

A. ABSTRACT

With a few exceptions, chemistry of the actinide phosphates has been neglected during the past 30 years. This is somehow explainable, since these elements are radioactive and their use is strictly controlled due to radiation safety and proliferation reasons.

This thesis presents the author's work on mono- and diphosphates conducted in several laboratories all over Europe in order to understand and unify the chemical aspects of such compounds and to predict their potential applications. It summarizes personal results published (or considered for publication) in mainstream journals of chemistry, mineralogy and material science.

It is structured in two parts: the first one highlights the contributions to the chemistry of mono- and diphosphates of tetravalent cations, while the second one presents in brief the professional background of the candidate.

The scientific output is structured as follows:

1. Monophosphates of tetravalent cations: 1.1. *Crystal chemistry of $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ monophosphates*; 1.2. *Iso- and heterovalent substitutions in $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ monophosphates*; 1.3. *Phase transitions in $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ monophosphates*; 1.4. *Thermal expansion in $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ monophosphates*; 1.5. *High pressure study on $CaTh(PO_4)_2$ synthetic cheralite*; 1.6. *Thermodynamic properties of $CaTh(PO_4)_2$ synthetic cheralite*; 1.7. *Potential applications of $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ monophosphates*.

An extensive study on the existence, synthesis conditions and crystal data of $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ ($M^{II} = Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$; $M^{IV} = Ge, Ti, Mo, Sn, Hf, Zr, Np, U, Th$) monophosphates is presented. It was ruled that there are two general classes (cheralite-like and yavapaiite-like phosphates), with several exceptions from this general trend. The literature studies are critically reviewed and the reason why some compounds do not exist to date is explained. The generation of new forms of yavapaiite-like phosphate by substitution of inactive tetravalent cations by tetravalent actinides was described. Several phase transitions with temperature were found and characterised from a structural point of view. A global scheme for the thermal evolution of the different yavapaiite forms was proposed. The thermal stability of cheralite-like phosphates and anisotropic thermal expansion of the yavapaiite-like ones are studied in relation to their potential use (nuclear waste forms and ceramics for high-temperature use, respectively). Special attention was paid to the synthetic cheralite, $CaTh(PO_4)_2$: it was characterised both under high temperature and high pressure and a full thermodynamic set of data was derived for the first time from experimental measurements. The genesis of this compound was also explained: in aqueous environments, cheralite is able to form from whitlockite or apatite and thorianite; under anhydrous conditions, cheralite can form by solid-state reaction only if the resultant product includes very stable Ca salts instead of calcium oxide. Potential applications of $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ monophosphates are finally reviewed: luminescence properties (use in medical diagnosing imaging systems), nuclear applications, low- or negative thermal expansion ceramics, materials for microwave applications, etc.

2. Diphosphates of tetravalent cations: 2.1. *Crystal structures of t- and c-UP₂O₇*; 2.2. *Other AnP₂O₇*; 2.3. *The triclinic to cubic phase transition of UP₂O₇*; 2.4. *Thermal expansion and contraction*.

The AnP₂O₇ diphosphates (An = Th, U, Np, Pu) have been synthesized by various routes depending on the stability of the An^{IV} cation and its suitability to the unusual octahedral environment. Synchrotron and X ray diffraction, thermal analysis, Raman spectroscopy and ³¹P nuclear magnetic resonance make them appear as a new family of diphosphates which probably includes the recently studied CeP₂O₇. Though they adopt the same cubic archetype cell as the other known MP₂O₇ diphosphates at high temperature, they differ by a very faint triclinic distortion at room temperature that results from an ordering of the P₂O₇ units, as shown using high-resolution synchrotron diffraction for UP₂O₇. The uncommon triclinic-cubic phase transition is first-order, and its temperature is very sensitive to the ionic radius of An^{IV}. The antagonistic effects which rule the thermal variations of the P-O-P angle are responsible for a strong expansion of the cell around the transition point and a contraction at higher temperature. Contrary to parent compounds with smaller M^{IV} cations, the inversion of expansion occurs at a significantly higher level than the phase transition. The various approaches also account for the non-linearity of the P-O_b-P linkages, even in the cubic form.

A. REZUMAT

Chimia fosfaților actinidelor a fost neglijată ca domeniu de cercetare în ultimii 30 de ani (există puține excepții de la această regulă). Faptul este oarecum explicabil, întrucât aceste elemente sunt radioactive. În consecință, utilizarea lor este supusă reglementărilor atât din punct de vedere al radioprotecției, cât și din motive de proliferare nucleară.

Această teză sistematizează rezultatele obținute de către autor (ca urmare a activității desfășurate în diverse laboratoare din Europa) în domeniul chimiei mono- și difosfaților. Scopul declarat este acela de a înțelege și unifica aspectele chimice referitoare la astfel de compuși și de a prezice aplicațiile lor practice potențiale. Lucrarea include rezultate personale publicate (sau considerate spre a fi publicate) în jurnale importante de chimie, mineralogie și știința materialelor.

Lucrarea este structurată în două părți: prima evidențiază contribuțiile personale la chimia mono- și difosfaților cationilor tetravalenți, în timp ce a doua prezintă pe scurt profilul profesional al candidatului.

Contribuțiile personale sunt prezentate în ordinea următoare:

1. Monofosfați ce conțin cationi tetravalenți: 1.1. *Structura monofosfaților de tip $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$* ; 1.2. *Substituții izo- și heterovalente în monofosfați de tip $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$* ; 1.3. *Tranziții de fază în monofosfați de tip $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$* ; 1.4. *Expansiune termică în monofosfați de tip $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$* ; 1.5. *Studii la presiune ridicată asupra $CaTh(PO_4)_2$* ; 1.6. *Proprietățile termodinamice ale $CaTh(PO_4)_2$* ; 1.7. *Aplicații potențiale ale monofosfaților de tip $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$* .

Astfel, a fost realizat un studiu extensiv referitor la existența, condițiile de sinteză și structura monofosfaților de tip $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ ($M^{II} = Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$; $M^{IV} = Ge, Ti, Mo, Sn, Hf, Zr, Np, U, Th$). S-a concluzionat că aceștia cristalizează în două clase de compuși (fosfați de tip cheralit și de tip yavapaiit), existând și excepții de la acest trend general. Literatura de specialitate a fost analizată critic, explicându-se motivele pentru care anumiți compuși nu au putut fi sintetizați până în prezent. Au fost descrise metode de generare de noi forme de fosfați derivați ai celor de tip yavapaiit prin substituirea cationilor tetravalenți stabili cu ioni tetravalenți ai actinidelor. Au fost descoperite și caracterizate din punct de vedere structural câteva tranziții de fază ce au loc la creșterea temperaturii. Stabilitatea termică a compușilor de tip cheralit și expansiunea termică puternic anizotropă a monofosfaților de tip yavapaiit au fost studiate în relație cu eventualele aplicații practice ale acestor compuși (materiale ceramice pentru depozitarea pe termen lung a actinidelor, respectiv pentru aplicații la temperaturi ridicate). O atenție deosebită a fost acordată cheralitului sintetic, $CaTh(PO_4)_2$: acesta a fost caracterizat în condiții extreme, atât la temperatură cât și la presiune ridicată. Un set complet de date termodinamice pentru $CaTh(PO_4)_2$ a fost derivat pentru prima oară în urma măsurărilor experimentale. În baza acestora, se poate explica geneza acestui mineral: în soluții apoase, el poate fi obținut din $Ca_3(PO_4)_2$ sau $Ca_5(PO_4)_3OH$. În absența apei, acesta se poate forma doar dacă între produșii de reacție se află săruri de calciu foarte stabile în locul oxidului de calciu. Aplicațiile potențiale ale monofosfaților de tip $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ sunt apoi prezentate: proprietățile de luminescență (utilizate în diagnosticul medical și în sistemele de imagistică), aplicațiile în industria nucleară,

materiale ceramice cu expansiune termică scăzută sau negativă, materiale pentru aplicații sub acțiunea microundelor, etc.

2. Difosfați ai cationilor tetravalenți: 2.1. *Structura cristalină a UP_2O_7 (formele triclinică și cubică)*; 2.2. *Alți compuși de tip AnP_2O_7* ; 2.3. *Tranziția de fază între formele triclinică și cubică a UP_2O_7* ; 2.4. *Expansiunea și contracția termică*.

Difosfații de tip AnP_2O_7 ($An = Th, U, Np, Pu$) au fost obținuți pe diverse căi de sinteză, în funcție de stabilitatea cationilor An^{IV} și de preferința acestora pentru coordinarea octaedrică, atipică pentru astfel de cationi. Acești compuși, împreună cu CeP_2O_7 , formează o nouă clasă de compuși, așa cum s-a demonstrat în urma analizei prin difracția radiațiilor sincrotron sau X, analiză termică, spectroscopie Raman și rezonanță magnetică nucleară de ^{31}P . La temperatură înaltă, acești compuși adoptă același model cubic ca și alți compuși de tip MP_2O_7 . Dimpotrivă, la temperatura camerei, compușii AnP_2O_7 diferă de cei anterior menționați printr-o distorsiune triclinică foarte fină, așa cum s-a demonstrat prin studierea UP_2O_7 cu radiație sincrotron. Această tranziție atipică $t-c$ este de ordin întâi, iar temperatura la care are loc variază în funcție de raza ionică a An^{IV} . Efectele antagonice care determină variațiile în unghiurile P-O-P sunt responsabile pentru expansiunea foarte puternică a celulei elementare în apropierea punctului de tranziție și de contracția ce are loc la temperaturi mai ridicate. În contrast cu compușii MP_2O_7 ce conțin cationi M^{IV} cu rază ionică mai mică, inversiunea expansiunii termice are loc la temperaturi semnificativ mai ridicate față de punctul tranziției de fază.