

N° d'ordre : 42172



Thèse

Présentée le 15 Novembre 2016 à
L'Université de Lille 1 – Sciences et Technologies

par

Marine ELLART

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies

Filière : molécules et matière condensée

Nouveaux peroxydes d'uranyle et peroxydes mixtes, précurseurs d'oxydes

Rapporteurs	Mme Sylvie Delpech M. Vincent Maisonneuve	CR CNRS, IPN Orsay Professeur, Université du Maine
Examineurs	Mme Murielle Rivenet M. Gérard Cote M. Marc Dubois M. Jérémy Nos	Maître de Conférences, ENSC-Lille Professeur, Chimie Paris Professeur, Université Blaise Pascal Chargé d'affaires, AREVA NC
Directeur de thèse	M. Francis Abraham	Professeur, Université Lille
Co-directeur de thèse	M. Stéphane Grandjean	Chef de service, CEA Marcoule
Invités	Mme Isabelle Hablot M. Bertrand Morel	Manager R&D, AREVA NC Directeur R&D, AREVA NC

Thèse réalisée à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide UMR8181 - ENSCL/USTL

*Our whole universe was in a hot dense state,
Then nearly fourteen billion years ago expansion started. Wait...
The Earth began to cool,
The autotrophs began to drool,
Neanderthals developed tools,
We built a wall (we built the pyramids),
Math, science, history, unraveling the mysteries,
That all started with the big bang!*

BANG!

Générique « The Big Bang Theory »

Résumé - Abstract

Afin de miser sur un nucléaire durable les recherches sur les cycles du futur doivent évoluer vers une co-gestion de l'ensemble des actinides et mieux, leur co-conversion. La préparation de solides mixtes intégrant l'uranium et le plutonium est actuellement privilégiée par voie oxalique. Cependant, l'utilisation de peroxydes mixtes comme précurseurs d'oxydes mixtes parait une voie alternative.

En effet, la découverte récente de nombreux nano-clusters de peroxydes ou pero-oxalates d'uranyle, stabilisés par des cations mono- ou di- ou tri-valents permet d'envisager l'obtention de peroxydes mixtes. Ce travail a pour objectif de former des peroxydes mixtes d'uranium (VI) et de lanthanide (III), utilisé comme analogue des actinides (III), afin d'obtenir, *in fine*, des oxydes mixtes uranium-lanthanide par traitement thermique.

L'examen du système $\text{UO}_2^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{O}_2^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a permis, non seulement, d'affiner le diagramme d'existence des peroxydes et pero-oxalates d'uranyle et d'ammonium en fonction des concentrations des réactifs et du pH mais également d'obtenir douze nouvelles phases cristallines. A partir de pH 9 des composés amorphes précipitent et conduisent, après échange avec le néodyme (III) et calcination, à la formation d'oxydes mixtes homogènes qui intègrent 20 à 30% de néodyme au sein de l'oxyde final. Finalement l'utilisation de cations non labiles thermiquement a permis l'obtention de nouvelles phases U-Ca ou U-Rb.

In order to improve nuclear energy industry sustainability, future research needs to focus on the use of co-management of actinides and their co-conversion. The synthesis of uranium/plutonium mixed oxide by oxalic approach is currently the preferred method. Nevertheless the use of mixed peroxides, like precursors of mixed oxides, is considered as an alternative pathway.

In fact, the recent advances on several uranyl peroxides or pero-oxalates nano-clusters stabilized by mono-, di- or tri-valent cations has permitted to investigate the formation of mixed peroxides. This study aims to investigate the formation of mixed uranium (VI) and lanthanide (III) peroxides leading to the formation of uranium-lanthanide mixed oxides, by heat treatment. Lanthanide (III) are used as actinides (III) analogs.

The study of the $\text{UO}_2^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{O}_2^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ system allowed us to (i) refine the domains of existence of uranyl and ammonium peroxide and pero-oxalates as a function of reactive concentrations or pH (ii) obtain twelve news crystalline phases. At pH 9 and above, amorphous phases precipitated and after neodymium (III) exchange and calcination, led to the formation of mixed oxides. Mixed oxides can thus incorporate from 20 to 30% of neodymium. Finally the use of non thermically labile cations permits the formation of new U-Ca or U-Rb phases.

Remerciements

Cette thèse constitue une riche expérience qui ne peut s'achever sans remercier les personnes qui m'ont encadrée, aidée et soutenue au cours de ces trois dernières années. Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme. C'est pourquoi je tiens à remercier par avance ceux dont le nom n'apparaît pas dans cette page.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse M. Francis Abraham. J'éprouve un grand respect pour son travail, son parcours, ainsi que pour ses grandes qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise, son soutien et sa sympathie. Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordé et pour la liberté dans mes directions de recherche. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à M. Stéphane Grandjean, co-directeur de la thèse, dont les recommandations ou suggestions m'ont toujours été utiles. Je remercie également tous ceux sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est : Mmes Isabelle Hablot et Murielle Rivenet ainsi que MM. Jeremy Nos, Nicolas Vigier et Bertrand Morel qui ont toujours accepté les réunions avec plaisir. Je souhaite les remercier aussi bien pour les discussions professionnelles que personnelles que j'ai eu la chance d'avoir avec eux, leurs suggestions ou contributions. Je leur suis très reconnaissante pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche, ceci tout en ayant un regard critique, juste, avisé et constructif.

Mme Sylvie Delpech et MM. Vincent Maisonneuve, Gérard Cote et Marc Dubois m'ont fait l'honneur de participer au Jury de soutenance; je les en remercie profondément.

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti-chercheur ». Je remercie donc tous les membres de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) qui, de près ou de loin, ont contribué à la finalité de ces trois années. Je ne saurais tous les citer mais un immense merci aux personnes les plus proches : Pascal, Catherine, Caroline, Marielle, Laurent, Houria, Frédérique, Sylvain, Marie, Olivier M., Thierry, Christophe, Eric, Virginie, Victor, Olivier T. etc! Je suis navrée si j'en oublie certains d'entre vous, je vous remercie de tout cœur également. Evidemment un remerciement particulier à certains membres du laboratoire qui, au travers de leur soutien matériel, ont reconnu mon travail et m'ont fait confiance : MM. Edouard Capoen, Jérémy Maton, Marc Loncke, Frédéric Capet, Maxence Vandewalle et Jean-Luc Paugam. Je pouvais être « chiante » mais vous avez toujours accepté de m'aider ! Je remercie enfin tout le personnel technique de l'école.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas des plus chaleureux à mes collègues devenu(e)s ami(e)s qui m'ont aidé, soutenu et ont souvent fait preuve d'un enthousiasme communicatif et d'un appui tout au long des épreuves de cette thèse et en dehors de l'aspect professionnel : Mmes Laurence Burylo, Nora Djelal, Natacha Henry et M. Philippe Devaux. Merci pour tous nos moments de complicité, nos fous rires, nos potins et nos nombreux échanges qui ont contribué à embellir mes journées. Au-delà de l'aide scientifique et matérielle vous êtes des personnes merveilleuses bien plus que de simples collègues.

J'adresse aussi mes remerciements aux personnes des autres équipes qui m'ont aidé au travers de diverses analyses : Mme Séverine Bellayer pour les analyses micro-sonde - Mme Elise Berrier pour les analyses Raman - Mmes Veronique Alaimo et Melinda Georges ainsi que MM. Gabriel Billon, Josselin Gorny et David Dumoulin pour les analyses ICP et finalement Mme Laurence Berthon pour les analyses ESI-MS.

Cela va de soi je remercie mes voisins de bureau, mes copains de galère, mes collègues de paillasse, mes ami(e)s thésard(e)s – post doc et stagiaires. Rien de tout cela n'aurait été permis sans leur présence quotidienne, leurs vanes pourries, leurs jeux de mots douteux, les soirées ensemble, les (très) nombreux restaurants, les fous rires, les coups de gueule, les fêtes et nos très nombreux délires qui ont contribué à la bonne ambiance dans le bureau, dans la salle de manips et en dehors. Je tiens à les remercier à leur juste valeur, vous êtes formidables n'oubliez jamais cela ! Un remerciement particulier à ma collègue, partenaire de Domyos, ma poulette Margot qui est devenue très rapidement ma force au sein de ce laboratoire : les journées, soirées, papotages, textos etc etc avec toi sont synonymes de grand moment de bonheur. Merci pour tes encouragements, ton soutien, tes conseils, ta présence et ta précieuse amitié ! Un immense merci à mes p'tits collègues préférés qui m'ont accompagné, encouragé et ont contribué à mon bonheur quotidien. Un remerciement particulier à mes deux acolytes qui ont supporté et suivi bien des bêtises de ma part, qui ont toujours eu un mot, un potin, une chanson pour me redonner le sourire voire de francs éclats de rire : ma licorne Gaël, *mon stagiaire devenu grand, merci pour tous ces potins échangés (plus une gonzesse que moi !), tous ces « râlements » (t'es un sacré grincheux !) mais t'as toujours été là (même lors des attaques acide !), merci !* Mon poulain Paul-Henri (PHI) : *mon acolyte, mon fraté, mon grand fou au grand cœur, je ne pensais pas qu'une personne plus folle que moi puisse venir dans ce labo mais si... Avoue je te fous une pression monstre pour la suite, je te lègue tout, même le ventilateur !* Un remerciement des plus chaleureux à ma poulette Florence qui a été présente pour bien des délires et qui m'a permis de m'évader le temps d'une chanson, d'un bavardage ou d'un tour d'elliptique ! Merci !! Evidemment mention particulière à mes autres comparses : mon Raynaldounet (*Père castor tu m'en as raconté des histoires ! Un puits de science et un puits de bonnes recettes, ton pudding restera dans les annales (sans mauvais jeu de mots !)*), Docteur Hervé (*Toujours la classe en toute circonstance, la force des docteurs est en nous !*), Diffractoman Nico (*Je suis impatiente de découvrir ton livre de vanne pourrie ! Je t'en prie, pense à notre santé mentale !*), mon p'tit bichon Bastien (*ouiiiiii ! je pense à toi !! Merci pour ces nombreux fous rires en salle de manips auquel nous étions parfois les seuls à comprendre !*), notre beau-

gosse national Jacob (*Membre VIP copain!*) et notre petit nouveau Martin ! Evidemment un grand merci à ceux qui ont été présents durant ces dernières années : Clément, Blaise, Sarah, Maxime, Seb, Florian, Xavier, Thibaut, Pauline & Anne-Lise.

Je remercie avec grande émotion mes parents, frères et sœur, beau-frère, belle-sœur, famille au complet et belle-famille pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils m'ont toujours encouragé à aller de l'avant dans la vie malgré les difficultés. Merci d'avoir été là pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Cette thèse est aussi la vôtre, je vous aime.

Heureusement que mes ami(e)s étaient, et sont toujours, là pour me changer les idées. Ils ont tous cru en moi et ouf ! Maintenant j'y suis ! Promis j'arrêterai de vous embêter avec cette thèse ! Un grand grand merci à mes meilleures amies Noémie, Caro, Beverly, Kelie et Adeline qui sont la plus belle preuve que l'amitié guérit tous les maux. Un remerciement particulier à mes gazelles qui se reconnaîtront et qui ont permis de me vider la tête.

Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée pour ma plus grande force et mon premier fan : mon fiancé Martin. Sa présence et ses encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais. Un immense merci pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général. Tu as toujours cru en moi, tu m'as toujours poussé, encouragé et épaulé. Tu as toujours su trouver les mots pour me déstresser avant les réunions, me calmer dans les moments de doute et me féliciter pour mes travaux. Tu sais à quel point je t'aime pour tout cela et au-delà. Merci.

Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable. Je dédie cette thèse à mes deux merveilleuses étoiles qui m'ont appris que dans la vie rien n'était joué, qu'il fallait mener le combat de front sans jamais baisser les bras : ma deuxième maman – ma grand-mère que j'aime éperdument et ma Gazelle Dorothée – au-delà d'une danseuse une véritable battante. Vous me manquez tellement.

TABLE DES MATIERES

Résumé - Abstract.....	5
Remerciements	7
Liste des figures.....	15
Liste des tableaux.....	21
Introduction	23
Chapitre I : Contexte – état de l’art – orientations d’études	3
I Contexte de l’étude.....	3
I A Combustible et cycle nucléaire	3
I B Traitement et recyclage	5
I B 1 Procédé actuellement utilisé	5
I B 2 Procédés du futur	7
II Etat de l’art.....	10
II A Le peroxyde d’uranyle : utilisations et structures.....	10
II B Les autres peroxydes d’uranyle	12
II B 1 Les composés moléculaires et bidimensionnels.....	12
II B 1 1 La brique triperoxyde uranyle $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$	12
II B 1 2 La brique diperoxyde-dihydroxyde uranyle $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2]$	13
II B 1 3 La brique triperoxyde $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$ – tetrahydroxyde $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]$ uranyle	14
II B 2 Les clusters « fermés ».....	15
II B 2 1 Les sphères	15
II B 2 2 Les sphéroïdes.....	17
II B 2 3 Assemblage core-shell.....	18
II B 3 Les clusters « ouverts »	19
II B 3 1 La demi-sphère	19
II B 3 2 Les couronnes.....	20
II C Les peroxy-oxalates d’uranyle	22
II C 1 Les composés moléculaires	22
II C 2 Les clusters « fermés ».....	24
II D Les peroxydes ou peroxy-oxalates d’uranyle mixtes	25
II D 1 Les hydroxy-peroxydes d’uranyle et de lanthanide ou d’actinide	26
II D 1 1 U32R-Nd	26
II D 1 2 U32R-Th.....	26
II D 1 3 U32R-Sr.....	27

II D 2 Essais d'échanges sur d'autres nanoclusters : U ₂₈ -NH ₄ et U ₆₀ Ox ₃₀ -NH ₄	28
II D 2 1 U ₂₈ -NH ₄	28
II D 2 2 U ₆₀ Ox ₃₀ -NH ₄	28
II D 3 Variation possible du rapport Nd/U.....	29
II E Décomposition thermique des peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle et d'ammonium ou de néodyme	30
II E 1 Décomposition thermique des peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle	30
II E 1 1 Les peroxydes d'uranyle et d'ammonium	30
II E 1 2 Les peroxy-oxalates d'uranyle.....	31
II E 2 Décomposition thermique des peroxydes mixtes uranyle/néodyme.....	33
II E 2 1 La couronne U ₃₂ R-Nd.....	33
II E 2 2 La sphère U ₂₈ -Nd	34
III Orientations d'études	35
III A Les peroxydes et peroxy-oxalates d'uranium et d'ammonium	35
III B Les peroxydes d'uranium et cations non labiles thermiquement	36
III C Préparation de peroxydes ou peroxy-oxalates mixtes U ^{VI} -Ln ^{III} , précurseurs d'oxydes..	36
Chapitre II : Les peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle, phases cristallisées	39
I Mode de synthèse	39
I A Protocole expérimental avec utilisation du cation ammonium.....	39
I B Protocole expérimental avec utilisation de cations non labiles thermiquement.....	41
II Phases obtenues avec le cation NH ₄ ⁺	41
II A Concentration initiale UO ₂ ²⁺ = 0,06M.....	41
II A 1 Phases obtenues.....	42
II A 1 1 Evolution des solutions initiales.....	42
II A 1 2 Identification des phases formées	43
II A 2 Description des nouvelles phases cristallisées	46
II B Concentration initiale UO ₂ ²⁺ = 0,17M.....	47
II B 1 Phases obtenues.....	48
II B 1 1 Evolution des solutions initiales.....	48
II B 1 2 Identification des phases formées	48
II B 2 Description des nouvelles phases cristallisées	50
II B 2 1 Analyses cristallographiques	50
II B 2 2 Analyses complémentaires	53
II C Concentration initiale UO ₂ ²⁺ = 0,34M.....	58
II C 1 Phases obtenues	59

II C 2 Caractérisations.....	60
II C 3 Autres analyses, étude sur U32R-NH ₄	64
III Peroxydes et peroxy-oxalates mixtes U ^{VI} /Nd ^{III} : phases cristallisées.....	65
III A Concentration initiale UO ₂ ²⁺ = 0,17M.....	66
III A 1 U32R-NH ₄	66
III A 2 Nouvelles phases.....	71
III B Concentration initiale UO ₂ ²⁺ = 0,34M, étude sur U32R-NH ₄	73
IV Phases obtenues avec utilisation de cations non labiles.....	81
IV A Utilisation du cation Ca ²⁺	81
IV A 1 Caractérisation des phases obtenues.....	81
IV A 2 Essais d'échange Ca ²⁺ → Nd ³⁺	84
IV B Utilisation du cation Rb ⁺	85
IV B 1 Caractérisation des phases obtenues.....	85
IV B 2 Essais d'échanges Rb ⁺ → Nd ³⁺	87
Conclusions – Chapitre II.....	91
Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes.....	95
I Précipitation de phases amorphes.....	95
I A Concentration initiale UO ₂ ²⁺ = 0,06M.....	95
I A 1 Identification des phases formées, rappels.....	95
I A 2 Caractérisations.....	97
I A 3 Hypothèses de formules.....	103
I B Concentration initiale UO ₂ ²⁺ = 0,17M.....	105
I B 1 Identification des phases formées, rappels.....	105
I B 2 Caractérisations.....	105
I B 3 Hypothèses de formules.....	112
I C Conclusions des deux études UO ₂ ²⁺ = 0,06 – 0,17M, précipités amorphes.....	114
II Les peroxydes mixtes U ^{VI} /Nd ^{III} : précipités amorphes.....	115
II A Concentration initiale UO ₂ ²⁺ = 0,06M.....	115
II A 1 Identification des précipités formés après échange.....	115
II A 2 Les précipités amorphes mixtes, précurseurs d'oxydes.....	121
II B Concentration initiale UO ₂ ²⁺ = 0,17M.....	123
II B 1 Identification des phases formées après échange.....	123
II B 2 Les précipités amorphes mixtes, précurseurs d'oxydes.....	129
II C Conclusions des deux études UO ₂ ²⁺ = 0,06 – 0,17M, précipités amorphes mixtes.....	134
Conclusions - Chapitre III.....	135

Conclusions générales et perspectives.....	137
ANNEXE 1 : Techniques de caractérisation.....	145
Annexe 1A : Diffraction des rayons X.....	145
1 A_1 Diffraction des rayons X sur poudre	145
1 A_2 Diffraction des rayons X haute température	147
1 A_3 Diffraction des rayons X sur monocristal.....	147
Annexe 1B : Analyses morphologiques par microscope électronique à balayage	148
Annexe 1C : Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG – ATD)	149
Annexe 1D : Spectroscopies Infra-rouge (IR), Ultra-Violet visible (UV) et RAMAN	150
Annexe 1E : Ionisation par électronébuliseur (ESI-MS)	152
Annexe 1F : Cartographie microsonde.....	153
ANNEXE 2 : Méthodes de dosages.....	155
Annexe 2A : Dosage des ions ammonium par méthode de Kjeldahl.....	155
Annexe 2B : Dosage des ions peroxydes par colorimétrie	156
Annexe 2C : Dosage par ICP – AES « Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy »	157
Annexe 2D : Dosage par EDS « Energy dispersive spectroscopy »	157
Annexe 3 : Calcul de formules des précipités amorphes avant et après échange	159
Annexe 3A : Précipités amorphes U-NH ₄	159
Annexe 3B : Précipités amorphes mixtes U-Nd/NH ₄	159
ANNEXE 4 : Conditions de synthèses des phases cristallisées ou amorphes.....	160
Annexe 4A : Phases cristallisées	160
4 A_1 UO ₂ ²⁺ = 0,06M	160
4 A_2 UO ₂ ²⁺ = 0,17M	160
4 A_2 UO ₂ ²⁺ = 0,34M	161
Annexe 4B : Précipités amorphes.....	162
Références bibliographiques.....	167

Liste des figures

Figure 1 : Inventaire des éléments présents dans le combustible en sortie de réacteurs.....	4
Figure 2 : Cycle du combustible nucléaire dit « fermé » (<i>source : https://www.kernenergie.ch/fr</i>) 5	5
Figure 3 : Les différentes étapes du procédé PUREX	6
Figure 4 : Cisailage des gaines, dissolution du combustible et extraction/séparation.....	6
Figure 5 : Extraction/séparation	7
Figure 6 : Les différentes étapes du procédé COEX™	9
Figure 7 : Brique élémentaire $[(UO_2)(O_2)_2(H_2O)_2]^{2-}$ et chaînes $[(UO_2)(O_2)_2(H_2O)_2]$	11
Figure 8 : Chaînes et molécules d'eau d'hydratation dans la studtite	11
Figure 9 : Brique triperoxyde uranyle $[UO_2(O_2)_3]$	12
Figure 10 : Brique diperoxyde-dihydroxyde uranyle $[UO_2(O_2)_2(OH)_2]$	14
Figure 11 : Briques triperoxyde $[UO_2(O_2)_3]$ et tetrahydroxyde $[UO_2(OH)_4]$ uranyle	14
Figure 12 : Représentations topographiques des entités carrée - pentagonale ou hexagonale au sein de la sphère U32	15
Figure 13 : Sphères peroxydes (U20, U28) ou hydroxo-peroxydes (U24, U32, U60) d'uranyle	17
Figure 14 : Sphéroïde peroxyde (U44) ou hydroxo-peroxydes (U28a - U30 - U30a - U36 - U36a - U40 - U42 - U44a - U50) d'uranyle	18
Figure 15 : Entités utilisées pour décrire $U1 \subset U28 \subset U40R$	19
Figure 16 : Demi-sphère hydroxo-peroxyde U16.....	19
Figure 17 : Couronnes hydroxo-peroxydes U20R - U24R et U32R.....	20
Figure 18 : Couronne U32R-1 - à gauche représentation topologique (cercles bleus : briques triperoxydes), à droite couronne anionique (en pointillés le pont peroxyde O18-O18)	20
Figure 19 : Couronne U32R-2 - à gauche représentation topologique (cercles bleus : briques triperoxydes), à droite couronne anionique (en pointillés le pont peroxyde O18-O18)	21
Figure 20 : Composés moléculaires U_2Ox_4 - U_5Ox_5 et U_6Ox_6	23
Figure 21 : Briques diperoxyde-dihydroxyde et oxalate-diperoxyde utilisés pour former le décamère $U_{10}Ox_8$	23
Figure 22 : Clusters peroxy-oxalates d'uranyle $U_{36}Ox_6$ - $U_{50}Ox_{20}$ - $U_{60}Ox_{30}$ et $U_{120}Ox_{90}$	25
Figure 23 : Couronnes U32R-NH ₄ (a) et U32R-Nd (b) avec atomes de Nd (rose) à l'extérieur des couronnes (b) et à l'intérieur (c)	26
Figure 24 : Atomes de Th (gris) à l'intérieur (gauche) des couronnes et à l'extérieur (droite).....	27
Figure 25 : Atomes de Sr (gris) à l'intérieur (gauche) des couronnes et à l'extérieur (droite).....	28
Figure 26 : Analyses thermodifférentielle et thermogravimétrique de U32R-NH ₄ sous air.....	30
Figure 27 : Diffractogramme X haute température de U32R-NH ₄ sous air	31
Figure 28 : ATD/ATG de U_2Ox_4 -NH ₄ sous air	31
Figure 29 : DRX haute température de U_2Ox_4 -NH ₄ sous air	32
Figure 30 : ATD/ATG de U_5Ox_5 -NH ₄ sous air	32
Figure 31 : DRX haute température de U_5Ox_5 -NH ₄ sous air	33
Figure 32 : ATD/ATG de U32R-Nd sous air.....	33
Figure 33 : DRX haute température de U32R-Nd sous air	34
Figure 34 : Phases obtenues sous forme monocristallines (excepté $(UO_2)(O_2) \cdot 4H_2O$ obtenu sous forme de poudre) dans l'étude de F. Blanchard [BLA13, BLA16a].....	35

Figure 35 : Représentation schématique des ancien (a) et nouveau (b) protocoles expérimentaux avec utilisation du cation NH_4^+	39
Figure 36 : Descriptif des couples de concentration H_2O_2 - NH_4OH	41
Figure 37 : Phases obtenues en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, de la concentration en eau oxygénée et en ammonium, $U_i = 0,06\text{M}$	43
Figure 38 : Monocristaux $\text{U}_5\text{Ox}_5'$ - NH_4 observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,06\text{M}$	44
Figure 39 : Diffractogrammes X des composés $\text{U}_5\text{Ox}_5'$ - NH_4 comparés au diagramme recalculé à partir de la structure, $U_i = 0,06\text{M}$	44
Figure 40 : Composé U_2Ox_4 - NH_4 observé sous loupe binoculaire, $U_i = 0,06\text{M}$	45
Figure 41 : DRX des composés U_2Ox_4 - NH_4 comparés au diagramme recalculé à partir de la structure, $U_i = 0,06\text{M}$	45
Figure 42 : Composés U_3O_2 - NH_4 (i) droite et (ii) gauche observés sous morpho-granulomètre, $U_i = 0,06\text{M}$	46
Figure 43 : Monocristaux des phases I à V observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,06\text{M}$	47
Figure 44 : Descriptif des couples de concentration H_2O_2 - NH_4OH	47
Figure 45 : Phases obtenues en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, de la concentration en eau oxygénée et en ammonium, $U_i = 0,17\text{M}$	48
Figure 46 : Monocristaux $\text{U}_5\text{Ox}_5'$ - NH_4 observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,17\text{M}$	49
Figure 47 : Diffractogrammes X des composés $\text{U}_5\text{Ox}_5'$ - NH_4 comparés au diagramme recalculé à partir de la structure, $U_i = 0,17\text{M}$	50
Figure 48 : Monocristaux des phases VI à XII observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,17\text{M}$	51
Figure 49 : Mélange « grains de riz » et cristaux cubiques de la phase VI observés par MEB	52
Figure 50 : Structure de l'ovoïde U_4O_7 - NH_4	53
Figure 51: Analyses thermodifférentielle (gauche) et thermogravimétrique (droite) des composés U_2Ox_4 - NH_4 , $U_i = 0,17\text{M}$	53
Figure 52 : ATD (gauche) et ATG (droite) des composés $\text{U}_5\text{Ox}_5'$ - NH_4 , $U_i = 0,17\text{M}$	54
Figure 53 : Spectres infra-rouge des composés $\text{U}_5\text{Ox}_5'$ - NH_4 , $U_i = 0,17\text{M}$	55
Figure 54 : Spectre ESI-MS négatif à $i\text{sCID} = 0$ eV de l'échantillon U_3O_2 - NH_4	56
Figure 55 : Spectres IR des nouvelles phases VI à XII, $U_i = 0,17\text{M}$	57
Figure 56 : ATD (gauche) et ATG (droite) des phases IX à XII, $U_i = 0,17\text{M}$	57
Figure 57 : Phases obtenues en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, pour le couple A et $U_i = 0,34\text{M}$	59
Figure 58 : Monocristaux trapézoïdaux observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,34\text{M}$	60
Figure 59 : Monocristaux sous forme de plaquettes observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,34\text{M}$	61
Figure 60 : Phases obtenues dans les conditions $\delta_{10} - \epsilon_{10}$ et ζ_{10} observés par MEB, $U_i = 0,34\text{M}$	62
Figure 61 : Diffractogrammes X des composés sitôt filtration, $U_i = 0,34\text{M}$	62
Figure 62 : Morphologie des cristaux sous microscope électronique à balayage, $U_i = 0,68\text{M}$	63
Figure 63 : DRX $U_i = 0,68\text{M}$ par comparaison à U_3O_2 - NH_4	63
Figure 64 : Analyses thermogravimétriques des composés en comparaison avec U_3O_2 - NH_4 , $U_i = 0,34\text{M}$	64

Figure 65 : ATG des composés U32R-NH ₄ obtenus pour différentes concentrations initiales en U	65
Figure 66 : Monocristaux U32R-Nd-30min observés par microscope électronique à balayage, U _i = 0,17M	66
Figure 67 : Diffractogrammes X des composés U32R-Nd filtrés à différents intervalles, U _i = 0,17M	67
Figure 68 : Monocristaux U32R-Nd en fonction de la concentration en néodyme et de la température observés sous loupe binoculaire, U _i = 0,17M	68
Figure 69 : Monocristaux U32R-Nd-0,05/0,2/0,8_22°C observés par MEB, U _i = 0,17M	68
Figure 70 : DRX des composés U32R-Nd en fonction de la concentration en néodyme et de la température, U _i = 0,17M	69
Figure 71 : Spectres IR des composés U32R-Nd en fonction de la concentration en néodyme, U _i = 0,17M	69
Figure 72 : Spectres Raman des composés U32R-NH ₄ (a) et U32R-Nd (b) observés pour une longueur d'onde de 488 ou 633nm avec filtres D0 à D3	70
Figure 73 : Spectres ESI-MS négatif (haut) et positif (bas) à isCID = 0 eV de l'échantillon U32R-Nd	71
Figure 74 : Morphologies des phases IX et XI avant et après échange observées au morpho-granulomètre, U _i = 0,17M	72
Figure 75 : Spectres IR (gauche) et ATG (droite) des phases IX-Nd et XI-Nd, U _i = 0,17M	72
Figure 76 : Cartographie microsonde réalisée sur IX-Nd, U _i = 0,17M	73
Figure 77 : Morphologies des monocristaux δ10-Nd à ι10-Nd, U _i = 0,34M	73
Figure 78 : Morphologies des composés δ10-Nd, ε10-Nd et ζ10-Nd observées par MEB, U _i = 0,34M	74
Figure 79 : Diffractogrammes X des composés δ10-Nd à ι10-Nd comparés à U32R-Nd, U _i = 0,34M	74
Figure 80 : Analyses thermogravimétriques des composés δ10-Nd à ι10-Nd en comparaison à U32R-Nd (gauche) et zoom entre 300 et 700°C (droite), U _i = 0,34M	75
Figure 81 : DRX des composés δ10-Nd à intervalle régulier de filtration, U _i = 0,34M	76
Figure 82 : Monocristaux δ10-Nd observés sous morpho-granulomètre, U _i = 0,34M	76
Figure 83 : Morphologies des cristaux δ10-Nd_50/100mg observés sous morpho-granulomètre, U _i = 0,34M	77
Figure 84 : DRX des composés δ10-Nd avec masses de précurseurs différentes, U _i = 0,34M	77
Figure 85 : DRX des composés δ10 avec variation du nombre de jours, sitôt filtration, U _i = 0,34M	79
Figure 86 : DRX des composés δ10-Nd-1jour avec ou sans agitation, U _i = 0,34M	79
Figure 87 : DRX des composés δ10-Nd filtrés à différents intervalles, U _i = 0,34M	80
Figure 88 : Représentation schématique du protocole expérimental avec utilisation du cation Ca ²⁺	81
Figure 89 : Monocristaux sous forme de bâtonnets CaU_1 (gauche), CaU_2 (milieu) et CaU_3 (droite) observés sous morpho-granulomètre	82
Figure 90: Spectres IR des composés CaU_1, 2, 3 (gauche) et analyses thermogravimétriques des composés CaU_2, 3 par comparaison à U32R-NH ₄ (droite)	83

Figure 91 : Morphologie avant et après échange de CaU_1 (gauche) et CaU_1-Nd (droite)	84
Figure 92 : Spectres IR (gauche) et UV-visible (droite) des composés CaU_1/3-Nd	84
Figure 93 : Représentation schématique du protocole expérimental avec utilisation du cation Rb ⁺	85
Figure 94 : Diffractogramme X du composé URb.....	86
Figure 95 : DRX des composés URb_1 et URb_2 par comparaison à URb.....	86
Figure 96 : Analyses ATG (gauche) et IR (droite) des composés URb_1/2.....	87
Figure 97 : Diffractogrammes X des composés URb_1 et URb_1-Nd	88
Figure 98 : ATG URb_1 et URb_1-Nd (gauche) et DRX des résidus (droite)	88
Figure 99 : DRX des composés URb_2 et URb_2-Nd.....	89
Figure 100 : Spectres IR (gauche) et ATG (droite) des composés URb_2 et URb_2-Nd.....	89
Figure 101 : Précipités amorphes obtenus en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, de la concentration en eau oxygénée et en ammonium pour U _i = 0,06M.....	96
Figure 102 : Temps de précipitation des amorphes en fonction des conditions expérimentales.	96
Figure 103 : Diffractogrammes X des précipités amorphes pour les quatre couples A – B – C et D, C ₂ O ₄ ²⁻ /UO ₂ ²⁺ = 0,7 et pH 10	97
Figure 104 : Morphologies des précipités amorphes U _i = 0,06M.....	97
Figure 105 : Répartitions morphologiques des précipités amorphes pour U _i = 0,06M	97
Figure 106 : Analyses thermogravimétriques des précipités amorphes par comparaison à U32R- NH ₄ (gauche) et normalisation de la masse finale (droite), U _i = 0,06M	98
Figure 107 : Classement des précipités amorphes en fonction de leur comportement en ATG, U _i = 0,06M.....	100
Figure 108 : Analyses thermodifférentielles des précipités amorphes par comparaison à U32R- NH ₄ , U _i = 0,06M	100
Figure 109 : ATG couplée MS, comportements 2 (gauche) et 3 (droite), U _i = 0,06M.....	101
Figure 110 : Spectres IR des précipités amorphes, U _i = 0,06M.....	101
Figure 111 : Dosages des ions UO ₂ ²⁺ des précipités amorphes U _i = 0,06M, pourcentages massiques	102
Figure 112 : Dosages des ions NH ₄ ⁺ des précipités amorphes U _i = 0,06M, pourcentages massiques	102
Figure 113 : Dosages des ions O ₂ ²⁻ des précipités amorphes U _i = 0,06M, pourcentages massiques	103
Figure 114 : Précipités amorphes obtenus en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, de la concentration en eau oxygénée et en ammonium, U _i = 0,17M.....	105
Figure 115 : Répartitions morphologiques des précipités amorphes, U _i = 0,17M	106
Figure 116 : ATG des précipités amorphes par comparaison à U32R-NH ₄ (gauche) et normalisation de la masse finale (droite), U _i = 0,17M.....	106
Figure 117 : DRX - haute température du comportement 7 en ATG, U _i = 0,17M.....	107
Figure 118 : Classement des précipités amorphes en fonction de leur comportement en ATG, U _i = 0,17M.....	108
Figure 119 : ATD des précipités amorphes par comparaison à U32R-NH ₄ , U _i = 0,17M.....	108
Figure 120 : Spectres IR (gauche) et UV-visible (droite) des précipités amorphes, U _i = 0,17M..	109

Figure 121 : Spectres Raman pour différents couples de même comportement en ATG, $U_i = 0,17M$	109
Figure 122 : Dosages des ions UO_2^{2+} des précipités amorphes $U_i = 0,17M$, pourcentages massiques	110
Figure 123 : Dosages des ions NH_4^+ des précipités amorphes $U_i = 0,17M$, pourcentages massiques	111
Figure 124 : Dosages des ions O_2^{2-} des précipités amorphes $U_i = 0,17M$, pourcentages massiques	111
Figure 125 : Normalisation des formules des clusters de la littérature	113
Figure 126 : ATD/ATG des précipités amorphes après échange, $U_i = 0,06M$	116
Figure 127 : Classement des amorphes après échange en fonction de leur comportement en ATG, $U_i = 0,06M$	116
Figure 128 : ATG couplées MS, comportements E1 à E4, $U_i = 0,06M$	117
Figure 129 : DRX des phases type UO_3 pour les différents comportements obtenus en ATG, $U_i = 0,06M$	118
Figure 130 : Spectres IR (gauche) et UV-visible (droite) des précipités amorphes après échange, $U_i = 0,06M$	118
Figure 131 : Dosages des ions Nd^{3+} et UO_2^{2+} sur les précipités amorphes $U_i = 0,06M$, rapports Nd/U	119
Figure 132 : Dosages des ions NH_4^+ des précipités amorphes après échange $U_i = 0,06M$, pourcentages massiques	119
Figure 133 : Dosages des ions O_2^{2-} des précipités amorphes après échange $U_i = 0,06M$, pourcentages massiques	120
Figure 134 : DRX des composés calcinés à $1400^\circ C$, $U_i = 0,06M$	121
Figure 135 : Classement des précipités calcinés obtenus à $1400^\circ C$ sous air, $U_i = 0,06M$	121
Figure 136 : Affinement des paramètres de maille des phases type fluorine dans le cas de phases fluorine obtenue seules (gauche) et en mélange avec U_3O_8 (exclu) (droite), $U_i = 0,06M$	122
Figure 137 : Paramètres des oxydes type $(U,Nd)O_2$ obtenus à partir des affinements poudre, $U_i = 0,06M$	122
Figure 138 : Dosages des ions Nd^{3+} et UO_2^{2+} sur les précipités amorphes calcinés $U_i = 0,06M$, rapports Nd/U	123
Figure 139 : ATD/ATG des précipités amorphes après échange, $U_i = 0,17M$	124
Figure 140 : Classement des amorphes après échange en fonction de leur comportement en ATG, $U_i = 0,17M$	124
Figure 141 : ATG couplées MS des comportements E5 et E6, $U_i = 0,17M$	124
Figure 142 : Spectres IR (gauche) et UV-visible (droite) des comportements E5 et E6, $U_i = 0,17M$	125
Figure 143 : Spectres Raman d'exemples de précipités amorphes avant/après échange, $U_i = 0,17M$	126
Figure 144 : Dosages des ions Nd^{3+} et UO_2^{2+} sur les précipités amorphes $U_i = 0,17M$, rapports Nd/U	127
Figure 145 : Cartographies microsonde des précipités amorphes après échange, $U_i = 0,17M$	127

Figure 146 : Dosages des ions NH_4^+ des précipités amorphes après échange $U_i = 0,17M$, pourcentages massiques.....	128
Figure 147 : Dosages des ions O_2^{2-} des précipités amorphes après échange $U_i = 0,17M$, pourcentages massiques.....	128
Figure 148 : Classement des précipités calcinés obtenus à 1400°C sous air, $U_i = 0,17M$	131
Figure 149 : Paramètres des oxydes $(U,Nd)\text{O}_2$ obtenus à partir des affinements poudre, $U_i = 0,17M$	132
Figure 150 : Dosages des ions Nd^{3+} et UO_2^{2+} sur les précipités amorphes calcinés $U_i = 0,17M$, rapports Nd/U	132
Figure 151 : Cartographies microsonde des précipités amorphes après calcination (à gauche : répartition du néodyme, à droite répartition de l'uranium), $U_i = 0,17M$	133
Figure 152 : Principe de diffusion Raman.....	152
Figure 153 : Distillateur Kjeldahl modèle KjelFlex K-360 (gauche) – exemple de titrateur automatique (droite).....	155
Figure 154 : Exemple d'analyse EDS par pointé fixe.....	158

Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres de maille des différents composés contenant la sphère U28	16
Tableau 2 : Paramètres de maille des couronnes U32R.....	21
Tableau 3 : Dimensions caractéristiques (largeur (L), hauteur (H)) des différentes couronnes ..	22
Tableau 4 : Peroxo-oxalates et peroxydes d'uranyle et d'ammonium obtenus par N.S. Krishna Prasad [KRI61].....	22
Tableau 5 : Paramètres de maille des composés moléculaires U ₂ Ox ₄ - U ₅ Ox ₅ et U ₁₀ Ox ₈	24
Tableau 6 : Paramètres de maille des couronnes U32R-NH ₄ et U32R-Nd/Th/Sr.....	28
Tableau 7 : Rapports Nd/U au sein des différents peroxy- et peroxy-oxalates d'uranyle	29
Tableau 8 : Paramètres de maille des phases obtenues par comparaison avec U32R-NH ₄ , U _i = 0,06M.....	46
Tableau 9 : Conditions expérimentales d'obtention des monocristaux I à V, U _i = 0,06M	46
Tableau 10 : Paramètres de maille des monocristaux I à III, U _i = 0,06M	47
Tableau 11 : Paramètres de maille des phases obtenues par comparaison avec U ₅ Ox ₅ '-NH ₄	50
Tableau 12 : Conditions expérimentales d'obtention des monocristaux VI à XII, U _i = 0,17M.....	51
Tableau 13 : Paramètres de maille des monocristaux VII à XII, U _i = 0,17M.....	52
Tableau 14 : Identification des ions observés sur les spectres de masse obtenus avec le mode d'ionisation négatif, U32R-NH ₄	56
Tableau 15 : Pourcentages massiques NH ₄ ⁺ , phases VII à XII, U _i = 0,17M.....	58
Tableau 16 : Conditions expérimentales des composés δ10 à ι10, U _i = 0,34M	60
Tableau 17 : Paramètres de maille des monocristaux U ₆₀ Ox ₃₀ -NH ₄ , U _i = 0,34M.....	61
Tableau 18 : Identification des ions monochargés observés sur les spectres de masse obtenus avec le mode d'ionisation négatif, U32R-Nd	71
Tableau 19 : Résumé des essais de variation de filtration du précurseur δ10, U _i = 0,34M.....	78
Tableau 20 : Paramètres de maille de CaU _{2/3} par comparaison à U32R-NH ₄	82
Tableau 21 : Paramètres de maille des composés CaU _{1/3} -Nd en comparaison à U32R-Nd.....	84
Tableau 22 : Paramètres de maille des composés URb ₁ et URb ₁ -Nd.....	88
Tableau 23 : Paramètres de maille des composés URb ₂ et URb ₂ -Nd.....	89
Tableau 24 : DRX – haute température des différents comportements en ATG, U _i = 0,06M	99
Tableau 25 : Formules expérimentales précipités amorphes, U _i = 0,06M.....	104
Tableau 26 : Formules expérimentales précipités amorphes, U _i = 0,17M.....	112
Tableau 27 : Formules expérimentales précipités amorphes U _i = 0,06M (blanc) et U _i = 0,17M (jaune clair)	112
Tableau 28 : Conditions d'obtention des composés analysés en Raman.....	125
Tableau 29 : DRX – haute température des différents comportements en ATG, U _i = 0,17M	130
Tableau 30 : Conditions expérimentales des phases cristallisées, U _i = 0,06M	160
Tableau 31 : Conditions expérimentales des phases cristallisées, U _i = 0,17M	161
Tableau 32 : Conditions expérimentales des phases cristallisées, U _i = 0,34M.....	161
Tableau 33 : Conditions expérimentales des précipités amorphes, U _i = 0,17M	162

Introduction

À l'heure actuelle l'énergie nucléaire est la composante principale des ressources électriques françaises puisqu'elle représente près de 80% de la production d'électricité. Selon de nombreux avis le nucléaire continuera de constituer une composante importante du mix énergétique. Le parc électronucléaire français est constitué de cinquante-huit réacteurs à eau pressurisée (REP) répartis dans les dix-neuf centrales. Au sein de ces réacteurs les combustibles sont, soit des combustibles UOX (oxyde d'uranium), soit un mélange de combustibles UOX et de combustibles MOX (Mixed OXide). Une perspective de nucléaire durable a mené vers une politique de sûreté et de fiabilité liée, notamment, à une minimisation des déchets et des risques de prolifération. En ce sens, la loi Bataille de 1991, reprise en 2006, laisse jusqu'à 2020 pour convenir d'une solution durable. L'axe 1 de cette loi organise notamment les recherches sur la gestion des déchets et matières radioactifs.

La France a choisi le traitement du combustible dit "usé", qui, une fois sorti de réacteur, contient encore une quantité importante d'éléments valorisables. Le recyclage permet de valoriser les éléments énergétiques, notamment le plutonium (Pu), au travers de la fabrication d'un combustible mixte appelé MOX obtenu par mélange d'oxyde d'uranium appauvri et d'oxyde de plutonium issu du retraitement. Les recherches actuelles sur les cycles nucléaires du futur sont axées, notamment, sur la préparation de solides mixtes intégrant l'uranium (U), le plutonium et éventuellement un ou plusieurs actinides mineurs (AM); matières premières pour la fabrication de nouveaux combustibles.

Le procédé actuellement utilisé pour le traitement des combustibles nucléaires est le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction), mis en œuvre industriellement dans les usines AREVA de La Hague. Il conduit à des solutions contenant, d'une part, l'uranium et, d'autre part, le plutonium, précipités respectivement sous forme de nitrate et d'oxalate. En effet, en fin de procédé, le plutonium est précipité dans les ateliers R4 et T4 de La Hague sous forme d'oxalate qui, après calcination, fournit du dioxyde de plutonium (PuO_2) utilisé pour la fabrication du combustible MOX. L'uranium est, quant à lui, précipité à l'installation TU5 de Pierrelatte sous forme de peroxyde qui, après traitement thermique, fournit, soit du dioxyde ré-enrichi en U235 (U de retraitement -URT) pour être réutilisé comme combustible, soit de l'oxyde U_3O_8 , oxyde très stable d'uranium, qui est entreposé.

Une évolution possible de ce procédé consiste en une gestion conjointe de l'uranium et du plutonium par précipitation simultanée permettant ainsi de former un

précurseur pour l'obtention d'un oxyde mixte. La co-précipitation U-Pu permet une plus grande homogénéité de répartition des deux éléments dans les pastilles de MOX. De nombreuses études ont été réalisées portant sur la précipitation et la décomposition d'oxalates mixtes conduisant *in fine* à un oxyde mixte de structure fluorine (U,Pu)O_{2-x}. En effet, compte tenu de sa similarité de mise en œuvre avec le procédé industriel actuel de conversion oxalique du plutonium, cette co-conversion des actinides par voie oxalique est la voie de référence par les acteurs français du nucléaire que sont AREVA et le CEA.

Cependant, des solutions alternatives peuvent être envisagées telles la co-dénitration thermique ou la voie de synthèse par sol-gel. Parmi celles-ci des études récentes ont révélé les potentialités d'une voie peroxyde, consistant à utiliser un ligand peroxyde pour réaliser la co-conversion. Les peroxydes d'uranium jouent un rôle important dans la gestion du cycle du combustible et des déchets nucléaires. Les applications sont aujourd'hui essentiellement limitées à la studtite, (UO₂)(O₂)·4H₂O, et la métastudtite, (UO₂)(O₂)·2H₂O, les seuls minéraux de peroxyde d'uranium naturels connus. L'utilisation de peroxydes mixtes voire de peroxy-oxalates comme précurseurs d'oxydes mixtes est une voie qui mérite d'être explorée.

Depuis 2005 la famille des peroxydes d'actinides s'est étendue aux nano-clusters grâce aux travaux de recherches de l'équipe de P.C Burns à l'Université Notre-Dame, Indiana, USA. La découverte de cette passionnante famille de clusters a, depuis, considérablement augmenté l'intérêt porté aux peroxydes d'actinides.

La présente étude s'inscrit dans la poursuite des recherches sur la voie peroxyde réalisées dans le cadre de la collaboration entre AREVA et l'UCCS et succède à une première thèse soutenue en 2013 à l'Université de Lille. Le but de ces travaux est la préparation de peroxydes mixtes d'uranium (VI) et de lanthanide (III), analogue des actinides (III), permettant d'envisager la formation de peroxydes mixtes d'uranium et de plutonium et/ou d'actinides mineurs. Ces peroxydes mixtes conduisant, *in fine*, par traitement thermique, à la formation d'oxydes mixtes uranium-lanthanide.

Les travaux exposés dans ce manuscrit sont présentés *via* trois chapitres.

Après un rapide rappel du contexte de l'étude, le chapitre I exposera l'état de l'art des travaux et notamment l'inventaire bibliographique où les principaux peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle répertoriés dans la littérature seront décrits. Les divers objectifs et perspectives d'études seront finalement décrits dans ce chapitre.

La première partie du deuxième chapitre sera consacrée à l'étude de peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle cristallisés obtenus en présence du cation ammonium (NH₄⁺) par précipitation directe. La majorité des composés présentés dans la bibliographie

comportent un cation monovalent non labile thermiquement et essentiellement un alcalin (Li, K, Rb, etc). La flexibilité de l'environnement de l'ion ammonium a permis la formation de plusieurs peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle caractérisés lors de la thèse de F. Blanchard. La poursuite de ces recherches s'est donc basée sur un protocole expérimental unique basé sur la précipitation directe avec variation des concentrations des réactifs dans le but d'obtenir de nouveaux composés. Dans la seconde partie de ce chapitre, seront décrites la préparation de composés mixtes par échange cation-cation en utilisant le néodyme (III) comme analogue du plutonium (III). Finalement la troisième et dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'utilisation de cations non labiles thermiquement, les cations Ca^{2+} et Rb^+ , dans le but de permettre une meilleure compréhension des phénomènes d'échange. Par ailleurs, avec ces cations de nouvelles phases sont obtenues.

Le chapitre III sera dédié à l'étude des précipités amorphes et à leur caractérisation. En effet aux pH élevés, des précipités amorphes sont obtenus et constituent un large panel pour l'échange cation-cation et l'obtention de composés mixtes U/Nd. Ces précipités amorphes mixtes conduisent ainsi, par simple décomposition thermique, à des oxydes mixtes $(\text{U,Nd})\text{O}_2$ qui seront décrits dans la dernière partie de ce chapitre 3.

Finalement ce manuscrit se terminera par les conclusions et perspectives.

CHAPITRE I :

Contexte
Etat de l’art
Orientations d’études

CHAPITRE I : Contexte – état de l’art – orientations d’études

I Contexte de l’étude

Dans un premier temps il convient de replacer ces travaux dans leur contexte afin de comprendre les éléments de l’étude mis en œuvre ainsi que les objectifs. Le but étant d’appréhender la potentialité d’une voie peroxyde pour le recyclage du combustible nucléaire irradié. Une description succincte du cycle du nucléaire ainsi que du combustible utilisé sera exposée, puis une présentation générale des différentes voies de fabrication des combustibles du futur sera réalisée, enfin les caractéristiques du peroxyde d’uranyle et son usage dans le cycle du combustible seront restitués.

I A Combustible et cycle nucléaire

Le combustible nucléaire est la matière qui subit une réaction nucléaire et qui produit de la chaleur par transformation des noyaux des atomes en tirant profit de l’énergie de liaison élevée des noyaux au travers des réactions exothermiques par fission d’atomes lourds (uranium (U), plutonium (Pu) et thorium (Th)). Le combustible utilisé dans les centrales électronucléaires françaises est constitué d’oxyde d’uranium UO_2 , dénommé UOX ou d’un mélange d’oxyde d’uranium et de plutonium, dénommé MOX.

Lors de son passage en réacteur l’élément combustible subit d’importantes modifications d’état physique (variations de volumes et apparition de gaz) mais surtout de composition : diminution de la matière fissile (U^{235} et Pu^{239}), formation d’isotopes supérieurs du Pu (Pu^{240} , Pu^{241} , Pu^{242}) et apparition de transuraniens (Np, Am, Cm appelés actinides mineurs), de produits de fission (lanthanides principalement) et de produits d’activation (Zr, Nb). Les réactions de fission nucléaire conduisent à la formation de produits de fission (PFs) tandis que les captures neutroniques engendrent la formation d’actinides mineurs (AMs). Enfin, les détériorations des matériaux de gainage et de structures conduisent à la formation des produits d’activation. C’est pourquoi, à l’issue de son passage en réacteur, le combustible irradié dit « usé » renferme une quantité importante d’éléments (figure 1). Parmi ces éléments l’uranium reste majoritaire et représente 95% en masse, viennent ensuite les produits de fission pour 3 – 4% massique ; le Pu pour 1% et les actinides mineurs pour environ 0,1%.

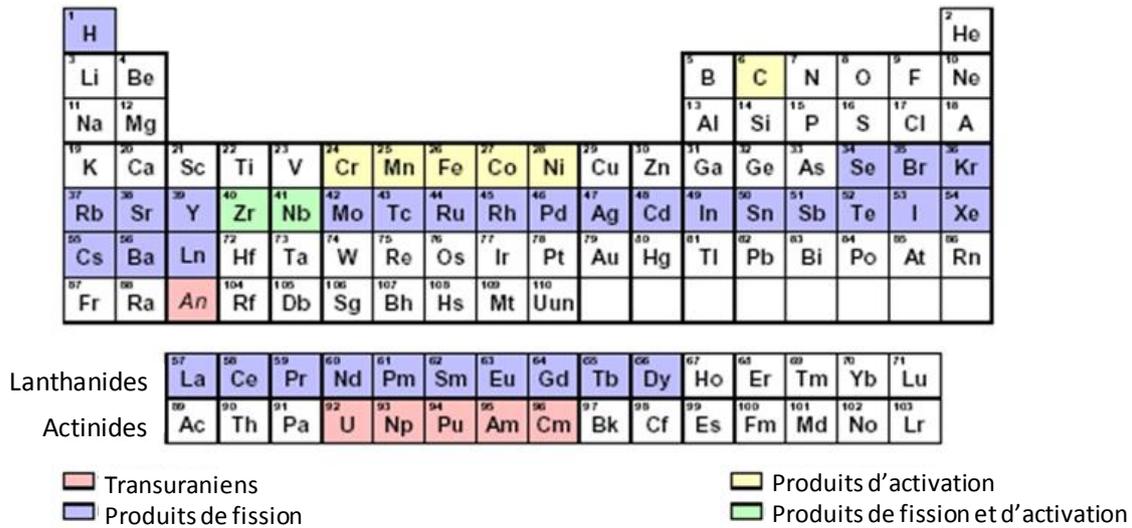


Figure 1 : Inventaire des éléments présents dans le combustible en sortie de réacteurs

La fin de la combustion est donc imposée par les impératifs de la neutronique qui sont tributaires de l'évolution de la composition du combustible et des produits de fission neutrophages mais également imposée par le confinement et l'endommagement du gainage. Ainsi, en sortie de réacteur, le potentiel énergétique de la matière chargée n'est pas épuisé, ce qui permet d'envisager son recyclage en réacteur. Par ailleurs, il est à noter que le principal contributeur à la radiotoxicité est le plutonium, son recyclage permet donc de diminuer considérablement cette toxicité pour les déchets nucléaires. Des procédés de traitement et recyclage ont ainsi été mis au point afin de diminuer la radiotoxicité, de valoriser la matière énergétique et d'économiser les ressources naturelles afin de miser sur un nucléaire durable. Alors que la France a choisi cette option d'autres pays, tels la Suède, ont misé sur un stockage direct des déchets.

Le cycle du combustible (figure 2) comprend l'ensemble des étapes industrielles concernant le combustible et peut se décomposer en deux parties :

- l'amont du cycle allant de l'extraction dans les mines jusqu'à la préparation des pastilles de combustible. La matière subit plusieurs transformations jusqu'à son entrée en réacteur. L'amont ne sera pas détaillé dans ce manuscrit car le sujet de thèse concerne principalement la seconde partie du cycle.
- l'aval du cycle qui traite de la gestion du combustible déchargé des réacteurs, très radioactif mais contenant des éléments valorisables, avec deux variantes selon que :

- Le cycle est "**ouvert**"

Le cycle à stockage direct est communément appelé cycle « ouvert ». Le combustible uranium est irradié en réacteur puis entreposé dans l'attente d'une solution finale de gestion. Dans le cadre de cette option de cycle, le combustible irradié est considéré comme déchet ultime. Ce mode de gestion est actuellement l'option de référence dans un certain nombre de pays dont les Etats-Unis, le Canada, la Suède, la Finlande ou encore l'Espagne.

- Le cycle est "**fermé**"

La France a choisi de miser sur un cycle de combustible « fermé » comportant un traitement du combustible irradié et un recyclage des matières valorisables.

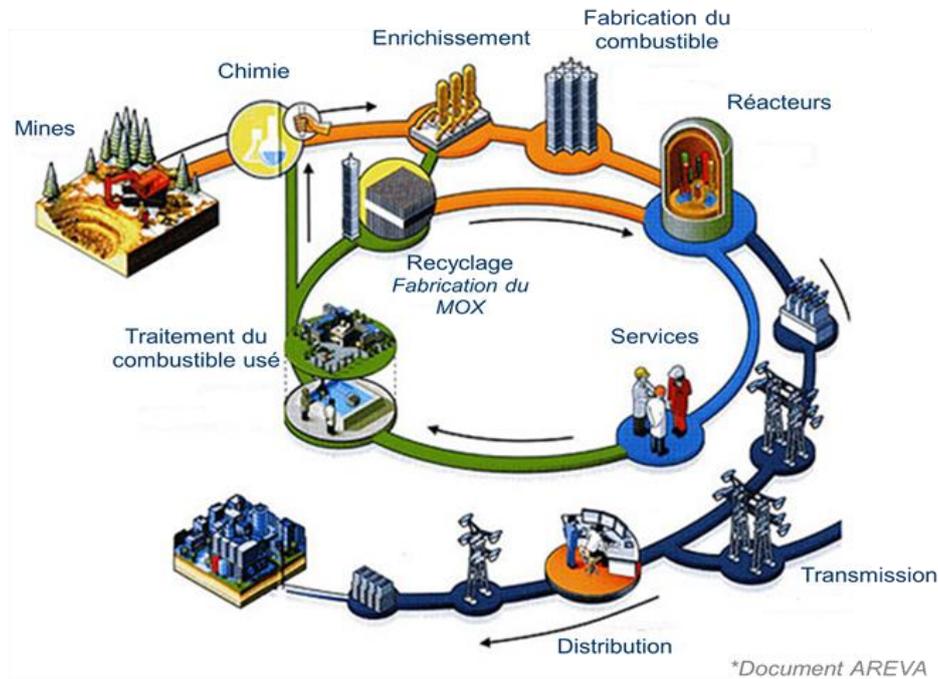


Figure 2 : Cycle du combustible nucléaire dit « fermé » (source : <https://www.kernenergie.ch/fr>)

Les transformations subies par le combustible induisent trois complications considérables pour l'industrie de l'aval du cycle : la chaleur résiduelle, la haute activité et la chimie complexe due à la grande variété d'éléments. Avant toute étape de recyclage les crayons de combustible sont entreposés dans des piscines, en premier lieu adjacentes aux réacteurs, puis dans l'usine de retraitement (la Hague).

I B Traitement et recyclage

I B 1 Procédé actuellement utilisé

Le traitement du combustible est mis en œuvre industriellement grâce au procédé PUREX (*Plutonium and Uranium Refining by Extraction*) dont les deux principaux objectifs sont l'obtention séparée, et avec une sélectivité élevée, de U et Pu ainsi que la purification de ces deux éléments décontaminés des produits de fission et des actinides mineurs. Le procédé, présenté sur la figure 3, se décompose en quatre étapes :

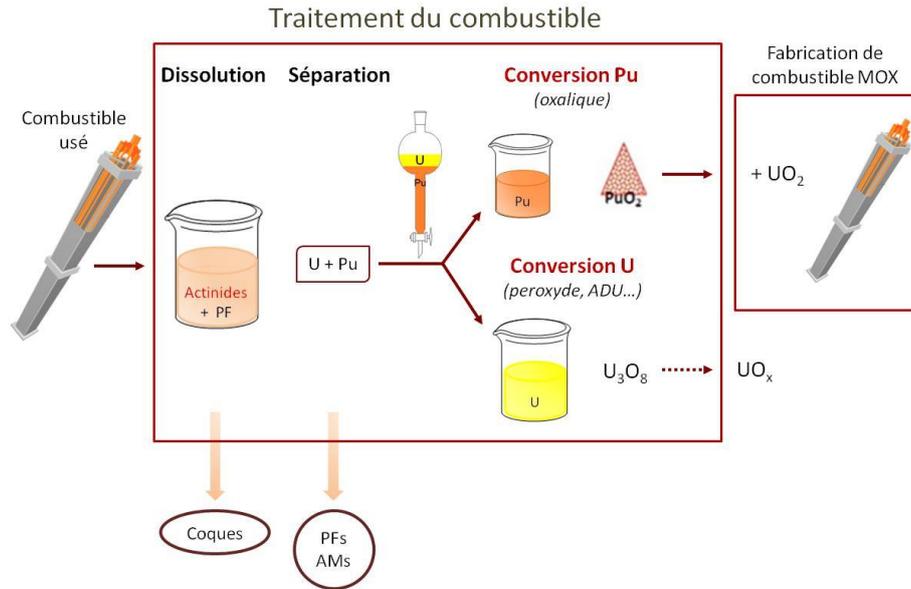


Figure 3 : Les différentes étapes du procédé PUREX

- *Cisaillage des gaines et dissolution du combustible* : on récupère ainsi les coques et les embouts qui sont rincés avant d’être compactés. U, Pu, les AMs et les PFs sont récupérés sous forme d’une solution dans de l’acide nitrique (figure 4).

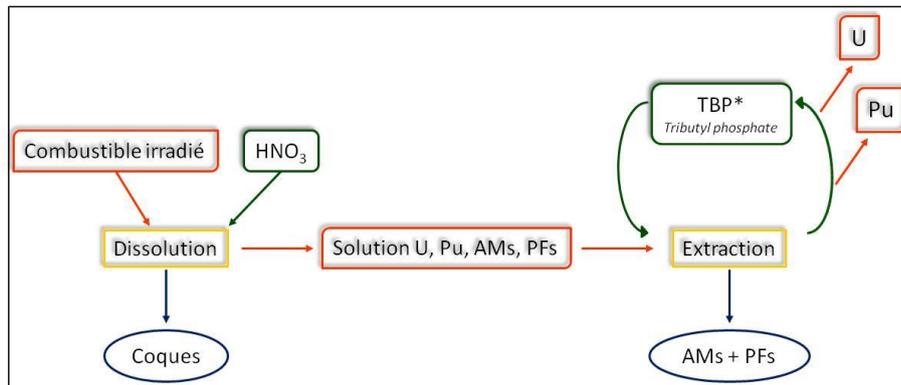


Figure 4 : Cisaillage des gaines, dissolution du combustible et extraction/séparation

- *Extraction/Séparation* : elle est réalisée grâce à la technique de l’extraction liquide/liquide. Pour ce faire on utilise la sélectivité du phosphate tri-butylique (TBP) qui extrait U(VI) et le Pu(IV) mais pas les AMs et les PFs. Le plutonium est désétrait par réduction de Pu(IV) en Pu(III) et l’uranium par concentration via des évaporations suivie d’une étape de purification (figure 5). Après l’extraction de l’uranium et du plutonium, le résidu du retraitement (PFs + AMs) concentre pratiquement toute la radioactivité initiale. La solution est entreposée plusieurs mois dans des cuves en acier inoxydable, refroidies, agitées et ventilées en permanence. Au terme de cette attente, les résidus, très radioactifs, sont traités par calcination (environ 400°C), puis vitrification par mélange avec de la fritte de verre borosilicate afin d’en faire des colis vitrifiés qui sont ensuite stockés.

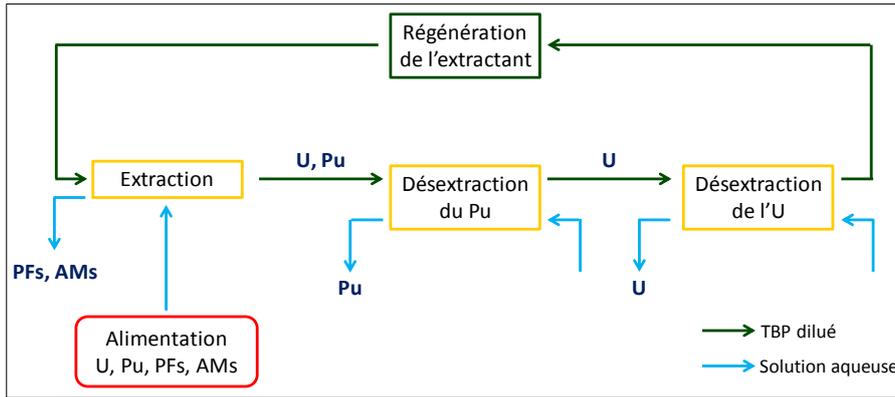


Figure 5 : Extraction/séparation

- *Conversion* : oxalique pour Pu, peroxyde pour U. On obtient, d'une part, l'oxalate de Pu(IV), $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, qui est calciné en PuO_2 [VIG07] et, d'autre part, le peroxyde d'uranyle, $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, qui est ensuite calciné en U_3O_8 utilisé comme matière première pour le nouveau combustible UO_2 ou entreposé pour une utilisation ultérieure.
- *Fabrication du MOX*: le procédé utilisé est une évolution du procédé *MIMAS* (Micronization and MASTer blend). Des poudres de PuO_2 et de UO_2 appauvri sont mélangées dans la proportion 30 : 70 puis co-broyées pour former un mélange primaire. La dilution de ce mélange avec de l' UO_2 appauvri est réalisée dans la perspective d'atteindre la teneur finale souhaitée en Pu.

I B 2 Procédés du futur

Dans le futur une gestion commune de l'uranium et du plutonium est envisagée, en particulier afin d'améliorer l'homogénéité de l'oxyde mixte, de faciliter et de diminuer les opérations de fabrication du combustible et de réduire les risques de prolifération. Dans la perspective, à long terme, de co-gestion de l'ensemble des actinides les implications pour le procédé sont d'évoluer vers : (i) la séparation d'un plus grand nombre d'actinides (U, Pu, Np, Am et Cm) qui implique la conversion de chacun d'eux, et mieux, leur co-conversion, à savoir la conversion simultanée d'au moins deux d'entre eux, (ii) la préparation, non plus de PuO_2 et UO_2 , mais de composés mixtes, incluant au moins deux actinides sous forme oxyde. A savoir que la voie de co-conversion est la seule méthode envisageable pour les actinides mineurs. En effet l'utilisation de poudre d' AmO_2 , NpO_2 ou encore CmO_{2-x} induirait des co-broyages avec des poudres de UO_2 (avant de pastiller, fritter et d'obtenir le matériau mixte). Or ce co-broyage va générer de très fines poussières d' AmO_2 (et d' UO_2) qui vont se disséminer partout dans les installations et créer un terme source considérable. Par ailleurs les poudres d' AmO_2 , et encore plus de CmO_2 , sont très difficiles à manipuler seules, à savoir sans dilution dans une matrice, à cause de la thermique. Finalement la criticité des éléments induit de n'utiliser que de très faibles quantités, non applicables industriellement. La co-conversion, à savoir l'obtention d'Am, de Np, et/ou de Cm mélangé en solution avec de l'uranium puis transformé en un solide mixte, est donc un moyen très efficace pour diluer les inconvénients liés à la manipulation d'AMs.

Les procédés de co-conversion impliquent généralement l’ajustement de la solution initiale, la précipitation d’un intermédiaire, une séparation du solide de la solution et une calcination sous atmosphère contrôlée. Deux voies principales sont actuellement en cours d’étude afin d’obtenir l’oxyde mixte U/Pu : (i) la précipitation/calcination incluant la méthode sol-gel et les conversions oxalique et peroxyde et (ii) la dénitrification thermique. D’autres voies telles la dénitrification micro-ondes, la sol-gel oxalique etc sont en cours d’étude mais ne seront présentées dans ce rapport.

Les procédés de synthèse par voie sol-gel visant à l’élaboration contrôlée de microsphères denses ou poreuses ont été développés dans les années 1960. La méthode sol-gel interne repose sur des réactions chimiques simples qui sont à la base du procédé, elles sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d’eau conduisant à la gélification du système. Un sol d’actinides, liquide contenant un gélifiant ou des tensio-actifs, est préparé puis transformé *via* une modification du pH ou de la température du système amenant à sa transformation en gel, le plus souvent hydroxyde ou oxy-hydroxyde d’U(VI) et de Pu(IV). Après lavage, séchage et calcination, complétée par un traitement thermique sous atmosphère réductrice, un oxyde mixte homogène de type (U,Pu)O₂ est obtenu.

La complexité de ce procédé tient en la préparation d’un « sol », qui, très schématiquement, est soit une solution avec un additif, soit une suspension colloïdale, dont la déstabilisation par la température et/ou l’augmentation du pH conduit à un gel. La dispersion initiale du sol sous forme de gouttelettes de forme et dimension contrôlées permet d’accéder à des particules sphériques [VAU69, DAN12]. Des ajustements de procédé permettent également d’obtenir des particules poreuses qui peuvent ensuite être pastillées [GAN93]. A ce jour les développements de cette voie de co-conversion sont motivés par un plus large cadre : l’inclusion d’actinides mineurs en vue d’une transmutation. En effet l’obtention d’une poudre à la granulométrie resserrée peut servir à la fabrication du MOX, et ce en un nombre limité d’étapes permettant, notamment, de réduire le risque d’exposition radiologique.

La dénitrification thermique est la seconde méthode envisagée. Elle consiste en un chauffage d’une solution nitrique afin de réaliser de manière ininterrompue l’évaporation de la solution et la décomposition thermique du précurseur (le plus souvent des nitrates d’actinides) pour *in fine* conduire à la formation de l’oxyde mixte souhaité par le simple fait d’un apport calorifique. Cette méthode est actuellement retenue par les japonais dans leur usine de retraitement mais présente, comme défaut, un nombre identique d’étapes de préparation pour la fabrication du MOX pour les poudres converties séparément ou simultanément.

Une évolution du procédé PUREX a été envisagée avec le procédé COEX™ (CO-EXtraction) qui vise à co-extraire simultanément le plutonium et une partie de l’uranium afin de former l’oxyde mixte (U,Pu)O₂ en un nombre limité d’étapes (figure 6). La voie oxalique est la voie de référence du CEA et d’AREVA, il s’agit d’une extension de la conversion oxalique du plutonium qui permet la formation, en solution, d’un solide mixte monophasé d’uranium et de plutonium [GRA05]. Cette structure oxalate a aussi la faculté de pouvoir intégrer les actinides mineurs

[CHA07, CHA08, GRA09a, GRA09b, SAR15]. Par décomposition thermique les oxalates mixtes donnent des oxydes mixtes de structure type fluorine.

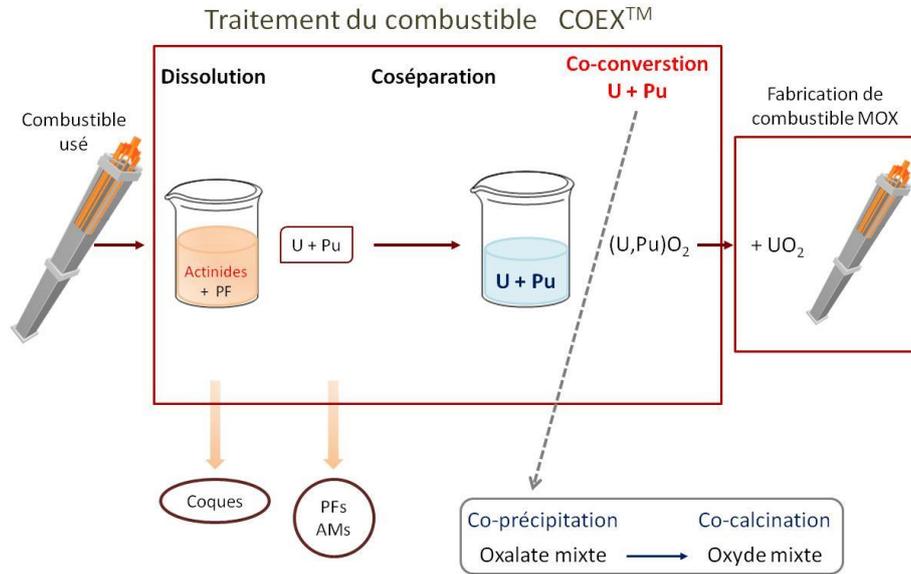


Figure 6 : Les différentes étapes du procédé COEX™

A l'issue du procédé PUREX l'uranium est précipité sous forme de peroxyde d'uranyle $(UO_2)(O_2) \cdot 4H_2O$. La formation de peroxydes mixtes contenant deux actinides, U et Pu, paraît une voie alternative. Cette voie présente l'avantage de ne dégager que de l'eau et de l'oxygène au cours des décompositions thermiques contrairement à la voie oxalate pour laquelle les décompositions s'accompagnent du départ de CO et CO_2 . A ce jour une seule étude basée sur le peroxyde de plutonium a été entreprise dans les années 1950 [LEA59] mais aucun peroxyde de plutonium n'a été formellement caractérisé d'un point de vue structural. Bien que les recherches sur la conversion de type peroxyde soient loin d'être abouties, la découverte depuis 2005 de nombreux peroxydes d'uranyle permet d'envisager l'obtention de peroxydes mixtes conduisant, après calcination, à la préparation d'un oxyde mixte. La thèse de F. Blanchard (thèse université Lille 1 - [BLA13]) s'est inscrite dans cette perspective : la préparation de peroxydes mixtes uranium/lanthanides. La méthode utilisée durant ces travaux repose sur une nouvelle voie de synthèse par réaction entre un solide, un peroxyde d'uranium(VI) et d'ammonium, et une solution contenant le lanthanide permettant, par échange des ions ammonium par les ions lanthanide, l'obtention d'un peroxyde mixte U/Ln qui, après calcination, fournit un oxyde mixte de type $(U,Ln)O_2$.

Les résultats forts encourageants alors obtenus ont incité AREVA NC à poursuivre les essais sur cette voie encore inexplorée au travers de la thèse qui fait l'objet de ce mémoire.

II Etat de l’art

L’idée d’une méthode de conversion à l’aide d’un ligand peroxyde, avec ou sans ligand oxalate, est la voie d’étude de ces travaux. Un examen préliminaire des peroxydes et peroxyoxalates d’uranium est indispensable.

Les oxalates et peroxydes d’actinides jouent un rôle essentiel dans la gestion du cycle du combustible et dans le recyclage des déchets nucléaires. L’intérêt de l’acide oxalique dans la récupération des actinides à partir de la solution a été depuis longtemps reconnu et a motivé une récente revue sur la chimie des oxalates d’actinides et sur ses applications [ABR14]. A titre d’exemple son excellent pouvoir complexant et ses propriétés de précipitation contribuent à la récupération du plutonium à l’échelle industrielle dans le procédé PUREX où celui-ci est précipité sous forme d’oxalate de Pu(IV).

A contrario la forte solubilité relative de l’oxalate d’uranium (VI) en milieu acide et l’étape assez complexe de réduction de U(VI) en U(IV), afin de produire l’oxalate de U(IV), sont les deux raisons principales pour lesquelles l’uranium est précipité, de préférence, par l’addition du peroxyde d’hydrogène dans le processus industriel. Le ligand peroxyde présente l’avantage de bénéficier d’un certain retour d’expérience car celui-ci est très utilisé dans le cycle du combustible. Le peroxyde ainsi obtenu, de formule générale $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, est calciné en U_3O_8 , forme la plus stable d’oxyde d’uranium. Les seuls peroxydes d’uranium impliqués dans le cycle du combustible nucléaire et identifiés jusqu’à ce jour sont la studtite, $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et la métastudtite, $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui sont par ailleurs les seuls peroxydes d’uranium existants à l’état naturel.

II A Le peroxyde d’uranyle : utilisations et structures

Le peroxyde d’uranyle $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est un composé naturel qui peut se présenter sous deux formes : la studtite et la métastudtite. Ce sont les seuls minéraux naturels d’uranium incluant le ligand peroxyde. Leur croissance résulte de la réaction entre le dioxyde d’uranium UO_2 et le peroxyde d’hydrogène H_2O_2 obtenu par la radiolyse α de l’eau. Cette réaction qui pourrait se produire au cours du stockage géologique du combustible utilisé dans les futurs dépôts de couches géologiques profondes et, de ce fait, conduire à la formation de ces peroxydes a motivé plusieurs études ces dernières années [SAT01, AMM02, MCN03, CLA04, HAN05, MCN05, CLA05a, CLA05b, COR06, JEG05, OST07, MEC11, KIM11, MAL12, BAK14]. Le composé peut être aisément synthétisé en laboratoire par ajout de peroxyde d’hydrogène à une solution de nitrate d’uranyle.

L’importance de ce composé réside dans le fait de son intervention à différentes étapes du cycle du combustible et pas seulement dans la partie aval du cycle. En amont il est, dans certains cas, utilisé dans le cadre de la production des concentrés uranifères. L’ajout de bases (magnésie, ammoniacale ou soude), de carbonate d’uranyle et d’ammonium ou de peroxyde d’hydrogène à des solutions concentrées d’uranium permet sa précipitation [MIC97].

Récemment, et dans le but de réactiver les oxydes avant l’hydrofluoration, un nouveau procédé de conversion des oxydes d’uranium en peroxydes a fait l’objet d’un brevet d’invention [MOR12].

Le peroxyde d’uranyle est également utilisé pour la conversion de l’uranium de retraitement à l’issue du procédé PUREX. Cette étape a lieu à l’installation TU5 (Pierrelatte), puis le peroxyde est calciné sous forme d’ U_3O_8 , constituant un stock réutilisable nommé uranium de retraitement (URT).

Enfin, lors du stockage en couches géologiques du combustible nucléaire usé, la réaction entre l’eau et le combustible, donc UO_2 , conduit à la formation du peroxyde d’uranyle, produit d’altération. La migration des radionucléides sorbés ou incorporés dans la studtite ou la métastudtite joue donc un rôle important [MAL12].

La structure de la studtite a été déterminée en 2003 par P.C. Burns et K.A. Hughes [BUR03], celle de la métastudtite a été proposée par calculs DFT en 2012 par P.F. Weck [WEC12]. Dans ces deux composés la brique élémentaire est une bipyramide à base hexagonale déformée : l’ion uranyle est entouré de deux molécules d’eau et de deux ligands peroxydes O_2^{2-} , ceux-ci sont bis-bidentate et conduisent, par condensation, à la formation de chaînes (figure 7). Les molécules d’eau supplémentaires dans la studtite sont situées entre les chaînes (figure 8). La cohésion entre les chaînes est assurée par des liaisons hydrogène.

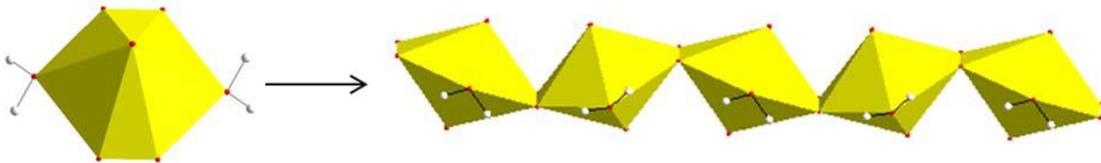


Figure 7 : Brique élémentaire $[(UO_2)(O_2)_2(H_2O)_2]^{2-}$ et chaînes $[(UO_2)(O_2)_2(H_2O)_2]$

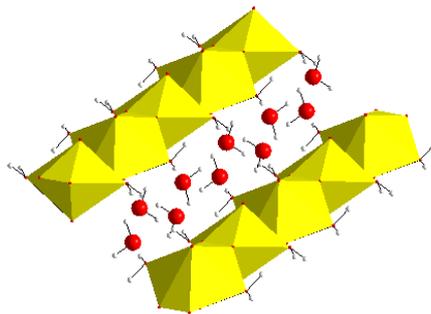


Figure 8 : Chaînes et molécules d’eau d’hydratation dans la studtite

La déshydratation à $100^\circ C$ sous air durant 24 heures de la studtite conduit à la métastudtite, composé dont les chaînes sont identiques à la studtite mais dont la différence

demeure dans la cohésion entre les chaînes. Sato [SAT61] a montré qu’il était possible de l’obtenir par précipitation directe à une température supérieure à 70°C.

II B Les autres peroxydes d’uranyle

Les recherches sur les peroxydes d’uranyle ont subi un regain d’intérêt depuis plusieurs années amenant à la synthèse et à la caractérisation de nombreux peroxydes et hydroxoperoxydes d’uranyle et de cations monovalents ou divalents. Il convient de noter que les composés synthétiques présentés par la suite sont uniquement adimensionnels ou bidimensionnels. Les seuls peroxydes d’uranyle monodimensionnels reportés, à l’heure actuelle, sont la studtite et la métastudtite.

Les peroxydes et peroxy-oxalates d’uranyle, autres que la studtite et la métastudtite, ainsi que les composés moléculaires tels les clusters « fermés » et « ouverts » ont fait l’objet d’un article de revue rédigé par J. Qiu et P.C. Burns ; trente-huit arrangements y sont décrits [QIU13].

II B 1 Les composés moléculaires et bidimensionnels

II B 1 1 La brique triperoxyde uranyle $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$

La brique triperoxyde $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$ (figure 9a) est présente sous forme d’ions isolés $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]^{4-}$ (figure 9b) dans les peroxydes $\text{A}^{n+4/n}[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 : \text{A} = \text{Na}$ [ALC68, KUB07], Li [NYM10], K [ARM12] ; $n = 2 : \text{A} = \text{Ca}$ [KUB07]). Ces briques forment un dimère $[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_5]^{6-}$ (figure 9c) dans $\text{Na}_2\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_5] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [KUB07] et un trimère $[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_8]^{10-}$ (figure 9d) dans $\text{K}_2(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6)_4[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [UNR09].

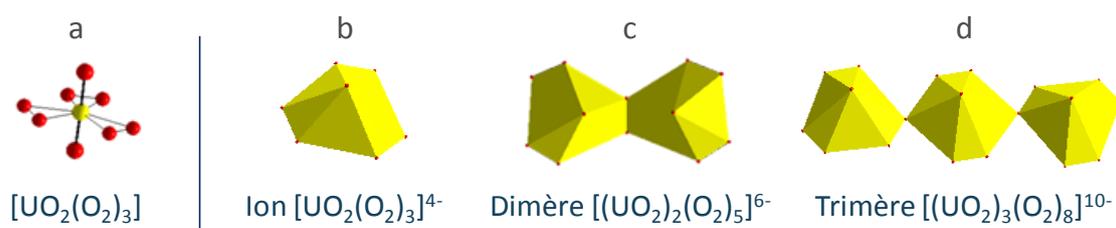


Figure 9 : Brique triperoxyde uranyle $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$

$\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est le premier peroxyde d’uranyle dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal [ALC68]. La dissolution de la studtite dans un mélange ammoniacal/peroxyde d’hydrogène suivie de l’ajout d’éthanol permet la formation du composé. Kubakto *et al.* [KUB07] ont isolé un composé à base de sodium : $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. L’ajout d’une solution de nitrate d’uranyle à un mélange soude/peroxyde d’hydrogène permet, après contact avec un agent cristallisant (le Brij®-56) la formation de cristaux.

Les auteurs ont, de plus, obtenu des cristaux de $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en laissant évaporer une solution contenant de l’acétate d’uranyle dihydraté, de l’acétate de calcium et du peroxyde

d’hydrogène. Un précipité, non caractérisé, se forme après quelques minutes et des cristaux de $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont isolés au bout de trente jours.

Au cours des dernières années deux polymorphes d’un composé à base de lithium, $\text{Li}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ont été obtenus. En 2010 Nyman a synthétisé le polymorphe orthorhombique [NYM10] par l’ajout d’un solvant (éthanol) à une solution contenant du nitrate d’uranyle en mélange avec de l’hydroxyde de lithium et du peroxyde d’hydrogène. L’ajout rapide de l’éthanol permet la formation d’une poudre tandis que la diffusion de vapeur de ce même solvant permet la formation de cristaux de $\text{Li}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Un second polymorphe monoclinique est obtenu [ARM12] en ajoutant goutte à goutte une solution de nitrate d’uranyle à un mélange d’ammoniaque et de peroxyde d’hydrogène refroidi à l’aide d’un bain de glace. Des cristaux $\text{Li}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sont obtenus par diffusion de vapeur d’éthanol en mélange avec $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]_{12}[(\text{UO}_2(\text{OH})_4)\text{Li}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{28}]_3\text{Li}_6[\text{H}_2\text{O}]_{26}$ (voir II B 1 3).

Enfin, en utilisant le même protocole expérimental et en remplaçant NH_4OH par KOH , Armstrong *et al.* [ARM12] ont annoncé un composé isoformulaire à base de potassium, $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Les ions triperoxo-uranyle $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]^{4-}$ sont pontés par un ion μ_2 -peroxo pour former un dimère $[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_5]^{6-}$ (figure 9c) dans $\text{Na}_2\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_5] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [KUB07]. Les cristaux sont obtenus par ajout d’une solution de nitrate d’uranyle à un mélange hydroxyde de rubidium/peroxyde d’hydrogène. Après 24h au repos, cette solution est ajoutée à une huile commerciale, dénommée « Alkanol® 189-S » (contenant de l’isopropanol, de la soude NaOH , du chlorure de sodium NaCl et des tensio-actifs non détaillés), qui joue le rôle d’agent cristallisant, permettant l’obtention de cristaux.

Enfin les ions triperoxo-uranyle $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]^{4-}$ forment un ion trinuécléaire par l’intermédiaire d’une entité $[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{O})_2]$. Le trimère, obtenu par condensation de deux briques triperoxydes et une brique diperoxyde (figure 9d), a été mise en évidence par D.K. Unruh *et al.* [UNR09]. L’ajout de peroxyde d’hydrogène et d’hydroxyde de lithium à un mélange de nitrate d’uranyle et de sulfate de magnésium donne une solution orange foncée qui est laissée découverte 24h puis en partie transférée dans une bombe Parr. Après ajout d’eau distillée et d’hydroxyde de potassium, la bombe est chauffée à 70°C . La solution obtenue est transférée dans un pilulier en verre, bouché et laissé à température ambiante pour obtenir, au bout de six semaines, des cristaux de $\text{K}_2(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6)_4[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

II B 1 2 La brique diperoxyde-dihydroxyde uranyle $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2]$

La brique élémentaire $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2]$ (figure 10a) est obtenue à partir de $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$ par remplacement d’un ion peroxyde par deux ions hydroxyle. $\text{Na}_6[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ est

II B 2 Les clusters « fermés »

II B 2 1 Les sphères

La chimie des hydroxo-peroxydes d’uranyle connaît un certain engouement depuis la découverte en 2005 de nanosphères anioniques constituées de vingt-quatre, vingt-huit ou trente-deux atomes d’uranium [BUR05]. Ces sphères sont issues de l’assemblage de briques triperoxyde $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$ (**U28**) ou diperoxyde-dihydroxyde $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2]$ (**U24**, **U32**). Notons qu’une sphère **Np24** à base d’ions neptunyle a également été obtenue [BUR05], elle est topologiquement identique à la sphère U24 et est le seul cluster de peroxyde de neptunium reporté à ce jour.

Ces briques sont assemblées par mise en commun des ponts peroxy- ou dihydroxo- pour former, dans un premier temps, des entités hexagonale, pentagonale ou plus rarement carrée (figure 12), l’association de ces entités conduisant aux clusters.

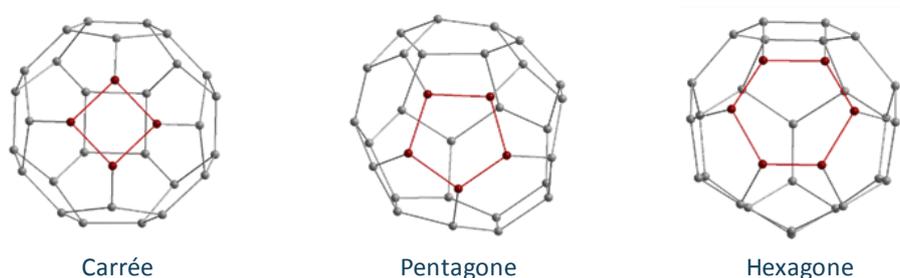


Figure 12 : Représentations topographiques des entités carrée - pentagonale ou hexagonale au sein de la sphère U32

Plus récemment une sphère de vingt atomes d’uranium, construite à partir de briques triperoxyde uranyle, a été isolée [SIG09a]. Enfin, une sphère de soixante atomes d’uranium comportant des briques diperoxyde-dihydroxyde a été synthétisée [SIG09b].

Les protocoles expérimentaux sont quasiment identiques quelle que soit la sphère souhaitée : la dissolution de nitrate d’uranyle dans l’eau, l’ajout d’eau oxygénée 9,7M et l’ajout d’une solution basique afin d’augmenter le pH de la solution finale. Les différentes concentrations des solutions de nitrate d’uranyle et des sources de cations (NaCl, KOH, LiOH) ainsi que les différents volumes ajoutés varient d’un composé à l’autre. Les synthèses des composés sont difficilement reproductibles et les cristaux obtenus sont généralement instables à l’air libre, compliquant ainsi tout essai d’étude.

U20, de formule $[(\text{UO}_2)_{20}(\text{O}_2)_{30}]^{20-}$ mis en évidence dans le composé $\text{Na}_{11}(\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4)_9(\text{H}_2\text{O})_9[(\text{UO}_2)_{20}(\text{O}_2)_{30}]$, est le plus petit des clusters de type « cage fullerène » il contient uniquement vingt atomes d’uranium et n’est composé, topologiquement, que de pentagones.

U24, de formule $[(\text{UO}_2)_{24}(\text{O}_2)_{24}(\text{OH})_{24}]^{24-}$ mis en évidence dans le composé $\text{Li}_6(\text{H}_2\text{O})_8\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{OH})]_{24}\}$, est le plus petit cluster d’uranyle contenant des carrés topologiques. Il se construit avec six carrés et quatre hexagones. Des échanges entre alcalins ont été étudiés récemment sur U24 [NYM11].

U28, sphère de formule $[(\text{UO}_2)_{28}(\text{O}_2)_{42}]^{28-}$ n’est composé que d’hexagones. Initialement la sphère avait été obtenue par l’équipe de P.C. Burns avec le potassium comme contre-cation dans $[\text{K}_{16}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\{(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_{1,5}\}_{28}]$ [BUR05]. Nyman *et al.* [SIG09b] ont montré qu’il est aussi possible d’utiliser différents cations (K, Rb, Cs) *via* des mélanges K-Rb ou K-Cs (par l’ajout des chlorures de Rb ou de Cs) ainsi que des anions $(\text{Nb}(\text{O}_2)_4^{3+} - \text{Ta}(\text{O}_2)_4^{3+})$.

Dernièrement F. Blanchard a obtenu cette sphère avec le cation ammonium (NH_4^+) [BLA13, BLA16a]. Le motif est identique à celui décrit dans les publications précédentes mais présente la particularité de contenir des ions ammonium qui assurent la neutralité du composé. L’arrangement des sphères dépend du contre-cation, ce qui conduit à des symétries cristallines différentes. Les paramètres de maille des différents composés sont précisés dans le tableau 1. Le diamètre extérieur des différentes sphères est sensiblement identique quel que soit le cation présent ($\approx 17,5 \text{ \AA}$).

Tableau 1 : Paramètres de maille des différents composés contenant la sphère U28

Cation(s)	Groupe d’espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
K [BUR05]	P b c m	19,260 (2)	33,813 (2)	28,162 (3)	.	18341 (3)
KRb [SIG09b]	P 2/1 m	19,443 (7)	28,20 (2)	19,450 (7)	118,741 (5)	9352 (26)
KCs [SIG09b]	P 21/m	19,681 (8)	28,58 (1)	19,697 (8)	118,414 (5)	9744 (27)
Nb-KRb [SIG09b]	I 2 3	21,667 (3)	.	.	.	10171 (3)
Ta-KCs [SIG09b]	P21/m	19,826 (3)	28,484 (4)	19,824 (3)	118,906 (3)	9800 (16)
NH₄ [BLA16a]	I -4	20,505 (2)	.	24,701 (2)	.	10385 (2)

U32, de composition $[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{32}(\text{OH})_{32}]^{32-}$ avec Li comme contre-cation, est construit sur la base de deux carrés, huit pentagones et huit hexagones [BUR05].

Enfin **U60**, $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{OH})]_{60}^{60-}$ isolé dans $\text{Li}_{48+m}\text{K}_{12}(\text{OH})_m[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{OH})]_{60} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, est de type « cage fullerène » contenant vingt hexagones, la topologie de cette sphère est la même que celle du buckminsterfullerène, le C60.

Les représentations polyédriques et topologiques des différentes sphères sont représentées sur la figure 13.

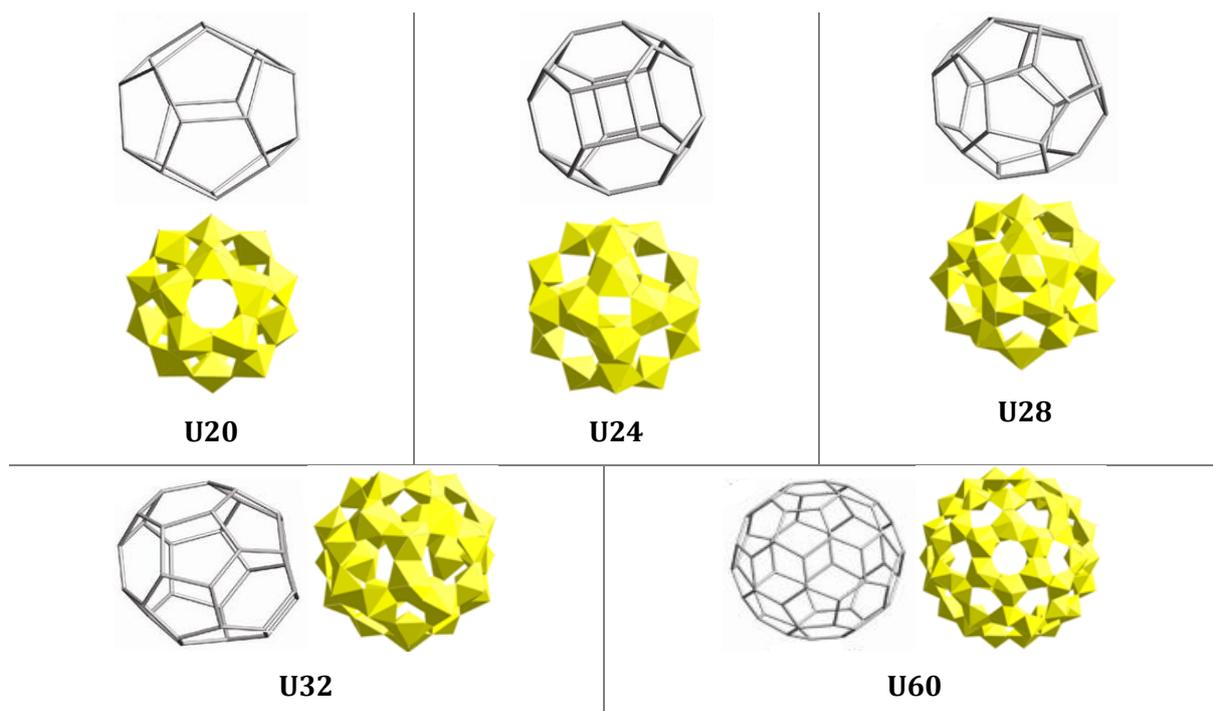


Figure 13 : Sphères peroxydes (U20, U28) ou hydroxo-peroxydes (U24, U32, U60) d’uranyle

II B 2 2 Les sphéroïdes

Un autre peroxyde (U44 [SIG09b]) et neuf autres hydroxo-peroxydes d’uranyle en forme de cage non sphériques, appelés sphéroïdes, ont été décrits récemment. Le plus petit d’entre eux comporte vingt-huit atomes d’uranium (U28a [URN10]) tandis que le plus grand en comporte cinquante (U50 [FOR08]). Un grand nombre d’entre eux ont été mis en évidence par l’équipe de P.C. Burns. Les dix sphéroïdes sont répertoriés au sein de la figure 14.

De même que pour la précipitation des sphères les protocoles expérimentaux sont quasiment identiques. Dans tous les cas la dissolution de nitrate d’uranyle dans de l’eau et l’ajout de peroxyde d’hydrogène est la première étape du mode opératoire. L’ajout des solutions de LiOH, NaOH – RbOH et KOH, de même que les différents volumes ajoutés, diffèrent d’un protocole à l’autre en fonction du composé attendu. Dans quelques cas l’ajout de chloroforme (U36a) ou d’autres composés chimiques (sulfate d’ammonium U28a – éthylène diamine U40) ou l’utilisation d’une bombe Parr à 80°C (U40 – U50) sont nécessaires pour la cristallisation.

U28a, $[(UO_2)(O_2)(OH)]_{28}^{28-}$ isolé dans $Na_9(SO_4)(H_2O)_4[(UO_2)(O_2)_{28}(OH)_{28}]^{21-}$, présente comme particularité de ne pas posséder de centre de symétrie. En forme d’œuf le bas est constitué de carrés et d’hexagones tandis que le haut n’est constitué que de pentagones.

U30, $[(UO_2)_{30}(O_2)_{36}(OH)_{22}]^{34-}$, mis en évidence dans $Li(H_2O)_2[(UO_2)_{30}(O_2)_{36}(OH)_{22}]$, est l’un des trois clusters reportés qui ne possèdent pas de centre de symétrie. Il est formé d’une base hexagonale entourée de six pentagones tandis les parties supérieure et inférieure sont constituées de carrés, hexagones et pentagones. La topologie de **U30a**, $[(UO_2)_{30}(O_2)_{30}(OH)_{30}]^{30-}$, est dominée par des hexagones entourant des pentagones sur le haut et le bas du cluster [UNR11].

U36, $[(\text{UO}_2)_{36}(\text{O}_2)_{36}(\text{OH})_{36}]^{36-}$, **U44**, $[(\text{UO}_2)_{44}(\text{O}_2)_{66}]^{44-}$, et **U50**, $[(\text{UO}_2)_{50}(\text{OH})_{50}(\text{O}_2)_{50}]^{50-}$ sont de topologie type « cage fullerène » et contiennent respectivement huit, douze et quinze hexagones. Les topologies de **U36a**, $[(\text{UO}_2)_{36}(\text{O}_2)_{36}(\text{OH})_{36}]^{36-}$, **U40** $[(\text{UO}_2)_{40}(\text{OH})_{40}(\text{O}_2)_{40}]^{40-}$ et **U42**, $[(\text{UO}_2)_{42}(\text{O}_2)_{42}(\text{OH})_{42}]^{42-}$, sont similaires puisqu’elles contiennent des carrés (quatre, deux et trois respectivement), des pentagones (quatre, huit et six respectivement) et des hexagones (douze, douze et quatorze respectivement) [FOR08, UNR10, UNR11, SIG09b].

U44a, $[(\text{UO}_2)_{44}(\text{O}_2)_{44}(\text{OH})_{44}]^{44-}$ isolé dans $\text{Na}_8\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_{18}[(\text{UO}_2)_{44}(\text{O}_2)_{44}(\text{OH})_{44}]^{34-}$, est l’un des plus grands clusters (31,3 Å) et se comporte topologiquement comme U24 (composé de carrés et hexagones).

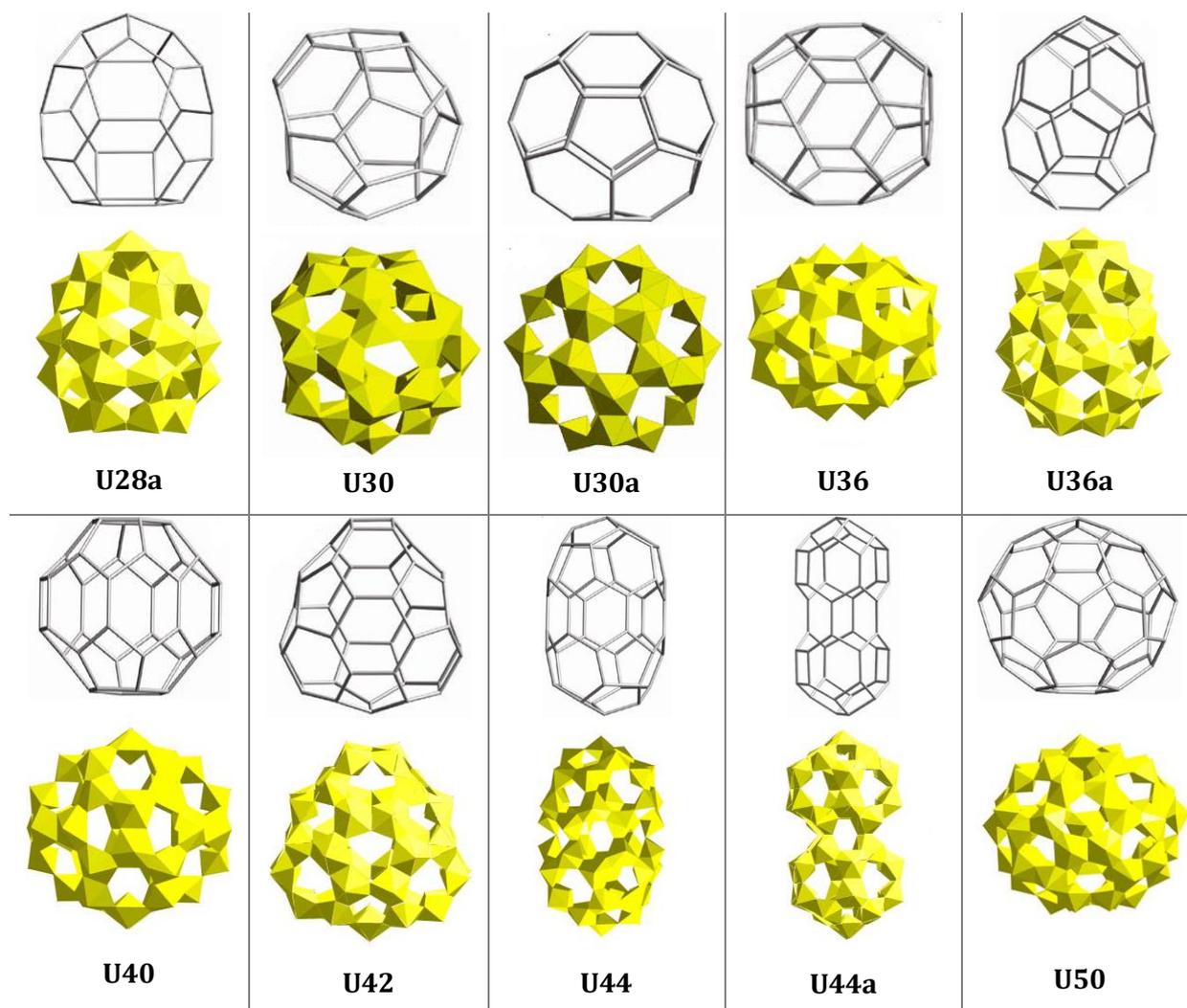


Figure 14 : Sphéroïde peroxyde (U44) ou hydroxo-peroxydes (U28a – U30 – U30a – U36 – U36a – U40 – U42 – U44a – U50) d’uranyle

II B 2 3 Assemblage core-shell

D’autres clusters en cage font intervenir d’autres ligands, tel l’ion nitrate dans le cluster de type core-shell [QIU11] où une sphère U28, dont le centre est partiellement occupé par un atome d’uranium, est entouré d’une couronne U40R constituée de pentamères reliés entre eux par des

ions nitrate. L’assemblage $U1\subset U28\subset U40R$, obtenu par évaporation lente, a été mis en évidence en 2011 par l’équipe de P.C. Burns (figure 15) et présente comme formule générale $(K,Na)_{44}[(UO_2)_{68}(O_2)_{74}(OH)_{16}(NO_3)_{16}(H_2O)_{16}](H_2O)_n$.

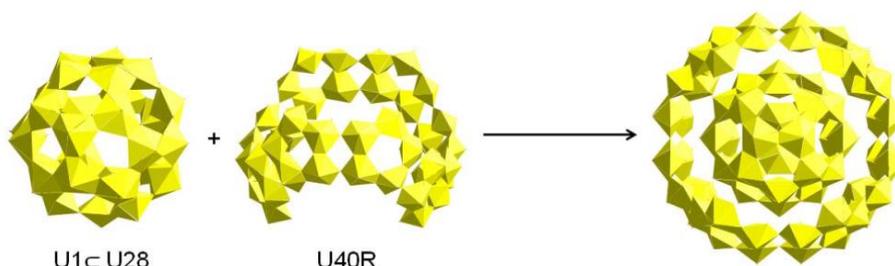


Figure 15 : Entités utilisées pour décrire $U1\subset U28\subset U40R$

II B 3 Les clusters « ouverts »

Parmi tous les clusters de peroxydes d’uranyle répertoriés jusqu’à présent seuls quatre sont représentés par une géométrie ouverte et forment soit une cuvette (U16) [SIG09c], soit une couronne (U20R [SIG09c], U24R [SIG09c] et U32R [SIG11]).

Les protocoles expérimentaux sont quasiment identiques, soit l’ajout d’une solution de nitrate d’uranyle à une solution de peroxyde d’hydrogène puis l’ajout de différentes solutions d’hydroxyde : LiOH – NH₄OH – KOH ou CsOH en fonction du composé attendu. De même que pour les clusters « fermés » les essais d’études sont compliqués en raison de la difficulté de reproduction des synthèses et de l’instabilité des cristaux à l’air.

II B 3 1 La demi-sphère

En 2009 G.E. Sigmon *et al.* ont mis en évidence une demi-sphère composée de seize atomes d’uranium : **U16** [SIG09c], $[(UO_2)_{16}(O_2)_{24}(OH)_8]^{24-}$. Elle peut être décrite comme la sphère U32 tronquée suivant un plan équatorial représentant ainsi une demi-sphère. Il s’agit du plus petit cluster d’uranium et de l’unique composé présentant la particularité d’être un demi-motif d’une sphère déjà publiée. Son arrangement structural consiste en un simple plan carré entouré de quatre hexagones (figure 16).

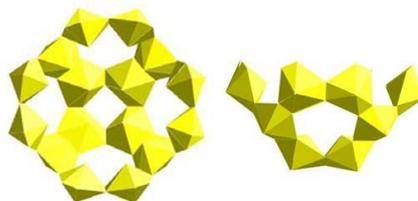


Figure 16 : Demi-sphère hydroxo-peroxyde U16

II B 3 2 Les couronnes

Trois couronnes contenant vingt, vingt-quatre et trente-deux atomes d’uranium et notées respectivement U20R, U24R et U32R ont été décrites (figure 17). Les couronnes U20R et U24R se composent uniquement de pentagones (U20R) ou hexagones (U24R) tandis que U32R est composé de huit pentagones et quatre hexagones.

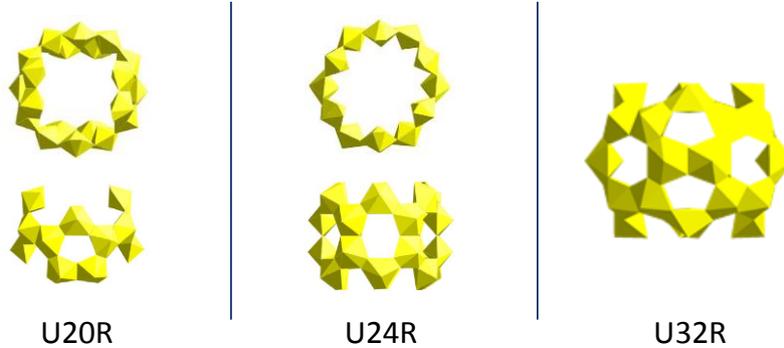


Figure 17 : Couronnes hydroxo-peroxydes U20R – U24R et U32R

U20R, $[(\text{UO}_2)_{20}(\text{O}_2)_{28}(\text{OH})_{16}]^{32-}$ et **U24R** $[(\text{UO}_2)_{24}(\text{O}_2)_{36}(\text{OH})_{12}]^{36-}$ [SIG09c] ont été obtenues sous forme de cristaux, par évaporation lente, après plusieurs jours voire semaines. Ces deux couronnes ont été formées avec différents monocations comme compensateur de charges : le potassium pour U20R, le sodium et le césium pour U24R.

Il existe trois couronnes **U32R** [SIG11], de formule générale $(\text{NH}_4)_{40}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{52}(\text{OH})_{20}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, au sein desquelles le rapport peroxyde/hydroxyde varie. La cristallisation de ces trois composés est très rapide (quelques heures) et permet d’obtenir des couronnes dont la charge anionique est compensée par un cation labile thermiquement : le cation ammonium NH_4^+ . Avant les travaux de F. Blanchard il s’agissait du seul nano-cluster décrit dans la littérature cristallisant avec un tel monocation.

- La première couronne, notée U32R-1, est isolée dans le composé de formule générale $(\text{NH}_4)_{1,25}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_{1,25}(\text{OH})_{0,75}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La brique triperoxyde $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$ n’est présente qu’en haut et en bas de la couronne comme on peut le voir sur la figure 18. Les briques situées dans le plan équatorial sont des diperoxydes $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2]$ et sont reliées par des ponts di-hydroxydes (liaison entourée en pointillés sur la figure 18).

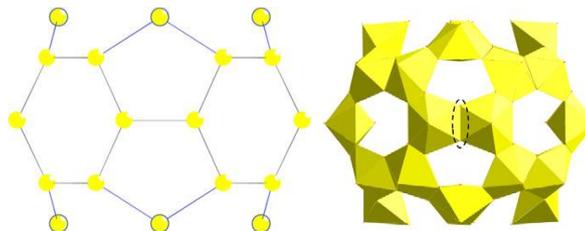


Figure 18 : Couronne U32R-1 - à gauche représentation topologique (cercles bleus : briques triperoxydes), à droite couronne anionique (en pointillés le pont peroxyde O18-O18)

- La seconde, U32R-2, mis en évidence dans le composé $(\text{NH}_4)_{1,25}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_{1,375}(\text{OH})_{0,50}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présente des briques triperoxydes, remplaçantes des huit briques diperoxydes, en position équatoriale (figure 19).

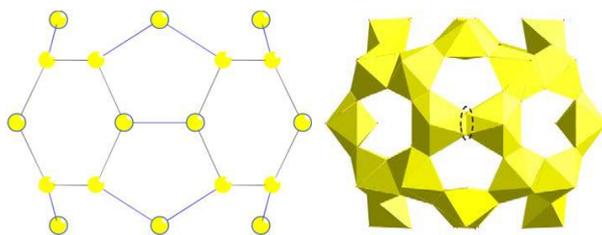


Figure 19 : Couronne U32R-2 - à gauche représentation topologique (cercles bleus : briques triperoxydes), à droite couronne anionique (en pointillés le pont peroxyde O18-O18)

- Enfin la dernière, U32R-3, est, vraisemblablement, un mélange des couronnes U32R-1 et U32R-2. En effet la liaison O-O (2,0 Å) des huit briques équatoriales est intermédiaire entre une distance O-O peroxyde et OH-OH hydroxyde ($\approx 1,5$ et $2,6$ Å respectivement).

Les travaux de thèse de F. Blanchard [BLA13] ont permis de mettre en évidence une couronne de type U32R, $[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2(\text{OH})_2)_{52}]^{40-}$, isolée dans le composé $(\text{NH}_4)_{26}(\text{H}_3\text{O})_{14} [(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40+x}(\text{OH})_{24-2x}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x \in [0, 4]$), composé noté U32R-NH₄.

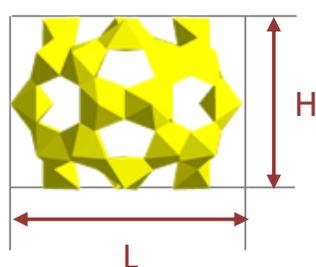
Le peroxyde obtenu au cours de ces recherches est isotype de ceux publiés précédemment. Les paramètres de la maille orthorhombique (groupe d’espace *Immm*) des différents composés U32R sont répertoriés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres de maille des couronnes U32R

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
U32R-1 [SIG11]	19,343(4)	20,800(5)	34,866(8)	14028(5)
U32R-2 [SIG11]	19,196(6)	20,634(6)	35,07(5)	13892(7)
U32R-3 [SIG11]	19,078(5)	20,728(6)	35,20(9)	13923(7)
U32R-NH₄ [BLA16a]	19,1276(8)	20,9557(9)	35,344(2)	14167(1)

La comparaison des dimensions externes des différentes couronnes montre la relative compacité de U32R-NH₄, avec une largeur et une hauteur diminuées de, respectivement, environ 12 et 2% par rapport à la plus volumineuse des couronnes, U32R-1, contenant uniquement des ponts OH-OH (tableau 3).

Tableau 3 : Dimensions caractéristiques (largeur (L), hauteur (H)) des différentes couronnes



	L (Å)	H (Å)
U32R-1	19,57 (4)	14,81 (6)
U32R-2	17,51 (4)	14,80 (4)
U32R-3	17,38 (3)	14,50 (3)
U32R-NH₄	17,27 (6)	14,57 (4)

II C Les peroxy-oxalates d'uranyle

En 1947 J. W. Hamaker *et al.* sont les premiers à mentionner l'existence d'un peroxy-oxalate d'uranyle [HAM47] en montrant la formation du composé $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ce résultat est confirmé en 1961 par N.S. Krishna Prasad [KRI61]. En 1964, le composé $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a fait l'objet d'un article associant étude cristallographique, analyses thermiques et propriétés optiques [BAS64]. Une étude complète en fonction du pH initial de la solution [KRI65], propose l'existence de quatre composés peroxy-oxalates ou peroxydes d'uranyle pour lesquels le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{O}_2^{2-}$ diminue lorsque le pH augmente (tableau 4).

Tableau 4 : Peroxy-oxalates et peroxydes d'uranyle et d'ammonium obtenus par N.S. Krishna Prasad [KRI61]

Formule proposé	pH d'obtention	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{O}_2^{2-}$
$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 à 4	2
$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7	1
$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7 à 10	0,5
$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_{5/2} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	> 10	0

En 1986 C.R. Bhattacharjee *et al.* [BHA86] ont montré la formation des composés $\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A = NH₄, Na, K). Plus récemment les composés $\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A = NH₄ [SAI02a], K [SAI03]) et $\text{Ba}(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisés par B.B.V. Sailaja *et al.* [SAI02b].

II C 1 Les composés moléculaires

G. E. Sigmon *et al.* [SIG09a] ont isolé trois composés moléculaires : le dimère U_2O_x_4 dans $\text{K}_6[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, le pentamère U_5O_x_5 dans $\text{K}_{10}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)]_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ et l'hexamère U_6O_x_6 dans $\text{Na}_{12}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)]_6 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$. Les composés sont formés par combinaison d'une solution de nitrate d'uranyle, de peroxyde d'hydrogène et d'acide oxalique. Pour U_2O_x_4 et U_5O_x_5 l'ajout d'une solution de KOH est nécessaire, avec, en supplément, l'ajout de chlorure de tétraméthyl ammonium pour U_5O_x_5 , tandis que pour U_6O_x_6 c'est l'ajout d'une solution de NaOH.

Les peroxy-oxalates d’uranyle, en comparaison aux peroxydes d’uranyle, s’obtiennent assez facilement et sont beaucoup plus stables à l’air. Leurs structures sont représentées sur la figure 20.

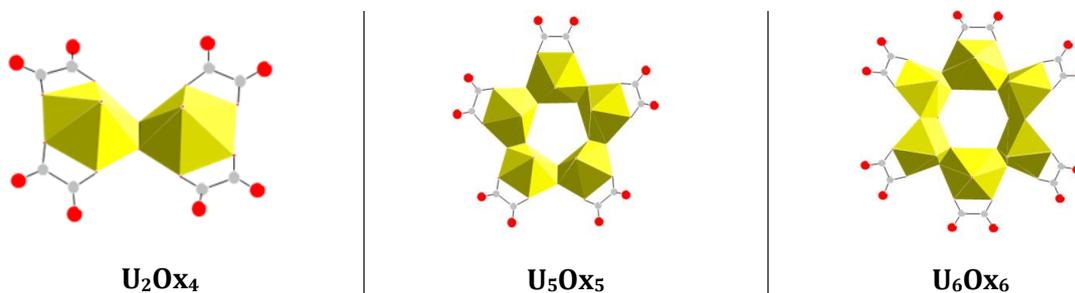


Figure 20 : Composés moléculaires U_2Ox_4 - U_5Ox_5 et U_6Ox_6

Très récemment F. Blanchard *et al.* ont pu mettre en évidence trois entités moléculaires isotopes des deux précédents : U_2Ox_4 – U_5Ox_5 et U_5Ox_5' ainsi qu’une nouvelle entité : $U_{10}Ox_8$ [BLA13], [BLA16a]. Le dimère U_2Ox_4 est entouré de six ions ammonium afin d’assurer la neutralité du composé $(NH_4)_6[(UO_2)_2(O_2)(C_2O_4)] \cdot nH_2O$. Les paramètres de maille des deux dimères sont répertoriés dans le tableau 5, ils contiennent les mêmes briques dioxalate-diperoxyde d’uranyle mais présentent un empilement différent.

La neutralité du composé $U_5Ox_5-NH_4$, $(NH_4)_{10}[(UO_2)(O_2)(C_2O_4)]_5 \cdot nH_2O$, est assurée par dix ions ammonium. Alors que le composé au potassium cristallise dans une maille orthorhombique, celui à l’ammonium cristallise dans une monoclinique (tableau 5). L’unité structurale cristallise également selon une maille monoclinique mais avec un arrangement différent dans $U_5Ox_5'-NH_4$ en incorporant une demi-molécule de nitrate d’ammonium par pentamère formant ainsi le composé $[(NH_4)_{10}[(UO_2)(O_2)(C_2O_4)]_5(NH_4NO_3)_{0,5}] \cdot nH_2O$. Les composés présentent des arrangements différents en fonction des monocations utilisés.

Finalement un décimère construit à partir de deux briques différentes, la brique diperoxyde-dihydroxyde et la brique oxalate-diperoxyde, est formé *via* la condensation de deux pentamères. Les deux pentamères peroxy-oxalates sont ainsi reliés par des ponts hydroxydes (figure 21). Le composé ainsi formé, $(NH_4)_{18}[(UO_2)_{10}(O_2)_{10}(OH)_2(C_2O_4)_8] \cdot nH_2O$, contenant le cluster $U_{10}Ox_8$, cristallise dans une maille orthorhombique (tableau 5).

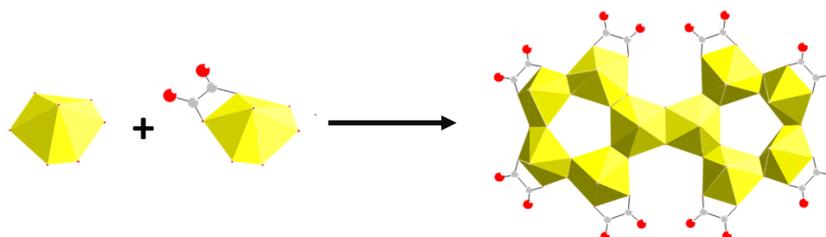


Figure 21 : Briques diperoxyde-dihydroxyde et oxalate-diperoxyde utilisés pour former le décimère $U_{10}Ox_8$

Tableau 5 : Paramètres de maille des composés moléculaires U_2Ox_4 - U_5Ox_5 et $U_{10}Ox_8$

Composé	Groupe d'espace	Nombre d'unités formulaires (Z)	a (Å) b (Å) c (Å)	α (°) β (°) γ (°)	V (Å ³)
U_2Ox_4-K	P 2/1 c	4	17,312 (3)	$\beta = 111,917$ (2)	2698 (3)
			12,084 (2)		
			13,904 (2)		
U_2Ox_4-NH₄	P -1	2	8,040 (1)	109,825 (7)	1321,5 (3)
			13,565 (2)	105,333 (7)	
			14,163 (2)	102,263 (7)	
U_5Ox_5-K	P n m a	4	10,2949 (7)	.	5427 (1)
			19,523 (2)		
			27,003 (2)		
U_5Ox_5-NH₄	C 2/m	4	27,942 (2)	$\beta = 98,271$ (1)	5924,0 (4)
			19,9702 (8)		
			10,7251 (4)		
U_5Ox_5'-NH₄	C 2/c	4	30,761 (4)	$\beta = 122,231$ (3)	12357 (3)
			22,674 (3)		
			20,944 (3)		
$U_{10}Ox_8$-NH₄	P n n m	4	13,9505 (8)	.	4533,3 (4)
			17,0655 (9)		
			19,041 (8)		

II C 2 Les clusters « fermés »

Quatre clusters « fermés » de peroxy-oxalates d'uranyle sont topologiquement analogues aux peroxydes d'uranyle. Le cluster **$U_{36}Ox_6$** [LIN10] est issu du cluster peroxyde **U36**, il est issu du composé de formule $K_{36}[(UO_2)_{36}(O_2)_{48}(C_2O_4)_6] \cdot nH_2O$ et présente la même topologie de cage fullerène avec cependant les ponts hydroxydes remplacés par des oxalates (figure 22a).

$U_{50}Ox_{20}$ [LIN12], $[(UO_2)_{50}(O_2)_{43}(OH)_4(C_2O_4)_{20}]^{30-}$, cluster contenu dans le composé $K_{16}Li_8(H_3O)_6[(UO_2)_{50}(O_2)_{43}(OH)_4(C_2O_4)_{20}] \cdot nH_2O$, est issu du peroxyde **U50** et est obtenu en remplaçant la majorité des ponts hydroxydes par des oxalates (figure 22b).

Les clusters **$U_{60}Ox_{30}$** [LIN10], $[(UO_2)_{60}(O_2)_{60}(C_2O_4)_{30}]^{60-}$, et **$U_{120}Ox_{90}$** [LIN12], $[(UO_2)_{120}(O_2)_{120}(C_2O_4)_{90}]$, sont tous deux issus du peroxyde **U60**. **$U_{60}Ox_{30}$** est obtenu en remplaçant les ponts hydroxydes entre pentamères par des oxalates (figure 22c) tandis que **$U_{120}Ox_{90}$** est un assemblage core-shell (figure 22d), il est obtenu en utilisant **$U_{60}Ox_{30}$** comme cœur autour duquel des pentamères **U_5Ox_5** viennent se placer formant ainsi une coquille fermée.

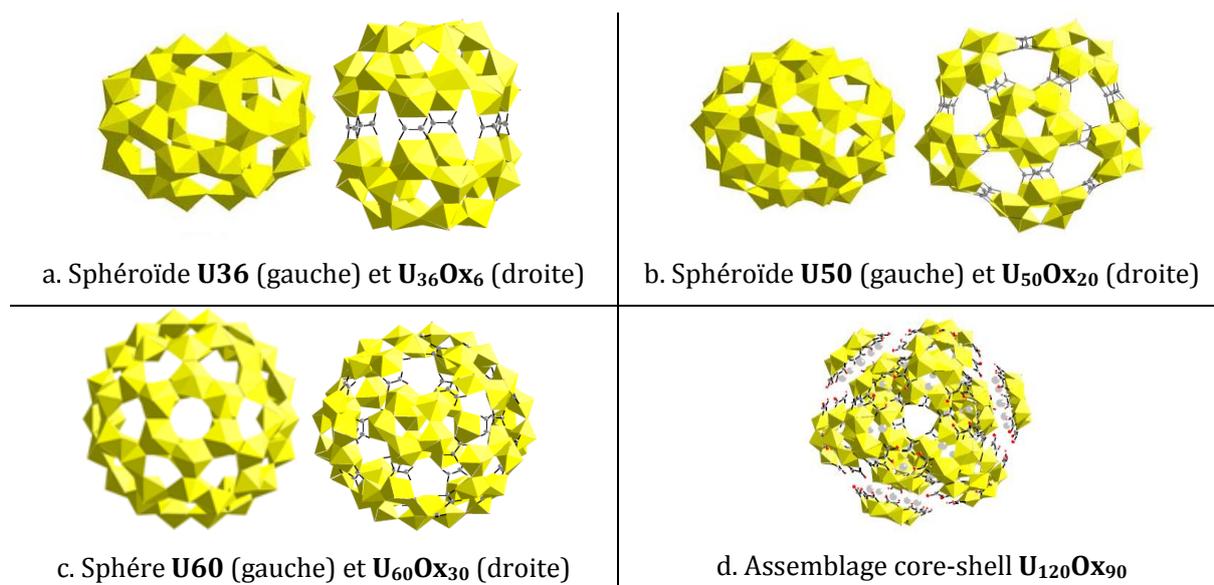


Figure 22 : Clusters peroxo-oxalates d'uranyle $U_{36}O_{x6}$ - $U_{50}O_{x20}$ - $U_{60}O_{x30}$ et $U_{120}O_{x90}$

Très récemment les études menées par F. Blanchard [BLA13, BLA16a] ont conduit à la formation du peroxo-oxalate **U₆₀O_{x30}** dont la neutralité est assurée par le cation ammonium. Ce composé est analogue à celui rencontré par J. Ling *et al.* [LIN10] et présente un diamètre quasiment identique (28,28 et 28,33 Å respectivement). Cependant alors que les deux sphères cristallisent dans une maille orthorhombique leurs réseaux et paramètres de maille sont différents [**U₆₀O_{x30}-K** : *C mca* ; **a** = 42,602(3) Å, **b** = 43,590(3) Å, **c** = 45,626(3) Å ; **V** = 84728(8) Å³ / **U₆₀O_{x30}-NH₄** : *F mmm* ; **a** = 32,8783(6) Å, **b** = 46,6442(9) Å, **c** = 54,083(1) Å ; **V** = 82941(3) Å³].

II D Les peroxydes ou peroxo-oxalates d'uranyle mixtes

La plupart des peroxydes et peroxo-oxalates décrits dans la littérature contiennent un ou plusieurs cations alcalins compensateurs de charges (Li, Cs, K, Na). Le cation NH_4^+ n'est contenu que dans six composés récemment obtenus au laboratoire : les peroxydes d'uranyle U28 et U32R et quatre peroxo-oxalates : U_2O_{x4} – U_5O_{x5} – $U_{10}O_{x8}$ et $U_{60}O_{x30}$ [BLA13, BLA16a].

Les travaux de N.S. Krishna Prasad [KRI61] ainsi que les recherches menées au laboratoire [BLA13, BLA16a] ont mis en évidence que la présence du cation ammonium, labile thermiquement, permettait d'obtenir des oxydes d'uranium par simple calcination sous air.

Au démarrage de cette thèse, aucun peroxyde d'uranyle avec, comme cation compensateur de charges, un cation trivalent, tel un lanthanide, ou tétravalent, tel un actinide, n'avait pu être synthétisé directement. Cependant au cours de cette thèse la synthèse d'un peroxyde mixte U/Sm a été rapportée [SIG16]. Toutefois, dans ce cas, les ions Sm^{3+} n'agissent pas en tant que compensateurs de charge mais font partie intégrante d'un cluster mixte **U₃₁Sm₉** de formule $[(UO_2)_{31}Sm_9(O_2)_{51}(OH)_{22}(H_2O)_6]^{35-}$ dont les charges sont compensées par les ions K^+ .

II D 1 Les hydroxo-peroxydes d’uranyle et de lanthanide ou d’actinide

II D 1 1 U32R-Nd

L’échange dans le solide des ions NH_4^+ du composé $\text{U}_32\text{R-NH}_4$ par des ions Nd^{3+} avait conduit à la formation du premier peroxyde mixte d’uranyle et de lanthanide (exempt de cation alcalin) ouvrant des perspectives sur la synthèse de précurseurs peroxydes d’oxydes mixtes U/An [BLA15, BLA13, BLA16b]. Le protocole expérimental est simple : la mise en contact du solide $\text{U}_32\text{R-NH}_4$ avec une solution de néodyme permet la formation du solide $\text{U}_32\text{R-Nd}$.

La détermination de la structure du composé $\text{U}_32\text{R-Nd}$ a été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal. La structure est analogue à celle du composé $\text{U}_32\text{R-NH}_4$ (figure 23a). Contrairement au composé $\text{U}_32\text{R-NH}_4$ qui perd très vite sa cristallinité le composé $\text{U}_32\text{R-Nd}$ garde une bonne cristallinité au cours du temps du fait de liaisons inter-cluster plus fortes qu’avec les ions ammonium. Les atomes de néodyme sont localisés à l’extérieur de la couronne (figure 23b) mais aussi à l’intérieur (figure 23c). Bien qu’isostructuraux (orthorhombique *Immm*) une contraction du volume de maille est observée par rapport à $\text{U}_32\text{R-NH}_4$ (tableau 6).

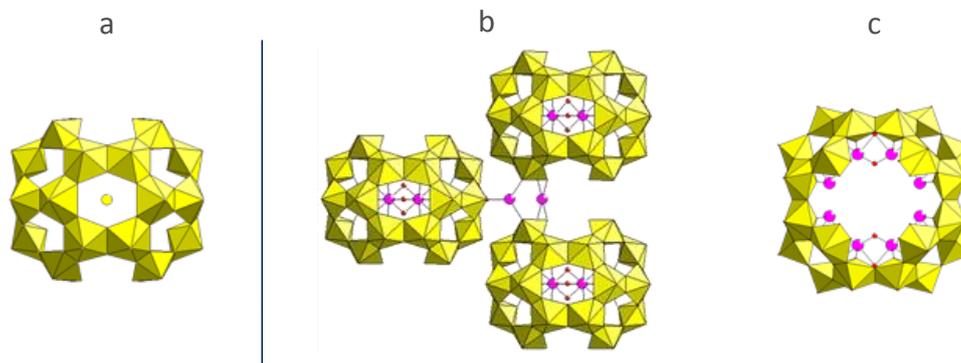


Figure 23 : Couronnes $\text{U}_32\text{R-NH}_4$ (a) et $\text{U}_32\text{R-Nd}$ (b) avec atomes de Nd (rose) à l’extérieur des couronnes (b) et à l’intérieur (c)

Différents dosages ont été réalisés sur le produit issu de la seconde étape. Alors que le rapport Nd/U déduit de la structure est de 0,368, le dosage ICP-AES indique un rapport de 0,4 tandis qu’une analyse EDS fournit, quant à elle, un rapport de 0,42. Le taux de néodyme est maximal : 13,3 atomes de néodyme pour 32 atomes d’uranium. Les dosages des ions ammonium, réalisés par la méthode Kjeldahl, ont montré que les ions Nd^{3+} ont totalement remplacé les ions NH_4^+ au sein de la structure amenant à la formule suivante du composé : $\text{Nd}_{40/3}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}] \cdot w\text{H}_2\text{O}$.

II D 1 2 U32R-Th

Les essais d’échange « cation-cation » ont été poursuivis en utilisant le cation tétravalent Th^{4+} . Le protocole expérimental est le même que précédemment : la mise en contact du solide $\text{U}_32\text{R-NH}_4$ avec une solution de thorium génère la formation du solide $\text{U}_32\text{R-Th}$.

La détermination de la structure du composé formé à l’issue de cette mise en contact a été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal. La structure est analogue à celle du composé U32R-NH₄ mais se distingue essentiellement par la mise en évidence de la présence d’atomes de thorium. Une contraction du volume de maille est également observée par rapport à U32R-NH₄ (tableau 6). La résolution structurale indique que le composé obtenu par l’échange contient toujours la couronne à trente-deux atomes d’uranium U32R mais présente des atomes de thorium placés à l’intérieur (deux sites, figure 24 – gauche), mais aussi à l’extérieur (quatre sites, figure 24 – droite) de la couronne. Les atomes de thorium sont liés *via* les oxygènes -yl des ions uranyle, la configuration à l’intérieur des couronnes ressemble très fortement à celle observée dans U32R-Nd.

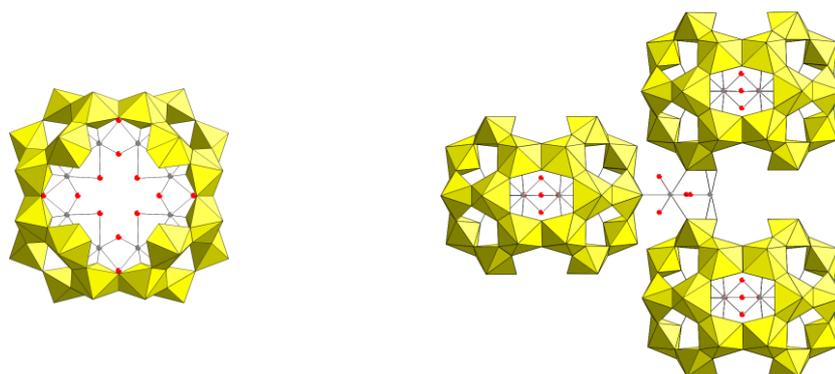


Figure 24 : Atomes de Th (gris) à l’intérieur (gauche) des couronnes et à l’extérieur (droite)

Le rapport Th/U déterminé lors de la résolution structurale est de 0,23 tandis qu’un dosage par ICP-AES indique une valeur de 0,16. Ces taux sont inférieurs à la valeur théorique de 0,31 pour une substitution totale des cations monovalents et en supposant l’absence d’ions hydroxydes autour des atomes de thorium.

Il est à noter cependant que la solution de nitrate de thorium présente une acidité relativement forte (pH 2,35) amenant à la dissolution d’une partie du précurseur à l’ammonium et conduisant à la formation de la studtite (UO₂)(O₂)·4H₂O.

II D 1 3 U32R-Sr

Le protocole utilisé est identique aux deux précédents. L’échange réalisé sur U32R-NH₄ en contact avec une solution de strontium a permis l’obtention d’un mélange de poudre et de cristaux permettant une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. U32R-Sr est isotype des composés présentés précédemment (tableau 6) et présente une structure analogue : une couronne composée de trente-deux atomes d’uranium au sein de laquelle sept sites cristallographiques accueillent des atomes de strontium aussi bien à l’intérieur qu’à l’extérieur des couronnes (figure 25).

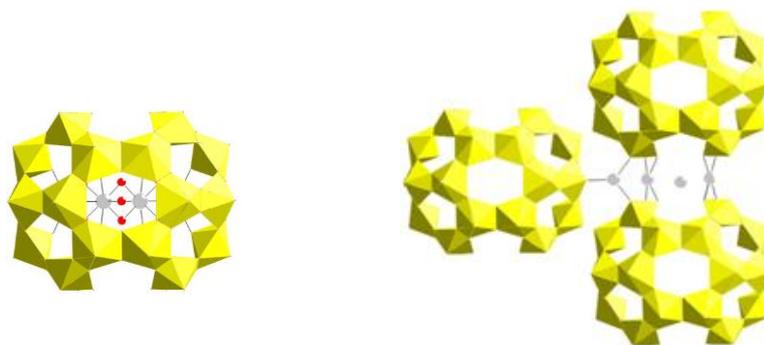


Figure 25 : Atomes de Sr (gris) à l'intérieur (gauche) des couronnes et à l'extérieur (droite)

Tableau 6 : Paramètres de maille des couronnes U32R-NH₄ et U32R-Nd/Th/Sr

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
U32R-NH₄	19,1276 (8)	20,9557 (9)	35,344 (2)	14167 (1)
U32R-Nd	18,3828 (8)	20,827 (2)	35,402 (2)	13510 (1)
U32R-Th	18,067 (2)	20,770 (2)	35,180 (4)	13201 (2)
U32R-Sr	18,327 (2)	20,750 (3)	35,815 (4)	13619 (3)

Le rapport Sr/U déterminé lors de la résolution structurale est de 0,44 tandis que celui déterminé par ICP-AES (réalisé sur le mélange poudre + cristaux) vaut 0,51. Ils sont inférieurs au rapport théorique de 0,625 pour une substitution totale des cations monovalents.

II D 2 Essais d'échanges sur d'autres nanoclusters : U₂₈-NH₄ et U₆₀O_{x30}-NH₄

II D 2 1 U₂₈-NH₄

La mise en contact de la sphère **U₂₈-NH₄** avec une solution de néodyme conduit à une amorphisation du composé, empêchant la conservation de monocristaux indispensables à une étude structurale. Cependant des analyses infra-rouge, UV-visible et ICP-AES permettent de mettre en évidence la présence de néodyme au sein du composé.

Le dosage ICP-AES réalisé sur le solide après échange indique un rapport Nd/U = 0,37, légèrement supérieur au rapport théorique attendu de 0,33. La présence d'une phase amorphe riche en néodyme ne peut être exclue.

II D 2 2 U₆₀O_{x30}-NH₄

La mise en contact du composé **U₆₀O_{x30}-NH₄** avec une solution de néodyme conduit aux mêmes conclusions que l'étude de la sphère U₂₈-NH₄. Bien que la mauvaise cristallisation de la

phase initiale ne permette pas l’obtention d’une phase cristallisée après échange les différentes analyses réalisées sur le produit permettent de valider la présence de néodyme.

Le dosage ICP-AES réalisé sur le solide indique un rapport Nd/U = 0,35, soit un rapport très proche du théorique attendu de 0,33.

II D 3 Variation possible du rapport Nd/U

Parmi les composés présentés au sein des paragraphes précédents seuls trois ont fait l’objet d’essais d’échanges avec un lanthanide et/ou un actinide : les peroxyde d’uranyle **U32R-NH₄**, **U28-NH₄** et le peroxy-oxalate d’uranyle **U₆₀Ox₃₀-NH₄**. Le néodyme (Nd³⁺) a été expérimenté dans les trois cas et présente, à ce jour, les meilleures perspectives d’échange. Le rapport Nd/U, mesurés par ICP-AES, au sein de ces composés varie entre 0,35 et 0,40.

Le processus d’échange « cation - cation » semble efficace quel que soit le peroxyde, ou peroxy-oxalate, utilisé comme précurseur. Cependant le rapport Nd/U dépend du composé initial. Les différents rapports Nd/U pour un échange total calculés à partir des formules des différents peroxy- et peroxy-oxalates d’uranyle de la littérature sont répertoriés dans le tableau 7. Le rapport Nd/U devrait donc varier de 0,20 pour U₅₀Ox₂₀ à 0,53 pour U20R. Le rapport intermédiaire de 0,33 est retrouvé majoritairement.

Tableau 7 : Rapports Nd/U au sein des différents peroxy- et peroxy-oxalates d’uranyle

Cluster	Unité formulaire du cluster	Nd/U	Cluster	Unité formulaire du cluster	Nd/U
U16	[(UO ₂) ₁₆ (O ₂) ₂₄ (OH) ₈] ²⁴⁻	0,50	U36	[(UO ₂) ₃₆ (O ₂) ₄₁ (OH) ₂₆] ³⁶⁻	0,33
U20	[(UO ₂) ₂₀ (O ₂) ₃₀] ²⁰⁻	0,33	U₃₆Ox₆	[(UO ₂) ₃₆ (O ₂) ₄₈ (C ₂ O ₄) ₆] ³⁶⁻	0,33
U20R	[(UO ₂) ₂₀ (OH) ₁₆ (O ₂) ₂₈] ³²⁻	0,53	U40	[(UO ₂)(OH)(O ₂) ₄₀] ⁴⁰⁻	0,33
U24	[(UO ₂)(OH)(O ₂) ₂₄] ²⁴⁻	0,33	U42	[(UO ₂)(O ₂)(OH)] ₄₂ ⁴²⁻	0,33
U24R	[(UO ₂) ₂₄ (O ₂) ₃₆ (OH) ₁₂] ³⁶⁻	0,50	U44a	[(UO ₂)(O ₂)(OH)] ₄₄ ⁴⁴⁻	0,33
U28a	[(UO ₂)(O ₂)(OH)] ₂₈ ²⁸⁻	0,33	U44	[(UO ₂) ₄₄ (O ₂) ₆₆] ⁴⁴⁻	0,33
U28	[(UO ₂) ₂₈ (O ₂) ₄₂] ²⁸⁻	0,33	U50	[(UO ₂)(OH)(O ₂) ₅₀] ⁵⁰⁻	0,33
U30a	[(UO ₂)(O ₂)(OH)] ₃₀ ³⁰⁻	0,33	U₅₀Ox₂₀	[(UO ₂) ₅₀ (O ₂) ₄₃ (OH) ₄ (C ₂ O ₄) ₂₀] ³⁰⁻	0,20
U30	[(UO ₂) ₃₀ (O ₂) ₃₆ (OH) ₂₂] ³⁴⁻	0,38	U60	[UO ₂ (O ₂)(OH)] ₆₀ ⁶⁰⁻	0,33
U32	[(UO ₂)(OH)(O ₂)] ₃₂ ³²⁻	0,33	U₆₀Ox₃₀	[(UO ₂)(O ₂)(C ₂ O ₄) _{0,5}] ₆₀ ⁶⁰⁻	0,52
U32R	[(UO ₂) ₃₂ (O ₂) ₄₀ (OH) ₂₄] ⁴⁰⁻	0,42	U28U40R	[(UO ₂) ₆₈ (O ₂) ₇₄ (OH) ₁₆ (NO ₃) ₁₆ (H ₂ O) ₁₆] ⁴⁴⁻	0,52
U36a	[(UO ₂)(O ₂)(OH)] ₃₆ ³⁶⁻	0,33	U₁₂₀Ox₉₀	[(UO ₂) ₁₂₀ (O ₂) ₁₂₀ (C ₂ O ₄) ₉₀] ⁴⁶⁻	0,50

II E Décomposition thermique des peroxydes et peroxy-oxalates d’uranyle et d’ammonium ou de néodyme

II E 1 Décomposition thermique des peroxydes et peroxy-oxalates d’uranyle

II E 1 1 Les peroxydes d’uranyle et d’ammonium

Depuis la découverte des nano-clusters d’uranyle en 2005 par l’équipe de P.C. Burns [BUR05], trente-huit arrangements ont été publiés [QIU13]. Le plus souvent seuls quelques cristaux sont obtenus empêchant des analyses approfondies notamment l’étude de leurs décompositions thermiques. Seuls trois peroxydes, autre que $(\text{UO}_2)(\text{O}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ont été étudiés : $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{O}_2)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (KUT) [ARM12], le composé core-shell $\text{U1}\subset\text{U28}\subset\text{U40R}$ [QIU11] et Na-U24 [NYM12]. Seules les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur ces composés sans identification des phases obtenues à hautes températures sauf dans le cas de Na-U24 où l’oxyde final est identifié comme étant le di-uranate $(\text{Na}_{0,917}\text{Li}_{0,833})_2\text{U}_2\text{O}_7$. De plus ces composés contenant des cations alcalins ne présentent pas d’intérêt comme précurseurs d’oxydes d’uranium.

Le comportement en température du composé **U32R-NH₄** a été étudié par F. Blanchard [BLA13]. La difficulté principale pour l’étude de U32R-NH_4 est la perte de cristallinité au cours du temps, très probablement due à la perte d’une partie des molécules d’eau d’hydratation, et ainsi des liaisons hydrogène, qui assurent la faible cohésion entre les couronnes. Les différentes analyses thermiques ont donc été réalisées sur des produits devenus amorphes.

L’analyse ATD/ATG présentée sur la figure 26 met en évidence l’obtention de l’oxyde $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ à partir de 600°C.

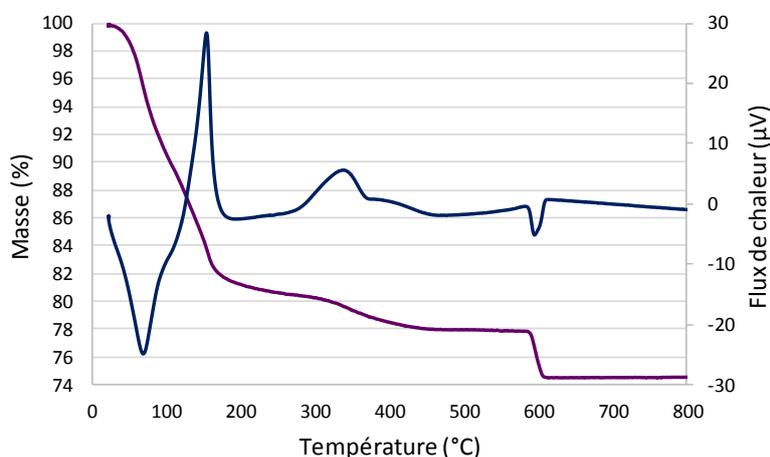


Figure 26 : Analyses thermodifférentielle et thermogravimétrique de U32R-NH_4 sous air

Le premier endotherme observé à 70°C correspond à la perte des molécules d’eau d’hydratation, suivi de la décomposition des peroxydes et hydroxydes matérialisée par l’exotherme à 150°C. Le second exotherme autour de 330°C signale la perte des ions ammonium. Enfin, le dernier pic endothermique à 600°C est associé à la réduction de UO_3 en $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.

Le diffractogramme haute température sous air présenté sur la figure 27 (pas de mesure : $0,02^\circ$; $16 < 2\theta < 60$) confirme la formation de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ à partir de 600°C.

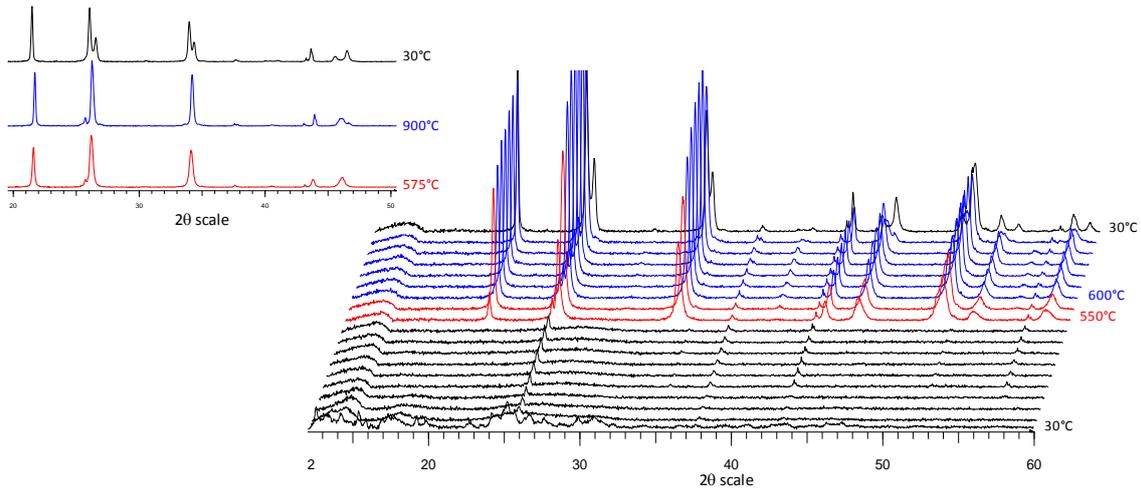


Figure 27 : Diffractogramme X haute température de U32R-NH4 sous air

Le produit reste amorphe jusqu’à 525°C, à 550°C l’oxyde d’uranium α -UO₃ cristallise. A 600°C, α' -U₃O₈ est formé. Lors du retour à l’ambiante, la forme basse température de cet oxyde, α -U₃O₈, est observée.

II E 1 2 Les peroxy-oxalates d’uranyle

A ce jour un seul peroxy-oxalate a fait l’objet d’une étude de décomposition thermique, il s’agit de **U₆₀Ox₃₀-K** (K₆₀[(UO₂)(O₂)₆₀(C₂O₄)₃₀]·nH₂O) [SIG09a]. Seule l’analyse thermogravimétrique a été réalisée sans identification des phases obtenues à haute température et sans mention de l’oxyde final formé. F. Blanchard [BLA13] a étudié la décomposition thermique de deux autres peroxy-oxalates d’uranyle : **U₂Ox₄-NH₄** et **U₅Ox₅-NH₄**.

La décomposition thermique de **U₂Ox₄-NH₄** a été suivie par ATD/ATG (figure 28).

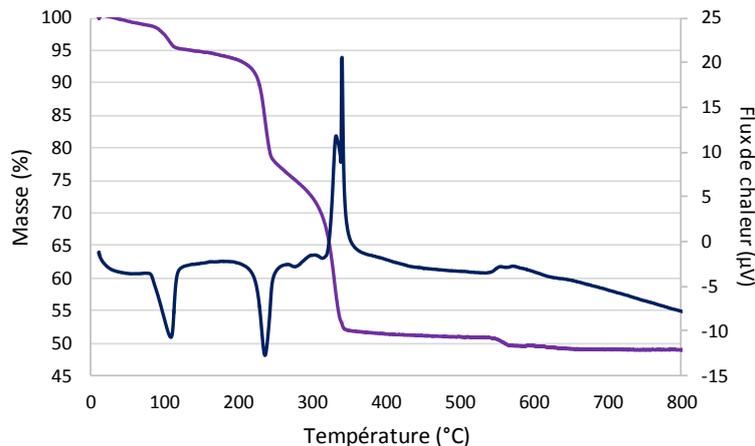


Figure 28 : ATD/ATG de U₂Ox₄-NH₄ sous air

La perte de masse de 46,4%, conduisant à α -U₃O₈, concorde avec la formule (NH₄)₃[(UO₂)(O₂)_{0,5}(C₂O₄)₂]·0,5H₂O. Les endothermes à 100°C et 240°C concordent avec la perte des molécules d’eau et des oxalates. De même les départs de CO, CO₂, NH₃ et O₂, de façon

exothermique à 350°C, sont ici nettement visibles. A contrario les exothermes à 560°C observés pour la cristallisation de UO_3 et le passage $UO_3 \rightarrow U_3O_8$ sont ici difficilement observables.

Le diffractogramme haute température sous air de $U_2Ox_4-NH_4$ est présenté figure 29 (pas de mesure : $0,03^\circ$; $10 < 2\theta < 80$).

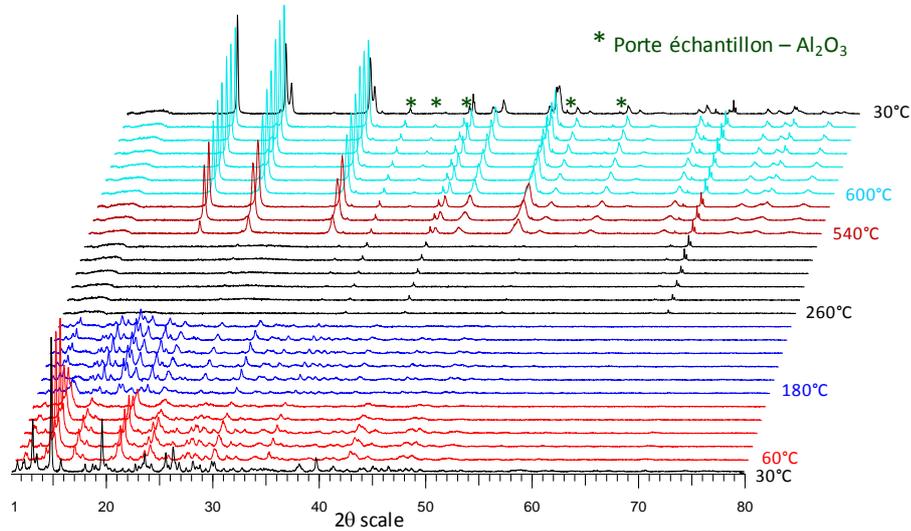


Figure 29 : DRX haute température de $U_2Ox_4-NH_4$ sous air

Le composé, cristallisé à température ambiante, subit deux changements de phase à 60°C et 180°C pour devenir amorphe à partir de 260°C. A partir de 540°C l’oxyde d’uranium $\alpha-UO_3$ cristallise, il se réduit en $\alpha'-U_3O_8$ à 600°C. Lors du retour à l’ambiante, la forme basse température de cet oxyde, $\alpha-U_3O_8$, est obtenue. A noter que les températures de transition observées sur les diffractogrammes sont les mêmes que celles observées au cours de la décomposition thermique.

Les analyses ATD/ATG (figure 30) de $U_5Ox_5-NH_4$ montrent une perte de masse de 39,2% en accord avec la formule $(NH_4)_2[(UO_2)(O_2)(C_2O_4)] \cdot 2H_2O$.

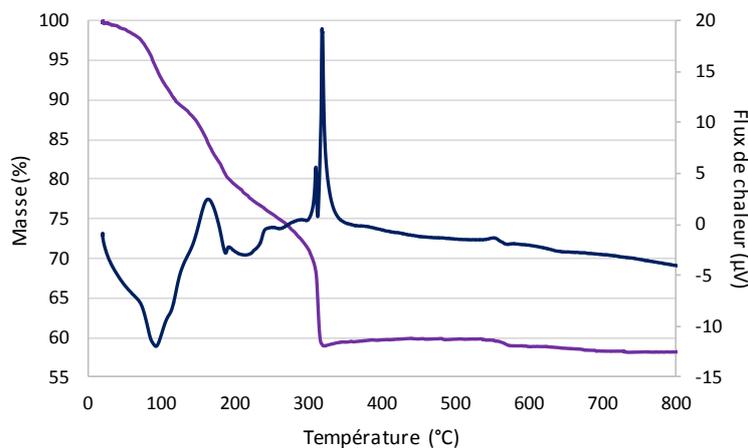


Figure 30 : ATD/ATG de $U_5Ox_5-NH_4$ sous air

Le signal exothermique à 165°C correspond à la décomposition du peroxyde. La décomposition des oxalates et de l’ammonium, sous forme de CO , CO_2 et NH_3 , correspond aux exothermes à 310 et 330°C.

Le diffractogramme haute température est présenté figure 31 (pas de mesure : $0,02^\circ$; $5 < 2\theta < 60$).

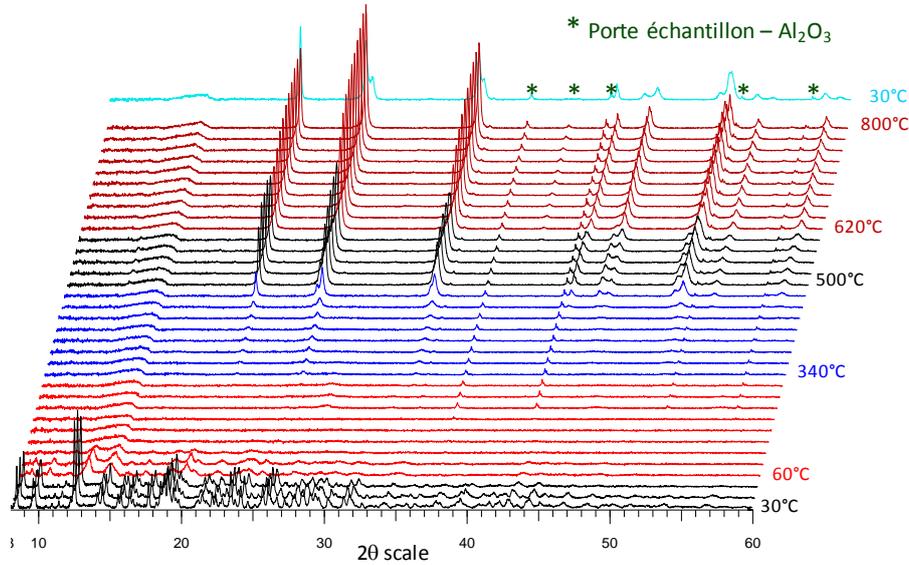


Figure 31 : DRX haute température de $U_5O_{x5}-NH_4$ sous air

$U_5O_{x5}-NH_4$ perd sa cristallinité dès $50^\circ C$, à partir de $340^\circ C$ $\alpha-UO_3$ commence à cristalliser pour être parfaitement cristallisé à $500^\circ C$. A $600^\circ C$, la réduction en $\alpha'-U_3O_8$ est observée. Lors du retour à l’ambiante, la forme basse température de cet oxyde, $\alpha-U_3O_8$, est obtenue.

II E 2 Décomposition thermique des peroxydes mixtes uranyle/néodyme

II E 2 1 La couronne U32R-Nd

L’analyse thermogravimétrique sous air de la couronne échangée **U32R-Nd** est présentée figure 32.

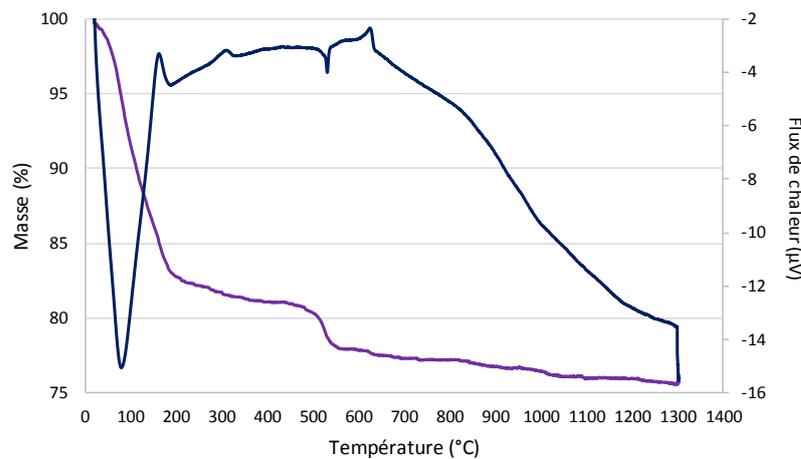


Figure 32 : ATD/ATG de $U_{32}R-Nd$ sous air

Elle révèle une transformation incomplète à $1300^\circ C$ (limite d’utilisation de l’appareil). La perte totale de 24,4% traduit une calcination quasi-complète en accord avec une calcination de $Nd_{0,41}[(UO_2)(O_2)_{1,25+x}(OH)_{0,75-2x}] \cdot 4H_2O$ en $Nd_{0,29}U_{0,71}O_{2+x}$ ($x > 0$). Le premier endotherme observé à

80°C correspond à la perte des molécules d’eau d’hydratation, suivi de la décomposition des peroxydes et hydroxydes (endotherme à 190°C). Les exothermes à 310 et 630°C peuvent être liés à la perte de peroxydes ou d’hydroxydes résiduels, tandis que l’endotherme à 530°C signale le plus souvent la cristallisation d’un oxyde.

Cette décomposition incomplète est confirmée par thermodiffraction X (figure 33) (pas de mesure : 0,02° ; 5 < 2θ < 80) qui précise les mécanismes de décomposition thermique étudiés jusqu’à 1100°C (limite d’utilisation de l’appareil).

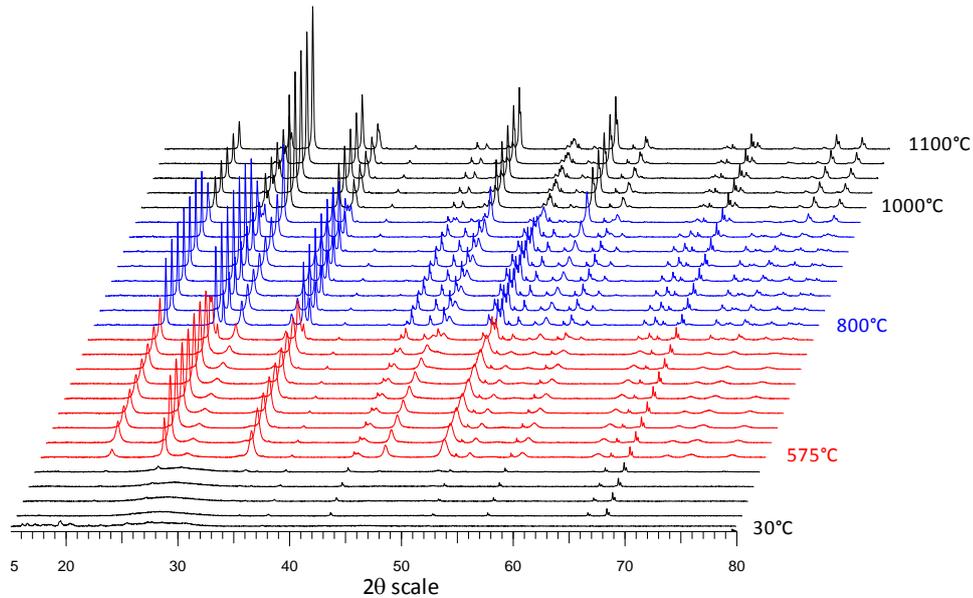


Figure 33 : DRX haute température de U32R-Nd sous air

La phase est amorphe dès l’ambiante et ce jusqu’à 575°C où α -UO₃ cristallise en mélange avec une faible proportion de phase fluorine notée F. A 800°C, α -UO₃ est réduit en α -U₃O₈ et la proportion de F croît avec la température. Enfin, U₂O₅ est obtenu à 1000°C, toujours en mélange avec F dont la quantité continue d’augmenter avec la température.

Une phase pure de type fluorine est obtenue par chauffage au four à 1400°C à l’air. Le paramètre de maille de cet oxyde ($a = 5,4356(7) \text{ \AA}$) est légèrement inférieur à celui de l’oxyde UO₂ ($a = 5,468(1) \text{ \AA}$), ce qui indique la formation d’un oxyde mixte stœchiométrique de composition proche de U^{VI}_{0,145}U^{IV}_{0,565}Nd^{III}_{0,29}O₂.

II E 2 2 La sphère U28-Nd

La calcination à 1400°C sous air de ce composé conduit à la formation d’une phase de structure type fluorine. Le paramètre de maille de cet oxyde ($a = 5,434(4) \text{ \AA}$) est très proche de celui de l’oxyde obtenu par décomposition thermique de **U32R-Nd** sous air. Cette phase est un oxyde mixte stœchiométrique de composition proche de U^{VI}_{0,135}U^{IV}_{0,595}Nd^{III}_{0,27}O₂.

III Orientations d’études

III A Les peroxydes et peroxy-oxalates d’uranium et d’ammonium

Les études de F. Blanchard basées sur un mode de synthèse par précipitation indirecte, la diffusion liquide-gaz, ont permis l’obtention de cristaux de sept phases, formées de clusters d’uranyle, isotopes de ceux présentés dans la littérature et contenant le cation ammonium au sein de leurs structures. Il s’agit des peroxydes ou peroxy-oxalates **U₂O_x**, **U₅O_x**, **U₁₀O_x**, **U₅O_x**, **U₅O_x**, **U₆₀O_x** et **U₆₀O_x**. Les phases obtenues sont représentées sur la figure 34.

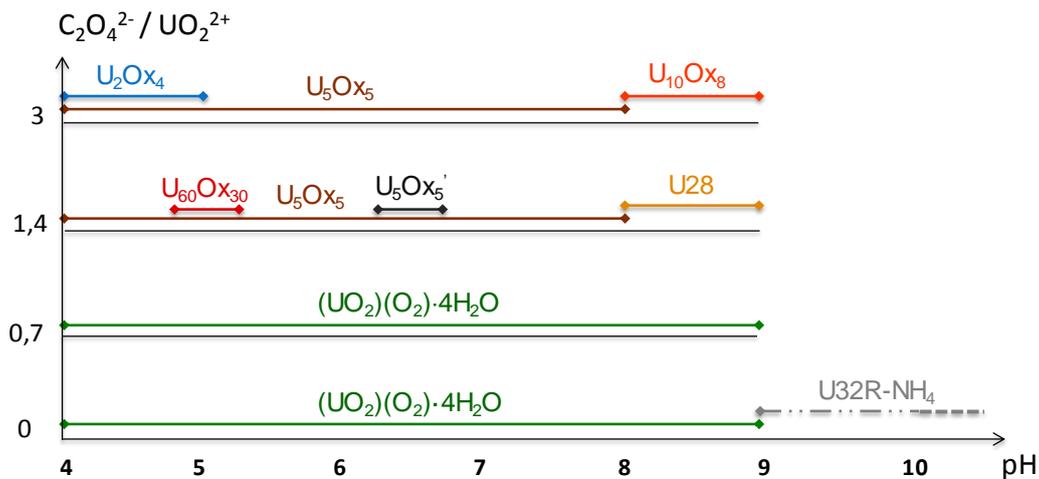


Figure 34 : Phases obtenues sous forme monocristallines (excepté $(\text{UO}_2)(\text{O}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenu sous forme de poudre) dans l’étude de F. Blanchard [BLA13, BLA16a]

Ces phases cristallisées présentent donc l’intérêt premier de contenir le cation ammonium, labile thermiquement, comme compensateur de charges. L’utilisation d’un tel cation permet d’obtenir, par décomposition thermique, des oxydes simples d’uranium à relativement basse température, UO_3 , U_3O_8 ou UO_2 selon les conditions du traitement thermique. La méthode de diffusion liquide-gaz utilisée jusqu’à alors ne permettait d’obtenir qu’une petite quantité de monocristaux, indispensables aux études structurales, mais peu stables avec des conditions d’obtention difficilement contrôlables. Un seul essai avait été réalisé par la méthode de précipitation directe et conduit à la formation de $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$ qui présentait alors un grand intérêt. A la lumière de ces résultats il convient, en utilisant le mode de précipitation directe et non plus la diffusion, de poursuivre les études en ce sens *via* la synthèse d’autres nano-clusters d’uranyle en utilisant le cation ammonium comme compensateur de charges et pour une gamme de concentrations variée. L’obtention de monocristaux était essentielle au travail pionnier de F. Blanchard et s’est révélée extrêmement fructueuse. Cependant ces cristaux sont peu stables et les phases obtenues s’amorphisent très rapidement. Certaines conditions expérimentales conduisent à des précipités amorphes qui méritent d’être étudiées de façon plus approfondies.

III B Les peroxydes d’uranium et cations non labiles thermiquement

L’utilisation de cations non labiles thermiquement, facilement localisables par diffraction X, a pour but une meilleure compréhension des mécanismes de synthèse. La plupart des peroxydes et peroxy-oxalates présentés précédemment possèdent des mono-cations non labiles thermiquement : K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ ou encore Na^+ . Le choix d’étude s’est porté sur deux cations en particulier : le calcium et le rubidium. La synthèse de ces composés a pour but une meilleure compréhension des phénomènes d’échange par localisation de ces ions au sein des structures obtenues. Si leur échange par des ions lanthanide ou actinide est total, ils permettront *in fine* d’obtenir des oxydes mixtes U/Ln ou U/An exempts de ces cations calcium ou rubidium.

III C Préparation de peroxydes ou peroxy-oxalates mixtes U^{VI} - Ln^{III} , précurseurs d’oxydes

L’un des objectifs de ces travaux de thèse est de poursuivre la préparation de peroxydes d’uranyle contenant un cation labile thermiquement, le cation ammonium. La possibilité d’obtenir des peroxydes mixtes à partir de ces peroxydes d’uranyle en y incorporant des lanthanides (simulants des actinides (III)) ou encore des cations tétravalents et notamment le thorium (utilisé pour simuler le plutonium (IV)) a été vérifiée [BLA16b]. En ce sens les recherches doivent continuer. Enfin la finalité est l’obtention d’un oxyde mixte U-M ($M = Ln^{3+}$, An^{4+}) par calcination sous air que ce soit à partir de phases cristallisées ou de précipités amorphes.

La décomposition thermique des peroxydes et peroxy-oxalates à base d’uranyle et d’ammonium parfaitement caractérisés sera abordée dans un premier temps afin de mieux comprendre les mécanismes de décomposition et de mieux caractériser les oxydes obtenus d’un point de vue structural et microstructural selon le précurseur et les conditions de décomposition.

Dans un second temps la décomposition thermique des peroxydes mixtes U^{VI} – Ln^{III} sera étudiée jusqu’à la caractérisation des oxydes mixtes obtenus.

CHAPITRE II :

Les peroxydes et peroxy- oxalates d'uranyle, phases cristallisées

Chapitre II : Les peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle, phases cristallisées

I Mode de synthèse

Dans le cadre de cette étude sur les peroxydes et peroxy-oxalates d'uranium le mode de synthèse pour obtenir les composés, cristallisés ou non, est la méthode par précipitation directe. Deux protocoles expérimentaux ont été mis en place en fonction des cations utilisés : labile (NH_4^+) ou non (Ca^{2+} , Rb^+).

I A Protocole expérimental avec utilisation du cation ammonium

Dans le cadre de l'étude de F. Blanchard [BLA13] les composés ont été obtenus par utilisation d'un non solvant : le méthanol. Une solution de nitrate d'uranyle est préparée, puis de l'oxalate d'ammonium et du peroxyde d'hydrogène sont ajoutés. Le pH est ensuite ajusté *via* l'ajout d'une solution d'ammoniaque. L'ensemble est transféré dans un contenant hermétique dont le fond est rempli de méthanol qui migre par diffusion de vapeur dans le milieu de cristallisation (figure 35). Un seul essai a été réalisé à pH 10 en diffusion de vapeur et en précipitation directe, il a conduit à la formation de $\text{U}_3\text{O}_2\text{R-NH}_4$. Ce mode de synthèse, dont les conditions sont difficilement contrôlables, ne permet d'obtenir qu'une petite quantité de monocristaux et ne permet pas son application industrielle.

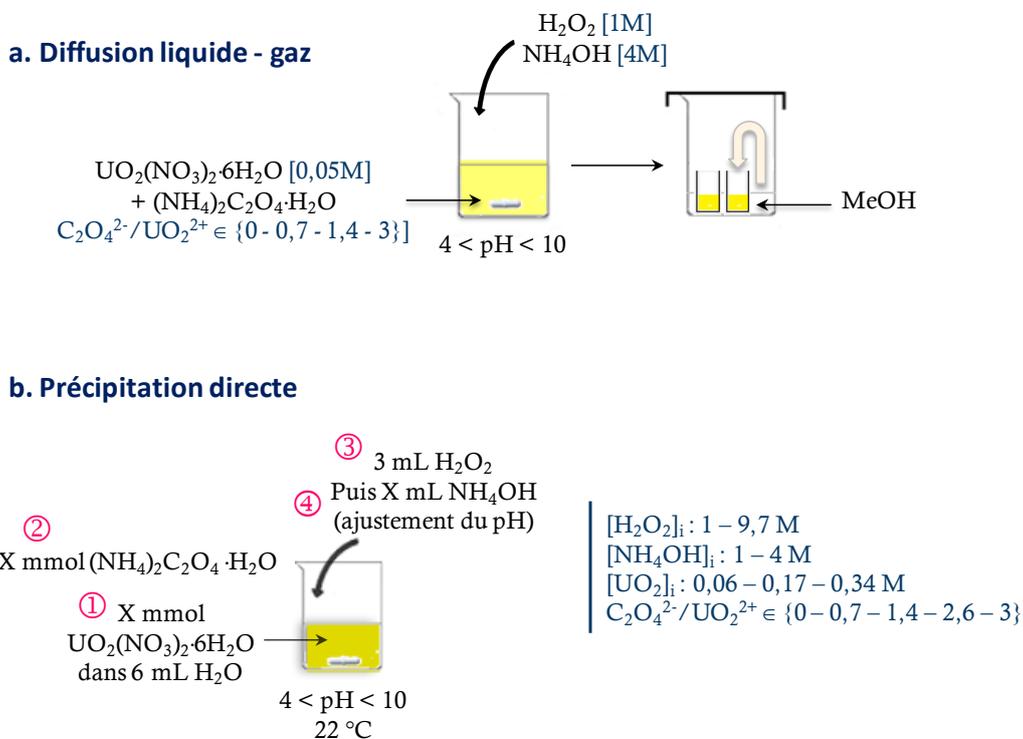


Figure 35 : Représentation schématique des ancien (a) et nouveau (b) protocoles expérimentaux avec utilisation du cation NH_4^+

Pour cette présente étude le mode de précipitation utilisé est la méthode directe (figure 35b). Le seul essai réalisé ultérieurement avait conduit à la formation de $U_3O_8-NH_4$. Ce mode de précipitation, plus facilement applicable industriellement, présente donc l'intérêt de contrôler parfaitement les différents facteurs et conduit à des rendements proches de 90%. Le mode opératoire est simplifié afin d'obtenir les meilleures rentabilité et reproductibilité. Pour cela du nitrate d'uranyle est dissous dans de l'eau, on ajoute à la solution de l'oxalate d'ammonium, puis de l'eau oxygénée en excès. Deux concentrations initiales ont été utilisées pour l'eau oxygénée, 9,7M et 1M. Les précédents essais ont été réalisés avec une concentration initiale en H_2O_2 de 9,7M, il convenait donc de diminuer cette concentration afin de juger de son impact sur les différents produits obtenus. Enfin l'ajustement du pH se fait grâce à l'ajout d'une solution d'ammoniaque de concentration 4M ou 1M. De même, les précédents essais ont été réalisés avec une concentration initiale de 4M. Industriellement la concentration la plus faible possible est la plus judicieuse, il convenait donc parfaitement de diminuer cette concentration en ammoniaque à 1M. Finalement pour chacun de ces quatre couples de conditions expérimentales, trois concentrations initiales en uranium (0,06M - 0,17M et 0,34M) ont été testées.

Ces solutions ont été réalisées dans des béchers thermostatés puis transférées dans un bain thermostaté, tous deux à 22°C, afin de respecter l'équilibre des températures et d'éviter d'éventuels écarts dus aux variations climatiques. Dans la majorité des cas les béchers sont couverts avec du para-film afin d'éviter l'évaporation brutale de la solution. Dans quelques exceptions, si au bout de quelques semaines la précipitation n'a toujours pas débuté, le para-film est retiré. Dans des temps compris entre quelques heures et plusieurs semaines des composés se forment dans le fond des béchers.

Les différents précipités sont caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre, par spectroscopies Infra-rouge (IR), Ultra-violet visible (UV) et Raman, par analyse thermogravimétrique (ATG) couplées à la spectrométrie de masse (SM) et analyse thermodifférentielle (ATD), Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et cartographie microsonde. Quelques analyses d'ionisation par électrobuliseur (ESI-MS) sont ajoutées. Les espèces présentes dans ces composés sont dosées par ICP (Inductively Coupled Plasma) mais aussi par EDS (Electro-Dispersive Spectroscopy), par dosage colorimétrique et par la méthode de Kjeldahl.

Si les phases formées sont obtenues sous forme de monocristaux ceux-ci sont étudiés par diffraction des rayons X afin de déterminer les caractéristiques cristallographiques et, éventuellement, leur structure.

I B Protocole expérimental avec utilisation de cations non labiles thermiquement

Dans le cas du calcium, une solution de nitrate d'uranyle (1 mmol) est ajoutée goutte à goutte à un mélange contenant de l'eau oxygénée (9,7 ou 17,6M), de l'hydroxyde d'ammonium (4M) et de l'hydroxyde de calcium solide (1 mmol).

Dans le cas du rubidium le mode opératoire est basé sur celui utilisé avec l'ammonium : du nitrate d'uranyle (1 mmol) est dissous dans de l'eau, on ajoute à la solution de l'eau oxygénée en excès (1 - 9,7 ou 17,6M) puis de l'hydroxyde de rubidium.

II Phases obtenues avec le cation NH_4^+

Dans cette partie les résultats de l'étude du système $\text{UO}_2^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{O}_2^{2-}$ sont résumés. Le rapport oxalate/uranyle varie entre 0 et 3 avec les points intermédiaires de 0,7 - 1,4 et 2,6 dans la gamme de pH variant de 4 à 10. Trois concentrations initiales en ion uranyle ont été utilisées ($[\text{UO}_2] = 0,06\text{M} - 0,17\text{M}$ et $0,34\text{M}$), de même que deux concentrations en eau oxygénée ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\text{M}$ et $9,7\text{M}$) et deux concentrations en ammonium ($[\text{NH}_4\text{OH}] = 1\text{M}$ et 4M).

II A Concentration initiale $\text{UO}_2^{2+} = 0,06\text{M}$

Par souci de clarté, les phases ont été décrites selon quatre diagrammes représentant les quatre couples de concentration $[\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NH}_4\text{OH}]$. L'abscisse des axes représentant le pH tandis que l'ordonnée représente le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$. Les couples de concentration seront décrits comme sur la figure 36, les lettres A à D seront parfois accompagnées des concentrations en eau oxygénée et en hydroxyde d'ammonium notées entre crochets.

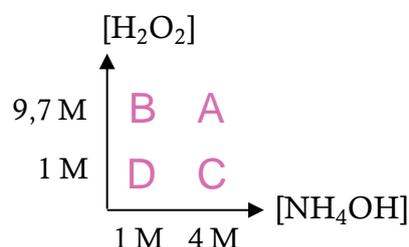


Figure 36 : Descriptif des couples de concentration $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NH}_4\text{OH}$

II A 1 Phases obtenues

II A 1 1 Evolution des solutions initiales

Le mode opératoire décrit au paragraphe précédent a permis l'obtention de plusieurs phases. Les différentes concentrations initiales entraînent des variations de précipité et/ou de dissolution.

▪ $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 0$

Lors de l'ajout de H_2O_2 dans la solution de nitrate d'uranyle un précipité jaune se forme instantanément. Ce précipité ne se dissout qu'à partir de pH 9 pour les couples de concentration A, B et C tandis que pour le couple D ce précipité est toujours présent, même aux pH élevés.

▪ $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 0,7$

Lors de l'ajout de H_2O_2 dans la solution de nitrate d'uranyle un précipité jaune se forme instantanément. Ce précipité ne se dissout qu'à partir de pH 9 pour les couples A et B (H_2O_2 9,7M) tandis que pour C et D (H_2O_2 1M) ce précipité est toujours présent.

▪ $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 1,4$

Lors de l'ajout de H_2O_2 dans la solution de nitrate d'uranyle, il n'y a pas de formation de précipité mais d'un gel qui se dissout dès les premiers ajouts de NH_4OH pour donner une solution translucide jaune. Pour les couples A et B on constate une coloration de la solution en orange à partir de pH 9 avec dégagement gazeux probablement du à la décomposition de l'eau oxygénée.

▪ $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 2,6$

Lors de l'ajout de H_2O_2 dans la solution de nitrate d'uranyle, il n'y a pas de formation de précipité mais d'un gel qui se dissout dès les premiers ajouts de NH_4OH pour donner une solution translucide jaune. A partir de pH 10 cette solution se colore en jaune – orangé avec dégagement gazeux.

▪ $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 3$

L'ajout de H_2O_2 à la solution de nitrate d'uranyle n'entraîne pas de formation de précipité mais d'un gel qui se dissout dès les premiers ajouts de NH_4OH pour donner une solution translucide jaune. A partir de pH 9 cette solution se colore en orange sauf dans le cas du couple D où elle reste jaune.

Les variations de couleur des solutions (jaune à orange) peuvent être à l'origine de la formation des composés contenant les clusters. En effet lorsqu'une petite quantité de $U_3O_8-NH_4$ est dissous dans de l'eau on voit une légère coloration orange de la solution. Une coloration jaune donnerait donc plus facilement de la studtite tandis qu'une coloration allant vers le rouge entrainerait la formation de clusters. Des études menées en solution pourraient valider ces hypothèses.

Les temps de précipitation varient, quant à eux, entre quelques heures et plusieurs semaines. Globalement, et le plus souvent, le temps de réaction est d'environ un mois afin d'avoir le maximum de précipité et un filtrat translucide. Les temps de réaction seront précisés par la suite pour chaque phase obtenue.

II A 1 2 Identification des phases formées

Les diagrammes présentant les phases obtenues en fonction du pH et des différentes concentrations sont représentés sur la figure 37.

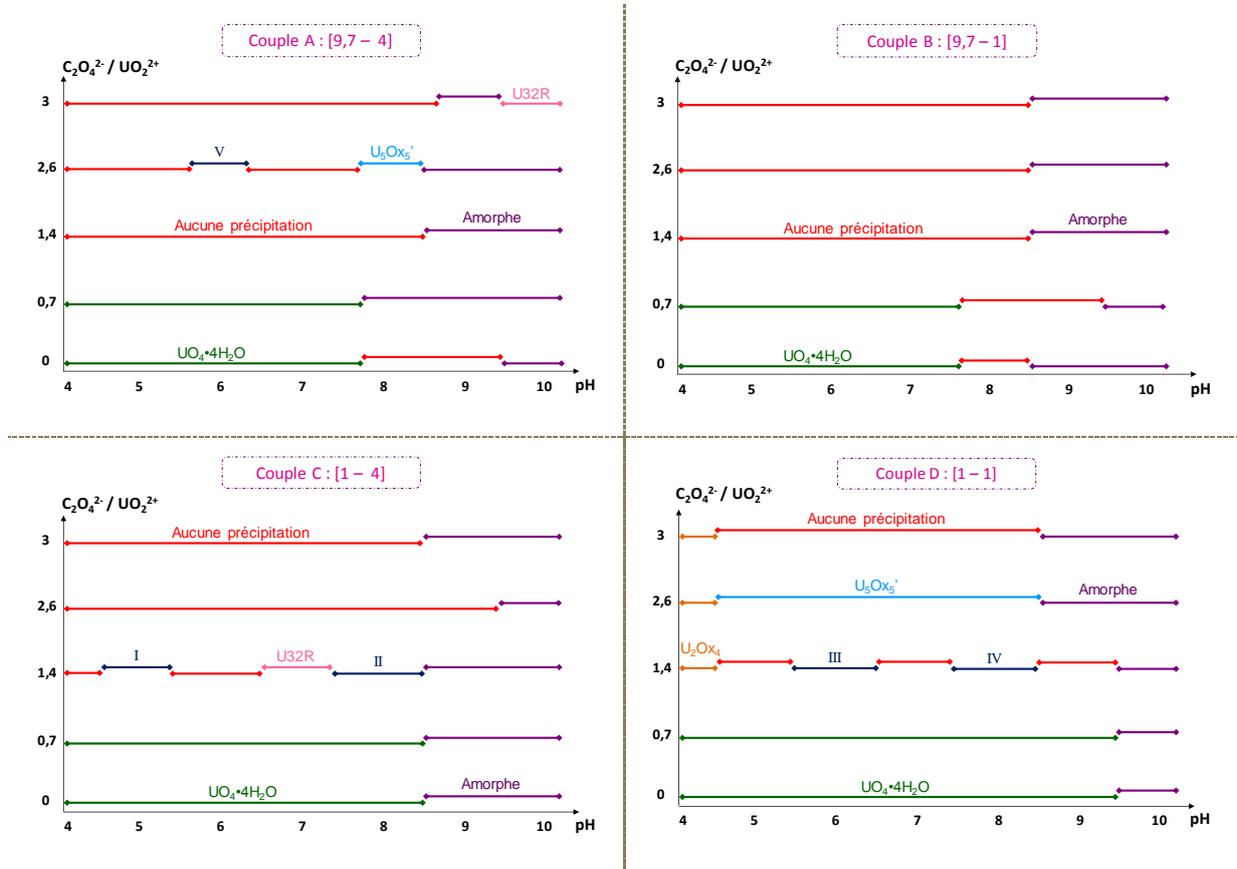


Figure 37 : Phases obtenues en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, de la concentration en eau oxygénée et en ammonium, $U_i = 0,06M$

Deux peroxydes et deux peroxy-oxalates d'uranyle et d'ammonium, déjà isolés par F. Blanchard, ont été obtenus dans certaines conditions chimiques : la studtite $(UO_2)(O_2) \cdot 4H_2O$, U_32R-NH_4 , $U_2Ox_4-NH_4$ et $U_5Ox_5'-NH_4$. Par ailleurs cinq nouvelles phases, notés I à V, ont été obtenues (conditions correspondant aux traits « bleu foncé »). Selon d'autres conditions la réaction conduit à la formation d'un gel inexploitable ou ne conduit à aucun précipité (conditions correspondant aux traits « rouge »). Enfin pour des pH supérieurs à 9, voir à 8 dans certains cas, des précipités amorphes sont obtenus (conditions correspondant aux traits « violet »); ceux-ci seront analysés dans le troisième chapitre.

Le peroxyde d'uranyle $(UO_2)(O_2) \cdot 4H_2O$ précipite sous forme d'une fine poudre jaune lorsque le rapport $C_2O_4^{2-} / UO_2^{2+}$ est égal à 0 et 0,7 pour des pH variant de 4 à 9 et ce quel que soit le couple de concentration $[H_2O_2 - NH_4OH]$.

Le peroxy-oxalate d'uranyle $U_5Ox_5'-NH_4$ a été obtenu dans cinq cas avec un rapport $C_2O_4^{2-} / UO_2^{2+}$ de 2,6 : un seul dans le cas du couple A et à pH 8, noté cas 1, et les autres dans le cas du couple D avec un pH variant entre 5 et 8, notés cas 2 à 5. Dans les cinq cas des cristaux jaunes

en forme de plaquettes sont formés au bout d'une trentaine de jours (figure 38). Alors que dans le cas 1 les cristaux sont formés dans un b cher fermé, dans les autres c'est l'évaporation de la solution qui permet leur cristallisation.



Cas 1, **A** : [9,7 – 4] – pH 8

Cas 2, **D** : [1 – 1] – pH 5

Cas 4, **D** : [1 – 1] – pH 7

Figure 38 : Monocristaux $U_5Ox_5'-NH_4$ observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,06M$

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (annexe 1A_1) a révélé une amorphisation dans le cas 1 tandis que les poudres sont parfaitement cristallisées dans les autres cas et correspondent au composé $U_5Ox_5'-NH_4$ caractérisé par F. Blanchard (figure 39).

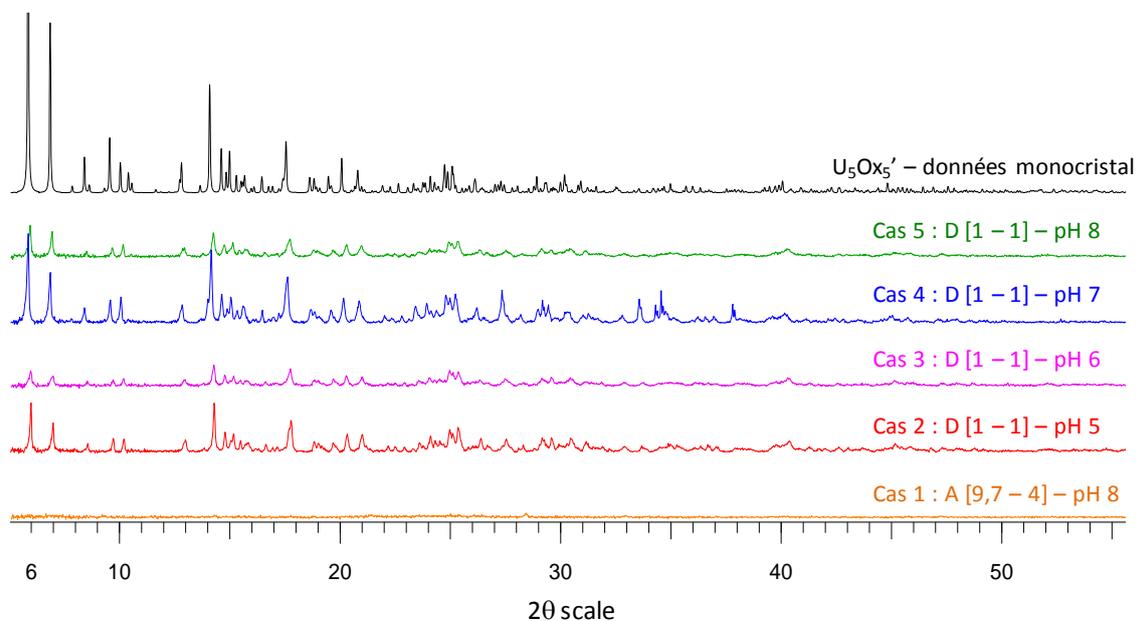


Figure 39 : Diffractogrammes X des composés $U_5Ox_5'-NH_4$ comparés au diagramme recalculé à partir de la structure, $U_i = 0,06M$

Les cristaux du cas 1 ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal (annexe 1A_3). Les différents tests ont permis d'obtenir les paramètres de maille. Le composé cristallise dans une maille monoclinique C [$a = 30,577(7) \text{ \AA}$, $b = 22,540(5) \text{ \AA}$, $c = 20,749(5) \text{ \AA}$, $\beta = 122,161(5)^\circ$; $V = 12106(9) \text{ \AA}^3$]. Les paramètres sont proches à ceux de $U_5Ox_5'-NH_4$ rapportés [BLA16a] cristallisant dans une maille monoclinique C2/c [$a = 30,761(4) \text{ \AA}$, $b = 22,674(3) \text{ \AA}$, $c = 20,944(3) \text{ \AA}$, $\beta = 122,231(3)^\circ$; $V = 12357(3) \text{ \AA}^3$].

Pour le couple de concentration D et pour un pH de 4 le peroxy-oxalate $\text{U}_2\text{Ox}_4\text{-NH}_4$ est obtenu pour les rapports $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+} = 1,4 - 2,6$ et 3. Il cristallise au bout d'une vingtaine de jours sous forme de gros grains jaunes de forme plus ou moins sphériques (figure 40).



Figure 40 : Composé $\text{U}_2\text{Ox}_4\text{-NH}_4$ observé sous loupe binoculaire, $U_i = 0,06\text{M}$

Le composé obtenu est bien cristallisé et parfaitement identifié par diffraction des rayons X sur poudre (figure 41).

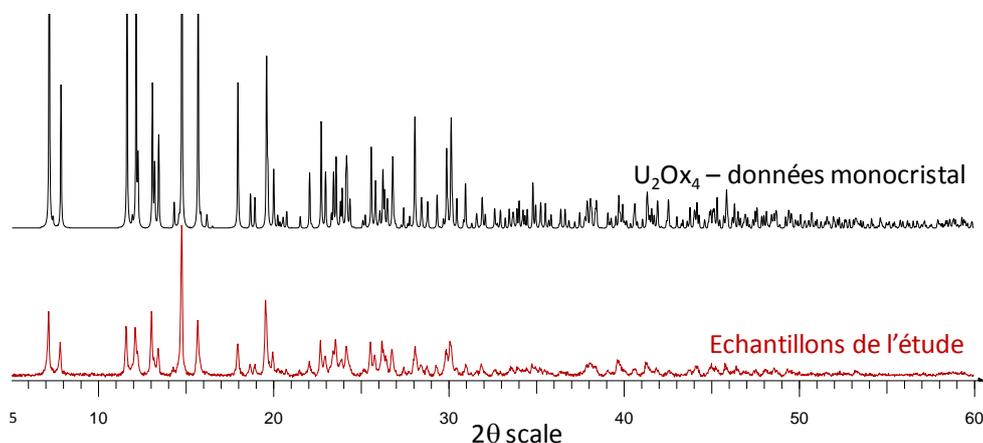


Figure 41 : DRX des composés $\text{U}_2\text{Ox}_4\text{-NH}_4$ comparés au diagramme recalculé à partir de la structure, $U_i = 0,06\text{M}$

Enfin le peroxyde d'uranyle U32R-NH_4 est obtenu dans des conditions différentes de celles normalement attendues. Pour rappel, dans les études précédentes, ce composé précipite dans les conditions : couple A, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+} = 0$, pH 10. Dans cette étude des plaquettes de couleur jaune cristallisent dans deux cas : (i) couple A, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+} = 3$, pH 10 et (ii) couple C, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+} = 1,4$, pH 7. Il est à noter cependant que dans le cas (i) les monocristaux sont obtenus au bout de quelques heures tandis que dans le cas (ii) l'évaporation de la solution durant un mois est nécessaire pour l'obtention des cristaux (figure 42).

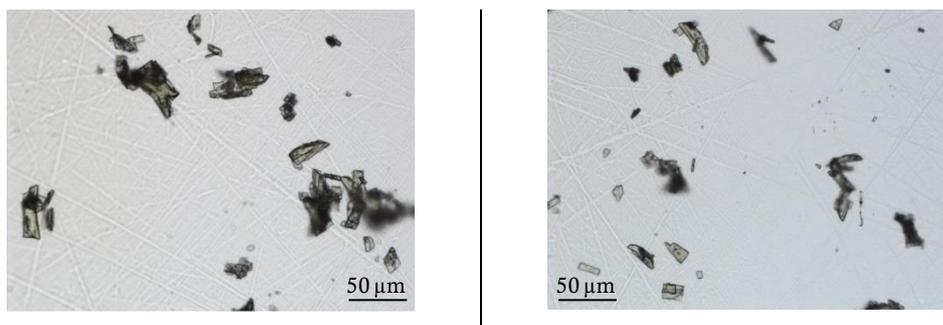


Figure 42 : Composés U32R-NH₄ (i) droite et (ii) gauche observés sous morpho-granulomètre, U_i = 0,06M

Les composés sont amorphes par diffraction des rayons X sur poudre. Des analyses ont donc été effectuées sur les monocristaux restés en solution et testés rapidement sous flux d'azote (annexe 1A_3) afin de limiter le contact avec l'air ambiant et empêcher ainsi l'amorphisation rapide du composé. Les paramètres de maille sont répertoriés dans le tableau 8. Les deux composés cristallisent dans une maille orthorhombique I dont les paramètres sont proches de ceux du composé **U32R-NH₄**.

Tableau 8 : Paramètres de maille des phases obtenues par comparaison avec U32R-NH₄, U_i = 0,06M

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
U32R-NH₄	19,1276 (8)	20,9557 (9)	35,344 (2)	14167 (1)
Cas (i)	19,071 (9)	20,779 (10)	35,059 (17)	13890 (20)
Cas (ii)	19,278 (13)	20,661 (13)	34,67 (2)	13811 (20)

II A 2 Description des nouvelles phases cristallisées

Cinq nouvelles phases ont été obtenues sous forme de monocristaux lors de ces études. Elles sont notées de I à V, leurs conditions expérimentales d'obtention sont résumées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Conditions expérimentales d'obtention des monocristaux I à V, U_i = 0,06M

	C ₂ O ₄ ²⁻ /UO ₂ ²⁺	[H ₂ O ₂] M	[NH ₄ OH] M	pH
Phase I	1,4	1	4	5
Phase II	1,4	1	4	8
Phase III	1,4	1	1	6
Phase IV	1,4	1	1	8
Phase V	2,6	9,7	4	6

Il est à noter qu'une faible concentration en H₂O₂ (1M) semble faciliter l'obtention de monocristaux. Les cristaux des phases I, III, IV et V sont sous forme de plaquettes hexagonales bien définies et épaisses tandis que la phase II cristallise sous forme de bâtonnets (figure 43).

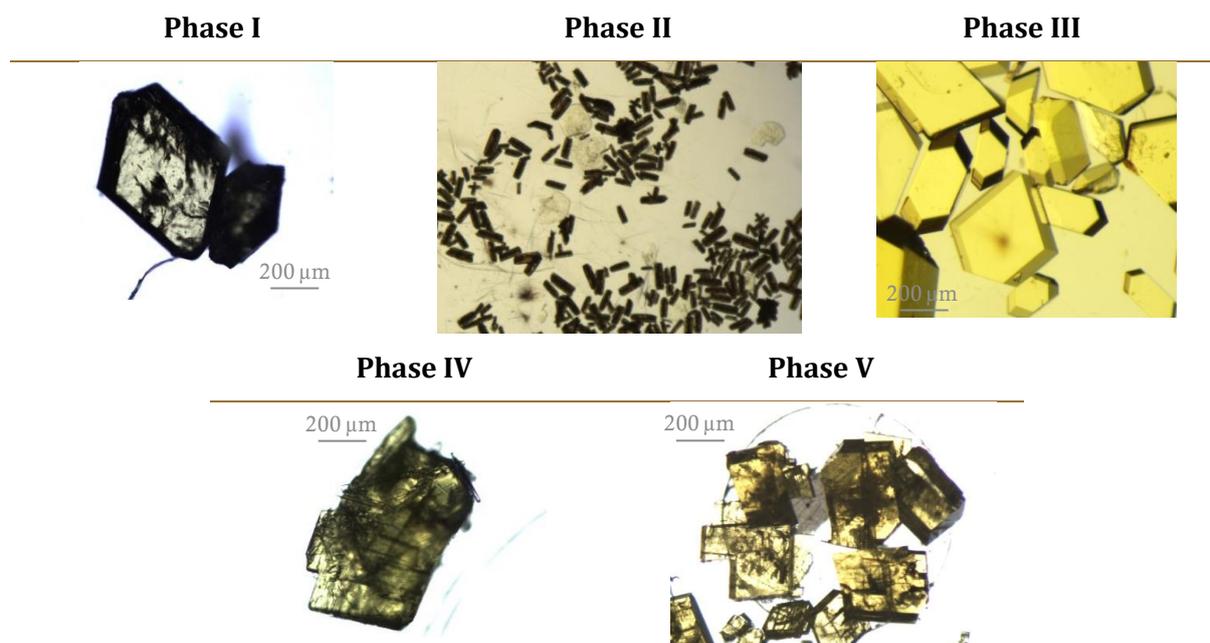


Figure 43 : Monocristaux des phases I à V observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,06M$

Les différentes symétries et paramètres de maille des monocristaux I à III ont été déterminés par diffraction des rayons X (tableau 10), les tests effectués sur les phases IV et V n'ont pas été concluants. La comparaison avec la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) indique que ces cristaux ne sont pas répertoriés, cependant leur instabilité à l'air libre, leur mauvaise cristallinité et la mauvaise reproductibilité n'ont pas permis, à ce jour, leur résolution structurale.

Tableau 10 : Paramètres de maille des monocristaux I à III, $U_i = 0,06M$

	Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Phase I	Mono C	49,73 (6)	27,79 (4)	50,28 (7)	113,46 (4)	63700 (110)
Phase II	Mono P	37,48 (16)	20,63 (8)	37,68 (16)	119,94 (6)	24900 (300)
Phase III	Mono C	48,60 (8)	28,38 (4)	54,82 (10)	124,48 (3)	62340 (170)

II B Concentration initiale $UO_2^{2+} = 0,17M$

Les résultats sont présentés de la même façon que pour l'étude précédente. Pour rappel quatre couples de concentrations $[H_2O_2 - NH_4OH]$ sont utilisés (figure 44).

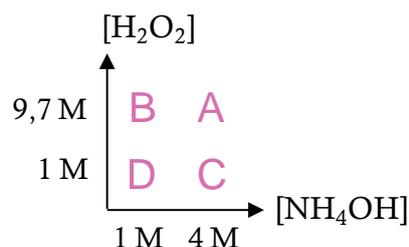


Figure 44 : Descriptif des couples de concentration $H_2O_2 - NH_4OH$

II B 1 Phases obtenues

II B 1 1 Evolution des solutions initiales

De même que précédemment plusieurs types de phases sont obtenus en fonction des concentrations initiales en réactifs, entraînant des variations au niveau des solutions initiales. Celles-ci sont identiques à celles rencontrées pour une concentration initiale en uranium de 0,06M (voir II A 1 1).

Les temps de précipitation varient, quant à eux, entre quelques heures à plusieurs semaines. Il est à noter que les réactions sont plus rapides dans ce cas par rapport à $U_i = 0,06M$. Une augmentation de la concentration initiale en uranium permet ainsi de diminuer les temps de précipitation qui seront précisés par la suite pour chaque phase obtenue.

II B 1 2 Identification des phases formées

Les diagrammes de la figure 45 présentent les phases obtenues en fonction du pH et des différentes concentrations.

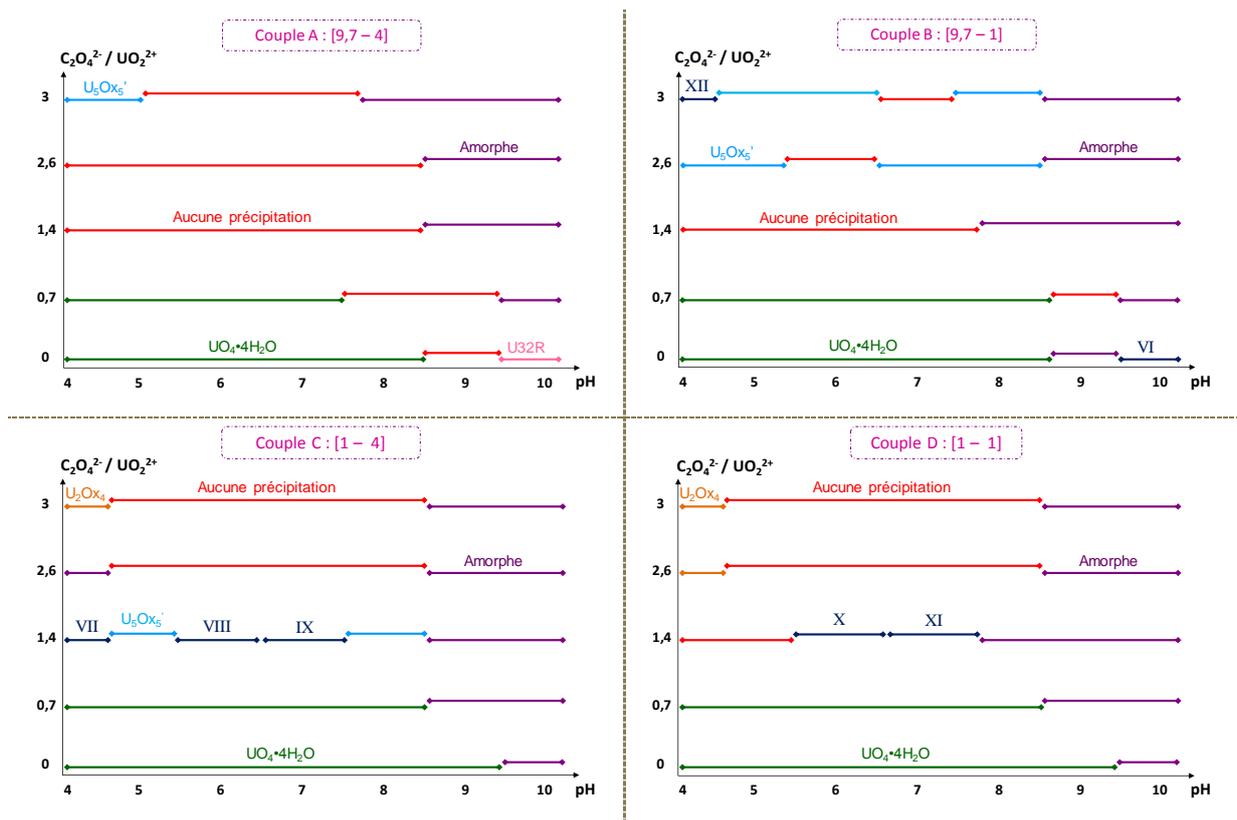


Figure 45 : Phases obtenues en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, de la concentration en eau oxygénée et en ammonium, $U_i = 0,17M$

Les comparaisons des phases obtenues pour les deux études ($U_i = 0,06M$ et $U_i = 0,17M$) révèlent les mêmes tendances : (i) à pH faible la formation de la studtite (conditions correspondant aux traits « vert ») pour les rapports $C_2O_4^{2-} / UO_2^{2+}$ les plus faibles et la non précipitation ou la formation d'un gel (conditions correspondant aux traits « rouge ») pour les rapports les plus élevés et (ii) à plus haut pH la formation des phases connues $U_3O_4-NH_4$, U_2Ox_4-

NH_4 et $\text{U}_5\text{Ox}_5'\text{-NH}_4$ et de précipités amorphes sont observés, dans certains cas, dès pH 7 (conditions correspondant aux traits « violet »). Par ailleurs sept nouvelles phases ont été isolées (conditions correspondant aux traits « bleu foncé ») notés respectivement phases VI à XII.

Le peroxyde d'uranyle $(\text{UO}_2)(\text{O}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ précipite sous forme d'une fine poudre jaune lorsque le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ est égal à 0 et 0,7 pour des pH variant de 4 à 9, dans certains cas, et ce quel que soit le couple de concentration $[\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NH}_4\text{OH}]$.

Pour les couples de concentration C et D et pour un pH de 4 le peroxy-oxalate $\text{U}_2\text{Ox}_4\text{-NH}_4$ est obtenu lorsque le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ est de 2,6 et 3. Il cristallise sous forme de gros grains jaunes identiques à ceux de l'étude pour $U_i = 0,06\text{M}$ pour le rapport 2,6 (cas 1) tandis que pour les deux autres cas (cas 2 et 3) une fine poudre jaune est obtenue.

Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre a permis de caractériser ces trois composés comme étant le peroxy-oxalate d'uranyle et d'ammonium $\text{U}_2\text{Ox}_4\text{-NH}_4$ caractérisé par F. Blanchard [BLA13] en comparant les diffractogrammes avec celui calculé à partir des données sur monocristal.

Le peroxy-oxalate d'uranyle et d'ammonium $\text{U}_5\text{Ox}_5'\text{-NH}_4$ a été obtenu dans onze cas pour les rapports $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ supérieurs à 1,4 et pour les trois couples de A, B et C. Une majorité de cristaux sont obtenus pour le couple B et ce pour des pH variant de 4 à 8. Les conditions d'obtention de ce composé sont donc très larges et permettent une facilité de cristallisation et d'identification. Les cristaux sont des plaquettes de couleur jaune (figure 46) dont le temps de cristallisation varie en fonction du mode de précipitation. En effet si le bécher est couvert avec du para-film les plaquettes seront cristallisées après plus d'un mois ; cependant si on laisse le bécher en évaporation quelques jours suffisent pour obtenir les monocristaux.

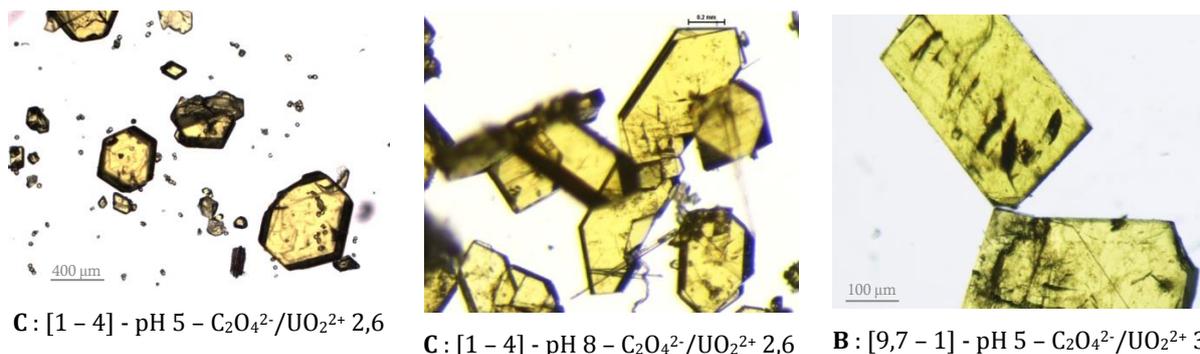


Figure 46 : Monocristaux $\text{U}_5\text{Ox}_5'\text{-NH}_4$ observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,17\text{M}$

Pour les composés obtenus avec le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+} = 3$ les analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont permis de les identifier comme étant $\text{U}_5\text{Ox}_5'\text{-NH}_4$ par comparaison avec le diffractogramme calculé à partir des données sur monocristal. Par ailleurs les composés obtenus pour les rapports de 1,4 et 2,6 présentent un caractère amorphe en DRX (figure 47).

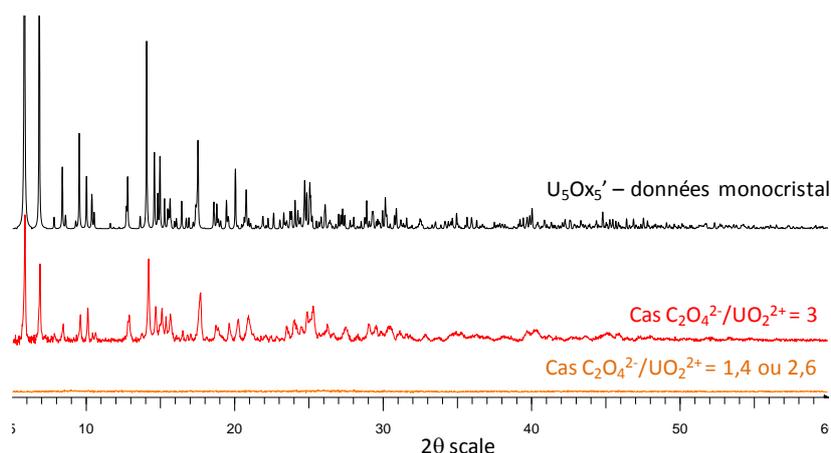


Figure 47 : Diffractogrammes X des composés $U_5Ox_5'-NH_4$ comparés au diagramme recalculé à partir de la structure, $U_i = 0,17M$

Les synthèses des composés amorphes par DRX sur poudre ont été réitérées afin de tester les monocristaux en solution. Les paramètres de maille de certains d'entre eux sont répertoriés dans le tableau 11. Tous cristallisent dans une maille monoclinique C dont les paramètres sont voisins de ceux de $U_5Ox_5'-NH_4$ cristallisant dans une maille monoclinique C2/c.

Tableau 11 : Paramètres de maille des phases obtenues par comparaison avec $U_5Ox_5'-NH_4$

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$U_5Ox_5'-NH_4$	30,761 (4)	22,674 (3)	20,944 (3)	122,231 (3)	12357 (3)
$C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 1,4$ C : [1 - 4] pH 5	30,572 (15)	22,558 (11)	20,815 (10)	122,160 (12)	12152 (12)
$C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 2,6$ B : [9,7 - 1] pH 4	30,251 (12)	22,553 (9)	20,803 (8)	122,360 (7)	12096 (12)
$C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 2,6$ B : [9,7 - 1] pH 7	30,231 (18)	22,577 (12)	20,577 (12)	121,898 (8)	11890 (30)

Le peroxyde d'uranyle U_32R-NH_4 est obtenu selon les conditions expérimentales optimales : pas d'apport d'oxalate, concentrations fortes en H_2O_2 et NH_4OH (couple A) à pH 10. Des cristaux jaunes sous forme de plaquettes sont obtenus, ils sont amorphes par diffraction des rayons X sur poudre mais leur analyse rapide par diffraction des rayons X sur monocristal a permis de confirmer la formation du peroxyde d'uranyle et d'ammonium U_32R-NH_4 avec les paramètres $a = 19,15(5)$ Å, $b = 21,02(3)$ Å, $c = 35,36(2)$ Å ; $V = 14201(8)$ Å³.

II B 2 Description des nouvelles phases cristallisées

II B 2 1 Analyses cristallographiques

Sept nouvelles phases ont été obtenues sous forme de monocristaux, elles sont notées VI à XII dans la continuité de l'étude avec $U_i = 0,06M$, leurs conditions expérimentales d'obtention sont résumées dans le tableau 12.

Chapitre II : Les peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle, phases cristallisées

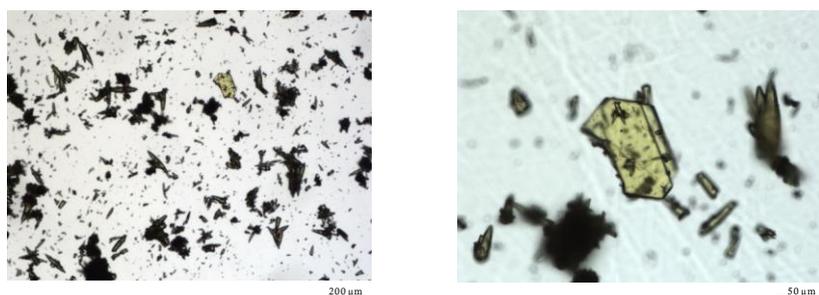
Tableau 12 : Conditions expérimentales d'obtention des monocristaux VI à XII, $U_i = 0,17M$

	$C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$	$[H_2O_2]$ M	$[NH_4OH]$ M	pH
Phase VI	0	9,7	1	10
Phase VII	1,4	1	4	4
Phase VIII	1,4	1	4	6
Phase IX	1,4	1	4	7
Phase X	1,4	1	1	6
Phase XI	1,4	1	1	7
Phase XII	3	9,7	1	4

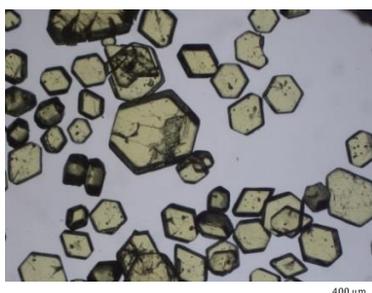
Il est à noter que, là encore, une faible concentration en H_2O_2 (1M) facilite l'obtention de monocristaux puisque, sur les sept phases, seulement deux sont obtenues pour une concentration initiale en H_2O_2 de 9,7M.

Les monocristaux sont, dans tous les cas, des plaquettes ou hexagones de couleur jaune (figure 48). Seules les phases VI et VII sont obtenues par b cher fermé au bout de quelques jours, les autres sont obtenues par évaporation de la solution avec formation de monocristaux après quelques semaines dans un bain thermostaté à 22 C.

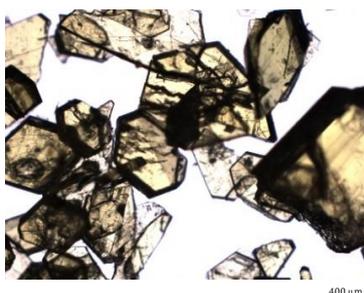
Phase VI



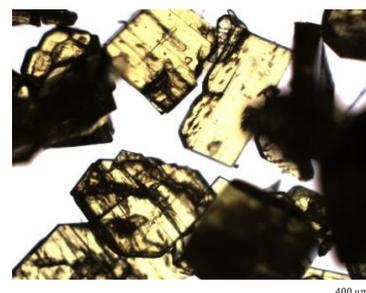
Phase VII



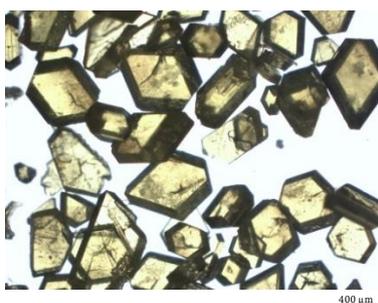
Phase VIII



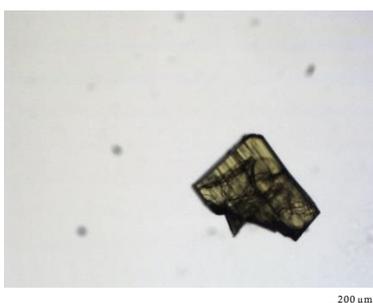
Phase IX



Phase X



Phase XI



Phase XII

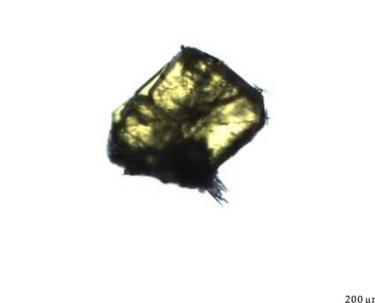


Figure 48 : Monocristaux des phases VI   XII observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,17M$

Après broyage les produits sont amorphes en diffraction des rayons X sur poudre. Les monocristaux ont donc été testés par diffraction X sur monocristal en les maintenant en solution. Les paramètres de maille obtenus pour les phases VII, X et XI sont répertoriés dans le tableau 13. Les différents tests effectués sur les phases IX et XII n'ont pas été concluants. De même que lors de l'étude précédente ($U_i = 0,06M$) leur mauvaise cristallisation ne permet, à ce jour, leur détermination structurale à l'exception de la phase VI qui sera présentée par la suite.

Tableau 13 : Paramètres de maille des monocristaux VII à XII, $U_i = 0,17M$

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Phase VI	Mono P	26,2761 (8)	20,471 (6)	29,2307 (9)	101,039 (2)	15432,21 (80)
Phase VII	Mono C	49,00 (2)	29,51 (15)	47,6 (2)	107,28 (6)	65800 (60)
Phase VIII	Tetra P	34,35 (4)	34,35	39,84 (5)	.	47010 (120)
Phase X	Mono C	45,99 (14)	32,13 (9)	27,94 (7)	123,51 (5)	34400 (300)
Phase XI	Tetra P	34,51 (3)	34,51	39,96 (4)	.	47600 (90)

Les différents paramètres obtenus permettent d'émettre l'hypothèse que les phases VIII et XI représentent un même composé.

La phase VI a été obtenue en mélange avec des « grains de riz », elle se caractérise par des monocristaux cubiques (figure 49) observés par microscopie électronique à balayage (annexe 1B).

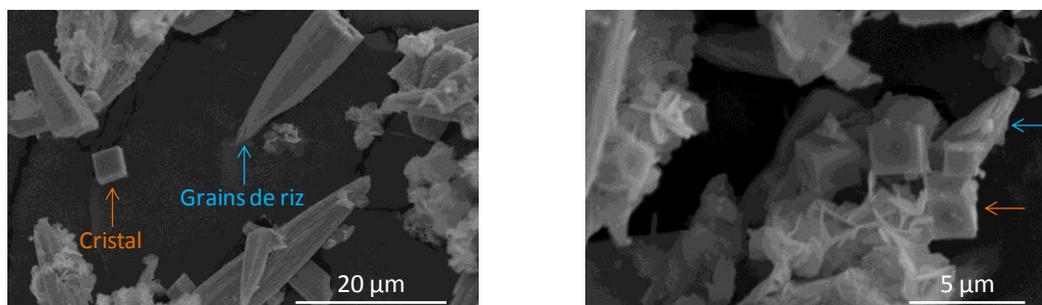


Figure 49 : Mélange « grains de riz » et cristaux cubiques de la phase VI observés par MEB

Les « grains de riz » sont amorphes par diffraction des rayons X sur monocristal. Les cubes cristallisent, quant à eux, dans une maille monoclinique $P2_1/n$ (tableau 13). La résolution structurale a permis de mettre en évidence la formation de l'ovoïde U44 de formule $[(UO_2)_{44}(O_2)_{66}]^{44+} \cdot nH_2O$ dont la structure est présentée figure 50. En admettant que toutes les charges soient compensées par des ions ammonium, la formule du composé **U44-NH₄** est $(NH_4)_{44}[(UO_2)_{44}(O_2)_{66}] \cdot nH_2O$.

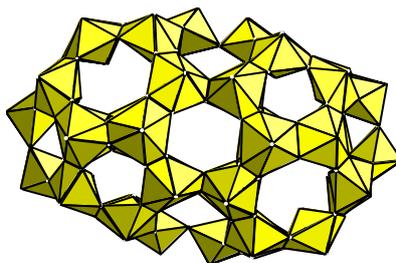


Figure 50 : Structure de l'ovoïde U44-NH₄

Ce cluster a déjà été obtenu par Sigmon *et al.* [SIG09b] avec K⁺ et Na⁺ comme cations compensateurs de charges dans le composé de formule proche de (Li,Na)₄₄[(UO₂)₄₄(O₂)₆₆].nH₂O qui cristallise dans la groupe spatial R-3. Malheureusement la réitération des synthèses n'a pas permis d'obtenir à nouveau ce composé, rendant impossible toute analyse complémentaire et notamment le dosage des ions ammonium.

II B 2 2 Analyses complémentaires

▪ Composés U₂Ox₄-NH₄

Les décompositions thermiques (annexe 1C) ont été suivies par ATD/ATG (figure 51) pour les composés caractérisés comme étant le peroxy-oxalate U₂Ox₄-NH₄.

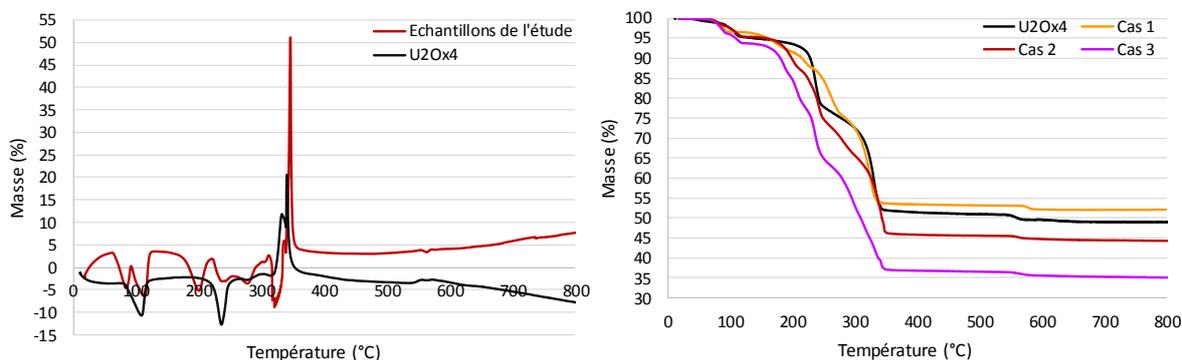


Figure 51: Analyses thermodynamiques (gauche) et thermogravimétrie (droite) des composés U₂Ox₄-NH₄, U_i = 0,17M

Plusieurs constats peuvent être faits (i) les ATD sont identiques pour les trois composés mais, par comparaison avec U₂Ox₄-NH₄, le premier pic endothermique est dédoublé (ii) les ATG sont différentes : le cas 1 est le plus proche de la décomposition thermique de U₂Ox₄-NH₄ avec cependant une perte en peroxydes à partir de 150°C au lieu de 200°C pour U₂Ox₄-NH₄. Même constat pour les cas 2 et 3 avec une perte de masse de plus en plus importante entre 100 et 400°C associées aux pertes des peroxydes puis aux oxalates et ammonium.

Les spectres infra-rouge (annexe 1D) sont identiques quel que soit le composé et les bandes observées correspondent aux liaisons attendues pour U₂Ox₄-NH₄.

Finalement le dosage des ions ammonium (annexe 2A) a permis une mesure moyenne de pourcentage massique de 10,4% obtenue pour les trois composés soit la valeur attendue (10,1%) pour la formule (NH₄)₆[(UO₂)₂(O₂)(C₂O₄)₄].2H₂O.

En conclusion les différents composés basés sur le dimère $\text{U}_2\text{Ox}_4\text{-NH}_4$, comme le laissait présager les différences de paramètres cristallins, doivent présenter des formules quelque peu différentes du composé initial caractérisé par F. Blanchard [BLA13, BLA16a]. Les différences notées sur les ATG permettent d'envisager des nombres de molécules d'eau variables d'un composé à l'autre.

▪ **Composés $\text{U}_5\text{Ox}_5\text{'-NH}_4$**

Les décompositions thermiques ont été suivies par ATD/ATG (figure 52) pour les composés caractérisés comme étant le peroxy-oxalate d'uranyle $\text{U}_5\text{Ox}_5\text{'-NH}_4$.

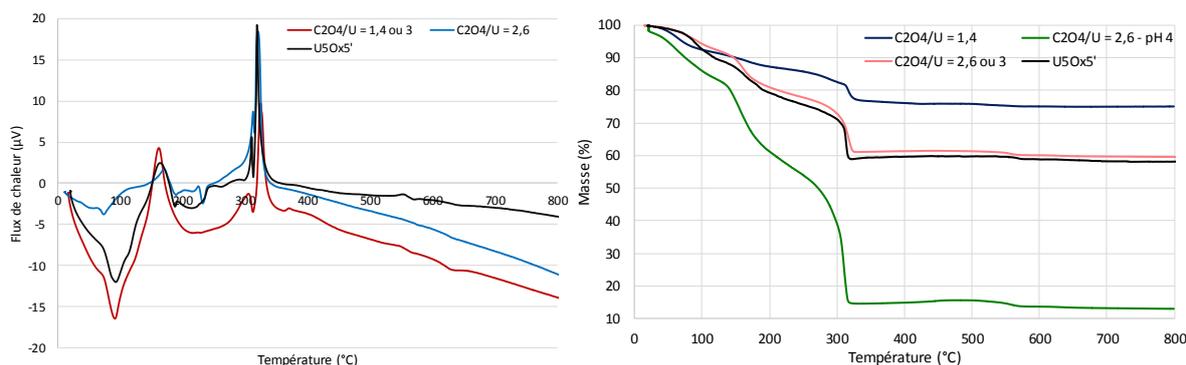


Figure 52 : ATD (gauche) et ATG (droite) des composés $\text{U}_5\text{Ox}_5\text{'-NH}_4$, $U_i = 0,17\text{M}$

Plusieurs constats peuvent être faits (i) par comparaison avec $\text{U}_5\text{Ox}_5\text{'-NH}_4$ les ATD sont identiques pour les composés ayant les rapports $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ de 1,4 ou 3 mais présentent un pic endothermique supplémentaire à 230°C pour les composés ayant le rapport 2,6 (ii) de même, les ATG sont identiques pour les composés ayant les rapports de 2,6 ou 3 mais présentent, pour le composé obtenu à pH 4, une perte de masse supérieure à 310°C associée à la décomposition des oxalates et des ammonium. La décomposition thermique des composés ayant le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ de 1,4 présente, quant à elles, une faible perte en peroxydes à 150°C suivie d'une faible perte en oxalates et ammonium à 310°C. Les composés ayant le plus fort rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ semblent donc parfaitement identiques à $\text{U}_5\text{Ox}_5\text{'-NH}_4$.

Les différences notées pour les autres composés peuvent se traduire par une présence supplémentaire d'oxalates en surface (formation d'oxalate d'ammonium par exemple) ou par une plus faible quantité d'eau.

Quel que soit le composé étudié, les spectres IR sont identiques (figure 53).

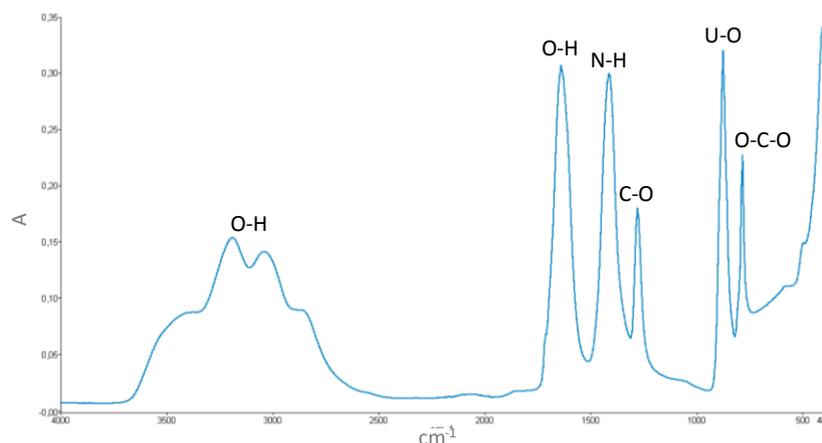


Figure 53 : Spectres infra-rouge des composés $U_5Ox_5'-NH_4$, $U_i = 0,17M$

Les bandes larges entre 3500 et 2700 cm^{-1} et le pic à 1630 cm^{-1} sont dues aux vibrations des molécules d'eau et des hydroxydes. Les liaisons N-H des ions ammonium vibrent à 1410 cm^{-1} et les deux pics correspondant aux modes de vibrations antisymétrique et symétrique de la liaison U-O sont observés entre 900 et 850 cm^{-1} . Les bandes attendues pour l'oxalate sont présentes à 1270 et 780 cm^{-1} .

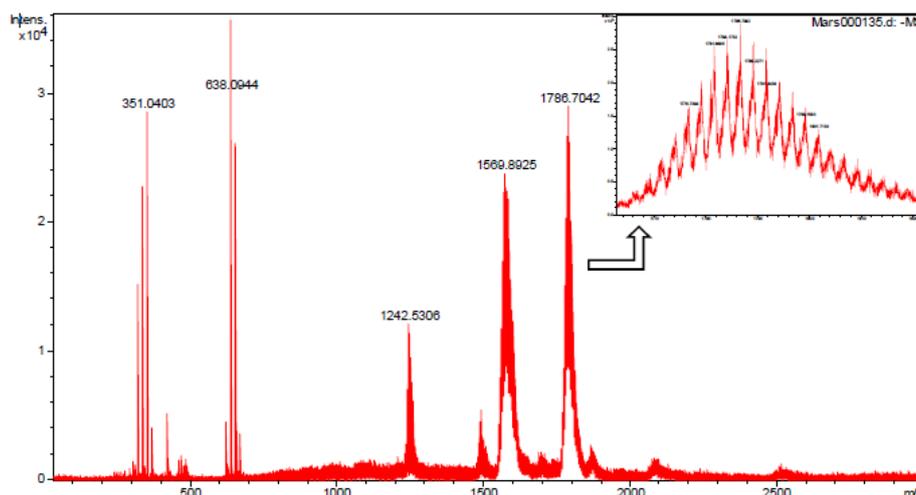
Les dosages des ions ammonium donnent les mêmes résultats quel que soit l'échantillon précurseur soit un pourcentage massique d'ions ammonium de 8,1%. Ce pourcentage est légèrement inférieur à celui calculé à partir de la formule de $U_5Ox_5'-NH_4$ qui est aux alentours de 8,6%.

▪ **U32R-NH₄**

Les pourcentages massiques des ions ammonium et peroxydes, déterminés par dosages, sont de 5,36 et 10,42% respectivement. Ils sont en accord avec la formule du composé **U32R-NH₄** pour lequel les pourcentages s'élèvent à 5,97 et 10,62% respectivement [BLA13].

L'échantillon **U32R-NH₄** a été analysé par ESI-MS (annexe 1E) en mode d'ionisation négatif (observation des ions de charge négative) et en mode positif, ce dernier ne montre aucune espèce différenciable du bruit de fond.

Le spectre de l'échantillon U32R-NH₄ en mode négatif est présenté sur la figure 54.


 Figure 54 : Spectre ESI-MS négatif à isCID = 0 eV de l'échantillon U32R-NH₄

Il présente de larges massifs de pics avec des maximums à 1242,53 – 1569,89 et 1786,70 m/z (où m représente la masse et z la valence) pour les plus intenses et 1491,02 - 1695,25 - 1854,64 - 2080,83 et 2512,04 m/z pour les plus faibles en intensité. Ces massifs sont caractéristiques d'ions de clusters d'uranyle et difficiles à identifier [BRE14]. Ils peuvent répondre à la formule $[(\text{NH}_4)_a(\text{UO}_2)_b(\text{O}_2)_b(\text{OH})_d]^{e-}$ et sont multichargés. Ils proviennent probablement d'une multitude d'espèces plus ou moins dessolvatées (perte et/ou gain de H_2O , HNO_3 , H^+ , OH^- ...). Les MS^2 de ces ions ne donnent pas de fragments observables sur le spectre.

L'augmentation de l'isCID (« *ion source collision induced dissociation* ») provoque le déplacement des massifs de pics vers les plus faibles m/z. Ceci est en accord avec une dissociation progressive des espèces. De simples pics sont également observés à plus faible m/z, aux alentours de 351,04 et 638,09 m/z. Ceux-ci semblent correspondre à de petits agrégats d'uranyle (voir tableau 14).

 Tableau 14 : Identification des ions observés sur les spectres de masse obtenus avec le mode d'ionisation négatif, U32R-NH₄

m/z	Identification
319,05	$[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{OH})]^-$
321,06	$[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$
334,03	$[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2]^{2-}$
336,05	$[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{OH})_2]^{2-}$
351,04	$[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})]^{2-}$
366,01	$[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]^{4-}$
638,06	$[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{OH})]_2^{2-}$

▪ Nouvelles phases

En raison de la difficulté de reproduction des synthèses, certaines analyses complémentaires n'ont été réalisées que sur quelques nouvelles phases.

Les spectres IR révèlent deux tendances et la présence des mêmes groupements au sein des phases (figure 55).

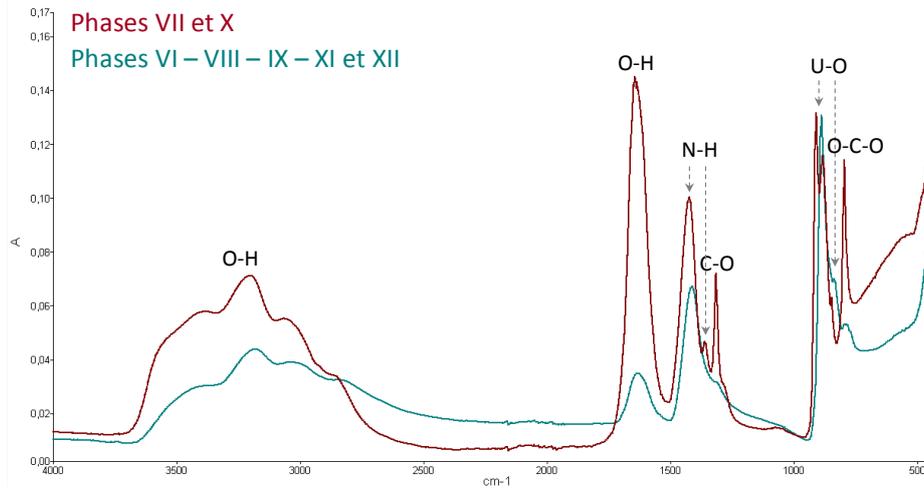


Figure 55 : Spectres IR des nouvelles phases VI à XII, $U_i = 0,17M$

Les spectres IR des sept phases sont quasiment identiques avec une très légère différence pour les phases VII et X. Pour les deux tendances les bandes entre 3500 et 2700 cm^{-1} et le pic à 1630 cm^{-1} sont attribuées aux O-H des molécules d'eau et des hydroxydes. Les liaisons N-H vibrent à 1420 cm^{-1} avec une bande supplémentaire à 1360 cm^{-1} pour les phases VII et X. Les bandes attendues pour l'oxalate sont présentes à 1310 et 790 cm^{-1} dans les deux cas avec une atténuation cependant pour les phases VI, VIII, IX, XI et XII. Finalement les pics de la liaison U-O sont observés entre 890 et 830 cm^{-1} avec une bande supplémentaire à 900 cm^{-1} pour les phases VII et X.

Les phases IX à XII ont été analysés par ATD/ATG sous air (figure 56).

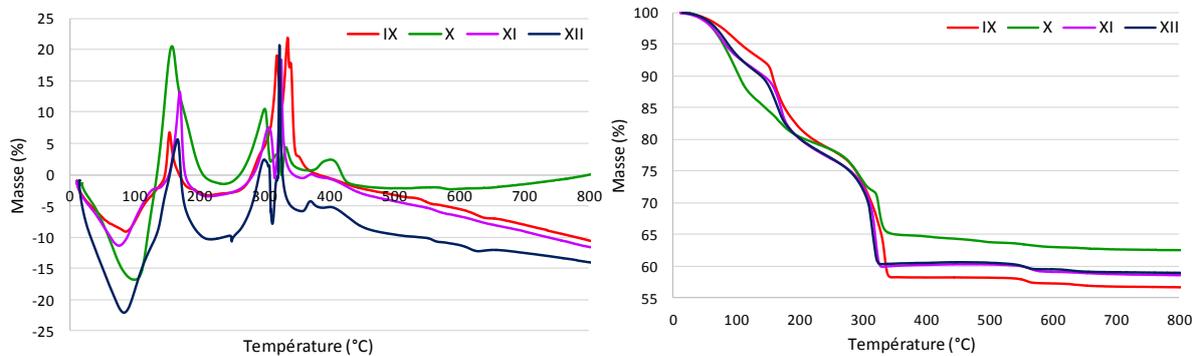


Figure 56 : ATD (gauche) et ATG (droite) des phases IX à XII, $U_i = 0,17M$

Les phases IX, XI et XII présentent des ATD-ATG semblables. Le premier signal endothermique à 90°C correspond à la perte des molécules d'eau, suivi de l'exotherme à 170°C correspondant à la perte des peroxydes puis les oxalates et ammonium dont la perte s'effectue jusqu'à 300°C en ATG mais correspond aux exothermes à 310 et 330°C sur le signal ATD. Finalement le passage à l'oxyde $\alpha-U_3O_8$ à 560°C est uniquement visible sur l'ATG.

La phase X présente les mêmes phénomènes endo- et exothermiques en ATD avec un léger décalage en température et un dédoublement de l'exotherme entre 320 et 330°C. Les différentes pertes de masse observées en ATG suivent la même logique que les composés précédents mais

présentent une perte de masse en molécules d'eau plus importante et, à contrario, une plus faible perte en ammonium.

En accord avec les spectres IR, les phases IX, XI et XII semblent présenter les mêmes éléments au sein de leurs structures avec des proportions quasi similaires. A contrario la phase X semble différente des autres en présentant une plus faible quantité d'ammonium et, de ce fait, une proportion en molécules d'eau supérieure.

Les résultats des dosages des ions ammonium réalisés sur les phases VII à XII sont présentés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Pourcentages massiques NH_4^+ , phases VII à XII, $U_i = 0,17\text{M}$

	VII	VIII	IX	X	XI	XII
% massique NH_4^+	3,73	8,84	5,48	3,79	9,25	7,87

Trois tendances sont observées : pour les phases VII et X un pourcentage massique en ammonium relativement faible d'environ 4%, ce qui concorde avec les ATG et les spectres infra-rouge présentés sur les figures 55 et 56. Les phases VIII et XI présentent un pourcentage relativement proche confirmant la possibilité que ces phases soient identiques en accord avec les valeurs des paramètres de maille déterminés sur monocristaux. Finalement les phases IX et XII présentent des valeurs intermédiaires. Par comparaison la couronne $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$ et le peroxy-oxalate $\text{U}_{60}\text{Ox}_{30}\text{-NH}_4$ présentent des pourcentages en ammonium de 5,97% et 4,91% respectivement.

Les dosages des ions peroxyde (annexe 2B) des phases IX et XI ont révélé des pourcentages massiques très proches (12,7 et 13,2% respectivement). Ces valeurs sont supérieures aux composés $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$ et $\text{U}_{60}\text{Ox}_{30}\text{-NH}_4$ (10,62 et 8,73% respectivement).

Au terme des différentes analyses réalisées sur ces nouvelles phases cristallisées il convient d'avancer que les phases VIII et XI soient identiques au vue des spectres infra-rouge et des résultats dosimétriques, validé par la détermination des paramètres de maille. Les phases VII et X semblent également équivalentes mais présentent des paramètres de maille différents laissant supposer le contraire. Finalement les phases VI, IX et XII ne semblent pas présenter de similitudes. Seules les déterminations structurales, uniquement réalisée à ce jour sur la phase VI caractérisée comme $\text{U}_{44}\text{-NH}_4$, permettraient de valider ou non ces hypothèses.

II C Concentration initiale $\text{UO}_2^{2+} = 0,34\text{M}$

Au cours des études précédentes ($U_i = 0,06$ ou $0,17\text{M}$) plusieurs conclusions ont pu être mises en évidence (i) la formation de phases cristallisées connues ou nouvelles (ii) la formation

d'un gel dans certain cas et (iii) la formation de précipités amorphes à partir de pH 9 quel que soit le rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ et le couple de concentration $[H_2O_2 - NH_4OH]$. Il est à noter que le temps de précipitation pour l'obtention de ces précipités amorphes est, dans certains cas, considérablement diminué lorsque l'on passe d'une concentration initiale en UO_2^{2+} de 0,06 à 0,17M. Une étude a donc été menée pour une concentration initiale en UO_2^{2+} de 0,34M afin de vérifier la potentialité d'une nouvelle diminution du temps de précipitation. Dans cette étude, un seul couple de concentrations a été utilisé : $[H_2O_2\ 9,7M - NH_4OH\ 4M]$, soit le couple A.

II C 1 Phases obtenues

L'utilisation d'une concentration initiale en nitrate d'uranyle de 0,34M conduit à deux tendances pour les solutions obtenues : (i) pour les rapports $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ de 0 et 0,7 la non dissolution du solide jaune formé lors de l'ajout de H_2O_2 entre les pH 4 et 9 puis la dissolution et la reprécipitation très rapide d'un composé jaune avec dégagement gazeux et (ii) pour les rapports $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ supérieurs à 0,7 l'obtention d'une solution translucide quel que soit le pH avec la précipitation quasi instantanée d'un solide jaune à partir de pH 9 avec dégagement gazeux. Les différentes phases obtenues sont répertoriées au sein de la figure 57.

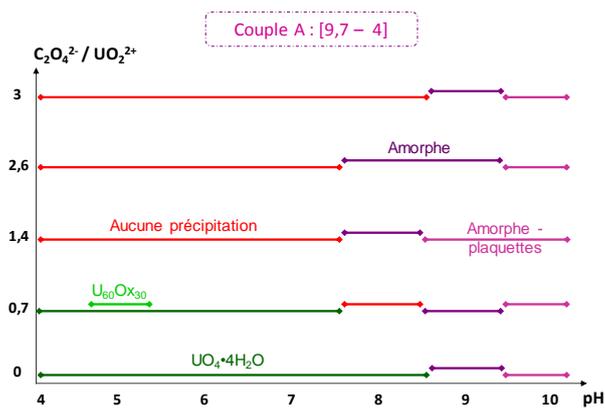
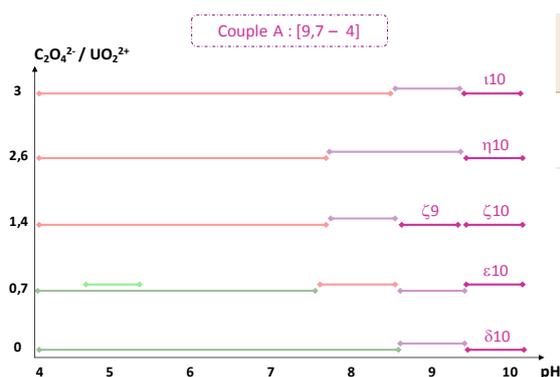


Figure 57 : Phases obtenues en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, pour le couple A et $U_i = 0,34M$

La studtite a été isolée pour les faibles pH et les faibles rapports $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ (conditions correspondant aux traits « vert foncé »). Dans un cas, le peroxy-oxalate $U_{60}Ox_{30}$ est obtenu en mélange (condition correspondant au trait « vert clair »). Selon certaines conditions, la réaction a conduit à la formation d'un gel inexploitable ou à aucun précipité (conditions correspondant aux traits « rouge »). Enfin pour des pH de 8 à 10, des précipités amorphes ont été obtenus (conditions correspondant aux traits « violet ») ; ceux-ci seront analysés dans le chapitre III. Il est à noter la présence significative de phases obtenues sous forme de plaquettes (conditions correspondant aux traits « rose ») à pH 10 quel que soit le rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ et à pH 9 dans un cas ; pour simplifier, les conditions correspondantes sont nommées de δ à ι (tableau 16).



Conditions	δ_{10}	ϵ_{10}	ζ_9	ζ_{10}	η_{10}	ι_{10}
$C_2O_4^{2-} / UO_2^{2+}$	0	0,7	1,4	1,4	2,6	3
pH	10	10	9	10	10	10

Tableau 16 : Conditions expérimentales des composés δ_{10} à ι_{10} , $U_i = 0,34M$

II C 2 Caractérisations

De même que lors des études précédentes une fine poudre jaune est obtenue pour une large gamme de pH lorsque le rapport $C_2O_4^{2-} / UO_2^{2+}$ est inférieur à 1,4. Son analyse par diffraction des rayons X sur poudre permet de la caractériser très rapidement comme étant la studtite $(UO_2)(O_2) \cdot 4H_2O$.

Au sein de la poudre de studtite, à pH 5, quelques monocristaux sous forme de plaquettes trapézoïdales jaunes (figure 58) cristallisent très rapidement (moins de 24 heures).

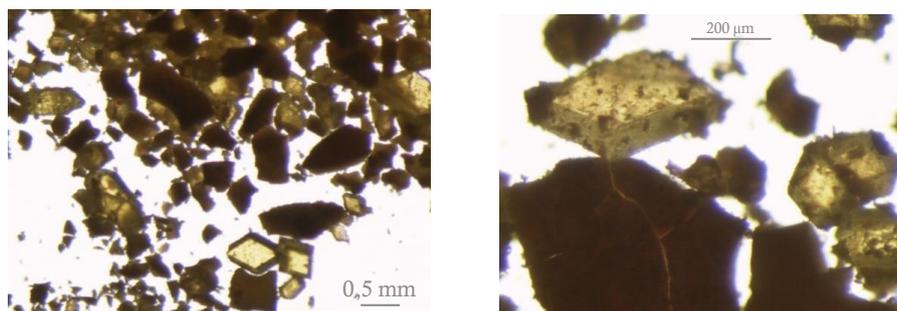


Figure 58 : Monocristaux trapézoïdaux observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,34M$

Le diffractogramme X obtenu sur poudre correspond à celui de la studtite uniquement. Le composé obtenu sous forme de monocristaux devient amorphe après broyage. Une seconde synthèse a permis de confirmer la présence de ces monocristaux qui ont été analysés par diffraction des rayons X.

Les plaquettes trapézoïdales possèdent des paramètres de maille non répertoriés dans la littérature, elles cristallisent dans une maille monoclinique $C2/c$: $\mathbf{a} = 47,850(4) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 29,367(4) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 47,024(3) \text{ \AA}$, $\beta = 106,338(5)^\circ$; $\mathbf{V} = 63410(11) \text{ \AA}^3$. Une collecte des intensités diffractées réalisée à 100K (annexe 1A_3) permet une résolution structurale partielle et la localisation des atomes d'uranium qui forme un cluster U_{60} identique en tous points à celui mis en évidence dans $U_{60}Ox_{30} \cdot NH_4$ [BLA16a] formé de cycles pentagonaux avec des distances U - U de l'ordre de 4,20 Å correspondant à des atomes d'uranium reliés par un pont peroxyde, ces cycles pentagonaux sont reliés par des ions oxalate avec des distances U - U voisines de 6,35 Å. Ce composé contient donc la sphère $U_{60}Ox_{30}$. La différence réside dans la cohésion entre les sphères, dans $U_{60}Ox_{30} \cdot NH_4$ la

plus courte distance U – U entre atomes d'uranium de sphères voisines vaut 6,22 Å alors que pour le monocristal en cours d'étude elle vaut 5,20 Å. De plus le nombre de distances courtes U – U inter-cluster est beaucoup plus élevé, cela se traduit par un volume moyen par sphère nettement plus faible (15867 Å³ contre 20735 Å³ pour la phase **U₆₀Ox₃₀-NH₄**). Malheureusement, la qualité des données collectées ne permet pas une résolution structurale complète.

Des cristaux issus d'une troisième préparation ont été analysés. Cette fois les plaquettes trapézoïdales cristallisent dans une maille orthorhombique F avec des paramètres de maille voisins de ceux du composé **U₆₀Ox₃₀-NH₄** (tableau 17). La résolution structurale met en évidence le cluster U₆₀Ox₃₀ confirmant qu'il s'agit bien de la phase U₆₀Ox₃₀-NH₄ précédemment décrite [BLA16a].

Tableau 17 : Paramètres de maille des monocristaux U₆₀Ox₃₀-NH₄, U_i = 0,34M

Composé	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
U ₆₀ Ox ₃₀ -NH ₄ [BLA16a]	Ortho F <i>mmm</i>	32,8783 (6)	46,6442 (9)	54,083 (1)	.	82941 (3)
U ₆₀ Ox ₃₀ – présente étude – Prép. 2	Mono C <i>2/c</i>	47,850 (4)	29,367 (4)	47,024 (3)	106,338 (5)	63410 (11)
U ₆₀ Ox ₃₀ – présente étude – Prép. 3	Ortho F <i>mmm</i>	32,6751 (6)	46,7638 (9)	53,5256 (18)		81788 (3)

Pour la condition δ10 des plaquettes bien définies sont obtenues. Dans les autres cas, les plaquettes bien définies sont en mélange avec des plaquettes détériorées (figure 59).

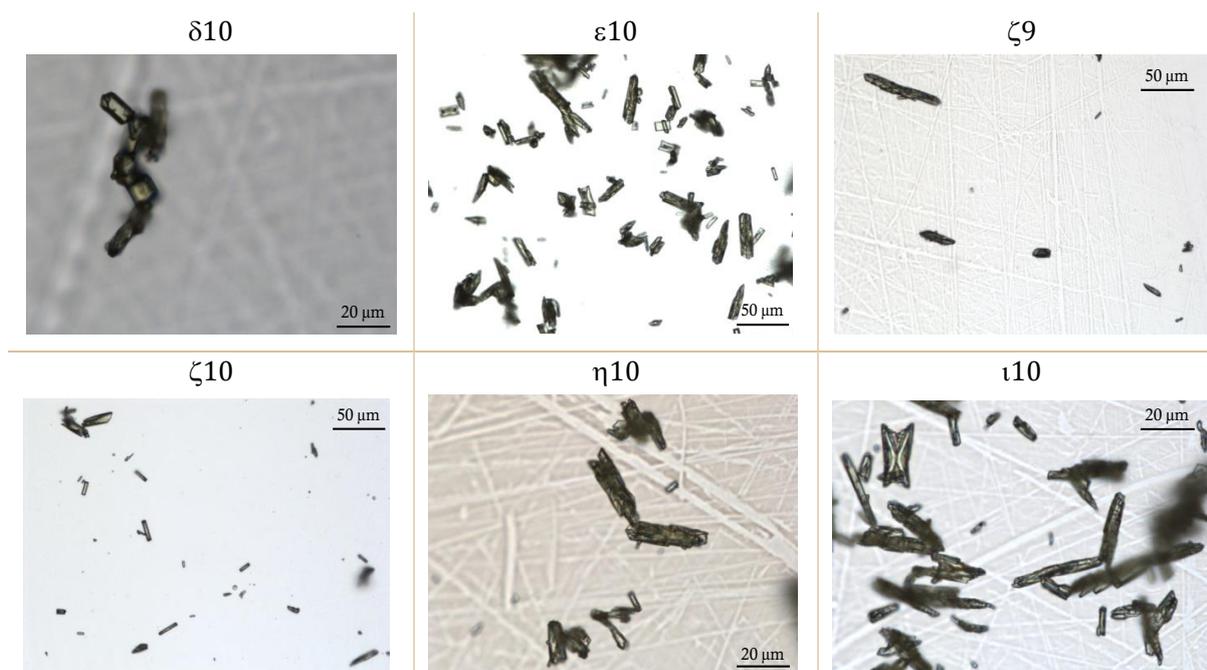


Figure 59 : Monocristaux sous forme de plaquettes observés sous loupe binoculaire, U_i = 0,34M

Afin de mieux discerner les différences entre les plaquettes, les phases obtenues dans les conditions $\delta 10 - \epsilon 10$ et $\zeta 10$ ont été observées par microscopie électronique à balayage (figure 60).

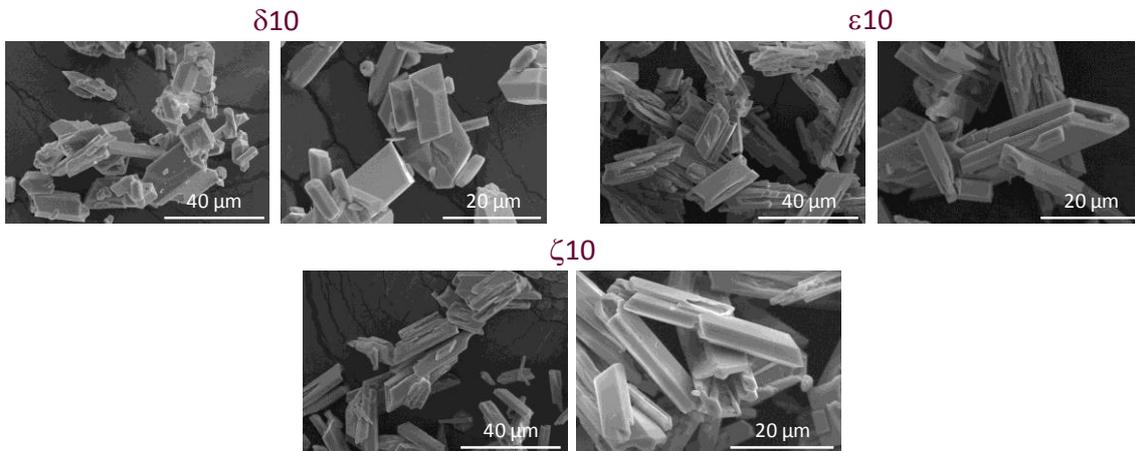


Figure 60 : Phases obtenues dans les conditions $\delta 10 - \epsilon 10$ et $\zeta 10$ observés par MEB, $U_i = 0,34M$

Alors que les plaquettes obtenues dans le cas $\delta 10$ sont lisses, elles sont striées dans les cas $\epsilon 10$ et $\zeta 10$. On peut également discerner, sur certaines d'entre elles, des creux en leur centre.

Les analyses par diffraction X sur poudre révèlent des précipités amorphes lorsque ceux-ci sont secs. Cependant, une filtration et un passage rapide en DRX permet de mettre en évidence la formation de $U_{32}R-NH_4$ (figure 61).

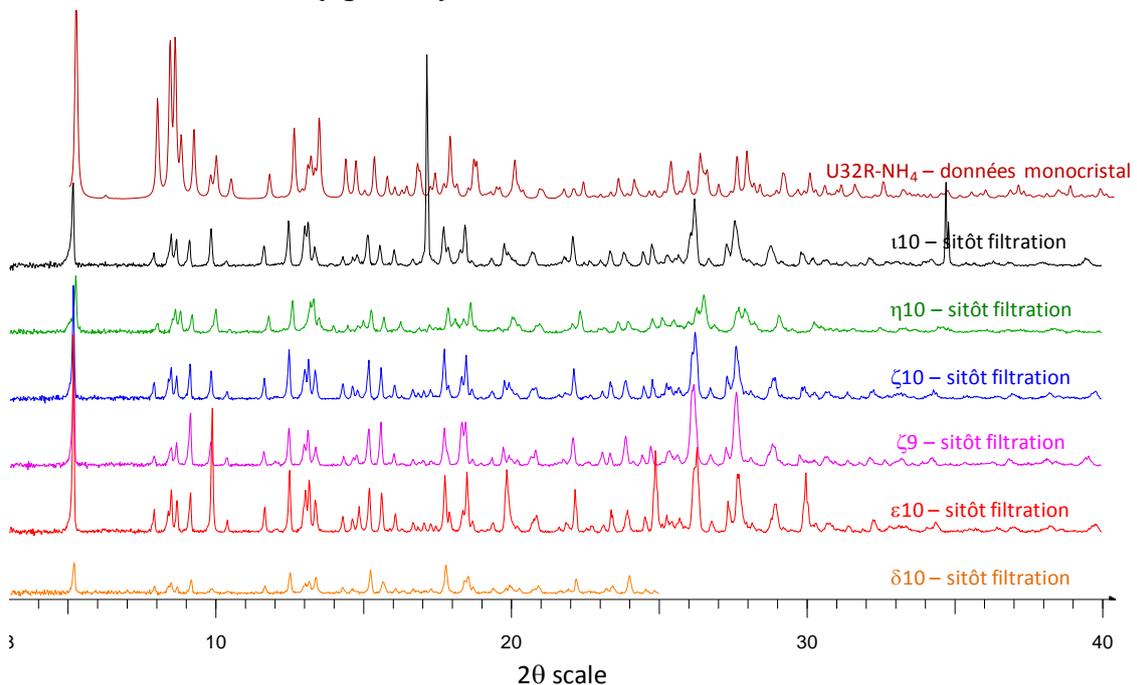


Figure 61 : Diffractogrammes X des composés sitôt filtration, $U_i = 0,34M$

Les pics supplémentaires visibles pour le composé $t10$ correspondent à l'oxalate d'ammonium. En effet des baguettes transparentes d'oxalate d'ammonium sont apparues à partir du rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ de 2,6 en mélange avec le composé $U_{32}R-NH_4$.

En conclusion une concentration plus élevée en uranium permet d'obtenir très rapidement deux composés : $\text{U}_{60}\text{O}_{30}\text{-NH}_4$ et $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$ pour six conditions différentes. Leurs rendements élevés (de 60 à 90%) ainsi que la reproductibilité des synthèses permettent d'entrevoir ce mode de précipitation comme le nouveau protocole d'obtention de la couronne. L'étude de l'échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ est rapportée au paragraphe suivant.

Un essai a été réalisé en augmentant la concentration initiale en uranium à **0,68M**. Le protocole reste inchangé avec utilisation de H_2O_2 9,7M, NH_4OH 4M et sans apport d'oxalate soient les mêmes conditions que $\delta 10$. La morphologie "plaquettes" est retrouvée mais celles-ci sont abimées et agglomérées (figure 62).

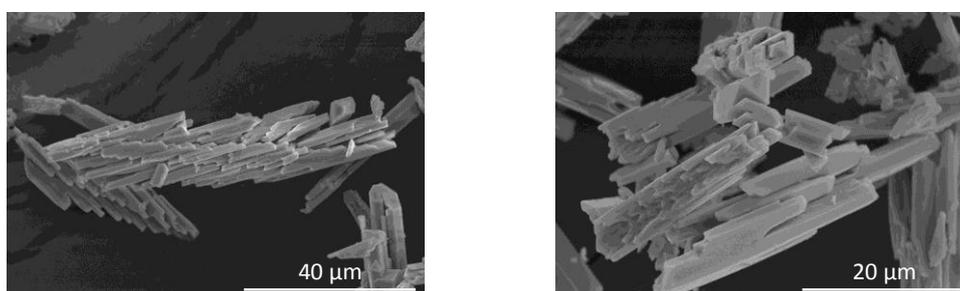


Figure 62 : Morphologie des cristaux sous microscope électronique à balayage, $U_i = 0,68\text{M}$

L'analyse rapide en diffraction des rayons X sur poudre permet de confirmer la formation du composé $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$ (figure 63). L'amorphisation au cours du temps, typique de $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$, est retrouvée pour cette concentration.

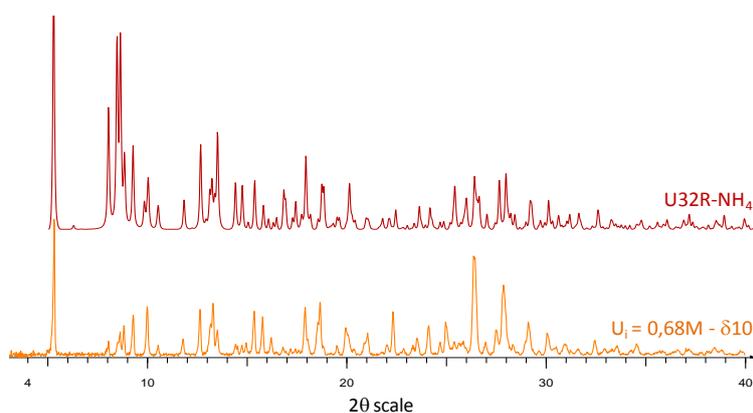


Figure 63 : DRX $U_i = 0,68\text{M}$ par comparaison à $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$

En conclusion les conditions optimales pour l'obtention de $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$ sont " $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+} = 0$, H_2O_2 9,7M, NH_4OH 4M". La morphologie des monocristaux est conservée, celle-ci se caractérise par des plaquettes de couleur jaune avec une légère dégradation lorsque la concentration initiale en uranium augmente. Cependant on peut noter une diminution du

temps de cristallisation avec l'augmentation de la concentration : de quelques minutes à 0,17M à une précipitation instantanée pour 0,68M.

II C 3 Autres analyses, étude sur U32R-NH₄

Les analyses thermogravimétriques sous air des six phases obtenues et caractérisées comme étant U32R-NH₄ sont présentées sur la figure 64.

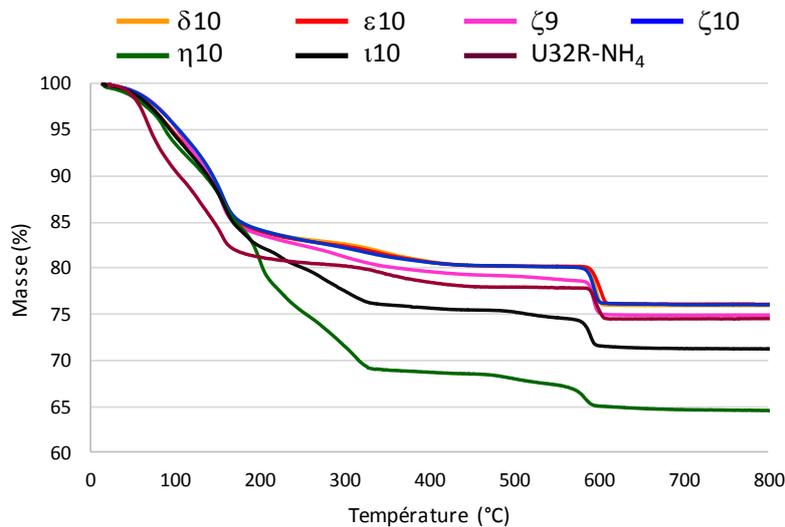


Figure 64 : Analyses thermogravimétriques des composés en comparaison avec U32R-NH₄, U_i = 0,34M

Leur comparaison permet de conclure que : (i) les composés **δ10**, **ε10**, **ζ9** et **ζ10** présentent les mêmes décompositions que U32R-NH₄ soient la perte des molécules d'eau à 70°C suivi de la décomposition des peroxydes et hydroxydes à 150°C environ. La perte à 330°C correspond aux ammonium, suivie de la réduction de UO₃ en U₃O₈ à 600°C ; (ii) les composés **η10** et **ι10** présentent les mêmes formes de courbe avec cependant une décomposition supplémentaire à 200°C associée à la perte d'ions oxalate présents sous forme de monocristaux d'oxalate d'ammonium collés en surface des plaquettes de U32R-NH₄.

Les pourcentages massiques d'ions ammonium présents dans les composés sont quasiment égaux pour les composés **δ10** à **ζ10** avec une moyenne de 5% environ. Les composés **η10** et **ι10** présentent un rapport moyen légèrement plus élevé de 6,8% environ, l'augmentation de la quantité d'ions ammonium provenant très certainement de la présence d'oxalate d'ammonium. Les mêmes tendances sont observées pour les pourcentages massiques d'ions peroxydes puisque les composés **δ10** à **ζ10** présentent un pourcentage massique moyen de 9,3% tandis que pour les composés **η10** et **ι10** il s'élève à 12,4 et 15,4% respectivement. Pour rappel, le composé U32R-NH₄ possède 6% d'ions ammonium et 10,6% d'ions peroxydes.

En conclusion quatre composés présentent un pourcentage massique en ions ammonium et en ions peroxydes légèrement inférieur à U32R-NH₄ tandis que ceux ayant le plus haut rapport C₂O₄²⁻/UO₂²⁺ (**η10** et **ι10**) possèdent des pourcentages supérieurs. Ces différences résultent probablement d'une variation du nombre de molécules d'eau.

Le comportement thermique du composé $U_3O_8-NH_4$ obtenu pour une concentration initiale en U de **0,68M** a également été analysé par ATG et comparé à celui des composés obtenus pour des concentrations en U de 0,17M et 0,34M (figure 65). Tous ont été obtenus pour le couple de concentration A, sans apport d'oxalate et à pH 10.

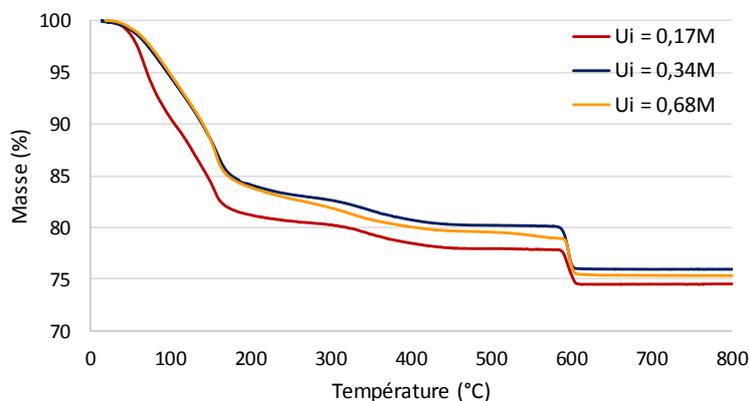


Figure 65 : ATG des composés $U_3O_8-NH_4$ obtenus pour différentes concentrations initiales en U

Les décompositions sont identiques quelle que soit la concentration initiale en uranium avec, cependant, pour le composé préparé pour $U_i = 0,17M$, une augmentation de la perte de masse entre 50 et 100°C associée à la perte des molécules d'eau.

Pour les trois composés le dosage des ions ammonium indique un pourcentage massique proche de 5%, en accord avec la valeur de 5,97% attendue pour $U_3O_8-NH_4$.

En conclusion l'augmentation de la concentration initiale en uranium conduit au même composé $U_3O_8-NH_4$, avec uniquement variation du nombre de molécules d'eau.

III Peroxydes et peroxy-oxalates mixtes U^{VI}/Nd^{III} : phases cristallisées

Le but de cette étude est de vérifier la potentialité d'un échange cation - cation ($NH_4^+ \rightarrow Nd^{3+}$) pour les nouveaux composés cristallisés mais également de continuer l'étude sur les composés mixtes U-Nd et notamment sur la couronne U_3O_8-Nd .

Le protocole expérimental est identique quel que soit le précurseur utilisé. Une solution de nitrate de néodyme 0,05M est préparée par dissolution de $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dans l'eau. Le solide précédemment préparé puis filtré est transféré dans un bécher dans lequel la solution de néodyme est ajoutée. Afin d'avoir un large excès de néodyme 1 mL de solution de néodyme sera ajouté pour 10 mg de solide initial. Par exemple pour $U_3O_8-NH_4$ et pour 10 mg de solide le rapport théorique Nd/U = 0,42 nécessite un volume de solution de néodyme (0,05M) de 0,21 mL. En

ajoutant 1 mL de solution l'excès de néodyme est donc de 4,7. Une heure plus tard le solide est isolé par filtration sous vide puis séché à l'air libre.

Seules les phases obtenues pour les concentrations $U_i = 0,17M$ et $U_i = 0,34M$ ont fait l'objet d'échange.

III A Concentration initiale $UO_2^{2+} = 0,17M$

III A 1 $U_3O_8-NH_4$

Rappelons que le composé $U_3O_8-NH_4$ est obtenu sous forme de plaquettes jaunes après quelques minutes de réaction et que ce composé s'amorphise très rapidement au cours du temps. La mise en contact du solide avec la solution de nitrate de néodyme permet la conservation des monocristaux sous forme de plaquettes et l'échange entre les ions NH_4^+ et Nd^{3+} conduit à la couronne U_3O_8-Nd qui reste cristallisée. Le rapport d'insertion Nd/U , mesuré par ICP, est proche de la valeur théorique de 0,42.

Plusieurs études ont donc été menées afin d'essayer d'améliorer la cristallinité des composés avant et après échange mais également de varier le taux d'insertion de néodyme.

Le premier facteur étudié est le temps de mise en contact du solide avec la solution de néodyme. La filtration est réalisée après des temps variables : trente minutes, une heure, deux, quatre, huit et enfin vingt-six heures. Dans tous les cas des plaquettes jaunes sont obtenues. La figure 66 montre les images de microscope électronique à balayage réalisées sur l'échantillon filtré au bout de trente minutes.

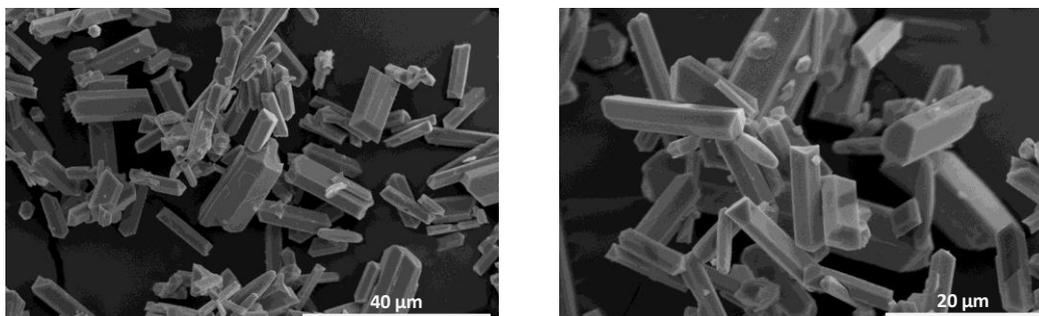


Figure 66 : Monocristaux $U_3O_8-Nd-30min$ observés par microscope électronique à balayage, $U_i = 0,17M$

Cependant l'analyse DRX sur poudre met en évidence que seul le composé filtré au bout d'une heure présente une bonne cristallinité (figure 67).

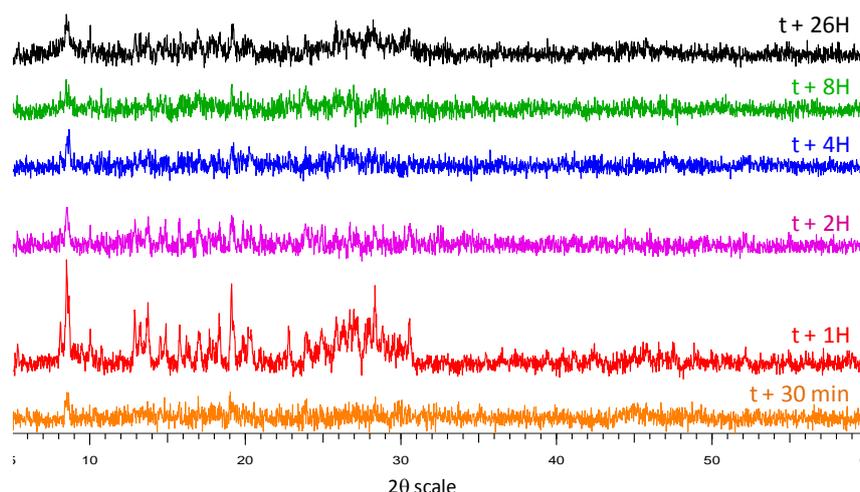


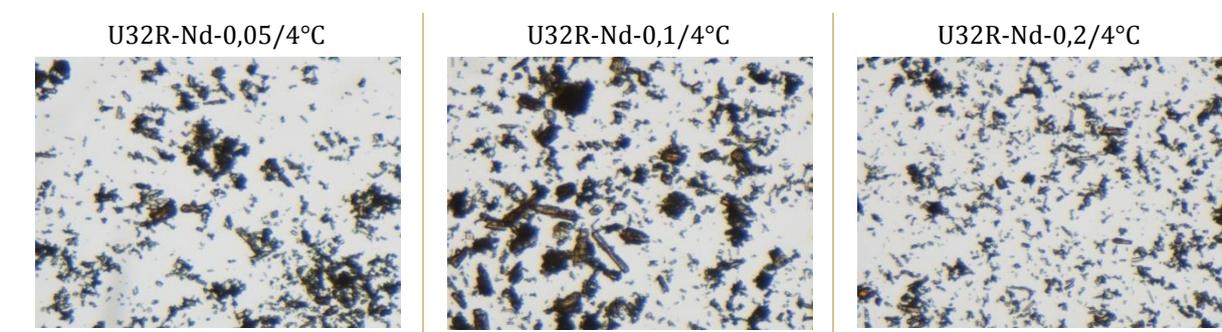
Figure 67 : Diffractogrammes X des composés U32R-Nd filtrés à différents intervalles, $U_i = 0,17M$

Par la suite la filtration sera effectuée après une heure afin d'optimiser la cristallinité des composés.

La concentration de la solution de néodyme et la température d'échange sont également deux paramètres importants. Deux études ont donc été réalisées : l'une à température ambiante (22°C), l'autre à froid (4°C) pour cinq concentrations en néodyme : 0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,4 et 0,8M. Les pH de ces solutions sont respectivement de 3,2 – 2,5 – 2 – 1,5 et <1. Les précurseurs U32R-NH₄ ont été préparés suivant le même protocole mais aux températures de 4 et 22°C puis filtrés et mis en contact avec les diverses solutions de néodyme et conservées à 4 ou 22°C. Les masses introduites sont d'environ 100 mg pour chaque essai. Les composés seront notés U32R-[Nd]/T(°C). Un essai a été réalisé avec une concentration en néodyme de 0,005M mais n'a pas été concluant puisque l'échange n'a pas eu lieu ($Nd/U < 0,02$).

Les pH des solutions finales sont supérieurs aux solutions initiales et sont respectivement de 6 – 5,4 – 5,2 – 3 et 1,7. Les filtrats présentent une légère coloration jaune à partir de la concentration en néodyme de 0,2M, celle-ci s'accroît avec l'augmentation de la concentration, une partie du précurseur se dissout donc lorsque le pH diminue.

Les solides obtenus après échange se présentent sous forme de plaquettes jaunes (figure 68).



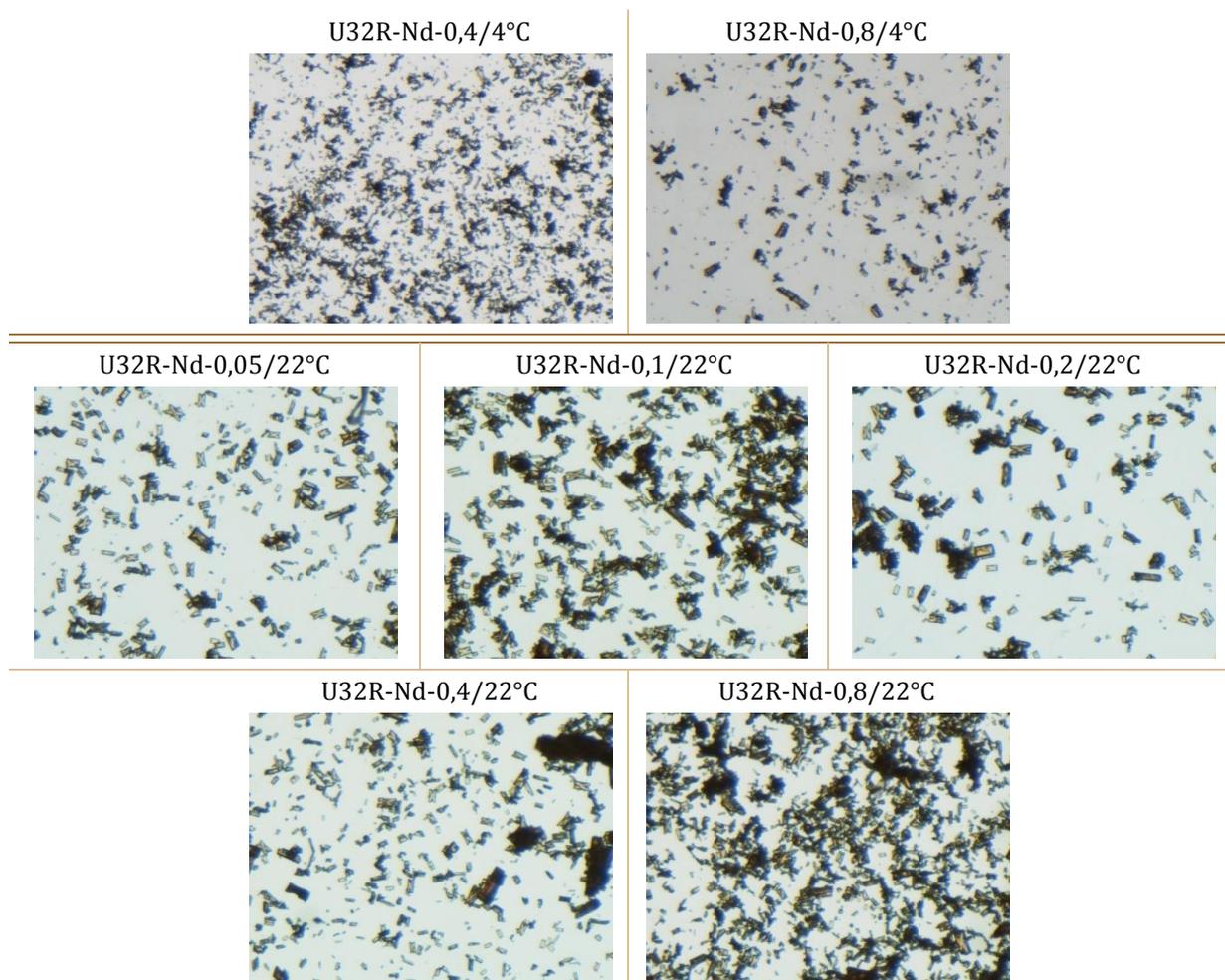


Figure 68 : Monocristaux U32R-Nd en fonction de la concentration en néodyme et de la température observés sous loupe binoculaire, $U_i = 0,17M$

L'augmentation de la concentration de la solution de néodyme conduit à une détérioration des plaquettes, visible sur les images de microscope électronique à balayage réalisées sur les échantillons U32R-Nd_0,05 – 0,2 et 0,8 à 22°C (figure 69).

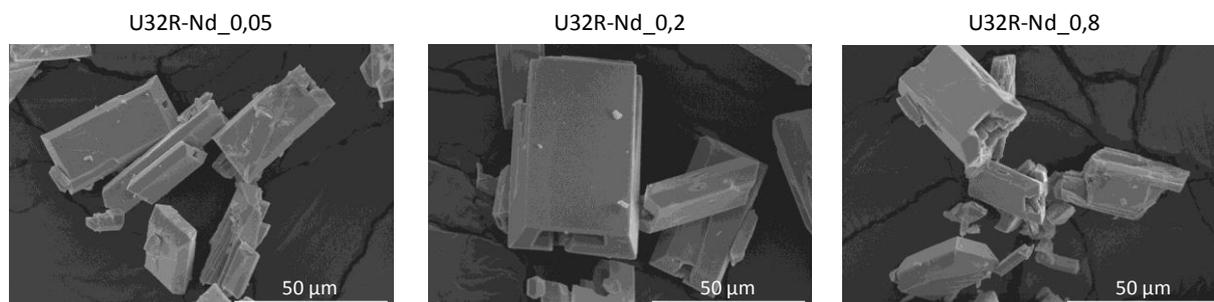


Figure 69 : Monocristaux U32R-Nd-0,05/0,2/0,8_22°C observés par MEB, $U_i = 0,17M$

Les diffractogrammes X réalisés sur les échantillons montrent que les composés obtenus à 4°C sont moins bien cristallisés que ceux réalisés à température ambiante (figure 70). Le froid semble ralentir la croissance cristalline des monocristaux précurseurs entraînant une diminution de la cristallinité des composés après échange.

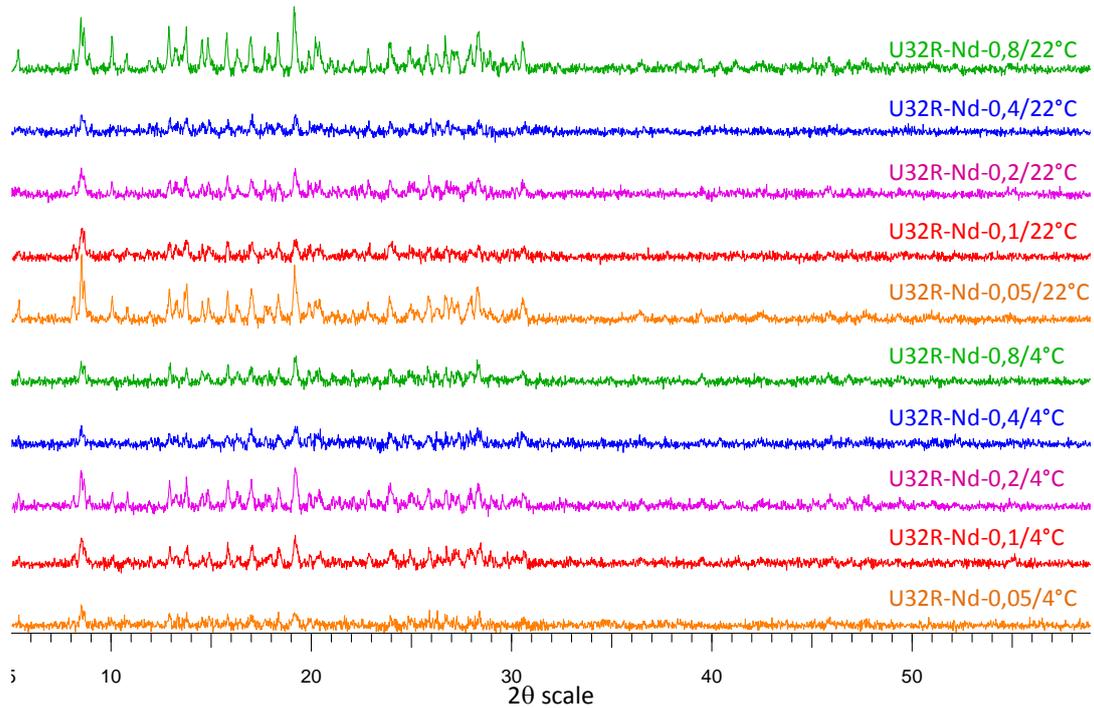


Figure 70 : DRX des composés U₃₂R-Nd en fonction de la concentration en néodyme et de la température, U_i = 0,17M

Quelle que soit la température d'étude, les spectres IR sont identiques (figure 71).

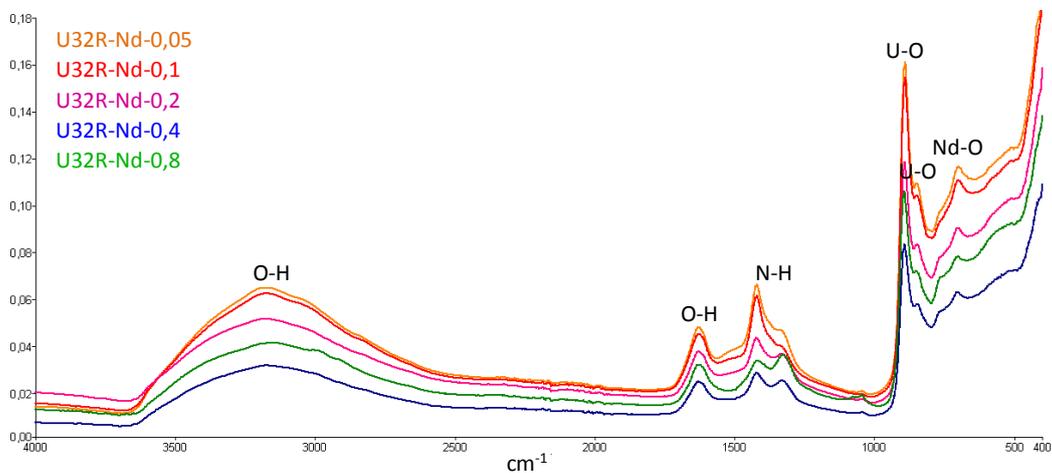


Figure 71 : Spectres IR des composés U₃₂R-Nd en fonction de la concentration en néodyme, U_i = 0,17M

Les deux pics observés à 850 et 900 cm⁻¹ correspondent, respectivement, aux modes de vibrations antisymétrique et symétrique de la liaison U-O. Le pic assigné à la liaison Nd-O est, quant à lui, visible à 700 cm⁻¹. Cette analyse indique la présence des ions Nd³⁺ au sein des composés mais confirme également la présence des ions ammonium (bandes entre 1400 et 1300 cm⁻¹), synonyme d'un échange incomplet.

Le dosage ICP-AES (annexe 2C) indique un rapport Nd/U de 0,21 pour une température de 4°C et de 0,32 pour 22°C. Les faibles valeurs mesurées (valeur théorique de 0,42) indiquent un

échange incomplet quelle que soit la concentration en néodyme, en accord avec les résultats par spectroscopie infra-rouge.

En conclusion une augmentation de la concentration en néodyme ne permet pas d'augmenter le taux d'insertion des ions Nd^{3+} au cours de l'échange. Au contraire l'augmentation de la concentration entraîne une diminution du pH de la solution et une dissolution du précurseur. Cependant, une température proche de la température ambiante permet une meilleure cristallinité du précurseur entraînant des composés mieux cristallisés après échange. Les conditions retenues sont donc : concentration en néodyme de 0,05M, température de 22°C.

Une analyse Raman (annexe 1D) a été effectuée sur les couronnes U32R-NH_4 (figure 72a) et U32R-Nd (figure 72b). Les valeurs D0 à D3 correspondent au filtre utilisé : sans filtre à un filtre de plus en plus épais.

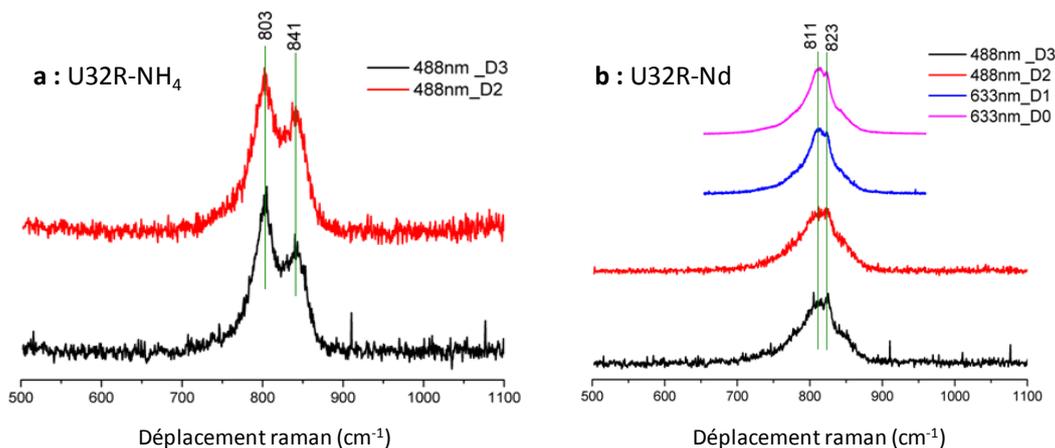


Figure 72 : Spectres Raman des composés U32R-NH_4 (a) et U32R-Nd (b) observés pour une longueur d'onde de 488 ou 633nm avec filtres D0 à D3

Le spectre Raman de U32R-NH_4 révèle deux bandes à 803 et 841 cm^{-1} assignées, respectivement, aux modes de vibration symétrique des ions uranyle et des ligands peroxy- conformément aux études menées sur la studtite [BAS04] et les clusters peroxydes [MCG14]. Sur le spectre Raman de U32R-Nd les deux bandes se chevauchent avec des maxima localisés à 811 et 823 cm^{-1} . La diminution du nombre d'onde lié au mode d'élongation symétrique du ligand peroxy- est attribuée à la coordination de certains atomes de néodyme par les ligands peroxydes puisque les paramètres de la structure ne sont pas affectés par cette substitution (la moyenne des angles dièdres $\text{U-O}_2\text{-U}$ est de 142,7 et 141,41 pour U32R-NH_4 et U32R-Nd respectivement). La comparaison des données Raman de U32R-NH_4 et U32R-Nd ne fournit pas de preuves suffisantes à l'augmentation de certaines liaisons uranyle observées lors de l'échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$.

Finalement une analyse ESI-MS a été réalisée sur l'échantillon U32R-Nd . L'échantillon est analysé en mode négatif et positif (figure 73).

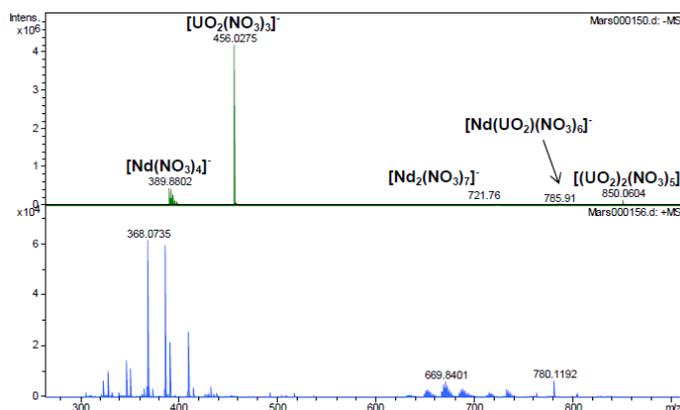


Figure 73 : Spectres ESI-MS négatif (haut) et positif (bas) à isCID = 0 eV de l'échantillon U32R-Nd

Les spectres ne laissent apparaître que des pics d'ions uranyle et/ou néodyme avec des nitrates (dus à l'ajout d'acide nitrique pour mettre en solution l'échantillon). Des MS² ont été réalisés sur ces pics afin d'aider à leur identification (tableau 18). Contrairement au cas de U32R-NH₄ aucun cluster n'est mis en évidence, ceux-ci pourraient être détruits en milieu acide nitrique.

Tableau 18 : Identification des ions monochargés observés sur les spectres de masse obtenus avec le mode d'ionisation négatif, U32R-Nd

m/z	Identification
399,88	[Nd(NO ₃) ₄] ⁻
456,02	[UO ₂ (NO ₃) ₃] ⁻
721,77	[{Nd(NO ₃) ₃] ₂ (NO ₃)] ⁻
785,91	[{Nd(NO ₃) ₃ }{UO ₂ (NO ₃) ₂ }(NO ₃)] ⁻
850,06	[{UO ₂ (NO ₃) ₂] ₂ (NO ₃)] ⁻

Ces résultats montrent que les propriétés physico chimiques de ces deux échantillons sont différentes : seul U32R-NH₄ a pu être mis en solution en quantité suffisante pour observer les pics correspondants aux clusters d'uranyle. En effet, une mise en solution de l'échantillon U32R-Nd n'a pas pu être réalisée dans les conditions testées. Néanmoins, les analyses mettent en évidence que ces deux échantillons sont différents, les études par ESI-MS devront être poursuivies après une étude de solubilité sur les composés.

III A 2 Nouvelles phases

En raison de leur reproductibilité et de leur précipitation assez rapide, des essais d'échange ont été entrepris sur les phases notées IX et XI (II B 2 1).

Après mise en contact avec la solution de néodyme les morphologies des produits obtenus sont différentes des monocristaux précurseurs (figure 74) surtout dans le cas de la phase IX où un mélange de poudre et de cristallites sous forme de « grains de riz » est obtenu. Pour la phase XI les plaquettes sont conservées mais profondément abimées.

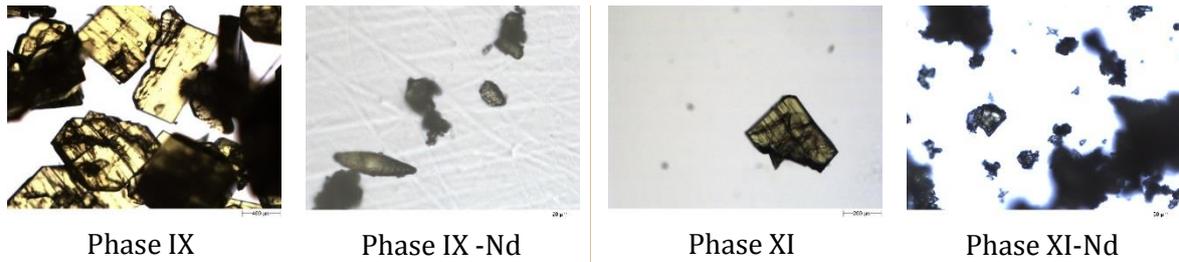


Figure 74 : Morphologies des phases IX et XI avant et après échange observées au morpho-granulomètre, $U_i = 0,17M$

Les analyses par spectroscopie infra-rouge et par thermogravimétrie sont présentées sur la figure 75.

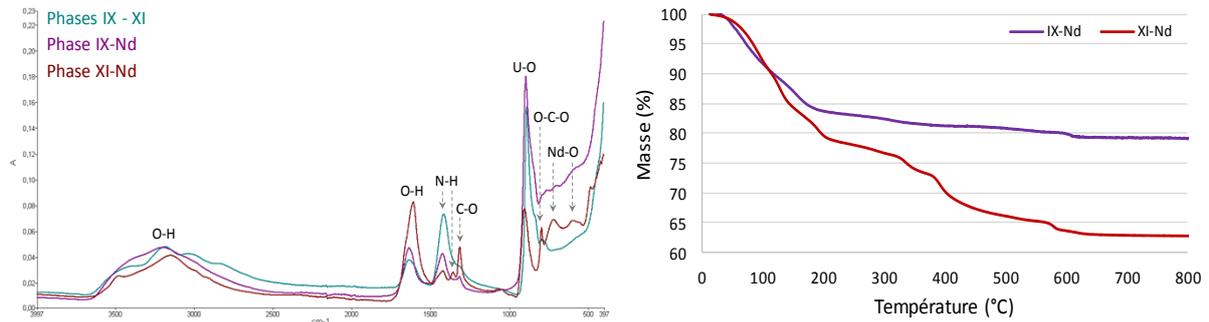


Figure 75 : Spectres IR (gauche) et ATG (droite) des phases IX-Nd et XI-Nd, $U_i = 0,17M$

Les spectres IR indiquent une bande supplémentaire pour la phase **XI-Nd**. Les bandes dues aux molécules d'eau ($3000 - 2500$ et 1600 cm^{-1}), aux ions ammonium ($1420 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que celle liée à l'uranyle (900 cm^{-1}) sont observées pour les deux phases. A noter cependant que la bande associée à la liaison N-H est fort logiquement diminuée pour les phases après échange.

Les bandes attendues pour la liaison Nd-O sont présentes à 720 et 600 cm^{-1} pour la phase **XI-Nd** mais sont très atténuées pour **IX-Nd** laissant supposer une faible insertion de néodyme. Enfin la bande supplémentaire à 1360 cm^{-1} de **XI-Nd** peut être attribuée aux ions oxalate dont la deuxième bande, à 800 cm^{-1} , est visible pour les deux phases.

Les ATG montrent également un comportement différent pour les deux phases. La perte des molécules d'eau à 70°C suivie de la décomposition des peroxydes et hydroxydes à 150°C environ est retrouvée dans les deux cas. Pour la phase **IX-Nd** on observe la cristallisation en UO_3 à 600°C tandis que pour **XI-Nd** plusieurs décompositions interviennent entre 200 et 600°C (i) à 200°C la perte est associée à la décomposition des oxalates (en adéquation avec les résultats du spectre IR), (ii) entre 300 et 400°C les pertes peuvent correspondre aux ions ammonium, enfin à 600°C apparaît la même étape de transformation de l'oxyde UO_3 .

Les dosages ICP-AES indiquent des rapports Nd/U de $0,30$ et $0,57$ pour **IX-Nd** et **XI-Nd** respectivement. Il est à noter cependant que la quantité d'uranium présente au sein du filtrat après échange est de 25 ppm pour le composé **XI-Nd** contre $1,8 \text{ ppm}$ pour **IX-Nd** ce qui indique une forte dissolution du précurseur **XI** dans la solution de néodyme.

Par ailleurs une cartographie microsonde (annexe 1F) permet de vérifier l'homogénéité du composé IX-Nd (figure 76).

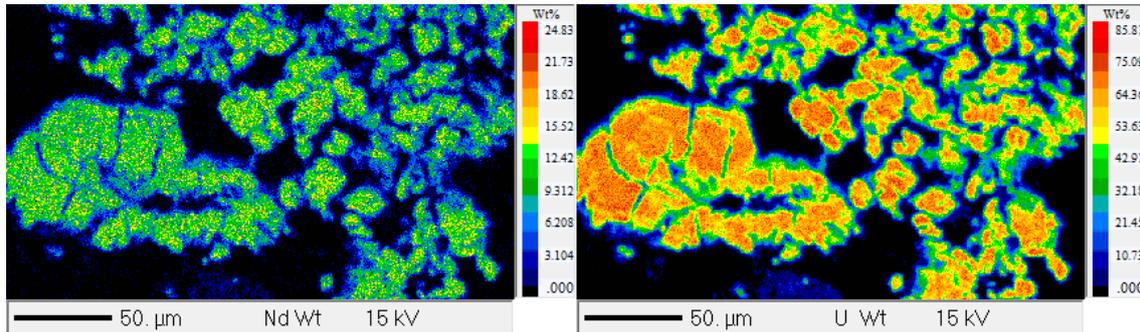


Figure 76 : Cartographie microsonde réalisée sur IX-Nd, $U_i = 0,17M$

La cartographie de gauche montre la répartition du néodyme au sein de la pastille, celle de droite l'uranium. Les intensités les plus faibles sont indiquées en bleu (visible par la présence de fissures dans la pastille), les plus fortes en orange-rouge. Ces cartographies indiquent que le solide est très homogène au niveau de la répartition du néodyme et de l'uranium et donc du rapport Nd/U.

III B Concentration initiale $UO_2^{2+} = 0,34M$, étude sur $U32R-NH_4$

Rappelons que les six conditions de synthèse étudiées aboutissent, de façon reproductible, à des composés identifiés à $U32R-NH_4$. Le but est de vérifier la formation du composé $U32R-Nd$ en utilisant les précurseurs des conditions $\delta10$ à $\iota10$. Les solides sont filtrés puis mis rapidement en contact avec la solution de néodyme, ils sont ensuite à nouveau filtrés une heure plus tard. Les morphologies sous forme de plaquettes (abimées ou non) sont identiques avant et après échange comme en attestent les images prises sous le morpho-granulomètre (figure 77).

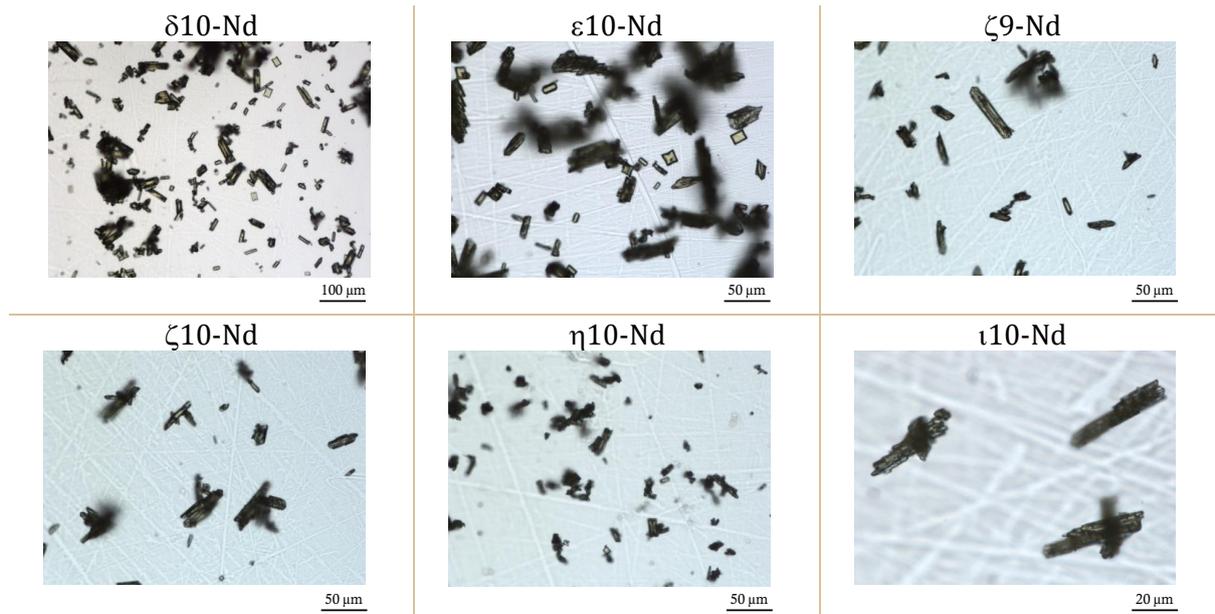


Figure 77 : Morphologies des monocristaux $\delta10-Nd$ à $\iota10-Nd$, $U_i = 0,34M$

Des images prises sous microscope électronique à balayage permettent de mieux observer les détériorations des plaquettes (figure 78).

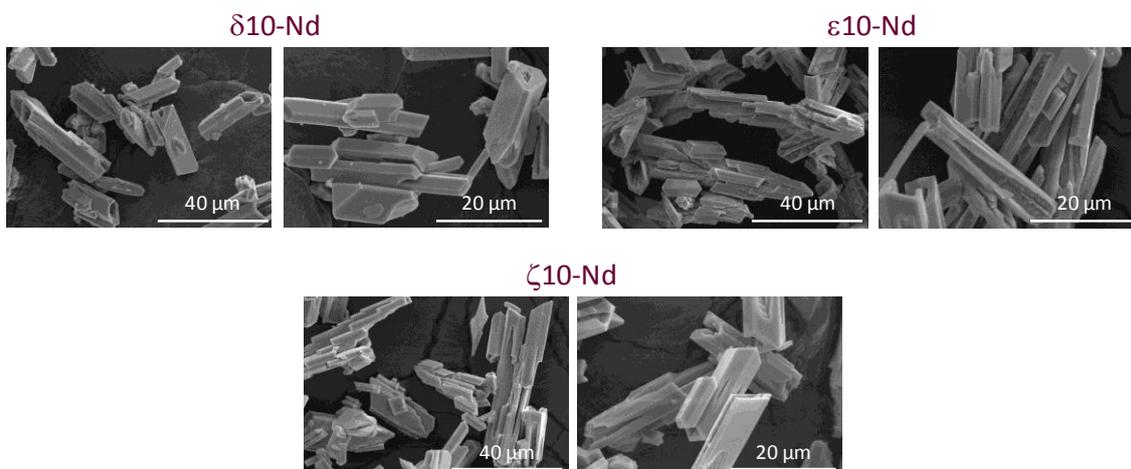


Figure 78 : Morphologies des composés $\delta_{10}\text{-Nd}$, $\epsilon_{10}\text{-Nd}$ et $\zeta_{10}\text{-Nd}$ observées par MEB, $U_i = 0,34M$

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre indiquent, par comparaison avec le diffractogramme calculé à partir de la structure, la formation de la couronne échangée U32R-Nd (figure 79), confirmant la possibilité de l'échange avec une concentration initiale en uranium supérieure. La cristallinité des composés est, par ailleurs, supérieure à celle des précurseurs confirmant la perte rapide de cristallinité de ces derniers.

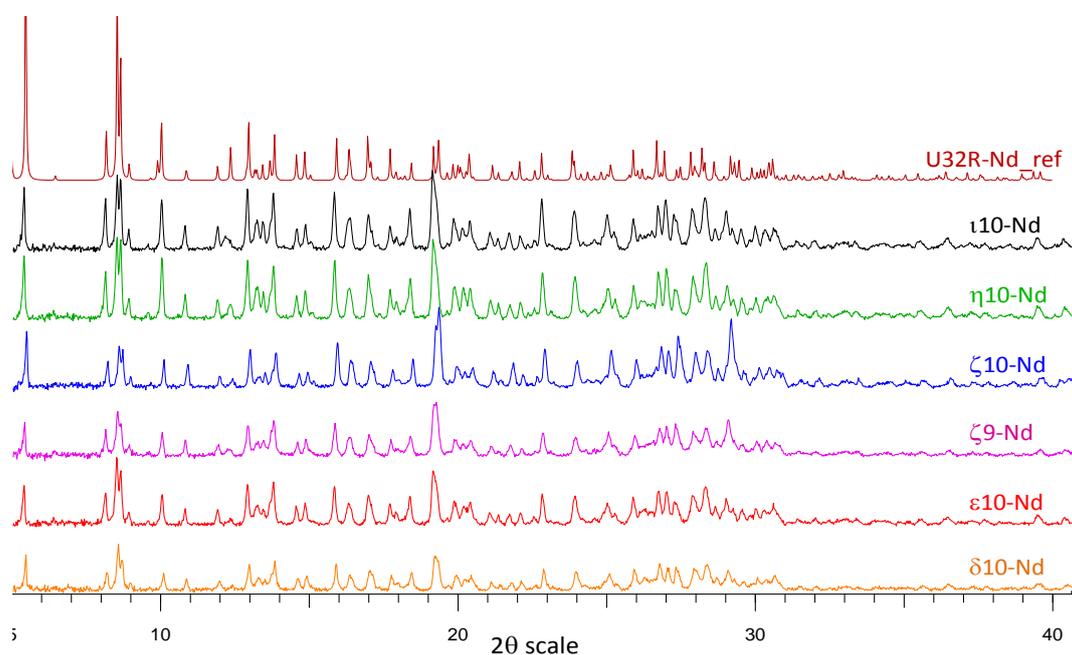


Figure 79 : Diffractogrammes X des composés $\delta_{10}\text{-Nd}$ à $\iota_{10}\text{-Nd}$ comparés à U32R-Nd, $U_i = 0,34M$

La comparaison des analyses thermogravimétriques des composés avec la référence U32R-Nd nous montrent des comportements différents (figure 80).

Chapitre II : Les peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle, phases cristallisées

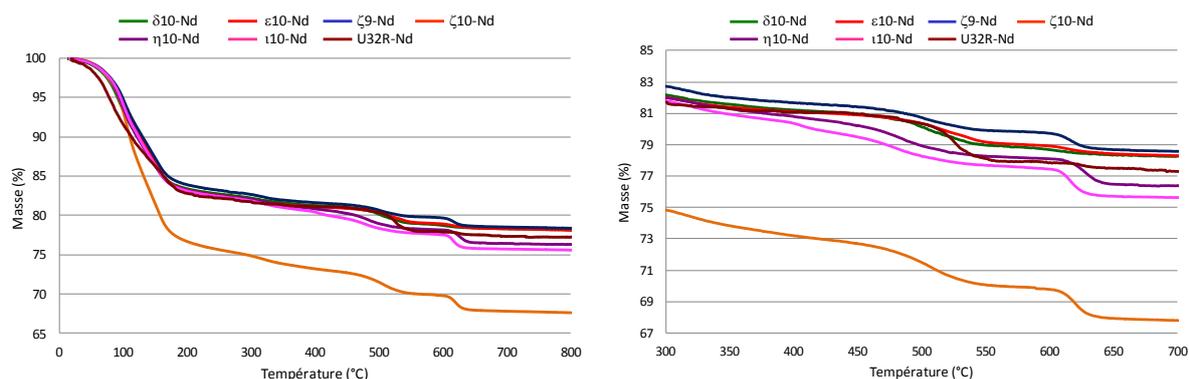


Figure 80 : Analyses thermogravimétriques des composés $\delta_{10}\text{-Nd}$ à $\iota_{10}\text{-Nd}$ en comparaison à $\text{U}_{32}\text{R-Nd}$ (gauche) et zoom entre 300 et 700°C (droite), $U_i = 0,34\text{M}$

Rappelons que les composés δ_{10} , ϵ_{10} , ζ_9 et ζ_{10} présentaient les mêmes décompositions que $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$ tandis que les solides η_{10} et ι_{10} présentaient une perte en oxalate supplémentaire. Après échange, seul le composé $\zeta_{10}\text{-Nd}$ présente une courbe différente des autres avec une perte des molécules d'eau à 80°C beaucoup plus importante. Le zoom effectué sur la région située entre 300 et 700°C permet une meilleure visualisation. La perte de masse entre 450 et 500°C, difficilement exploitable, est variable de même que la cristallisation en U_3O_8 à 600°C qui ne s'accompagne pas de la même perte de masse pour tous. Alors que le composé $\delta_{10}\text{-Nd}$ présente, à 600°C, une perte de masse plus petite que celle normalement attendue les composés $\zeta_9\text{-Nd}$, $\eta_{10}\text{-Nd}$ et $\iota_{10}\text{-Nd}$ en présentent une plus grande (0,8% et 1,6% expérimentalement au lieu de 1% théorique).

Les dosages ICP-AES réalisés sur les cristaux indiquent des rapports Nd/U sensiblement identiques de 0,32 pour les composés $\delta_{10}\text{-Nd}$, $\epsilon_{10}\text{-Nd}$ et $\zeta_9/\zeta_{10}\text{-Nd}$ et légèrement supérieurs (0,40) pour $\eta_{10}\text{-Nd}$ et $\iota_{10}\text{-Nd}$. Les valeurs Nd/U des composés augmentent avec le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ jusqu'à atteindre la valeur maximale de 0,4.

Pour rappel, avant échange, les pourcentages d'ions ammonium déterminés par dosages sont concordants avec les analyses thermogravimétriques qui indiquent que la quantité d'ammonium est plus importante pour les composés η_{10} et ι_{10} (7 et 6,5% respectivement) par rapport à une valeur moyenne de 5% pour les quatre autres composés. Après échange la quantité d'ions ammonium a considérablement diminué et tous les composés présentent un pourcentage massique moyen de 1,5% environ (entre 1,38 et 1,59%), valeur identique à celle mesurée sur un échantillon $\text{U}_{32}\text{R-Nd}$ qui présente un pourcentage massique de 1,46% qui confirme donc la présence d'ions ammonium après échange, signe d'un échange incomplet.

Les pourcentages moyens d'ions peroxyde sont quasiment identiques avant et après échange, 9,3 et 9% respectivement, et correspondent à la valeur de $\text{U}_{32}\text{R-Nd}$ (9,5% expérimentalement – 10,6% théoriquement). **En conclusion**, contrairement aux observations faites en ATG, l'échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ a permis d'obtenir des phases présentant la même composition chimique, voire voisine de $\text{U}_{32}\text{R-Nd}$.

Des essais en modifiant le temps d'échange ont été réalisés en utilisant le composé $\delta 10$ comme précurseur. Cinq lots de précurseurs sont préparés puis mis en contact avec une solution de néodyme et filtrés toutes les heures pendant cinq heures. Les diffractogrammes X des composés sont similaires et ne présentent pas de modification quant à leur cristallinité (figure 81).

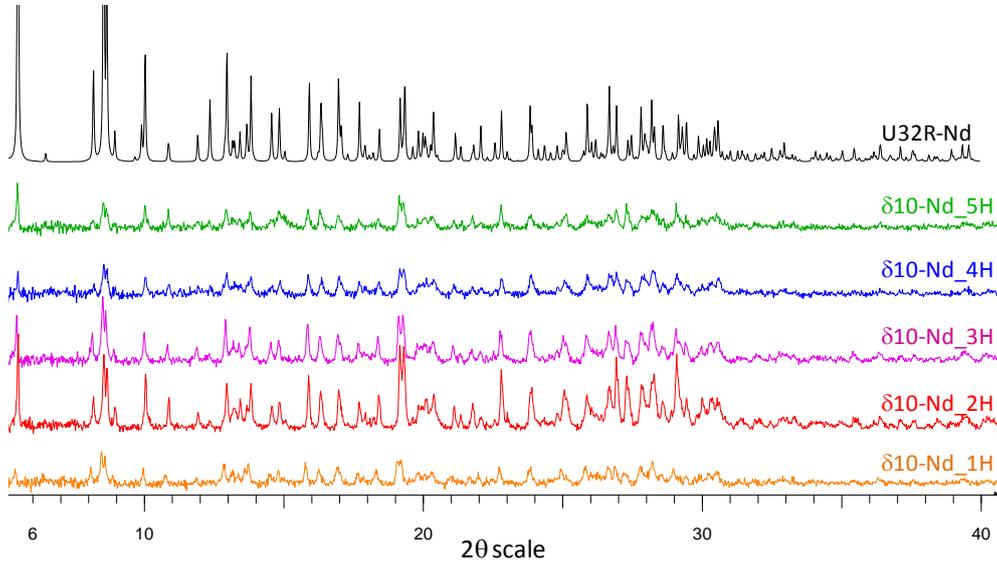


Figure 81 : DRX des composés $\delta 10$ -Nd à intervalle régulier de filtration, $U_i = 0,34M$

Les monocristaux obtenus présentent la même morphologie sous forme de plaquettes et/ou bâtonnets quel que soit le temps de filtration (figure 82). Des cristaux sous forme "d'étoiles" sont également visibles pour certains d'entre eux, et peuvent être le signe de croissance cristalline de plaquettes incomplète.

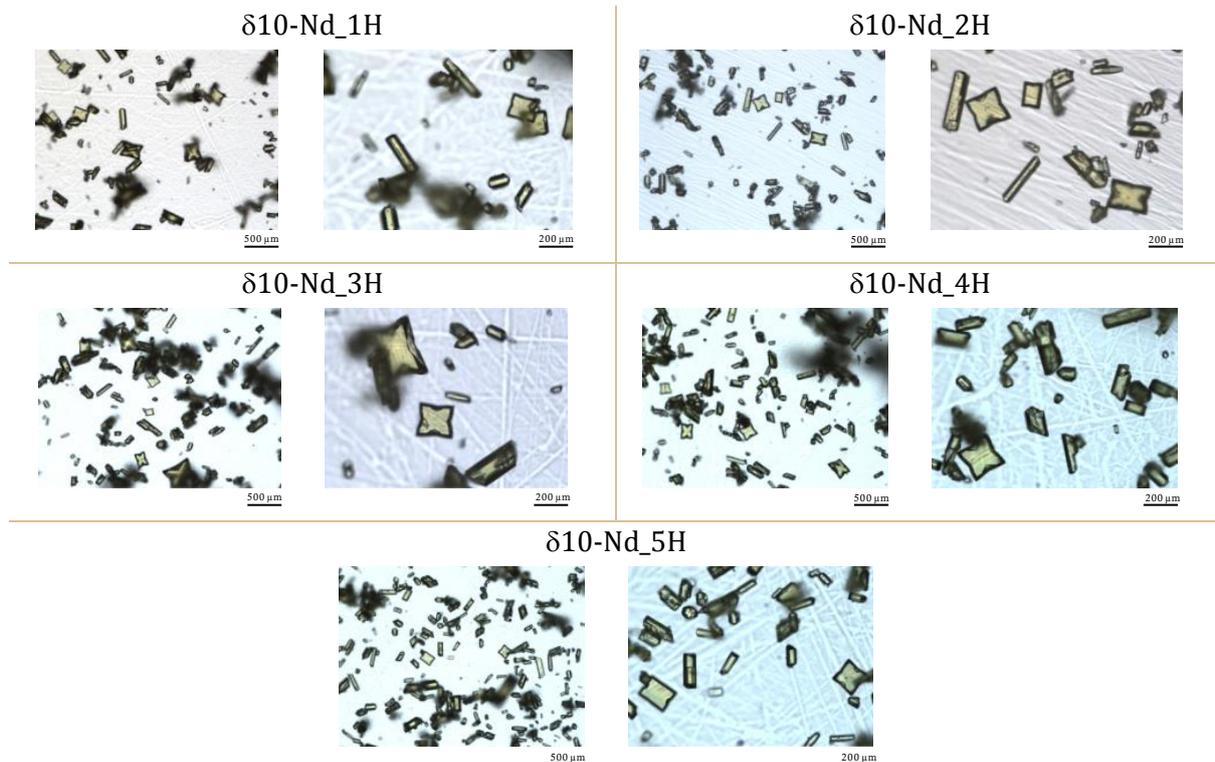


Figure 82 : Monocristaux $\delta 10$ -Nd observés sous morpho-granulomètre, $U_i = 0,34M$

Les dosages ICP-AES indiquent les mêmes valeurs : le rapport Nd/U de 0,35 dans tous les cas. Ces rapports sont très proches de la valeur théorique attendue de 0,4. **En conclusion** le temps de filtration n'est donc pas un facteur d'influence sur la cristallisation et le taux d'insertion de néodyme au sein du composé U32R-Nd.

Des essais en modifiant la quantité de précurseur ont été réalisés. Pour 10 mL de solution de néodyme deux masses différentes de précurseur $\delta 10$ ont été introduites : 50 et 100 mg. Pour les deux essais les conditions sont identiques : ajout de la solution de néodyme au précurseur puis, une heure plus tard, filtration sous vide. Dans les deux cas les produits obtenus sont cristallisés sous forme de plaquettes jaunes (figure 83).

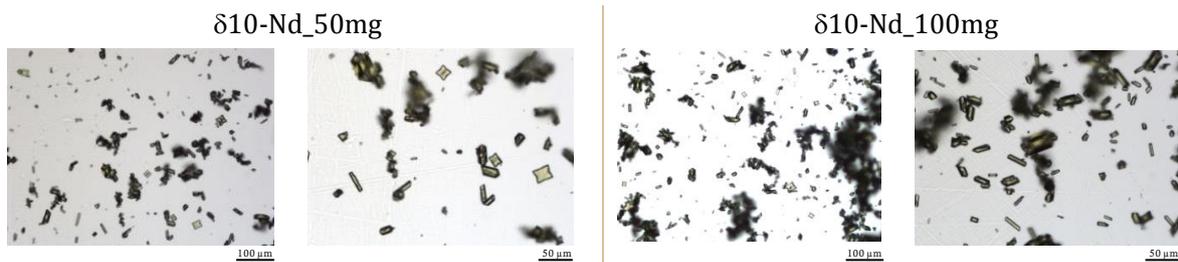


Figure 83 : Morphologies des cristaux $\delta 10$ -Nd_50/100mg observés sous morpho-granulomètre, $U_i = 0,34M$

Leurs diffractogrammes X sont identiques (figure 84) et correspondent bien à U32R-Nd.

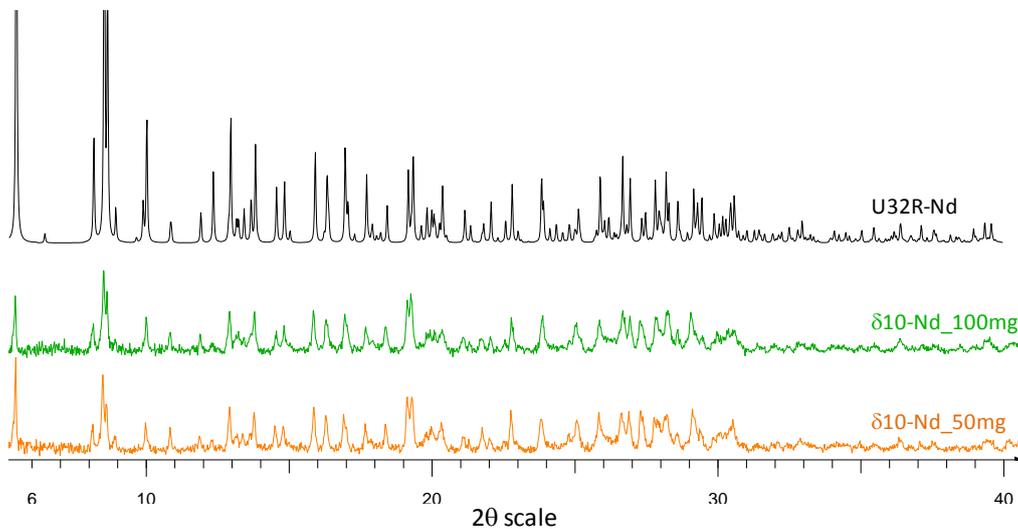


Figure 84 : DRX des composés $\delta 10$ -Nd avec masses de précurseurs différentes, $U_i = 0,34M$

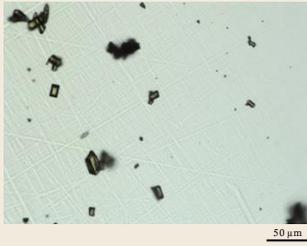
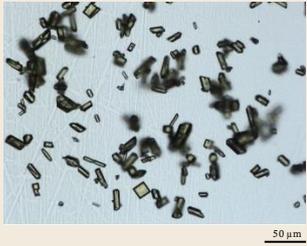
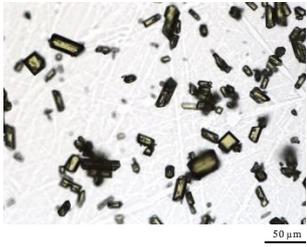
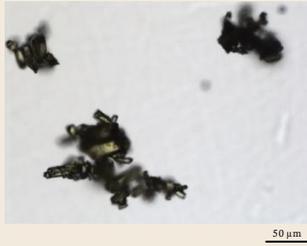
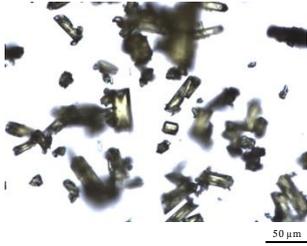
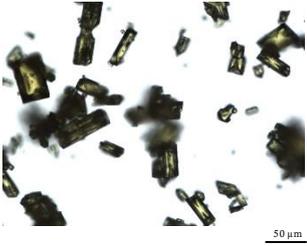
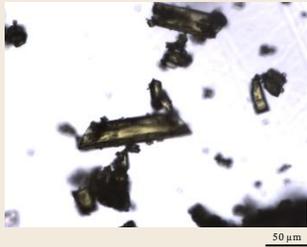
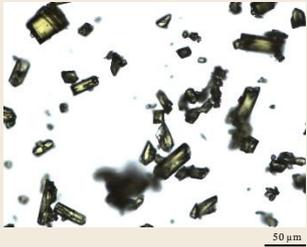
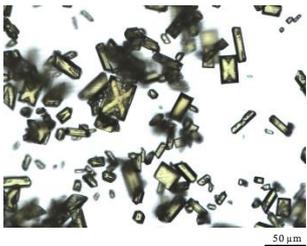
Les dosages ICP-AES réalisés sur les cristaux indiquent les mêmes rapports Nd/U de 0,35 : le rapport maximum d'insertion est donc atteint quelle que soit la quantité de précurseur utilisé.

Finalement une étude en fonction du temps de filtration du précurseur a été menée parallèlement avec l'effet de l'agitation sur l'échange. Le protocole est identique pour tous : dans un premier temps la filtration du précurseur et le passage rapide en DRX poudre et, dans un second temps, la mise en contact avec la solution de néodyme avec ou sans agitation pendant une

Chapitre II : Les peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle, phases cristallisées

heure. Le temps de réaction du précurseur varie quant à lui de un à huit jours. Les résultats des filtrats, des masses de précurseurs obtenus et des morphologies sont présentés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Résumé des essais de variation de filtration du précurseur $\delta 10$, $U_i = 0,34M$

Temps réaction	Filtrat	m(produit final) mg	Morphologie	Morphologie - Nd
1 jour	jaunâtre	350		
2 jours	jaunâtre	365		
3 jours	jaunâtre	380		
4 jours	translucide	380		
7 jours	translucide	380		
8 jours	translucide	380		

On observe tout d'abord une différence de couleur de filtrat : de jaunâtre à transparent lorsque le temps de filtration augmente. De même la masse de produit final augmente légèrement entre un et trois jours et reste constante à partir de trois jours. La morphologie des composés est identique avant et après échange avec précipitation de composés sous forme de plaquettes, on constate néanmoins une augmentation de taille jusqu'à sept jours puis une légère diminution à huit jours.

Les diffractogrammes poudres des composés précurseurs sont identiques quel que soit le temps de filtration (figure 85) et, par comparaison avec le diagramme calculé à partir des données de la structure, correspondent bien à U_3R-NH_4 .

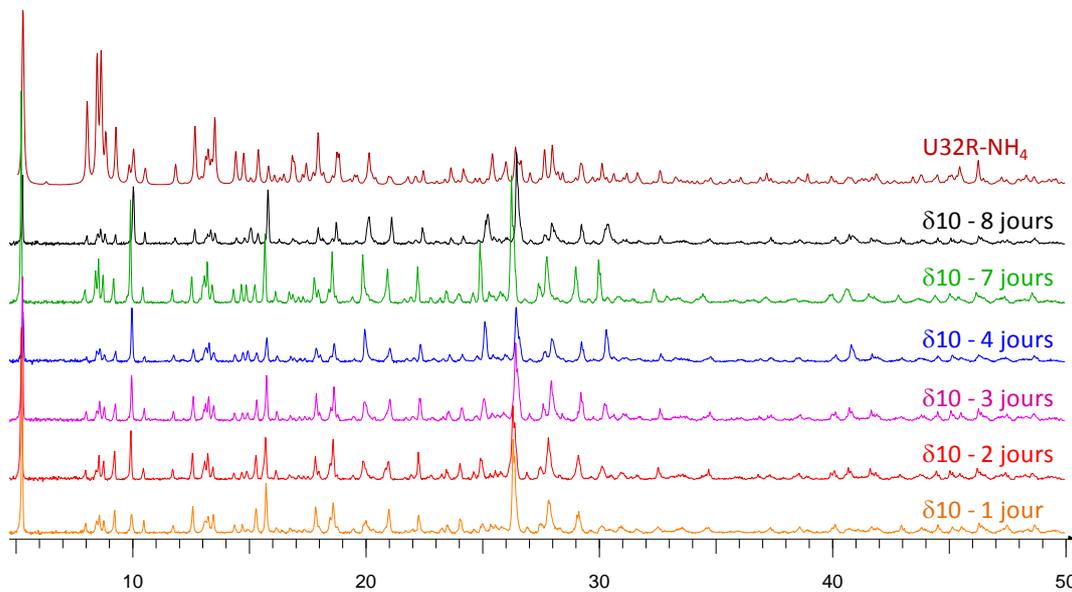


Figure 85 : DRX des composés δ_{10} avec variation du nombre de jours, sitôt filtration, $U_i = 0,34M$

Pour chaque précurseur deux mises en contact avec la solution de néodyme sont testées : avec ou sans agitation. Les diffractogrammes X des composés secs présentent les mêmes réflexions, un seul exemple est présenté ci-après (figure 86). L'agitation semble n'avoir aucun impact sur la cristallinité du composé.

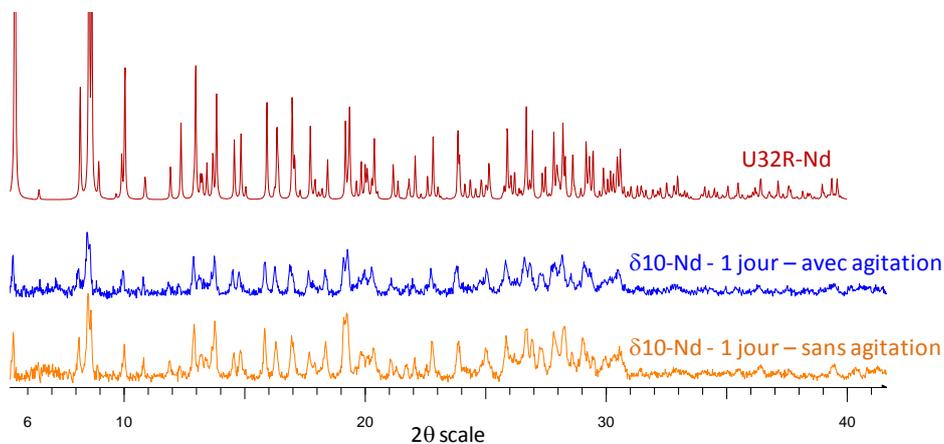


Figure 86 : DRX des composés δ_{10-Nd} -1jour avec ou sans agitation, $U_i = 0,34M$

Les diffractogrammes X des composés filtrés à intervalles différents ont été analysés et comparés à U32R-Nd (figure 87).

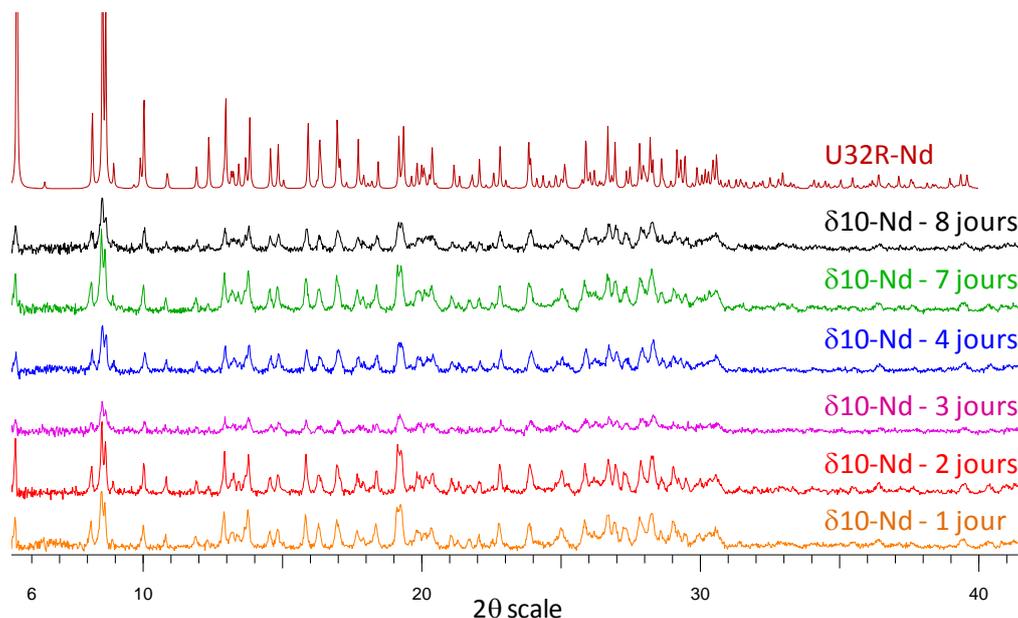


Figure 87 : DRX des composés δ_{10} -Nd filtrés à différents intervalles, $U_i = 0,34M$

On constate que, quel que soit le délai de filtration du précurseur, le composé U32R-Nd est retrouvé. Cependant on peut apercevoir une légère diminution de cristallinité pour le composé filtré au bout de trois et quatre jours.

Finalement les dosages ICP-AES sont identiques pour les échantillons avec une valeur moyenne Nd/U de 0,32 sans variation de rapport avec ou sans agitation.

En conclusion les essais menés avec une concentration initiale en uranium de 0,34M, pour les composés caractérisés comme étant U32R-NH₄, ont conduit, sans surprise, à la formation de U32R-Nd après mise en contact des produits dans la solution de néodyme. Les études menées en parallèle avec variation des paramètres d'échange tels les temps de réaction ou de contact entre le solide et la solution de néodyme, le rapport masse de précurseur/excès de néodyme et l'effet de l'agitation ont conduit, quel que soit le paramètre testé, à l'obtention de plaquettes jaunes caractérisées, par diffraction des rayons X sur poudre, comme étant U32R-Nd. Les rapports Nd/U restent quasiment identiques : de 0,32 à 0,40, en accord avec la valeur théorique de 0,42.

Finalement le mode opératoire de l'échange est optimisé à son maximum. Les différentes conditions expérimentales conduisent, dans tous les cas, au même composé cristallisé. Elles ne peuvent donc influencer sur le taux d'insertion du néodyme dans les composés et ne sont pas donc pas une preuve pour des éventuelles différences de rapports Nd/U observés sur les composés.

Pour l'essai mené en augmentant la concentration initiale en uranium à 0,68M les résultats sont identiques à ceux de l'étude précédente : conservation de la morphologie plaquettes, caractère cristallisé conservé lors de l'échange, analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle identiques et rapport Nd/U de 0,33. L'augmentation de la concentration initiale en uranium permet donc uniquement une précipitation plus rapide de la couronne sans modification sur la composition chimique.

IV Phases obtenues avec utilisation de cations non labiles

IV A Utilisation du cation Ca^{2+}

IV A 1 Caractérisation des phases obtenues

L'utilisation du cation Ca^{2+} en tant que cation compensateur de charges a été réalisée afin de permettre une meilleure compréhension des phénomènes qui interviennent au cours des échanges cation - cation. Trois phases sont préparées, dont l'une est $\text{U}_3\text{O}_2\text{R-Ca}$, permettant ainsi d'envisager son utilisation en tant que précurseur d'oxydes mixtes U-Ca/Nd ou U/Nd en cas d'échange total.

Le mode opératoire est identique pour tous les essais avec uniquement variation des concentrations de réactifs (figure 88) et conversion à température ambiante. L'ajout de l'hydroxyde de calcium entraîne une coloration beige de la solution suivi par une coloration orange lors de l'ajout de la solution de nitrate d'uranyle. L'ajout de NH_4OH est ici nécessaire à l'augmentation du pH.

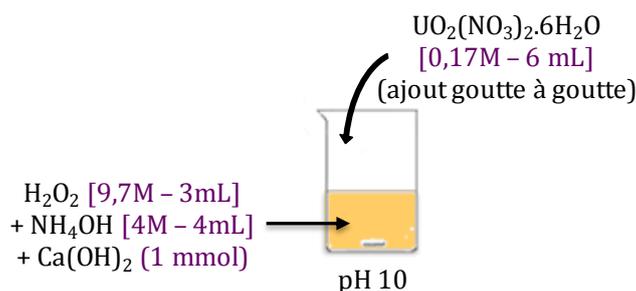


Figure 88 : Représentation schématique du protocole expérimental avec utilisation du cation Ca^{2+}

Rapidement (≈ 15 minutes) de petites plaquettes de couleur jaune précipitent (figure 89-gauche), cette première phase obtenue est notée **CaU_1**. Les plaquettes sont amorphes en diffraction des rayons X sur poudre mais leur analyse rapide en diffraction des rayons X sur monocristal met en évidence une maille triclinique ($\mathbf{a} = 7,77(1) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 14,56(1) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 19,79(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 96,55(1)^\circ$, $\beta = 100,85(1)^\circ$, $\gamma = 97,46(1)^\circ$; $\mathbf{V} = 2150(3) \text{ \AA}^3$) dont les paramètres ne sont pas répertoriés dans la base de données JCPDS.

En réitérant la synthèse les mêmes plaquettes précipitent en mélange avec des bâtonnets translucides (figure 89-milieu), leur analyse rapide en diffraction des rayons X sur monocristal met en évidence une seconde phase (tableau 20), elle est notée **CaU_2**. Dans la majorité des cas, la maille orthorhombique I avec des paramètres de maille proches de ceux de U32R-NH₄ est obtenue ; un cristal a d'ailleurs été enregistré et l'étude structurale valide l'hypothèse de la couronne **U32R-NH₄**, malheureusement la qualité du monocristal n'a pas permis la localisation des cations compensateurs de charge de la couronne.

En augmentant la concentration initiale en eau oxygénée (17,6M) des plaquettes de couleur jaune ont également précipité rapidement et sont notés **CaU_3** (figure 89-droite). L'analyse des monocristaux met en évidence des paramètres identiques à **CaU_2** mais présentant la particularité de rester stable au cours du temps bien qu'ils soient amorphes en DRX sur poudre.



Figure 89 : Monocristaux sous forme de bâtonnets CaU_1 (gauche), CaU_2 (milieu) et CaU_3 (droite) observés sous morpho-granulomètre

Tableau 20 : Paramètres de maille de CaU_2/3 par comparaison à U32R-NH₄

	Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
U32R-NH₄	Ortho I	19,1276 (8)	20,9557 (9)	35,344 (2)	14167 (1)
CaU_2	Ortho I	18,540 (14)	20,842 (13)	35,13 (3)	13570 (31)
CaU_3	Ortho I	18,410 (13)	20,808 (14)	34,82 (3)	13340 (30)

Les spectres infra-rouge sont quasiment identiques (figure 90-gauche), cependant la comparaison des analyses thermogravimétriques met en évidence des comportements différents entre les deux composés (figure 90-droite).

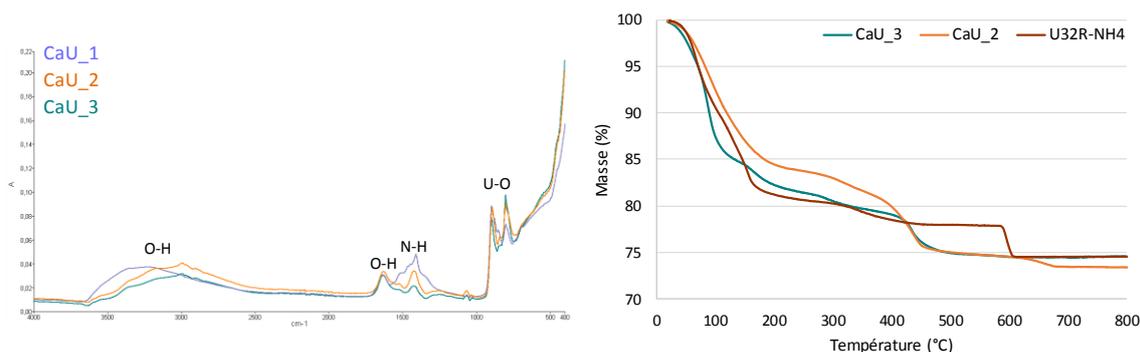


Figure 90: Spectres IR des composés CaU_1, 2, 3 (gauche) et analyses thermogravimétriques des composés CaU_2, 3 par comparaison à U32R-NH₄ (droite)

Les spectres infra-rouge présentent les bandes caractéristiques des hydroxydes (3600 – 2500 et 1630 cm⁻¹) et de l'uranyle (900, 800 cm⁻¹) mais également des ammonium (1410 cm⁻¹) et du calcium (1500 cm⁻¹), preuve que les cations compensateurs de charges sont des ions NH₄⁺ et, probablement, des ions Ca²⁺. Des mesures EDS ont par ailleurs confirmé leur présence avec des pourcentages en atomes métalliques de 27 et 73% en Ca et U respectivement. L'hypothèse d'une seconde phase au calcium ne peut être exclue.

CaU_2 et **CaU_3** présentent les mêmes étapes de décomposition jusqu'à 600°C à savoir la perte des molécules d'eau entre 70 et 100°C suivie de la décomposition des peroxydes à partir de 100°C puis celle des ions ammonium à partir de 300°C. Finalement à 650°C le composé **CaU_2** présente une décomposition supplémentaire avec sa cristallisation en α'-U₃O₈. Par comparaison à U32R-NH₄ la pertes associée aux molécules d'eau est plus faible pour les composés au calcium et, à contrario, beaucoup plus importante pour celle relative aux ions ammonium. La présence de calcium au sein du composé amène donc à une plus faible quantité d'eau mais une plus grande quantité d'ammonium.

L'absence de décomposition à 600°C pour **CaU_3** laisse à penser que le composé s'oxyde à plus haute température. L'analyse DRX effectuée sur le résidu à 800°C confirme cette hypothèse puisque le diffractogramme ne correspond à aucun oxyde d'uranium attendu à cette température.

En conclusion trois phases au calcium ont pu être mises en évidence. La première, **CaU_1** semble différente des deux autres puisqu'elle cristallise dans une maille triclinique tandis que **CaU_2** et **CaU_3** cristallisent dans la même maille orthorhombique que **U32R-NH₄**. A noter cependant qu'une seconde phase minoritaire pourrait être présente en mélange avec **CaU_2**. Bien que la présence de calcium ait été confirmée par des analyses EDS, la non résolution structurale ne permet pas de conclure sur la présence de Ca²⁺ au sein de la structure. Les ATG présentant des pertes de masses à des températures différentes contribuent à l'hypothèse d'une nouvelle phase U-Ca. La potentialité d'obtention d'une phase mixte U-Ca n'est pas exclue, cependant en raison de l'ajout de NH₄OH au cours du mode opératoire (ajout obligatoire pour augmenter le pH de la solution) la présence de cations NH₄⁺ est problématique. Les essais de synthèses réalisés sans ajout de NH₄OH ont conduit à la formation de poudre caractérisée comme étant (UO₂)(O₂)·4H₂O.

IV A 2 Essais d'échange $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$

La mise en contact des produits avec une solution de néodyme a été réalisée sur les phases **CaU_1** et **CaU_3** (CaU_2 étant obtenue en mélange). Après échange la morphologie "plaquettes" est conservée (figure 91).

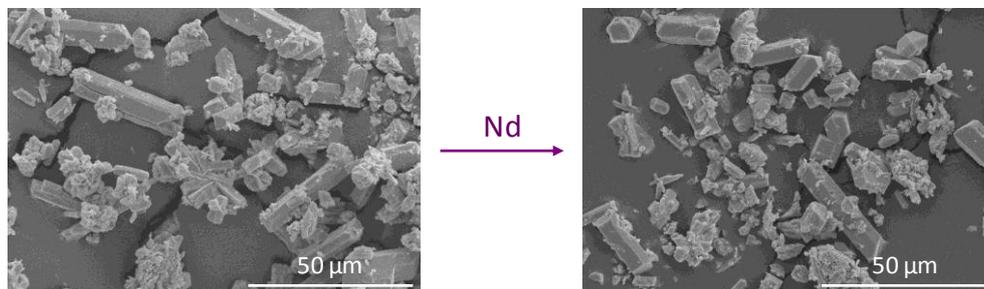


Figure 91 : Morphologie avant et après échange de CaU_1 (gauche) et CaU_1-Nd (droite)

La présence de néodyme au sein de ces composés a par ailleurs été vérifiée en UV-visible (figure 92) où les bandes caractéristiques du néodyme sont présentes (flèches violettes). Les spectres IR sont identiques avant et après échange avec cependant la diminution de la bande à 802 cm^{-1} dans le cas de **CaU_1-Nd** et la quasi-inexistence de la bande associée à la liaison Nd-O à 700 cm^{-1} pour les deux composés.

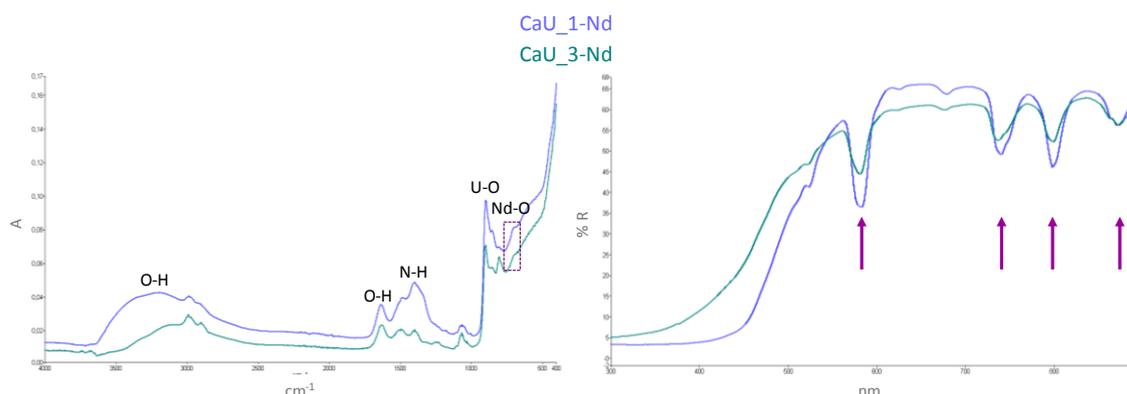


Figure 92 : Spectres IR (gauche) et UV-visible (droite) des composés CaU_1/3-Nd

Par ailleurs les dosages ICP-AES ont révélé un rapport Nd/U de 0,38 pour **CaU_1-Nd** et des rapports Ca/U et Nd/U de 0,09 et 0,11 dans le cas de **CaU_3-Nd**. Avant échange le rapport Ca/U au sein de **CaU_3** était de 0,20, l'échange a lieu mais celui-ci est incomplet.

Les tests de monocristaux ont révélé des paramètres de maille identiques à U32R-Nd (tableau 21).

Tableau 21 : Paramètres de maille des composés CaU_1/3-Nd en comparaison à U32R-Nd

	Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
U32R-Nd	Ortho I	18,1276 (8)	20,827 (7)	35,402 (3)	13510 (3)
CaU_1-Nd	Ortho I	18,34 (7)	20,78 (14)	34,96 (7)	13320(130)
CaU_3-Nd	Ortho I	18,34 (8)	20,64 (11)	35,16 (17)	13499 (110)

La "transformation structurale" de **CaU_1-Nd** est surprenante, plusieurs hypothèses peuvent être avancées : l'obtention pour le composé initial d'une sous-maille ou un arrangement différent des sphères. Là encore la mauvaise qualité des monocristaux n'a pas permis la résolution structurale.

En conclusion l'utilisation du cation Ca^{2+} a permis d'obtenir trois phases cristallisées originales pour lesquelles des caractérisations structurales seraient à entreprendre. La phase **CaU_3** constitue la perspective la plus intéressante puisqu'elle a été obtenue pure et les paramètres de maille sont identiques à **U32R-NH₄**. La présence de calcium a été vérifiée par EDS mais non confirmée par étude structurale. Enfin la présence de néodyme au sein des phases 1 et 3 après échange, vérifiée par UV-visible et ICP-AES, en font des phases particulièrement prometteuses pour l'étude des oxydes mixtes U-Ca/Nd.

IV B Utilisation du cation Rb^+

IV B 1 Caractérisation des phases obtenues

L'utilisation du cation Rb^+ est également envisagée pour une meilleure compréhension des phénomènes qui interviennent au cours des échanges cation - cation. Malheureusement, à ce jour, aucune phase U32R-Rb n'a pu être préparée. De nouvelles phases cristallisées ont, par contre, été obtenues, permettant ainsi d'envisager de nouveaux précurseurs pour l'obtention par échange $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ d'oxydes mixtes U/Rb-Nd.

Le mode opératoire diffère quelque peu selon les essais. En effet les premières expériences ont été réalisées dans un bain de glace avec conservation des solutions à 4°C (figure 93a), cependant plusieurs mois d'attente sont nécessaires pour la précipitation. Les essais suivants ont donc été réalisés à 30°C avec variation des concentrations de réactifs (figure 93b) afin de diminuer le temps de précipitation.

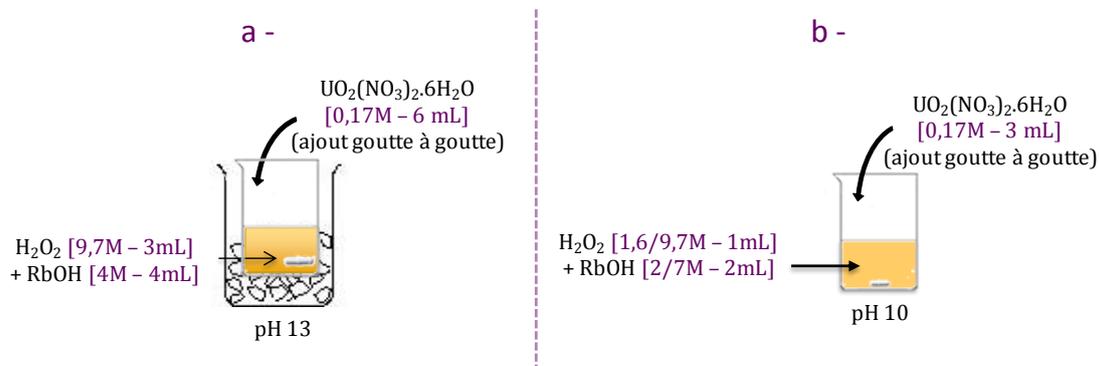


Figure 93 : Représentation schématique du protocole expérimental avec utilisation du cation Rb^+

Après plusieurs mois d'attente les premières expériences, réalisées dans un bain de glace, ont conduit à une poudre parfaitement cristallisée (figure 94), elle sera notée **URb**. Elle ne correspond à aucune phase répertoriée dans la base de données JCPDS. Les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide du programme d'indexation automatique Dicvol [BOU91]. Une maille quadratique est proposée avec $a = 21,11(1) \text{ \AA}$, $c = 14,95(1) \text{ \AA}$ et $V = 6665,8(3) \text{ \AA}^3$.

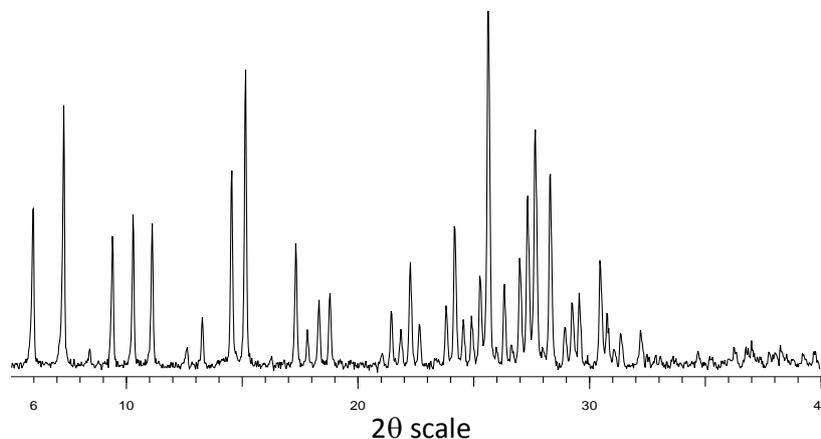


Figure 94 : Diffractogramme X du composé URb

L'obtention d'une phase cristallisée nécessite un temps très long (plusieurs mois). Des études en faisant varier la concentration des réactifs initiaux, la température et le temps de précipitation ont été entreprises afin de permettre une cristallisation beaucoup plus rapide. Au cours de ces études deux phases se sont formées, la première au bout d'une quinzaine de jours, la seconde au bout d'une semaine. Les protocoles de synthèse sont identiques cependant les concentrations en H_2O_2 et RbOH sont différentes : elles sont, respectivement, pour la première phase de 1,6M et 7M tandis que pour la seconde elles sont de 9,7M et 2M. Les températures de synthèse sont toutes deux de 30°C .

La première phase obtenue au bout de quinze jours, **URb_1**, correspond à **URb**, comme en atteste la comparaison des diffractogrammes X, tandis que la seconde, obtenue au bout d'une semaine, est différente et ne correspond à aucune phase répertoriée dans la base de données JCPDS (figure 95), elle est notée **URb_2**.

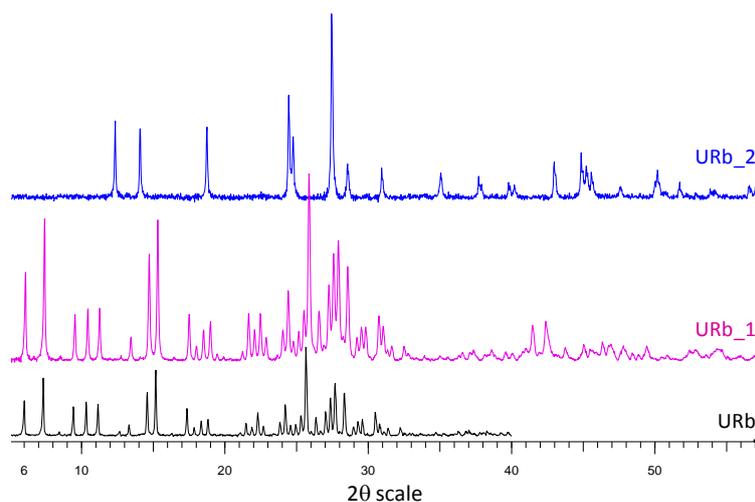


Figure 95 : DRX des composés URb_1 et URb_2 par comparaison à URb

L'utilisation du programme d'indexation automatique Dicvol et l'affinement du diffractogramme poudre donnent pour **URb_2** une maille hexagonale avec $a = 7,2689(3) \text{ \AA}$, $c = 7,1813(4) \text{ \AA}$ et $V = 328,61(2) \text{ \AA}^3$.

Des analyses EDS donnent des pourcentages en atomes métalliques d'environ 54% pour le rubidium et 46% pour l'uranium au sein de **URb_1** ($Rb/U \approx 1,2$) et de 47% et 53% pour **URb_2**, ($Rb/U \approx 0,9$). La présence du rubidium au sein de ces composés est confirmée par analyses ICP-AES avec des rapports Rb/U de 1,4 et 1,1 respectivement pour les phases **1** et **2**. Par ailleurs les densités mesurées sont respectivement de $4,7079(0,0232) \text{ g.cm}^{-3}$ pour **URb_1** et $4,4597(0,0503) \text{ g.cm}^{-3}$ pour **URb_2**.

Les analyses ATG sont différentes tandis que les spectres sont identiques (figure 96). A 800°C une phase inconnue est obtenue pour **URb_1** tandis que l'oxyde $Rb_2U_2O_7$ est obtenu dans le cas de **URb_2**. Ce dernier résultat confirme le rapport Rb/U de 1 pour **URb_2**.

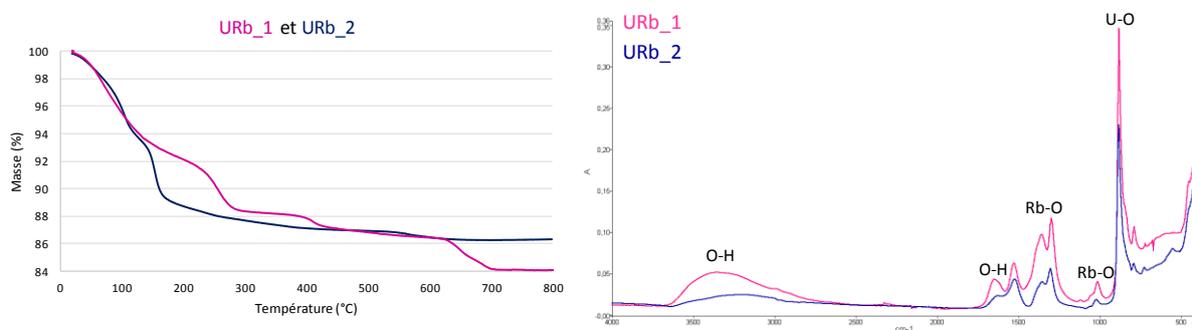


Figure 96 : Analyses ATG (gauche) et IR (droite) des composés URb_1/2

Les spectres IR des deux composés sont identiques et présentent les raies caractéristiques des liaisons O-H ($3640 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, 1640 cm^{-1}), U-O (880 cm^{-1}) et Rb-O ($1220 - 1420 \text{ cm}^{-1}$, 1010 cm^{-1}). La présence d'ions peroxydes a par ailleurs été validée par dosages avec un pourcentage massique de 6,57% pour **URb_1** et de 8,51% pour **URb_2**.

En l'absence de monocristaux une résolution structurale à partir des données de diffraction X sur poudre a été envisagée mais aucun modèle satisfaisant n'a pu être proposé à ce jour.

IV B 2 Essais d'échanges $Rb^+ \rightarrow Nd^{3+}$

La mise en contact de la poudre **URb_1** avec une solution de néodyme conduit à une poudre parfaitement cristallisée, elle est notée **URb_1-Nd**. Les diffractogrammes X des composés avant et après échange sont similaires (figure 97) avec un décalage des raies vers les hauts θ pour le composé après échange traduisant une contraction de la maille confirmée par les résultats de l'affinement des paramètres (tableau 22).

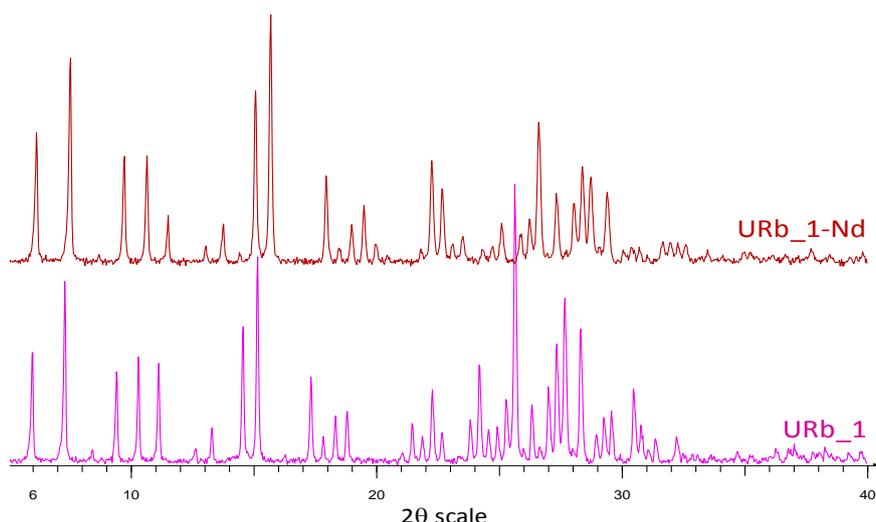


Figure 97 : Diffractogrammes X des composés URb_1 et URb_1-Nd

Tableau 22 : Paramètres de maille des composés URb_1 et URb_1-Nd

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
URb_1	21,11 (1)	14,95 (1)	6665,8 (3)
URb_1-Nd	20,34 (1)	14,40 (1)	5956 (1)

Une analyse EDS réalisée sur le composé **URb_1-Nd** indique un pourcentage en atomes métalliques de 16,1% (Rb), 17,1% (Nd) et 66,8% (U) soient des rapports Rb/U et Nd/U de 0,24 et 0,27 respectivement. Une analyse ICP-AES confirme par ailleurs la présence de néodyme avec des rapports Rb/U et Nd/U de 0,28 et 0,20 respectivement. L'échange a donc lieu mais n'est pas complet.

L'échange entre les ions Rb⁺ et Nd³⁺ engendre une modification considérable de l'ATG (figure 98-gauche), là encore le produit final ne semble correspondre à aucun produit répertorié dans la base de données JCPDS (figure 98-droite).

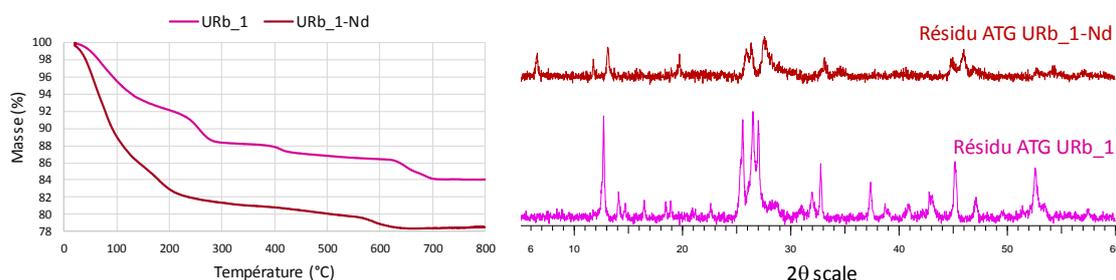


Figure 98 : ATG URb_1 et URb_1-Nd (gauche) et DRX des résidus (droite)

Le diffractogramme RX de la poudre après mise en contact du composé **URb_2** avec la solution de néodyme montre un léger décalage vers les hauts θ de certaines raies, (figure 99)

indiquant une contraction anisotrope de la maille confirmée par les résultats de l'affinement des paramètres (tableau 23).

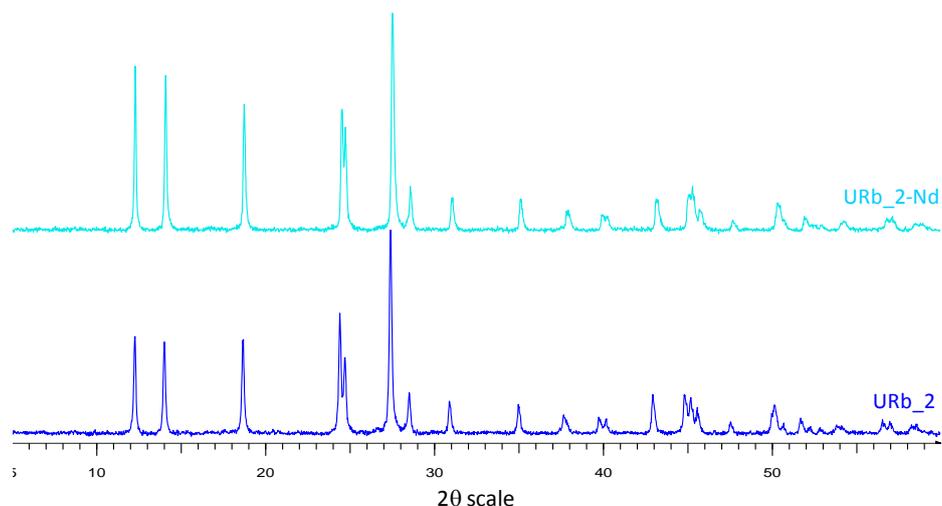


Figure 99 : DRX des composés URb_2 et URb_2-Nd

Tableau 23 : Paramètres de maille des composés URb_2 et URb_2-Nd

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
URb_2	7,2689(3)	7,1813(4)	328,61(2)
URb_2-Nd	7,2131 (4)	7,1814 (6)	323,58 (4)

Sur les spectres infra-rouge (figure 100 - gauche) les bandes caractéristiques du néodyme (600 – 700 cm⁻¹) sont très faiblement visibles, laissant supposer une faible insertion de néodyme. Les analyses thermogravimétriques attestent cependant de changements dans les comportements (figure 100 - droite).

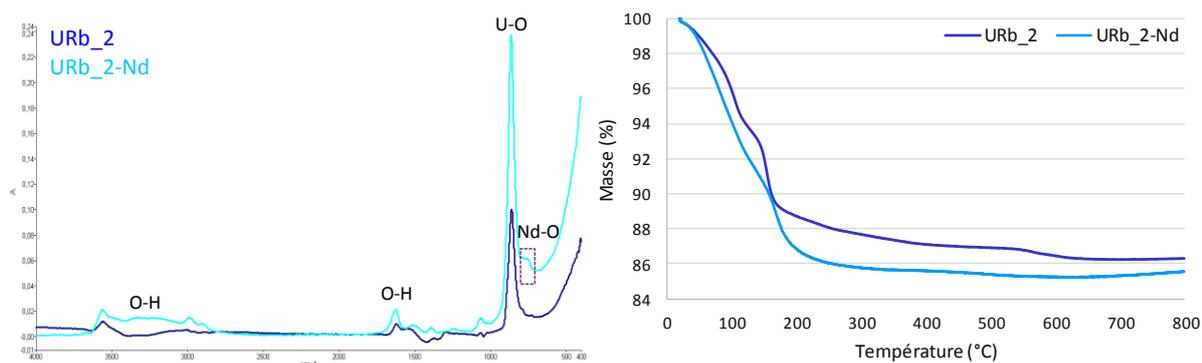


Figure 100 : Spectres IR (gauche) et ATG (droite) des composés URb_2 et URb_2-Nd

Les pertes de masse relatives aux différentes transitions sont sensiblement différentes pour le composé avant et après échange. Par ailleurs à 800°C un composé amorphe est obtenu. Les analyses EDS et ICP-AES donnent des résultats proches avec des rapports Rb/U et Nd/U d'environ 0,65 et 0,08 respectivement. Le rapport (somme des charges positives)/U est de 0,89 ce qui semble indiquer, contrairement à la diffraction X, la présence de néodyme dans le composé. En conclusion l'échange Rb⁺ → Nd³⁺ a bien eu lieu dans **URb_2**.

En considérant une phase finale correspondant à l'oxyde $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ et partant du rapport $\text{Rb}/\text{U} = 1$ une hypothèse de formule peut être émise. La présence d'ions peroxydes a été vérifiée en infra-rouge et validée par dosage avec un pourcentage massique de 8,9%. Considérant la neutralité électrique et la perte de masse de 12% une formule proche de $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ peut être proposée.

En considérant une unité formulaire par maille la masse volumique théorique est de $4,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ assez proche de la valeur expérimentale de $\approx 4,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

En conclusion cette seconde phase présente une bonne cristallinité avant et après échange. L'échange $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ a lieu au sein de cette phase, il n'est pas total dans les conditions utilisées. La détermination des structures sur poudre, non réalisée, serait bénéfique à la compréhension des échanges.

Conclusions – Chapitre II

En conclusion, l'étude du système $\text{UO}_2^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{O}_2^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ par le mode de précipitation directe, pour quatre couples de concentrations en eau oxygénée et en ammonium ([9,7 – 4], [9,7 – 1], [1 – 4] et [1 – 1]) ainsi que pour quatre concentrations en uranium [0,06 – 0,17 – 0,34 – 0,68M], a permis l'obtention de phases cristallisées déjà connues dans la littérature mais également de nouvelles phases cristallines non caractérisées à ce jour. L'obtention de précipités amorphes à partir de pH 9 dans la majorité des cas constitue la nouveauté de cette étude et sera plus approfondie dans le troisième chapitre. Pour les concentrations initiales en uranium de 0,06M, 0,17M et 0,34M trois peroxy-oxalates et deux peroxydes d'uranyle sont obtenus pour des conditions expérimentales différentes :

- La studtite $(\text{UO}_2)(\text{O}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Les peroxy-oxalate d'uranyle et d'ammonium $\text{U}_2\text{Ox}_4\text{-NH}_4$; $\text{U}_5\text{Ox}_5'\text{-NH}_4$ et $\text{U}_{60}\text{Ox}_{30}\text{-NH}_4$ obtenu en mélange avec la studtite
- Le peroxyde d'uranyle et d'ammonium U32R-NH_4

Douze nouvelles phases ont été obtenues sous forme de monocristaux lors de ces études. Une faible concentration en H_2O_2 semble faciliter leur précipitation. Une seule a pu être analysée par diffraction des rayons X sur monocristal et caractérisée comme étant l'ovoïde U44-NH_4 . La difficulté de reproductibilité des synthèses, la mauvaise cristallinité et les amorphisations rapides sont, à l'heure actuelle, les principaux problèmes face aux résolutions structurales. Les nombreuses similitudes entre les phases **VIII** et **XI** ainsi que les phases **VII** et **X** permettent d'émettre l'hypothèse que celles-ci correspondent au même peroxyde et/ou peroxy-oxalate d'uranyle.

La deuxième partie de ce chapitre consacrée aux essais d'échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ permet de valider le protocole expérimental utilisé : une concentration faible en néodyme (0,05M), pendant un court laps de temps (une heure) et à température ambiante (22°C). Les essais menés sur deux nouvelles phases permettent d'envisager de nouveaux peroxydes d'uranyle mixtes puisque la présence de Nd^{3+} au sein de ces phases a été validée par analyses spectroscopiques, dosages et cartographies.

Finalement la dernière étude portant sur l'utilisation de cations non labiles thermiquement n'a pas permis la compréhension des phénomènes d'échanges bien que de nouvelles phases aient été obtenues.

- Trois phases au calcium ont pu être mises en évidence, une cristallise dans une maille triclinique tandis que les deux autres cristallisent dans la même maille

orthorhombique que U₃R-NH₄. La présence de néodyme, après échange, vérifiée par UV-visible et ICP-AES, en font des phases particulièrement prometteuses pour l'étude des oxydes mixtes U-Ca/Nd ou U-Nd en cas d'échange complet.

- L'étude du système basé sur l'utilisation du cation Rb⁺ a permis l'obtention de deux nouvelles phases bien cristallisées. L'amélioration du protocole expérimental de la première phase a permis de diminuer considérablement son temps de précipitation (six mois à quinze jours) et les analyses réalisées sur le composé avant échange et après échange avec Nd³⁺ laissent supposer la bonne insertion du néodyme attestée par une diminution du volume de maille. Les changements de comportement en ATG et les dosages EDS et ICP-AES prouvent, une fois encore, la présence de néodyme. La seconde phase obtenue présente une bonne cristallinité avant et après échange, cristallisant dans une maille hexagonale. L'échange Rb⁺ → Nd³⁺ a bien lieu mais n'est pas total dans les conditions utilisées. Une formule proche de Rb₂(UO₂)₂(O₂)₃·3H₂O peut être proposée pour la seconde phase.

CHAPITRE III :

Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

Les études présentées dans le chapitre II ont permis la mise en évidence de phases cristallisées mais également de précipités amorphes obtenus à partir de pH 9 dans la majorité des cas, quelles que soient les concentrations initiales des réactifs pour tous les rapports oxalate/uranium. Si ces précipités amorphes sont des peroxydes ou peroxy-oxalates d'uranium et d'ammonium, ils pourraient, après échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ et calcination conduire à la formation d'oxydes mixtes U/Nd, ce qui est le but recherché dans ces travaux de thèse. Il convient donc de caractériser ce (ou ces) précipité(s) amorphe(s) et d'étudier leur propriété d'échange.

Rappelons que le composé $\text{UO}_2\text{R-NH}_4$ subit une amorphisation très rapide au cours du temps. L'obtention de ce composé cristallisé en quantité importante est, de ce fait, difficilement contrôlable. La synthèse de la plupart des autres phases cristallisées est difficilement reproductible et la précipitation simultanée d'amorphes ne peut être exclue. L'utilisation des précipités amorphes permettrait de répondre plus facilement aux impératifs industriels.

Dans ce chapitre les conditions de précipitation des précipités amorphes du système uranyle / oxalate / eau oxygénée / ammonium seront précisées. Celles-ci seront ensuite caractérisées et l'échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ étudié.

I Précipitation de phases amorphes

I A Concentration initiale $\text{UO}_2^{2+} = 0,06\text{M}$

I A 1 Identification des phases formées, rappels

Les diagrammes présentant les phases obtenues en fonction du pH et des différentes concentrations sont rappelés sur la figure 101. Les précipités amorphes sont mis en évidence par les traits violets.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

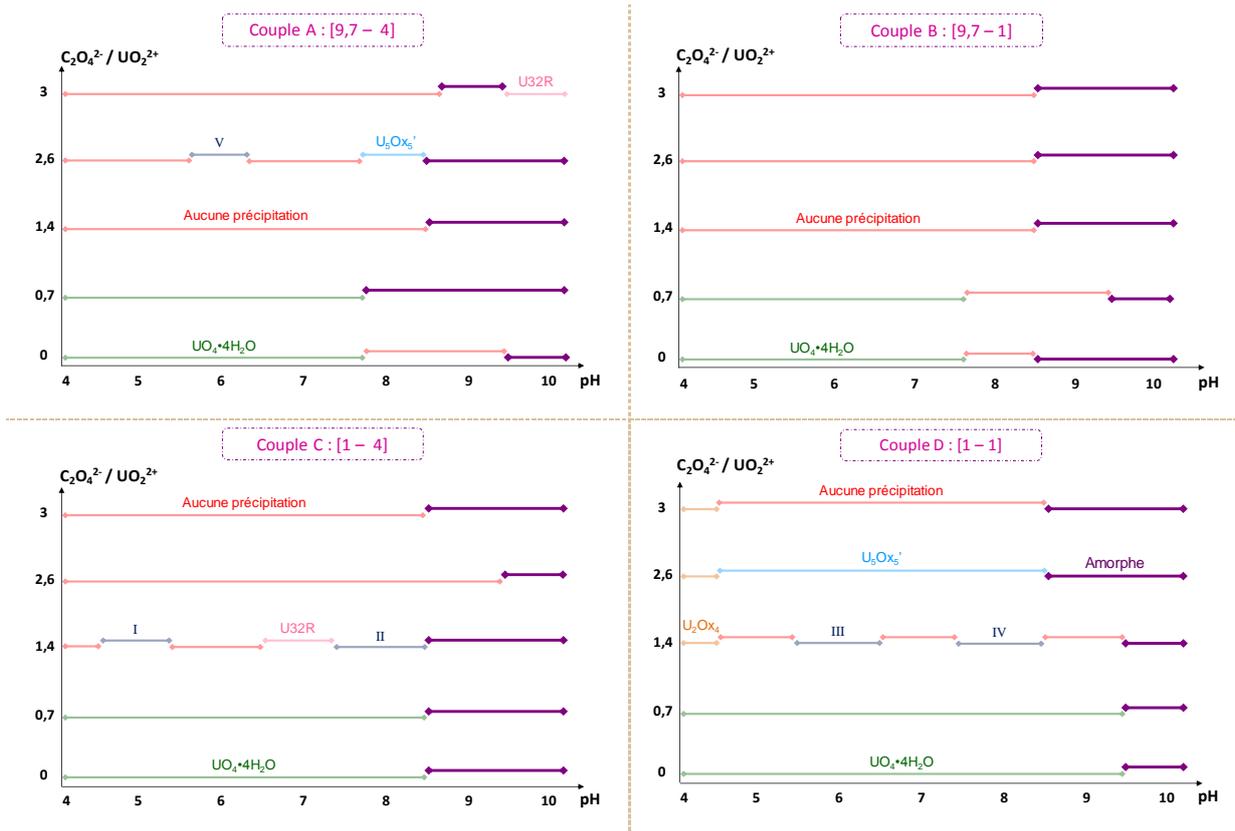


Figure 101 : Précipités amorphes obtenus en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, de la concentration en eau oxygénée et en ammonium pour $U_i = 0,06M$

Pour des pH compris entre 8 et 10 des précipités amorphes sont obtenus. Les temps de précipitation varient entre quelques jours à un mois : environ 50% des précipités amorphes sont obtenus en moins d'une semaine, 17% entre sept et quinze jours, 14% entre quinze et vingt-cinq jours et 17% entre vingt-cinq et quarante jours. Il est à noter que la précipitation est considérée comme « terminée » lorsque le surnageant ne change plus de couleur après quelques jours. Au total trente-quatre précipités amorphes ont été obtenus et analysés. Les temps de précipitation ne sont pas liés aux conditions de synthèse comme le montre la figure 102.

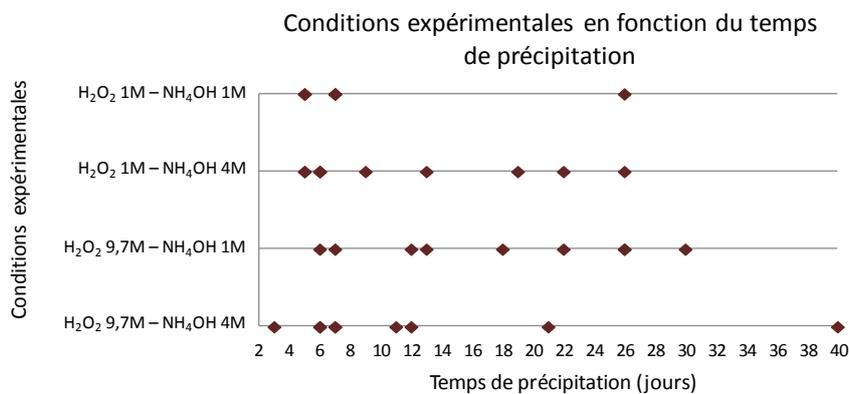


Figure 102 : Temps de précipitation des amorphes en fonction des conditions expérimentales

I A 2 Caractérisations

Après précipitation les différents produits sont filtrés puis séchés à l'air. Les diffractogrammes X des trente-quatre composés ne présentent aucun pic, même si le diagramme est réalisé aussitôt filtration : les précipités sont considérés comme amorphes (figure 103).

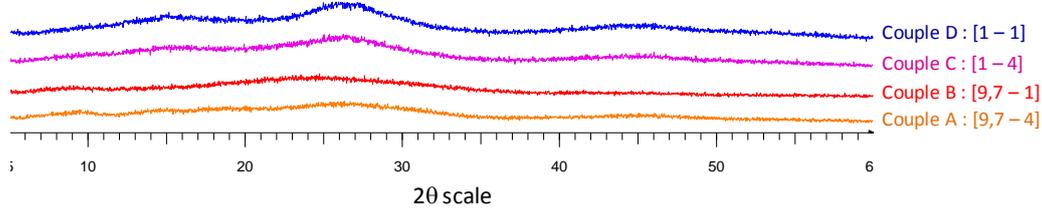


Figure 103 : Diffractogrammes X des précipités amorphes pour les quatre couples A - B - C et D, $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 0,7$ et pH 10

L'observation sous loupe binoculaire et/ou microscope électronique à balayage des produits obtenus révèle quatre types de morphologies (figure 104).

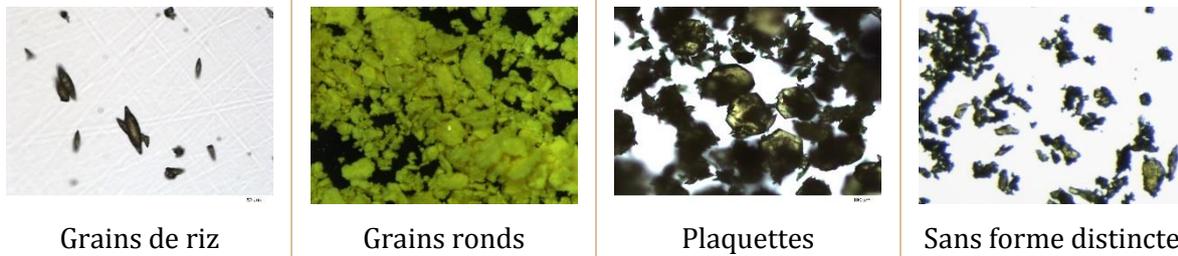


Figure 104 : Morphologies des précipités amorphes $U_i = 0,06M$

Pour la suite de l'étude les morphologies seront décrites par leurs abréviations : **GR** pour "grains de riz", **G** pour "grains ronds", **P** pour "plaquettes" et **SF** pour "sans forme distincte". Les morphologies ainsi observées ont permis de « classer » les précipités amorphes selon leurs conditions d'obtention (figure 105).

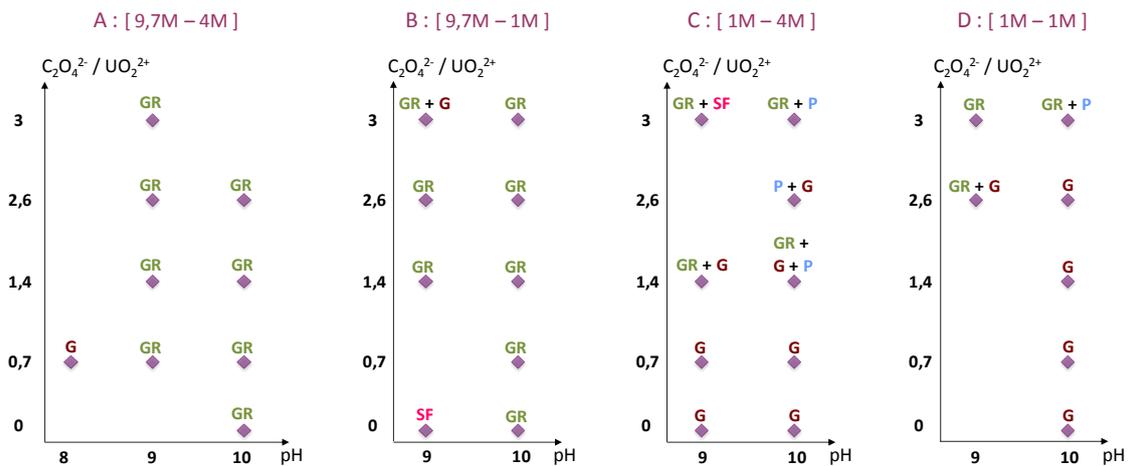


Figure 105 : Répartitions morphologiques des précipités amorphes pour $U_i = 0,06M$

Pour les couples A et B, une morphologie style "grains de riz" est obtenue majoritairement tandis que pour les couples C et D ce sont les "grains ronds" qui sont prédominants avec, pour les

rappports $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ supérieurs à 0,7, la formation de mélanges. Une étude (non décrite dans ce rapport) a par ailleurs montré que la morphologie des grains observés ne peut être liée aux temps de précipitation puisque, à titre d'exemple, les "grains de riz" sont obtenus aussi bien pour des temps « courts » (< 7 jours) que des temps « longs » (30 jours).

Les ATG réalisées sur les trente-trois précipités amorphes (un n'a pas pu être analysé en raison de son faible rendement) mettent en évidence un comportement similaire pour tous et le composé **U32R-NH₄** (figure 106 - gauche). Cependant, des premières pertes de masse différentes sont observées, vraisemblablement liées à un nombre de molécules d'eau variable, elles permettent de classer les précipités amorphes en six familles notées de **1** à **6**.

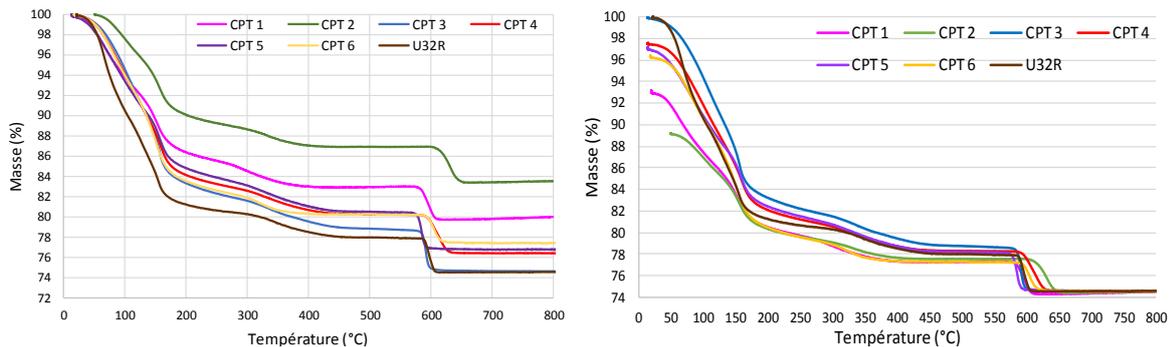


Figure 106 : Analyses thermogravimétriques des précipités amorphes par comparaison à **U32R-NH₄** (gauche) et normalisation de la masse finale (droite), $U_i = 0,06M$

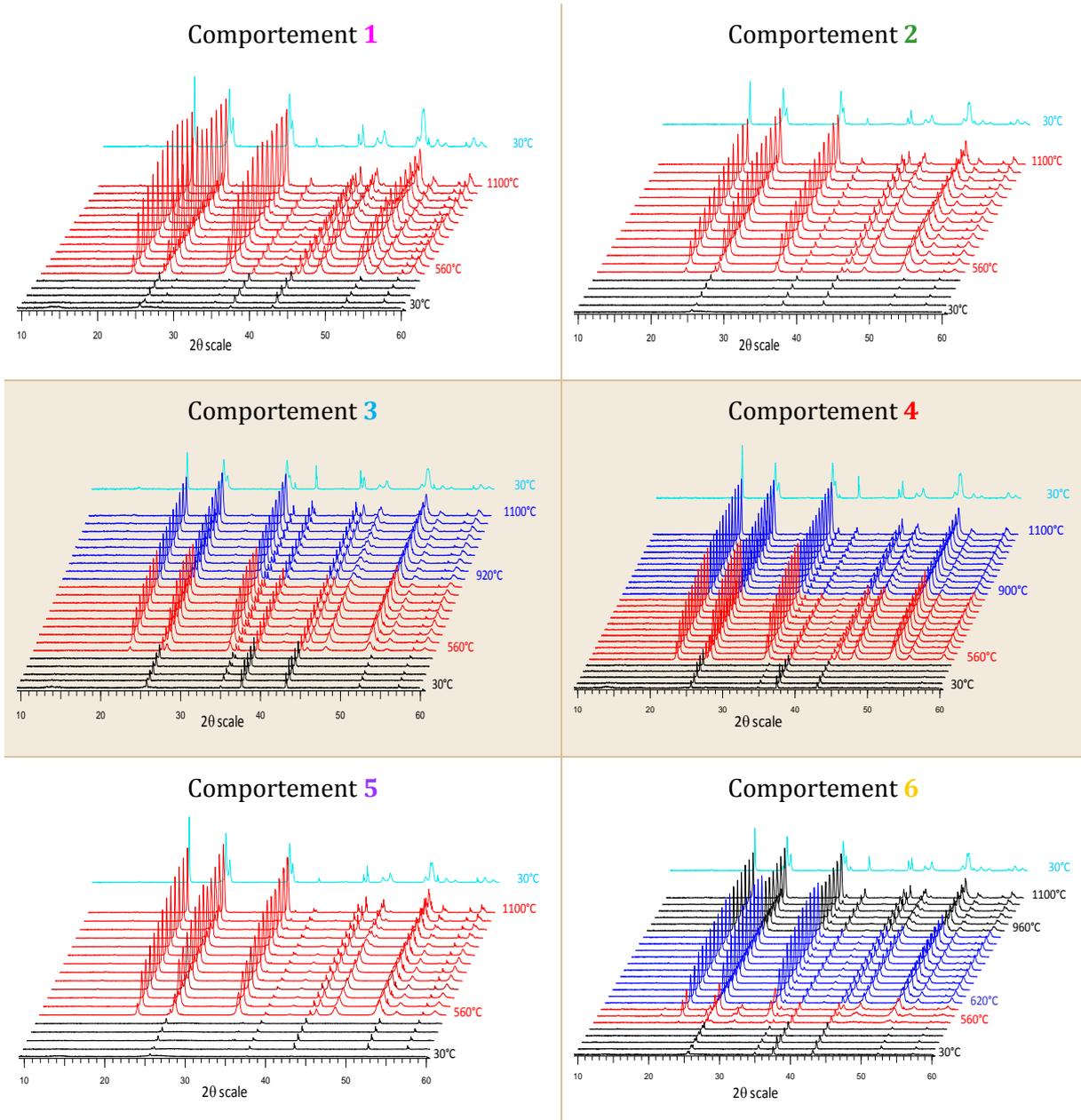
Les ATG présentent la même allure selon les comportements mais avec des pertes de masse différentes : la perte des molécules d'eau entre 70 et 100°C puis la décomposition des ions peroxyde à partir de 100°C suivie de celles des ions ammonium à 320°C. Finalement la réduction de UO_3 en $\alpha'-U_3O_8$ est visible entre 580°C et 630°C. Il est à noter que cette décomposition est accompagnée par une perte de masse plus grande que celle normalement attendue pour la transition $UO_3 \rightarrow U_3O_8$: 3 à 3,5% expérimentalement au lieu de 1,4% théoriquement. L'hypothèse de gaz de décomposition adsorbés n'est pas à exclure et devra être vérifiée. La comparaison des ATG entre **U32R-NH₄** et **U28-NH₄** a montré le même comportement : une allure identique avec des pertes de masses différentes. Il est donc important de savoir si les différences de perte de masse sont dues à des degrés d'hydratation variables ou à des différences d'un point de vue structural.

Afin de mieux comparer les ATG les masses finales ont été normalisées sur la base de **U32R-NH₄** (figure 106 - droite). Des différences sont constatées sur les premières pertes correspondant à la perte des molécules d'eau d'hydratation et des hydroxydes et sur les températures de transformation, notamment pour le comportement **2**, mais aucune différence notable sur la valeur de la dernière perte.

Les différentes étapes de décomposition des comportements ont été suivies en diffraction des rayons X haute température (annexe 1A_2) et sont résumées dans le tableau 24.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

Tableau 24 : DRX – haute température des différents comportements en ATG, $U_i = 0,06M$



Pour les six comportements en ATG trois tendances en DRX haute-température avec, pour les trois, la présence d'un amorphe de l'ambiante jusqu'à 540°C. Les comportements **1**, **2** et **5** cristallisent en α' - U_3O_8 dès 560°C jusqu'à 1100°C, la forme basse température α' - U_3O_8 est ensuite retrouvée lors du retour à l'ambiante. Les comportements **3** et **4** présentent une étape supplémentaire avec la cristallisation en α' - U_3O_8 de 560 à 880°C puis le passage à U_3O_8 jusqu'à 1100°C avant d'obtenir la forme basse température α' - U_3O_8 lors du retour à l'ambiante. Finalement le comportement **6** est similaire aux comportements **3** et **4** avec, cependant, le passage supplémentaire en l'oxyde UO_3 entre 560 et 600°C avant sa réduction en α' - U_3O_8 (620 – 940°C) puis en U_3O_8 (960 – 1100°C) et la forme basse température α' - U_3O_8 lors du retour à l'ambiante.

Globalement les différentes phases retrouvées au cours des variations de température sont assez similaires d'un comportement à l'autre. Les différences de température ou d'oxydes obtenus

peuvent être liées aux différences de molécules d'hydratation. Dans tous les cas l'oxyde U_3O_8 prédomine au cours des changements de phase et reste stable lors du retour à l'ambiante.

Les trente-trois ATG ont permis le classement des amorphes selon leur comportement (figure 107). En raison de son faible rendement, un précipité n'a pu être analysé.

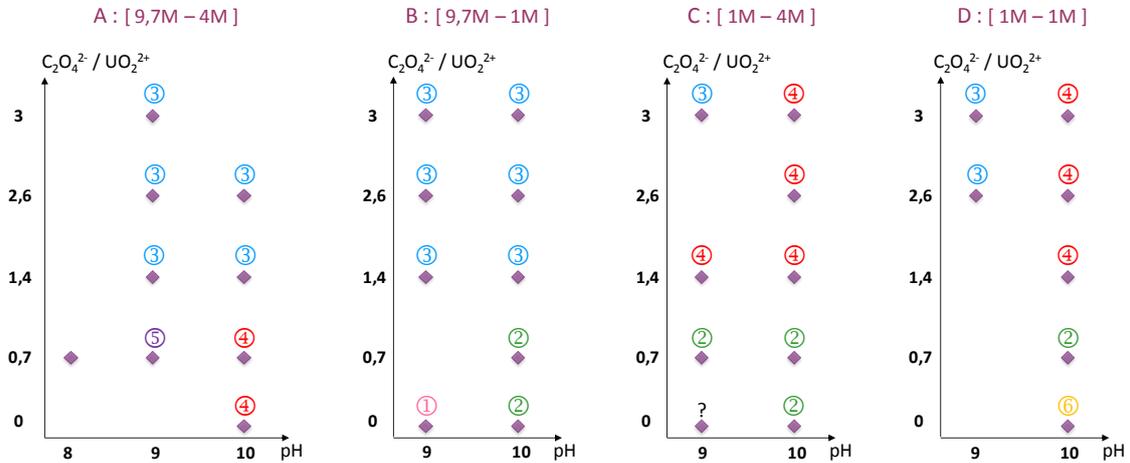


Figure 107 : Classement des précipités amorphes en fonction de leur comportement en ATG, $U_i = 0,06M$

Pour les couples A et B le comportement **3** est observé majoritairement pour les rapports $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ supérieurs à 0,7 tandis que pour les rapports de 0 et 0,7 le comportement semble aléatoire. Pour les couples C et D c'est le comportement **4** qui prédomine pour les hauts rapports $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ tandis que pour les faibles c'est le **2**. Il semble difficile d'associer un couple de concentration à un comportement donné de même qu'il est impossible d'associer une morphologie à un comportement. Cependant, il est à noter que les comportements **1**, **2**, **4** et **6** sont observés pour des précipités ne comportant pas d'oxalate au sein de leurs compositions (rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+} = 0$).

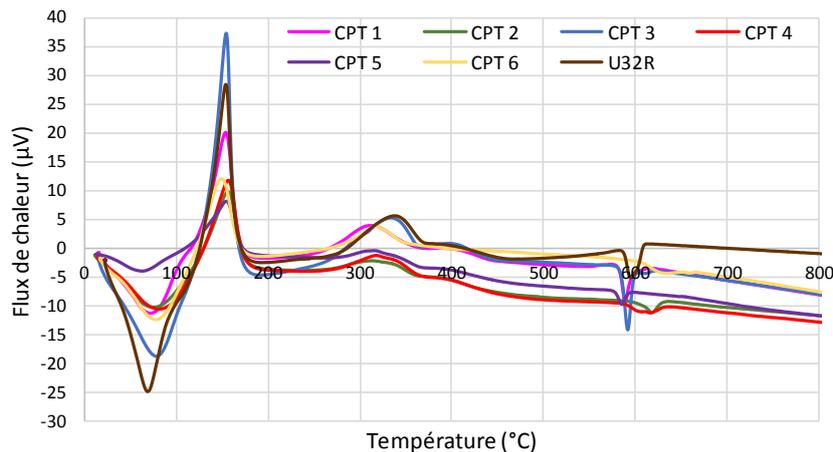


Figure 108 : Analyses thermodifférentielles des précipités amorphes par comparaison à U_32R-NH_4 , $U_i = 0,06M$

Les analyses thermodifférentielles réalisées sous air (figure 108) présentent les mêmes réactions endo- et exothermiques que lors de la décomposition de U_32R-NH_4 et correspondent aux différentes décompositions décrites ci-dessus. Cependant le dernier pic endothermique a lieu

à différentes températures (entre 586 et 642°C). Ces différences peuvent résulter de la présence d'espèces de décomposition gazeuses adsorbées.

Des ATG couplées à la spectrométrie de masse ont donc été réalisées afin de déterminer ces espèces (figure 109). Seules deux d'entre elles sont représentées puisqu'elles sont très similaires quel que soit le comportement étudié.

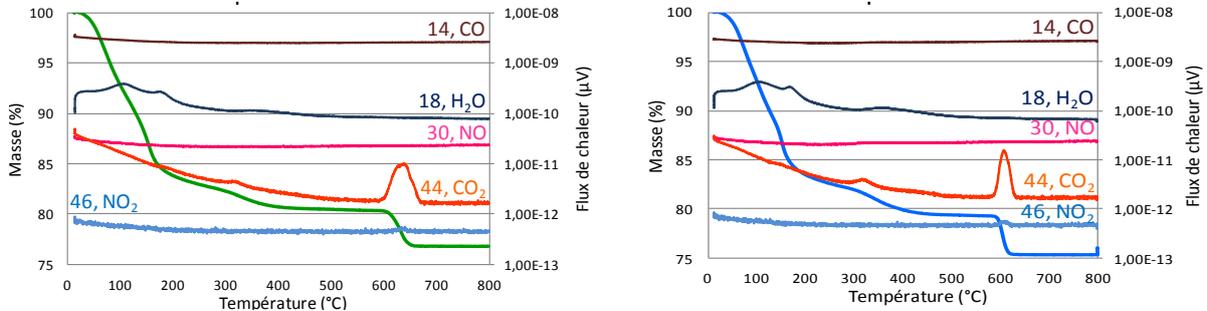


Figure 109 : ATG couplée MS, comportements 2 (gauche) et 3 (droite), $U_i = 0,06M$

Bien que les ATD/ATG soient différentes, les spectres de masse sont identiques et ne permettent pas la compréhension de ces changements. Les espèces émises lors des décompositions ne sont autres que H_2O à 100°C environ, CO_2 à 300 et 600°C et très faiblement NO_2 à 600°C. La valeur de la perte de masse supérieure à la valeur théorique lors de la transition $UO_3 \rightarrow U_3O_8$ est donc due à la présence de CO_2 et une très faible quantité de NO_2 adsorbés.

Les spectres IR (annexe 1D) sont identiques pour les trente-quatre précipités quel que soit le comportement en ATD/ATG (figure 110).

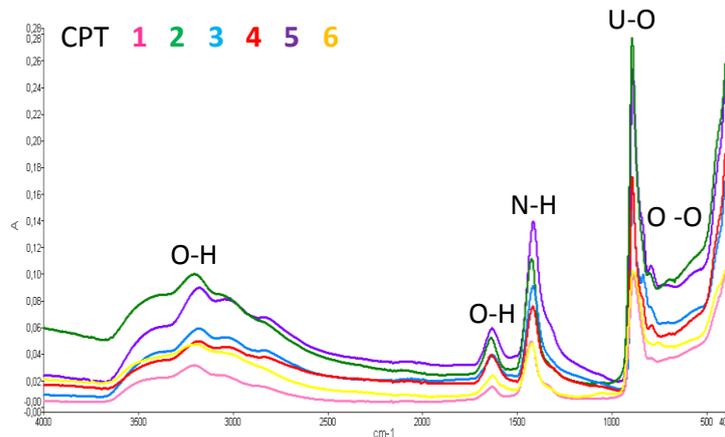


Figure 110 : Spectres IR des précipités amorphes, $U_i = 0,06M$

Les bandes larges entre 3500 et 2700 cm^{-1} et le pic à 1630 cm^{-1} sont dues aux vibrations des molécules d'eau et des hydroxydes. Les liaisons N-H des ions ammonium vibrent entre 1400 et 1300 cm^{-1} . Les deux pics correspondant aux modes de vibrations antisymétrique et symétrique de la liaison U-O sont observés entre 900 et 850 cm^{-1} . A noter l'absence du groupement oxalate dans ces précipités et la bande peroxy- peu visible pour les comportements 1 et 6 en accord avec les résultats ATG.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

Les pourcentages massiques des ions UO_2^{2+} ont été mesurés par ICP-AES et ont révélé un rapport moyen de 53,4% (figure 111).

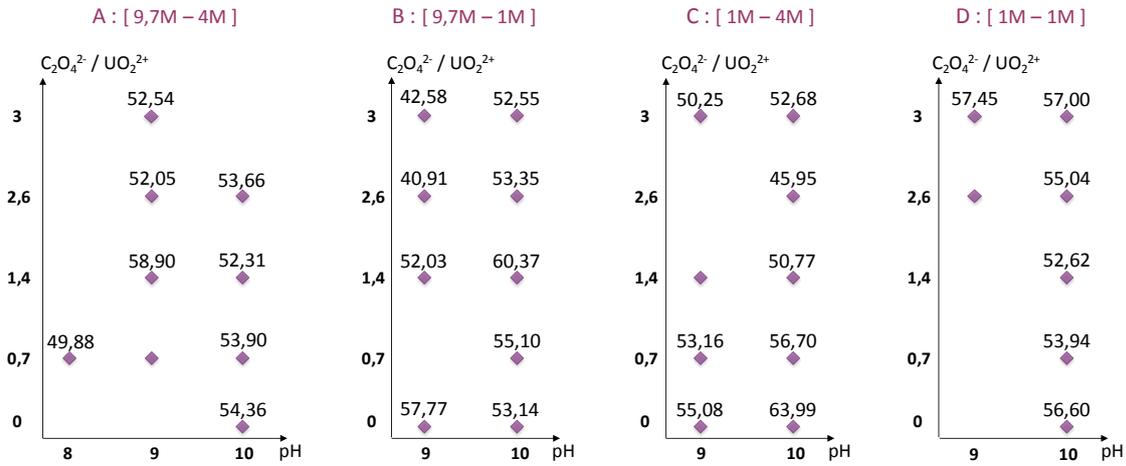


Figure 111 : Dosages des ions UO_2^{2+} des précipités amorphes $U_i = 0,06M$, pourcentages massiques

Les pourcentages massiques sont d'environ 4,5% pour NH_4^+ (figure 112) et 10,6% pour O_2^{2-} (figure 113) (Annexe 2A - 2B).

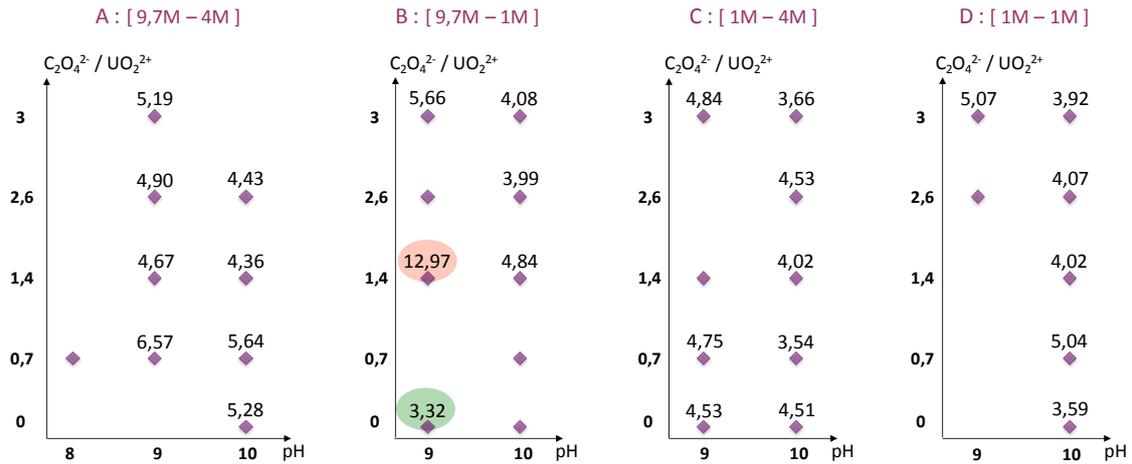


Figure 112 : Dosages des ions NH_4^+ des précipités amorphes $U_i = 0,06M$, pourcentages massiques

Sur les vingt-huit précipités amorphes dosés, 15% ont un pourcentage massique NH_4^+ inférieur à 4%, près de 70% présentent un pourcentage massique compris entre 4 et 5% et 15% ont un pourcentage compris entre 5 et 7%. Une seule valeur de 13% est retrouvée pour un précipité amorphe.

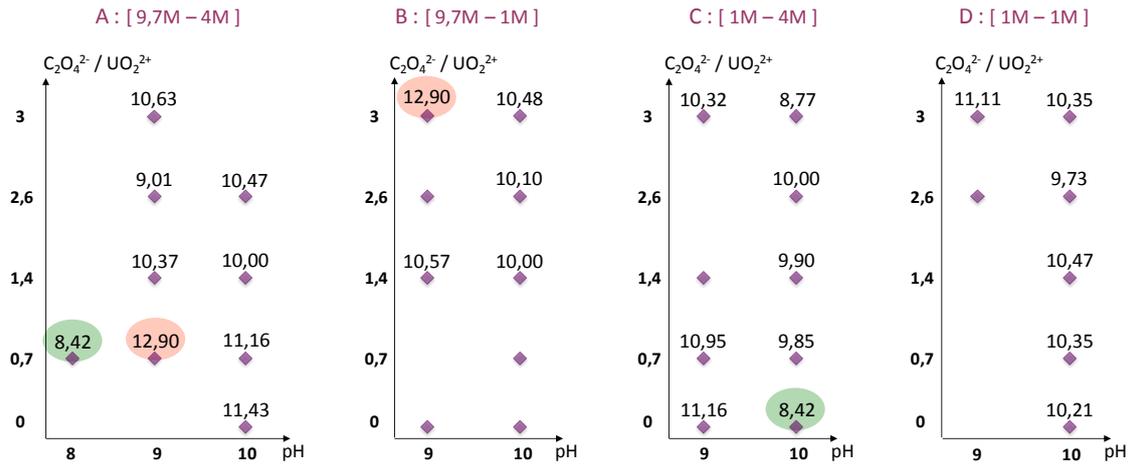


Figure 113 : Dosages des ions O₂²⁻ des précipités amorphes U_i = 0,06M, pourcentages massiques

Sur les vingt-huit précipités amorphes dosés, 25% ont un pourcentage massique O₂²⁻ inférieur à 10%, 68% présentent un pourcentage massique compris entre 10 et 12% et 7% ont un pourcentage supérieur à 12%.

En conclusion les dosages des différents ions ont révélé des similitudes de composition pour les différents précipités amorphes. Seuls quelques précipités présentent des pourcentages massiques inférieurs ou supérieurs aux valeurs moyennes calculées. Ces similitudes peuvent induire à des calculs de composition et font l'objet du paragraphe suivant.

I A 3 Hypothèses de formules

Les diverses analyses réalisées sur les précipités amorphes permettent d'émettre des hypothèses de formule. Les analyses thermogravimétriques (figure 106) permettent de calculer les pourcentages massiques de H₂O et OH⁻ et, conformément à la neutralité, d'accéder au pourcentage individuel de OH⁻. Les différents dosages donnent accès aux pourcentages massiques d'ions UO₂²⁺ (figure 111) - NH₄⁺ (figure 112) et O₂²⁻ (figure 113). Par souci de commodité, l'annexe 3A explique pas à pas cette méthode jusqu'au calcul de formule.

La formule générale des composés s'écrit sur la base du composé U₃2R-NH₄ :
 $(NH_4)_p[(UO_2)^{2+x}(O_2)^{2-y}(OH)_z] \cdot nH_2O$.

Sur les trente-quatre précipités amorphes, vingt-quatre ont été totalement caractérisés. Les différentes proportions des ions ont été calculées pour chacun d'entre eux et conduit à six tendances. En raison de leur grand nombre, les vingt-quatre formules ne sont pas présentées dans ce manuscrit, seul un exemple de chaque tendance sera décrit (tableau 25).

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

Tableau 25 : Formules expérimentales précipités amorphes, $U_i = 0,06M$

	OH-/O ₂ ²⁻	Nombre de précipités identifiés	Formule
F1	0,05	4	(NH ₄) _{1,11} [(UO ₂)(O ₂) _{1,52} (OH) _{0,06}]·4H ₂ O
F2	0,12	8	(NH ₄) _{1,10} [(UO ₂)(O ₂) _{1,47} (OH) _{0,17}]·3,5H ₂ O
F3	0,2	5	(NH ₄) _{1,16} [(UO ₂)(O ₂) _{1,44} (OH) _{0,28}]·3,2H ₂ O
F4	0,3	4	(NH ₄) _{1,04} [(UO ₂)(O ₂) _{1,32} (OH) _{0,40}]·3H ₂ O
F5	0,5	2	(NH ₄) _{1,15} [(UO ₂)(O ₂) _{1,26} (OH) _{0,63}]·2,75H ₂ O
F6	1	1	(NH ₄) _{0,93} [(UO ₂)(O ₂) _{0,98} (OH) _{0,97}]·1,1H ₂ O

Les six formules ont été normalisées sur la base d'une unité (UO₂)²⁺ par composition. Le rapport OH-/O₂²⁻ évolue de 0,05 à 1 au maximum, en accord avec les valeurs calculées pour les différents peroxydes d'uranyle de la littérature qui présentent un rapport nul (U20, U28 et U44) ou égal à 0,33 (U16, U24R et U32R-2), à 0,6 (U20R, U30, U32R-1, U32R-NH₄ et U36) ou à 1 (U24, U28a, U30a, U32, U36, U36a, U40, U42, U44a, U50 et U60). Finalement le passage du rapport 0,05 à 1 s'accompagne d'une diminution du nombre de molécules d'eau et de peroxyde et, de ce fait, d'une augmentation du nombre de molécules d'hydroxyde. Le nombre de molécules d'ammonium reste, quant à lui, assez stable.

Les différentes valeurs de rapports ainsi obtenues pour les précipités amorphes permettent d'émettre l'hypothèse qu'elles sont représentatives de nano-clusters différents. Une étude en solution devrait faire l'objet de recherches approfondies afin de valider, ou non, cette hypothèse.

Résumé & conclusions :

En conclusion, des précipités amorphes sont obtenus pour des pH supérieurs à 9 dans la majorité des cas avec une morphologie style "grains de riz" prédominante. Six comportements ont pu être mis en évidence en ATG dont majoritairement le comportement **2** pour les faibles rapports C₂O₄²⁻/UO₂²⁺ et le comportement **3** pour les rapports les plus élevés. Aucune corrélation entre la morphologie et le temps de précipitation ni le comportement en ATG n'a pu être mise en évidence. Les analyses par spectroscopies (infra-rouge et UV-visible) et spectrométrie de masse sont identiques quel que soit l'amorphe étudié. Des formules ont pu être mises en évidence sur la base des valeurs de dosages des différents ions, des analyses thermogravimétriques et sur le principe de neutralité chimique. Six tendances ont pu être mises en évidence avec des rapports OH-/O₂²⁻ évoluant de 0,05 à 1 laissant présager l'hypothèse de nano-clusters différents.

I B Concentration initiale $\text{UO}_2^{2+} = 0,17\text{M}$

I B 1 Identification des phases formées, rappels

Les diagrammes présentant les phases obtenues en fonction du pH et des différentes concentrations présentés dans le chapitre II sont rappelés sur la figure 114, les domaines d'obtention des précipités amorphes sont représentés par les traits violets.

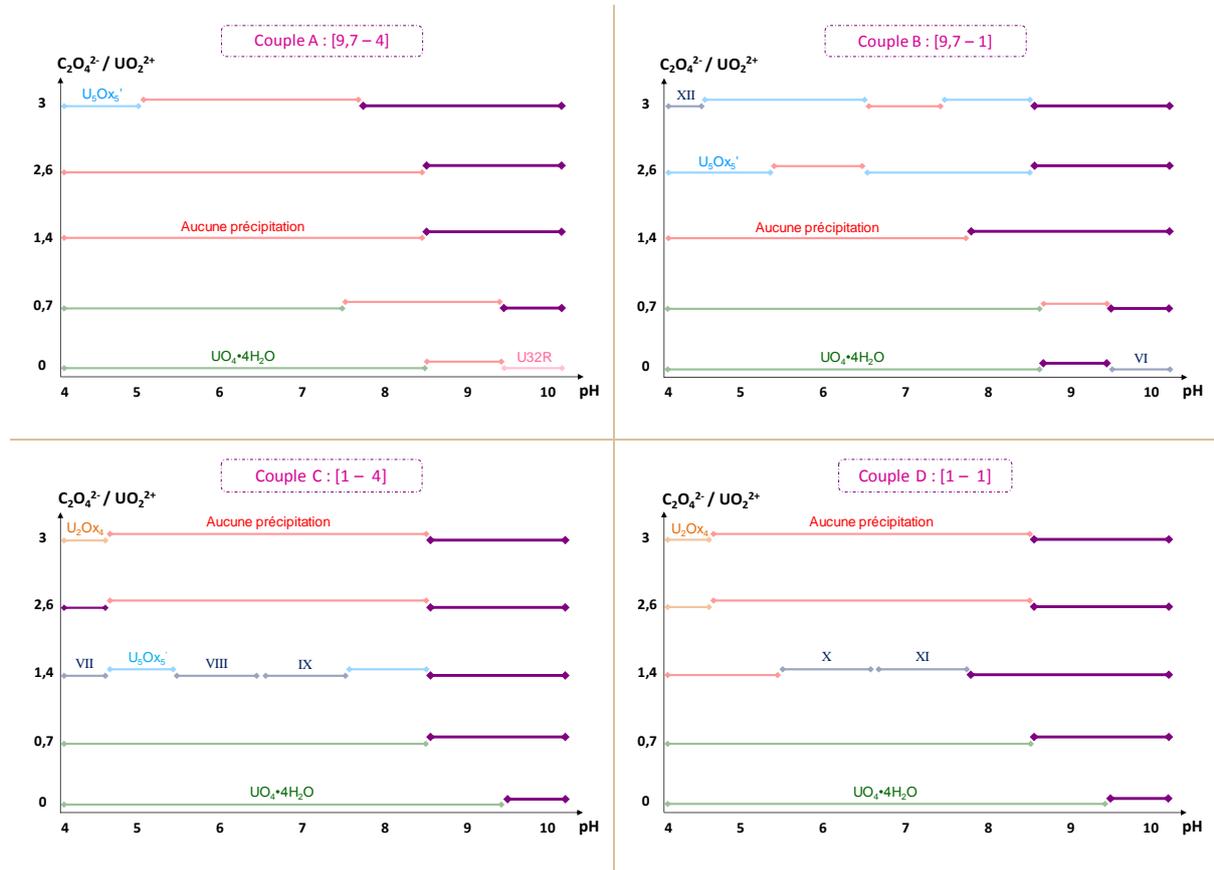


Figure 114 : Précipités amorphes obtenus en fonction du pH, du rapport oxalate/uranyle introduit, de la concentration en eau oxygénée et en ammonium, $\text{U}_i = 0,17\text{M}$

Trente-sept précipités amorphes ont été obtenus pour des pH compris entre 8 et 10. Les temps de précipitation varient entre quelques jours à un mois : 49% des amorphes obtenus précipitent en moins d'une semaine, 38% entre sept et quinze jours, 3% entre quinze et vingt-cinq jours et 10% entre vingt-cinq et quarante jours. Il est à noter que l'augmentation de la concentration initiale en uranium permet de réduire le temps de précipitation puisque seuls 13% des composés obtenus précipitent pour des temps supérieurs à quinze jours contre 31% pour l'étude avec $\text{U}_i = 0,06\text{M}$. Comme précédemment les conditions de synthèse des différents précipités amorphes ne sont pas liées aux temps de précipitation.

I B 2 Caractérisations

Les différents produits sont filtrés puis séchés à l'air libre avant d'être analysés par diffraction des rayons X sur poudre. De même que précédemment les composés obtenus sont amorphes.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

Leur observation sous loupe binoculaire et/ou microscope optique à balayage a permis de mettre en évidence quatre types de morphologies, identiques aux morphologies de l'étude $U_i = 0,06M$: grains de riz (GR) – grains ronds (G) – plaquettes (P) et sans forme distincte (SF). Les morphologies ainsi observées ont permis de « classer » les échantillons amorphes obtenus selon leurs conditions d'obtention (figure 115).

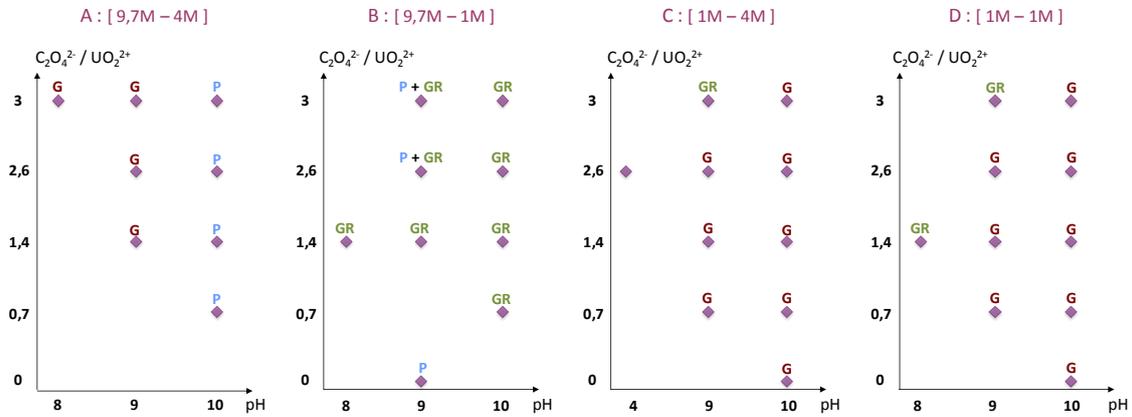


Figure 115 : Répartitions morphologiques des précipités amorphes, $U_i = 0,17M$

Les mêmes tendances sont observées que pour la concentration précédente : pour une concentration élevée en H_2O_2 des "grains de riz" sont obtenus tandis que pour la concentration la plus faible, on observe une majorité de "grains ronds". Cependant il est à noter, pour une concentration en H_2O_2 de 9,7 M, la formation de plaquettes non visibles lors de l'étude pour $U_i = 0,06M$. De même que précédemment le classement des morphologies en fonction des temps de précipitation ne permet pas de relier les deux paramètres.

Les analyses thermogravimétriques réalisées sur les trente-quatre précipités amorphes (trois n'ont pas été obtenus en quantité suffisante pour cette analyse) montrent un comportement similaire entre tous ces amorphes et **U32R-NH₄** (figure 116 - gauche). De même que lors de l'étude précédente ($U_i = 0,06M$) des premières pertes de masse totales différentes sont observées et permettent de classer les précipités amorphes en cinq familles, notées de 3 à 7 (les comportements 3, 4, 5 et 6 sont communs aux deux études). Afin de mieux comparer les ATG, les pertes finales ont été normalisées sur la base de la perte de U32R-NH₄ (figure 116 - droite).

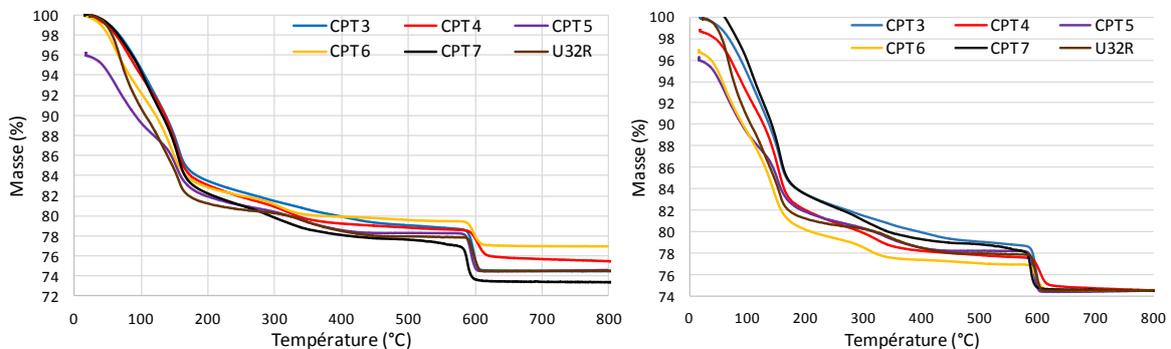


Figure 116 : ATG des précipités amorphes par comparaison à **U32R-NH₄** (gauche) et normalisation de la masse finale (droite), $U_i = 0,17M$

Les ATG présentent la même allure mais avec des pertes de masse différentes : la perte des molécules d'eau entre 70 et 100°C puis la décomposition des peroxyde à partir de 100°C suivie de celles des ions ammonium à 320°C. Finalement la réduction de UO_3 en α' - U_3O_8 est visible à partir de 600°C et est accompagnée, une nouvelle fois, par une perte de masse plus grande que celle attendue (entre 2,5 et 3,8% contre 1,4% théoriquement). Très peu de différences sont constatées sur les dernières pertes et sur les températures de transformation mais des différences sont visibles sur la première perte de masse associée à la perte des molécules d'eau, différences moins marquées que pour $U_i = 0,06M$. Les formes identiques entre les familles et les composés déjà caractérisés (**U32R-NH₄** et **U28-NH₄** entre autre) ne permettent pas de savoir si les différences de pertes de masse sont dues à des différences d'hydratation ou de structures.

Les différentes étapes de décomposition du comportement **7** ont été suivies en diffraction des rayons X haute température (figure 117). Pour rappel les comportements **1** à **6** sont présentés au sein du tableau 24 pour une concentration $U_i = 0,06M$.

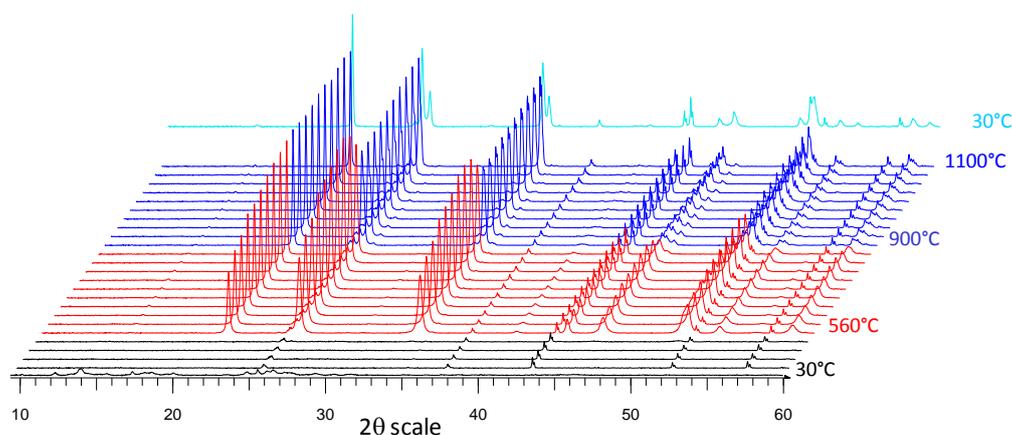
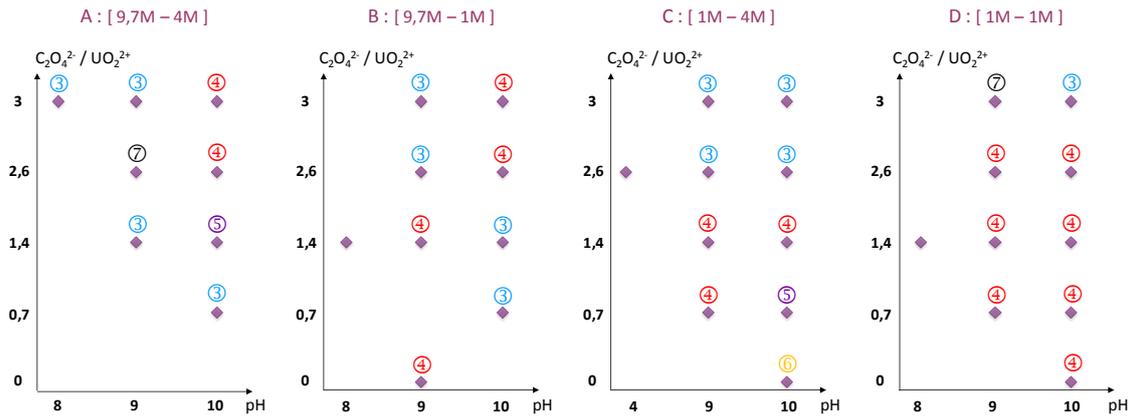


Figure 117 : DRX - haute température du comportement 7 en ATG, $U_i = 0,17M$

Le comportement 7 présente les mêmes étapes de décomposition que les comportements **3** et **4** soit la présence d'une phase amorphe jusqu'à 540°C puis la cristallisation en α' - U_3O_8 de 560 à 880°C, le passage à U_3O_8 jusqu'à 1100°C avant d'obtenir la forme basse température α - U_3O_8 lors du retour à l'ambiante.

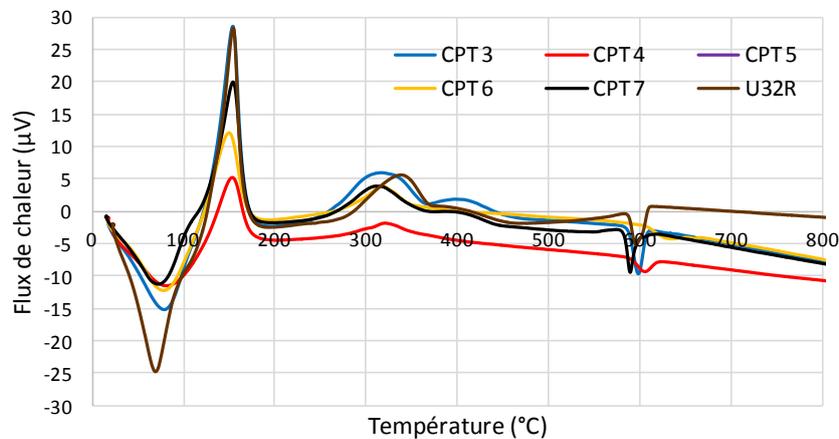
Les trente-quatre décompositions thermiques ont permis le classement des amorphes selon leur comportement (figure 118).

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes



Les comportements **3** et **4** sont prédominants pour les quatre couples de concentrations et particulièrement pour le couple D. Les comportements semblent néanmoins aléatoires, contrairement à l'étude précédente aucune tendance ne peut être associée au rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$. Il semble également difficile d'associer un couple de concentrations à un comportement donné et une morphologie à un comportement. Les comportements **4** et **6** sont retrouvés pour le rapport oxalate/uranium nul et confirment l'absence d'oxalate au sein des précipités amorphes correspondants.

Les analyses thermodifférentielles réalisées sous air (figure 119) présentent les mêmes réactions endo- et exothermiques que lors de la décomposition de $U_3O_8-NH_4$ et correspondent aux différentes décompositions décrites ci-dessus.



On observe un léger décalage en température de certains pics, ces décalages ne peuvent s'expliquer par des différences d'espèces de décomposition emprisonnées au sein des composés puisque les ATG couplées MS sont identiques quel que soit le comportement et présentent les mêmes espèces emprisonnées que lors de l'étude pour $U_i = 0,06M$: $H_2O - CO_2$ et NO_2 .

Les trente-sept amorphes ont été analysés par spectroscopies infra-rouge et UV-visible. Les spectres sont identiques pour toutes les phases (figure 120) et, comme pour l'étude $U_i = 0,06M$,

indiquent l'absence de groupement oxalate, la bande peroxy- est peu visible pour le comportement 6.

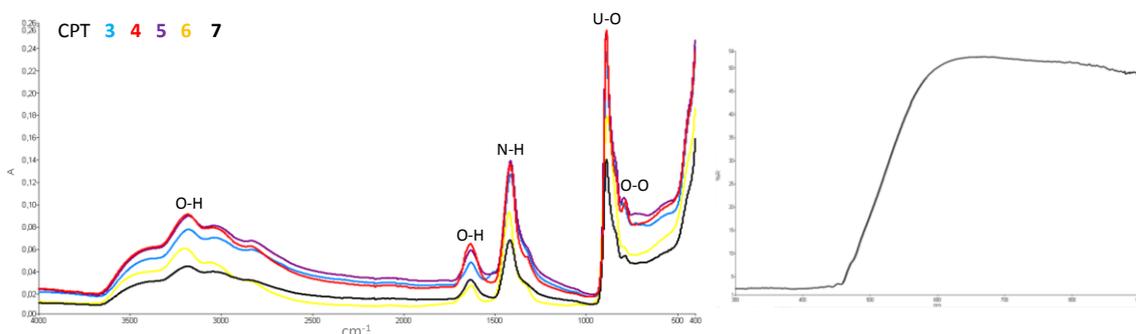


Figure 120 : Spectres IR (gauche) et UV-visible (droite) des précipités amorphes, $U_i = 0,17M$

Finalement des analyses Raman ont été effectuées sur certains composés. Trois études ont été menées (i) en analysant des composés ayant le même comportement en ATG - (ii) en conservant le rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ de 3 et en testant les quatre couples de concentrations A à D et (iii) en conservant le couple de concentrations C mais en variant le rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ entre 0 et 3.

La première analyse porte sur l'étude d'un même comportement en ATG: le comportement 4. Quatre composés ont été analysés avec utilisation d'une même longueur d'onde (633 nm), à filtre identique, entre 200 et 1200 cm^{-1} . Les spectres Raman présentent des différences en fonction des concentrations initiales en réactifs et en fonction du pH (figure 121).

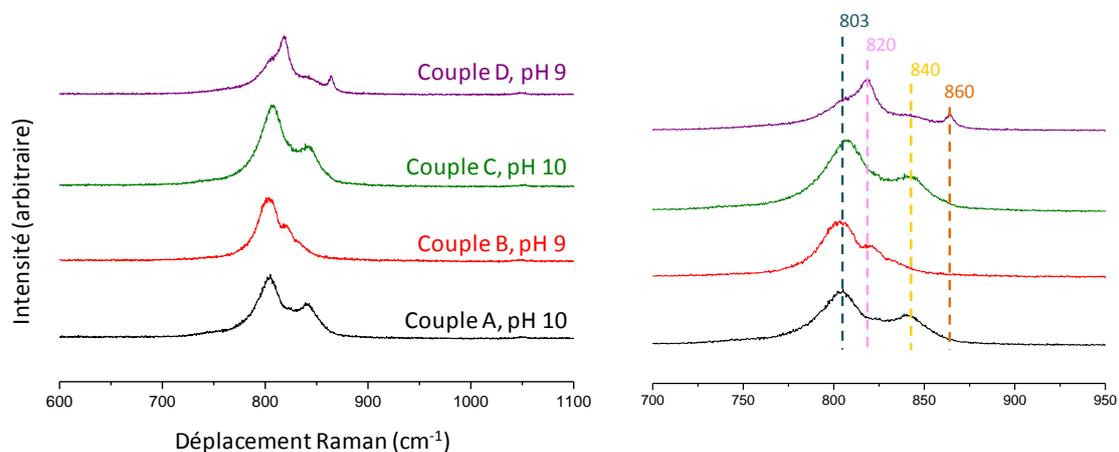


Figure 121 : Spectres Raman pour différents couples de même comportement en ATG, $U_i = 0,17M$

Rappelons que le spectre Raman de **U32R-NH₄** présentait deux bandes à 803 et 841 cm^{-1} . Alors que pour les couples A et C les bandes sont à ≈ 800 et 840 cm^{-1} pour le couple B elles sont à ≈ 800 et 820 cm^{-1} donc un décalage de la bande assignée au mode de vibration symétrique des ligands peroxy-. Pour le couple D les bandes sont à $\approx 820, 840$ et 860 cm^{-1} et ne semblent pas correspondre aux modes de vibration connus. Le même comportement en ATG donne donc de grandes différences au niveau des spectres Raman.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

La seconde analyse porte sur l'étude d'un même rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ égal à 3 en variant les couples de concentration $[H_2O_2 - NH_4OH]$. Les couples A, C et D présentent les mêmes bandes à ≈ 800 et 840 cm^{-1} . Seul le couple B présente une différence avec des bandes, comme attendues, à ≈ 800 et 820 cm^{-1} .

Finalement la troisième et dernière étude porte sur les composés issus d'un même couple de concentration (le couple C) en variant le rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ de 0 à 3. Les spectres obtenus pour les rapports 0 - 0,7 et 1,4 sont identiques et présentent les deux bandes à ≈ 800 et 840 cm^{-1} . A ce jour les rapports de 2,6 et 3 n'ont pu faire l'objet d'une analyse Raman.

En conclusion le rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ ne semble influencer d'aucune sorte les spectres Raman, seuls les valeurs de pH et les couples de concentration $[H_2O_2 - NH_4OH]$ semblent jouer un rôle. Cette méthode d'analyse reste tout de même aléatoire et non efficace, à ce jour, pour tenter de différencier les différents précipités amorphes.

Les dosages par ICP-AES ont permis de mettre en évidence les pourcentages massiques d'ions UO_2^{2+} , avec une valeur moyenne supérieure en comparaison à l'étude $U_i = 0,06M$: 63,7% et 53,4% respectivement (figure 122).

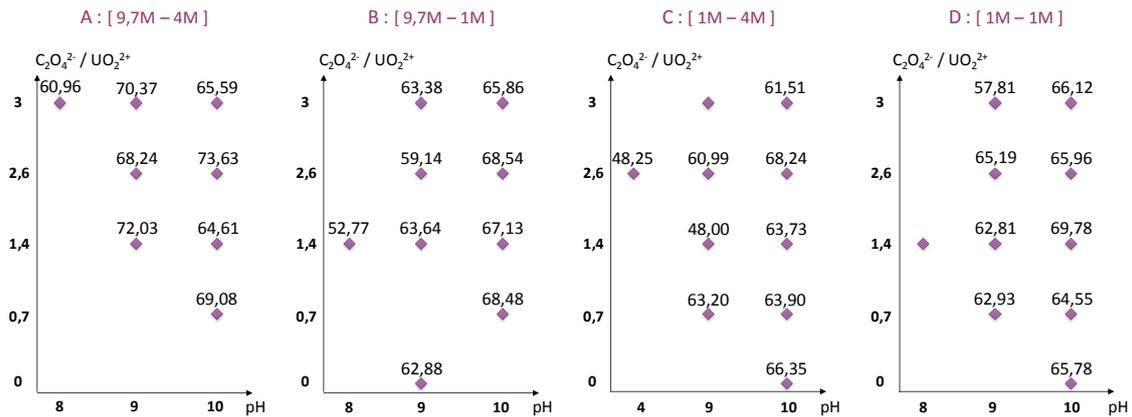


Figure 122 : Dosages des ions UO_2^{2+} des précipités amorphes $U_i = 0,17M$, pourcentages massiques

Le dosage des ions ammonium (figure 123) et celui des ions peroxyde (figure 124) ont été réalisés.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

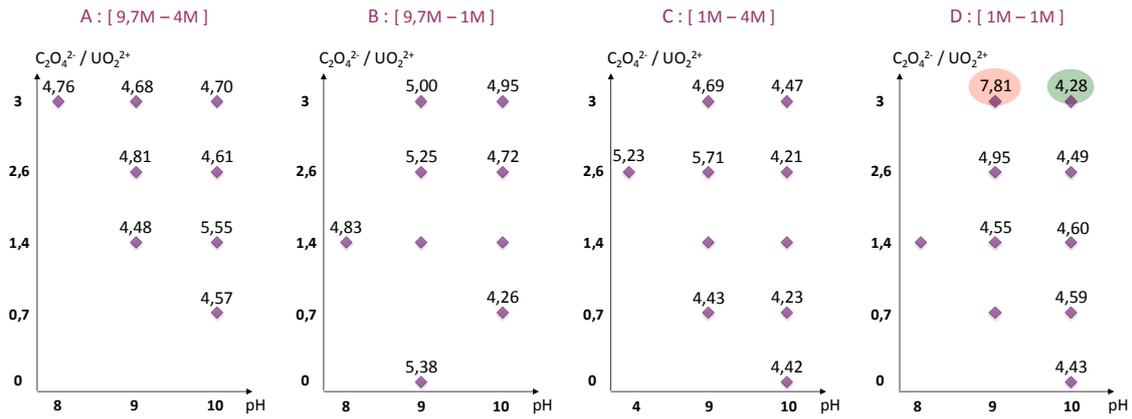


Figure 123 : Dosages des ions NH₄⁺ des précipités amorphes U_i = 0,17M, pourcentages massiques

Ils n'ont pas été réalisés sur la totalité des composés, cependant on peut constater que les pourcentages massiques d'ions ammonium contenus dans les précipités amorphes sont compris entre 4,2 et 7,9%. De même que pour U_i = 0,06M la grande majorité des composés présentent un rapport compris entre 4 et 5 % (70% et 82% respectivement).

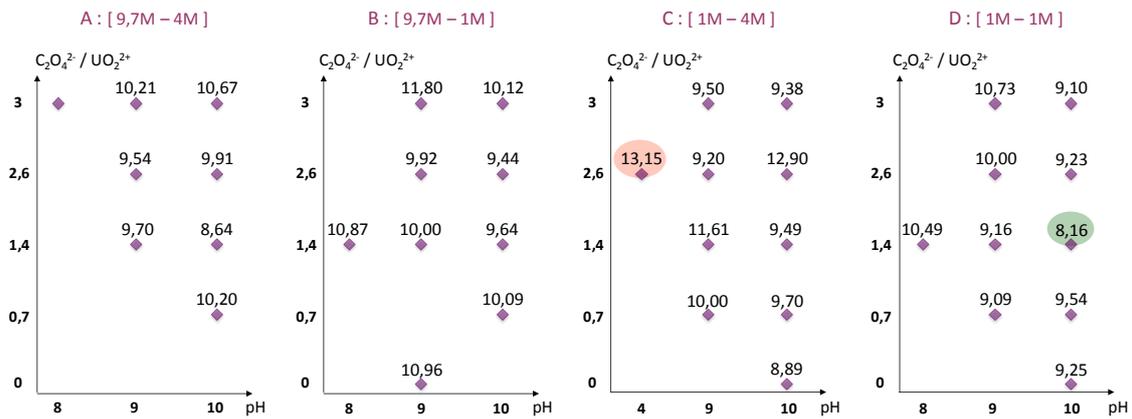


Figure 124 : Dosages des ions O₂²⁻ des précipités amorphes U_i = 0,17M, pourcentages massiques

Finalement les dosages des ions peroxyde présentent la même tendance : des valeurs similaires pour tous les composés avec un pourcentage massique compris entre 9 et 13% et une moyenne de 10%. Même observation que pour U_i = 0,06M : la majorité des composés présentent un pourcentage compris entre 10 et 11 % (68% pour la concentration la plus faible, 56% dans ce cas-ci).

En conclusion, et de même que pour U_i = 0,06M, les dosages des différents ions ont révélé des similitudes de composition pour les différents précipités amorphes. Seuls quelques précipités présentent des exceptions. Ces similitudes peuvent induire à des calculs de composition et font l'objet du paragraphe suivant.

I B 3 Hypothèses de formules

De même que pour l'étude $U_i = 0,06M$ les analyses thermogravimétriques (figure 116) et les différents dosages des ions UO_2^{2+} (figure 122) - NH_4^+ (figure 123) et O_2^{2-} (figure 124) permettent d'émettre des hypothèses de formule.

Sur les trente-sept précipités amorphes, vingt-trois ont été totalement caractérisés. Les différentes proportions des ions ont été calculées pour chacun d'entre eux et conduit à cinq tendances (six dans le cas de $U_i = 0,06M$). Les cinq formules ont été normalisées sur la base d'une unité $(UO_2)^{2+}$ par composition. Le rapport OH/O_2^{2-} évolue de 0,4 à 0,9 au maximum (tableau 26).

Tableau 26 : Formules expérimentales précipités amorphes, $U_i = 0,17M$

	OH/O_2^{2-}	Nombre de précipités identifiés	Formule
F7	0,4	2	$(NH_4)_{1,04}[(UO_2)(O_2)_{1,25}(OH)_{0,53}] \cdot 2,6H_2O$
F8	0,6	6	$(NH_4)_{1,05}[(UO_2)(O_2)_{1,13}(OH)_{0,8}] \cdot 2,2H_2O$
F9	0,7	2	$(NH_4)_{1,06}[(UO_2)(O_2)_{1,06}(OH)_{0,94}] \cdot 2,3H_2O$
F10	0,8	7	$(NH_4)_{0,95}[(UO_2)(O_2)_{1,15}(OH)_{0,65}] \cdot 2,45H_2O$
F11	0,9	6	$(NH_4)_{0,87}[(UO_2)(O_2)_{1,02}(OH)_{0,83}] \cdot 2,05H_2O$

Globalement la variation du rapport s'accompagne d'une diminution du nombre de molécules d'eau et de peroxyde et, de ce fait, d'une augmentation du nombre de molécules d'hydroxyde sauf dans le cas du rapport 0,8 qui présente quelques différences. Le nombre de molécules d'ammonium reste, quant à lui, assez stable.

En regroupant les tendances de formules avec l'étude $U_i = 0,06M$ l'évolution du rapport OH/O_2^{2-} s'entrecroise entre les deux études. Alors que la plus faible concentration en uranium amène à une variation de rapport de 0,05 - 0,12 - 0,2 - 0,3 - 0,5 et 1, la plus forte amène aux rapports de 0,4 - 0,6 - 0,7 - 0,8 et 0,9. Les différentes formules calculées présentent, ainsi, une évolution de composition (tableau 27).

Tableau 27 : Formules expérimentales précipités amorphes $U_i = 0,06M$ (blanc) et $U_i = 0,17M$ (jaune clair)

	OH/O_2^{2-}	Nombre de précipités identifiés - U_i	Formule
F1	0,05	4 - 0,06M	$(NH_4)_{1,11}[(UO_2)(O_2)_{1,52}(OH)_{0,06}] \cdot 4H_2O$
F2	0,12	8 - 0,06M	$(NH_4)_{1,10}[(UO_2)(O_2)_{1,47}(OH)_{0,17}] \cdot 3,5H_2O$
F3	0,2	5 - 0,06M	$(NH_4)_{1,16}[(UO_2)(O_2)_{1,44}(OH)_{0,28}] \cdot 3,2H_2O$
F4	0,3	4 - 0,06M	$(NH_4)_{1,04}[(UO_2)(O_2)_{1,32}(OH)_{0,40}] \cdot 3H_2O$
F7	0,4	2 - 0,17M	$(NH_4)_{1,04}[(UO_2)(O_2)_{1,25}(OH)_{0,53}] \cdot 2,6H_2O$
F5	0,5	2 - 0,06M	$(NH_4)_{1,15}[(UO_2)(O_2)_{1,26}(OH)_{0,63}] \cdot 2,75H_2O$
F8	0,6	6 - 0,17M	$(NH_4)_{1,05}[(UO_2)(O_2)_{1,13}(OH)_{0,8}] \cdot 2,2H_2O$

F9	0,7	2 – 0,17M	$(\text{NH}_4)_{1,06}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_{1,06}(\text{OH})_{0,94}] \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$
F10	0,8	7 – 0,17M	$(\text{NH}_4)_{0,95}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_{1,15}(\text{OH})_{0,65}] \cdot 2,45\text{H}_2\text{O}$
F11	0,9	6 – 0,17M	$(\text{NH}_4)_{0,87}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_{1,02}(\text{OH})_{0,83}] \cdot 2,05\text{H}_2\text{O}$
F6	1	1 – 0,06M	$(\text{NH}_4)_{0,93}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_{0,98}(\text{OH})_{0,97}] \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$

Hormis pour le nombre de molécules d'eau (et pour le rapport de 0,8) l'évolution des nombres de molécules d'ammonium, de peroxyde et d'hydroxyde suivent une certaine logique d'augmentation ou diminution indépendamment de la concentration initiale en uranium. Les onze formules ne présentent que quelques différences, une formule générale présentée pour un UO_2 et un NH_4 peut être émise sur la base de $(\text{NH}_4)[(\text{UO}_2)(\text{O}_2, \text{OH})_{1,5}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et peut donc être synonyme d'un nano-cluster unique.

Cependant à partir des données de la littérature et en normalisant les formules des différents nano-clusters présentés dans le chapitre I (Chap I – II B) sur la base d'une unité UO_2^{2+} par composition, on constate que trois grandes tendances peuvent être mises en évidence indépendamment du cluster étudié (figure 125) avec une formule majoritaire correspondant à un rapport $\text{NH}_4^+/\text{UO}_2^{2+}$ de 1.

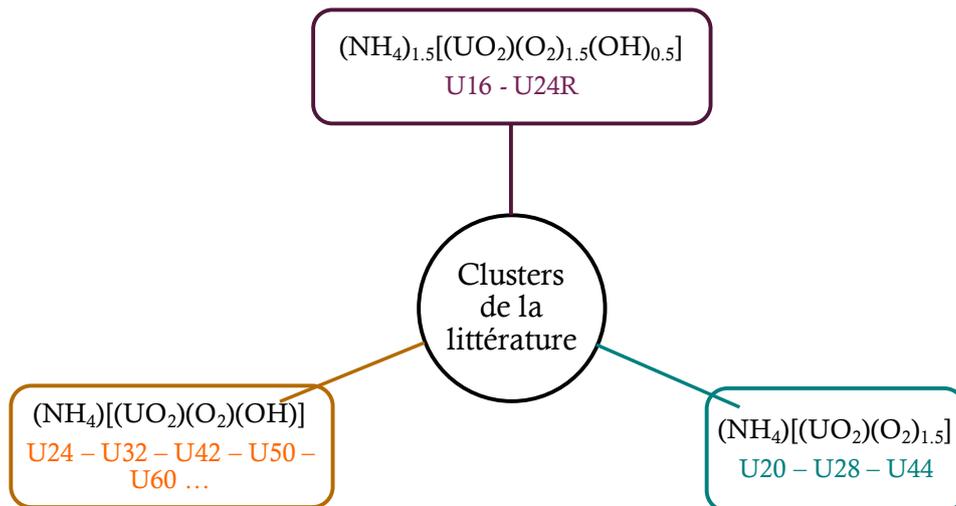


Figure 125 : Normalisation des formules des clusters de la littérature

En conclusion une formule identique ne permet pas de valider la formation d'un seul et unique nano-cluster mais permet d'entrevoir une méthode robuste qui permet la précipitation d'un précipité amorphe unique indépendant des quantités des réactifs.

Résumé & conclusions :

En conclusion des précipités amorphes sont obtenus pour des pH supérieurs à 9 dans la majorité des cas avec une morphologie style "grains de riz" prédominante. Cinq comportements ont pu être mis en évidence en ATG dont majoritairement les comportements **3** et **4**. Aucune corrélation entre la morphologie et le temps de précipitation ni le comportement en ATG n'a pu être mise en évidence. Les analyses par spectroscopies (infra-

rouge et UV-visible) et par spectrométrie de masse sont identiques quel que soit l'amorphe étudié. Néanmoins des différences sont observées lors des études Raman puisque les valeurs de pH et les couples de concentration [H_2O_2 - NH_4OH] semblent jouer un rôle. Les différents dosages des ions mettent en évidence des petites variations de composition entre les précipités, validées par des évolutions de rapports $\text{OH}^-/\text{O}_2^{2-}$ (de 0,4 à 0,9) menant à cinq tendances de formules. La comparaison entre les deux études ($U_i = 0,06\text{M}$ et $0,17\text{M}$) permet de mettre en évidence onze formules basées sur l'évolution du rapport $\text{OH}^-/\text{O}_2^{2-}$ (de 0,05 à 1). Elles ne semblent correspondre à aucun peroxyde d'uranyle déjà répertoriés dans la littérature. Mais l'homogénéité des formules des clusters de la littérature ne permet pas de valider ou non l'hypothèse de phases uniques. Cependant il est judicieux de noter que n'importe quel précipité amorphe mène à une formule unique indépendante de la morphologie, du comportement ou des concentrations amenant à la conclusion d'une méthode robuste et fiable industriellement.

I C Conclusions des deux études $\text{UO}_2^{2+} = 0,06 - 0,17\text{M}$, précipités amorphes

Quelle que soit la concentration initiale en uranium utilisée, des précipités amorphes sont obtenus, en général, pour des pH supérieurs à 9 avec une morphologie "grains de riz" prédominante. La précipitation est plus rapide lorsque la concentration en uranium est la plus élevée. Sept comportements ont été mis en évidence en ATG : de **1** à **6** pour $U_i = 0,06\text{M}$ et **3** à **7** pour $U_i = 0,17\text{M}$. Les comportements **2** et **3** sont majoritaires dans le premier cas tandis que pour la seconde concentration ce sont les **3** et **4**. Pour les deux études aucune corrélation entre la morphologie et le temps de précipitation ni le comportement en ATG n'a pu être mise en évidence. Des différences de température de transformation, notamment pour le passage de l'oxyde UO_3 à l'oxyde U_3O_8 , sont constatées (entre 580 et 630°C).

Les analyses spectroscopiques (infra-rouge et UV-visible) et spectrométrie de masse sont identiques quel que soit l'amorphe. De même la spectroscopie Raman n'a pas apporté de réponses définitives aux différences observées sur les spectres.

Les dosages des différents ions (UO_2^{2+} - NH_4^+ et O_2^{2-}) ont permis de mettre en évidence des hypothèses de formules. Alors que les pourcentages massiques d'ions ammonium et peroxyde sont quasiment identiques pour les deux études (4,6% et 10% respectivement), les pourcentages massiques d'uranium, comme on pouvait s'y attendre, sont supérieurs pour l'étude $U_i = 0,17\text{M}$ (63,7%) que pour celle avec $U_i = 0,06\text{M}$ (53,4%). Les différences observées entre les dosages permettent de différencier les amorphes et de dégager des tendances. Les calculs des rapports $\text{OH}^-/\text{O}_2^{2-}$ ont mis en évidence, respectivement, six et cinq formules de peroxydes d'uranyle et d'ammonium pour $U_i =$

0,06 et 0,17M. La normalisation des onze formules sur la base d'une unité UO_2^{2+} par composition permet de mettre en évidence une formule unique pouvant être représentative de nano-clusters différents mais sont de même composition. Ainsi, quelles que soit les conditions initiales choisies, la précipitation conduira à un composé unique présentant le grand intérêt d'être obtenu quelle que soit la condition souhaitée soit apportant une robustesse industrielle des plus intéressantes.

Il est à noter que dans le cas d'une concentration en uranium de 0,34M des précipités amorphes ont également été récemment obtenus à pH 8 et 9. Leurs analyses n'ont pu être réalisées dans le cadre de cette thèse mais constituent une perspective intéressante.

II Les peroxydes mixtes $\text{U}^{\text{VI}}/\text{Nd}^{\text{III}}$: précipités amorphes

Le but de cette étude est de vérifier la potentialité d'un échange cation - cation ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$) pour les précipités amorphes. Le protocole expérimental est identique à celui utilisé pour les composés cristallisés (voir Chap.II, III). La mise en contact des produits avec la solution de néodyme n'a pas permis leur cristallisation, ceux-ci restent amorphes après échange. Comportement tout à fait normal puisque l'échange a lieu sur le solide sans dissolution/reprécipitation. La morphologie des grains est, quant à elle, conservée.

II A Concentration initiale $\text{UO}_2^{2+} = 0,06\text{M}$

II A 1 Identification des précipités formés après échange

Les décompositions thermiques des précipités ont été suivies par ATD/ATG sous air. Un comportement similaire est mis en évidence pour tous ces amorphes et le composé U32R-Nd (figure 126). Cependant des différences sont observées, notamment sur la perte finale, et permettent de classer les amorphes échangés en quatre familles notées de **E1** à **E4**.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

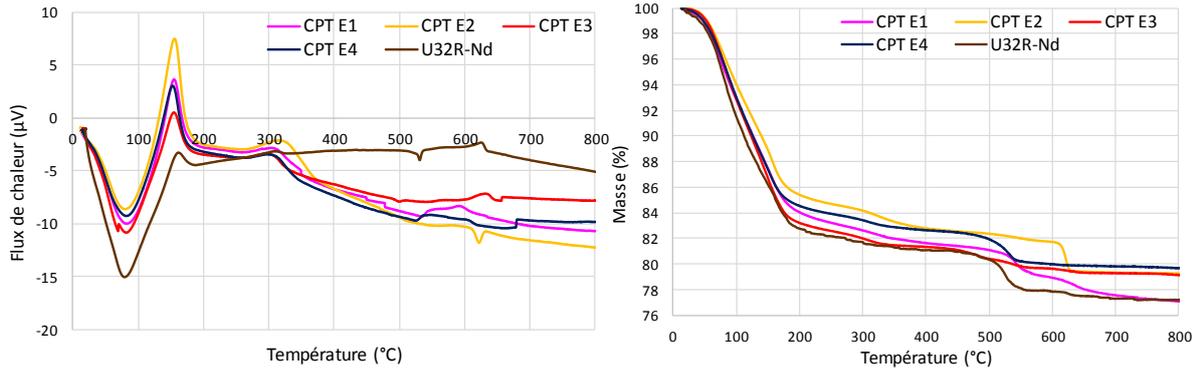


Figure 126 : ATD/ATG des précipités amorphes après échange, $U_i = 0,06M$

Les formes des ATG sont similaires avant $500^{\circ}C$ mais diffèrent sur la dernière perte de masse avec les températures et les pertes de masse associées variables. Le premier endotherme observé à $70^{\circ}C$ correspond à la perte des molécules d'eau suivie de la décomposition des ions peroxyde et hydroxyde signalée par le pic exothermique à $180^{\circ}C$. Les pertes de masse des comportements **E1** et **E4** à $550^{\circ}C$ sont très proches de celle observée pour U32R-Nd et attribuées à des peroxydes résiduels [BLA13]. Cependant pour le comportement **E3** cette perte de masse n'est observée qu'à $650^{\circ}C$. Enfin dans le cas du comportement **E2** aucune perte de masse significative n'est observée.

Trente et un précipités amorphes ont été classés selon les comportements déterminés en ATG (figure 127). Trois n'ont pu être analysés en raison du faible rendement.

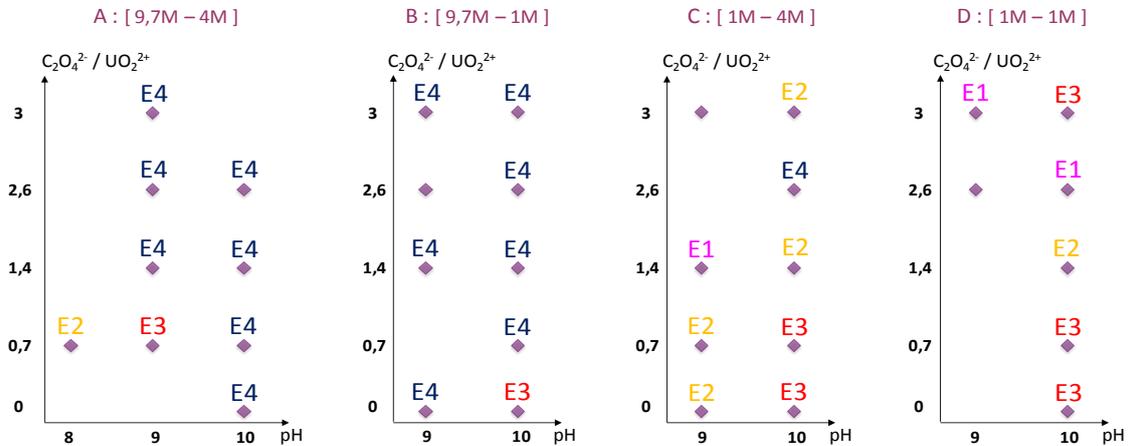


Figure 127 : Classement des amorphes après échange en fonction de leur comportement en ATG, $U_i = 0,06M$

Pour les couples A et B le comportement **E4** est majoritaire quel que soit le rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$. Pour les couples C et D le comportement est assez aléatoire puisque les quatre comportements sont retrouvés. De même qu'avant échange, aucune corrélation morphologie/comportement n'est possible. Il est également à noter qu'aucune corrélation entre comportements avant et après échange ne peut être mise en évidence.

Les différences de température de transformation peuvent être dues aux espèces adsorbées au sein des amorphes. Des ATG couplées à de la spectrométrie de masse ont donc été

entreprises. Plusieurs analyses d'un même comportement avec des composés différents ont été réalisées, elles sont identiques – seules quatre analyses sont donc présentées (figure 128).

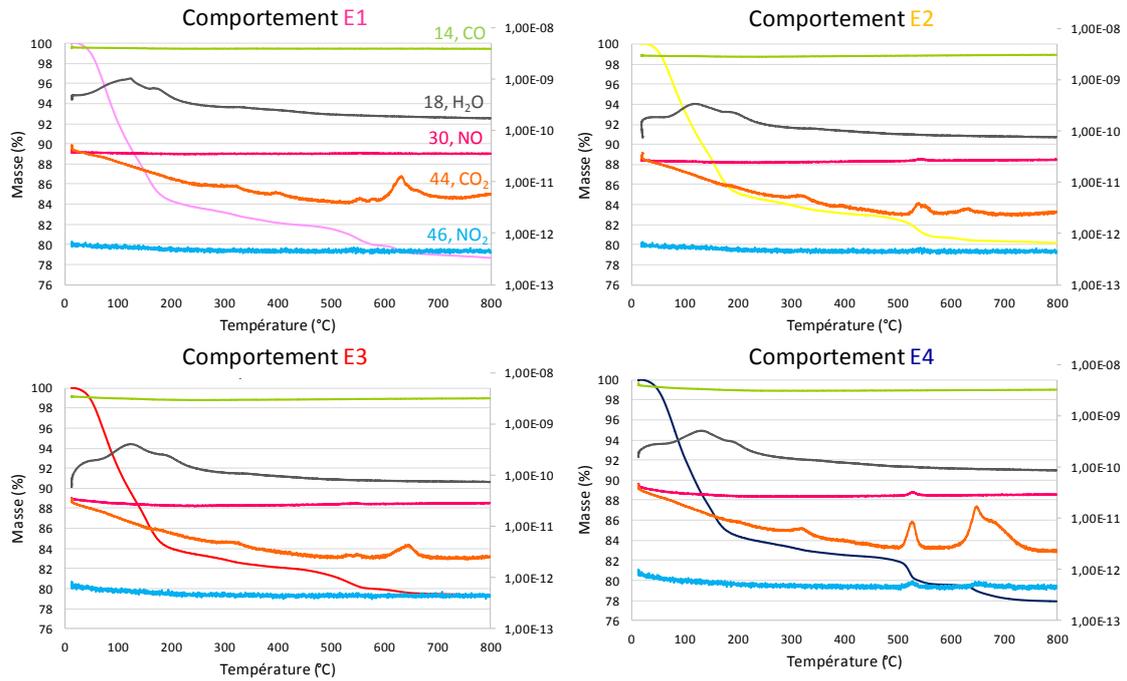


Figure 128 : ATG couplées MS, comportements E1 à E4, $U_i = 0,06M$

Les comportements **E1**, **E2** et **E3** sont identiques et présentent les mêmes espèces de décomposition : H_2O à 150°C environ et CO_2 à 300, 525 et 675°C. La décomposition de NO_2 à 525°C et 650°C n'est visible que pour le comportement **E4**. Les espèces adsorbées sont identiques à celles des composés avant échange mais leurs températures de décomposition sont différentes (H_2O à 100°C environ, CO_2 à 300 et 600°C et NO_2 à 600°C). Le comportement **E3** présente une seule décomposition entre 550 et 650°C tandis que les trois autres en présentent deux. La combinaison avec la spectrométrie MS ne permet pas d'expliquer cette différence puisque le comportement **E2** donne les mêmes espèces de décomposition que les comportements **E1** et **E3**.

A 800°C une phase type UO_3 est obtenue quel que soit le comportement en ATG (figure 129).

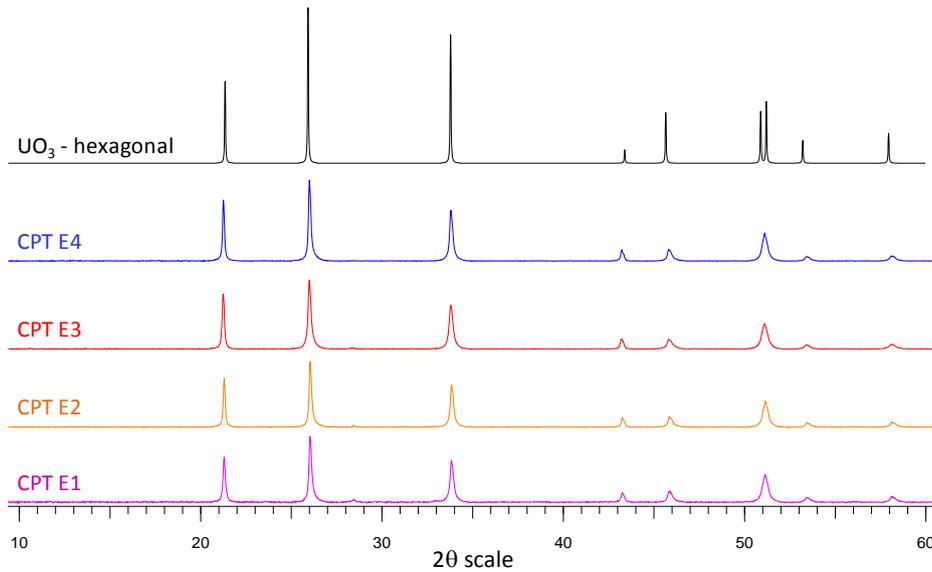


Figure 129 : DRX des phases type UO_3 pour les différents comportements obtenus en ATG, $U_i = 0,06M$

L'affinement des paramètres de maille de ces phases calcinées à $800^\circ C$ a été réalisée dans une maille hexagonale par similitude avec $\alpha-UO_3$ dont les paramètres sont $a = 3,971(4) \text{ \AA}$ et $c = 4,168(8) \text{ \AA}$. Le paramètre 'a' est compris entre $3,924$ et $3,969 \text{ \AA}$ tandis que 'c' est compris entre $4,133$ et $4,198 \text{ \AA}$. Les valeurs sont homogènes (aucune variation de paramètres) et sensiblement identiques à celles de $\alpha-UO_3$, en accord avec les diffractogrammes poudre.

Les analyses IR et UV-visible sont semblables pour un comportement donné c'est pourquoi seules quatre analyses sont représentées (figure 130).

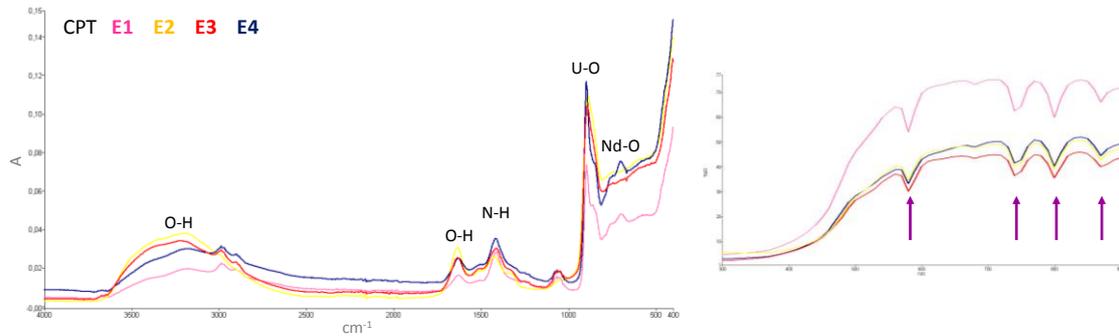


Figure 130 : Spectres IR (gauche) et UV-visible (droite) des précipités amorphes après échange, $U_i = 0,06M$

Les spectres UV-visible, identiques pour tous les précipités, présentent les raies caractéristiques du néodyme (flèches violettes à $580, 740, 800$ et 870 nm). Par comparaison les spectres IR présentent quelques différences. Les bandes à 1550 cm^{-1} associées à la liaison N-H sont fort logiquement diminuées en comparaison aux IR avant échange (figure 110). La liaison Nd-O est signalée par une bande à 700 cm^{-1} pour les comportements **E1** et **E4** mais est atténuée voire inexistante pour les comportements **E2** et **E3**.

Afin de confirmer la présence de néodyme le dosage des ions Nd^{3+} a été réalisé par ICP-AES lorsque la quantité de poudre était suffisante et par EDS dans le cas contraire. Les rapports atomiques Nd/U sont regroupés sur la figure 131.

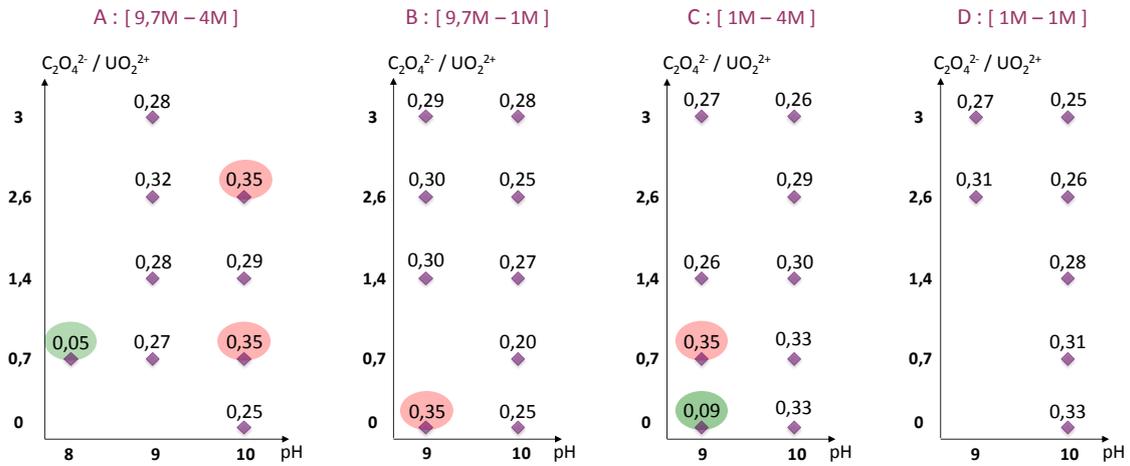


Figure 131 : Dosages des ions Nd^{3+} et UO_2^{2+} sur les précipités amorphes $\text{U}_i = 0,06\text{M}$, rapports Nd/U

La quasi-totalité des phases présentent un rapport Nd/U supérieur à 0,25. Seules deux d'entre elles présentent un rapport très faible de 0,06 et 0,09. La valeur moyenne de 0,28 est plus faible que la valeur expérimentale de **U32R-Nd** (0,42). Les précipités amorphes semblent donc posséder moins de néodyme au sein de leur structure ce qui peut traduire un échange incomplet. Les dosages des filtrats ont permis de constater que la mise en contact des phases avec la solution de néodyme n'entraînait pas de dissolution du précurseur puisque les dosages ont révélé des teneurs en uranium comprises entre 2 et 12 ppm.

Les dosages Kjeldahl réalisés sur la quasi-totalité des phases confirment cette hypothèse puisque les pourcentages massiques d'ions ammonium varient entre 0,61 et 3,35% dont 75% présentent un pourcentage compris entre 1 et 2% (figure 132).

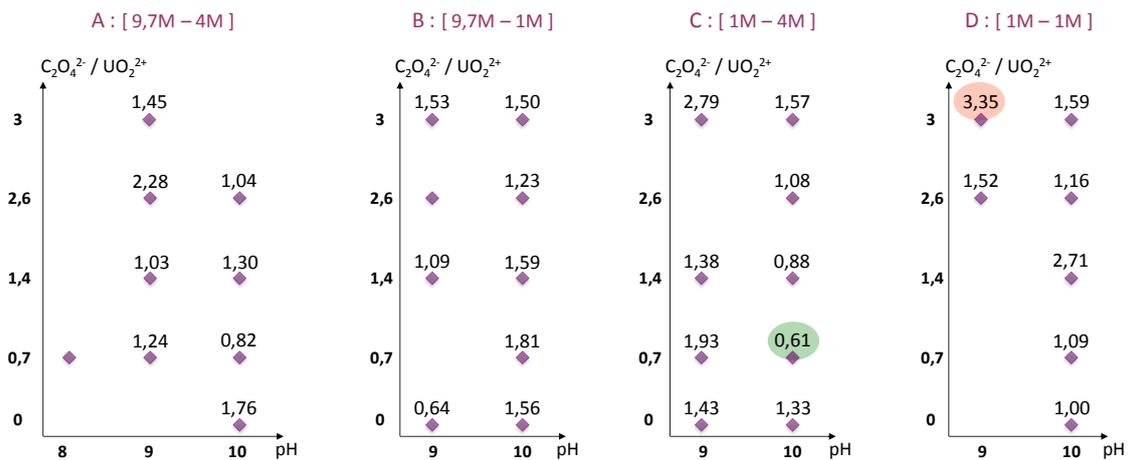


Figure 132 : Dosages des ions NH_4^+ des précipités amorphes après échange $\text{U}_i = 0,06\text{M}$, pourcentages massiques

Il est à noter que les pourcentages sont nettement inférieurs par rapport aux composés précurseurs. En effet les rapports NH_4/U avant échange sont compris entre 0,03 et 0,10 avec, une valeur moyenne de 0,08. Après échange les rapports NH_4/U sont de 0,05 au maximum avec, une

valeur moyenne de 0,02. La diminution considérable de ce rapport est signe de l'échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$.

Les dosages des ions peroxyde présentent des valeurs plus aléatoires comprises entre 6 et 12% environ. Sur les trente-quatre précipités amorphes 2/3 présentent un pourcentage massique inférieur à 10% (figure 133).

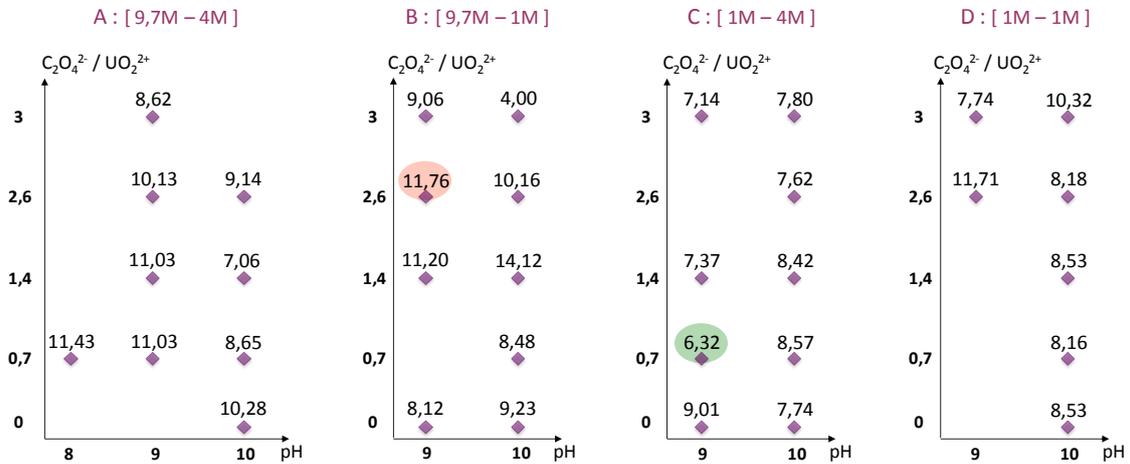


Figure 133 : Dosages des ions O_2^{2-} des précipités amorphes après échange $U_i = 0,06\text{M}$, pourcentages massiques

En conclusion les différents dosages des ions ont révélé de nettes différences de composition avant et après échange en accord avec l'insertion du néodyme au sein de ces phases ($\text{Nd}/\text{U} \approx 0,28$). Les pourcentages massiques d'ions ammonium ont considérablement diminué (4,5 % avant échange, 1,5% après échange), de même que ceux des ions peroxyde (10,6% et 9% respectivement).

Ainsi, les diverses analyses réalisées sur les précipités amorphes "mixtes" (ATG et dosages) permettraient d'accéder à leurs compositions. L'annexe 3B explique, pas à pas, cette méthode. A ce jour, aucune tendance n'a pu être mise en évidence entre les différentes compositions, les valeurs des dosages et les comportements observés. Les formules "hypothétiques" ne seront donc pas l'objet de ce manuscrit mais constituent une perspective très intéressante pour la poursuite des études.

Résumé & conclusions

Le caractère amorphe ainsi que la morphologie des grains sont conservés après échange. Quatre comportements ont pu être mis en évidence en ATG, le comportement **E4** étant majoritaire. De même qu'avant échange, aucune corrélation morphologie/comportement n'a pu être mise en évidence. Enfin les dosages ICP-AES et/ou EDS ont permis de mesurer un rapport Nd/U atomique moyen de 0,28. Les différentes analyses complémentaires telles que l'infra-rouge, l'UV-visible ou la spectrométrie de masse ne permettent pas de corréler les différents résultats. Cependant les dosages des différents ions permettraient d'avancer des hypothèses de formules qui devront être plus approfondies dans la suite des études.

II A 2 Les précipités amorphes mixtes, précurseurs d'oxydes

La possibilité d'obtenir des peroxydes mixtes à partir de ces amorphes en y incorporant du néodyme a été vérifiée. La finalité est l'obtention d'un oxyde mixte (U,Nd)O₂ par calcination sous air. Les décompositions thermiques sous air ont été suivies par thermodiffraction X de l'ambiante à 1100°C (limite de l'appareil) et par calcination dans un four tubulaire à 1400°C sous air pendant sept heures (montée en température de 4°C/min).

Les diffractogrammes X réalisés sur les solides calcinés indiquent la formation de plusieurs oxydes en fonction du précurseur (figure 134) : (i) phase type fluorine UO₂ (notée F), (ii) mélange phase type fluorine UO₂ + phase type U₃O₈, (iii) mélange phase type fluorine UO₂ + ε phase type U₃O₈ et (iv) phase type U₃O₈. A noter un léger décalage de pics qui pourrait être dû à une variation de paramètres de maille.

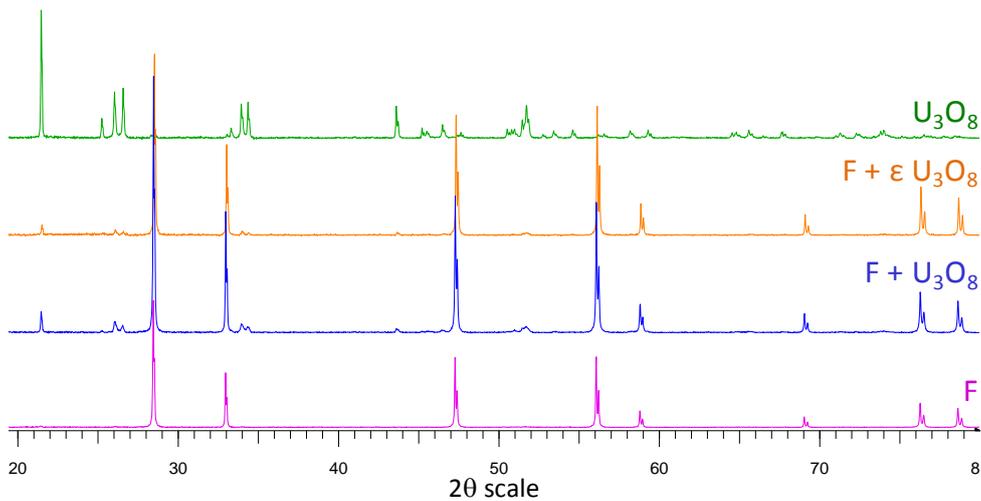


Figure 134 : DRX des composés calcinés à 1400°C, U_i = 0,06M

Les oxydes obtenus ont ainsi été classés en fonction des conditions expérimentales de synthèse du précurseur (figure 135).

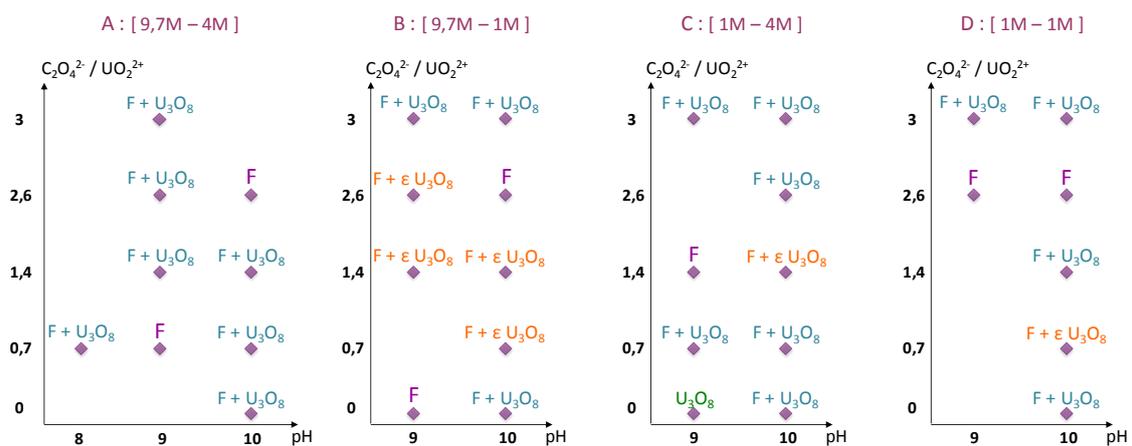


Figure 135 : Classement des précipités calcinés obtenus à 1400°C sous air, U_i = 0,06M

Parmi les trente-quatre précipités calcinés un seul a donné une phase type U₃O₈, sept une phase type fluorine et la majorité a donné des mélanges "phase type fluorine + phase type U₃O₈" avec une très faible proportion de U₃O₈ pour six d'entre eux.

Les paramètres de maille des différents oxydes type fluorine ont été affinés à l'aide du programme Fullprof [ROD90]. Lorsqu'un mélange est obtenu les zones appartenant à la phase type U_3O_8 sont exclues. Les valeurs du χ^2 (signe d'un bon affinement, annexe 1A_1) sont comprises entre 3,4 et 15. Des exemples d'affinement sont donnés sur la figure 136.

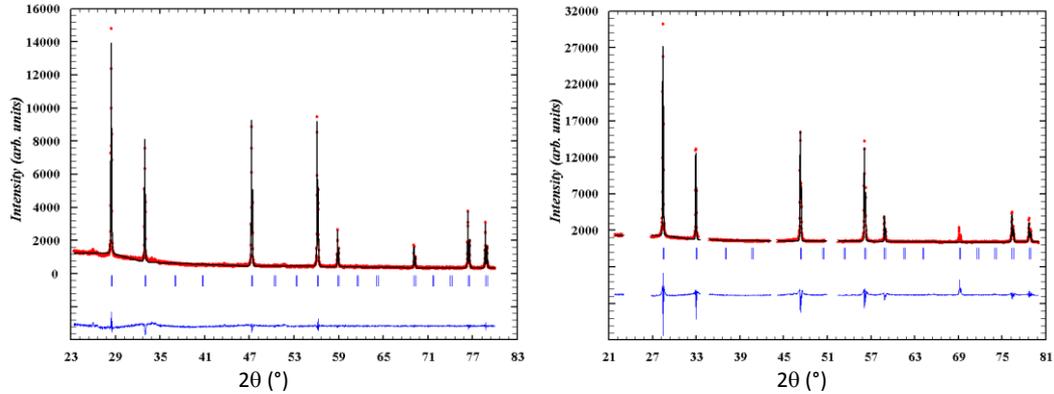


Figure 136 : Affinement des paramètres de maille des phases type fluorine dans le cas de phases fluorine obtenue seules (gauche) et en mélange avec U_3O_8 (exclu) (droite), $U_i = 0,06M$

Les paramètres de maille des phases type fluorine calculés sont homogènes (figure 137).

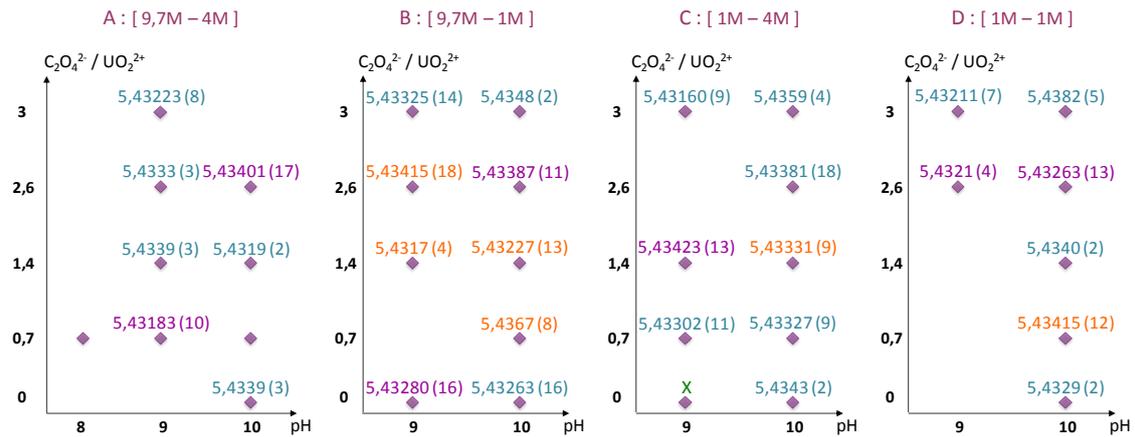


Figure 137 : Paramètres des oxydes type $(U,Nd)O_2$ obtenus à partir des affinements poudre, $U_i = 0,06M$

La répartition de ces paramètres permet de mettre en évidence un intervalle compris entre 5,43160(9) et 5,4382(5) Å soit des valeurs légèrement inférieures à l'oxyde UO_2 ($a = 5,4682(21)$ Å) mais relativement proches de l'oxyde obtenu à partir de la calcination sous air de **U32R-Nd** ($a = 5,4356(7)$ Å). Pour expliquer cet écart plusieurs variables sont à prendre en compte : la substitution de U par Nd (r augmente), la substitution de U^{IV} par U^{VI} (r diminue) et la non stœchiométrie en oxygène (r diminue).

La présence de néodyme au sein de ces composés calcinés est confirmée par des dosages ICP-AES dont Les valeurs des rapports après calcination sont sensiblement identiques aux rapports avant calcination (figure 138).

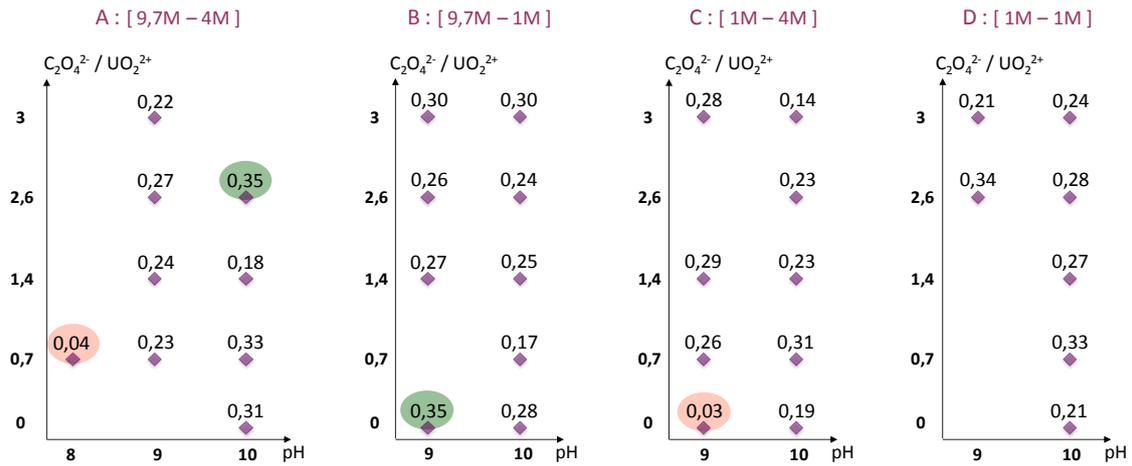


Figure 138 : Dosages des ions Nd^{3+} et UO_2^{2+} sur les précipités amorphes calcinés $U_i = 0,06M$, rapports Nd/U

L'affinement des structures sur poudre de ces oxydes mixtes de type fluorine $(U,Nd)O_2$ sera réalisé à la suite de ce travail.

Résumé & conclusions

En conclusion, après calcination des composés à $1400^\circ C$, il est obtenu majoritairement des mélanges de phase type "fluorine et U_3O_8 " sauf dans sept cas où seule une phase type fluorine est obtenue. Les paramètres de maille de ces fluorines sont par ailleurs sensiblement identiques et comprises entre $5,43160(9)$ et $5,4382(5)$ Å. Par ailleurs la présence de néodyme au sein de ces oxydes mixtes $(U,Nd)O_2$ a été vérifiée avec des rapports Nd/U sensiblement identiques aux composés précurseurs. La continuité des calcinations sous atmosphère réductrice sera effectuée par Paul-Henri Imbert qui poursuit les travaux de cette thèse.

II B Concentration initiale $UO_2^{2+} = 0,17M$

II B 1 Identification des phases formées après échange

Les décompositions thermiques des trente-trois précipités ont été suivies par ATD/ATG sous air (figure 139). Un comportement similaire a été mis en évidence entre tous les amorphes et le composé **U32R-Nd**. Cependant des différences sont observées, notamment sur la perte finale, et permettent de classer les précipités amorphes en six familles notées de **E1** à **E6** dont les comportements **E1** à **E4** sont identiques à l'étude précédente.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

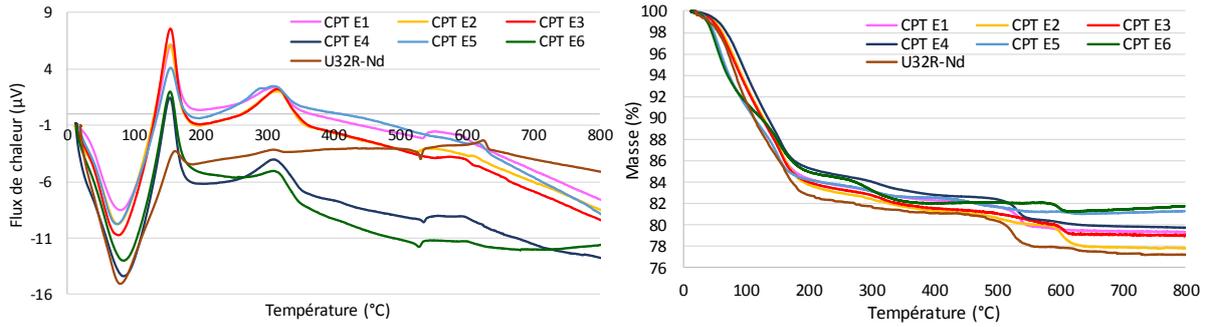


Figure 139 : ATD/ATG des précipités amorphes après échange, $U_i = 0,17M$

Le comportement **E5** ne présente qu'une faible transition à 600°C tandis que les comportements **E2**, **E3** et **E6** présentent une perte de masse plus importante à cette température. Les comportements **E1** et **E4** présentent, quant à eux, une transition à 530°C.

Le comportement **E2** est nettement majoritaire (figure 140).

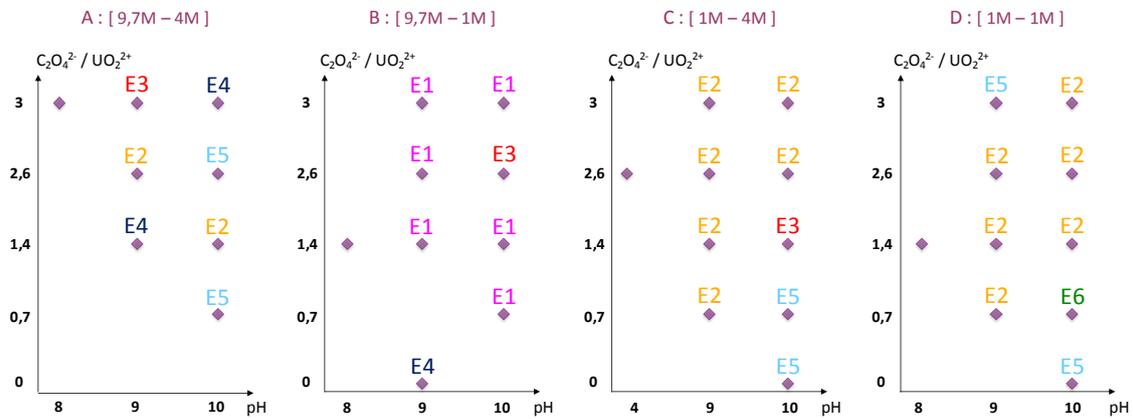


Figure 140 : Classement des amorphes après échange en fonction de leur comportement en ATG, $U_i = 0,17M$

La potentialité que les espèces emprisonnées au sein des phases soient différentes a déjà été vérifiée pour les comportements **E1** à **E4** au cours de l'étude des ATG couplées MS pour $U_i = 0,06M$ (figure 127). Pour rappel les comportements **E1**, **E2** et **E3** s'accompagnaient du départ de H_2O et CO_2 tandis que le comportement **E4** de H_2O , CO , CO_2 et NO_2 . Plusieurs analyses d'un même comportement avec des composés différents ont été réalisées, elles sont identiques, seules les deux analyses des comportements **E5** et **E6** sont donc présentées (figure 141).

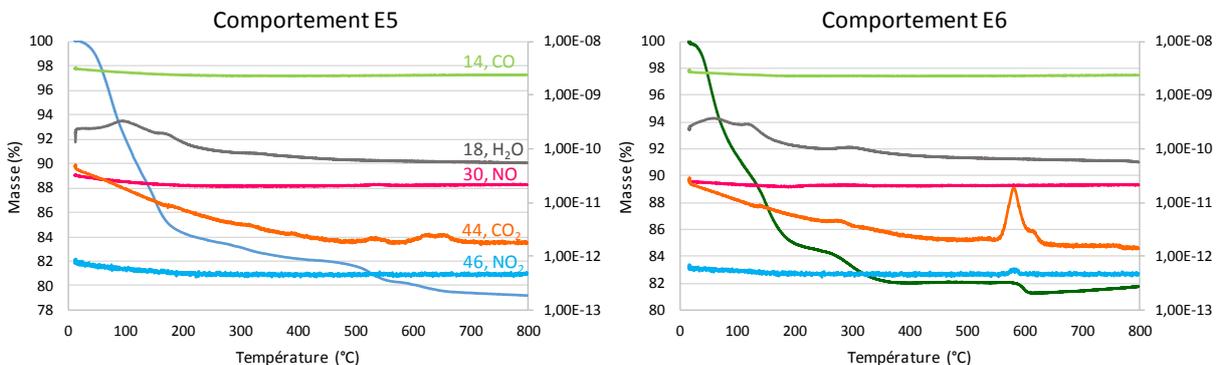


Figure 141 : ATG couplées MS des comportements **E5** et **E6**, $U_i = 0,17M$

Les comportements **E1**, **E3** et **E5** sont identiques et présentent les mêmes espèces de décomposition : H₂O à 150°C environ et CO₂ à 300, 525 et 675°C. Le comportement **E6** présente le départ supplémentaire de NO₂ à 600°C tandis que le comportement **E4** présente un départ de NO₂ à 525°C. Là encore la combinaison avec la spectrométrie MS ne permet pas d'expliquer les différences de comportement.

A 800°C une phase type UO₃ est obtenue. De même que pour l'étude U_i = 0,06M l'affinement des paramètres de maille des composés calcinés à 800°C a été réalisé dans une maille hexagonale. Les valeurs des paramètres sont sensiblement homogènes ('a' ∈ [3,928 - 3,956 Å], 'c' ∈ [4,160 - 4,183 Å]) et sensiblement identiques à celles de α-UO₃ [a = 3,971(4) Å - c = 4,168(8) Å].

Les analyses IR et UV-visible (figure 142) sont semblables pour un comportement donné, seuls les comportements **E5** et **E6** sont présentés puisque les comportements **E1** à **E4** sont présentés sur la figure 131.

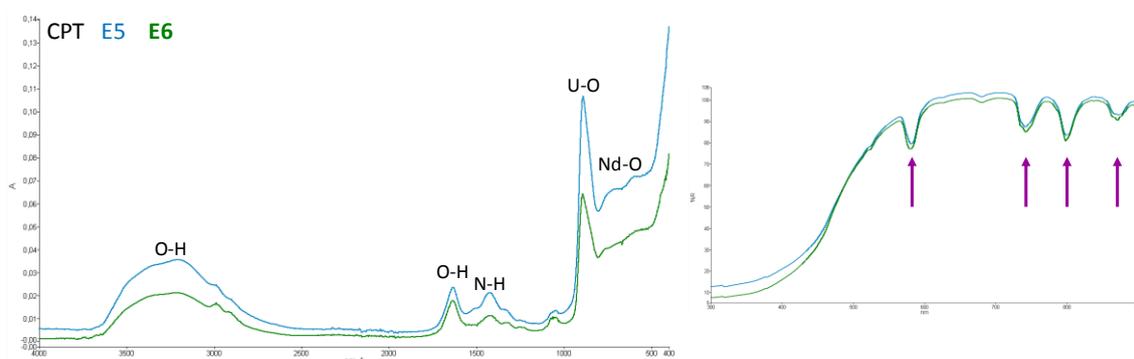


Figure 142 : Spectres IR (gauche) et UV-visible (droite) des comportements E5 et E6, U_i = 0,17M

Les spectres IR et UV visible sont identiques pour les deux précipités. Les spectres UV présentent les raies caractéristiques du néodyme (flèches violettes à 580, 740, 800 et 870 nm). Sur les spectres IR l'intensité des bandes à 1430 cm⁻¹ associées à la liaison N-H est diminuée en comparaison aux IR avant échange (figure 120). La liaison Nd-O est signalée par deux bandes à 600 et 700 cm⁻¹.

Des analyses Raman ont été effectuées sur les précipités. Rappelons que le spectre Raman de **U32R-NH₄** révélait deux bandes à 803 et 841 cm⁻¹ assignées, respectivement, au mode de vibration symétrique des ions uranyle et des ligands peroxy tandis que pour le spectre Raman de **U32R-Nd** les deux bandes se chevauchaient avec des maxima localisés à 811 et 823 cm⁻¹. Le tableau 28 présente les conditions d'obtention des six échantillons tandis que les spectres Raman sont présentés sur la figure 143.

Tableau 28 : Conditions d'obtention des composés analysés en Raman

Ech.	C ₂ O ₄ ²⁻ /UO ₂ ²⁺	Couple	pH	Ech.	C ₂ O ₄ ²⁻ /UO ₂ ²⁺	Couple	pH
1	0	C	10	4	2,6	B	10
2	0,7	D	9	5	3	A	10
3	1,4	C	10	6	3	C	10

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

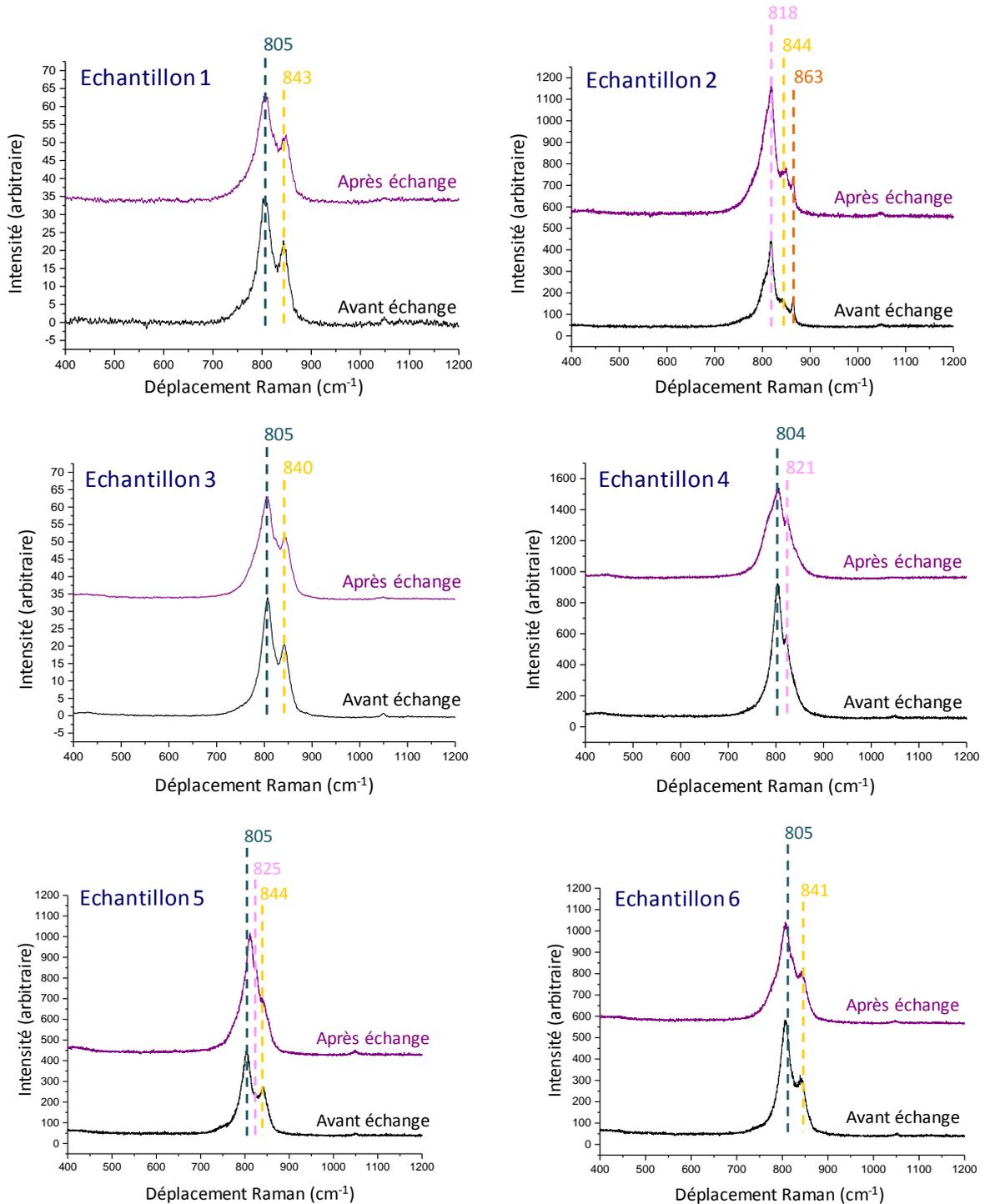


Figure 143 : Spectres Raman d'exemples de précipités amorphes avant/après échange, $U_i = 0,17M$

Les spectres Raman des précipités amorphes avant et après échange sont identiques contrairement aux conclusions observées pour l'étude de $U_{32}R-NH_4/Nd$. Les échantillons **1**, **3** et **6** présentent le même comportement en ATG (comportement **E1**) et comportent les mêmes bandes que $U_{32}R-NH_4$ à ≈ 805 et 840 cm^{-1} . La bande attendue pour $U_{32}R-Nd$ à ≈ 820 cm^{-1} est retrouvée pour les échantillons **4** et **5** uniquement. Les analyses Raman de ces échantillons ne semblent donc pas en accord avec les conclusions observées pour l'étude de $U_{32}R$.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

Pour vérifier la présence de néodyme le dosage des ions Nd^{3+} a été effectué par ICP-AES lorsque la quantité de poudre est suffisante et par EDS dans le cas contraire. Les précipités présentent un rapport Nd/U moyen de 0,31 donc relativement proche de la valeur expérimentale de **U32R-Nd** (0,42) (figure 144).

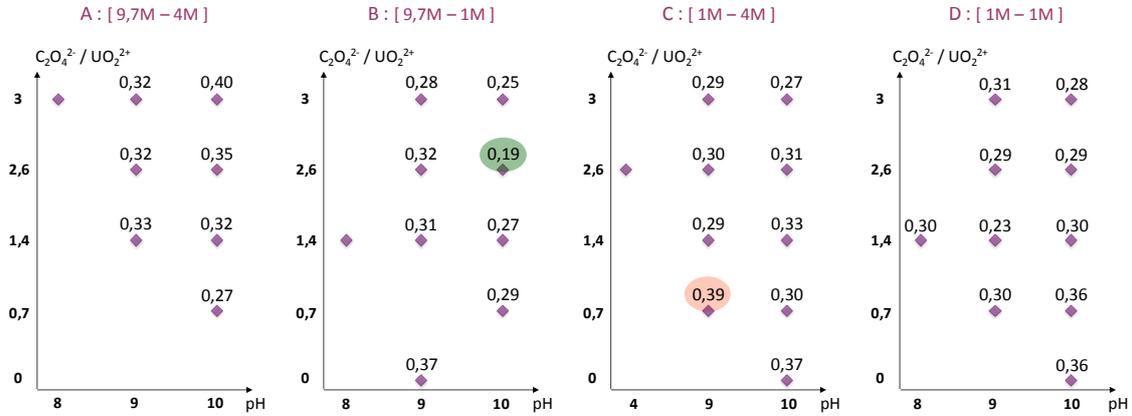


Figure 144 : Dosages des ions Nd^{3+} et UO_2^{2+} sur les précipités amorphes $U_i = 0,17\text{M}$, rapports Nd/U

Elles semblent donc contenir moins de néodyme au sein de leur structure, en accord avec la conclusion pour $U_i = 0,06\text{M}$, ce qui peut indiquer un échange incomplet. Les dosages des filtrats ont permis de vérifier que la mise en contact des composés dans la solution de néodyme n'entraînait pas de dissolution du précurseur, les teneurs en uranium sont comprises entre 1 et 15 ppm.

Par ailleurs une cartographie microsonde (figure 145) permet de vérifier l'homogénéité des précipités amorphes.

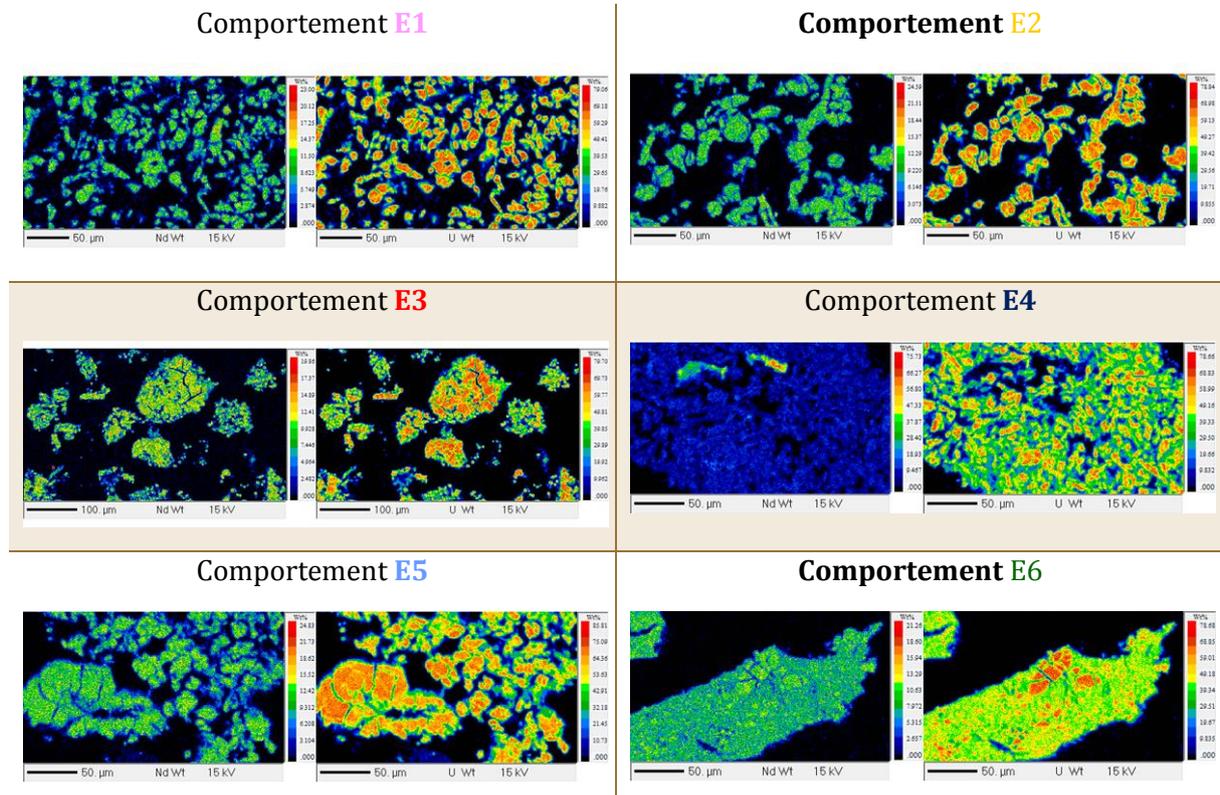


Figure 145 : Cartographies microsonde des précipités amorphes après échange, $U_i = 0,17\text{M}$

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

Les cartographies de gauche montrent la répartition du néodyme au sein de la pastille, celles de droite l'uranium, les solides obtenus sont bien homogènes.

Les dosages des ions ammonium réalisés sur trente-cinq précipités confirment l'hypothèse d'un échange incomplet puisque les pourcentages massiques d'ions ammonium varient entre 0,47 et 3,11 (figure 146).

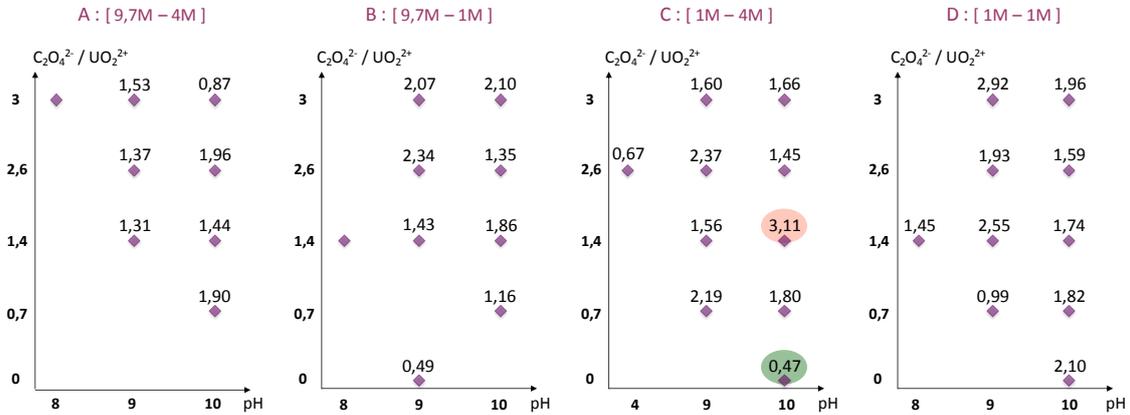


Figure 146 : Dosages des ions NH_4^+ des précipités amorphes après échange $U_i = 0,17\text{M}$, pourcentages massiques

60% des précipités amorphes présentent un pourcentage massique compris entre 1 et 2% (75% dans le cas de $U_i = 0,06\text{M}$). De même que pour $U_i = 0,06\text{M}$ les pourcentages après échange sont nettement inférieurs par rapport aux composés précurseurs. En effet les rapports NH_4/U avant échange sont compris entre 0,06 et 0,11 avec, une valeur moyenne de 0,08 (valeur identique à $U_i = 0,06\text{M}$). Après échange les rapports NH_4/U sont de 0,04 au maximum avec, une valeur moyenne de 0,03. La diminution considérable, déjà observée pour $U_i = 0,06\text{M}$, est signe de l'échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$.

Finalement les dosages des ions peroxyde (figure 147) présentent des valeurs similaires comprises entre 6,7 et 13% avec une valeur moyenne de 9% environ conformément à la valeur attendue pour U32R-Nd qui est de 9,65%.

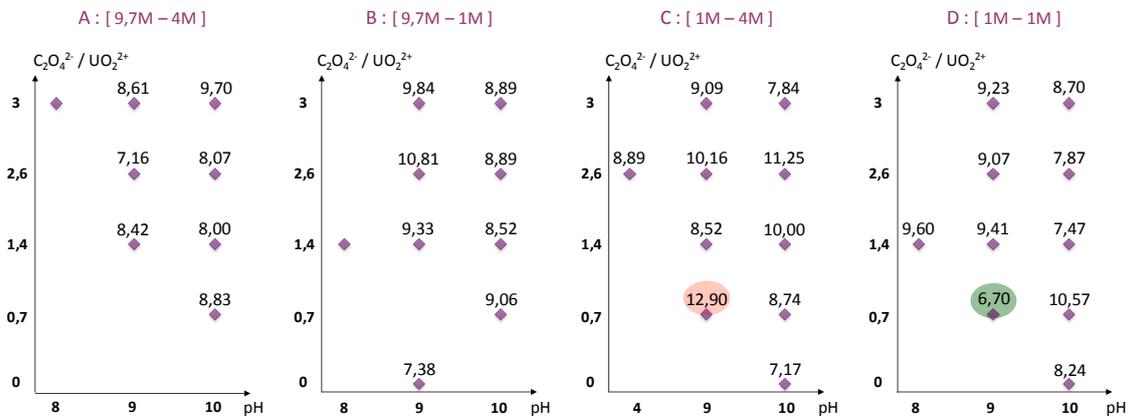


Figure 147 : Dosages des ions O_2^{2-} des précipités amorphes après échange $U_i = 0,17\text{M}$, pourcentages massiques

83% des précipités amorphes présentent un pourcentage massique en O_2^{2-} inférieur à 10% (66% pour $U_i = 0,06M$). Globalement le pourcentage moyen en peroxydes avant - après échange ne varie que de 1%.

Les conclusions sont identiques à l'étude pour $U_i = 0,06M$: (i) les différences de composition avant - après échange en accord avec l'insertion du néodyme au sein des précipités ($Nd/U \approx 0,31$) ; (ii) la forte diminution des ions ammonium (4,8 % avant échange, 1,7% après échange) et (iii) la diminution des ions peroxyde (10% et 8,9% respectivement). Aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre les différentes compositions, les valeurs des dosages et les comportements observés. Les formules "hypothétiques" ne seront donc pas l'objet de ce manuscrit mais constituent une perspective très intéressante pour la poursuite des études.

Résumé & conclusions

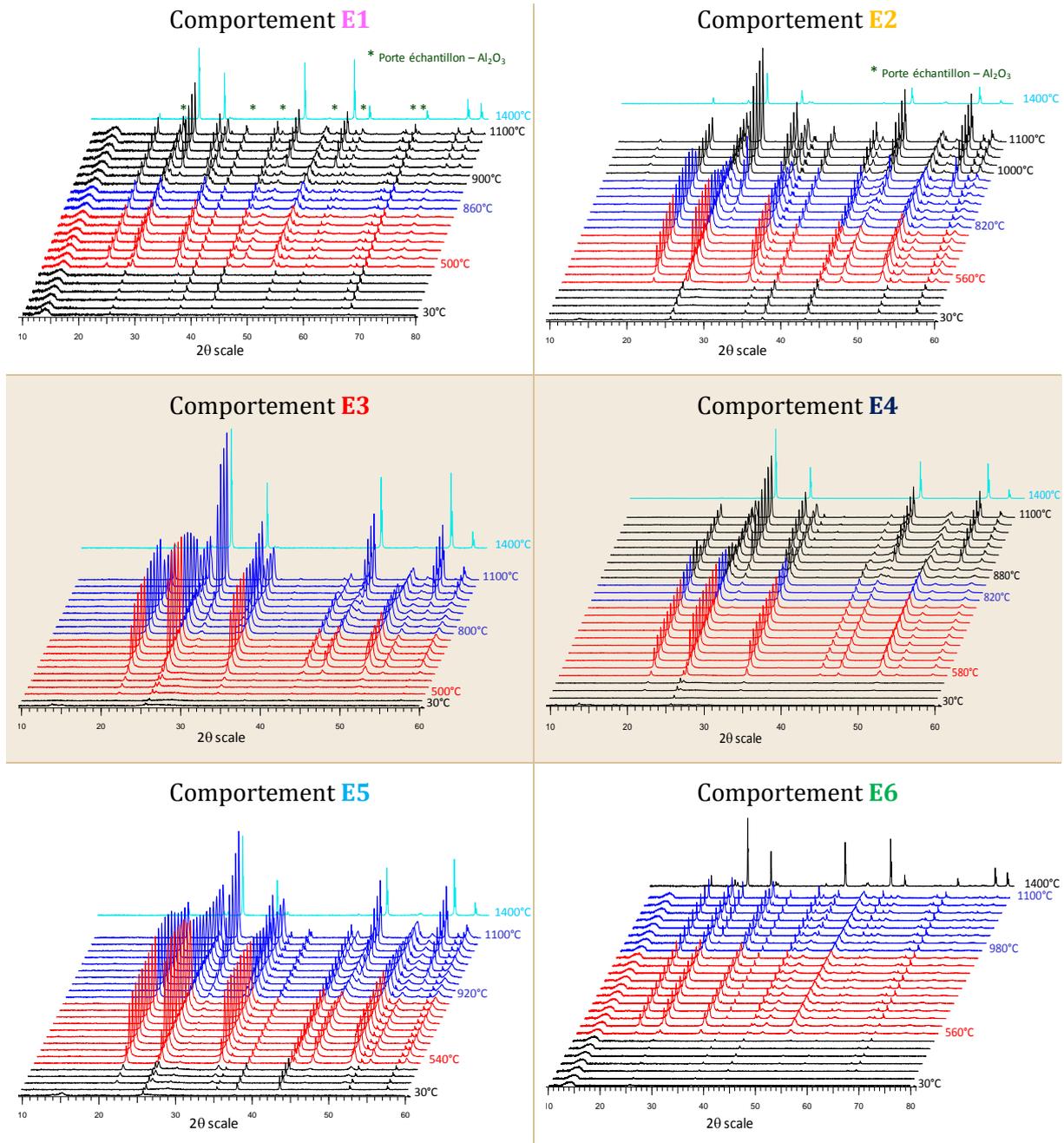
Le caractère amorphe ainsi que la morphologie des grains sont conservés après échange. Six comportements ont été mis en évidence en ATG avec, majoritairement, le comportement **E2**. De même qu'avant échange, aucune corrélation morphologie/comportement n'a pu être mise en évidence. Enfin les dosages ICP-AES et/ou EDS ont permis de mesurer un rapport moyen Nd/U de 0,31. Les différentes analyses complémentaires (IR, UV-visible, spectrométrie de masse, dosages des différents ions) n'ont permis qu'une caractérisation partielle de ces amorphes. Les hypothèses de formules, émises sur la base des différents dosages et des ATG (annexe 3B), devraient permettre une étude plus approfondie des précipités amorphes mixtes.

II B 2 Les précipités amorphes mixtes, précurseurs d'oxydes

La possibilité d'obtenir des peroxydes mixtes à partir de ces précipités amorphes en y incorporant du néodyme a été vérifiée. La finalité est l'obtention d'un oxyde mixte $(U,Nd)O_2$ par calcination sous air. Les décompositions thermiques sous air ont été suivies par thermodiffraction X de l'ambiante à 1100°C (limite de l'appareil) et par calcination dans un four tubulaire à 1400°C.

Les diffractogrammes X sont représentés pour chaque comportement obtenu en ATG (tableau 29).

Tableau 29 : DRX – haute température des différents comportements en ATG, $U_i = 0,17M$



Pour les six comportements une même tendance est observée : des précipités amorphes jusqu'à 450°C pour le comportement **E1**, 480°C pour **E3**, 540°C pour **E5** et 560°C pour **E2**, **E4** et **E6**. Les comportements **E1** à **E5** sont similaires avec la formation de l'oxyde α -UO₃, seul le comportement **E6** présente la formation de α' -U₃O₈. Pour la suite les transitions diffèrent : pour **E1**, à partir de 860°C, α -UO₃ se réduit en α -U₃O₈ jusqu'à 890°C, à partir de 900°C la phase type fluorine (notée F) se forme progressivement jusqu'à obtention d'un mélange "F + U₃O₈" à 1400°C. **E2** adopte les mêmes transitions UO₃ → "F + U₃O₈" à partir de 840°C mais se réduit à 1000°C en la forme basse α' -U₃O₈ avant de recristalliser en mélange "F + U₃O₈" à 1400°C. **E3**, **E5** et **E6** adoptent les mêmes transitions en mélange "F + U₃O₈" à 820, 920 et 980°C respectivement jusqu'à 1400°C.

Finalement à partir de 820°C, pour **E4**, la phase fluorine se forme progressivement en mélange avec UO_3 jusqu'à 860°C puis avec U_3O_8 jusqu'à 1100°C pour être ensuite pure à 1400°C.

En conclusion les espèces observées au cours de la calcination sont identiques pour les six comportements mais apparaissent à des températures différentes. Seul le comportement **E4** présente une phase type fluorine pure à 1400°C.

Les conditions de calcination sont identiques à celles de l'étude pour $U_i = 0,06M$ (II A 2). Les diffractogrammes X réalisés sur les solides calcinés indiquent la formation, en fonction du précurseur, de (i) une phase type fluorine UO_2 (notée F), (ii) un mélange "phase type fluorine UO_2 + ϵ phase type U_3O_8 " et (iii) un mélange "phase type fluorine UO_2 + phase type U_3O_8 ". Une seule phase calcinée a donné l'oxyde simple U_3O_8 .

Les oxydes obtenus ont ainsi été classés en fonction de leurs conditions expérimentales (figure 148).

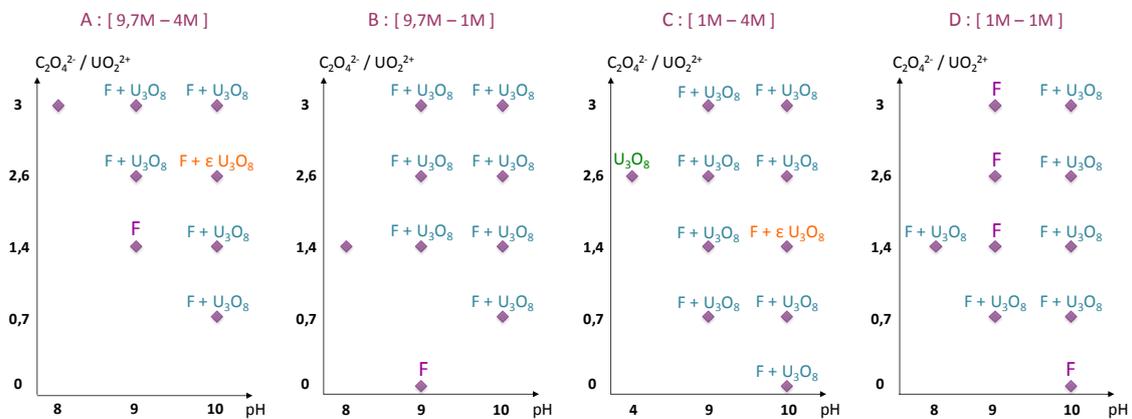


Figure 148 : Classement des précipités calcinés obtenus à 1400°C sous air, $U_i = 0,17M$

Bien qu'elles soient obtenues pour des conditions expérimentales différentes la proportion de phase type fluorine obtenue pour $U_i = 0,17M$ est quasiment identique à celle de $U_i = 0,06M$: 20 et 18% respectivement. Les phases type fluorine correspondent aux comportements **E2 - E4** et **E5** aléatoirement, elles ne sont donc pas synonymes d'un comportement donné en ATG.

De même que pour $U_i = 0,06M$ les paramètres de maille des différents oxydes type fluorine ont été affinés dans une maille cubique (figure 149). Les valeurs du χ^2 (signe d'un bon affinement, annexe 1A_1) sont comprises entre 3,6 et 22.

Chapitre III : Les peroxydes d'uranyle, précipités amorphes

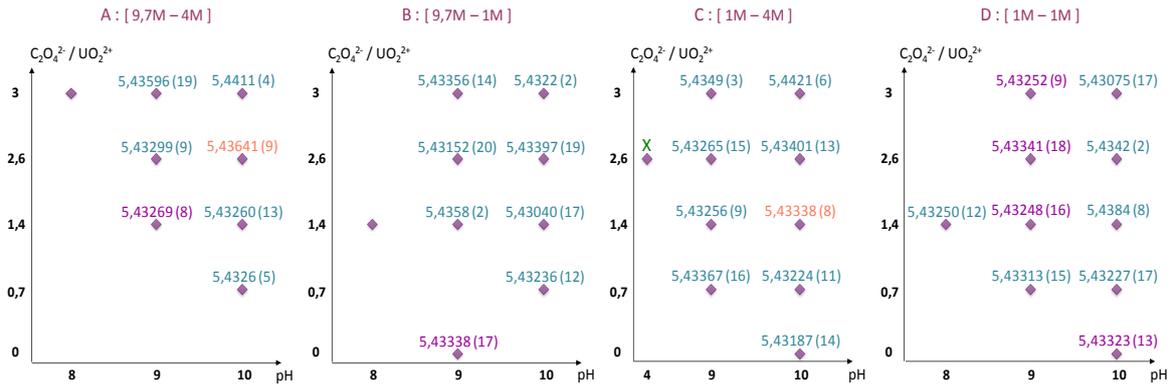


Figure 149 : Paramètres des oxydes (U,Nd)O₂ obtenus à partir des affinements poudre, U_i = 0,17M

La répartition de ces paramètres met en évidence un intervalle compris entre 5,43040(17) et 5,4421(6) Å (pour U_i = 0,06M : 5,43160(9) et 5,4382(5) Å) soient des valeurs sensiblement identiques et inférieures aux oxydes UO₂ (a = 5,4682(21) Å) mais relativement proches de l'oxyde obtenu à partir de la calcination sous air de U32R-Nd (a = 5,4356(7) Å).

La présence de néodyme au sein de ces phases calcinées a été confirmée par des dosages ICP-AES (figure 150) dont les valeurs des rapports après calcination sont sensiblement identiques aux rapports avant calcination, en accord avec l'étude U_i = 0,06M.

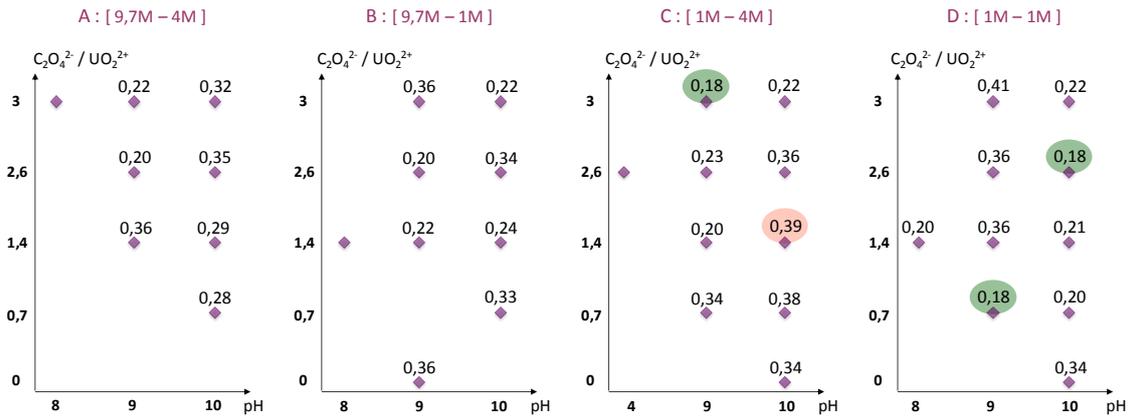


Figure 150 : Dosages des ions Nd³⁺ et UO₂²⁺ sur les précipités amorphes calcinés U_i=0,17M, rapports Nd/U

L'affinement des structures sur poudre de ces oxydes mixtes de type fluorine (U,Nd)O₂ est envisagé dans la suite de ce travail.

Finalement des cartographies microsonde (figure 151) montrent que les solides obtenus après calcination sont homogènes.

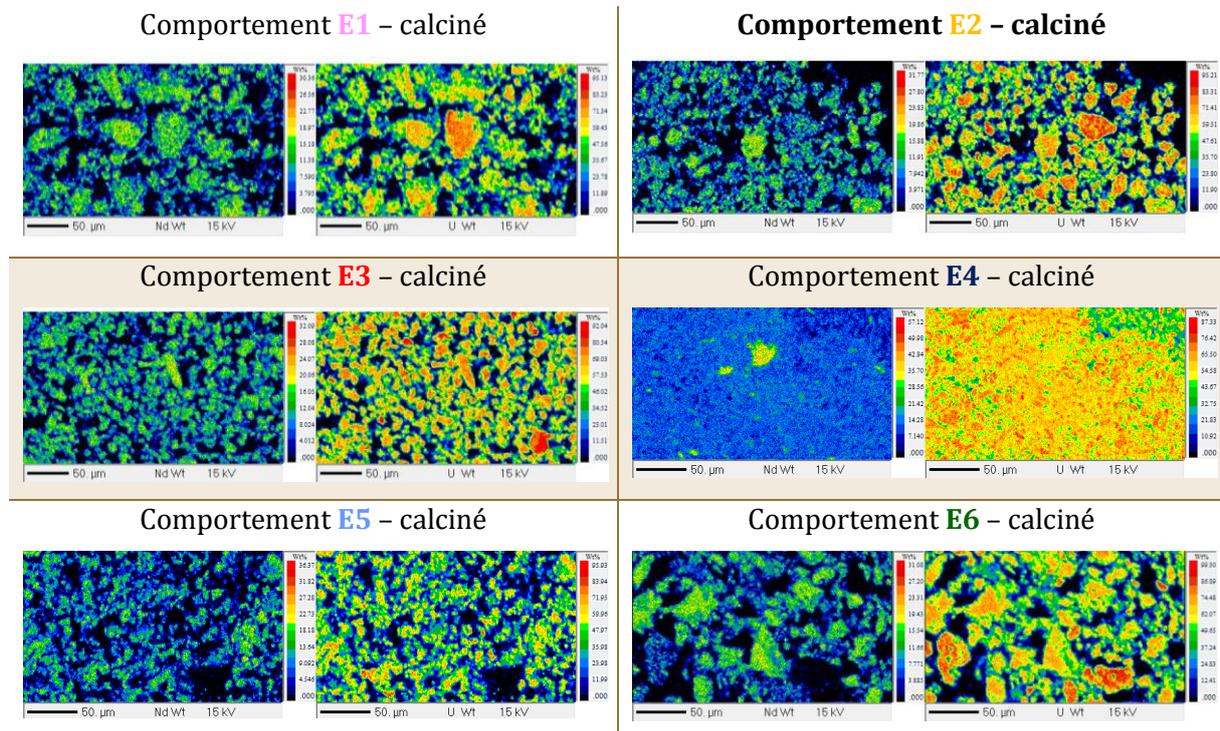


Figure 151 : Cartographies microsonde des précipités amorphes après calcination (à gauche : répartition du néodyme, à droite répartition de l'uranium), $U_i = 0,17M$

Résumé & conclusions

De même que pour $U_i = 0,06M$ la calcination des composés à $1400^\circ C$ sous air a permis d'obtenir, majoritairement, des mélanges de phase type fluorine et U_3O_8 sauf dans six cas où seule une phase type fluorine est obtenue. Les paramètres de maille de ces fluorines sont par ailleurs sensiblement identiques et comprises entre $5,43040(17)$ et $5,4421(6)$ Å [$5,43160(9)$ et $5,4382(5)$ Å pour $U_i = 0,06M$]. Par ailleurs, de même que précédemment, la présence de néodyme au sein de ces oxydes mixtes homogènes $(U,Nd)O_2$ a été vérifiée avec des rapports Nd/U sensiblement identiques aux composés précurseurs.

II C Conclusions des deux études $UO_2^{2+} = 0,06 - 0,17M$, précipités amorphes mixtes

Quelle que soit la concentration initiale en uranium utilisée, le caractère amorphe ainsi que la morphologie des grains sont conservés. Six comportements ont été mis en évidence en ATG : de **E1** à **E4** pour $U_i = 0,06M$ et **E1** à **E6** pour $U_i = 0,17M$. Les comportements **E1** à **E4** sont analogues aux deux études. Le comportement **E4** est majoritaire dans le premier cas tandis que pour la seconde concentration c'est le comportement **E2**. Les ATG présentent des nettes différences sur la dernière transition à partir de $500^\circ C$. De même qu'avant échange, aucune corrélation morphologie/comportement n'a pu être mise en évidence.

Les spectres Raman réalisés sur des composés avant/après échange sont équivalents et ne permettent pas, contrairement à l'étude sur **U32R-NH₄** et **U32R-Nd**, de conclure sur l'insertion du néodyme. Cependant les spectres obtenus par analyses par spectroscopies (infra-rouge et UV-visible), identiques quel que soit l'amorphe, permettent de valider la présence du néodyme au sein des précipités amorphes mixtes. Les dosages ICP-AES et/ou EDS ont permis de mesurer un rapport Nd/U atomique moyen de 0,28 pour $U_i = 0,06M$ et 0,31 pour $U_i = 0,17M$.

Finalement la calcination de ces précipités amorphes mixtes sous air à $1400^\circ C$ a permis la formation d'oxydes d'uranium soit, majoritairement, en mélange « phase type fluorine - U_3O_8 » ; soit en phase type fluorine pure. La présence de néodyme au sein de ces oxydes a été vérifiée par analyses spectroscopiques (IR, UV) et validées par dosages ICP-AES et/ou EDS avec conservation des rapports Nd/U atomiques moyen pour les deux concentrations en uranium. L'obtention d'oxyde mixte homogène $(U,Nd)O_2$ permet d'envisager de nouvelles perspectives.

Conclusions - Chapitre III

L'étude du système $\text{UO}_2^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{O}_2^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ par le mode de précipitation directe présenté dans le chapitre II a permis la précipitation de composés amorphes à partir de pH 9 dans la majorité des cas, quelles que soient les concentrations initiales des réactifs pour tous les rapports oxalate/uranium.

Quelle que soit la concentration initiale en uranium utilisée ($U_i = 0,06\text{M} - U_i = 0,17\text{M}$), des précipités amorphes sont obtenus en général avec une morphologie "grains de riz" prédominante. La précipitation est plus rapide lorsque la concentration en uranium est la plus élevée. Les analyses thermogravimétriques réalisées sur les soixante et onze précipités amorphes obtenus ont permis leur classement en sept comportements distincts. Pour les deux études aucune corrélation entre la morphologie et le temps de précipitation ni le comportement en ATG n'a pu être mise en évidence. Des différences de température de transformation, notamment pour le passage de l'oxyde UO_3 à l'oxyde U_3O_8 , sont constatées (entre 580 et 630°C) dues, probablement, à la présence de différents gaz adsorbés. Les spectres obtenus par spectroscopies infra-rouge et UV-visible sont identiques quel que soit l'amorphe étudié et les faibles différences d'espèces adsorbées n'ont pas permis une différenciation des précipités amorphes. Cependant les différents dosages des ions mettent en évidence des similitudes avec des pourcentages massiques relativement proches pour les deux concentrations qui permettent d'aboutir à des formules cohérentes pour lesquelles les rapports $\text{OH}^-/\text{O}_2^{2-}$ ont permis le classement des précipités amorphes en onze familles distinctes.

Dans le but d'obtenir des peroxydes mixtes (U - Nd), des essais d'échanges ont été entrepris sur les précipités amorphes. Le caractère amorphe ainsi que la morphologie des grains sont conservés après mise en contact des produits amorphes avec une solution de néodyme dans l'eau (0,05M) et ce quelle que soit la concentration initiale en uranium. Les précipités après échange ont des comportements en ATG différents de celles avant échange qui permettent de les classer en six familles. Les ATG présentent de nettes différences sur la dernière transition à partir de 500°C. De même qu'avant échange, aucune corrélation morphologie/comportement n'a pu être mise en évidence. Enfin les dosages ICP-AES et/ou EDS ont permis de mesurer un rapport Nd/U atomique moyen de 0,28 pour $U_i = 0,06\text{M}$ et de 0,32 pour $U_i = 0,17\text{M}$. Les différentes analyses complémentaires telles que l'IR, l'UV-visible, la spectrométrie de masse et les dosages des différents ions ont permis d'avancer des formules sans pouvoir afficher de corrélation possible et, de ce fait, non présentée au sein de ce manuscrit. La calcination à 800°C des amorphes après échange conduit à la formation de composés type $\alpha\text{-UO}_3$ intégrant vraisemblablement du néodyme.

La finalité de l'étude réside dans la calcination des composés à 1400°C sous air. Pour les deux concentrations en uranium des mélanges "phase type fluorine - U_3O_8 " sont obtenus majoritairement sauf treize exceptions où seule la phase type fluorine $(U,Nd)O_2$ est obtenue. Les paramètres de maille sont sensiblement identiques quelle que soit la fluorine étudiée. Par ailleurs la présence de néodyme au sein de ces oxydes mixtes homogènes $(U,Nd)O_2$ a été vérifiée avec des rapports Nd/U sensiblement identiques aux composés précurseurs.

Finalement, quelle que soit la concentration initiale en uranium, la méthode semble robuste et permet l'obtention de précurseurs qui donnent des oxydes mixtes homogènes intégrant 20 à 30% de néodyme au sein du composé final.

Conclusions générales et perspectives

Dans le but de miser sur un nucléaire durable les recherches portant sur le retraitement et le recyclage des combustibles en sortie de réacteurs sont primordiales. Actuellement, les procédés mis en œuvre industriellement dans la partie aval du cycle du combustible ne permettent de répondre que partiellement aux contraintes de retraitement/recyclage. Afin de répondre aux enjeux de sûreté et de fiabilité les réacteurs du futur devront répondre aux critères de gestion des déchets radioactifs selon trois axes : séparation et transmutation, stockage géologique et valorisation de l'uranium et du plutonium. La transmutation des actinides mineurs (AMs) en les intégrant dans un combustible mixte ou dans des cibles de transmutation est envisagée. Différentes voies pour fabriquer les combustibles du futur sont en cours d'étude. La co-conversion des actinides (U,Pu) par voie oxalique est la voie actuellement privilégiée par AREVA et le CEA. En parallèle, des voies alternatives continuent de faire l'objet de recherches approfondies et notamment les recherches sur la co-conversion de type peroxyde pour qui, d'une part, la décomposition du précurseur en oxyde ne libérerait que de l'oxygène et de la vapeur d'eau et, d'autre part, dont les précurseurs présenteraient une densité élevée en actinides. Depuis 2005 la voie peroxyde a subi un regain d'intérêt depuis les récentes découvertes des nano-clusters de peroxydes d'uranyle par l'équipe de P.C. Burns.

Les travaux de F. Blanchard ont permis d'étudier et de valider la potentialité d'une voie peroxyde et peroxy-oxalate d'uranyle mais également de caractériser des peroxydes mixtes d'uranyle et de lanthanides (III), précurseurs d'oxydes mixtes d'uranium et de lanthanide.

Les objectifs des travaux de recherches étaient nombreux. En premier lieu la préparation de peroxydes d'uranyle par voie directe et non plus par diffusion liquide – gaz (ajout lent de méthanol). Le mode opératoire est basé sur une évolution du rapport oxalate d'ammonium sur uranium et sur la valeur du pH mais également basé sur quatre couples de concentrations [H_2O_2 – NH_4OH] et quatre concentrations en uranium [0,06 et 0,17M puis 0,34 et 0,68M]. D'autre part, après caractérisation de ces peroxydes d'uranyle, des essais d'échanges cation – cation avec un lanthanide (Nd^{3+}) ont été entrepris afin d'obtenir des peroxydes mixtes U-Nd, précurseurs d'oxydes mixtes (U,Nd) O_2 après calcination sous air. L'utilisation de cations compensateurs labiles thermiquement permet de préparer, par traitement thermique, des oxydes simples d'uranium, modèles d'oxydes mixtes d'actinide pour la combustion de combustibles nucléaires. Finalement la préparation de peroxydes d'uranyle avec des cations non labiles thermiquement constituaient un point important dans la compréhension des phénomènes d'échange.

Pour cela la méthodologie utilisée au cours de cette thèse a comporté trois grandes étapes. L'étude du système uranyle (UO_2^{2+}) – ammonium (NH_4^+) – peroxyde (O_2^{2-}) – oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) avec variation des concentrations des réactifs et du pH a conduit à la précipitation d'amorphes à partir de pH 9, voire à 8 dans certains cas, et ce quelle que soit la concentration initiale en uranium. L'obtention de ces précipités amorphes a constitué un enjeu important au cours des travaux. En effet l'obtention de monocristaux n'est pas primordiale pour atteindre les objectifs fixés au début de la thèse. Si ces précipités amorphes sont des peroxydes ou des peroxy-oxalates d'uranium et d'ammonium, elles ont, après échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ et calcination conduit à la formation d'oxydes mixtes U/Nd, ce qui est le but recherché. De même rappelons que le composé **U32R-NH4** subit une amorphisation très rapide au cours du temps. L'utilisation des précipités amorphes permettrait de répondre plus facilement aux impératifs industriels. Les deux autres étapes sont la synthèse de peroxydes d'uranyle et/ou peroxydes mixtes uranium/lanthanide cristallisées et l'utilisation de cations non labiles thermiquement ($\text{Ca}^{2+}/\text{Rb}^+$).

Le premier intérêt de ces travaux porte sur l'obtention, après calcination, d'un oxyde d'uranium simple ou d'un oxyde mixte (U,Nd) O_2 avec utilisation du cation ammonium NH_4^+ comme cation compensateur de charges du squelette anionique et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ utilisé comme anion permettant de moduler les structures cristallographiques des précurseurs. L'étude du système $\text{UO}_2^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{O}_2^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en fonction du rapport oxalate sur uranium, du pH de la solution et des concentrations initiales en réactifs [H_2O_2 – NH_4OH] et en uranium ont conduit à l'obtention de deux peroxydes d'uranyle et d'ammonium et trois peroxy-oxalates d'uranyle et d'ammonium déjà caractérisés par F. Blanchard : $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$; $\text{U}_2\text{O}_{x_4}\text{-NH}_4$; $\text{U}_5\text{O}_{x_5}\text{'-NH}_4$ et $\text{U}_{60}\text{O}_{x_{30}}\text{-NH}_4$. Les composés ont été obtenus majoritairement pour les concentrations initiales en uranium de 0,06M et 0,17M sauf dans le cas de $\text{U}_{60}\text{O}_{x_{30}}\text{-NH}_4$ qui a été obtenu pour $U_i = 0,34\text{M}$. L'intérêt s'est particulièrement porté sur $\text{U}_{32}\text{R-NH}_4$. Les conditions d'obtention de ce composé ont été optimisées afin de le précipiter rapidement et de manière reproductible, le mode opératoire optimal étant de fortes concentrations en eau oxygénée et ammonium, 9,7M et 4M respectivement, sans apport d'oxalate à pH 10 et pour une concentration initiale en uranium de 0,68M. En effet l'augmentation de la concentration permet de réduire considérablement le temps de précipitation (de quelques heures à quelques minutes).

La caractérisation des douze nouvelles phases cristallisées constitue, à ce jour, le plus gros enjeu. En effet la difficulté de reproductibilité des synthèses, la mauvaise cristallinité et les amorphisations rapides sont, à l'heure actuelle, les principaux problèmes face aux résolutions structurales. Une seule phase a fait l'objet d'une étude par diffraction des rayons X sur monocristal amenant à la résolution structurale de l'ovoïde

U44-NH₄ composé de quarante-quatre atomes d'uranium dont les charges sont contrebalancées par quarante-quatre cations NH₄⁺. La répétition des synthèses et les essais de stabilisation de ces monocristaux constituent une perspective intéressante et permettraient de valider l'hypothèse, ou non, de deux couples de phases identiques.

L'un des objectifs de ces travaux de thèse était d'évaluer la possibilité d'obtenir des peroxydes mixtes d'uranium et de néodyme par échange cationique NH₄⁺ → Nd³⁺. Les essais d'échange sur les phases cristallisées ont été entrepris principalement sur U32R-NH₄ dans le but d'améliorer le protocole de synthèse afin d'augmenter le rapport d'insertion de néodyme au sein du composé U32R-Nd. Les études permettent de valider le protocole expérimental optimal : une concentration en néodyme faible (0,05M), pendant un court laps de temps (1 heure) et à température ambiante (22°C). L'augmentation de la concentration en néodyme et/ou en uranium ne permet pas de modifier le rapport Nd/U, celui-ci étant compris entre 0,30 et 0,42 au maximum. La variabilité du rapport peut, en partie, être due à la présence de cations NH₄⁺ ou à une plus grande quantité d'eau. Par ailleurs les essais menés sur deux nouvelles phases cristallisées permettent d'envisager de nouveaux peroxydes d'uranyle mixtes puisque la présence de Nd³⁺ au sein de ces phases a été validée par analyses spectroscopiques, dosages et cartographies microsonde.

L'utilisation de cations non labiles thermiquement (Ca²⁺ et Rb⁺) a constitué la deuxième étape de ces travaux de recherches. Trois nouvelles phases au calcium et deux phases au rubidium ont ainsi été obtenues. Cependant leurs caractérisations structurales sont incomplètes, rendant impossible toute conclusion quant à leur intérêt. Il est à noter cependant que les essais d'échanges Ca²⁺ → Nd³⁺ et Rb⁺ → Nd³⁺ sont concluants puisque dans tous les cas les composés obtenus après échange sont différents de leurs précurseurs. La présence de néodyme ayant été vérifiée par analyses spectroscopiques UV visible, infra-rouge et par dosages EDS et ICP-AES. Dans le cas du rubidium la détermination des structures sur poudre des composés avant et après échange est un objectif essentiel pour la poursuite de cette étude. Une formule proche de Rb₂(UO₂)₂(O₂)₃·3H₂O a été proposée pour la seconde phase obtenue au rubidium.

Enfin la dernière partie de ces travaux concerne la précipitation d'amorphes obtenus en grande majorité à partir de pH 9 quelle que soit la concentration en uranium, le couple de concentrations [H₂O₂ – NH₄OH] et le rapport oxalate sur uranium. Soixante et onze précipités amorphes ont ainsi été obtenus et caractérisés par diverses analyses : ATG, ATD, ATG couplée MS, IR, UV-visible, Raman, cartographie microsonde et dosages des différents ions présents dans les composés : NH₄⁺, O₂²⁻ et UO₂²⁺. Pour chaque

concentration en uranium aucune corrélation entre la morphologie, le comportement en ATG et les concentrations finales des réactifs n'a été possible. Sept comportements ont été mis en évidence en ATG mais ne peuvent malheureusement être corrélés à aucun paramètre de synthèse. Les comportements identiques en spectroscopie IR, UV-visible et spectrométrie de masse n'ont pas aidé à la compréhension de ces précipités amorphes. Cependant les dosages des différents ions permettent de proposer des formules et de mettre en évidence une relation entre le rapport $\text{OH}^-/\text{O}_2^{2-}$ entre les deux concentrations initiales en uranium et ont permis le classement des précipités amorphes en onze familles distinctes.

Le deuxième point de cette dernière partie concerne les essais d'échanges réalisés sur les précipités amorphes. Sur les soixante et onze précipités amorphes utilisés comme précurseurs l'insertion du néodyme a été constatée et vérifiée par spectroscopie UV-visible et Raman et par dosage des ions Nd^{3+} par ICP-AES et/ou EDS avec des rapports Nd/U moyen de 0,28 pour $U_i = 0,06\text{M}$ et 0,31 pour $U_i = 0,17\text{M}$ soit l'obtention de précurseurs d'oxydes mixtes intégrant 20 à 30% de néodyme au sein du composé final. La calcination sous air et l'analyse par diffraction des rayons X en température des différents composés ont mis en évidence deux grandes tendances (i) majoritairement, la formation d'un mélange oxyde type fluorine $(\text{U,Nd})\text{O}_2 - \text{U}_3\text{O}_8$ et (ii) treize cas d'oxydes type fluorine $(\text{U,Nd})\text{O}_2$. Les paramètres de maille sont similaires et concordent avec ceux des oxydes UO_2 et l'oxyde obtenu à partir de la calcination de U_3O_8 -Nd. Pour les six comportements observés en ATG les espèces obtenues au cours de la calcination de l'ambiante à 1400°C sont quasiment identiques mais apparaissent à des températures différentes. Les composés sont amorphes de l'ambiante jusqu'à $[450 - 560^\circ\text{C}]$ où ils cristallisent en $\alpha\text{-UO}_3$. A plus haute température les comportements diffèrent quelque peu avec l'obtention de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ ou un mélange de phase type fluorine et $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ avec l'apparition progressive, ou non, de la phase fluorine. L'analyse et la caractérisation des ces précipités obtenus à différentes températures constituent une perspective intéressante. L'insertion de néodyme au sein des phases type $\alpha\text{-UO}_3$ constitue une véritable nouveauté à exploiter.

Finalement les objectifs fixés en début de thèse ont quelque peu été modifiés avec l'intérêt porté sur les précipités amorphes. Les différentes études effectuées ont permis d'obtenir des peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle et d'ammonium, précurseurs d'oxydes simples d'uranium. Par échange $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ la faisabilité de préparation de peroxydes mixtes, précurseurs d'oxydes mixtes a été démontrée. L'étude des précipités amorphes a, quant à elle, permis d'élargir le champ d'obtention d'oxydes mixtes $(\text{U,Nd})\text{O}_2$ laissant entrevoir de nouvelles perspectives pour la poursuite des travaux. Cette thèse, en amont des aspects applicatifs, ouvre de nouvelles perspectives concernant la synthèse de

peroxydes et/ou peroxy-oxalates mixtes d'uranium et de lanthanides III. Il existe une multitude de composés dans la littérature comportant des nano-clusters d'uranyle qui constituent autant de possibilité d'échange cationique et de formation d'oxydes mixtes. Cependant la reproductibilité, la stabilité et la pureté des monocristaux constituent un challenge à l'aboutissement de cet objectif.

Ce n'est qu'à l'issue de ces recherches que pourront être abordés les aspects applicatifs dans les domaines du traitement/recyclage du combustible, de la décontamination, ou encore la transposition éventuelle au cas des actinides transuraniens. Ce travail sera prolongé par deux thèses ; l'une portant sur l'étude de l'influence de la structure du peroxyde et de sa morphologie, toutes deux modulées par les conditions chimiques et physiques de la synthèse, sur les propriétés thermiques et le comportement au frittage qui sera effectuée dans le cadre du laboratoire commun par M. Paul-Henri Imbert. ; l'autre basée sur l'étude du système U/Pu qui sera effectuée au CEA de Marcoule en collaboration avec AREVA et l'UCCS par M. Nicolas Hubert.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Techniques de caractérisation

Les composés obtenus au cours des différentes études ont été analysés par diverses méthodes de caractérisation. Les images ont été obtenues par loupe binoculaire, imagerie en électrons secondaires grâce au MEB (Microscope Electronique à Balayage) ou encore par microscope sous le morpho-granulomètre. Les déterminations structurales ont été réalisées en utilisant les intensités de diffraction des rayons X collectées sur poudre et/ou monocristal. Certaines phases ont pu être caractérisées par des méthodes thermiques, ATD-ATG ou diffraction X en température, par des méthodes spectroscopiques et spectrométrique, infrarouge, Raman ou UV-visible et par cartographie micro-sonde. Finalement certaines phases pures cristallines ont été analysées par ESI-MS.

Annexe 1A : Diffraction des rayons X

La diffraction des Rayons X permet l'analyse des phases cristallines contenues dans un échantillon. Les rayons X interagissent de manière particulière avec la matière organisée et permettent de connaître son ordre. La méthode générale consiste à bombarder un échantillon avec des rayons X et à enregistrer, grâce au détecteur, l'intensité des rayons X diffractés selon l'orientation dans l'espace en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.

Au sein du laboratoire six diffractomètres sur dix, appartenant au Plateau Technique RX de la fédération de recherche Chevreul, sont disponibles dont cinq sont de marque BRUKER AXS.

1 A_1 Diffraction des rayons X sur poudre

La préparation des porte-échantillons nécessite à chaque fois le même protocole : les produits obtenus sont broyés dans un mortier et placés ensuite sur un porte-échantillon en verre creusé. La planéité de l'échantillon est assurée par lissage de la surface à l'aide d'une lame de verre en essayant de ne pas trop « tasser » afin de minimiser les orientations préférentielles qui modifieraient les valeurs relatives des intensités diffractées.

L'analyse des poudres en routine se fait grâce au diffractomètre Bruker D8 ADVANCE dont le tube RX est muni d'une anti-cathode au cuivre (longueur d'onde $\text{CuK}\alpha = 1,5425 \text{ \AA}$) avec un montage θ/θ muni d'un détecteur à dispersion d'énergie (Lynxeye). L'avantage de ce montage est que le porte-échantillon reste horizontal, seuls la source RX et le détecteur tournent de façon symétrique, ce qui empêche, notamment, la poudre de s'écouler.

Au cours des travaux de recherche les diffractogrammes des échantillons « standards » ont été enregistrés selon les mêmes conditions : de 5 à 60° en 2θ avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ en $0,5$ seconde par pas. Dans le cas d'une analyse plus poussée afin, notamment, d'obtenir des paramètres de maille, les conditions d'analyses sont plus longues : de 5 à 80° en 2θ avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ en 2 secondes par pas.

Après enregistrement du diffractogramme poudre celui-ci est analysé à l'aide de l'ensemble de logiciels DIFFRAC_{PLUS} [DIF07] qui contient le programme EVA. Le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé, de manière informatique, à toutes les fiches de la base de données Powder Diffraction File (PDF) de l'ICDD. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes phases présentes dans une préparation et même de mettre en évidence les différentes formes allotropiques d'un même composé.

Dans le cas de solution solide, il est possible d'affiner les paramètres de maille en partant de phases connues. Si le diffractogramme de l'échantillon analysé n'a pu être identifié à aucune phase connue, il est possible de déterminer les paramètres de maille à partir du programme DICVOL [BOU91] et ensuite de les affiner. Le programme Fullprof [ROD90] permet l'affinement des paramètres de maille de type « moindre carrés » en essayant d'avoir le meilleur accord possible entre le diffractogramme mesuré et le calculé. Deux méthodes sont possibles : soit par contrainte de maille (« pattern matching »), soit par la méthode de Rietveld [ROD90] où le modèle structural est pris en compte dans le premier cas et ne l'est pas dans le second. Les méthodes consistent à obtenir des évaluations des variables affinées par minimisation d'une fonction de coût qui représente la somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées, et qui est notée S.

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2 \quad \text{avec} \quad \omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

Où

- n : nombre d'observations
- i : numéro du pas de mesure
- $y_{i,obs}$: nombre de coups observés au pas « i »
- $y_{i,c}$: nombre de coups total calculés au pas « i »
- σ_i : écart type sur y_i

Dans ce travail seul le « Pattern Matching » a été utilisé. Les erreurs expérimentales (bruit de fond, décalage de zéro), les paramètres de profil et les paramètres de maille sont alors optimisés afin de correspondre au mieux au profil des intensités expérimentales.

La qualité de la bonne superposition des diffractogrammes observé et calculé est estimée à l'aide de plusieurs facteurs d'accord dont le χ^2 calculé selon :

$$\chi^2 = \frac{S}{N - P + C}$$

Avec S : fonction de coût

N : nombre de points relevés

P : nombre de paramètres affinés

C : nombre de contraintes liées à la symétrie

Pour une bonne distribution des résidus le χ^2 devrait converger vers une valeur de 1.

1 A_2 Diffraction des rayons X haute température

La préparation des porte-échantillons est quasiment identique au protocole utilisé pour les échantillons poudre à savoir le broyage dans un mortier puis le placement dans un porte-échantillon creusé avec lissage de la surface à l'aide d'une lame de verre. La seule différence est que le porte échantillon est, non plus en verre, mais en alumine.

L'analyse par diffraction des rayons X haute température se fait grâce au diffractomètre Bruker D8 ADVANCE muni d'un détecteur P.S.D (Position Sensitive Detector) de type Vântec 1, d'un tube RX avec une anticathode au cuivre et d'une chambre Anton Parr HTK1200N. Des expériences en température (de -193°C jusqu'à 1100°C), sous différentes atmosphères (N₂, O₂, He ...), en humidité contrôlée, peuvent ainsi être réalisées.

Au cours des travaux de recherche, les diffractogrammes X haute température des échantillons « amorphes » ont été enregistrés sous air selon les mêmes conditions : de 5 à 60° en 2θ avec un pas de mesure de 0,02° en 0,5 seconde par pas. Un premier diffractogramme à température ambiante est réalisé puis à 250°C et 500°C, entre 500 et 1100°C un diagramme est enregistré tous les 20°C avant une descente rapide en température jusqu'à température ambiante. Les vitesses de chauffe sont, pour la montée à 1100°C de 0,08°C/s et pour la descente à température ambiante de 0,3°C/s.

Cette méthode est complémentaire des méthodes d'analyse thermique. Elle permet de visualiser les changements de phases et consiste à balayer une gamme de température en enregistrant successivement les diffractogrammes correspondants qui sont ensuite analysés sous EVA.

1 A_3 Diffraction des rayons X sur monocristal

La détermination structurale sur monocristal consiste à trouver la distribution de la densité électronique, c'est-à-dire la position des atomes, dans une maille, à partir des données de la diffraction des rayons X. Les intensités diffractées par les plans atomiques sont mesurées pour toutes les familles (h, k, l) indépendantes de la sphère d'Ewald en tenant compte de la symétrie du système cristallin. À partir des intensités diffractées, dont les amplitudes diffractées sont caractéristiques de la nature et de la position des atomes, il est possible de déterminer l'arrangement tridimensionnel des atomes d'une structure cristalline et de proposer le modèle cristallin le plus probable.

Au préalable l'échantillon est analysé sous loupe binoculaire afin d'isoler les meilleurs monocristaux dont la forme géométrique doit être simple, de taille suffisante et translucides. Le cristal ainsi sélectionné est ensuite collé à l'extrémité d'une fine tige de verre fixée sur une tête goniométrique qui permet de tourner le cristal dans toutes les orientations tout en le maintenant au centre du faisceau de rayons X. Les monocristaux sont testés pour vérifier leur qualité vis-à-vis de la diffraction par test rapide (≈ 3 minutes) à raison de 12 images par run, 3 runs, soient 36

images au total. Les tests rapides permettent ainsi de vérifier la qualité du cristal et de déterminer, au préalable, les paramètres de maille et le système cristallin les plus probables.

Ainsi, pour le monocristal de meilleure qualité, une collecte beaucoup plus longue est réalisée, permettant ainsi de collecter l'intégralité des intensités diffractées.

Deux diffractomètres sont disponibles au laboratoire mais un seul a été utilisé au cours de ces recherches. Les différents tests et collectes ont été enregistrés sur le diffractomètre Bruker APEXII DUO, équipé d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) APEXII 4K et muni de deux micro-sources de rayons X, une au molybdène ($\text{MoK}_\alpha = 0,71073 \text{ \AA}$) et l'autre au cuivre (non utilisée). Le diffractomètre est équipé d'un système de refroidissement permettant de faire des collectes sous courant d'azote, soit de la température ambiante à 100K. Les intérêts des collectes à froid sont de pouvoir stabiliser les cristaux ou de diminuer l'agitation thermique des atomes légers.

Les données sont extraites à l'aide du programme SAINT V7.53 [SAI08] et corrigées de l'absorption par SADABS [SHE08a]. La structure est déterminée par la méthode directe, développée sur la base des différences de Fourier et affinée par la méthode des « moindres carrés » en utilisant SHELX [SHE08b].

Au cours des travaux de recherche, en raison de la rapide dégradation des monocristaux, la quasi-totalité des tests et collectes ont été réalisées « à froid » soit à une température de 100K sous courant d'azote.

Annexe 1B : Analyses morphologiques par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le laboratoire est muni du microscope HITACHI S400.

Une petite quantité de produit est transférée sur un plot métallique porte-objet. L'échantillon est ensuite métallisé afin que sa surface soit conductrice pour permettre l'écoulement des électrons en excès. Cela évite que l'échantillon charge quand il est exposé. L'échantillon préalablement préparé est placé à une distance convenablement choisie de la lentille finale. Il faut éviter que des électrons parasites s'accumulent à la surface de l'échantillon.

Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. Au

niveau du spot, les électrons primaires pénètrent et interagissent avec les atomes de la surface de l'objet, selon différentes modalités, dans un volume en forme de poire d'un diamètre moyen de l'ordre du μm

- Interactions élastiques : les électrons rétrodiffusés

La trajectoire de certains électrons incidents (énergie E_0) change quand ils s'approchent du noyau d'un atome, sans perte notable d'énergie. Ils peuvent alors ressortir de la cible avec une énergie voisine de E_0 . Ce sont les électrons rétrodiffusés.

- Interactions inélastiques : **les électrons secondaires**

Un électron incident qui rencontre un atome de l'objet peut lui transférer une partie de son énergie, ce qui conduit à l'émission par cet atome d'un électron de faible énergie. La trajectoire de l'électron incident est modifiée et le phénomène peut se reproduire plusieurs fois. Les électrons ainsi émis sont dits secondaires. De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface ($<10\text{nm}$) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Le détecteur polarisé positivement attire les électrons secondaires (de faible énergie) en grand nombre. Comme ils sont émis à très faible profondeur et que le rendement d'émission change avec la moindre petite variation de la surface, l'image obtenue après traitement du signal est très informative en ce qui concerne la topographie de la surface de l'échantillon. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée et de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

- Emission de RX

Une interaction inélastique avec émission d'un électron conduit à l'ionisation de l'atome alors excité. Il peut se désexciter par émission de rayons X (spectre de raies). Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse EDS).

Annexe 1C : Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG - ATD)

Les analyses thermiques désignent toute technique de mesures où le changement de propriétés d'un échantillon est lié à une variation de températures. Afin d'étudier les transformations et décompositions des différentes phases nous avons utilisé un analyseur thermique différentiel couplé à une thermogravimétrie Setaram TGA.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour un profil de température donné. Elle peut être associée à l'analyse thermodifférentielle (ATD) qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin

inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié, sous atmosphère contrôlée. L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. Quand la température de l'échantillon augmente plus vite que celui de la référence il se produit une réaction exothermique. Au contraire, si la température de l'échantillon prend plus de temps à augmenter en comparaison avec la référence, il se produit une absorption de température et le pic est donc endothermique. D'une manière générale, les transitions de phase et la déshydratation se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.

L'ATG peut également être couplée à la spectrométrie de masse (ATG - MS): technique permettant l'analyse des gaz produits lors du chauffage. Elle est fondée sur la séparation et la détection des ions formés et provenant de l'échantillon analysé.

Annexe 1D : Spectroscopies Infra-rouge (IR), Ultra-Violet visible (UV) et RAMAN

Spectroscopie Infra-rouge

La spectroscopie infrarouge est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques des liaisons chimiques entre les atomes d'une molécule. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

L'analyse est réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IRTF) Perkin-Elmer Spectrum Two sur la gamme spectrale moyenne $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise permet d'observer les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités absorbées. Couplée à une cellule chauffante, des analyses en température peuvent être effectuées.

Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'ondes sont dans le domaine des ultraviolets (300 - 400 nm), du visible (400 - 750 nm), et jusqu'au proche infrarouge (750 - 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s).

Le spectromètre mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence (I₀). Le rapport I/I₀,

appelé transmittance T , est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance, A , est exprimée à partir de la transmittance : $A = -\log(T)$. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde il est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Les analyses UV-visible ont été réalisées sur un spectrophotomètre Lambda 650 (PerkinElmer) sur la gamme spectrale 800 – 300 nm. Dans notre cas, cette technique a surtout servi à mettre en évidence la présence de cations Nd^{3+} et UO_2^{2+} .

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau et correspond à la diffusion inélastique de lumière par les molécules, c'est à dire à la diffusion impliquant l'échange d'énergie lumière-matière. Elle exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière γ circulant. Ce décalage en fréquence dit l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu. Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière. Par la nature du phénomène de diffusion de lumière, la diffusion Raman est observable avec les longueurs d'onde d'excitation allant de l'UV au proche IR, en passant par le visible.

La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée, recueillie et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur. L'installation de spectrométrie de diffusion Raman utilisée au cours des études est constituée d'un spectromètre Raman multi canal (Dilor XY800) muni d'un laser à krypton ionisé (Spectra Physics modèle Beamlok). Le rayonnement dispersé par le spectromètre est reçu par le détecteur CCD (Charge coupled device) refroidi à l'azote liquide. Le logiciel LABSPEC autorise l'acquisition et le traitement des données.

La lumière diffusée par molécules contient des photons incidents qui sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée (figure 152) :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence que la radiation incidente, c'est la **diffusion Rayleigh** (diffusion élastique). Les photons dit Rayleigh, majoritaires, ont une énergie $h\nu$ ($\nu = 1/\lambda$) égale à celle de l'excitation $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$.
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la **diffusion Raman** (diffusion inélastique). Leur énergie est modifié par des transitions vibrationnelles moléculaires : $h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman Stokes) et $h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman anti-Stokes). Etant de plus forte probabilité (intensité), la composante Raman Stokes est utilisée par défaut en analytique.

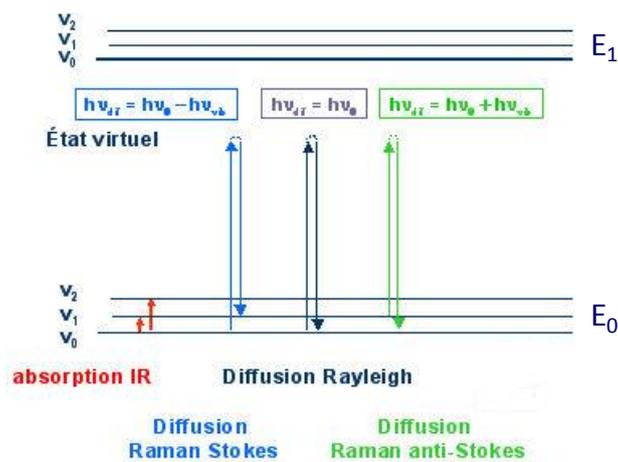


Figure 152 : Principe de diffusion Raman

Les spectres Raman présentent le décalage en énergie des modes de vibration par rapport à la source d'excitation. Ce décalage est généralement présenté en nombre d'onde, qui sont des unités de longueur inverse (cm^{-1}). Afin de convertir la longueur d'onde recueillie en décalage Raman, on emploie cette formule : $\Delta w(\text{cm}^{-1}) = (10^7/\lambda_0 - 10^7/\lambda_1)$ où Δw est le décalage Raman en cm^{-1} , λ_0 la longueur d'onde d'excitation (en nm) et λ_1 le spectre Raman en longueur d'onde (en nm).

La position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être un l'origine d'un déplacement des pics.

Annexe 1E : Ionisation par électronébuliseur (ESI-MS)

L'ionisation par électronébuliseur ou ESI (de l'anglais « *Electrospray Ionization* ») est la dispersion d'un liquide sous forme de gouttelettes chargées électriquement. Elle est couplée à la spectrométrie de masse (MS) pour l'analyse des espèces en solution. Les analyses ont été réalisées au CEA de Marcoule dans le laboratoire LN1 (DRCP/SMCS/LILA) sous la conduite de Mme Julie Muller avec utilisation du Bruker MicroTOF QII.

Pour les échantillons analysés (U32R-NH₄ et U32R-Nd) le paramètre iSCID (ion source collision induced dissociation) est ajusté entre 0eV et 100eV afin d'éviter la dissociation des complexes.

Le composé dilué dans un solvant adéquat (dans notre cas H₂O) est injecté dans le capillaire métallique d'introduction de la source ESI au moyen d'une seringue. Sous la pression d'un gaz de nébulisation (N₂) la solution d'échantillon est vaporisée dans une zone à pression atmosphérique dans laquelle règne un fort champ électrique. Celui-ci résulte d'une différence de potentiel appliquée entre la sortie du capillaire d'introduction et la contre-électrode. Ce champ provoque une accumulation de charges à la surface du liquide, située à l'extrémité du capillaire,

qui va se rompre pour former des gouttelettes hautement chargées. Une différence de potentiel (ddp), de quelques dizaines de volts, permet d'achever la désolvatation des ions solvatés et des agrégats chargés. En effet, cette ddp accroît la vitesse des ions solvatés qui subissent un grand nombre de collisions peu énergétiques. Enfin, les ions libres de solvant sont refocalisés au moyen de barres multipolaires afin d'être éjectés de la région de désolvatation de la source vers l'analyseur. Cette géométrie est couramment utilisée pour optimiser la transmission des ions.

L'excès de charges électriques dans chaque gouttelette, combiné à l'évaporation progressive des solvants induit une cascade d'explosions coulombiennes au cours de laquelle des microgouttelettes sont formées, permettant ainsi la désorption de molécules multichargées.

Annexe 1F : Cartographie microsonde

La cartographie est réalisée à l'aide de la microsonde électronique de Castaing CAMECA SX 100. La microsonde de Castaing est une méthode d'analyse élémentaire qui consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. Lors du bombardement d'un échantillon, certains électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique à l'atome, provoquant l'éjection d'un électron de l'atome ; l'atome est dit « excité ». Si l'électron éjecté est proche du cœur, un électron d'une couche périphérique va descendre vers une couche d'énergie plus faible (l'atome se désexcite), et ce faisant, il va émettre un photon. Du fait de l'énergie de transition, ce photon va appartenir au domaine des rayons X.

La microsonde est dotée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) pour permettre la détection des éléments allant du béryllium à l'uranium avec possibilité de cartographie X. Cette technique permet une analyse élémentaire quantitative d'échantillons massifs ou en poudre, avec une zone d'analyse de l'ordre du micron-cube et une sensibilité de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

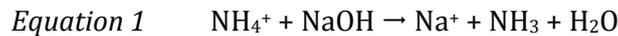
Pour réaliser cette analyse, afin de s'affranchir d'effets de contrastes dus à un échantillon présentant des irrégularités de surface, une pastille est réalisée. Celle-ci est ensuite coulée dans un polymère polyépoxyde et sa surface est polie à l'aide d'abrasifs en SiC, de granulométrie décroissante afin de descendre à l'échelle du micron (échelle FEPA P200 à P4000).

ANNEXE 2 : Méthodes de dosages

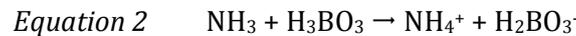
Annexe 2A : Dosage des ions ammonium par méthode de Kjeldahl

La méthode de Kjeldahl est une technique de détermination du taux d'azote dans un échantillon. La méthode est décomposée en quatre étapes :

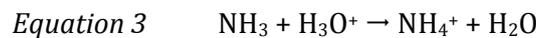
- La première étape est la minéralisation des composés organiques à l'aide de l'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré qui permet d'avoir la forme acide NH_4^+ . Dans notre cas cette première étape est obsolète puisque les ions NH_4^+ sont déjà présents au sein de nos composés.
- La deuxième étape est la distillation de l'ammonium par l'ajout de soude : on cherche à transformer l'ammonium sous sa forme volatile, l'ammoniac. La soude est ajoutée en excès afin de changer le pH acide en un pH basique, ce qui a pour effet d'obtenir de l'ammoniac (équation 1). L'ammoniac NH_3 est entraîné par la vapeur d'eau par distillation.



- La troisième étape est la récupération de l'ammoniac : les vapeurs sont condensées au contact d'un réfrigérant et recueillies dans une solution contenant un indicateur coloré (rouge de méthyle) et de l'acide borique. H_3BO_3 va retenir l'ammoniac sous sa forme acide (équation 2), comme c'est un acide faible il ne libère pas d'ions H^+ et ne modifie donc pas le pH.



- Finalement la dernière étape est le titrage de l'ammoniac par une solution titrée d'acide sulfurique. On titre la solution jusqu'à équivalence par le virage du rouge de méthyle. Avant l'équivalence la solution est incolore puis se colore en jaune-orangé à l'équivalence. Dans notre cas le dosage est réalisé directement au moyen d'un titrateur automatique qui mesure le pH de la solution de façon constante et ajuste le volume d'acide sulfurique afin d'arriver au pH de la solution initiale de H_2SO_4 soit 4,65.



Le distillateur et le titrateur utilisés au cours des recherches sont présentés sur la figure 153.

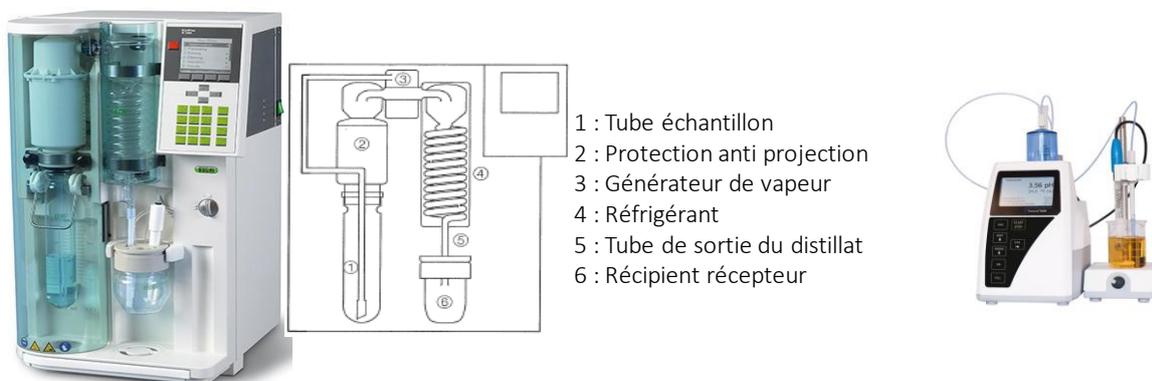


Figure 153 : Distillateur Kjeldahl modèle KjelFlex K-360 (gauche) – exemple de titrateur automatique (droite)

Les produits sont préalablement pesés puis insérés dans le tube échantillon (1). L'ajout d'H₂O – H₂SO₄ et NaOH se fait automatiquement. La vapeur (3) est introduite dans la solution pour extraire l'ammoniac volatil. Après la condensation dans le réfrigérant (4) le produit distillé est collecté dans la solution d'H₃BO₃ qui se trouve dans le récipient récepteur (6). Finalement le distillateur envoie un signal à l'appareil de dosage externe connecté pour démarrer la procédure de dosage pH-métrique.

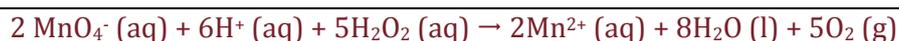
Le pourcentage massique de NH₄⁺ est calculé à partir de la masse de l'échantillon (notée m(éch)) et du volume équivalent (noté V_{eq}). Dans notre cas c'est le pourcentage molaire qui nous intéresse, il est donné par la formule :

$$\% (\text{NH}_4^+) = \left(\frac{2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot V_{\text{eq}}}{n(\text{échantillon})} \right) \times 100$$

Annexe 2B : Dosage des ions peroxydes par colorimétrie

Le dosage des ions peroxyde O₂²⁻ est réalisé par titrage colorimétrique. L'eau oxygénée est une espèce redox, appartenant aux couples H₂O₂(aq)/H₂O(l) et O₂(g)/H₂O₂(aq). Elle peut être dosée à l'aide d'une solution de permanganate de potassium (K⁺ + MnO₄⁻). Les ions permanganate MnO₄⁻, violets, ont pour réducteur conjugué les ions manganèse, Mn²⁺, incolores.

Les ions permanganate MnO₄⁻(aq) sont ici réactifs et oxydants, le réducteur est H₂O₂(aq) dans le couple O₂(g)/H₂O₂(aq). Les équations du dosage sont donc :



La réaction support du dosage nécessite la présence d'ions H⁺ en effet si le milieu n'est pas suffisamment acidifié ce ne sont pas les ions Mn²⁺ qui se forment mais de l'oxyde de manganèse MnO₂ qui est un solide brun. Quelques gouttes d'acide sulfurique sont donc ajoutées au mélange réactionnel.

A l'équivalence les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques soit :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{E}}}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{i}}}{5}$$

Ce qui donne : $[\text{O}_2] = \frac{5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot V_{\text{eq}}}{2 \cdot V_{\text{sol}}}$ pour finalement aboutir à $\% \text{O}_2 = \left(\frac{[\text{O}_2] \cdot V_{\text{sol}} \cdot M(\text{O}_2)}{m(\text{échantillon})} \right) \times 100$ ou plus simplement

$$(\% \text{O}_2)_{\text{massique}} = \left(\frac{5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot V_{\text{eq}} \cdot M(\text{O}_2)}{2 \cdot m(\text{échantillon})} \right) \times 100$$

Annexe 2C : Dosage par ICP – AES « Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy »

L'ICP-AES (de l'anglais « *Inductive Coupled Plasma / Atomic Emission Spectrometry* ») est une méthode d'analyse chimique par spectrométrie d'émission optique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément.

L'appareillage est constitué de :

- une source de nébulisation / atomisation / excitation de l'échantillon, elle comprend un générateur H.F., torche et nébuliseur,
- un dispositif dispersif (monochromateur et/ou polychromateur) pour analyser le rayonnement émis par l'échantillon,
- un ensemble électronique / informatique pour la gestion des spectromètres et l'exploitation des données.

La source est un plasma généré par couplage inductif. Le rôle du plasma est de casser les liaisons moléculaires pour produire des ions et atomes libres et d'exciter ces particules. L'échantillon pénètre dans le plasma sous forme liquide. La voie employée est celle de la dissolution dans de l'acide nitrique, la solution est injectée dans le plasma sous la forme d'un fin aérosol, généré par le nébuliseur.

Après leur passage dans le cœur du plasma, les particules émettent un rayonnement lumineux. En effet en retournant à l'état fondamental les électrons des atomes excités (ionisés) émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon), analysé dans les mêmes conditions.

Les résultats sont obtenus sous forme de ppm (partie par million) puis convertis en pourcentage molaire pour les deux éléments : uranium et néodyme.

Annexe 2D : Dosage par EDS « Energy dispersive spectroscopy »

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS, abréviation de l'anglais « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* ») est une faculté analytique couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB). Combinée à cet outil d'imagerie, l'EDS peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents

sur l'échantillon permettant ainsi la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon. Au laboratoire elle est réalisée à l'aide d'un microscope JEOL JSM 5300.

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies.

En sortie le signal est amplifié, traité et stocké dans un spectre. Un spectre X est constitué d'une famille de pics (raies). Les raies caractéristiques, accompagnant des transitions électroniques entre les couches atomiques apparaissent en séries. Dans chaque série, on distingue les raies par un indice ($K\alpha$, $K\beta$...) indiquant le niveau d'origine de la transition. En EDS, il est possible de détecter tous les éléments à partir du béryllium ($Z = 4$). Cependant, l'analyse des éléments légers est souvent compliquée, parce que l'intensité des raies caractéristiques dépend du numéro atomique Z . Plus l'élément est léger plus le nombre d'éléments à ioniser augmente empêchant la caractérisation.

Concrètement une petite quantité de poudre est déposée sur une platine puis recouverte d'une fine couche d'argent afin d'éviter la charge. L'échantillon peut ensuite être analysé par trois méthodes dépendant de la quantité de poudre et de la forme des produits : (i) pointé fixe, (ii) par zone et (iii) sur la totalité de l'échantillon. Les spectres sont ensuite acquis et analysés qualitativement en mesurant les pourcentages de néodyme et d'uranium. Un exemple est présenté sur la figure 154.

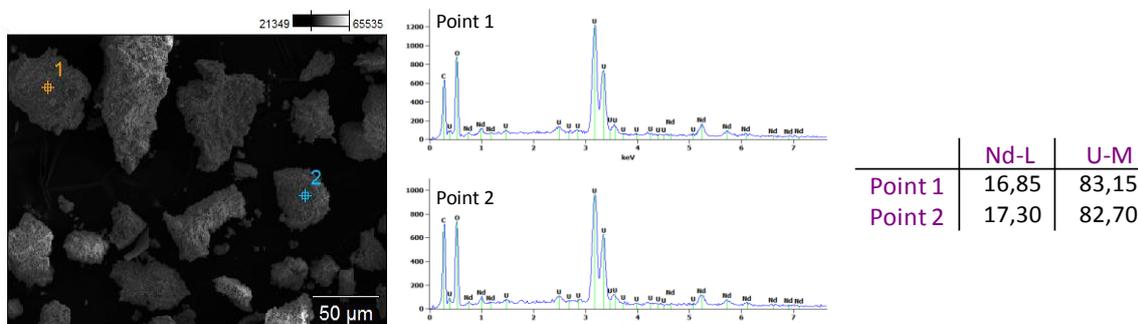


Figure 154 : Exemple d'analyse EDS par pointé fixe

ANNEXE 3 : Calcul de formules des précipités amorphes avant et après échange

Annexe 3A : Précipités amorphes U-NH₄

Le calcul de formule s'est basé sur la formule hypothétique suivante :



Où \mathbf{p} = (% massique NH₄⁺)/M(NH₄⁺)

\mathbf{x} = (% massique UO₂²⁺)/M(UO₂²⁺)

\mathbf{y} = (% massique O₂²⁻)/M(O₂²⁻)

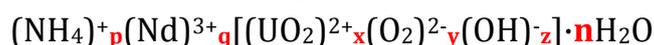
Conformément à la neutralité d'un composé qui doivent être électriquement neutres et possèdent donc le même nombre de charges positives et négatives on a : $\mathbf{z} = \mathbf{p} + 2\mathbf{x} - 2\mathbf{y}$

La première perte de masse déterminée en ATG, notée \mathbf{w} , donne les pertes en H₂O/OH⁻ ainsi le nombre d'H₂O est calculé par $\mathbf{n} = \mathbf{w} - \mathbf{z}$.

La somme des pourcentages massiques doit être égale à 100% mais s'éloigne un peu dans les cas expérimentaux à cause des erreurs sur les dosages.

Annexe 3B : Précipités amorphes mixtes U-Nd/NH₄

Le calcul de formule des précipités amorphes mixtes est basé sur le même raisonnement que précédemment avec, pour formule hypothétique :



Où \mathbf{q} = (% massique Nd³⁺)/M(Nd³⁺)

$\mathbf{z} = \mathbf{p} + 3\mathbf{q} + 2\mathbf{x} - 2\mathbf{y}$

ANNEXE 4 : Conditions de synthèses des phases cristallisées ou amorphes

Annexe 4A : Phases cristallisées

Dans cette partie sont résumées les conditions de synthèses des phases cristallisées obtenues pour les trois concentrations initiales en uranium : 0,06 – 0,17 et 0,34M. Le mode opératoire est identique pour toutes : du nitrate d'uranyle est dissous dans de l'eau, on ajoute à la solution de l'oxalate d'ammonium, puis de l'eau oxygénée en excès. Enfin l'ajustement du pH se fait grâce à l'ajout d'une solution d'ammoniaque. Le tout est réalisé dans un bécher thermostaté puis transféré dans un bain thermostaté à 22°C afin de respecter l'équilibre des températures.

4 A_1 $UO_2^{2+} = 0,06M$

Pour une concentration initiale en uranium de 0,06M les volumes des solutions d' H_2O et H_2O_2 sont identiques pour toutes les expériences : 4,7 mL et 1,6 mL respectivement. La masse de nitrate d'uranyle est fixée à 157 mg et la masse d'oxalate d'ammonium ajoutée est calculée à partir du rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$. Finalement le volume de solution d'ammoniaque ajouté est ajusté en fonction du pH souhaité. Les conditions expérimentales des phases cristallisées obtenues sont présentées dans le tableau 30.

Tableau 30 : Conditions expérimentales des phases cristallisées, $U_i = 0,06M$

Composé pages	$C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$	$[H_2O_2]$ M	$[NH_4OH]$ M	$V(NH_4OH)$ mL	pH	Phase obtenue	
43 - 44	2,6	9,7	4	0,35	8	U_5Ox_5'	
	2,6	1	1	0,95	5		
	2,6	1	1	1,00	6		
	2,6	1	1	1,016	7		
	2,6	1	1	1,02	8		
45	1,4	1	1	0,40	4	U_2Ox_4	
	2,6	1	1	0,70	4		
	3	1	1	0,40	4		
45 - 46	1,4	1	4	0,24	7	U_32R	
	3	9,7	4	3,00	10		
46 - 47	1,4	1	4	0,17	5	Nouvelles phases	I
	1,4	1	4	0,26	8		II
	1,4	1	1	0,75	6		III
	1,4	1	1	1,00	8		IV
	2,6	9,7	4	0,234	6		V

4 A_2 $UO_2^{2+} = 0,17M$

Pour une concentration initiale en uranium de 0,17M les volumes des solutions d' H_2O et H_2O_2 sont identiques pour toutes les expériences : 3 mL et 1,5 mL respectivement. La masse de nitrate d'uranyle est fixée à 256 mg et la masse d'oxalate d'ammonium ajoutée est calculée à partir

du rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$. Finalement le volume de solution d'ammoniaque ajouté est ajusté en fonction du pH souhaité (tableau 31).

Tableau 31 : Conditions expérimentales des phases cristallisées, $U_i = 0,17M$

Composé pages	$C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$	$[H_2O_2]$ M	$[NH_4OH]$ M	$V(NH_4OH)$ mL	pH	Phase obtenue	
49 - 50	1,4	1	4	0,30	5	U ₅ O _{x5'}	
	1,4	1	4	0,49	8		
	2,6	9,7	1	1,02	4		
	2,6	9,7	1	1,10	5		
	2,6	9,7	1	1,23	7		
	2,6	9,7	4	1,85	8		
	3	9,7	4	0,30	4		
	3	9,7	4	0,32	5		
	3	9,7	1	1,41	5		
	3	9,7	1	1,445	6		
	3	9,7	1	1,80	8		
49	2,6	1	1	0,60	4	U ₂ O _{x4}	
	3	1	4	0,19	4		
	3	1	1	0,75	4		
51	0	9,7	4	2,00	10	U32R	
51 - 53	0	9,7	1	7,00	10	VI	Nouvelles phases
	1,4	1	4	0,25	4	VII	
	1,4	1	4	0,38	6	VIII	
	1,4	1	4	0,40	7	IX	
	1,4	1	1	1,20	6	X	
	1,4	1	1	1,35	7	XI	
	3	9,7	1	0,94	4	XII	

4 A_2 UO₂²⁺ = 0,34M

Pour une concentration initiale en uranium de 0,34M les volumes des solutions d'H₂O et H₂O₂ sont identiques pour toutes les expériences : 3 mL et 1,5 mL respectivement. La masse de nitrate d'uranyle est fixée à 512 mg et la masse d'oxalate d'ammonium ajoutée est calculée à partir du rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$. Finalement le volume de solution d'ammoniaque ajouté est ajusté en fonction du pH souhaité (tableau 32).

Tableau 32 : Conditions expérimentales des phases cristallisées, $U_i = 0,34M$

Composé pages	$C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$	$[H_2O_2]$ M	$[NH_4OH]$ M	$V(NH_4OH)$ mL	pH	Phase obtenue	
60 - 61	0,7	9,7	4	0,7	5	U ₆₀ O _{x30}	
62 - 63	0	9,7	4	3	10	U32R	
	0,7	9,7	4	4	10		
	1,4	9,7	4	3	10		
	2,6	9,7	4	1,3	9		
	2,6	9,7	4	4	10		
	3	9,7	4	3	10		

Annexe 4B : Précipités amorphes

Dans cette partie sont résumées les conditions de synthèses des précipités amorphes. En raison de leur grand nombre seuls les précipités amorphes obtenus pour $U_i = 0,17M$ seront ici présentés.

De même que pour les phases cristallisées les volumes des solutions d' H_2O et H_2O_2 sont identiques pour toutes les expériences : 3 mL et 1,5 mL respectivement. La masse de nitrate d'uranyle est fixée à 256 mg et la masse d'oxalate d'ammonium ajoutée est calculée à partir du rapport $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$. Finalement le volume de solution d'ammoniaque ajouté est ajusté en fonction du pH souhaité (tableau 33).

Tableau 33 : Conditions expérimentales des précipités amorphes, $U_i = 0,17M$

$C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$	$[H_2O_2]$ M	$[NH_4OH]$ M	$V(NH_4OH)$ mL	pH	Comportement en ATG
0	9,7	1	2,3	9	4
0	1	4	1,9	10	6
0	1	1	4,0	10	4
0,7	9,7	4	2,0	10	3
0,7	9,7	1	5,0	10	3
0,7	1	4	0,6	9	4
0,7	1	4	2,0	10	5
0,7	1	1	2,0	9	4
0,7	1	1	3,5	10	4
1,4	9,7	4	0,83	9	3
1,4	9,7	4	1,6	10	5
1,4	9,7	1	2,5	8	.
1,4	9,7	1	3,0	9	4
1,4	9,7	1	7,0	10	3
1,4	1	4	0,7	9	4
1,4	1	4	2,2	10	4
1,4	1	1	1,4	8	.
1,4	1	1	1,0	9	4
1,4	1	1	5,0	10	4
2,6	9,7	4	0,78	9	7
2,6	9,7	4	2,0	10	4
2,6	9,7	1	3,0	9	3
2,6	9,7	1	8,5	10	4
2,6	1	4	0,31	8	.
2,6	1	4	0,5	9	3

2,6	1	4	1,4	10	3
2,6	1	1	2,0	9	4
2,6	1	1	5,0	10	4
3	9,7	4	0,53	8	3
3	9,7	4	0,8	9	3
3	9,7	4	3,0	10	4
3	9,7	1	3,0	9	3
3	9,7	1	7,0	10	4
3	1	4	0,6	9	3
3	1	4	1,6	10	3
3	1	1	2,2	9	7
3	1	1	6	10	3

BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographiques

- [ABR14] Abraham F.; Arab-Chapelet B.; Rivenet M.; Tamain C.; Grandjean S.; *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 266, 28 – 68
- [ALC68] Alcock N. W.; *J of Chem Soc A*, **1968**, 1588 - 1594
- [AMM02] Amme M.; Renker B.; Schmid B.; Feth M. P.; Bertagnolli H.; Dölelin W.; *J. Nucl. Mater.*, **2002**, 306, 202 - 212
- [ARM12] Armstrong C.R.; Nyman M.; Shvareva T.; Sigmon G.E.; Burns P.C.; Navrotsky A.; *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2012**, 109 (6), 1874 - 1877
- [BAK14] Baker R. J.; *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 266, 123 – 136
- [BAS04] Bastians S.; Crump G.; Griffith W.P.; Withnall R.; *Raman Spectrosc.*, **2004**, 35, 726 - 731
- [BAS64] Baskin Y.; Krishna Prasad N.S.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, 26 (8), 1385 – 1390
- [BHA86] Bhattacharjee M.; Chaudhuri M.K.; Purkayastha R.N.D.; *Inorg. Chem.*, **1986**, 25 (14), 2354 – 2357
- [BLA13] Blanchard F.; « Nouveaux peroxydes et peroxy-oxalates à base d'uranium, précurseurs d'oxydes : synthèse et caractérisation », thèse université Lille 1, **2013**
- [BLA15] Blanchard F.; Abraham F.; Rivenet M.; Grandjean S.; Vigier N.; Hablot I.; Pat. FR3015453, WO2015091753, **2015**
- [BLA16a] Blanchard F.; Ellart M.; Rivenet M.; Vigier N.; Hablot I.; Morel B.; Grandjean S.; Abraham F.; *Crys. Growth Des.*, **2016**, 16, 200 – 209
- [BLA16b] Blanchard F.; Ellart M.; Rivenet M.; Vigier N.; Hablot I.; Morel B.; Grandjean S.; Abraham F.; *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 3947 – 3950
- [BOU91] Boulitif A. ; Louër D. ; *J. Appl. Cryst.*, **1991**, 24, 987 – 993
- [BRE14] McGrail B. T.; Sigmon G. E. ; Jouret L. J. ; Andrews C. R. ; Burns P. C. ; *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1562 – 1569
- [BUR03] Burns P.C.; Hughes K.-A.; *Am. Miner.*, **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.; *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2005**, 44, 2135 – 2139
- [CHA07] Arab-Chapelet B.; Grandjean S.; Nowogrocki G.; Abraham F.; *J. of Alloys and Compounds*, **2007**, 444, 387 - 390
- [CHA08] Arab-Chapelet B.; Grandjean S.; Nowogrocki G.; Abraham F.; *J. Nucl. Mater.*, **2008**, 373, 259-268
- [CLA04] Clarens F.; De Pablo J.; Diez-Perez I.; Casas I., Gimenez J.; Rovira M. ; *Environ. Sc.Technol.* **2004**, 38, 6656 - 6661
- [CLA05a] Clarens F.; De Pablo J.; Casas I.; Gimenez J.; Rovira M.; Merino J.; Cera E.; Bruno J.; Quinones J.; Martinez-Esparza A. ; *J. Nucl. Mater.*, **2005**, 345, 225 - 231
- [CLA05b] Clarens F.; Giménez J.; de Pablo J.; Casas I.; Rovira M.; Dies J.; Quiñones J.; Martínez- Esparza A. ; *Radiochim. Acta*, **2005**, 93, 533 - 538
- [COR06] Corbel C.; Sattonay G.; Guilbert S.; Varrido F.; Barthe M.-F.; Jegou C. ; *J. Nucl. Mater.*, **2006**, 348, 1 - 17

- [DAN12] Daniels H., Neumeier S., Bukaemskiy A.A., Modolo G., Bosbach D.; *Prog. Nucl. Energy*, **2012**, 57, 106 – 110
- [DIF07] DIFFRAC_{PLUS} EVA 13 – 2, Bruker AXS, **2007**
- [FOR08] Forbes T.Z.; McAlpin J.G.; Murphy R.; Burns P.C.; *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47 (15), 2824-2827
- [GAN93] Ganguly C.; *Bull. Mater. Sci.*, **1993**, 16, 509 - 522
- [GRA05] Grandjean S.; Bérès A.; Rousselle J. ; Maillard C. ; *Patent WO*, **2005**, 119699
- [GRA09a] Grandjean S.; Arab-Chapelet B.; Morel B.; Picart S.; Baron P.; Blanc P.; Warin D.; *Proceedings of Global, Paper 9441*, **2009**, Paris – France
- [GRA09b] Grandjean S.; Arab-Chapelet B.; Robisson A.C.; Abraham F.; Martin Ph.; Dancausse J.Ph.; Herlet N.; Léorier C.; *Nucl. Mater.*, **2009**, 385, 204 - 207
- [HAM47] Hamaker J.W.; Koch C.W.; *MDDC-1211*, **1947**
- [HAN05] Hanson B.; McNamara B.; Buck E.; Friese J.; Jenson E.; Krupka K.; Arey B; *Radiochim. Acta*, **2005**, 93, 159 - 168
- [JEG05] Jegou C.; Muzeau B.; Broudic V.; Peugeot S.; Poulesquin A.; Roudil D.; Corbel C ; *J. Nucl. Mater.*, **2005**, 341, 62 - 82
- [KIM11] Kim K.W.; Hyun J.T.; Lee K.Y.; Lee E.H.; Lee K.W.; Song K.C.; Moon J.K.; *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 193, 52 - 58
- [KRI61] Krishna Prasad N.S.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 21 (3-4), 379-380
- [KRI65] Krishna Prasad N.S.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1965**, 27 (11), 2311 - 2316
- [KUB06] Kubatko K.-A.; Burns, P. C.; *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6096 - 6098
- [KUB07] Kubatko K.-A.; Forbes T. Z.; Klingensmith A. L.; Burns P. C.; *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3657 - 3662
- [LEA59] Leary J.A.; Morgan A.N.; Maraman W.J.; *Ind. Eng. Chem.*, **1959**, 51 (1), 27 – 31
- [LIN10] Ling J.; Wallace C.M.; Szymanowski J.E.S.; Burns P.C.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49 (40), 7271 – 7273
- [LIN12] Ling J.; Qiu J.; Burns P.C.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51 (4), 2403 – 2408
- [MAL12] Mallon C.; Walshe A.; Forster R. J.; Keyes T. E.; Baker R. J.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 8509 - 8515
- [MCG14] McGrail B.T.; Sigmon G.E.; Jouffret L. J.; Andrews C.R.; Burns P.C.; *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1562 – 1569
- [MCN03] McNamara B.; Buck E.; Hanson B.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2003**, 757, 401 - 406
- [MCN05] McNamara B.; Hanson B.; Buck E.; Soderquist C.; *Radiochim. Acta*, **2005**, 93, 169 - 175
- [MEC11] Meca, S.; Martinez-Torrents A.; Marti V.; Gimenez J.; Casas I.; de Pablo J. ; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7976–7982
- [MIC97] Michel P. ; *Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : de la mine à la fabrication du combustible*, (Art. BE3580), **1997**

- [MOR12] Morel B.; Amaraggi D.; Arab M.; Thomas R.; Rivenet M.; Abraham F.; *Brevet WO/2012/084740*, **2012**
- [NYM10] Nyman M.; Rodriguez M. A.; Campana C. F.; *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 7748 - 7755
- [NYM11] Nyman M.; Rodriguez M.A.; Alam. T.M.; *Eur. J. of Inorg. Chem.*, **2011**, 2011 (14), 2197 - 2205
- [NYM12] Nyman M.; Alam. T.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134 (49), 20131 - 20138
- [OST07] Ostanin S.; Zeller P.; *Phys. Rev. B*, **2007**, 75, 073101
- [QIU11] Qiu J.; Ling J.; Sui A.; Szymanowski J.E.S.; Simonetti A.; Burns P.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 134 (3), 1810 - 1816
- [QIU13] Qiu J.; Burns P.C.; *Chem Rev*, **2013**, 113 (2), 1097-1120
- [ROD90] Rodriguez-Carvajal J., FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis; **1990**
- [SAI02a] Sailaja B.; Kebede T.; Raju G.S; Rao M.S.P.; *Thermochim. Acta*, **2002**, 386 (1), 51-57
- [SAI02b] Sailaja B.; Kebede T.; Rao M.S.; *J. Therm. Anal. Calo.*, **2002**, 68 (3), 841 - 849
- [SAI03] Sailaja B.; Kebede T.; Rao M.S.P; *Thermochim. Acta*, **2003**, 404 (1-2), 35- 41
- [SAI08] SAINT Plus Version 7.53a, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, **2008**
- [SAR15] Sarsfield M. J. ; “in reprocessing and recycling of spent nuclear fuel”, edited by Robin Taylor – *Woodhead publishing series in nuclear energy*, **2015**, 79, chapitre 13
- [SAT01] Sattonay G.; Ardois C.; Corbel C.; Lucchini J. F.; Barthe M.-F.; Garrido F.; Gosset D.; *J.Nucl. Mater.*, 2001, 288, 11 - 19
- [SAT61] Sato T.; *Naturwissenschaften*, **1961**, 48 (21), 668
- [SHE08a] Sheldrick G.M.; SADABS - Bruker-Siemens Area Detector Absorption and Other Correction, Version 2008/1, **2008**
- [SHE08b] Sheldrick G.M.; *Acta Crystallogr., Sect. A*; **2008**, 64, 112 – 122
- [SIG09a] Sigmon G. E.; Ling J.; Unruh D. K.; Moore-Shay L.; Ward M.; Weaver B.; Burns P. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16648 - 16649
- [SIG09b] Sigmon G. E.; Unruh D. K.; Ling J.; Weaver B.; Ward M.; Pressprich L.; Simonetti A.; Burns P. C.; *Ang. Chem. Inter. Ed.*, **2009**, 48, 2737 - 2740
- [SIG09c] Sigmon G.E.; Weaver B.; Kubatko K.-A.; Burns P.C.; *Inorg. Chem.*, **2009**, 48 (23), 10907-10909
- [SIG11] Sigmon G.E.; Burns P.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (24), 9137 – 9139
- [SIG16] Sigmon G.E.; Szymanowski J. E.S.; Carter K. P.; Cahill C.L.; Burns P.C.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 55 (6), 2682 – 2684
- [UNR09] Unruh D. K.; Burtner A.; Burns P. C.; *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2346 - 2348
- [UNR10] Unruh D.K.; Burtner A.; Pressprich L.; Sigmon G.E.; Burns P.C.; *Dalton Trans*, **2010**, 39 (25), 5807 - 5813

[URN11] Unruh D.K.; Ling J.; Qiu J.; Pressprich L.; Baranay M.; Ward M.; Burns P.C.; *Inorg. Chem.*, **2011**, 50 (12), 5509 - 5516

[VAU69] Vaughen V.; Hoeschel J.D; Lloyd M.; *Transactions of the American Nuclear Society*, **1969**, 12, 55 - 58

[VIG07] Vigier N.; Grandjean S.; Arab-Chapelet B.; Abraham F.; *J. of Alloys and Compounds*, **2007**, 444, 594 - 597

[WEC12] Weck P.F.; Kim E.; Jové-Colón C.F.; Sassani D.C.; *Dalton Trans*, **2012**, 41 (32), 9748 – 9752