, par voie de conséquence, la morphologie de la phase oxyde obtenue à l'issue de la calcination. Or, pour la fabrication des pastilles de combustibles oxyde, les poudres utilisées doivent répondre à des caractéristiques précises. Elles doivent avoir notamment une bonne aptitude à l'écoulement, de bonnes caractéristiques de compressibilité et une aptitude à la densification par frittage. Il est donc crucial de maîtriser l'influence des paramètres de précipitation dès l'étape oxalate dans l'optique de maîtriser la morphologie de l'oxyde.

Des travaux de recherche en lien avec cette thématique ont récemment été initiés par le CEA Marcoule en collaboration avec le laboratoire (Thèse Anne-Lise Vitart, 2011/2014).

L'étude porte sur un système chimique simple (oxalate de néodyme ou oxalate de cérium) choisi pour des raisons de similitude avec les systèmes oxalate d'actinide (III) ($An(III) = Pu(III), Am(III)$). Les rayons ioniques des cations trivalents sont proches, les structures oxalates sont isotypes et les solubilités des composés sont quasiment similaires. Le premier volet de cette étude a eu pour objectif de dégager l'influence de quelques paramètres extrinsèques au système (paramètres physiques et physico-chimiques) sur la morphologie des objets.

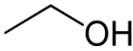
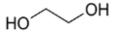
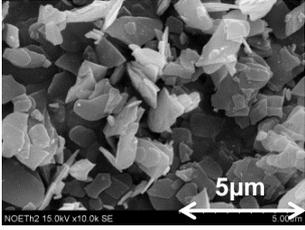
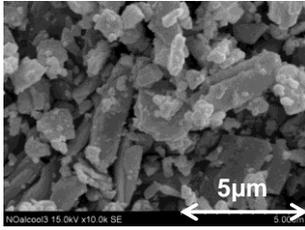
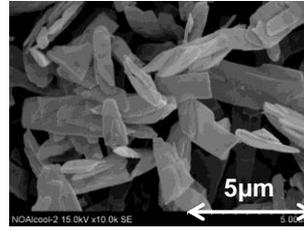
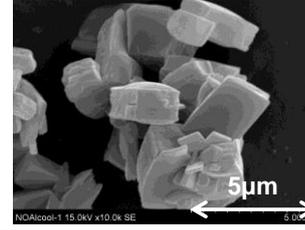
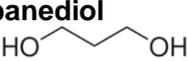
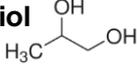
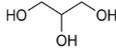
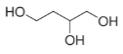
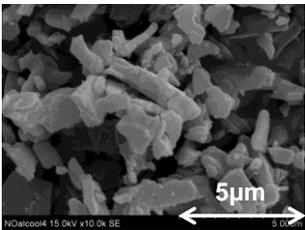
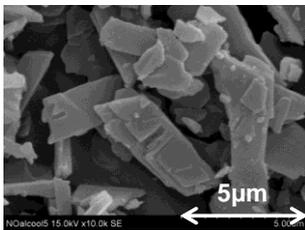
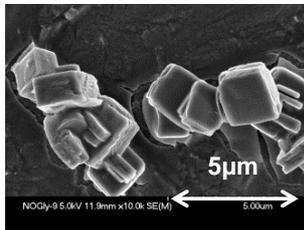
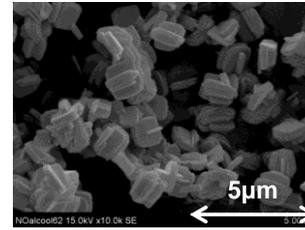
Le Tableau 6 recense quelques exemples de morphologies obtenues en variant les conditions de précipitation : modification de température, ajout d'additifs jouant un rôle structurant (molécules susceptibles d'intégrer la structure de l'oxalate) ou non (molécules modifiant la morphologie des particules par adsorption/désorption sur des faces cristallines privilégiées) et confinement de la réaction de précipitation dans des gouttelettes d'une double émulsion eau-huile-eau [HIR98]. Certaines synthèses montrent des résultats encourageants puisqu'elles ont permis d'obtenir de l'oxalate de néodyme ou cérium sphérique, dont la morphologie est idéale en vue de l'étape ultérieure de frittage de l'oxyde.

Tableau 6 : Exemples de morphologies d'oxalates de néodyme hydratés obtenues en variant les conditions opératoires de précipitation (température, additif, confinement de la réaction ou combinaison d'effets)



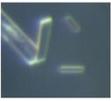
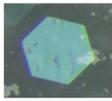
Une étude systématique conduite en ajoutant des alcools de longueur de chaîne carbonée ou de nombre de groupements fonctionnels variable a montré que l'effet structurant des additifs de ce type est associé au nombre de groupement OH (Figure 21, Tableau 7) mais que l'insertion de l'alcool dans la structure du composé n'est pas forcément corrélée à une modification de morphologie.

Tableau 7 : Exemples de morphologies d'oxalates de néodyme hydratés et/ou solvatés obtenues en faisant varier la longueur de la chaîne carbonée ou le nombre de groupements fonctionnels de l'alcool introduit dans le milieu réactionnel.

éthanol 	1-propanol $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-propanol 	1,2-ethanediol 
			
1,3-propanediol 	1,2-propanediol 	1,2,3-propanetriol 	1,2,4-butanetriol 
			

Enfin, il a également été montré que les conditions physico-chimiques de réaction jouaient un rôle sur le degré d'hydratation des systèmes, l'oxalate de néodyme, $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pouvant cristalliser avec un nombre n de molécules d'eau zéolithiques pouvant varier de 4 à 12. Or, il existe un lien fort entre le degré d'hydratation des oxalates et la morphologie des cristaux, comme le montre le Tableau 8 ou comme cela a déjà été illustré dans le cas de la précipitation des oxalates de calcium ([AKI08] [DON10] [SAY09] [TUN96] [WEI12] [ZAN02]).

Tableau 8 : Morphologies d'oxalates de néodyme hydratés obtenus par confinement de la réaction en solide microporeux (gel).

Formule	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^*$	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}^{**}$	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}^{***}$
Faciès			

La suite envisagée à ce travail s'articule autour de plusieurs objectifs.

Le premier d'entre eux consiste à identifier les mécanismes fondamentaux à l'origine de l'effet des additifs testés. En effet, si certains paramètres, comme la température, peuvent aisément s'interpréter à partir de la variation de la courbe de solubilité, l'interprétation de l'ajout des additifs reste plus délicate. La théorie de la cristallisation repose sur plusieurs étapes, résumées Figure 45 : Celles-ci sont gouvernées par des lois cinétiques et thermodynamiques associées à la sursaturation du système. Un changement de morphologie repose sur la modification d'une de ces étapes or les additifs peuvent intervenir à la fois sur les aspects thermodynamiques (modification de la tension

interfaciale entre le solide et le liquide) ou sur les aspects cinétiques (compétition de complexation entre le métal trivalent et le ligand oxalate ou l'additif ralentissant ainsi la mise en contact des espèces chimiques / adsorption de l'additif sur les faces du solide modifiant la cinétique de transfert des unités de croissance, par exemple). Il sera nécessaire d'identifier le mode d'action des additifs afin d'orienter leur choix et d'assurer le contrôle de la morphologie.

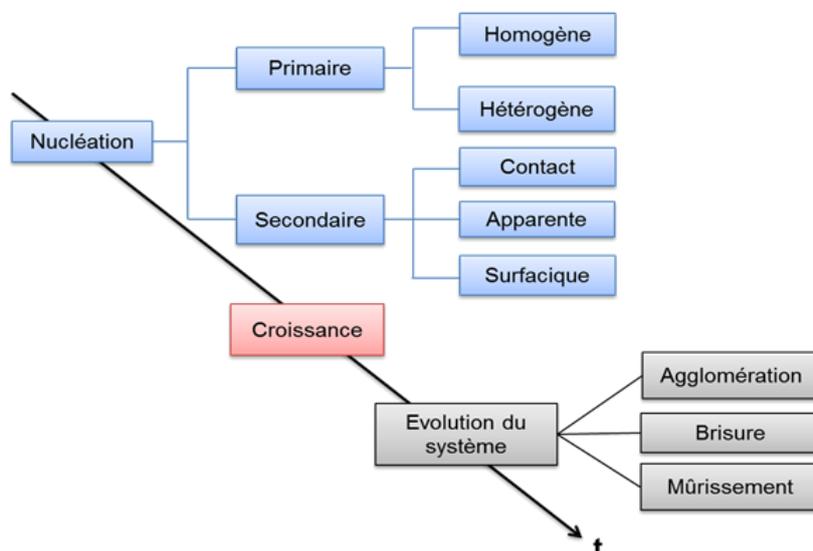


Figure 45 : Schéma récapitulant les grandes étapes de cristallisation d'un composé.

Dans un second temps, les essais seront reproduits, adaptés et optimisés pour être appliqués à d'autres systèmes chimiques : M(III)-oxalate (M(III) = Ln, Yb), M(IV)-oxalate (M(IV) = U, Th, Zr) et Pu(III)-oxalate afin de confirmer la possibilité de synthétiser des précurseurs oxalate d'actinide de morphologie maîtrisée. Anne-Lise Vitart effectue sa troisième année de thèse au CEA Marcoule dans cet objectif. A plus long terme, il pourra être envisagé d'étendre l'étude aux systèmes oxalates doubles ou mixtes. Un étudiant de master 2 (Blaise Haidon) travaillera sur ce sujet, en plus d'Anne-Lise Vitart, pour l'année 2013/2014.

En complément à ce travail une partie des composés synthétisés va servir de point de départ à une étude fondamentale sur les mécanismes et les cinétiques de frittage de matériaux de type oxyde. Un projet de recherche pluriannuel a été initié avec l'équipe du LIME de l'ICSM afin de réaliser cette étude. Il est prévu que les mécanismes de frittage soient étudiés à l'échelle microscopique du grain, et à celle, macroscopique, de la pastille, en particulier à l'aide des apports combinés de la microscopie électronique à balayage environnementale à haute température et de la dilatométrie. Des tests seront également réalisés en fonction des géométries disponibles afin de mettre en évidence le rôle joué par la tension de surface dans les processus de diffusion impliqués durant le frittage. Ce projet, évalué positivement par les experts scientifiques du projet fédérateur de recherche NEEDS-matériaux, s'est vu accordé une subvention de 49000 euros pour l'année 2013. Une nouvelle demande sera effectuée dans le cadre de l'appel à projets 2014.

A plus long terme il est prévu d'intégrer l'ensemencement du milieu réactionnel à nos modes de synthèse. Ce procédé, bien connu de l'industrie pharmaceutique, consiste à ajouter des germes cristallins servant de support de croissance des cristaux en solution sursaturée favorisant ainsi la nucléation secondaire. Relativement peu mis en œuvre dans nos systèmes, ce procédé aurait toute sa place en permettant un meilleur contrôle de la distribution

granulométrique des cristaux, une orientation du polymorphe ou la synthèse de phases pures en conditions chimiques variables.

Enfin, les oxalates de lanthanide présentent un caractère poreux, qu'il est possible de conserver par lyophilisation [KUS10]. Cette caractéristique ouvre des perspectives d'échange ou de stockage [MOH09b] [MOH13] intéressantes pour l'industrie du nucléaire et dans d'autres domaines tels que la synthèse de matériaux multifonctionnels, en y associant les propriétés magnétiques ou de luminescence des éléments f. Ces perspectives offrent un vaste champ de recherche au service duquel peuvent être mis la connaissance de ces phases, la maîtrise des conditions de synthèse et le contrôle de la morphologie.

IV.2. Recherche de nouvelles matrices précurseurs d'oxydes mixtes

Ce deuxième axe de recherche est envisagé en collaboration avec AREVA dans le cadre d'une évolution des procédés de fabrication des pastilles d'oxyde d'actinides mixtes de combustible.

Actuellement, le MOX est produit par mélange de d'oxyde de plutonium, issu de la conversion oxalique, et d'oxyde d'uranium appauvri. Le procédé consiste en la réalisation d'un premier mélange, le mélange-mère, par co-broyage des poudres UO_2 et PuO_2 puis en la dilution de ce mélange par de l'oxyde d'uranium afin d'atteindre la teneur finale souhaitée en plutonium. Une répartition homogène des actinides est un critère de qualité important du matériau, qui, une fois fritté, est destiné à être utilisé comme pastille de combustible. En effet, les taux de combustion du MOX en réacteur, comme la dissolution du combustible lors des opérations de retraitement ultérieures à l'irradiation, sont en partie conditionnés par l'homogénéité de la répartition des actinides au sein des pastilles frittées. Dans le futur, une gestion commune de l'uranium et du plutonium est envisagée, en particulier pour améliorer l'homogénéité de l'oxyde mixte mais aussi pour faciliter les opérations de fabrication du combustible et réduire les risques de prolifération.

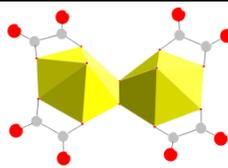
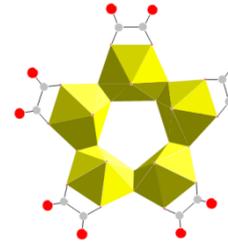
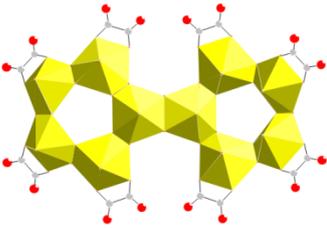
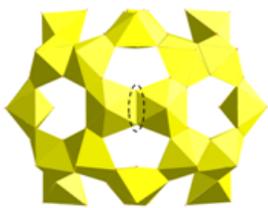
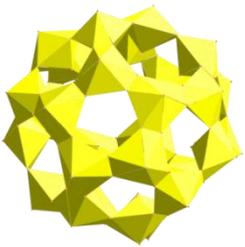
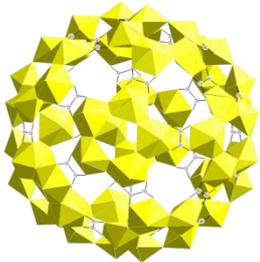
Si la voie actuellement privilégiée est la précipitation-calcination par addition d'acide oxalique, d'autres perspectives, telle la voie peroxyde, reste à l'étude.

La voie peroxyde présente l'avantage de bénéficier d'un certain retour d'expérience industriel. En effet, H_2O_2 a été utilisé par le passé dans la conversion du plutonium en oxyde ou plutonium métal (via une étape d'hydrofluoration), en particulier à Savannah River ([MAI61]). Ce réactif est encore utilisé à plusieurs niveaux en amont et en aval du cycle du combustible. Dans les mines, le concentré est broyé et dissous dans l'acide sulfurique concentré pour obtenir une liqueur mère de laquelle l'uranium peut être extrait par ajout de peroxyde d'hydrogène [MIC97]. Il s'ajoute à cela que H_2O_2 sera très probablement employé pour convertir les oxydes d'uranium en peroxyde d'uranium, $UO_4 \cdot 4H_2O$, dans le procédé voie courte (paragraphe III.3). Le peroxyde d'hydrogène est également utilisé dans la partie aval du cycle, pour la conversion de l'uranium issu du procédé PUREX en peroxyde d'uranium qui, une fois calciné sous forme d' U_3O_8 , constitue un stock réutilisable d'uranium de retraitement (URT). Enfin, l'utilisation du ligand peroxyde présenterait les avantages de produire des gaz non polluants (O_2/H_2O) lors de la décomposition thermique du précurseur ou encore d'avoir une densité en actinide relativement élevée.

La thèse CIFRE de Florent Blanchard (2010/2013), menée en collaboration entre l'UCCS et AREVA NC, a eu pour objectif de tester la potentialité d'une co-conversion à l'aide du ligand peroxyde, avec ou sans ligand oxalate. Les résultats de ce travail, très prometteurs, ont conduit AREVA à rédiger un brevet qui sera déposé très prochainement.

Une nouvelle thèse démarrera sur ce sujet en novembre 2013 (candidate Marine Ellart). Cette étude permettra également de développer la connaissance des systèmes peroxy et peroxy-oxalates d'actinides dont les motifs sont particulièrement fascinants d'un point de vue cristalochimie (Tableau 9).

Tableau 9 : Motifs peroxy-oxalate identifiés au cours de la thèse de Florent Blanchard dans le système (UO_2^{2+}) - oxalate $(C_2O_4^{2-})$ - peroxyde (O_2^{2-}) - ammonium (NH_4^+) [BLA13]. Cations avec lesquels les motifs ont déjà été reportés dans la bibliographie.

Nom du composé	Motif peroxy-oxalate-uranyle et cation identifiés lors de la thèse de Florent Blanchard	Cation identifié pour un même motif et référence bibliographique
U2Ox4	 NH_4	K [SIG09]
U5Ox5	 NH_4 NH_4NO_3	K [SIG09]
U10Ox8	 NH_4	Structure originale
U32R	 NH_4 $(UO_2)^{2+}$	NH_4 [SIG11]
U28	 NH_4	K [BUR05], [QIU11] K, Rb [NYM11] K, Cs [NYM11] Ta, K, Cs [NY11] Nb, K, Rb [NYM11]
U60Ox30	 NH_4	K [LIN10]

IV.3. Purification et activation par voie oxydante

La troisième thématique reste en lien avec la voie peroxyde mais concerne directement la partie applicative développée en collaboration avec COMURHEX pour l'amont du cycle du combustible. En effet, si la robustesse de la voie peroxyde du point de vue de la conversion des concentrés miniers a pu être démontrée lors de la thèse de Rudy Thomas, le procédé reste à améliorer dans une optique de purification. Une thèse est en cours sur ce sujet (Nathalie Mabile, 2011/2014). L'objectif du travail consiste à investiguer le rôle d'espèces complexantes sur l'amélioration du facteur de décontamination d'espèces ayant tendance à suivre l'uranium, comme le vanadium et le zirconium par exemple. Il s'agit par ailleurs de comprendre le rôle du pH sur la formation des espèces polycondensée et leur précipitation afin de déterminer une fenêtre de travail optimale. Une autre thèse, tripartite entre COMURHEX, l'UCCS et l'ICSM (Laboratoire de Sonochimie des Fluides Complexes, LSFC) a démarré au 1^{er} octobre 2013 (Florence Nouaille). Celle-ci fait suite à deux stages de master 2 : un réalisé au LSFC sous la direction de Sergueï Nikitenko en 2011/2012 (Lucie Jouve), et un réalisé à l'UCCS sous ma direction en 2012/2013 (Virginie Smet). Ces stages ont permis de démontrer la possibilité de prétraiter U_3O_8 afin d'augmenter sa cinétique de conversion en peroxyde d'uranyle. La thèse, confidentielle, se place dans la continuité de ces travaux préliminaires.

Bibliographie

- [ABR93] Abraham, F.; Dion, C.; Saadi, M.
Journal of Materials Chemistry **1993**, 3 (5), 459-463.
- [ABR94] Abraham F., Dion C., Tancret N., Saadi M.
Advanced Materials Research **1994**, 1–2, 511
- [ABR06] Abraham, F ; Obbade, S.
in *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds*, Ed. S. V. Krivovitchev, P. C. Burns, I. G. Tananaev, Elsevier **2006**.
- [ADA98] Adams, D.; Kahwa, I. A.; Mague, J. T.
New Journal of Chemistry **1998**, 22 (9), 919-921.
- [AKH75] Akhtar, M. N.; Smith, A. J.
Acta Crystallographica Section B **1975**, 31, 1361.
- [AKI08] Akin, B.; Öner, M.; Bayram, Y.; Demadis, K. D.
Crystal Growth & Design **2008**, 8 (6), 1997-2005
- [ALM00] Almond, P. M.; Deakin, L.; Porter, M. J.; Mar, A.; Albrecht-Schmitt, T. E.
Chemistry of Materials **2000**, 12 (10), 3208-3213.
- [AND11] Andreev, G.; Budantseva, N.; Fedoseev, A.; Moisy, P.
Inorganic Chemistry **2011**, 50 (22), 11481-11486.
- [APP65] Appleman, D. E.; Evans, H. T.
American Mineralogist **1965**, 50 (7-8), 825-&.
- [ATH12] Athar, M.; Qureshi, A. M.; Li, G. H.; Shi, Z.; Feng, S. H.
Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry **2012**, 51 (5), 708-713.
- [BAC91] Bachet, B.; Brassy, C.; Cousson, A.
Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications **1991**, 47, 2013-2015.
- [BLA13] Blanchard, F.
Thèse de doctorat, Lille1, **2013**
- [BAR58] Barton, P. B.
American Mineralogist **1958**, 43 (9-10), 799-817.
- [BAT99] Bataille, T.; Louer, D.
Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications **1999**, 55, 1760-1762.
- [BAT00] Bataille, T.; Louer, M.; Auffredic, J. P.; Louer, D.
Journal of Solid State Chemistry **2000**, 150 (1), 81-95.
- [BEA88] Beagley, B.; Pritchard, R. G.; Evmiridis, N. P.; Michailides, A.; Skoulika, S.
Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications **1988**, 44, 174-175.
- [BUR98] Burns, P. C.
Canadian Mineralogist **1998**, 36, 1069-1075.
- [BUR99] Burns, P. C.
Journal of Nuclear Materials **1999**, 265 (1-2), 218-223.
- [BUR96] Burns, P. C.; Miller, M. L.; Ewing, R. C.
Canadian Mineralogist **1996**, 34, 845-880.
- [BUR03] Burns ; P.C.; Hughes, K.A.
American Mineralogist **2003**, 88 (7), 1165-1168

- [BUR05] Burns P.C.; Kubatko K.A.; Sigmon G.; Fryer B.J.; Gagnon J.E.; Antonio M.R.; Soderholm L. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44 (14), 2135–2139
- [CAB96] Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Cantero, F. M.; Lozano, D.; MartinezLara, M.; Bruque, S., *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, 121 (1), 181-189.
- [CAM03] Camara, M.; Daiguebonne, C.; Boubekour, K.; Roisnel, T.; Gerault, Y.; Baux, C.; Le Dret, F.; Guillou, O. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6 (3), 405-415.
- [CAN06] Canadillas-Delgado, L.; Pasan, J.; Fabelo, O.; Hernandez-Molina, M.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Perez, C. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45 (26), 10585-10594.
- [CAO12] Cao G.J.; Rong C.; Li Q.L.; Jing W. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2012**, 68, M289.
- [CHA05a] Chapelet-Arab, B.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, 178 (10), 3046-3054.
- [CHA05b] Chapelet-Arab, B.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, 178 (10), 3055-3065.
- [CHA05c] Chapelet-Arab, B.; Nowogrocki, G.; Abraham, E.; Grandjean, S. *Radiochimica Acta* **2005**, 93 (5), 279-285.
- [CHA06] Chapelet-Arab, B.; Duvieubourg, L.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179 (12), 4029-4036.
- [CHA98] Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Katser, S. B. *Radiochemistry* **1998**, 40 (6), 558-564.
- [CHE10] Chen J.H.; Fang H.C.; Jia H.Y.; Li S.S.; Cai Y.P. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2010**, 66, M22.
- [CHI70] Chi, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, 43 (6), 1703.
- [CLA10] Clavier, N.; Hingant, N.; Rivenet, M.; Obbade, S.; Dacheux, N.; Barre, N.; Abraham, F. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49 (4), 1921-1931.
- [CLE69] Clearfield A.; Smith, G. D. *Inorganic Chemistry* **1969**, 8 (3), 431-&.
- [COS09] Costenoble, S. *Thèse de doctorat, Lille1, 2009*
- [DAN01] Danis, J. A.; Runde, W. H.; Scott, B.; Fettingner, J.; Eichhorn, B. *Chemical Communications* **2001**, (22), 2378-2379.
- [DON10] Dong, R.; Weng, R.; Dou, Y.; Zhang, L.; Hao, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 2131-2139
- [DUV08] Duvieubourg-Garea, L.; Vigier, N.; Abraham, F.; Grandjean, S. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181 (8), 1899-1908.
- [FAV83] Favas, M. C.; Kepert, D. L.; Patrick, J. M.; White, A. H. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1983**, (3), 571-581.
- [FOU02] Fourcade-Cavillou, F.; Trombe, J. C. *Solid State Sciences* **2002**, 4 (9), 1199-1208.
- [FRA98] Francis, R. J.; Drewitt, M. J.; Halasyamani, P. S.; Ranganathachar, C.; O'Hare, D.; Clegg, W.; Teat, S. J. *Chemical Communications* **1998**, (2), 279-280.
- [GIL13] Gil-Martin, A. *Thèse de doctorat, Lille1, 2013*

- [GIN88] Ginderow, D.
Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications **1988**, 44, 421-424.
- [GRI97] Grigor'ev, M. S.; Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Yanovskii, A. I.; Struchkov, Yu. T.
Radiochemistry **1997**, 39(5), 420-423.
- [HAI95] Haigh, C. W.
Polyhedron **1995**, 14 (20/21), 2871-2878.
- [HAN70] Hansson, E.
Acta Chemica Scandinavica **1970**, 24 (8), 2969
- [HAN73a] Hansson, E.
Acta Chemica Scandinavica **1973**, 27 (3), 823-834.
- [HAN73b] Hansson, E.
Acta Chemica Scandinavica **1973**, 27 (8), 2852-2860.
- [HAN68] Hansson, E.; Albertss. J
Acta Chemica Scandinavica **1968**, 22 (5), 1682.
- [HIR98] Hirai, T; Okamoto, N; Komasaawa, I.
Langmuir **1998**, 14(23), 6648-6653.
- [HUA91] Huang, S. H.; Zhou, G. D.; Mak, T. C. W.
Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research **1991**, 21 (2), 127-131.
- [IMA05] Imaz, I.; Bravic, G.; Sutter, J. P.
Chemical Communications **2005**, (8), 993-995.
- [JOU09] Jouffret, L.
Thèse de doctorat, Lille1, **2009**
- [KAH84a] Kahwa, I. A.; Fronczek, F. R.; Selbin, J.
Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters **1984**, 82 (2), 161-166.
- [KAH84b] Kahwa, I. A.; Fronczek, F. R.; Selbin, J.
Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters **1984**, 82 (2), 167-172.
- [KAL03] Kalinina, I. V.; Guschin, A. L.; Samsonenko, D. G.; Gerasimenko, A. V.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P.
Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online **2003**, 59, M784-M786.
- [KRI06] Krivovichev, S.V. ; Tananaev, I.G. ; Myasoedov B.F.
Radiochemistry **2006**, 48, 552.
- [KUS10] Kustaryono, D.; Kerbellec, N.; Calvez, G.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.
Crystal Growth & Design **2010**, 10 (2), 775-781.
- [LIN10] Ling J.; Wallace C.M.; Szymanowski J.E.S.; Burns P.C.
Angewandte Chemie International Edition **2010**, 49 (40), 7271-7273
- [LIU11] Liu, T. F.; Zhang, W. J.; Sun, W. H.; Cao, R.
Inorganic Chemistry **2011**, 50 (11), 5242-5248.
- [LIU07] Liu, Y. H.; Li, S. Z.
Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online **2007**, 63, M312-M313.
- [LOC02a] Locock, A. J.; Burns, P. C.
Journal of Solid State Chemistry **2002**, 163 (1), 275-280.
- [LOC02b] Locock, A. J.; Burns, P. C.
Journal of Solid State Chemistry **2002**, 167 (1), 226-236.
- [LOC03a] Locock, A. J.; Burns, P. C.
Journal of Solid State Chemistry **2003**, 175 (2), 372-379.

- [LOC03b] Locock, A. J.; Burns, P. C.
Journal of Solid State Chemistry **2003**, 176 (1), 18-26.
- [LOC04a] Locock, A. J.; Burns, P. C.
Journal of Solid State Chemistry **2004**, 177 (8), 2675-2684.
- [LOC04b] Locock, A. J.; Burns, P. C.
Zeitschrift Fur Kristallographie **2004**, 219 (5), 259-266.
- [LU07] Lu, H.; Fu, Y. L.; Yang, J. Y.; Ng, S. W.
Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online **2007**, 63, M319-M320.
- [LV11] Lv, Y. K.; Gan, L. H.; Liu, M. X.; Xiong, W.
Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online **2011**, 67, M836-U247.
- [MAI61] Mainland E.; Orth D.A.; Field E.L.; Radke J.H.
Industrial & Engineering Chemistry **1961**, 53 (9), 685-694
- [MER10] Mer, A.
Thèse de doctorat, Lille1, **2010**
- [MIC88] Michaelides, A.; Skoulika, S.; Aubry, A.
Materials Research Bulletin **1988**, 23 (4), 579-585.
- [MIC97] Michel. P.
Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : de la mine à la fabrication du combustible, (Art. BE3580), **1997**
- [MOH06] Mohanu, A.; Brouca-Cabarrecq, C.; Trombe, J. C.
Journal of Solid State Chemistry **2006**, 179 (1), 3-17.
- [MOH09a] Mohapatra, S.; Vayasmudri, S.; Mostafa, G.; Maji, T.K.
Journal of Molecular Structure **2009**, 932(1-3), 123-128.
- [MOH09b] Mohapatra, S.; Hembram, K.; Waghmare, U.; Maji, T. K.
Chemistry of Materials **2009**, 21 (22), 5406-5412.
- [MOH13] Mohapatra, S.; Rajeswaran, B.; Chakraborty, A.; Sundaresan, A.; Maji, T.K.
Chemistry of Materials **2013**, 25(9), 1673-1679.
- [NYM11] Nyman M.; Rodriguez M.A.; Alam T.M.
European Journal of Inorganic Chemistry **2011** (14), 2197-2205
- [OLL69] Ollendor.W; Weigel, F.
Inorganic & Nuclear Chemistry Letters **1969**, 5 (4), 263.
- [PAL01] Palkina, K. K.; Kuz'mina, N. E.; Kova'chukova, O. V.; Strashnova, S. B.; Zaitsev, B. E.
Russian Journal of Inorganic Chemistry **2001**, 46 (9), 1348-1351.
- [POO93] Poojary, M. D.; Hu, H. L.; Campbell, F. L.; Clearfield, A.
Acta Crystallographica Section B-Structural Science **1993**, 49, 996-1001.
- [PRO89] Prozorovskii, A. E.; Yaroslavtsev, A. B.; Prozorovskaya, Z. N.
Zhurnal Neorganicheskoi Khimii **1989**, 34 (10), 2622-2626.
- [QIU11] Qiu J.; Ling J.; Sui A.; Szymanowski J.E.S.; Simonetti A.; Burns P.C.
Journal of the American Chemical Society **2011**, 134 (3), 1810-1816
- [ROM95] Romero, S.; Mosset, A.; Trombe, J. C.
European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry **1995**, 32 (11), 1053-1063.
- [ROS75] Rosenzweig A., Ryan R.R.
American Mineralogist **1975**, 60, 448
- [ROS77] Rosenzweig A., Ryan R.R.
Crystal Structure Communications **1977**, 6, 617

- [RYA77] Ryan R.R., Rosenzweig A.
Crystal Structure Communications **1977**, 6, 611
- [RUN09] Runde, W.; Brodnax, L. F.; Goff, G.; Bean, A. C.; Scott, B. L.
Inorganic Chemistry **2009**, 48 (13), 5967-5972.
- [SAA00] Saadi, M.; Dion, C.; Abraham, F.
Journal of Solid State Chemistry **2000**, 150 (1), 72-80.
- [SAA01] Saadi, M.
Thèse d'état, Lille1, **2001**.
- [SAT61] Sato T.
Naturwissenschaften **1961** 48 (21), 668.
- [SAY09] Sayan, P.; Titiz Sargut, S.; Kiran, B.
Crystal Research and Technology **2009**, 44 (8) 807-817
- [SIG09] Sigmon G.E.; Ling J.; Unruh D.K.; Moore-Shay L.; Ward M.; Weaver B.; Burns P.C.
Journal of the American Chemical Society **2009** 131 (46), 16648-16649
- [SIG11] Sigmon G.E.; Burns P.C.
Journal of the American Chemical Society **2011**, 133 (24), 9137-9139
- [SPI87] Spirlet, M. R.; Rebizant, J.; Kanellakopoulos, B.; Dornberger, E.
Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications **1987**, 43, 19-21.
- [STE70] Steinfin.H; Brunton, G. D.
Inorganic Chemistry **1970**, 9 (9), 2112-&.
- [TAM11] Tamain, C.
Thèse de doctorat, Lille1, **2011**
- [THO11] Thomas. R.
Thèse de doctorat, Lille1, **2011**
- [TRO97] Trollet, D.; Romero, S.; Mosset, A.; Trombe, J. C.
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série II B **1997**, 325 (11), 663-670.
- [TRO03] Trombe, J. C.; Jaud, J.
Journal of Chemical Crystallography **2003**, 33 (1), 19-26.
- [TRO04] Trombe, J. C.; Mohanu, A.
Solid State Sciences **2004**, 6 (12), 1403-1419.
- [TRO01] Trombe, J. C.; Thomas, P.; Brouca-Cabarrecq, C.
Solid State Sciences **2001**, 3 (3), 309-319.
- [TRO77] Troup, J. M.; Clearfield, A.
Inorganic Chemistry **1977**, 16 (12), 3311-3314.
- [TUN96] Tunik, L.; Addadi, L.; Garti, N.; Füredi-Milhofer, H.
Journal of crystal growth **1996**, 167, 748-755
- [VIS86] Viswanathan, K.; Harneit, O.
American Mineralogist **1986**, 71 (11-12), 1489-1493.
- [WAL74] Walenta. K.
American Mineralogist **1974**, 59, 166-171.
- [WAN13] Wang, P.; Fan, R. Q.; Liu, X. R.; Wang, L. Y.; Yang, Y. L.; Cao, W. W.; Yang, B.; Hasi, W. L. J.; Su, Q.; Mu, Y.
Crystengcomm **2013**, 15 (10), 1931-1949.
- [WAT71] Watanabe, M.; Nagashim, K.
Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry **1971**, 33 (10), 3604.

- [WEC12] Weck P.F.; Kim E.; Jové-Colón C.F.; Sassani D.C.
Dalton Transactions **2012** 41 (32), 9748
- [WEI66] Weigel, F.; Ollendorf, W; Scherer, V.; Hagenbru, R.
Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie **1966**, 345 (1-2), 119.
- [WEI12] Wei, X.; Yang, J.; Li, Z.; Su, Y.; Wang, D.
Colloids and Surfaces A **2012**, 401, 107-115
- [YAN05] Yang, Y. Y.; Zai, S. B.; Wong, W. T.; Ng, S. W.
Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online **2005**, 61, M1912-M1914.
- [YAN09] Yang T.H.; Chen Q; Zhuang W.; Wang Z.; Yue B.Y.
Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online **2009**, 65, M1152-M1153.
- [YE10] Ye, S. F.; Lin, H.
Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online **2010**, 66, M901-U413.
- [ZAN02] Zhang, D. ; Qi, L. ; Ma, J. ; Cheng, H.
Chemistry of Materials **2002**, 14, 2450-2457
- [ZHA11] Zhang, F. M.; Sun, T. Z.; Hou, G. F.; Yan, P. F.; Li, G. M.
Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online **2011**, 67, M1591
- [ZHA09] Zhang, X. J.; Xing, Y. H.; Wang, C. G.; Han, J.; Li, J.; Ge, M. F.; Zeng, X. Q.; Niu, S. Y.
Inorganica Chimica Acta **2009**, 362 (4), 1058-1064.
- [ZHU11] Zhu, Z. B.; Cai, Y. C.; Lu, X. W.; Zeller, M.
Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie **2011**, 637 (5), 578-582.
- [ZIE08] Ziegelgruber, K. L.; Knope, K. E.; Frisch, M.; Cahill, C. L.
Journal of Solid State Chemistry **2008**, 181 (2), 373-381.
-

PUBLICATIONS SUR LES TRAVAUX DE THESE

1. M. Rivenet, J.C. Boivin, F. Abraham, N. Ruchaud, P. Hubert "E.D. spectroscopy, X-ray thermodiffraction and mechanical characterization of XO_4 -bonded basic refractories ($X=Si, P$)" **Advances in Refractories for the Metallurgical Industries II**, Proceedings of the International Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, 2nd, Montreal, Aug. 24-29, **1996**, 467-476. Ed. : M. Rigaud, C. Allaire
2. M. Rivenet, J. C. Boivin, F. Abraham, N. Ruchaud, P. Hubert " β - $NaCaPO_4$ and $Ca_5(PO_4)_3OH$: low temperature forms of a silicophosphate bond precursor" **Phosphorus Research Bulletin** 10, **1999**, 268-273.
3. O. Cousin, M. Rivenet, J.C. Boivin, F. Abraham, "A refractory bonding phase fundamental study in the Na_2O - CaO - P_2O_5 - SiO_2 system" **Phosphorus Research Bulletin** 10, **1999**, 183-188.
4. M. Rivenet, O. Cousin, J.C. Boivin, F. Abraham, N. Ruchaud, P. Hubert "A study of the Na_2O - CaO - P_2O_5 - SiO_2 system with respect to the behavior of phosphate bonded basic refractories at high temperature" **Journal of the European Ceramic Society** 20(8), **2000**, 1169-1178.
5. M. Rivenet, N. Ruchaud, J.C. Boivin, F. Abraham, P. Hubert "A basic gunning material interfaces study" **Journal of the European Ceramic Society** 20(10), **2000**, 1645-1651.

PUBLICATIONS SUR LES TRAVAUX POSTERIEURS A LA THESE

6. A.U. Khan, P.F.Luckham, S. Manimaaran, M. Rivenet "The strength of colloidal interactions in the presence of ceramic dispersants and binders" **Journal of Materials Chemistry** 12(6), **2002**, 1743-1747.

COMMUNICATIONS SUR LES TRAVAUX DE THESE

- COM1. **2^{èmes} Journées Nationales des Jeunes Physicochimistes**, Bordeaux, France, 18-19 Juillet, **1994**. *Structure du vanadate d'uranyl $Na_{0,25}(UO_2)_{1,375}(VO_4)$* . M. Rivenet, I. Duribreux, C. Dion, F. Abraham.
- COM2. **Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux**, Paris, France, 17-19 Octobre, **1995**. *Apport de la thermodiffraction-X à la caractérisation des matériaux de réparation des convertisseurs d'aciérie*. M. Rivenet, F. Abraham, J.C. Boivin, N. Ruchaud, P. Hubert.
- COM3. **The International Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries II**, Montréal, Québec, Canada, 24-28 Août **1996**. *E.D.Spectroscopy, X-ray Thermodiffraction and Mechanical Characterisation of XO_4 -Bonded Basic Refractories ($X = Si, P$)*. M. Rivenet, J.C. Boivin, F. Abraham, N. Ruchaud, P. Hubert
- COM4. **I.D. Mat. 97, Journée professionnelle sur les matériaux**, Villeneuve d'Ascq, France, 18 Decembre **1997**. *Caractérisation physico-chimique et stratégie d'optimisation de matériaux réfractaires basiques à projeter utilisés dans les convertisseurs d'aciérie*. M. Rivenet, J.C. Boivin, F. Abraham, N. Ruchaud, P. Hubert - Conférence invitée
- COM5. **Journées utilisateurs de la diffraction X Bruker**, Paris, France, 28 Octobre **1998**. *Apport de la diffraction X à l'étude de l'évolution in situ d'une phase liante réfractaire*. M. Rivenet, J.C. Boivin, F. Abraham, N. Ruchaud, P. Hubert - Conférence invitée
- COM6. **The Unified International Technical Conference on Refractories (UniteCR)**, Berlin, Germany, 6-9 September **1999**. *New Gunning Solutions for Converters Repairs at High Temperatures*. N. Ruchaud, P. Hubert, M. Rivenet, F. Abraham, J.C. Boivin, G. Pittini, J. de Lorgeril.

- COM7. **The 3rd International Symposium on Inorganic Phosphate Materials**, USTL, Villeneuve d'Ascq, France, 14-16 September **1999**. *β -NaCaPO₄ and Ca₅(PO₄)₃OH: low temperature forms of a silicophosphate bond precursor.* M. Rivenet, J.C. Boivin, F. Abraham, N. Ruchaud, P. Hubert
- COM8. **The 3rd International Symposium on Inorganic Phosphate Materials**, USTL, Villeneuve d'Ascq, France, 14-16 September **1999**. *A refractory phase fundamental study in the system Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂.* O. Cousin, M. Rivenet, J.C. Boivin, F. Abraham, N. Ruchaud, P. Hubert.

COMMUNICATIONS SUR LES TRAVAUX POSTERIEURS A LA THESE

- COM9. **Polymer Surfactant Interactions Meeting**, Society of Chemical Industry, Wrexham, 8-10 Septembre **1997**. P.F. Luckham, M. Rivenet, S. Manimaaran, A.U. Khan.
- COM10. **5th Annual Seminar on The Practical Uses of Scanning Probe Microscopy**, Cambridge, UK, 29 Octobre **1997**. *Interparticle Force Measurements by Atomic Force Microscopy.* M. Rivenet, P.F. Luckham.
- COM11. **Meeting In honor of the retirement of Dr J. Goodwin**, Society of Chemical Industry, Bristol, 11th December **1998**. P.F. Luckham, M. Rivenet, S. Manimaaran, B.J. Briscoe, A.U. Khan.
- COM12. **The 6th European Ceramic Society Meeting**, Brighton, UK, 21-24 June **1999**. *Study of the fine particles system of Alumina-Spinel Castables.* M. Rivenet, F. Abraham, J.C. Boivin, E. Delattre, N. Ruchaud, P. Hubert.
- COM13. **Journées spécialisées sur les réfractaires (GFC)**, Paris, 4-5 juillet **2000**. *Détermination des mécanismes d'usure prépondérants des bétons Al₂O₃-MgAl₂O₄ / Etude post-mortem d'échantillons corrodés.* M. Rivenet, C. Deteuf, P. Hubert, J.C. Boivin, F. Abraham.

PUBLICATIONS

7. C. Pelegris, M. Rivenet, M. Traisnel "Intumescent silicates: synthesis, characterization and fire protective effect" **Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers**, [European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials], 9th, Lille, France, Sept. 17-19, 2003 (**2005**), 68-78. Ed. M. Le Bras
8. F. Belva, S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama, M. Le Bras, C. Pelegris, M. Rivenet "Heat and fire resistance of polyurethane-polydimethylsiloxane hybrid material" **Polymers for Advanced Technologies** 17(4), **2006**, 304-311.

COMMUNICATIONS

- COM14. 7^{èmes} **Journées des Jeunes Chercheurs**, Villeneuve d'Ascq, 6 février **2003**. *Etude du comportement thermique de polyuréthannes hybrides à base de silicium*. F. Belva, M. Rivenet, C. Pelegris, N. Dupuy, R. Delobel.
- COM15. **Fire Retardancy and Protection of Materials, FRPM'03**, Villeneuve d'Ascq, 17-19 septembre **2003**. *Intumescent silicates: synthesis, characterization and fire protective effect*. C. Pelegris, M. Rivenet, M. Traisnel.
- COM16. **Fire Retardancy and Protection of Materials, FRPM'03**, Villeneuve d'Ascq, 17-19 septembre **2003**. *Elaboration of PU/PDMS hybrid materials: XPS study and fire retardancy performance*. F. Belva, C. Pelegris, M. Rivenet, C. Jama, R. Delobel.

PUBLICATIONS

9. S. Obbade, C. Dion, M. Rivenet, M. Saadi, F. Abraham "A novel open-framework with non-crossing channels in the uranyl vanadates $A(\text{UO}_2)_4(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$)" **Journal of Solid State Chemistry** 177(6), **2004**, 2058-2067.
10. M. Rivenet, N. Vigier, P. Roussel, F. Abraham "Hydrothermal synthesis, structure and thermal stability of diamine templated layered uranyl-vanadates" **Journal of Solid State Chemistry** 180(2), **2007**, 713-724.
11. M. Rivenet, P. Roussel, F. Abraham "One-dimensional inorganic arrangement in the bismuth oxalate hydroxide $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ " **Journal of Solid State Chemistry** 181, **2008**, 2586–2590.
12. M. Rivenet, N. Vigier, P. Roussel, F. Abraham " $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{U}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})(\text{UO}_2)_8\text{O}_{12}(\text{OH})_3]$: crystal structure and comparison with uranium minerals with U_3O_8 -type sheets" **Journal of Solid State Chemistry** 182, **2009**, 905–912.
13. L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham "A new series of pillared uranyl-vanadates based on uranophane-type sheets in the uranium-vanadium-linear alkyl diamine systems" **Journal of Solid State Chemistry** 183, **2010**, 84-92.
14. L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham "A new polymeric chain in the dihydrogendecavanadate(V)–decavanadate(V) $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4]_5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_2]_{0.5}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_{0.5}$ obtained by in situ synthesis of the organic cation" **Inorganic Chemistry Communications** 13, **2010**, 5-9.
15. N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, F. Abraham "X-ray diffraction and μ -Raman Investigation of the monoclinic-orthorhombic phase transition in $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Solid Solutions", **Inorganic Chemistry** 49(4), **2010**, 1921-1931
16. L. Jouffret, Z. Shao, M. Rivenet, F. Abraham "New three-dimensional inorganic frameworks based on the uranophane-type sheet in monoamine templated uranyl-vanadates" **Journal of Solid State Chemistry** 183, **2010**, 2290–2297
17. L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham "U(VI) oxygen polyhedra as pillars for building frameworks from uranophane-type layers", **IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering**, 9, **2010**, 012028
18. C. Tamain, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham "New lanthanide oxalato-nitrates crystallized from acidic solutions" **Materials Research Society Symposium Proceedings**, 1265 (Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIV), **2010**, Paper 1265-AA04-05.
19. L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham "Linear Alkyl Diamine – Uranium – Phosphate systems: U(IV) to U(VI) reduction with ethylenediamine" **Inorganic Chemistry** 50(10), **2011**, 4619-4626.
20. A. Mer, S. Obbade, M. Rivenet, C. Renard, F. Abraham " $[\text{La}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$ the first lanthanum uranyl-vanadate with structure built from two types of sheets based upon the uranophane anion-topology" **Journal of Solid State Chemistry** 185, **2012**, 180–186
21. C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, S. Grandjean "Single Crystal Synthesis Methods Dedicated to Structural Investigations of Very Low Solubility Mixed-Actinide Oxalate Coordination Polymers" **Crystal Growth & Design** 12(11), **2012**, 5447-5455.
22. A. Gil-Martin, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet; S. Grandjean, F. Abraham "Influence of the monovalent M cation on the $\text{M}_{2+x}\text{Th}_{2-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ solid solution domain" **Procedia Chemistry** 7, **2012**, 33-38
23. C. Tamain, B. Arab Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, R. Caraballo, S. Grandjean "Crystal Growth and First Crystallographic Characterization of Mixed Uranium(IV)-Plutonium(III) Oxalates" **Inorganic Chemistry** 52(9), **2013**, 4941-4949

**Annexe 1 : Diffusion scientifique en rapport avec la cristallographie des systèmes
à base d'actinide ou de lanthanide**

- 24.A. Mer, M. Rivenet, L. De Almeida, S. Grandjean, F. Abraham "Structural diversity of the lanthanide oxalates: Condensation of neodymium oxygen polyhedra under hydrothermal conditions" **Inorganic Chemistry Communications** 31, **2013**, 90-95.
- 25.F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, S. Grandjean "Actinide oxalates, solid state structures and applications" **Coordination Chemistry Reviews**, 2013, sous presse
- 26.L. De Almeida, S. Grandjean, M. Rivenet, F. Patisson, F. Abraham "Synthesis, structure and thermal reactivity of $N_2H_5[Ln_2(C_2O_4)_4(N_2H_5)].4H_2O$, Ln = Ce, Nd" **Dalton Transaction**, 2013, soumise

BREVET

- 27.B. Morel, D. Amaraggi, R. Thomas, M. Rivenet, F. Abraham, "Procédé de conversion d' UO_3 ou de U_3O_8 en UO_4 hydraté" Brevet d'invention WO 2012/084740 A1, 2012

COMMUNICATIONS

- COM17. **35^{èmes} Journées des Actinides**, Schloss Weikersdorf, Baden, Austria, 23rd to 26th April **2005**. *New layered uranyl-vanadates organic-inorganic hybrids*. M. Rivenet, N. Vigier, P. Roussel, F. Abraham.
- COM18. **35^{èmes} Journées des Actinides**, Schloss Weikersdorf, Baden, Austria, 23rd to 26th April **2005**. *New open-frameworks with non-crossing channels in the uranyl vanadates : $MU_4V_3O_{20}$ (M = Li, Na), $Li_2U_3V_2O_{15}$ and $M_3U_7V_5O_{35}$ (M = Li, Ag), an intergrowth structure between $M_2U_3V_2O_{15}$ and $MU_4V_3O_{20}$* . S. Obbade, L. Duvieubourg, M. Rivenet, C. Dion, F. Abraham.
- COM19. **X^{èmes} Journées Nationales Radiochimie et Chimie Nucléaire**, Avignon, France, 7 et 8 septembre **2006**. *Synthèses template par voie hydrothermale de nouvelles matrices uranyl-vanadates*. M. Rivenet, L. Jouffret, N. Vigier, F. Abraham.
- COM20. **37^{èmes} Journées des Actinides**, Sesimbra, Portugal, 24th to 27th March **2007**. *First three-dimensional diamine-containing uranyl-vanadates: hydrothermal synthesis and structure*. M. Rivenet, L. Jouffret, F. Abraham.
- COM21. **Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs**, Caen, France, 12-13 juin **2007**. *Effet structurant des diamines sur les arrangements uranyl-vanadates*. L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham.
- COM22. **GnR Matinex : Les matériaux pour les réacteurs de 4^{ème} génération**, Tours, France, 16-17 octobre **2007**. *Transformation thermique d'oxalates d'actinides en oxyde: influence de la structure des intermédiaires réactionnels sur le produit fini*. N. Vigier, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, M. Rivenet, F. Abraham, N. Henry.
- COM23. **Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs**, Villeneuve d'Ascq, 9-10 juin **2008**. *Nouvelles architectures uranyl-vanadates hybrides organique-inorganiques*. L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham.
- COM24. **Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs**, Villeneuve d'Ascq, 9-10 juin **2008**. *Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes polymériques associant oxalates et zirconium dans une même architecture structurale*. R. Thomas, L. Duvieubourg, M. Rivenet, F. Abraham.
- COM25. **Atelier MATINEX : Les céramiques hautes températures**, Orly, 16-17 octobre 2008. *Recherche de voie de synthèse homogène de carbure à relativement basse température*. N. Henry, F. Abraham, M. Rivenet, S. Grandjean, G. Leturcq, A. Handschuh.

**Annexe 1 : Diffusion scientifique en rapport avec la cristallographie des systèmes
à base d'actinide ou de lanthanide**

- COM26. **Hybrid Materials**, Tours, France, 15-19 March **2009**. *The key role of amines in templated uranyl-vanadate and uranyl-phosphate compounds: towards porous materials*. L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham.
- COM27. **39^{èmes} journées des Actinides**, La Grande-Motte, France, 28-31 March **2009**. *Influence of the hydrothermal synthesis conditions on the dimensionality of amines templated uranyl-vanadates and uranyl-phosphates*. L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham.
- COM28. **Actinides 2009**, San-Francisco, USA 12-17 July **2009**. *U(VI) oxygen polyhedra as pillars for building frameworks from uranophane-type layers*. L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham.
- COM29. **Journées plénières GnR Matinex**, Aix en Provence, 13-14 Janvier **2010**. *Oxalates d'uranium et de lanthanides, modèles des actinides III : Influence du mode de synthèse*. M. Rivenet, A. Mer, C. Tamain, B. Ara-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM30. **Journées plénières GnR Matinex**, Aix en Provence, 13-14 Janvier **2010**. *Influence des méthodes de préparation sur la durabilité chimique d'oxydes mixtes de structure fluorine*. N. Clavier, L. Claparède, D. Horlait, N. Dacheux, M. Rivenet, F. Abraham, N. Barré.
- COM31. **40^{èmes} Journées des Actinides**, Genève, Suisse, 27-30 mars **2010**. *Study of thorium-uranium(IV) oxalate dihydrate phase transition through coupled XRD / μ -Raman*. N. Clavier, M. Rivenet, N. Dacheux, F. Abraham.
- COM32. **MRS Spring Meeting 2010**, San Francisco, USA, April 5-9 **2010**. *New lanthanide oxalato-nitrates crystallized from acidic solutions*. C. Tamain, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM33. **MRS Spring Meeting 2010**, San Francisco, USA, April 5-9 **2010**. *Study of thorium-uranium(IV) oxalate dihydrate phase transition through coupled XRD / μ -Raman*. N. Clavier, M. Rivenet, N. Dacheux, F. Abraham.
- COM34. **Atelier MATINEX "synthèse et mise en forme du combustible"** Cadarache, 19-20 mai **2010**. *Nouveaux oxalates et oxalato-nitrates de lanthanide obtenus en conditions acides*. C. Tamain, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM35. **Atelier MATINEX "synthèse et mise en forme du combustible"** Cadarache, 19-20 mai **2010**. *Cristallographie et comportement thermique des oxalates de thorium et d'uranium(IV)*. N. Clavier, M. Rivenet, N. Dacheux, F. Abraham.
- COM36. **Matériaux 2010**, Nantes, 18-22 octobre **2010**. *Synthèse de précurseurs d'oxydes mixtes d'actinides pour l'élaboration de combustibles ou de cibles de transmutation des réacteurs de génération IV*. C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, S. Grandjean.
- COM37. **Matériaux 2010**, Nantes, 18-22 octobre **2010**. *Nouveaux oxalates d'actinides, précurseurs potentiels de matériaux céramiques pour les systèmes de Génération IV*. A. Mer, M. Rivenet, C. Tamain, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM38. **JCAT 42, 42nd French Conference on Calorimetry and Thermal Analysis**, Tours, France, 17-19 May **2011**. *Thermal decomposition mechanisms and kinetics of lanthanide hydrazinium oxalates*. L. De Almeida, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, J. Dauby, M. Rivenet, F. Abraham, F. Patisson.
- COM39. **E-MRS Spring Meeting 2010**, Strasbourg, France, 7-11 juin **2010**. *Composition-dependence of the thorium-uranium(IV) oxalate-oxide transformation*. N. Dacheux, N. Clavier, N. Hingant, N. Barré, M. Rivenet, F. Abraham.

**Annexe 1 : Diffusion scientifique en rapport avec la cristallographie des systèmes
à base d'actinide ou de lanthanide**

- COM40. **Journées plénières GnR Matinex**, Limoges, 20-21 Janvier **2011**. *Influence des paramètres de synthèse sur la cristallisation et la microstructure de phases oxalate précurseurs d'oxydes*. A. Mer, C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, S. Grandjean.
- COM41. **JSM2011, Journées Scientifiques de Marcoule**, Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), 14-17 juin **2011**. *Synthèse et caractérisation structurale de composés oxalate à base d'actinides*. C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, S. Grandjean.
- COM42. **JSM2011, Journées Scientifiques de Marcoule, Institut de Chimie Séparative de Marcoule**, Marcoule, 14-17 juin **2011**. *Etude des mécanismes de compensation de charge dans les solutions solides oxalate à base d'uranium et d'actinides(III), précurseurs de solutions solides oxyde*. A. Gil-Martin, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM43. **Euromat 2011, European Congress on Advanced Materials and Processes**, Montpellier, France, 12-15 Septembre **2011**. *Thermal decomposition of uranyl peroxyde $UO_4 \cdot 4H_2O$* . R. Thomas, M. Rivenet, F. Abraham, D. Amaraggi, M. Arab, B. Morel.
- COM44. **Euromat 2011, European Congress on Advanced Materials and Processes**, Montpellier, France, 12-15 Septembre **2011**. *Structure and properties of new actinide oxalates, precursors of transmutation fuel materials*. C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, S. Grandjean.
- COM45. **AVS 58th, International Symposium and Exhibition of the American Vacuum Society**, Nashville, Tennessee, USA, 30 Octobre - 4 Novembre **2011**. *Structure and properties of new actinide oxalates, precursors of fuel materials*. C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM46. **Journées plénières GnR Matinex**, Lyon, 1-3 janvier **2012**. *Influence du cation monovalent sur la stabilité de phases oxalate mixtes $M_{2+x}Th_{2-x}Nd_x(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$* . A. Gil Martin, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM47. **42èmes Journées des Actinides**, Bristol, UK, 16-21 avril 2012. *New ammonium thorium oxalates*. E. Blanchard, M. Rivenet, N. Vigier, I. Hablot, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM48. **VII^{ème} Rencontre Franco-Espagnole sur la Chimie et la Physique de l'Etat Solide, Paris**, 13-15 juin 2012. *Crystal chemistry of uranium compounds with uranophane topology*. M. Rivenet, L. Jouffret, Z. Shao, F. Abraham.
- COM49. **JSM2012, Journées Scientifiques de Marcoule**, Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), 4-8 juin 2012. *Etude des mécanismes de compensation de charge dans les solutions solides oxalate à base d'uranium et d'actinides(III), précurseurs de solutions solides oxyde*. A. Gil-Martin, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM50. **JSM2012, Journées Scientifiques de Marcoule, Institut de Chimie Séparatives de Marcoule (ICSM)**, 4-8 juin 2012. *Influence de paramètres physiques sur la cristallisation de composés d'actinide (de lanthanide) à base de ligand carboxylate : orientation de microstructures de précurseurs d'oxydes mixtes*. A.L. Vitart, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM51. **Plutonium Futures, The Science 2012**, Cambridge, UK, 15-20 juillet 2012. *XRD and XAS structural characterization of mixed-valence plutonium(III,IV) oxalate hydrates used to obtain controlled particle shape of plutonium oxide*. B. Arab-Chapelet, C. Tamain, P.M. Martin, M. Rivenet, A.C. Scheinost, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM52. **ATALANTE 2012**, Montpellier, 2-7 septembre 2012. *Influence of the monovalent M cation on the $M_{2+x}Th_{2-x}Nd_x(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$ solid solution domain*. A. Gil-Martin, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, S. Grandjean, F. Abraham.

**Annexe 1 : Diffusion scientifique en rapport avec la cristallographie des systèmes
à base d'actinide ou de lanthanide**

- COM53. **Crystech 2012**, 15-17 octobre 2012, Carry-le-Rouet, France. *Développement de méthodes de croissances cristallines adaptées aux composés particulièrement insolubles : applications aux oxalates d'actinides et/ou de lanthanides*. B. Arab-Chapelet, C. Tamain, M. Rivenet, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM54. **Crystech 2012**, Carry-le-Rouet, France, 15-17 octobre 2012. *Self-assembly of uranium (VI) peroxide and peroxide-oxalate*. F. Blanchard, M. Rivenet, N. Vigier, I. Hablot, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM55. **E-MRS Spring Meeting 2013**, Strasbourg, France, 27-31 mai **2013**. *Mixed M^+ - An^{III} - An^{IV} oxalates as precursors for future nuclear fuel: role of the monovalent cation*. A. Gil Martin, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, I. Bisel, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM56. **CRISTAL 7**, Cristallisation et Précipitation Industrielles, 16 et 17 mai **2013**, Toulouse et Albi. *Influence de l'ajout d'additifs sur la nature et la morphologie d'oxalates de néodyme*. A.L. Vitart, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, I. Bisel, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM57. **E-MRS Spring Meeting 2013**, Strasbourg, France, 27-31 mai **2013**. *Mixed actinide oxalates precipitation: influence of additives and temperature*. A. L. Vitart, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, I. Bisel, S. Grandjean, F. Abraham.
- COM58. **JSM2013, Journées Scientifiques de Marcoule**, Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), 11-13 juin 2013. *Etude des mécanismes de compensation de charge dans les solutions solides oxalate à base d'uranium et d'actinides(III), précurseurs de solutions solides oxyde*. A. Gil-Martin, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, S. Grandjean, F. Abraham
- COM59. **JSM2013, Journées Scientifiques de Marcoule**, Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), 11-13 juin 2013. *Influence de paramètres physico-chimiques sur la cristallisation d'oxalates de lanthanide et d'actinide, précurseurs d'oxydes mixtes : orientation des microstructures*. A.L. Vitart, M. Rivenet, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, F. Abraham.

Annexe 2

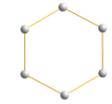
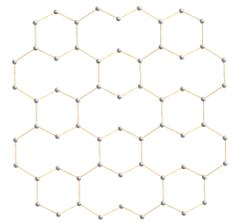
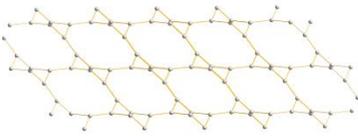
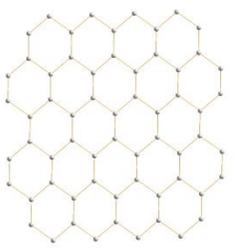
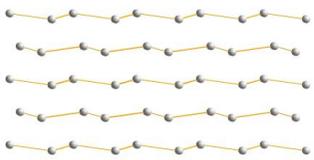
Formule générale	Polyèdre de coordination	n H ₂ O libres	Ln	Référence	Unité secondaire	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Vue ⊥ au plan d'assemblage des unités secondaires	Classe structurale
$\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{ox})_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$		12	Er La-Yb, Y	[CAM03] [KUS10]				$^3\{^2[6h.10](10, 8.4 , 6)\}$
		6	Pr	[WAN13]				$^2[6h]$
		5	Pr	[BEA88]				
		4,5	Nd	[HAN70] [HAN73b]				
		4	La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er	[OLL69] [HUA91] [OLL69] [HAN73a] [WAN13] [OLL69] [WEI66] [HAN68] [OLL69] [ZHA09] [OLL69] [HAN73a] [LIU11] [OLL69] [LIU11] [OLL69] [CHI70] [HAN73a] [OLL69] [OLL69] [HAN73a] [HAN73a] [WAT71] [HAN73a] [KAL03] [CAM03]				
		3,5	La	[MIC88]				
		3+0,5HN O ₃	Pr	[ADA98]				
		3,2	La	[PAL01]				
		3	Ce	[ATH12]				
		2,5	Gd	[CAN06]				
		0 / en	Ho	[MOH09a]				
		0 / CH ₃ OH	Tb	[RON07]				

Tableau 1 : Oxalates de lanthanide simples répertoriés dans la bibliographie.

Liste limitée aux composés ne présentant que des atomes d'oxygène dans la sphère de coordinations, sans autres cations métalliques que les lanthanides.

Annexe 2

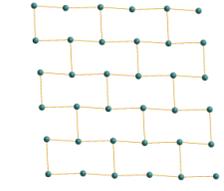
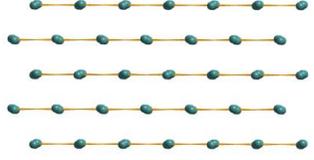
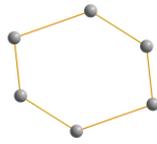
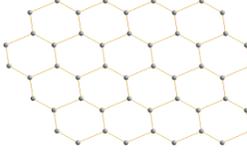
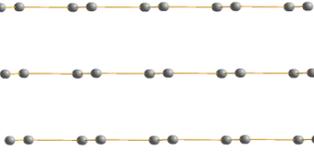
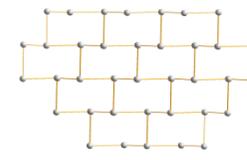
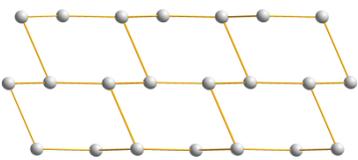
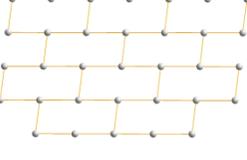
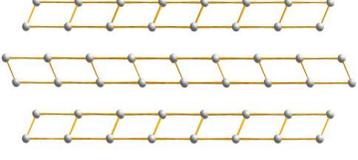
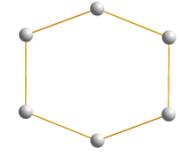
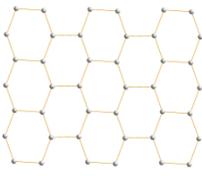
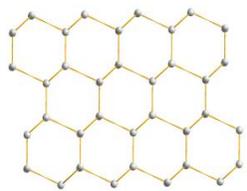
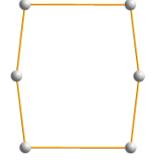
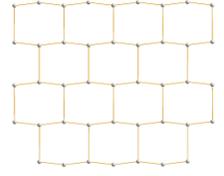
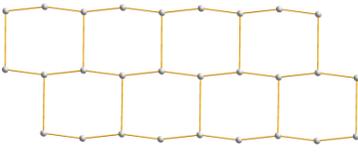
Formule générale	Polyèdre de coordination	n H ₂ O libres	Ln	Référence	Unité secondaire	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Vue ⊥ au plan d'assemblage des unités secondaires	Classe structurale
...	...	0	Eu-Dy	[TRO97]				$^2[6r]$
$\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{ox})_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$			Er, Tm, Yb, Lu	[HAN73a]				$^2[6h]$
		2	Pr Nd	[YAN09] [CHE10] [ATH12] [CAO12] [ATH12]				$^3\{^2[6r](6,4)\}$
		0	Pr Nd	[HAO12] [TRO03]				$^2\{^2[6r](4)\}$
$\{[\text{Ln}(\text{H}_3\text{O})]_2(\text{ox})_4\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$		3 + CH ₃ OH	Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb	[WAN13]				$^3\{^2[6h](6h, 6,4)\}$
$\{[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{ox})\}$		0	La	[MOA09a]				$^3\{^2[6h(r)](6,4)\}$ « T6 » occupés par les molécules d'eau de la sphère de coordination

Tableau 1 : Oxalates de lanthanide simples répertoriés dans la bibliographie.

Liste limitée aux composés ne présentant que des atomes d'oxygène dans la sphère de coordinations, sans autres cations métalliques que les lanthanides.

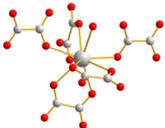
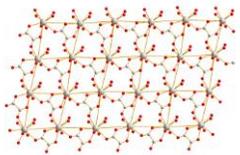
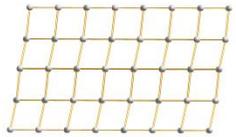
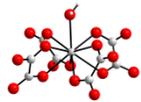
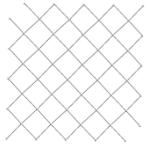
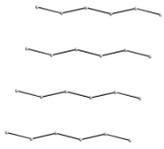
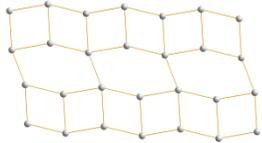
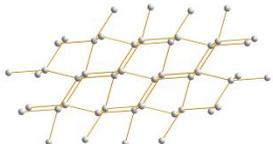
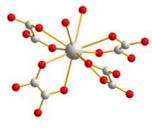
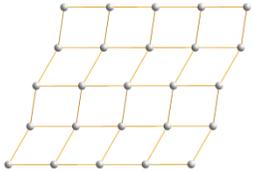
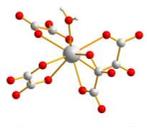
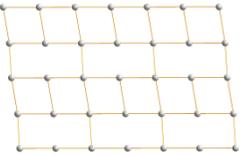
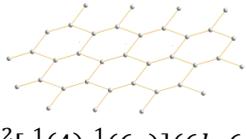
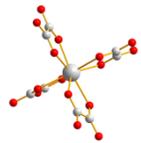
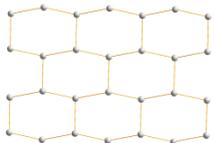
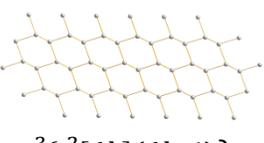
Charge du cation	Cation	Rapport M / Ln	Formule du composé	Ecriture condensée	Ln	Polyèdre de coordination	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Vue \perp au plan d'assemblage des unités secondaires	Ref	
Monovalent - alcalin	Li	1	$M[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	M2-2 2 4	La-Gd (n=1)				[ROM95]	
					Ce-Nd (n=2)	$9 - 3\mu_2 2\mu_1 \text{H}_2\text{O}$			$3\{^24\}$	
		Na	1			Y (n=3)				[BAT99]
			2	$\text{Na}_4[\text{Ln}_2(\text{ox})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	M4-2 0 5	La, Ce				[LU07]
		K	1	$\text{K}[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	M2-2 4 4	La				[BAT00]
				$\text{K}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	M2-2 2 4	Nd				[LIU07]
				$\text{K}[\text{Ln}(\text{ox})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	M2-2 0 4	Y, Tb Ho Er Lu				[ZHA09] [MOH09b] [CAM03] [ZHA11]
							$8 - 4\mu_2$		$3\{^2[6h](6h, 4)\}$	

Tableau 2 : Oxalates de lanthanide doubles répertoriés dans la bibliographie.

Liste limitée aux composés ne présentant que des atomes d'oxygène dans la sphère de coordinations, sans autres cations métalliques que les lanthanides.

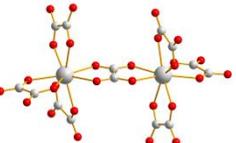
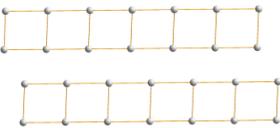
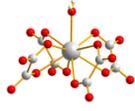
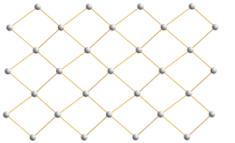
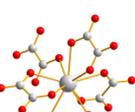
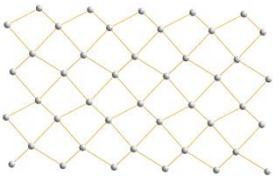
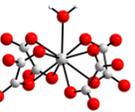
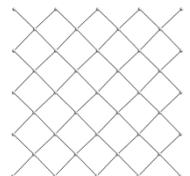
Charge du cation	Cation	Rapport M / Ln	Formule du composé	Ecriture condensée	Ln	Polyèdre de coordination	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Vue \perp au plan d'assemblage des unités secondaires	Ref
...	...	3	$K_3[Ln(H_2O)(ox)_3] \cdot 4H_2O$	M6-2 2 6	Nd, Sm, Eu, Gd, Tb	 9 - 4 μ_2 H ₂ O		$^1[1]$	[KAH84a]
		4	$K_8[Ln_2(ox)_7] \cdot 14H_2O$	M8-2 0 7	Tb, Dy, Er, Y	 8 - 4 μ_2		$^0[2]$	[KAH84b]
Monovalent - CHON	NH ₄	1	$NH_4[La(H_2O)_2(ox)_2] \cdot H_2O$	M2-2 4 4	La	 8 - 3 μ_2 2H ₂ O		$^1[4]$	[BAT00]
			$NH_4[Ln(H_2O)(ox)_2]$	M2-2 2 4	Gd	 9 - 4 μ_2 H ₂ O		$^2[4]$	[TRO01]
			$NH_4[Ln(ox)_2]$ (dimère)	M2-2 0 4	La	 9 - 4 μ_2 1 μ_1		$^3\{^2[4](6t, 4)\}$	[TRO01]
	H ₅ O ₂ ??	1	$(H_5O_2)[Ln(H_2O)(ox)_2]$	M2-2 2 4	Tb, Yb Er	 9 - 4 μ_2 H ₂ O		$^2[4]$	[PRO89] [STE70]

Tableau 2 : Oxalates de lanthanide doubles répertoriés dans la bibliographie.

Liste limitée aux composés ne présentant que des atomes d'oxygène dans la sphère de coordinations, sans autres cations métalliques que les lanthanides.

Annexe 2

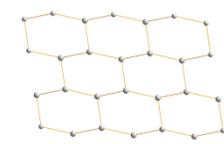
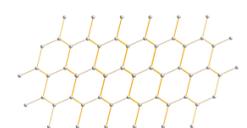
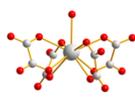
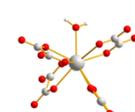
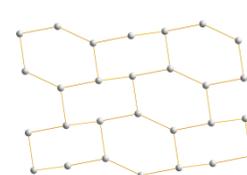
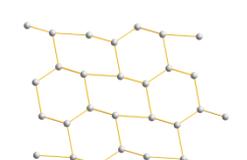
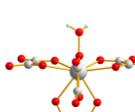
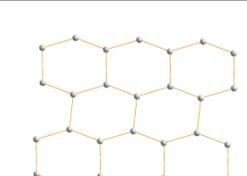
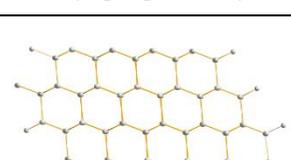
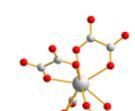
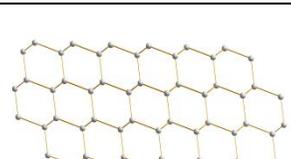
Charge du cation	Cation	Rapport M / Ln	Formule du composé	Ecriture condensée	Ln	Polyèdre de coordination	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Vue ⊥ au plan d'assemblage des unités secondaires	Ref
...	N ₂ H ₅	1	(N ₂ H ₅)Gd(H ₂ O)(ox) ₂ · 8H ₂ O	M2-2 2 4	Gd, Dy	 9 - 4μ ₂ H ₂ O		 $3\{^2[6h](6h,6,4)\}$	[CHA05b]
	C(NH ₂) ₃	1	(C(NH ₂) ₃)[La(H ₂ O)(ox) ₂]	M2-2 2 4	La	 9 - 4μ ₂ H ₂ O		 $2[4]$	[FOU02]
			(C(NH ₂) ₃)(NH ₄){[Nd(H ₂ O)] ₂ (ox) ₄ }		Nd				
			(C(NH ₂) ₃)[Nd ₂ (H ₂ O) ₂ (ox) ₄] · 3H ₂ O	M2-2 2 4	Nd	 9 - 4μ ₂ H ₂ O		 $3\{^2[6h](6h,6)\}$	[TRO04]
	(CH ₃) ₂ NH ₂	1	((CH ₃) ₂ NH ₂)[Sm(H ₂ O)(ox) ₂] · 3H ₂ O	M2-2 2 4	Sm	 9 - 4μ ₂ H ₂ O		 $3\{^2[6h](6h,6,4)\}$	[LV11]
					Eu				[YAN05]
					Dy				[YE10]
N(CH ₃) ₄	1	[N(CH ₃) ₄][Ln(ox) ₂]	M2-2 0 4	La, Ce, Pr, Sm, Eu, Yb	 8 - 4μ ₂		 $3\{^2[6h](6h,4)\}$	[TRO04]	

Tableau 2 : Oxalates de lanthanide doubles répertoriés dans la bibliographie.

Liste limitée aux composés ne présentant que des atomes d'oxygène dans la sphère de coordinations, sans autres cations métalliques que les lanthanides.

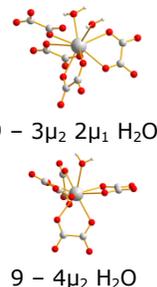
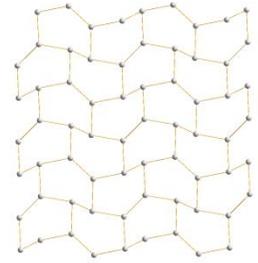
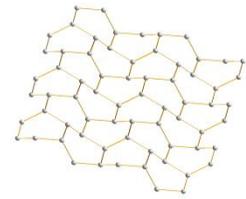
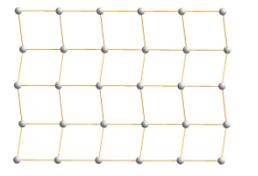
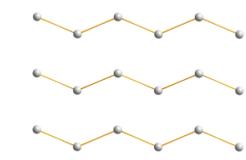
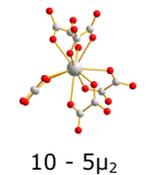
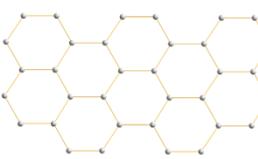
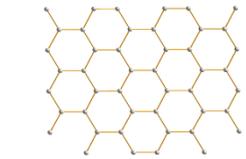
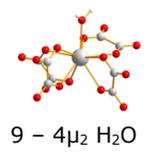
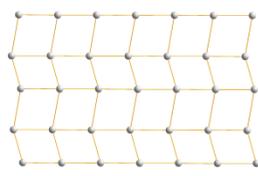
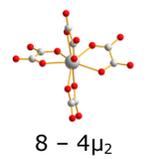
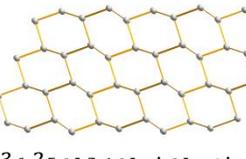
Charge du cation	Cation	Rapport M / Ln	Formule du composé	Ecriture condensée	Ln	Polyèdre de coordination	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Vue \perp au plan d'assemblage des unités secondaires	Ref
...	...	0.5	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ox})_{3.5}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	M1-2 3 (3.5)	Nd	 <p>9 - 3μ_2 2μ_1 H₂O 9 - 4μ_2 H₂O</p>		 <p>$3\{^2[6t](6t, 6, 4)\}$</p>	[TRO04]
Divalent - alcalino terreux	Sr	0.5	$\text{Sr}[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	M1-2 2 4	Eu, Gd	 <p>9 - 4μ_2 H₂O</p>		 <p>$2[4]$</p>	[ZHU11]
Divalent - CHON	$\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3$	0.5	$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{La}_2(\text{ox})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	M1-2 0 5	La	 <p>10 - 5μ_2</p>		 <p>$3\{^2[6h](6h, 4)\}$</p>	[MOH06]
			$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	M1-2 2 4	Nd	 <p>9 - 4μ_2 H₂O</p>		 <p>$3\{^2[4](6h, 4)\}$</p>	
			$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{Yb}(\text{ox})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	M1-2 0 4	Yb	 <p>8 - 4μ_2</p>		 <p>$3\{^2[6h](6h, 6h. 4 , 4)\}$</p>	

Tableau 2 : Oxalates de lanthanide doubles répertoriés dans la bibliographie.

Liste limitée aux composés ne présentant que des atomes d'oxygène dans la sphère de coordinations, sans autres cations métalliques que les lanthanides.

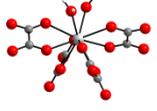
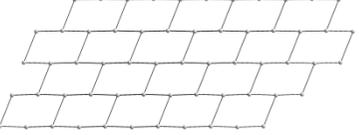
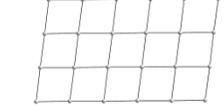
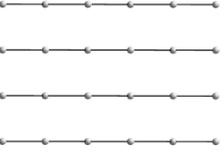
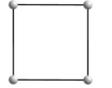
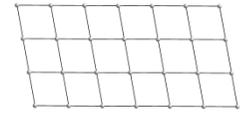
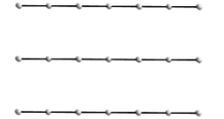
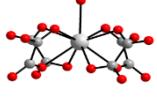
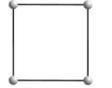
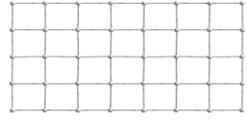
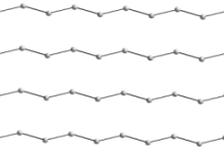
Formule générale	Polyèdre de coordination	n.H ₂ O libres	An	Unité secondaire	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Vue ⊥ au plan d'assemblage des unités secondaires	Classe structurale	Référence
$\{\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		2	Th				$^3\{^2[6r](6,4)\}$	[ZIE08]
$\{\text{An}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2\}$		0	U, Th, Mixte (U,Th)				$^2[4]$	[DUV08] [CLA10]
$\{\text{An}(\text{Ox})_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		6	U, Np				$^2[4]$	[DUV08] [GRI97]
$\{\text{U}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ox})_2\}(\text{dma})$		(dma)	U				$^2[4]$	[DUV08]

Tableau 3 : Oxalates d'actinide simples répertoriés dans la bibliographie.

Liste limitée aux composés ne présentant que des atomes d'oxygène dans la sphère de coordinations, sans autres cations métalliques que les actinides.

Annexe 2

Formule générale	Polyèdre de coordination	n.H ₂ O libres	An	Unité secondaire	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Assemblage des unités secondaires ⊥ au plan	Classe structurale	Réf.
[Ba(H ₂ O) ₂] ₂ {U(H ₂ O)(ox) ₄ }. 3H ₂ O		7	U		Monomères		⁰ [1]	[SPI87]
M ₄ {An(ox) ₄ }. nH ₂ O		vs An	Th (K ; n=4 C(NH ₂) ₂ ; n=2) U (M=K ; n=4 - C(NH ₂) ₂ ; n=2) Np, Pu (M=C(NH ₂) ₂ ; n=2)		Chaînes		¹ [1]	[AKH75] [AND11] [FAV83] [AND11] [AND11]
K ₂ (Mg(H ₂ O) ₂) ₂ {U ₂ (ox) ₇ }. 9H ₂ O		9	U				¹ [4]	[IMA05]
((CH ₃) ₂ NH ₂){U(H ₂ O)(ox) ₂ }		0	U				² [4]	[DUV08]
M ₂ {U ₂ (ox) ₅ }. nH ₂ O		vs An	U, M=NH ₄ - n=0.7 Np, M=H ₃ O, Na, K, NH ₄ n=9				³ { ² [6h](6h, 4)}	[CHA05a] [CHA98]
K{Pu(OH)(ox) ₂ }. 2.5H ₂ O		2.5	Pu				³ { ² [¹ (6r). ¹ (4)](6h, 4)}	[RUN09]

Tableau 4 : Oxalates d'actinide doubles répertoriés dans la bibliographie.

Liste limitée aux composés ne présentant que des atomes d'oxygène dans la sphère de coordinations, sans autres cations métalliques que les actinides.

Annexe 2

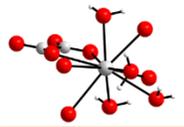
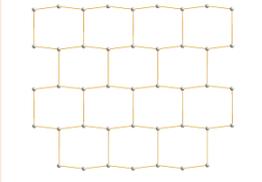
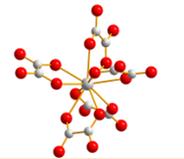
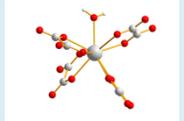
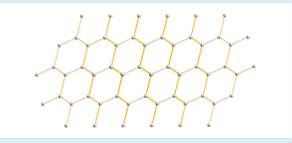
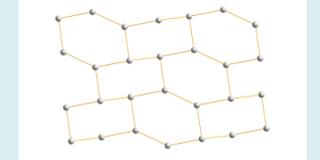
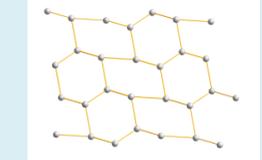
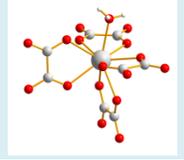
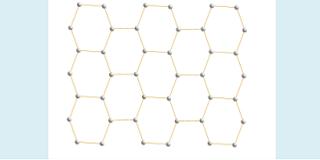
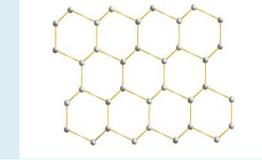
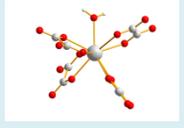
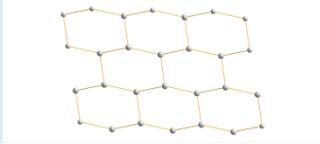
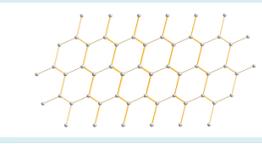
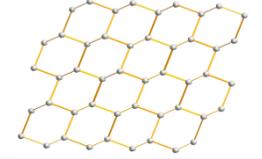
Formule générale	Polyèdre de coordination	Élément f	Réf.	Angle dièdre SBU (°)	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Assemblage des unités secondaires \perp au plan	Classe structurale
$\{[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{ox})\}$		La	[MOA09a]	180			$3\{^2[6h(r)](6,4)\}$
$\text{M}_2\{\text{U}_2(\text{ox})_5\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$		U, M=NH ₄ - n=0.7 Np, M=H ₃ O, Na, K, NH ₄ n=9	[CHA05a] [CHA98]	180			$3\{^2[6h](6h,4)\}$
$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{La}_2(\text{ox})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		La	[MOH06]	176			
$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Sm, Eu, Dy	[LV11] [YAN05] [YE10]	165			$3\{^2[6h](6h,4)\}$
$(\text{C}(\text{NH}_2)_3)[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Nd	[TRO04]	167			$3\{^2[6h](6h,6)\}$
$\{[\text{Ln}(\text{H}_3\text{O})]_2(\text{ox})_4\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$		Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb	[WAN13]	163			$3\{^2[6h](6h,6,4)\}$
$(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		Gd, Dy	[CHA05b]	132			$3\{^2[6h](6h,6,4)\}$
$\{[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ox})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$		Er	[M. Ellart]	135			$3\{^2[6h](6h,6,4)\}$

Tableau 5 : Comparaison des oxalates de lanthanide présentant des unités secondaires de type [6h].

Annexe 2

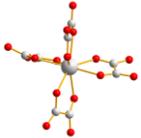
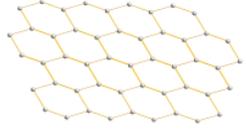
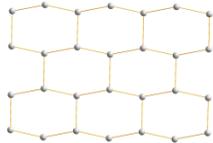
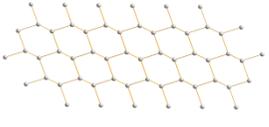
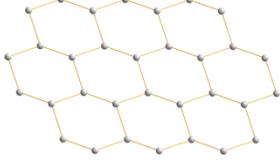
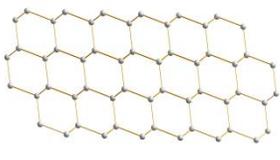
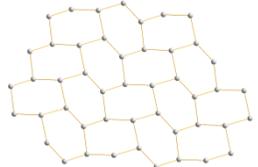
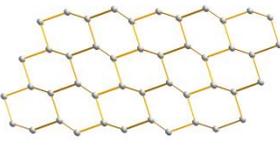
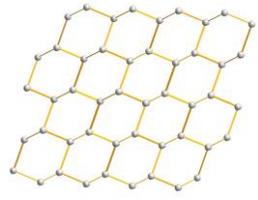
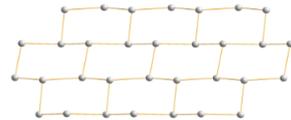
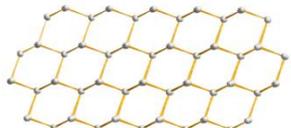
Formule générale	Polyèdre de coordination	Élément f	Réf.	Angle dièdre SBU (°)	Assemblage des unités secondaires dans un plan	Assemblage des unités secondaires \perp au plan	Classe structurale
$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3)[\text{Ln}_2(\text{ox})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$		Sm, Y $n = 2$	[A. Mer]	135			$^3\{^26h\}$
$\text{K}[\text{Ln}(\text{ox})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Y, Tb	[ZHA09]	136			$^3\{^2[6h](6h, 4)\}$
		Ho	[MOH09b]				
		Er	[CAM03]				
		Lu	[ZHA11]				
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ln}(\text{ox})_2]$		La, Ce, Pr, Sm, Eu, Yb	[TRO04]	136			$^3\{^2[6h](6h, 4)\}$
$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{Yb}(\text{ox})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Yb	[MOH06]	142			$^3\{^2[6h](6h, 6h, 4 , 4)\}$
$(\text{NH}_4, \text{H}_3\text{O})_2\{\text{Yb}_2(\text{ox})_4\}$	Yb	[M. Ellart]	135			$^3\{^2[6h](6h, 6h, 4 , 4)\}$	
$(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\{\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Y	[C. Tamain]	136			$^3\{^2[6h(r)](6h, 4)\}$	

Tableau 5 : Comparaison des oxalates de lanthanide présentant des unités secondaires de type [6h].