



# Etude *in situ* de la déshydratation de composés organométalliques

Henri-Pierre BRAU\*, Caroline GENRE\*\*, Thomas DEMARS\*\*,  
Johann RAVAUX \* et Renaud PODOR\*

\*Laboratoire de Microscopies Environnementales  
Institut de Chimie Séparative de Marcoule (UMR 5257)

\*\* Laboratoire Chimie et Physico-chimie des Actinides  
Institut de Chimie Séparative de Marcoule (UMR 5257)



Unité de recherche mixte CEA/CNRS/ENSCM/UM2



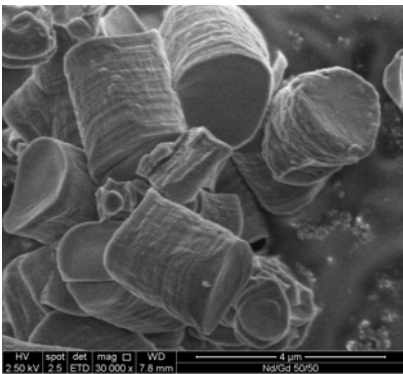
→ Recherches menées dans le cadre de la génération IV, en particulier sur les matériaux pour le combustible.

→ Comprendre l'impact des caractéristiques microscopiques sur les propriétés des matériaux:

- Composition
- Structure
- Porosité
- Surface spécifique

→ Intérêts fondamentaux: propriétés magnétiques, optiques de ces polymères de coordination.

→ Synthèse rapide et facile à mettre en œuvre



$\text{Nd}_2(\text{d}hbq)_3, 24\text{H}_2\text{O}$



$\text{Gd}_2(\text{d}hbq)_3, 24\text{H}_2\text{O}$



$\text{Ce}_2(\text{d}hbq)_3, 24\text{H}_2\text{O}$



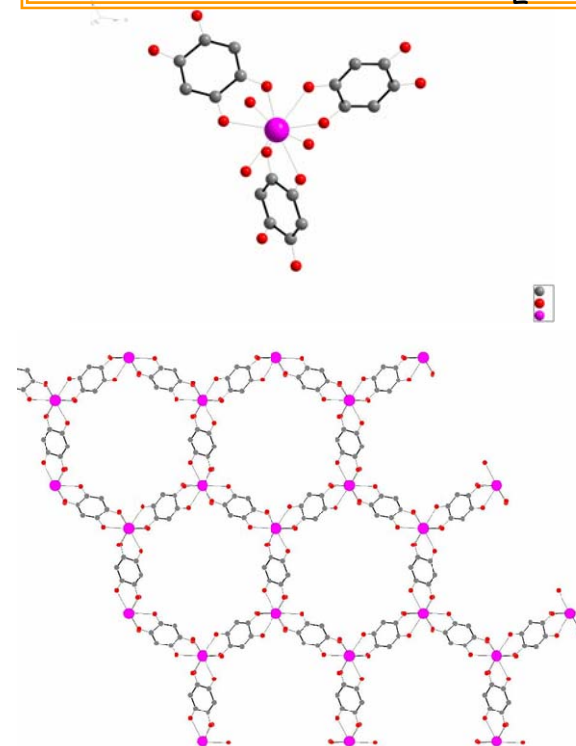
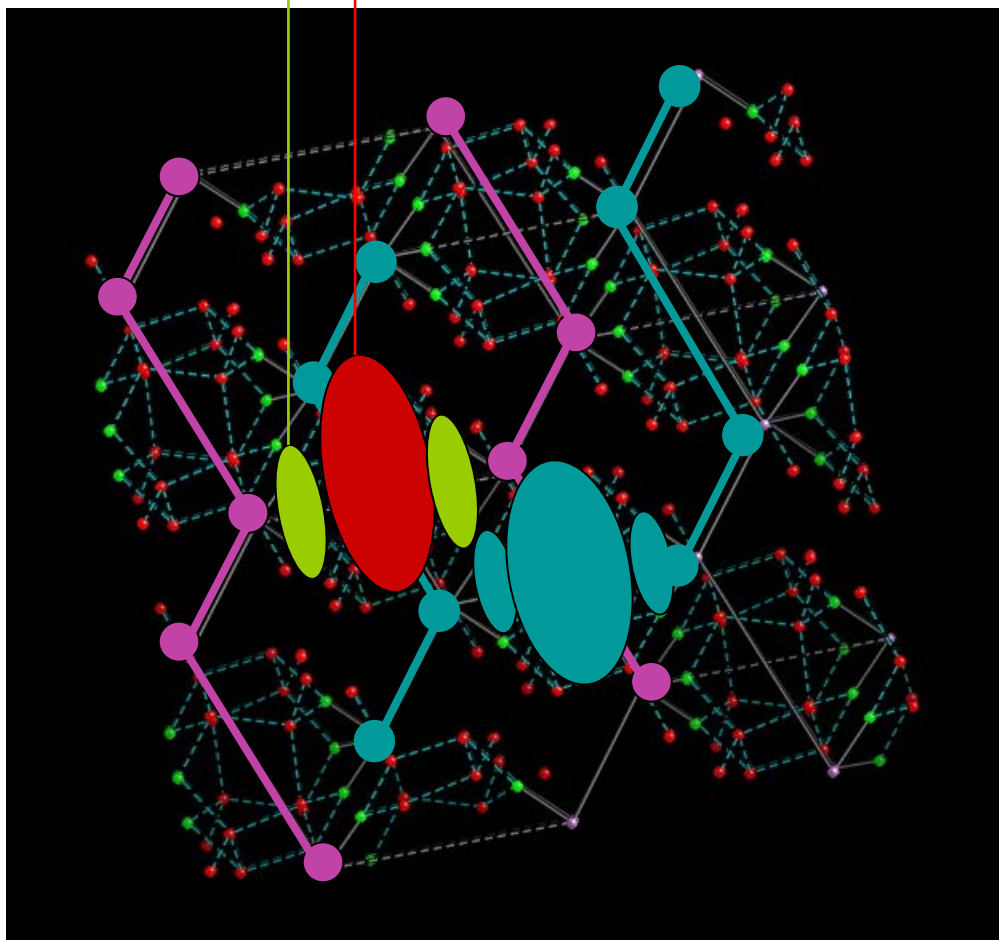
# Introduction

→ cristallochimie de ces composés :

structure  $\text{Ln}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

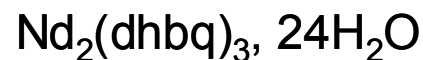
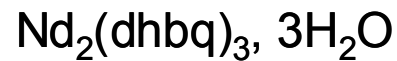
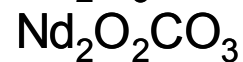
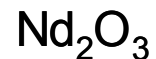
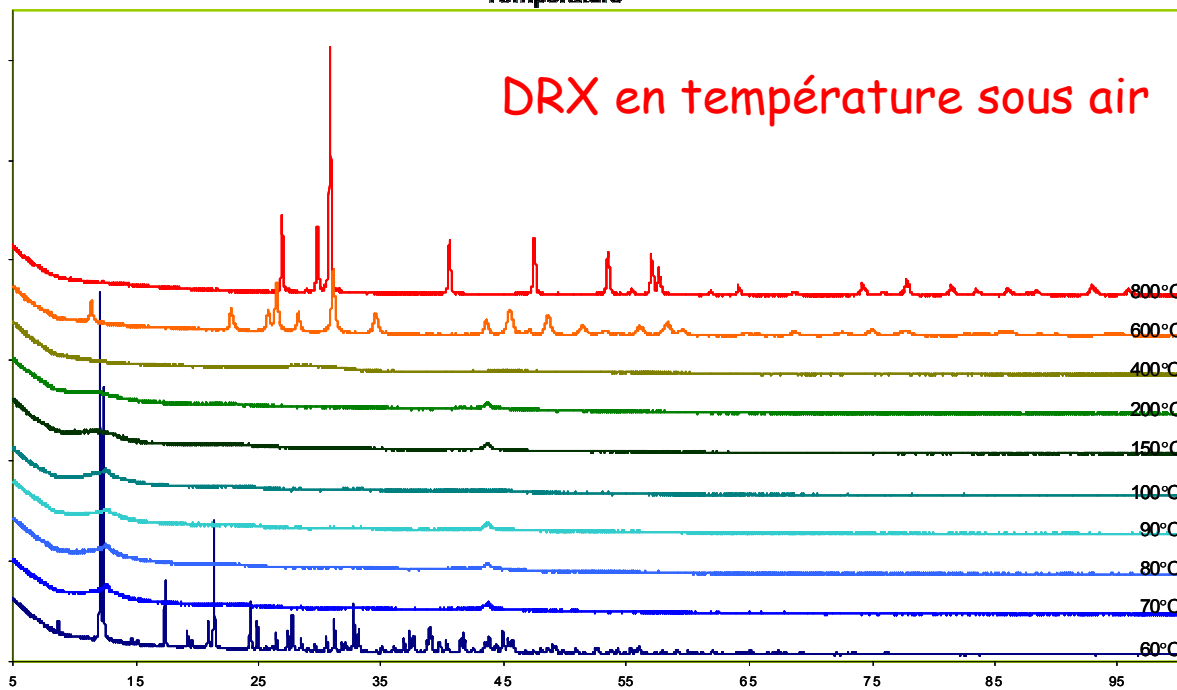
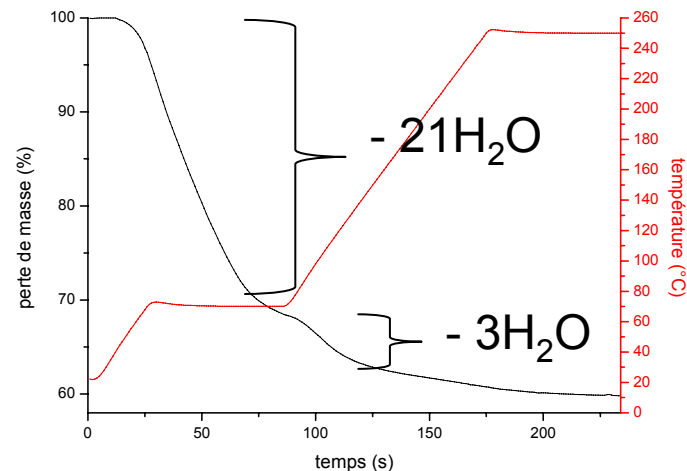
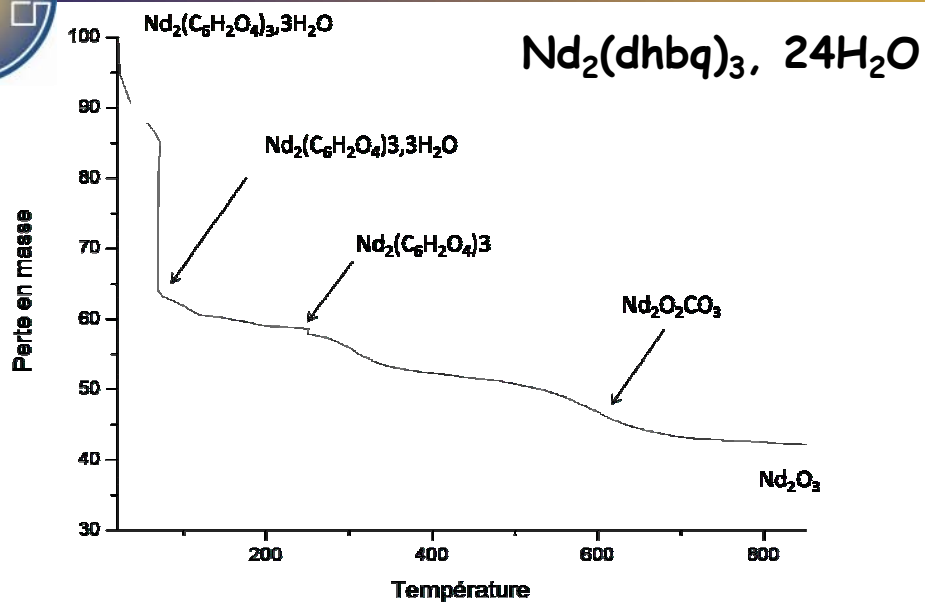
- 3 molécules d'eau de coordination liées au Ln
- 21 molécules d'eau de réseau inter-plan

Comprendre le rôle de l'eau dans la structure en fonction de  $(T, P_{\text{H}_2\text{O}})$ .





# Introduction

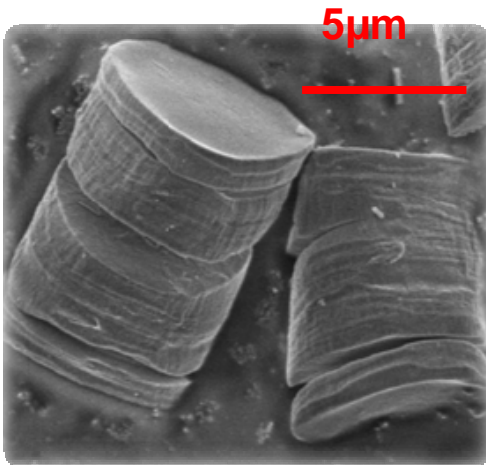


→ Etudier *in situ* le processus de décomposition thermique :

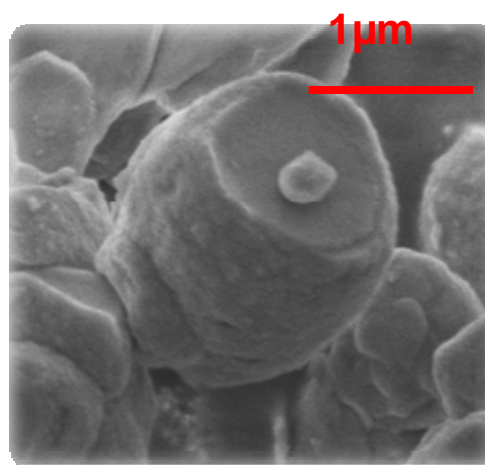
- Morphologie des cristaux
- Relations avec données DRX / ATD-ATG

→ Etudier les phénomènes de désorption d'eau *in situ*

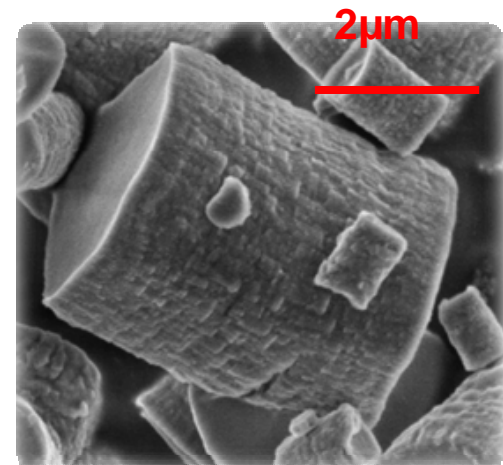
- Déterminer les relations pertes d'eau / ( $T, P_{H_2O}$ )
- Obtenir des données expérimentales en vue de modéliser les forces inter-feuillets



$Nd_2(dhbq)_3 \cdot 24H_2O$



$Ce_2(dhbq)_3 \cdot 24H_2O$

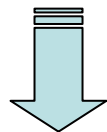


$Gd_2(dhbq)_3 \cdot 24H_2O$



## Les contraintes en MEBE :

- ✓ Eviter la déshydratation de l'échantillon,
- ✓ Contrôler la diminution d'hygrométrie à partir de 100%.



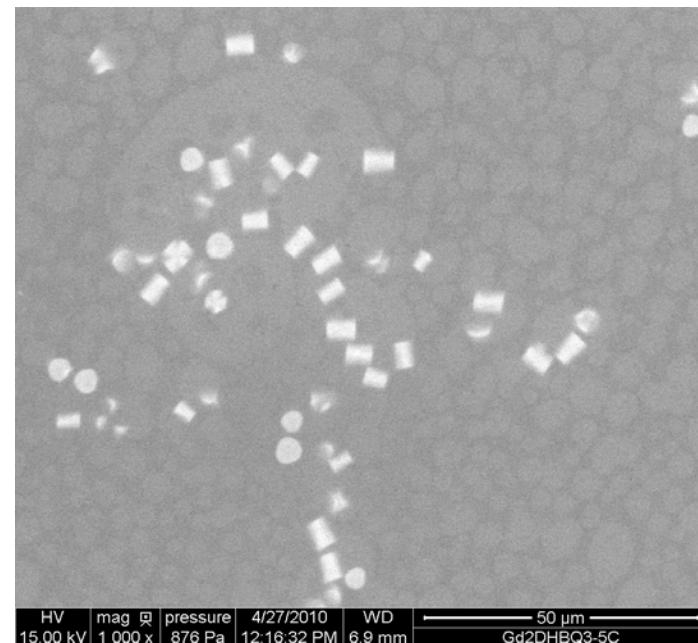
- Importance de la séquence de purge
- Mise à l'équilibre thermique de l'échantillon

## Etapes préliminaires :

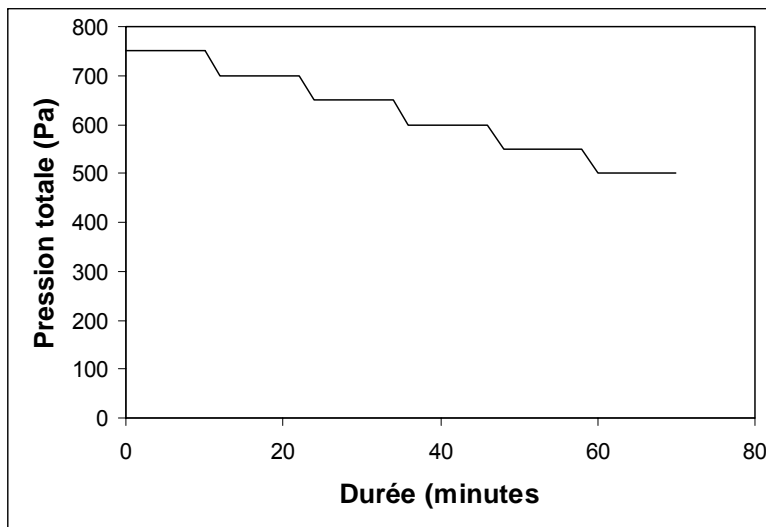
1. Stabilisation de la platine peltier à la  $T_{\text{travail}}$ ,
2. Mise en place de l'échantillon en eau,
3. Pompage et séquence de 8 purges  $\gg P_{\text{sat}}$
4. Stabilisation à  $P_{\text{départ}} \gg P_{\text{sat}}$
5. Premières images en eau  $P_{\text{travail}} \geq P_{\text{sat}}$

### Minimizing sample evaporation in the environmental scanning electron microscope

R.E. Cameron & A.M.Donald,  
Journal of microscopy, vol 173, Pt 3, march 1994  
p. 227-237



## Séquence temporelle type



Circuit d'eau

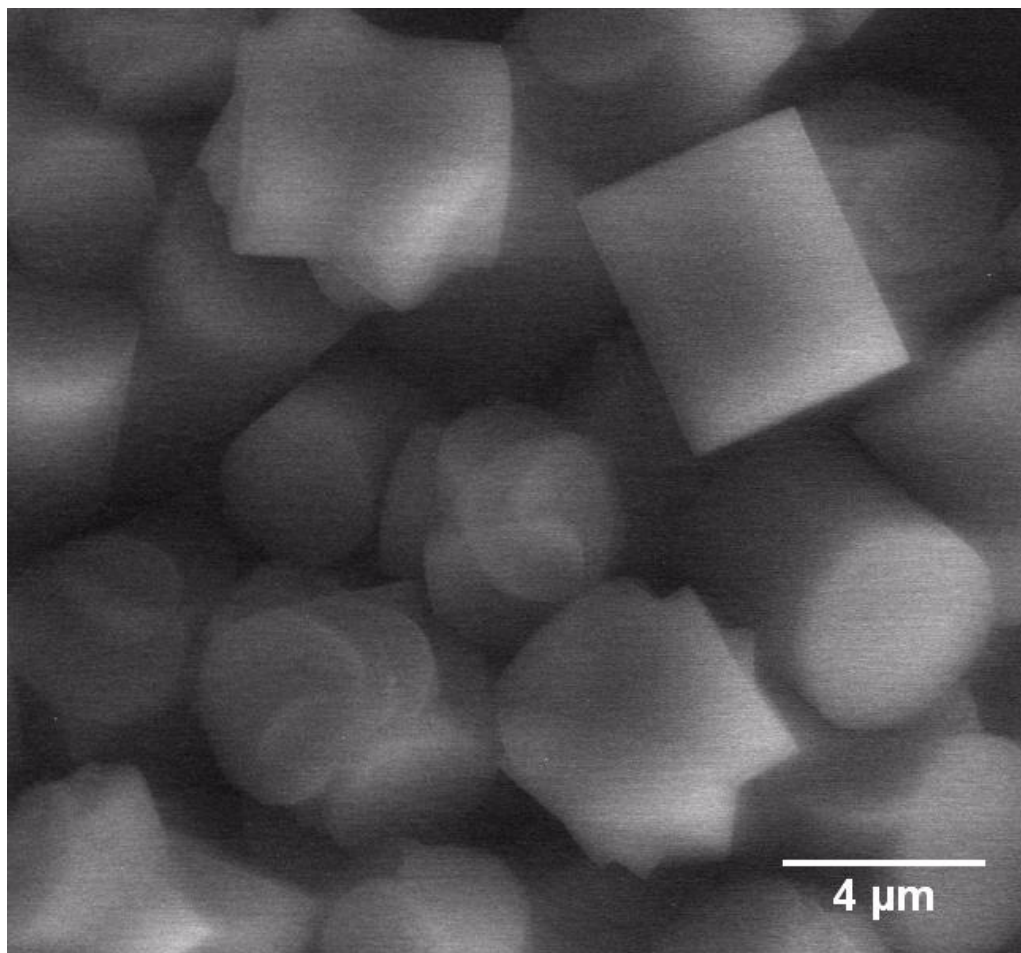


Connexion du détecteur pour les modes STEM et Wet-STEM

Platine Peltier

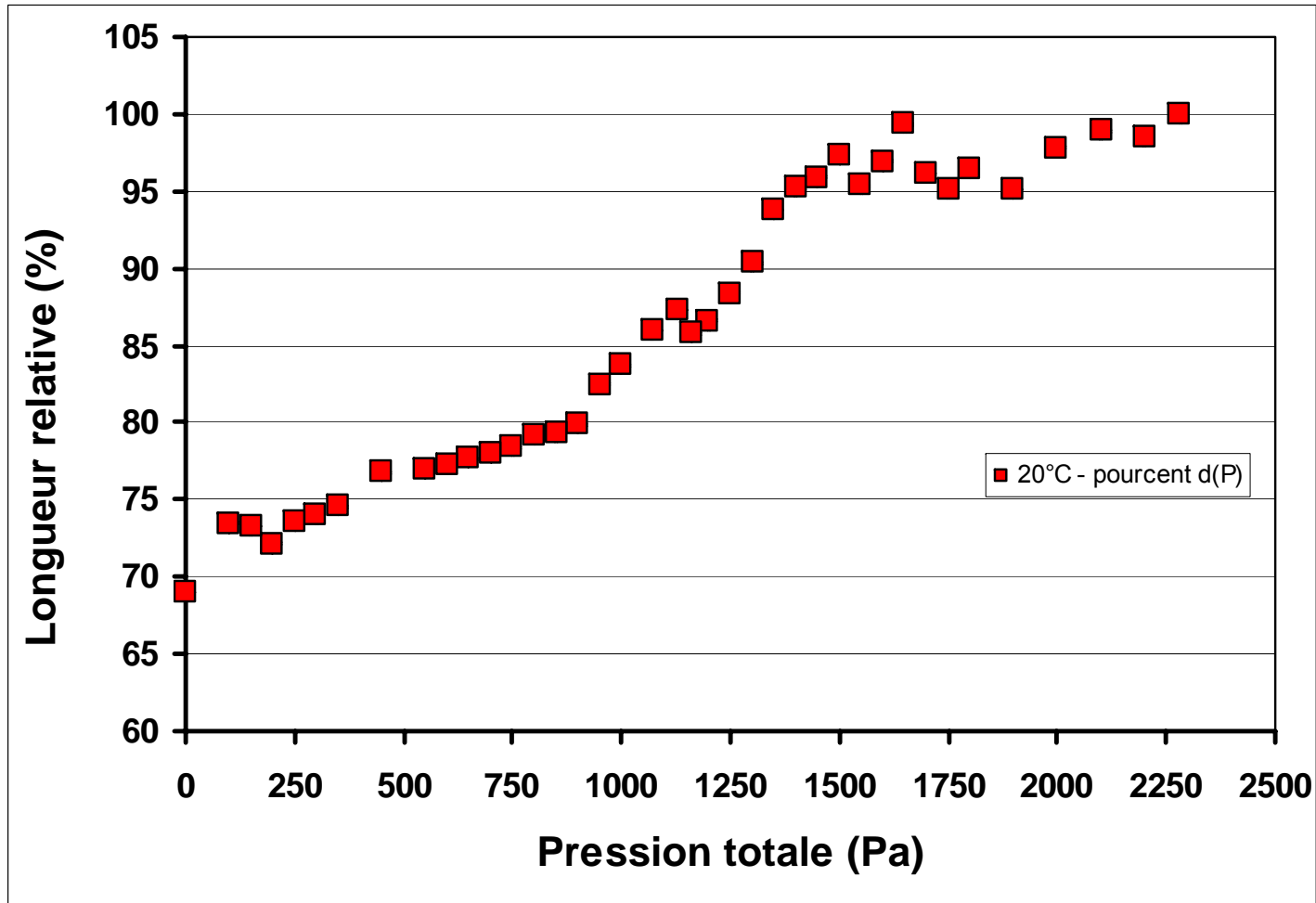
Supports d'échantillons

→ Observation directe de la déshydratation d'un échantillon

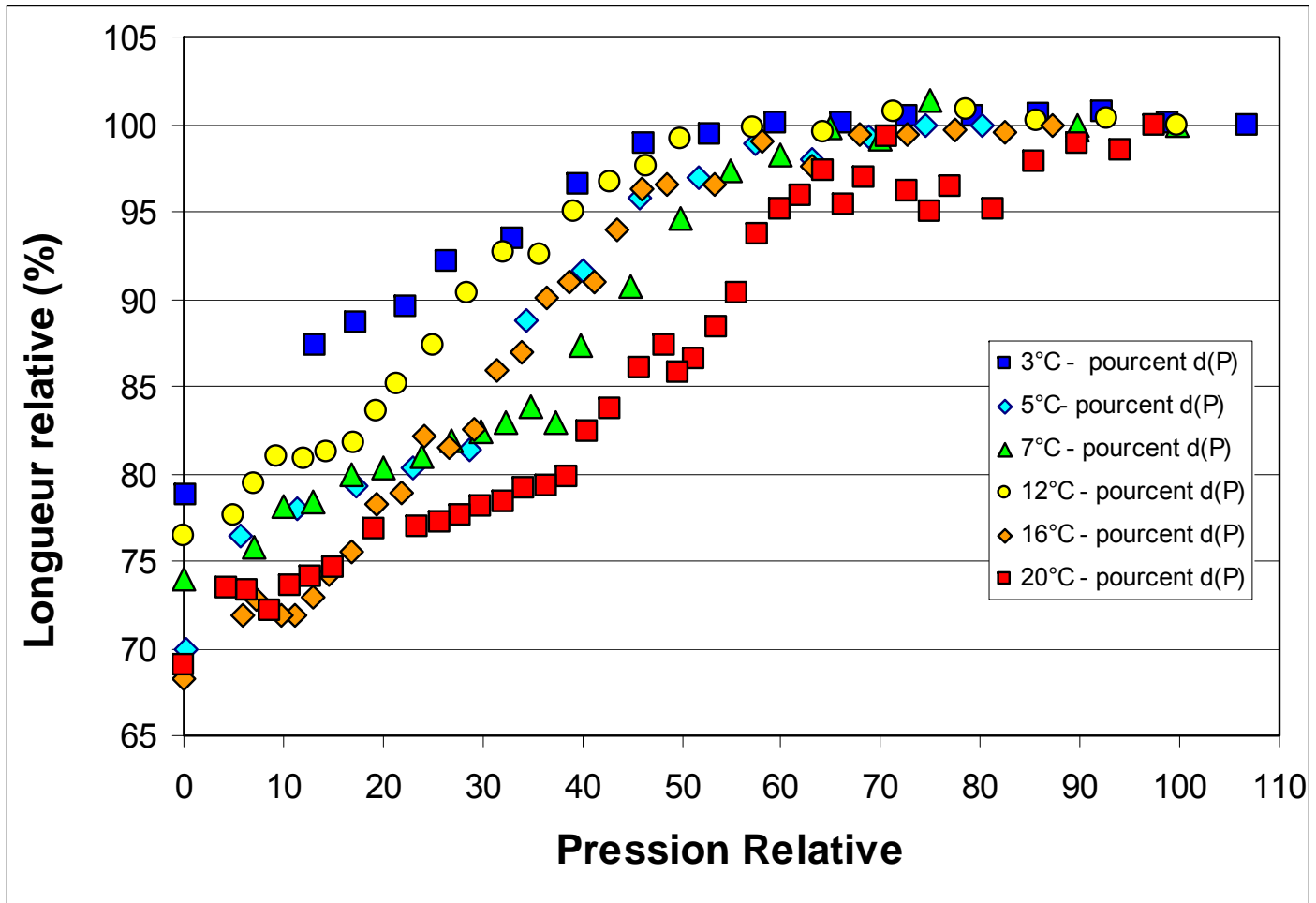


- Choix des mesures à réaliser
- Traitement des données

→ Traitement des données pour différentes températures

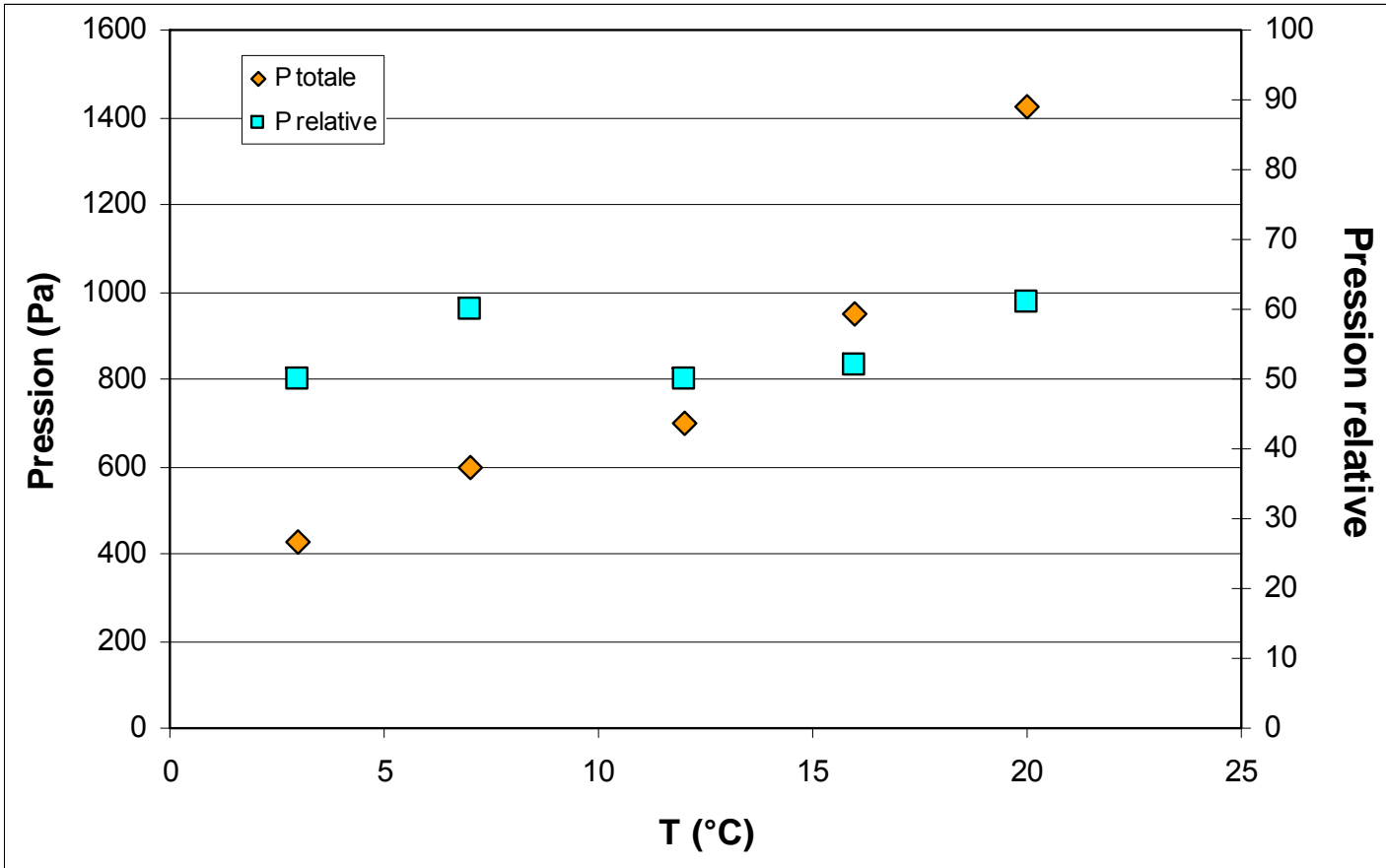


→ Traitement des données en pressions relatives



→ Détermination de la  $P_{relative}$  de transition

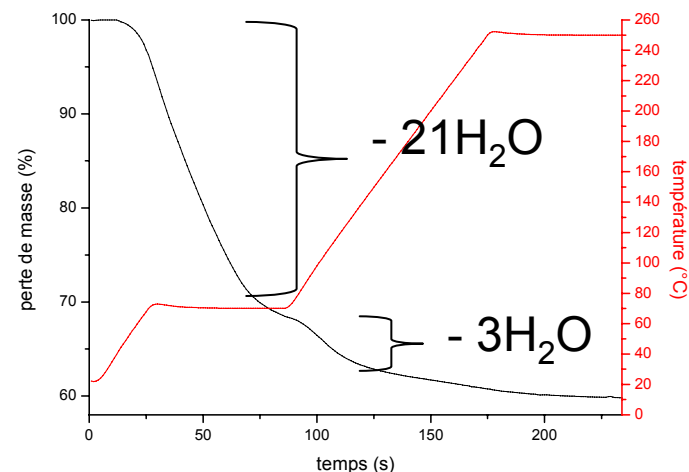
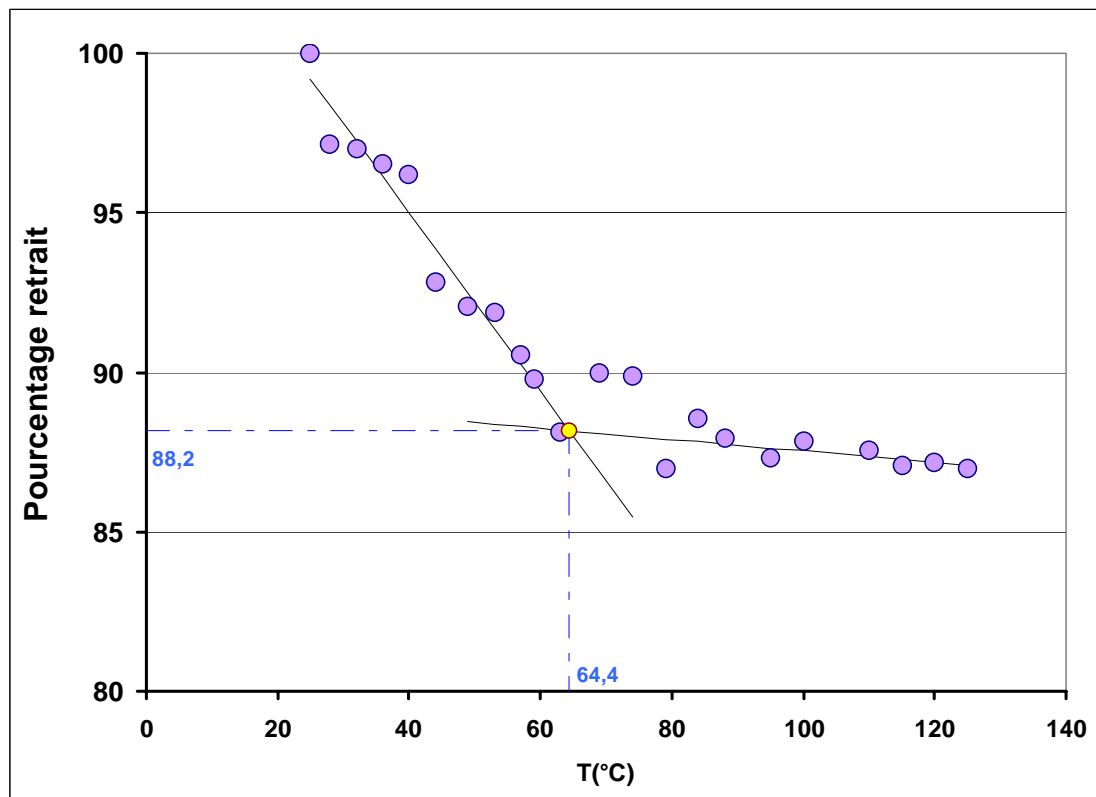
→ Report des pressions de transition



→ La  $P_{\text{totale}}$  de transition augmente avec T

→ Valeur de  $P_{\text{relative}}$  de transition indépendante de T

→ Détermination de la température de perte de 21 H<sub>2</sub>O

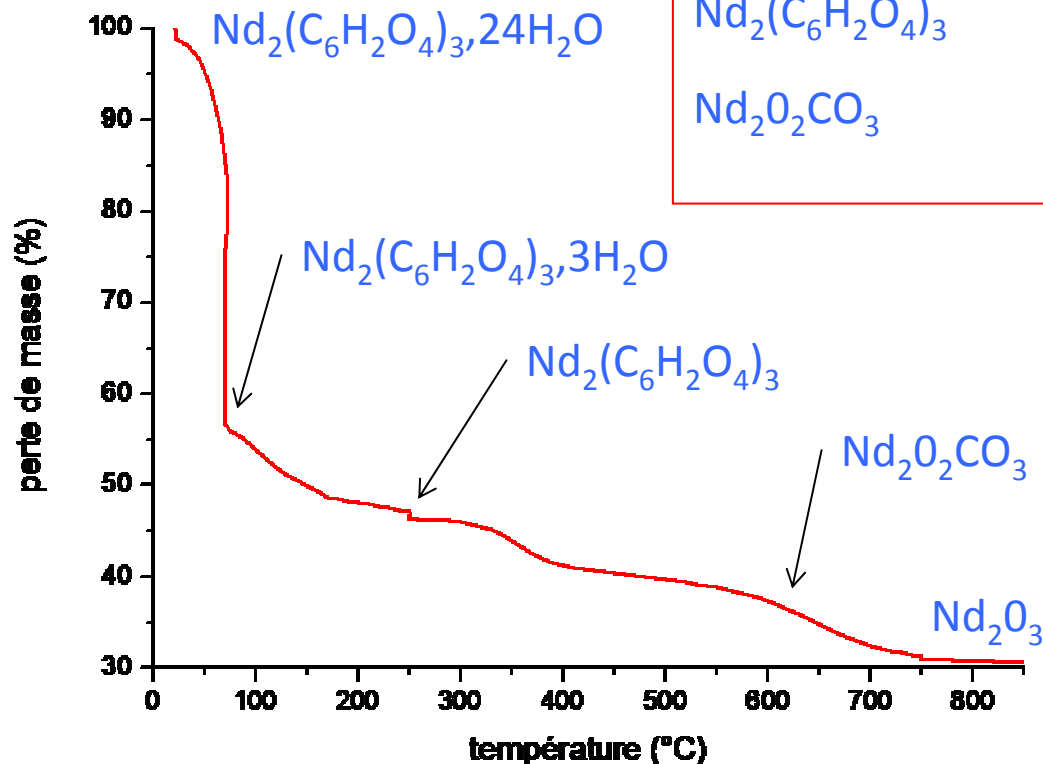
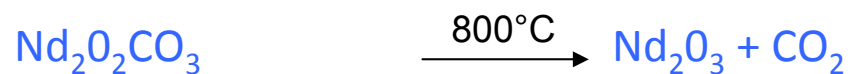
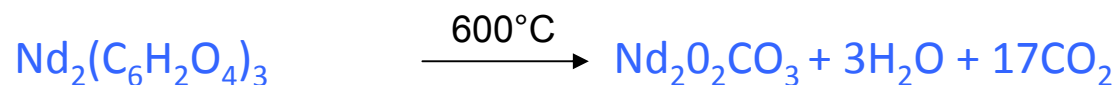
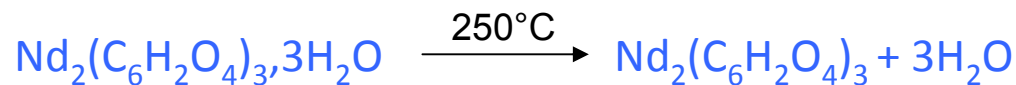
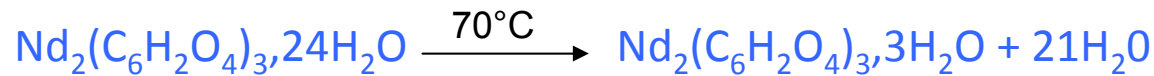


→ La valeur déterminée par DRX et ATD-ATG est de l'ordre de 70°C

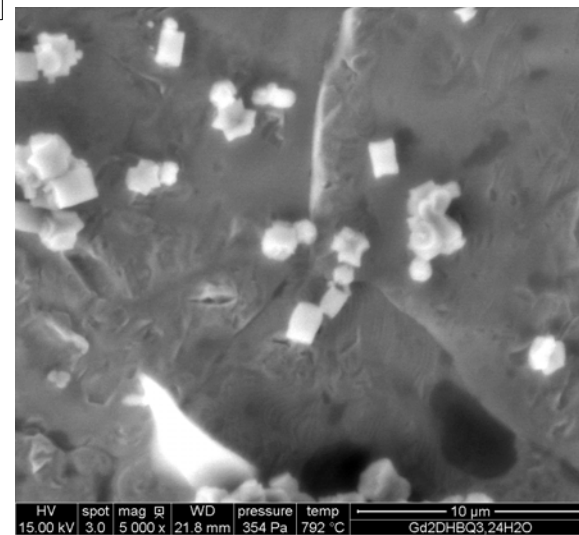
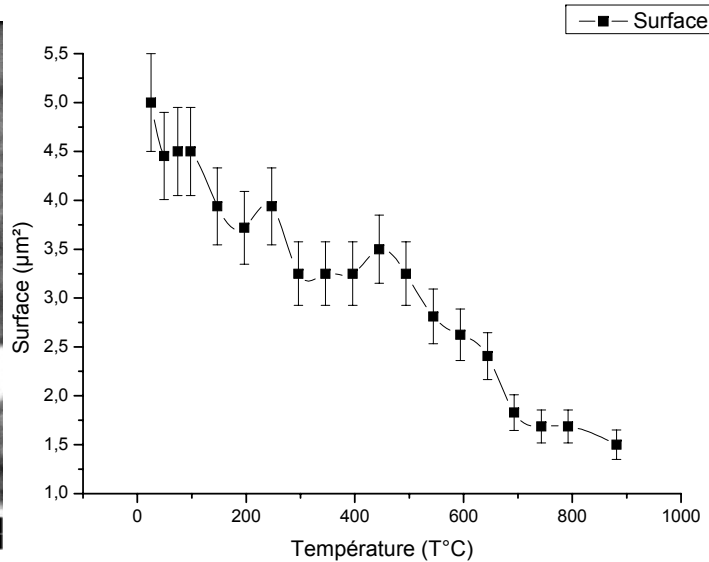
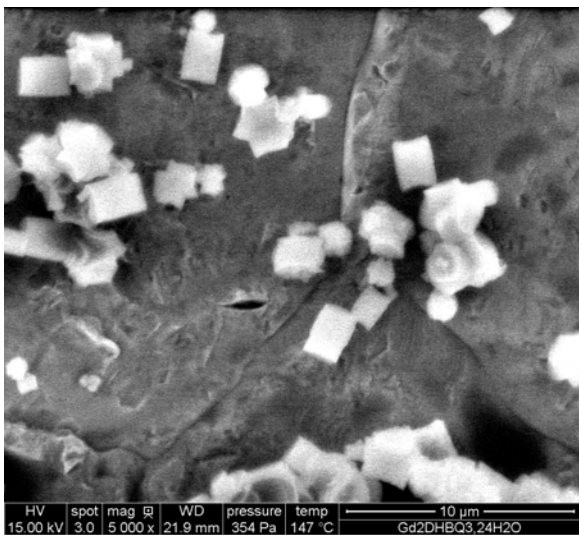
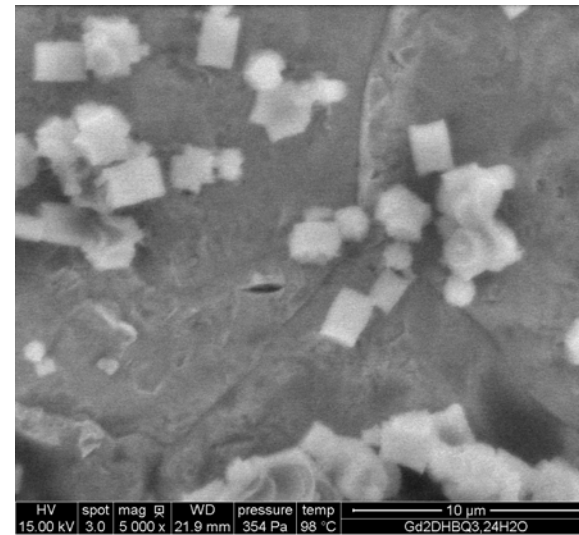
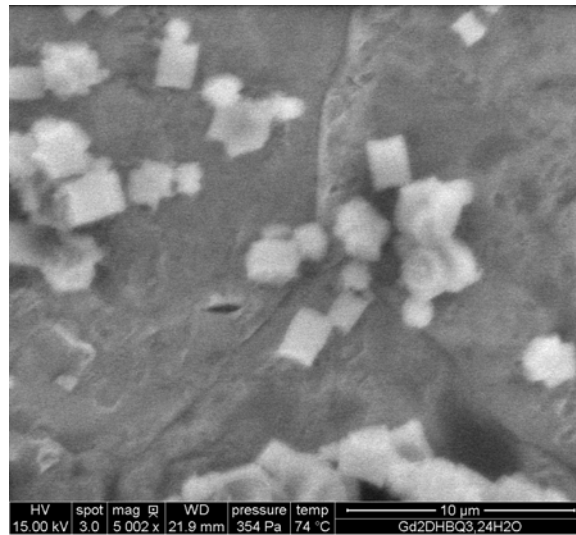
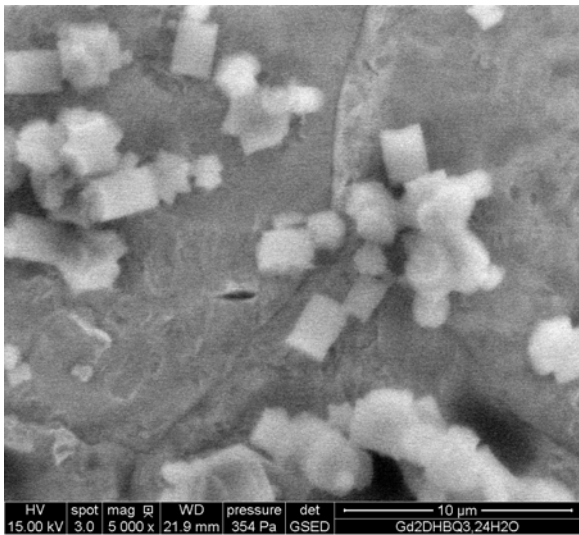
→ Valeur déterminée par MEBE = 64,4 (±7,5°C)



→ Mécanisme proposé de conversion thermique de Nd<sub>2</sub>-DHBQ3



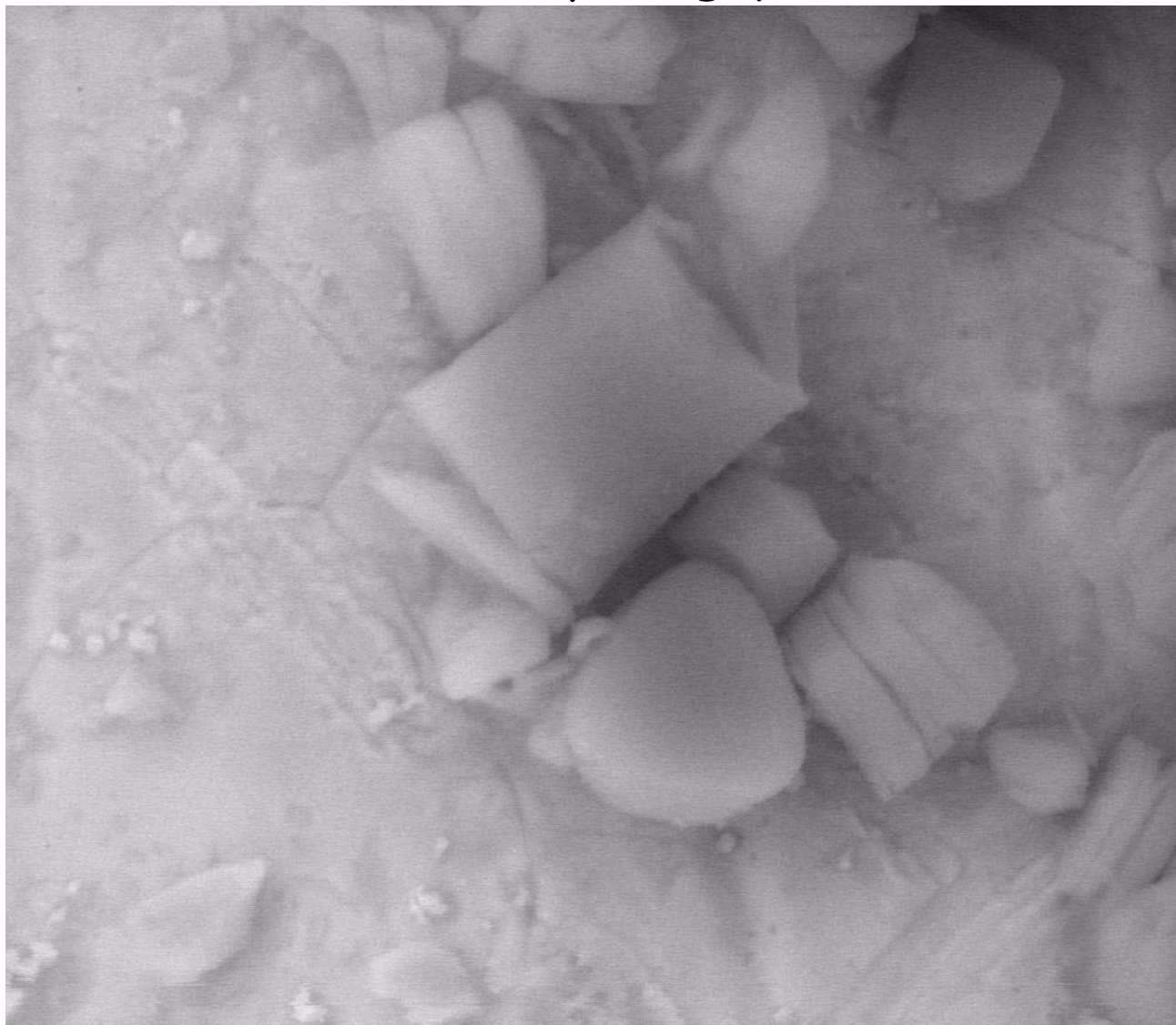
→ Suivi de l'évolution morphologique en fonction de T





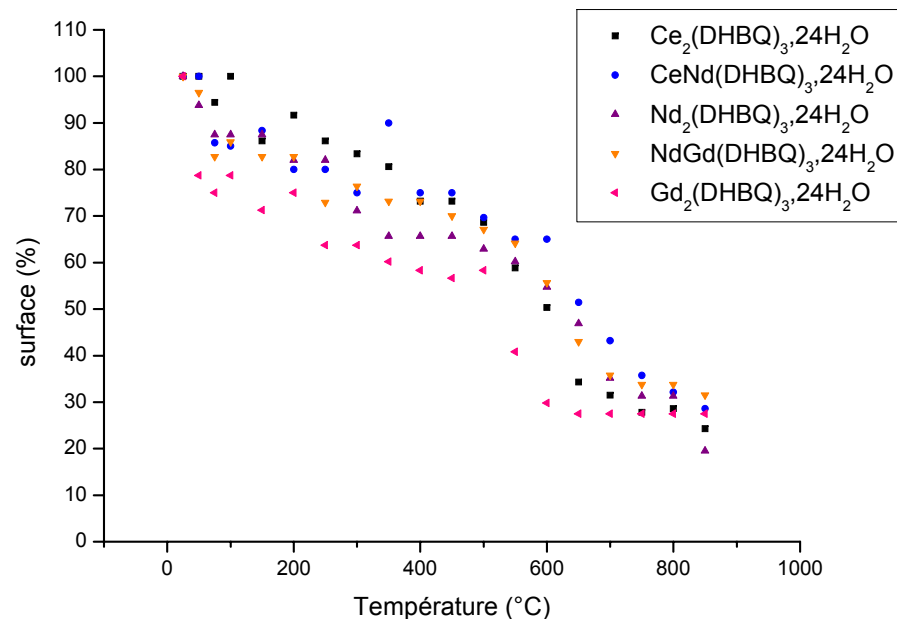
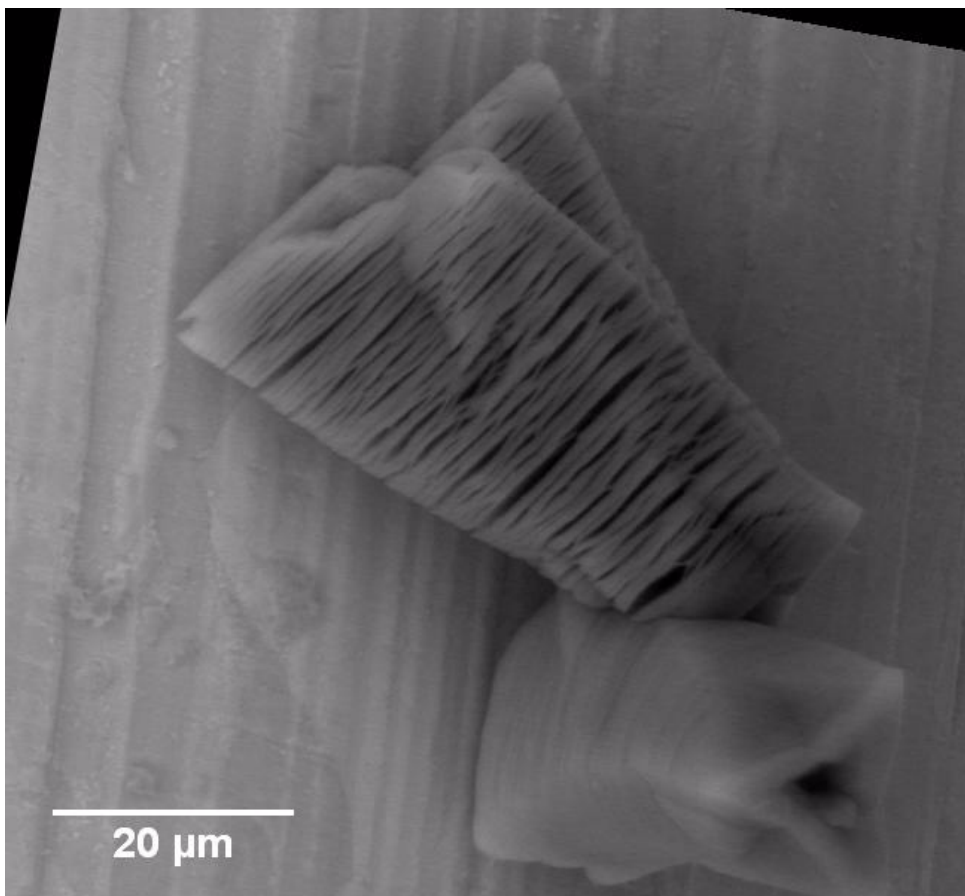
# Résultats - Conversion thermique

→ Suivi de l'évolution morphologique en fonction de T



HV	WD	mag	pressure	temp	4/30/2010	10 $\mu$ m
20.00 kV	19.8 mm	4 000 x	417 Pa	27 °C	9:54:35 AM	
						Gd <sub>2</sub> -DHBQ3-24H <sub>2</sub> O

→ Répétabilité sur toutes les compositions élaborées



- Reproductibilité de la courbe ATG-ATD
- Forte diminution de taille
- Conservation de la morphologie générale

- Etude menée à basse température
  - Premiers résultats encourageants
  - Nécessité de mieux contrôler le cycle de pression
  
- Etude menée à haute température
  - Résultats corrélés avec ceux obtenus par d'autres techniques
  - Mécanisme de décomposition en température
  - A compléter avec des images haute résolution
  - Observation directe du frittage de ces grains à  $T > 1000^{\circ}\text{C}$

