Thèse

Soutenue à l'Université de Lille le 9 décembre 2019 par

Artem Belonosov

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille

Filière: Molécules et Matière Condensée

École doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES D'HYDRATATION ET DE DÉSHYDRATATION DE COMPOSÉS D'ACTINIDES

Rapporteurs M. Nicolas Clavier Chargé de Recherche CNRS

M. Frédéric Kuznik Professeur, INSA Lyon

Président M. Francis Abraham Professeur émérite, Université de Lille

Examinatrice Mme Catherine Bessada Directeur de recherche CNRS

Encadrant de thèse M. Gérald Senentz Chef de projets R&D, Orano

Directrice de thèse Mme Murielle Rivenet Professeur, ENSC-Lille

Thèse réalisée à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide - UMR 8181 au sein du Laboratoire de Recherche Commun « Cycle du Combustible et Chimie de l'Uranium »

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je souhaite remercier ma directrice de thèse Murielle Rivenet pour sa patience, pour tout ce qu'elle m'a appris, pour la façon dont elle m'a guidé, me laissant toujours la liberté d'agir. Merci pour la bonne humeur et surtout pour le soutien lors de la rédaction!

Ensuite, je remercie mon encadrant de thèse Gérald Senentz, qui a été toujours disponible en dépit d'un emploi du temps chargé. Également, je voudrais remercier Bertrand Morel qui a beaucoup participé pendant les réunions d'avancement de thèse.

J'associe également à ces remerciements l'ensemble de mon jury de thèse : Nicolas Clavier et Frédéric Kuznik qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs et Francis Abraham avec Catherine Bessada qui ont participé en qualité d'examinateurs.

Je souhaite remercier les personnes de laboratoires extérieurs, Marc Dubois et Kevyn Johannes, pour nos échanges et leurs précieux conseils.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude à toutes les personnes sans qui toutes les analyses n'auraient pas été possibles. Je remercie donc sincèrement Laurence Burylo et Frédéric Capet pour les analyses DRX, Nora Djelal pour les analyses thermiques et MEB, Frédéric Cazaux pour les analyses DVS, Olivier Gardol pour les mesures BET et Véronique Alaimo pour les analyses ICP.

Je voudrais également remercier le personnel technique, notamment Philippe Devaux pour son aide dans la mise au point des montages, mais aussi Maxence Vandewalle, Edouard Capoen et Jean-Luc Paugam pour leur soutien technique ainsi que Romain Jooris pour l'automatisation.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide avec qui j'ai pu travailler et échanger pendant ces 3 ans pour les remarques, l'aide et la bonne humeur. Parmi lesquels je veux mettre en avant Olivier Tougait et Pascal Roussel pour la bonne compagnie, l'écoute et les bons conseils. Mes remerciements s'adressent également aux personnels administratifs et informatiques pour le temps qu'ils ont consacré à me dépanner dans ces deux domaines.

Je voulais vivement remercier l'ensemble des docteurs, thésards, post-docs et stagiaires que j'ai rencontré durant ma thèse : Martin, Anastasiia, Maxime, Nico, Raynald, Maeva, Bastien, Hervé, Elodie, Blaise, Anne-Lise, Eleonora, Sarah, Nicolas H., Margot, Xavier, Florence, ...

Merci à mes collègues de bureau pour l'ambiance à laquelle vous avez contribué : Paul-Henri, Florian, Matthieu, William, Victor, Etienne, Marine, François, Alexandre, Clive et Aurélien. J'ai réussi à survivre grâce à vous !

Ce travail doit un peu plus à Victor Merupo et Marine Ellart qui ont contribué à cette étude dans le cadre de leur post-doc au LR4CU. De plus, je remercie Natacha Henri pour les heures qu'elle a passé en m'aidant avec les résolutions structurales.

J'adresse également mes remerciements à Orano pour avoir financé cette thèse.

Je ne pourrai pas éviter la France dans mes remerciements, qui m'a donné l'opportunité de vivre et travailler dans de telles conditions.

Enfin, un grand merci du fond du cœur à mes parents et à mes grands-parents ainsi qu'à ma belle-famille pour leur soutien.

Pour finir, je m'adresse à mon épouse Olga. Merci de m'avoir supporté et soutenue pendant ce périple surtout pendant ces derniers mois de rédaction quand je n'étais pas toujours agréable. Je t'aime et je ferai tout ce que je peux pour que notre avenir soit merveilleusement radieux!

SOMMAIRE

Liste des illustrations	ix
Liste des tableaux	xxi
Introduction générale	1
Chapitre I. État de l'art sur le stockage de la chaleur	9
1 - Introduction	11
2 - Stockage de la chaleur sensible	13
3 - Stockage à chaleur latente	15
3.1 - Hydrates de sel	17
3.2 - Métaux	19
4 - Stockage de la chaleur par sorption et par voie chimique	20
4.1 - Stockage de la chaleur par sorption	23
4.1.1 - Stockage de la chaleur par absorption	
4.1.2 - Stockage de la chaleur par adsorption	25
4.2 - Stockage de la chaleur par réaction chimique	30
4.2.1 - Carbonates	31
4.2.2 - Sulfates métalliques	32
4.2.3 - Sels ammoniacaux	33
4.2.4 - Oxydes	34
4.2.5 - Hydroxydes métalliques	35
4.2.6 - Hydrates de sels	36
4.3 - Composites	39
4.4 - Stockage de chaleur péritectique	40
5 - Bilan, choix du mode de stockage et des systèmes chimiques	41
Chapitre II. Oxydes d'uranium (VI) hydratés	45
1 - Introduction	47
2 - État de l'art	48
2.1 - Étude des phases hydratées UO ₃ .xH ₂ O	48
$2.1.1 - UO_3.xH_2O (x = 2-2,25)$	48
$2.1.2 - \text{UO}_3 \text{ xH}_2\text{O} (\text{x} = 0.3-1)$	51

2.1.3 - Relation entre les phases hydratées $UO_3.xH_2O$ (x = 0,8-2,25).	54
2.2 - Étude du trioxyde d'uranium UO ₃	55
2.2.1 - Informations structurales	55
2.2.2 - Étude de l'hydratation de UO ₃	58
2.3 - Synthèse de UO ₃ amorphe	59
2.4 - Résumé	60
3 - Résultats expérimentaux	62
3.1 - Synthèse et hydratation de UO ₃ amorphe	62
3.1.1 - Influence de la voie d'hydratation sur les caractéristiques de	
la métaschoepite	65
3.1.2 - Influence de l'hydratation sur la microstructure	67
3.2 - Etude de la déshydratation de UO ₃ .2H ₂ O	69
3.3 - Comparaisons des phases amorphes exSTD et exMet	70
3.4 - Diagramme de phases UO ₃ -H ₂ O	74
3.4.1 - Étude par Dynamic Vapor Sorption (DVS)	74
3.4.2 - Comparaison du comportement à l'hydratation des phases amo	orphes
exMet et exSTD	82
3.4.3 - Diffraction des rayons X sous humidité variable (DX-HV)	83
3.4.4 - Résumé	85
3.5 - Étude de la cyclabilité	85
3.5.1 - Étude préliminaire (1 cycle)	85
3.5.1.1 -Étude sur poudre	85
3.5.1.2 -Étude sur comprimés	86
3.5.2 - Étude sur plusieurs cycles	87
3.5.1 - Mise au point des paramètres expérimentaux	88
3.5.1.1 - Température de déshydratation	88
3.5.1.2 - Température d'hydratation	88
3.5.2 - Mise au point du montage	89
3.5.3 - Influence du précurseur	90
3.5.3.1 - Comparaisons visuelles des échantillons CP-exSTD et	
CP-exMet-HB	
3.5.3.2 -Évolution de la masse	92
3.5.4 - Influence de la mise en forme du précurseur	03

3.5.4.1 - Comparaisons visuelles des échantillons CP-exMet-HB et	
P-exMet-HB	94
3.5.4.2 -Évolution de la masse	94
3.5.5 - Influence du mode d'hydratation	95
3.5.5.1 - Comparaisons visuelles des échantillons CP-HB/HS et P-HB/HS	S95
3.5.5.2 - Évolution de la masse	96
3.5.6 - Résumé	97
3.6 - Étude calorimétrique	98
3.6.1 - Températures de transition	98
3.6.2 - Énergies mises en jeu	101
4 - Conclusions	106
5 - Perspectives	108
Chapitre III. Sulfates d'actinides hydratés $An(SO_4)_2.xH_2O$ ($An=Th,\ U\ ;\ x=0-9$) .	111
1 - Introduction	113
2 - État de l'art	114
2.1 - Informations structurales	116
$2.1.1 - An(SO_4)_2 (An = U, Th)$	116
$2.1.2 - An(SO_4)_2.2,33H_2O (An = Th)$	116
$2.1.3 - An(SO_4)_2.4H_2O$ et $An(SO_4)_2.5H_2O$ (An = U)	117
$2.1.4 - An(SO_4)_2.6H_2O (An = U)$	118
$2.1.5 - An(SO_4)_2.8H_2O (An = U, Th)$	119
$2.1.6 - An(SO_4)_2.9H_2O (An = U, Th)$	120
2.1.7 - Stabilité et solubilité des sulfates de thorium hydratés	121
2.2 - Résumé	122
3 - Résultats expérimentaux	124
3.1 - Étude du système sulfate de thorium	124
3.1.1 - Synthèse et caractérisation des phases obtenues	124
3.1.1.1 -Th(SO ₄) ₂	124
$3.1.1.2 - Th(SO_4)_2.2,33H_2O$	127
$3.1.1.3 - Th(SO_4)_2.8H_2O$	132
$3.1.1.4 - Th(SO_4)_2.9H_2O$	135
3.1.2 - Influence des conditions de précipitation sur la nature des phases	
formáge	136

	3.1.3 - Etude de la stabilité des composés à l'air	140
	3.1.4 - Étude de la stabilité thermique	142
	3.1.4.1 -Th(SO ₄) ₂ ,2,33H ₂ O	142
	3.1.4.2 -Th(SO ₄) ₂ .8H ₂ O	144
	3.1.4.3 -Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O	144
	3.1.4.4 - Comparaison des mécanismes de décomposition	144
	3.1.5 - Étude de l'hydratation	145
	3.1.5.1 - Conditions expérimentales	146
	3.1.5.2 - Etude ex-situ : Influence de la température de calcination sur	
	la cinétique de réhydratation	146
	3.1.5.3 -Etude in-situ : ATG-HR et DVS	149
	3.1.6 - Énergies mises en jeu lors de la décomposition thermique	151
	3.1.7 - Résumé	153
3.	.2 - Transposition aux sulfates d'uranium (IV)	154
	3.2.1 - Synthèse du précurseur d'U(IV) : UCl ₄	154
	3.2.2 - Synthèse et caractérisation d'U(SO ₄) ₂ .xH ₂ O	154
4 -	Conclusions	157
5 -	Perspectives	159
Chapit	tre IV. Halogénures d'actinides hydratés AnL ₄ .xH ₂ O (An = Th, U ; L = Bı	ı, F ;
-	10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)	
1 -		
	Introduction	
3 -	Choix des systèmes	
	ThBr ₄ .xH ₂ O (x = 0-10)	
3.	.1 - État de l'art	
	3.1.1.1 -ThBr ₄	
	3.1.1.2 -[Th(H ₂ O) ₁₀]Br ₄	
	3.1.2 - Synthèse	
2	3.1.3 - Relation entre les phases	
3.	.2 - Résultats expérimentaux	
	3.2.1 - Synthèse	
	3.2.2 - Étude de la décomposition de [Th(H ₂ O) ₁₀]Br ₄	
	3.2.2.1 - Analyse thermogravimétrique	169

3.2.2.2 - Étude des intermédiaires réactionnels	169
3.3 - Résumé	174
4 - UF ₄ .xH ₂ O (x = 0-2,5)	175
4.1 - État de l'art	175
4.1.1 - Données structurales	175
4.1.1.1 -UF ₄	175
$4.1.1.2 - UF_4.xH_2O(x = 0.7-2)$	176
4.1.1.3 -UF ₄ .2,5H ₂ O	177
4.1.2 - Relation entre les phases	177
4.2 - Résultats expérimentaux	178
4.2.1 - Étude de l'hydratation	178
4.2.2 - Énergies mises en jeu lors de la décomposition thermique	183
4.3 - Résumé	184
5 - $UO_2F_2.xH_2O(x = 0-5)$	185
5.1 - État de l'art	185
UO_2F_2	185
$[(UO_2)_7F_{14}(H_2O)_7]4H_2O.$	185
5.1.1 - Données structurales	185
5.1.1.1 -UO ₂ F ₂	185
5.1.1.2 -UO ₂ F ₂ .1,571H ₂ O	186
5.1.2 - Relation entre les phases	187
5.2 - Résultats expérimentaux	189
5.2.1 - Étude de la décomposition thermique et de l'hydratation du préc	curseur
industriel UO ₂ F ₂	189
5.2.2 - Étude par Dynamic Vapor Sorption (DVS)	191
5.2.3 - Étude de la cyclabilité $UO_2F_2 \leftrightarrows UO_2F_2.xH_2O$	193
5.3 - Énergies mises en jeu lors de la décomposition thermique	
5.4 - Résumé	194
6 - Conclusions	195
7 - Perspectives	196
Conclusion générale et perspectives	197
Références bibliographiques	205
Annexes	225

1 - Techniques de caractérisation	227
1.1 - Diffraction des rayons X sur poudre	227
1.2 - Diffraction des rayons X haute température (DRX-HT) ou	sous humidité
variable (DRX-HV)	228
1.3 - Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermodi	fférentielle ou la
spectrométrie de masse	228
1.4 - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	229
1.4.1 - Mode de calcul de l'énergie et de transition de phases	230
1.4.1 - Évaluation des erreurs de mesure en DSC	230
1.5 - Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS)	231
1.6 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .	232
1.7 - Microscopie électronique à balayage (MEB)	232
1.8 - Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)	233
1.9 - Pycnométrie	233
1.10 - Mesure de la surface spécifique par méthode BET	234
1.11 - Dosage des ions peroxydes	234
1.11.1 - Titration des ions peroxyde par dosage colorimétrique	avec du
permanganate de potassium	234
1.11.2 - Test chimique par complexation avec du vanadium (IV	")235
1.12 - Dosage de Br ⁻ par argentimétrie	235
2 - Contrôle d'humidité	236
2.1 - Contrôle d'humidité à l'aide de solutions saturées en sel	236
2.2 - Contrôleur d'humidité SETARAM Wetsys	236
2.3 - Hygrobouton	237
3 - Résultats complémentaires	237
3.1 - Comparaison des synthèses d'UO ₃	237
3.2 - Courbes d'analyse DVS	238
3.3 - Courbes d'analyse DSC	240
3.4 - Cyclabilité	242
3.4.1 - Influence du précurseur	242
3.4.1.1 - Paramètres expérimentaux	242
3.4.1.2 -Évolution de la masse	244
3.4.2 - Influence de la forme du précurseur	246
3.4.2.1 - Paramètres expérimentaux	246

3.4.2.2 -Évolution de la masse	247
3.4.3 - Influence du mode d'hydratation	247
3.4.3.1 -Paramètres expérimentaux	
3.4.3.2 -Évolution de la masse	249
3.4.4 - Dimensions des comprimés	250
3.5 - Pyrohydrolyse	251
3.5.1 - Mise au point du montage	251
3.5.2 - Mise au point des paramètres expérimentaux	252
3.5.3 - Résultats	253
3.6 - Étude structurale de (NH ₄) ₂ Th(SO ₄) ₃	256

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure	1 – Cycle du combustible nucléaire © CEA/Com Ci Com Ca
Figure	2 – Evolution du stock d'uranium appauvri et du thorium en France [4–6]2
Figure	3 – Schéma d'un réseau en excès de production de chaleur
Figure	4 – Différents types de stockage de la chaleur
Figure	5 – Comparaison de la densité énergétique volumique de différents systèmes adaptés au
	stockage de la chaleur solaire en fonction de leur température opérationnelle13
Figure	6 - Relation entre la température du matériau et l'énergie stockée en fonction du mode de
	stockage de l'énergie thermique (a) chaleur sensible; (b) chaleur latente14
Figure	7 – Schéma d'une centrale solaire incluant un système de stockage à chaleur sensible [30]
Figure	8 – Classification des MCP
Figure	9 – Principe du stockage thermochimique de la chaleur
Figure	10 – Principe de fonctionnement d'une pompe à chaleur (a) lors de desorption (stockage)
	(b) lors d'adsorption (libération)
Figure	11 - Densité de stockage de différents couples de stockage de la chaleur par
	absorption
Figure	12 – Sorption maximale d'eau de différents adsorbants
Figure	13 - Structures des MOF à haute capacité d'adsorption (a) MIL-100(Al), (b) fumarate
	d'aluminium, (c) CAU-10-H (d) MIL-101(Cr)29
Figure	14 – Candidats pour le stockage de la chaleur par voie chimique à haute température 31
Figure	15 – Densité énergétique des systèmes en fonction de la densité énergétique des réactifs.
	Cercle - chaleur sensible de sels fondus (nitrates) ; triangle - chaleur latente ;
	$carr\'e-absorption\ par\ LiBr/H_2O\ ;\ los ange\ noir-adsorption\ phisique\ par\ z\'eolithe\ 13x\ ;$
	losange orange – réaction chimique SrBr ₂ /H ₂ O
Figure	16 – (a) Projection de la structure métaschoepite [(UO ₂) ₄ O(OH) ₆].5H ₂ O selon [010]
	(b) Projection de la structure schoepite $[(UO_2)_4O(OH)_6].6H_2O$ selon $[001]49$
Figure	17 – Comparaison des feuillets (a) de la métaschoepite [(UO ₂) ₄ O(OH) ₆].5H ₂ O
	(b) de la schoepite [(UO ₂) ₄ O(OH) ₆].6H ₂ O

Figure	18 – (a) Projection de la structure $U_3O_8(OH)_2$ (P-1)selon [010] (b) Projection de
	la structure $\alpha\text{-UO}_2(OH)_2$ (Cmca) selon [100] (c) Projection de la structure $\beta\text{-UO}_2(OH)_2$
	(Pbca) selon [100] (d) Projection de la structure γ -UO ₂ (OH) ₂ (P2 ₁ /c) selon [0-10] 52
Figure	19 - Comparaison des feuillet (a) de la schoepite/métaschoepite (b) de la phase
	$\alpha\text{-UO}_2(OH)_2$. Les zones rosées sont occupées par un atome d'oxygène dans le cas des
	phases dérivées de la schoepite et par deux groupements hydroxyde dans le cas de
	α-UO ₂ (OH) ₂
Figure	20 – Schèma de relations entre les phases UO ₃ .xH ₂ O (0,75 ≤ x ≤ 2,25) et domaines
	approximatifs de stabilité. D'après Finch et al. [133] et Brugger et al. [146] S-schoepite
	DS- schoepite déshydraté
Figure	$21 - (a)$ Projection de la structure α -UO ₃ (C2mm) selon [100] (b) Projection de la structure
	β-UO ₃ (P2 ₁) selon [100] (c) Projection de la structure γ-UO ₃ (I4 ₁ /amd) selon [100]
	(d) Projection de la structure γ-UO ₃ (Fddd) selon [001] (e) Projection de la structure
	δ -UO ₃ (Pm-3m) selon [001] (f) Projection de la structure η -UO ₃ (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁) selon [001] 57
Figure	22 – Schéma récapitulatif des synthèses et cycles envisagés
Figure	23 – DRX-HT de la studtite exUO ₂ (NO ₃) ₂ sous flux d'air dynamique. Conditions
	d'enregistrement : Mesures tous les 10 °C de 30 à 200 °C, tous les 20 °C de 220 à 800 °C
	Vitesse de chauffe 5 °C/min. Intervalle de mesure de 10 à 70 ° (2θ). Pas de 0,02 ° (2θ).
	Temps de mesure par pas de 0,5 s
Figure	24 - ATG de [(UO ₂)(O ₂)(H ₂ O) ₂].2H ₂ O normalisé par rapport à la masse résiduelle
	en U ₃ O ₈
Figure	25 – Photos des poudres : (a) UO ₄ .4H ₂ O (b) UO ₃ amorphe (c) UO ₃ .2H ₂ O64
Figure	26 – Diffractogrammes de la métaschoepite obtenue par hydratation de UO3am exSTD
	(a) HR \approx 97 % et 25 °C pendant 40 h (b) dans l'eau pendant 1 h (c) sous vapeur d'eau
	bouillante pendant 0,5 h (d) HR \approx 97 % et 25 °C pendant 400 h65
Figure	27 – ATG normalisées par rapport à la masse résiduelle en U ₃ O ₈ de la métaschoepite
	obtenue en fonction (a) du mode d'hydratation et (b) du temps d'hydratation de UO ₃ am
	exSTD (1) HR \approx 97 % et 25 °C pendant 40 h (2) dans l'eau pendant 1 h (3) sous vapeur
	d'eau bouillante pendant 0,5 h (4) HR \approx 97 % et 25 °C pendant 400 h
Figure	28 – Comparaison des spectres IR des échantillons de métaschoepite obtenus par
J	hydratation UO ₃ am exSTD dans les conditions suivantes (a) HR \approx 97 % et 25 °C pendant
	40 h (b) dans eau pendant 1 h (c) sous vapeur d'eau bouillante pendant 0,5 h
	(d) HR \approx 97 % et 25 °C pendant 400 h
	· · ·

Figure 29 – Comparaison des images MEB (agrandissement x5k) (a) Studtite (b) UO ₃ am exSTD
(c) $UO_3.2H_2O$ ex UO_3 am exSTD hydraté sous $HR \approx 97$ % 400 h (d) $UO_3.2H_2O$ ex UO_3
am exSTD hydraté sous HR \approx 97 % 35 h (e) UO3am exMet exUO3am exSTD déshydraté
à 300 °C (f) UO3am exMet exUO3am exSTD déshydraté à 350 °C68
Figure 30 – DRX-HT sous un flux d'air dynamique de la métaschoepite obtenue à 25 °C par
hydratation de UO_3 am exSTD sous $HR \approx 97 \%$ pendant 400 h. Conditions
d'enregistrement : Mesures tous les 10 °C de 30 à 800 °C. Vitesse de chauffe 5 °C/min
Intervalle de mesure de 9 à 70 $^{\circ}$ (2 θ). Pas de 0,02 $^{\circ}$ (2 θ). Temps de mesure par
pas de 0,5 s69
Figure 31 – Comparaison des courbes thermogravimétriques de UO ₃ .2H ₂ O normalisées par
rapport à la masse résiduelle en U_3O_8 (1) UO_3 am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C
pendant 400 h (2) UO ₃ am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h (3) UO ₃ am
exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 40 h
Figure 32 – Diffractogrammes de (a) UO_3 am exSTD (300 °C; Ar) (b) UO_3 am + $UO_3.0,8H_2C$
exMet (300 °C ; Ar) (c) UO ₃ am + UO ₃ .0,8H ₂ O exMet (300 °C ; Air) (d) UO ₃ am exMet
(350 °C; Ar) (e) UO ₃ am exMet (350 °C; Air)71
Figure 33 – Comparaison des ATG normalisées par rapport à la masse résiduelle en U ₃ O ₈
(a) UO ₃ am exSTD (300 °C; Ar) (b) UO ₃ am + UO ₃ .0,8H ₂ O exMet (300 °C; Ar)
(c) UO_3 am + $UO_3.0,8H_2O$ exMet (300 °C; Air) (d) UO_3 am exMet (350 °C; Ar)
(e) UO ₃ am exMet (350 °C; Air)
Figure 34 - Comparaison des spectres IR (a) UO ₃ am exSTD (300 °C; Ar) (b) UO ₃ am +
UO ₃ .0,8H ₂ O exMet (300 °C; Ar) (c) UO ₃ am + UO ₃ .0,8H ₂ O exMet (300 °C; Air)
(d) UO ₃ am exMet (350 °C; Ar) (e) UO ₃ am exMet (350 °C; Air)
Figure 35 – Variation du taux d'hydratation de UO_3 am ex M et par rapport à l'humidte relative en
fonction du temps à 20 °C
Figure 36 – Isothermes de sorption et de désorptionde de UO3am exMet à differentes humidités
relatives à 20, 30, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 60, 70 et 80 °C
Figure 37 – Compilation des données issues des mesures de variations de prise en masse des
échantillons d'UO3 amorphe en fonction du temps et de l'humidité relative à 20, 30, 40
42, 44, 46, 48, 50, 60, 70 et 80 °C. Histogrammes : temps auquel la vitesse d'hydratation
devient maximale. Carrés: vitesse maximale d'hydratation dans les conditions
opératoires. Cercles : taux d'hydratation maximal en équilibre, H ₂ O/U78
Figure 38 – Humidité relative à la vitesse d'hydratation maximale en fonction de la température
de travail

Figure 39 – Diagrammes de phases (a) tridimensionnel et (b) bidimensionnel empiriques basés
sur les données de sorption obtenues par DVS de UO3am exMet. (Les résolutions des axes
'humidité relative' et 'température' sont respectivement de 5 % et de 5 °C. Entre 40 et
50 °C la résolution est de 2 °C)
Figure 40 – Diagrammes de phases (a) tridimensionnel et (b) bidimensionnel empiriques basés
sur les données de désorption obtenues par DVS de UO3am exMet. (Les résolutions des
axes 'humidité relative' et 'température' sont respectivement de 5 % et de 5 °C. Entre 40
et 50 °C la résolution est de 2 °C)
Figure 41 – Courbes du prise en eau de UO_3 am ex Met , de la témperature et de l'humidité relative
en fonction du temps82
Figure 42 – Isothermes de sorption et de désorption de à 30 °C (a) UO ₃ am exSTD
(b) UO ₃ am exMet83
Figure 43 – Diffractogramme de la métaschoepite ex UO_3 am ex STD obtenue à 25 $^{\circ}\mathrm{C}$ sous
$HR \approx 97~\%$ pendant 70 h avant et après le chauffage in-situ à 350 °C. Les mesures ont été
faites dans une gamme de 10 à 50 $^{\circ}$ (20) avec un pas de 0,02 $^{\circ}$ (20) et le temps de mesure
de 0,5 s par pas
Figure $44-DX-HV$ de UO_3 amorphe exMet ex UO_3 am, à $30^{\circ}C$, sous flux d'air. Les mesures on the surface of the surfac
été faites dans une gamme de 10 à 50 $^{\circ}$ (20) avec un pas de 0,02 $^{\circ}$ (20) et le temps de
mesure de 0,5 s par pas84
Figure 45 – Evolution de l'aspect de la poudre au cours de l'hydratation d' UO_3 amorphe et de la
déshydratation de la métaschoepite, UO ₃ .2H ₂ O. Caractère cyclable de la transformation
$UO_3.2H_2O \leftrightarrow UO_3$ 86
Figure 46 – Evolution du comprimé au cours la cyclabilité de $UO_3.2H_2O \leftrightarrow UO_3$ amorphe 87
Figure 47 – Diffractograme d'un comrimé d'UO ₃ amorphe exMet exUO ₃ am exSTD 87
Figure 48 – Influence de la température de déshydratation sur les comprimés
Figure 49 – Montage utilisé au cours de cette étude (a) Four tubulaire et tube horizontal pour la
déshydratation (b) Disposition des échantillons dans les nacelles en alumine
(c) Interconnexion entre le générateur de vapeur (SETERAM wetsys) et le tube contenant
les échantillons pour l'hydratation (d) Armoire thermostatée avec boite en plastique sous
humidité statique89
Figure 50 – Photos des comprimés issus des études : (a) CP-exSTD-HB (b) CP-exMet-HB 91
Figure 51 – Photos des fissures apparues au cours des étapes d'hydratation et de déshydratation
sur (a) CP-exSTD-HB (haut) (b) CP-exMet-HB (bas)92

Figure 52 – Evolution du nombre de molécules d'eau par UO ₃ pour les études CP-exSTD-HB et
CP-exMet-HB. Les lignes horizontales en pointillé correspondent à la valeur moyenne du
nombre de H ₂ O/U lors de l'hydratation93
Figure 53 – Photos de la poudre issue de l'étude P-exMet-HB
Figure 54 – Evolution du nombre de molécules d'eau par UO ₃ (%) pour les études CP-exMet-HB
et P-exMet-HB. Les lignes horizontales en pointillé correspondent à la valeur moyenne
du nombre de molécules d'eau par UO ₃ lors de l'hydratation95
Figure 55 – Photos des comprimés issus des études (a) CP-exMet-HB/HS (b) P-exMet-HS 96
Figure 56 – Evolution du nombre de molécules d'eau par UO3 pour les études
(a) CP-exMet-HB/HS (b) P-exMet-HB/HS97
Figure 57 – (a) Comparaison des courbes thermogravimétriques de UO ₃ .2H ₂ O normalisées par
rapport à la masse résiduelle en U ₃ O ₈ et DTG (b) Comparaison des courbes DSC de
UO ₃ .2H ₂ O en fonction du temps d'hydratation (vitesse de chauffage = 10 °C/min).
(1) UO3am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 400 h (2) UO3am exSTD
hydraté à HR ≈ 97 % et 25 °C pendant 70 h (3) UO3am exSTD hydraté à HR ≈ 97 % et
25 °C pendant 40 h
Figure 58 - Comparaison des diffractogrammes de UO ₃ .2H ₂ O en fonction du temps
d'hydratation. (a) UO3am exSTD hydraté à HR $\approx 97\%$ et 25 °C pendant 400 h
(b) UO ₃ am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h (c) UO ₃ am exSTD hydraté
à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 40 h
Figure 59 – Diffractogrammes d'échantillons de métaschoepite α -UO $_3.2H_2O$ et β -UO $_3.2H_2O$ en
fonction des conditions de stockage (a) α-UO ₃ .2H ₂ O (UO ₃ am exSTD hydratée sous
$HR \approx 97$ %, à 25 °C, pendant 400 h) au bout de 11 mois de stockage (b) $\beta\text{-UO}_3.2H_2O$
(UO3am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h) (c) β -UO3.2H2O
(UO3am exSTD hydraté à HR ≈ 97 % et 25 °C pendant 70 h) au bout d'1 mois de stockage
(d) $\beta\text{-UO}_3.2H_2O$ (UO $_3$ am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h) au bout de
5 mois de stockage (e) $\beta\text{-UO}_3.2H_2O$ (UO $_3$ am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C
pendant 70 h) au bout de 3 mois de stockage dans un dessiccateur avec gel de silice
(f) β -UO ₃ .2H ₂ O (UO ₃ am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h) laissé 3
jours sous vide poussé
Figure 60 – Compilation des données issues des mesures DSC de métaschoepites
(a) β -UO ₃ .2,08H ₂ O = UO ₃ am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 40 h) (b) β -UO ₃ .2,07H ₂ O =
UO ₃ am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 40 h) (c) β + α -UO ₃ .2,07H ₂ O = UO ₃ am exSTD
(HR \approx 97 % et 25 °C 70 h) (d) UO ₃ .2,15H ₂ O= UO ₃ am exSTD (1h d'agitation dans l'eau)

(e) α -UO ₃ .2,11H ₂ O = UO ₃ am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 400 h) (f) UO ₃ .1,71H ₂ O=
UO ₃ am exSTD (30 min sous vapeur d'eau bouillante)
Figure 61 – Diffractogramme des échantillons de UO ₃ monohydraté en fonction du précurseur e
du temps d'hydratation (a) UO ₃ .1,06H ₂ O ex UO ₃ am exMet hydraté sous HR $\approx 80\%$
pendant 3 h à 70 °C (b) UO ₃ .1,08H ₂ O ex UO ₃ am exMet hydraté sous HR \approx 80 % pendan
18 h à 70 °C100
Figure 62 – (a) Comparaison des courbes thermogravimétrique des échantillons d'UO
monohydratés en fonction du temps d'hydratation (b) Comparaison des courbes DSC de
échantillons d'UO3 monohydratés en fonction du temps d'hydratation (vitesse de
chauffage est de 10 °C/min) (1) UO ₃ .1,08H ₂ O ex UO ₃ am exMet hydraté sous HR \approx 80 %
pendant 18 h à 70 °C (2) UO ₃ .1,02H ₂ O ex UO ₃ am exMet hydraté sous HR $\approx 80\%$
pendant 3 h à 70 °C
Figure $63 - (a)$ Sphère de coordination de An^{4+} dans $An(SO_4)_2$ ($An = U$, Th) (b) Projection de la
structure $An(SO_4)_2$ (An = U, Th) Pbca selon [010]
$Figure~64-(a)~Sph\`ere~de~coordination~de~Th^{4+}~dans~[Th_3(SO_4)_6(H_2O)_6]. H_2O~(b)~Projection~de~landered for the coordination of the coordi$
structure $[Th_3(SO_4)_6(H_2O)_6].H_2O$ selon $[001]$
$Figure~65-(a)~Sph\`ere~de~coordination~de~U^{4+}~dans~U(SO_4)_2.4H_2O~et~[U(SO_4)_2(H_2O)_4].H_2O(GO_4)_2.4H_2O(G$
(b) Projection de la structure de $U(SO_4)_2.4H_2O$ et de $[U(SO_4)_2(H_2O)_4].H_2O$
selon [001]
Figure 66 – (a) Sphère de coordination de U^{4+} dans $[U(SO_4)_2(H_2O)_5]\cdot H_2O$ (b) Projection de la faction de U^{4+} dans $[U(SO_4)_2(H_2O)_5]\cdot H_2O$
structure de [U(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₅]·H ₂ O selon [100]
Figure 67 – (a) Sphère de coordination de An^{4+} dans $[An(SO_4)_2(H_2O)_6].2H_2O$ ($An = U$, The second continuation of the
(b) Projection de la structure de $[An(SO_4)_2(H_2O)_6].2H_2O$ (An = U, Th) selon $[100]119$
Figure 68 – (a) Sphère de coordination de An^{4+} de $[An(SO_4)_2(H_2O)_7].2H_2O$ (An = U, Theorem 1) Theorem 2.1 (An = U, Theorem 2) Theorem 3.1 (An = U, Theorem 3) Theorem 3.2 (An = U,
(b) Projection de la structure de $[An(SO_4)_2(H_2O)_7].2H_2O$ (An = U, Th) selon $[001]12O$
Figure 69– Solubilité des sulfates de thorium hydratés en milieu aqueux (les croix marquées d'un
numéro correspondent à Th(SO ₄) ₂ .8H ₂ O).
Figure 70 – Evolution de la dimensionnalité des structures cristallines des composé
$An(SO_4)_2.xH_2O$ (An = U, Th) en fonction du taux d'hydratation, x
Figure 71 – Diffractogrammes des produits de calcination des mélanges ThO_2 et $(NH_4)_2SO$
chauffés à 450 °C * - Th(SO ₄) $_2$ orthorhombique Pbca ICSD 423489 ; °- Th(SO ₄)
hexagonale PDF 00-053-0644 (a) ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1$: 12 plateau 6 l
(b) ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1$: 8 plateau 6 h (c) ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1$: 6 plateau 6 l
(d) ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1:4$ plateau $4h$ (e) ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1:4$ plateau $2h$ 12:

Figure 72 – Affinement Le Bail du composé issu de la calcination du mélang
ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1$: 8 à 450 °C pendant 4 h. $Th(SO_4)_2$ hexagonale P
$a = b = 9,3857(8)$ Å, $c = 11,6114(8)$ Å, $Th(SO_4)_2$ orthorhombique Pbca $a = 9,5446(21)$ Å
b = 9,1346(15) Å, c = 13,6850(21) Å, wRp = 7,5812
Figure 73 – (a) Sphère de coordination de Th ⁴⁺ dans (NH ₄) ₂ Th(SO ₄) ₃ (b) Projection de la structur
de (NH ₄) ₂ Th(SO ₄) ₃ selon [010]
Figure 74 – Diffractogrammes des dihydrates obtenus en fonction du synthèse (a) Évaporatio
d'une solution de nitrate de thorium dans [H ₂ SO ₄] = 0,09 mol/L à 40 °C (b) Évaporatio
d'une solution d'hydroxyde de thorium dans $[H_2SO_4] \approx 0.15 \text{ mol/L pH} = 0,$
(c) Évaporation d'une solution d'hydroxyde de thorium dans $[H_2SO_4] \approx 0.011 \text{ mol/s}$
pH = 1,8
Figure 75 – Micrographie en électrons secondaires de la phase dihydrate obtenue pa
(a) évaporation d'une solution d'hydroxyde de thorium dans H_2SO_4 à $pH=1$,
(b) par precipitation d'une solution de nitrate de thorium dans $[H_2SO_4] = 2.5 \text{ mol/L}$
40 °C12
Figure 76 – (a) ATG sous flux d'air des dihydrates (vitesse de chauffage 5 °C/min) en fonction
des conditions de synthèse (b) ATG sous azote d'une phase dihydrate obtenue pa
évaporation (vitesse de chauffage 10 °C/min) [190] (c) Détail de l'ATG du dihydrat
obtenu par précipitation (1) Evaporation $Th(OH)_4 + [H_2SO_4] \approx 0.15$ mol/s
(2) Evaporation Th(OH) ₄ + [H ₂ SO ₄] \approx 0,011 mol/L (3) Précipitation Th(NO ₃) ₄ T = 20 ° cm = 20 °
$[H_2SO_4] = 2,5 \text{ mol/L}$ (4) Précipitation $Th(NO_3)_4$ $T = 40 ^{\circ}\text{C}$ $[H_2SO_4] = 2,5 ^{\circ}\text{mol/L}$
(5) Précipitation Th(NO ₃) ₄ T = 50 °C [H ₂ SO ₄] = 2 mol/L
Figure 77 - ATG-MS des dihydrates en fonction des conditions de synthèse (a) Précipitation
(b) Evaporation
Figure 78 - Influence du lavage sur la perte de masse observée en ATG sous air d'une phas
sulfate de thorium dihydratée (a) Phase dihydratée obtenue par précipitation (b) Phase
dihydratée obtenue par évaporation (c) Phase b lavée avec du dichlorométhane (d) Phas
b lavée avec du cyclohexane (e) Phase b lavée avec de l'éthanol
Figure 79 – Diffractogrammes des différents octahydrates (a) $Th(SO_4)_2.8H_2O$ synthétisé pa
évaporation $(SO_4^{2-}/Th^{4+} = 1)$ (b) $Th(SO_4)_2.8H_2O$ synthétisé par précipitation
$(SO_4^{2-}/Th^{4+} = 1)$ (c) $Th(SO_4)_2.8H_2O$ obtenue par centrifugation de $Th(SO_4)_2.2,33H_2O$
(d) $Th(SO_4)_2.8H_2O$ synthétisé par évaporation $(SO_4^{2-}/Th^{4+}=1,875)$ et lavé par
centrifugation (e) $Th(SO_4)_2.8H_2O$ synthétisé par évaporation $(SO_4^{2-}/Th^{4+} = 1,875)$
(f) $Th(SO_4)_2.8H_2O$ synthétisé par précipitation $(SO_4^{2-}/Th^{4+} = 2.5)$ à 30°C

$[H_2SO_4] = 1 \text{ mol/L } (g) \text{ Th}(SO_4)_2.8H_2O \text{ synthétisé par précipitation } (SO_4^{2-}/Th^{4+} = 2,6)$	5) à
$20^{\circ}\text{C} \text{ [H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol/L (h) Th}(\text{SO}_4)_2.8\text{H}_2\text{O} synthétisé par évaporation de la solution de la s$	tion
aqueuse de Th(SO ₄) ₂ . Les lignes verticales de couleur orange indiquent la présence	des
pics supplémentaires	133
Figure 80 – Analyse thermogravimétrique des différents octahydra	ates
(a) $Th(SO_4)_2.8,07H_2O$ synthétisé par évaporation $(SO_4)^2-/Th^{4+}=1,8$	75)
(b) $Th(SO_4)_2.7,7H_2O$ obtenu par précipitation à 30 °C $[H_2SO_4] = 1 \text{ mod}$	ol/L
(c) $Th(SO_4)_2.8,5H_2O$ synthétisé par évaporation $(SO_4)^2-/Th^{4+}=1$) (d) $Th(SO_4)_2.7,8H_2O$	I ₂ O
obtenue par centrifugation de Th(SO ₄) ₂ .2,33H ₂ O	134
Figure 81 - Micrographie en électron secondaires de la phase octahydrate obtenue	par
précipitation à 30 °C en présence de $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol/L}$	135
Figure 82 - Caractérisation du sulfate de thorium nonahydraté par DRX et A	TG
(a) Th(SO ₄) ₂ .8,5H ₂ O obtenu par évaporation à partir de Th(OH) ₄ en solution dans H ₂ S	SO ₄
(b) Th(SO ₄) ₂ .9,2H ₂ O obtenu par évaporation à partir de Th(SO ₄) ₂ en solution aque	use
(c) Th(SO ₄) ₂ .8,6H ₂ O obtenu par ré-évaporation d'un mélange nonahydrate et octahyd	rate
en solution aqueuse	136
Figure 83 – Micrographie en électron secondaires de la phase nonahydrate obtenue	par
précipitation à 20 °C en présence de $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol/L}$	136
Figure 84 – Diffractogrammes des produits obtenus par précipitation à partir des mélan	iges
Th(NO ₃) ₄ .4H ₂ O et H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H ₂ SO ₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en la concentation en la concentati	SO ₄
(a) $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol/L}$ (b) $[H_2SO_4] = 0.19 \text{ mol/L}$. Diffractogrammes des produits obte	nus
par évaporation à 40 °C des solutions $Th(NO_3)_4.4H_2O + H_2SO_4$ (c) $[H_2SO_4] = 0,09$ mo	ol/L
(d) $[H_2SO_4] = 0.03 \text{ mol/L}$ (e) $[H_2SO_4] = 9.10^{-3} \text{ mol/L}$	138
$Figure~85-\acute{E}volution~dans~le~temps~de~transmission~des~m\'elanges~Th (NO_3)_4.4 H_2 O + H_2 SO_4$	139
Figure 86 – Produits de synthèse obtenus à partir des mélanges (Th(NO ₃) ₄ .4H ₂ O + H ₂ S	$O_4)$
déterminés par DRX (en rouge Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O; en vert Th(SO ₄) ₂ .8H ₂ O; en ora	nge
$Th(SO_4)_2.4H_2O$; en bleu $Th(SO_4)_2.2,33H_2O$); zone hachurée: aléatoirem	
Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O ou Th(SO ₄) ₂ .8H ₂ O	
Figure 87 – Comparaison des diffractogrammes des phases hydratées au cours de stockage à l	'air
ambiant (a) Nonahydrate frais obtenu par évaporation (b) Nonahydrate obtenu	par
évaporation après stockage à l'air pendant 14 mois (c) Octahydrate frais obtenu	par
precipitation (d) Octahydrate obtenu par precipitation après stockage à l'air pend	lant
3 mois (e) Tétrahydrate frais obtenu par precipitation (f) Tétrahydrate obtenu	par
precipitation après stockage à l'air pendant 6 mois (analysé dans un porte-échanille	n à

changement arrière de 5 à 80 $^{\circ}$ (20) avec un pas de 0,02 $^{\circ}$ (20) et un temps de mesu
de 3 s par pas) (g) Dihydrate frais obtenu par precipitation (h) Dihydrate obtenu p
precipitation après stockage à l'air pendant 5 mois (i) Th(SO ₄) ₂ frais obtenu par vo
solide (j) Th(SO ₄) ₂ obtenu par voie solide après stockage à l'air pendant 18 mois 14
Figure 88 – Comparaison des DX-HT de la phases (a) Th(SO ₄) ₂ .2,33H ₂ O obtenu par précipitation
(b) Th(SO ₄) ₂ .8H ₂ O obtenu par précipitation (c) Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O obtenu par évaporation
d'une solution aqueuse de sulfate de thorium à température ambiante1
Figure 89 – Comparaison des chemins de décomposition des phases Th(SO ₄) ₂ .xH ₂
(x = 2,33; 8 et 9) chauffées sous air
Figure 90 – Photos des cristaux de la phase nonahydrate obtenus par évaporation de Th(SO ₄) ₂
solution aqueuse1
Figure 91 – Etude par diffraction X du sulfate de thorium obtenu par chauffage à 450 °C
$Th(SO_4)_2.9H_2O$ et placé sous $HR \approx 97$ % à 25 °C (a) Au bout de 172 jours (b) Au bout
89 jours (c) Au bout de 3 jours 27 jours (d) Diagramme du Th(SO ₄) ₂ de référence 14
Figure 92 – Evolution de la composition du sulfate de thorium issu du chauffage à 450 °
de Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O à 25 °C et HR \approx 97 %
Figure 93 – Diffractogrammes des phases obtenues par chauffage de Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O à (a) 200
(b) 300 °C1
Figure 94 – Diffractogrammes des produits obtenus au bout d'un jour d'hydratation des phas
issues du chauffage de Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O à (a) 200 et (b) 300 °C1
Figure 95 – Micrographies en électrons secondaires du produit de réhydratation
de Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O chauffé à 300 °C1
Figure 96 – Décomposition et réhydratation in-situ de Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O (obtenu par évaporation
Mesures réalisées par ATG couplée à un système de contrôle d'humidité (ATG-HR) 1
Figure 97 – Etude de l'hydratation de Th $(SO_4)_2$ à 25 °C par DVS (P-300-95) HR = 95 % - Pha
nonahydrate obtenue par précipitation et chauffée à 300 °C (E-300-98) HR = 98 % - Pha
nonahydrate obtenue par évaporation et chauffée à 300 °C (E-200-95) HR = 95 % - Pha
nonahydrate obtenue par évaporation et chauffée à 200 °C
Figure 98 – Courbes DSC sous flux d'azote (a) Sulfate de thorium dihydraté (vitesse de chauffa
10 °C/min) (b) Sulfate de thorium octahydraté (vitesse de chauffage 5 °C/min) (c) Sulfa
de thorium nonahydraté (vitesse de chauffage 10 °C/min)
Figure 99 – Diffractogrammes des poudres obtenues en mélangeant UCl ₄ av
(a) $[H_2SO_4] = 17.82 \text{ mol/L}$ (b) $[H_2SO_4] = 8.91 \text{ mol/L}$ (c) $[H_2SO_4] = 4.46 \text{ mol/L}$

Figure	100 – (a) U(SO ₄) ₂ .4H ₂ O éclairé à la lumière naturelle (b) U(SO ₄) ₂ .4H ₂ O éclairé à la
	lumière artificielle
Figure	$101 - ATG/ATD$ de poudres obtenues en mélangeant UCl_4 avec (a) $[H_2SO_4] = 8,91$ mol/L
	(b) [H ₂ SO ₄] = 4,46 mol/L
Figure	102 – Suivi de l'hydratation de $U(SO_4)_2.4H_2O$ à 25 °C sous $HR \approx 97 \%$
	(a) Diffractogramme de référence $U(SO_4)_2.4H_2O$ issu de la solution 3 (b) Au bout d'un
	jour d'hydratation (c) Au bout de deux jours d'hydratation
Figure	103 – (a) Sphère de coordination de Th ⁴⁺ dans ThBr ₄ (b) Projection de la structure ThBr ₄
	selon [111]
Figure	$104 - (a)$ Sphère de coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de la structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de la structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de la structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de la structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de la structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de la structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de la structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de la structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de La structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de La structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de La structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de La structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de La structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de La structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de La structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de La structure de Coordination de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de Th $^{4+}$ dans [Th(H $_2$ O) $_{10}$]Br $_4$ (b) Projection de Th $^{4+}$ dans [Th(H
	$[Th(H_2O)_{10}]Br_4 selon [100]$
Figure	$105-Photos\ de\ [Th(H_2O)_{10}]Br_4\ synth\'etis\'e\ sous\ forme\ de(s)\ (a)\ cristaux\ (b)\ cristaux$
	(c) dépôt
Figure	$106-Diffractogramme\ de\ diffraction\ X\ de\ [Th(H_2O)_{10}]Br_4\ obtenu\ par\ \'evaporation\ d'une formation\ des propositions of the proposition of the propositio$
	solution contenant Th(OH) ₄ dissous dans un excès d'acide bromhydrique168
Figure	$107-Analyse\ thermogravim\'etrique\ de\ [Th(H_2O)_{10}]Br_4\ sous\ flux\ d'Ar169$
Figure	108 – Comparaison des diffractogrammes de Th(H ₂ O) ₁₀]Br ₄ chauffé à (a) 100° C pendante de Th(H ₂ O) ₁₀
	3 h (b) 100 °C pendant 5 jours (c) 250 °C pendant 1 h (d) 300 °C pendant 1 h
Figure	$109-Affinement\ Le\ Bail\ du\ [Th(H_2O)_{10}] Br_4\ stock\'e\ sous\ vide\ statique\ pendant\ 18\ mois$
	wRp = 4.08 171
Figure	110 – ATG de [Th(H ₂ O) ₁₀]Br ₄ stocké sous vide statique pendant 18 mois
Figure	111 - DRX-HT de $[Th(H2O)10]Br4$
Figure	$112-(a)\ Sph\`ere\ de\ coordination\ de\ U^{4+}\ dans\ UF_4\ (b)\ Projection\ de\ la\ structure\ de\ UF_4$
	selon [010]
Figure	113 – Structure moyenne de UF ₄ .xH ₂ O (x = $0,7-2$)
Figure	114 – (a) Sphère de coordination de U^{4+} de UF4.2,5H2O (b) Projection de la structure de
	UF ₄ .2,5H ₂ O selon [010]
Figure	$115-Diffractogrammes\ de\ (a)\ UF_4.2, 5H_2O\ form\'e\ par\ hydratation\ d'UF_4\ dans\ l'eau$
	pendant un mois (b) UF4 au bout de 2 jours dans l'eau (c) UF4 fourni par Orano 179
Figure	116 – Analyse thermogravimétrique de (a) UF ₄ .2,5H ₂ O formé par hydratation d'UF ₄ dans
	l'eau pendant un mois (b) UF4 au bout de 2 jours dans l'eau (c) UF4 fourni par
	Orano

Figure	117 – Diffractogrammes du tétrafluorure d'uranium fourni par Orano à 25 °C et
	$HR \approx 97 \ \%$ en fonction du temps d'hydratation (a) au bout de 125 jours (b) au bout de
	48 jours (c) au bout de 10 jours (d) UF ₄ fourni par Orano
Figure	118 - Comparaison des diffractogrammes de (a) UF4 au bout de 4 h de broyage (b) UF4
	au bout de 3 h de broyage (c) UF_4 au bout de 2 h de broyage (d) UF_4 au bout de 1 h de
	broyage (e) UF ₄ fourni par Orano
Figure	119 – Comparaison des images MEB (agrandissement x10k) de (a) UF4 au bout de 4 h de
	broyage (b) UF4 au bout de 3 h de broyage (c) UF4 au bout de 2 h de broyage (d) UF4 au
	bout de 1 h de broyage (e) UF ₄ fourni par Orano
Figure	120 – Évolution de la surface spécifique de UF4 fourni par Orano en fonction du temps de
	broyage
Figure	121 – Courbe DSC de UF ₄ .2,5H ₂ O
Figure	122 – (a) Sphère de coordination de U^{6+} dans UO_2F_2 (b) Projection des feuillet de UO_2F_2
	selon [111] (c) Structure bidimensionnelle de UO ₂ F ₂
Figure	123 – (a) Sphère de coordination de U^{6+} dans $[(UO_2)_7F_{14}(H_2O)_7]4H_2O$ (b) Projection de la
	structure de [(UO ₂) ₇ F ₁₄ (H ₂ O) ₇]4H ₂ O selon [010]
Figure	124 – Ensemble des composés hydratés mis en évidence dans le système
	UO ₂ F ₂ -H ₂ O
Figure	125 – Comparaison des diffractogrammes de (a) UO ₂ F ₂ fourni par Orano (b) UO ₂ F ₂ fourni
	par Orano chauffé à 200 °C pendant 1 h (c) UO ₂ F ₂ anhydre stocké sous air189
Figure	126 – Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle de (a) γ-UO ₂ F ₂ .3,43H ₂ O
	fourni par Orano (b) β-UO ₂ F _{2.} 1,57H ₂ O obtenu par hydratation de UO ₂ F ₂ sous air, en
	conditions ambiantes
Figure	127 – DRX-HT sous un flux d'air dynamique de UO ₂ F ₂ fournie par Orano. Conditions
C	d'enregistrement : Mesures à 30, 40, 60-140 °C (chaque 5 °C), 160, 180, 200 °C. Vitesse
	de chauffe 5 °C/min. Intervalle de mesure de 10 à 80 ° (2θ). Pas de 0,02 ° (2θ). Temps de
	mesure par pas de 0,5 s
Figure	128 – Schéma récapitulatif de l'étude de la décomposition thermique et de l'hydratation
8	du précurseur industriel γ -UO ₂ F ₂ .3,43
Fioure	129 – (a) Isothermes de sorption et de désorption à 25 °C de UO ₂ F ₂ . Deux cycles ont été
i iguic	réalisés (b) Evolution de la quantité d'eau fixée par le difluorure d'uranyle enfonction de
	l'humidité relative pour des temps d'exposition de 1 ou 4 jours
	Thumane relative pour des temps d'exposition de 1 ou 4 jouis

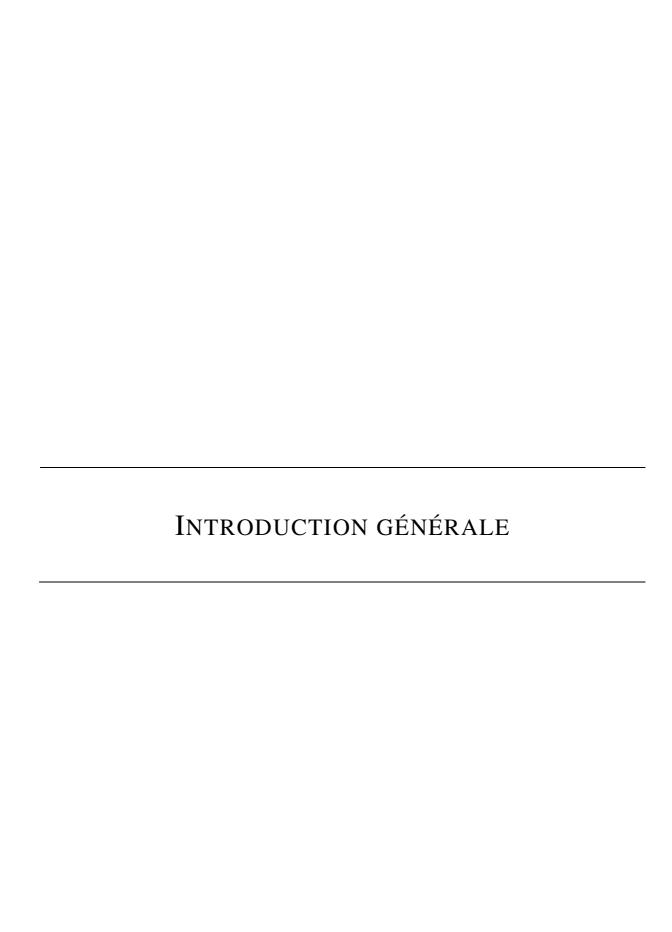
Figure 130 – Décomposition thermique et hydratation in-situ de UO ₂ F ₂ .xH ₂ O fourni par Orano
Etude réalisée par ATG couplée à un système de contrôle d'humidité (ATG-HR) 193
Figure 131 – Courbes DSC de β -UO ₂ F ₂ .1,57H ₂ O
Figure 132 – Géométrie Bragg-Brentano (configuration θ-θ)
Figure 133 – Courbes DSC d'un mélange de métaux : In, Sn et Pb
Figure 134 – Variation de taux d'hydratation de UO3am exMet par rapport à la masse de
l'échantillon en fonction de temps à 20, 30, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 60, 70 et 80 °C 239
Figure 135 – Courbes du prise en eau de UO ₃ am exMet, de la témperature et de l'humidité relative
en fonction du temps
Figure 136 – Les courbes DSC (a) $UO_3.1,02H_2O$ = UO_3 am exMet (HR \approx 80 % et 70 °C 3 h)
(b) $UO_3.1,08H_2O = UO_3am \ exMet \ (HR \approx 80 \% \ et \ 70 \ ^{\circ}C \ 18 \ h)$ (c) β - $UO_3.2,08H_2O = 100 \ ex \ ^{\circ}C \ 18 \ h$
UO ₃ am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 40 h) (d) β-UO ₃ .2,07H ₂ O = UO ₃ am exSTD
(HR \approx 97 % et 25 °C 40 h) (e) β + α -UO ₃ .2,07H ₂ O = UO ₃ am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C
70 h) (f) $UO_3.2,15H_2O = UO_3$ am exSTD (1 h d'agitation dans l'eau)
(g) α -UO ₃ .2,11H ₂ O = UO ₃ am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 400 h)
(h) UO ₃ .1,71H ₂ O= UO ₃ am exSTD (30 min sous vapeur d'eau bouillante)241
Figure 137 - Courbes DSC d'octahydrate et de nonahydrates conduites sous un flux d'azote
(a) Sulfate de thorium dihadratée (vitesse de chauffage 10 °C/min) (b) Sulfate de thorium
octahydratée (vitesse de chauffage 5 °C/min) (c) Sulfate de thorium nonahydratée (vitesse
de chauffage 10 °C/min)242
Figure 138 – Dispositif de pyrohydrolyse de UO ₂ F ₂
Figure 139 – Comparaison des diffractogrammes de poudres issues de traitement à 450° pendante de poudres de poud
1 h avec pression partielle d'eau (a) 100 mbar (b) 55 mbar (c) 20 mbar254
Figure 140 – Comparaison des diffractogrammes de poudres issues de traitement pendant 1 h
avec pression partielle d'eau 55 mbar (a) 500 °C (b) 470 °C (c) 450 °C (d) 430 °C (d) 430 °C (d) 450 °C (d) 4
(e) 400 °C254
$Figure\ 141-Diffractogrammes\ des\ poudres\ issues\ du\ traitement\ thermique\ de\ UO_2F_2.3.44H_2O\ and\ thermique\ de\ UO_2F_2.44H_2O\ and\ thermique\ de\ UO_$
450 °C sous pression partielle d'eau de 55 mbar et calcinées pendant (a) 10 h (b) 8 h
(c) 4 h (d) 2 h (e) 1 h
$Figure\ 142-Diffractogrammes\ des\ poudres\ issues\ du\ traitement\ thermique\ de\ UO_2F_2.3.44H_2O\ and the substitution of the substitution of$
430 °C sous pression partielle d'eau de 55 mbar et calcinées pendant (a) 15 h (b) 10 h
(c) 8 h (d) 1 h
Figure 143 – ATG sous flux d'air de (NH ₄) ₂ Th(SO ₄) ₂ (vitesse de chauffage 5 °C/min)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Demande mondiale en énergie primaire par combustible et différents scénarii
(en Mtep = million de tonnes d'équivalent pétrole) [10]
Tableau 2 – Matériaux pour le stockage de la chaleur sensible [29]
Tableau 3 – Point de fusion et chaleur latente de fusion pour des matériaux à changement de phase
inorganiques de type sels hydratés [36]
Tableau 4 – Point de fusion et chaleur latente de fusion pour des matèriaux à changement de phase
inorganiques de type métalliques [36]20
Tableau 5 - Comparaison des chiffres clés des systèmes de stockage de la chaleur à
absorption [61]25
Tableau 6 – Caractéristiques des matériaux poreux [17]26
Tableau 7 – Comparaison des chiffres clés de prototypes d'adsorption [61]30
Tableau 8 - Température de réaction et capacité de stockage de la chaleur des carbonates
métalliques [93]
Tableau 9 - Température de réaction et capacité de stockage de chaleur des sulfates
métalliques [93]
Tableau 10 – Température de réaction et capacité de stockage de chaleur des halogénures de sels
ammoniacaux [99,101]34
Tableau 11 – Température de réaction et capacité de stockage de chaleur des oxides métalliques
35
Tableau 12 - Température de réaction et capacité de stockage de chaleur des hydroxydes
métalliques [93]36
Tableau 13 – Comparaison des systèmes de stockage de la chaleur par voie chimique (Toutes ces
performances ne concernent que le chauffage)38
Tableau 14 – Comparaison des chiffres clés de prototypes des technologies pour le stockage de
la chaleur par des matériaux composites [17]40
Tableau 15 - Une comparaison des propriétés de différents types de stockage d'énergie
thermique [18,45,127,128]42
Tableau 16 – Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques de la schoepite et
de la métaschoepite

Tableau 17 – Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques des phase
$UO_3.xH_2O$ (x = 0,3;1)5
Tableau 18 – Comparaison des paramètres de maille et masses volumiques d'UO ₃ 50
Tableau 19 – Comparaison des masses volumiques d' $UO_3.xH_2O$ (x = 0-2,25)
Tableau 20 - Comparaison des données issues du traitement des courbes DSC des différente
phases hydratées UO ₃ .2H ₂ O et UO ₃ .1H ₂ O.
Tableau 21 - Comparaison des paramètres de maille, des distances An-O et des masse
volumiques des sulfates, hydroxosulfates et des oxohydroxosulfate de thorium e
d'uranium (IV)11
Tableau 22 – Conditions de calcination utilisées pour la synthèse de Th(SO ₄) ₂
Tableau 23 – Conditions expérimentales et sulfates de thorium hydratés obtenus par précipitation
(essais 1)
Tableau 24 – Mode d'obtention et conditions d'analyse des échantillons de Th(SO ₄) ₂ amorphe
étudiés en DVS
Tableau 25 – Comparaison des données issues des DSC des sulfates hydratés
Tableau 26 - Conditions opératoires utilisées pour la synthèse des sulfates d'uranium (IV) pa
précipitation
Tableau 27 – Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques de α -, β -ThBr ₄ e
$[Th(H_2O)_{10}]Br_4$
Tableau 28 - Rapport Br/Th calculé de [Th(H2O)10]Br4 et les composés issues de son
traitement
Tableau 29 – Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques de UF ₄ .xH ₂ C
$(0 \le x \le 2.5)$ et $U_3F_{12}(H_2O)$
Tableau 30 - Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques de UO ₂ F ₂ e
UO ₂ F ₂ .1,571H ₂ O
Tableau 31 – Energies de fusion et température de transition de phases des métaux de référence
In, Sn et Pb23
Tableau 32 - Exemple d'humidités relatives d'équilibre atteintes par utilisation de solution
salines saturées, en fonction du sel et de la température
Tableau 33 – Comparaison des synthèses d'UO ₃
Tableau 34 – Caractéristiques dimensionnelles des comprimés CP-exSTD-HB e
CP-exMet-HB242
Tableau 35 – Paramètres expérimentaux de cycle pour les comprimés CP-exSTD-HB 243
Tableau 36 – Paramètres expérimentaux de cycle pour les comprimés CP-exMet-HB24

Tableau 37 – Masses des comprimés CP-exSTD-HB et moyenne des masses, au fur et à mesure
des étapes
Tableau 38 : Masses des comprimés CP-exMet-HB et moyenne des masses, au fur et à mesure
des étapes
Tableau 39 - Nombre de molécules d'eau calculé à partir des masses des comprimés
CP-exSTD-HB pour chaque étape
Tableau 40 : Nombre de molécules d'eau calculé à partir des masses des comprimés
CP-exMet-HB pour chaque étape246
Tableau 41 – Paramètres expérimentaux de cycle pour la poudre P-exMet-HB246
Tableau 42 – Essai P-exMet-HB - masses par étape et pourcentages massiques calculés à partir
de l'étape 0D et à partir de l'étape précédente
Tableau 43 – Nombre de molécules d'eau calculé à partir des masses de la poudre P-exMet-HB
pour chaque étape247
Tableau 44 – Caractéristiques dimensionnelles des comprimés CP-exMet-HB(2) et
CP-exMet-HS247
Tableau 45 – Paramètres expérimentaux de cycle pour les comprimés CP-exMet-HB / HS 248
Tableau 46 – Paramètres expérimentaux de cycle pour les poudres P-exMet-HB / HS248
Tableau 47 – Masses des comprimés exMet-HB(2) / / HS et des poudres exMet-HB / / HS au fur
et à mesure des étapes249
Tableau 48 - Pourcentages massiques calculés à partir de l'étape 0D et à partir de l'étape
précédente pour les comprimés exMet-HB(2) / / HS et les poudres exMet-HB / / HS.249
Tableau 49 - Nombre de molécules d'eau calculé à partir des masses des comprimés
exMet-HB(2) / / HS et les poudres exMet-HB / / HS pour chaque étape250
Tableau 50 – Dimensions des comprimés CP-exSTD-HB
Tableau 51 – Dimensions des comprimés CP-exMet-HB / / HB(2) / / HS251
Tableau 52 – Perte de masse lors de la calcination de UO ₂ F ₂ .3,44H ₂ O et phase(s) observé(s) sur
les diffractogrammes en fonction de la pression partielle en eau et de la témperature de
recuit pour un palier de calcination d'une heure
Tableau 53 – Perte de masse observée lors de la calcination de UO ₂ F ₂ .3,44H ₂ O et phase(s)
observé(s) sur les diffractogrammes en fonction du temps de palier, de la température de
calcination pour une pression partielle d'eau de 55 mbar
Tableau 54 – Données d'affinement de la structure cristalline (NH ₄) ₂ Th(SO ₄) ₃ 257
Tableau 55 - Position des atomes, taux d'occupation et facteurs de déplacement de
$(NH_4)_2Th(SO_4)_3$



La part d'électricité d'origine nucléaire représente actuellement 72 % de la production d'électricité en France. Il s'agit du pourcentage d'électricité d'origine nucléaire le plus important au monde. Dans un contexte de transition énergétique et de réduction des émissions de CO₂, il faudrait maintenir cette part [1].

L'énergie nucléaire est basée sur le caractère fissile de l'U²³⁵, exploité en France dans des réacteurs à eau pressurisée (REP). L'uranium naturel est composé de 99,28 % d'U²³⁸, de 0,71 % d'U²³⁵ et de 0,0056 % d'U²³⁴ et doit être enrichi en U²³⁵ (3-5 %) puis converti en UO₂ préalablement à une utilisation en réacteur. L'ensemble des opérations chimiques permettant de passer du minerai uranifère à un oxyde d'uranium tétravalent répondant aux spécifications de l'ASTM est regroupé dans l'amont du cycle de combustible nucléaire. L'aval réunit la phase d'exploitation du combustible et son devenir une fois déchargé (Figure 1). Le travail développé dans le cadre de ce travail de thèse s'inscrit dans l'amont du cycle.

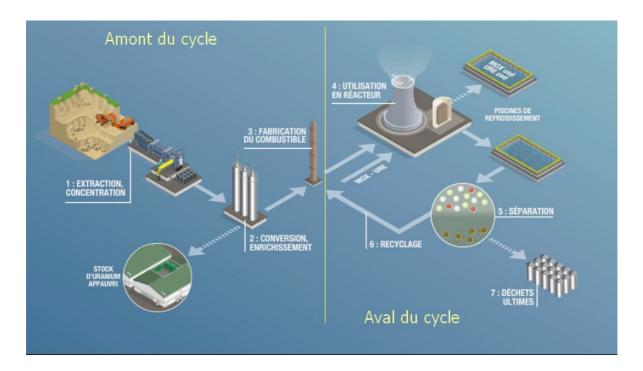


Figure 1 – Cycle du combustible nucléaire © CEA/Com Ci Com Ca

Amont du cycle du combustible nucléaire :

En préalable à l'enrichissement isotopique, l'uranium extrait du minerai est purifié et concentré. Les opérations de concentration ainsi que les premières étapes de purification sont effectuées sur les sites miniers où l'uranium est dissous, extrait et concentré sous forme d'oxyde d'uranium ou de peroxyde d'uranyle. La matière est ensuite acheminée en France, à l'usine de Malvési (Narbonne), où elle est à nouveau dissoute pour être purifiée par extraction liquide-

liquide. La désextraction de l'uranium conduit à une solution de nitrate d'uranyle pure. La solution est ensuite expurgée d'uranium par précipitation d'UO₃.

Pour être enrichi, l'uranium est combiné au fluor, élément chimique ne présentant qu'un seul isotope. L'oxyde d'uranium UO₃ pur est réduit en UO₂, hydrofluoré en UF₄, puis fluoré en UF₆. Ce dernier est sublimé (température de sublimation 56,5 °C [2]) pour être enrichi en U²³⁵ par ultracentrifugation gazeuse à l'usine George Besse II (Pierrelatte). L'UF₆ enrichi est envoyé à l'usine FBFC (Franco-Belge de Fabrication de Combustible) de Romans pour conversion en UO₂ puis fabrication des assemblages de combustible nucléaire.

Selon le plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs de 2016-2018 (PNGMDR 2016-2018) [3], la production d'électricité d'origine nucléaire française nécessite la production d'environ 1000 t d'uranium enrichi chaque année. Pour produire cette quantité d'uranium enrichi, environ 7000 t d'uranium naturel sont nécessaires, ce qui génère conjointement de l'ordre de 6000 t d'uranium appauvri. S'ajoute à ce flux annuel, environ 1500t d'uranium appauvri produit pour l'enrichissement d'uranium pour des clients étrangers. Fin 2013, le stock français d'uranium appauvri s'élevait à environ 290000 t. Fin 2017, il atteignait 315000 t (Figure 2).

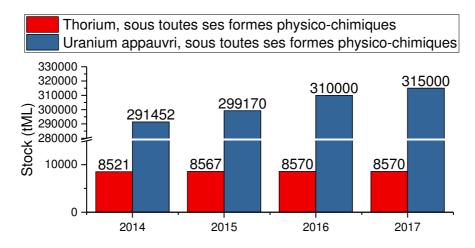


Figure 2 – Evolution du stock d'uranium appauvri et du thorium en France [4–6]

Gestion de l'uranium appauvri :

L'uranium appauvri est moins radioactif que l'uranium naturel car il est débarrassé en grande partie de l'isotope 235 (0,2 à 0,4 % contre 0,71 % au départ) mais aussi et surtout de l'isotope 234 provenant de la décroissance radioactive de l'uranium 238. La radioactivité de l'uranium appauvri représente environ 40 % de celle de l'uranium naturel. A l'heure actuelle,

l'uranium appauvri est entreposé sur les sites du Tricastin (Pierrelatte) et de Bessines-sur-Gartempe sous forme d'U₃O₈ conditionné dans des conteneurs en acier doux d'environ 3 m³. La stabilité de cette forme oxyde permet de réduire les risques toxicologiques et environnementaux en cas d'accident. L'enrichisseur devenant propriétaire de l'uranium appauvri, Orano possède l'ensemble du stock d'uranium appauvri issu de l'uranium qu'il enrichit pour les clients français (EDF) ou étrangers (américain, allemand, coréen...).

La France possède également un stock de thorium qui appartient pour un quart environ à Orano et aux trois quarts à Solvay. Ce stock issu du traitement industriel des minerais de terres rares telles que la monazite, (Ca²⁺, Ce³⁺, La,³⁺ Nd³⁺, Th⁴⁺)PO₄, est légèrement croissant [6] (Figure 2).

Selon le code de l'environnement, l'uranium appauvri comme le thorium entrent dans la catégorie des matières radioactives tant qu'une utilisation ultérieure est prévue ou envisagée. Une matière radioactive peut cependant être requalifiée en déchet radioactif par l'autorité administrative si ses perspectives de valorisation ne sont pas suffisamment établies.

Un bilan des filières de valorisation de l'uranium appauvri fait apparaître que celui-ci entre dans la composition du combustible MOx, mélange d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium issu du retraitement du combustible nucléaire usé. Le flux de consommation en uranium appauvri via cette filière est de l'ordre d'une centaine de tonnes par an. En fonction du cours de l'uranium naturel, de l'uranium appauvri a également été ré-enrichi en substitution de l'uranium naturel. Un ré-enrichissement conduit toutefois à produire majoritairement de l'uranium ultra-appauvri dont le taux d'enrichissement est de 0,1 à 0,2 % et qui, sous un certain seuil (estimé aujourd'hui autour de 0,1 %), ne peut plus être valorisé par cette voie. À plus long terme, les stocks d'uranium appauvri pourraient être valorisés à grande échelle dans des réacteurs de quatrième génération à neutrons rapides.

Concernant le thorium deux orientations sont envisagées pour la production d'énergie, (i) transition vers un cycle thorium au sein de réacteurs dédiés, ou (ii) introduction dans les réacteurs de technologie existante en complément du cycle uranium-plutonium [7,8].

Au regard de cet ensemble l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN) a considéré, dans son avis du 9 février 2016, que la possibilité technique de l'utilisation de l'uranium appauvri était confirmée par le retour d'expérience. L'agence a cependant indiqué que la partie non valorisable du stock d'uranium appauvri dans un parc de réacteurs à neutrons thermiques devrait être requalifiée en déchet de manière conservatoire et bénéficier d'une sécurisation des fonds nécessaires à sa gestion de long terme. Orano est donc à la recherche de pistes de

valorisation secondaires de l'uranium appauvri, qui permettraient de valoriser cet inventaire en attente de son utilisation dans les réacteurs de GEN (IV). Cette problématique, qui concerne l'ensemble des pays fournisseurs de services d'enrichissement, a conduit l'Agence pour l'énergie nucléaire de l'OCDE et l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) à proposer plusieurs voies de valorisation de l'uranium appauvri parmi lesquelles figurent le blindage de haute densité, une utilisation en tant que contrepoids, colliers de forage ou volant d'inertie ou une exploitation des propriétés physico-chimiques de l'uranium en tant que catalyseur, semi-conducteurs ou filaments de lampe [9]. Nous nous sommes ici intéressés à une voie originale qui concerne le stockage de la chaleur par voie thermochimique, l'objectif pour l'industriel étant de trouver des applications permettant d'utiliser des quantités importantes de matière sans conduire à une dissémination grand public.

<u>Transition énergétique et réseaux de chaleur :</u>

Des projections récentes prévoient que la consommation d'énergie primaire augmentera de 38 % dans le monde d'ici 2040, ce, quel que soit le scénario envisagé (Tableau 1) [10]. Le scénario basé sur les nouvelles politiques fournit une évaluation mesurée de l'orientation et des ambitions politiques actuelles, ainsi que de l'évolution continue des technologies connues, qui pourraient guider le secteur de l'énergie dans les décennies à venir. Le scénario des politiques actuelles se fonde uniquement sur les lois et règlements en vigueur. Le scénario de développement durable s'inscrit pleinement dans l'objectif de l'Accord de Paris sur les changements climatiques (COP21) [11] de limiter l'augmentation de la température à 2 °C par rapport à l'ère pré-industrielle. De plus, il prend en compte l'assurance d'accès universel à l'énergie moderne d'ici à 2030 et la réduction des décès dus à la pollution atmosphérique liée à l'énergie. Pour répondre aux besoins énergétiques croissants et préserver un développement durable la part de combustible fossile au niveau mondial doit diminuer au profit de la production d'énergie renouvelable (x3) et d'énergie nucléaire (x2) tout en augmentant l'efficacité énergétique.

Le secteur de l'électricité ne représente en réalité qu'un quart de la demande finale en énergie [12]. Par conséquent, des changements considérables dans les autres secteurs à forte demande énergétique tels que le chauffage et les transports sont également nécessaires. A titre d'exemple, le chauffage et le refroidissement consomment la moitié de l'énergie à l'échelle européenne et une grande partie est gaspillée alors que 75 % du carburant utilisé provient des combustibles fossiles (près de la moitié de gaz) [13]. Selon une infographie de la Commission Européenne sur le chauffage et le refroidissement, la chaleur industrielle gaspillée en Europe

pourrait couvrir 100 % des besoins en chauffage des bâtiments résidentiels et tertiaires [14]. L'un des moyens de résoudre ce problème consiste à associer l'industrie aux systèmes de chauffage urbain - une pratique déjà en place à Göteborg (Suède), où 90 % des immeubles sont chauffés à l'aide de la chaleur dégagée par les installations industrielles et les incinérateurs de déchets situés à proximité [13].

Tableau 1 – Demande mondiale en énergie primaire par combustible et différents scénarii (en Mtep = million de tonnes d'équivalent pétrole) [10]

			Nouv politi	velles iques		iques elles		oppent able
	2000	2017	2025	2040	2025	2040	2025	2040
Charbon	2308	3750	3768	3809	3998	4769	3045	1597
Pétrole	3665	4435	4754	4894	4902	5570	4334	3156
Gaz	2071	3107	3539	4436	3616	4804	3454	3433
Nucléaire	675	688	805	971	803	951	861	1293
Renouvelable	662	1334	1855	3014	1798	2642	2056	4159
Hydroélectrique	225	353	415	531	413	514	431	601
Bioénergie moderne	377	727	924	1260	906	1181	976	1427
Autre	60	254	516	1223	479	948	648	2132
Biomasse solide	646	658	666	591	666	591	396	77
Total	10027	13972	15388	17715	15782	19328	14146	13715
La part des combustibles fossiles	80 %	81 %	78 %	74 %	79 %	78 %	77 %	60 %
Émission CO ₂ (Gt)	23,1	32,6	33,9	35,9	35,5	42,5	29,5	17,6

Depuis 2012, la Commission Européenne [13] développe une stratégie visant à rendre le chauffage et le refroidissement plus efficaces et durables. La France s'est également fixé comme objectif une part de 32 % d'énergie renouvelable dans le mix de consommation finale brute en 2030, qui se décline pour le cas particulier de la production de chaleur et de froid par un objectif de 60 % d'énergie renouvelable et de récupération (EnR&R) en 2030 [15]. Afin d'accompagner un déploiement massif des réseaux de chaleur et répondre à l'objectif d'intégrer davantage d'EnR&R, les réseaux de chaleur pourront s'appuyer sur de nouveaux développements technologiques qui soient économiquement, énergétiquement environnementalement viables. Ces développements concerneront les réseaux de chaleur euxmêmes, mais également leurs moyens de production d'énergie, ainsi que leur gestion et leur pilotage. Ainsi, une transition vers des réseaux de chaleur plus intelligents et plus connectés

(smart grid thermique) sera mieux à même d'intégrer de manière optimisée une part massive d'énergies renouvelables. Une composante essentielle des smart grids en général réside en la capacité de stocker de l'énergie pour accommoder le décalage temporel entre une production d'EnR&R souvent intermittente et une demande fluctuante selon les heures de la journée et les saisons (Figure 3). Ainsi, la brique technologique « stockage de chaleur », objet de nos recherches, constitue un outil essentiel dans le développement à venir des réseaux de chaleur.

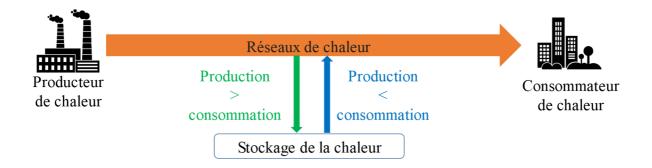


Figure 3 – Schéma d'un réseau en excès de production de chaleur

Les technologies de stockage actuelles sont diverses et présentent des degrés de maturité variables. Leurs coûts et leur valeur économique varient considérablement en fonction de l'utilisation (nombre de cycles), du volume d'énergie stockée (durée de stockage), de la puissance requise et de l'emplacement du bien de stockage (derrière le compteur, couplé à une centrale de production sur le réseau ou comme installation autonome).

Positionnement de l'étude :

Ce travail de recherche, financé par Orano et réalisé dans le cadre du Laboratoire de Recherche Commun sur le Cycle du Combustible nucléaire et la Chimie de l'Uranium (LR4CU), s'inscrit dans une stratégie visant, d'une part, à valoriser l'uranium appauvri et/ou le thorium, d'autre part, à améliorer l'efficacité énergétique des réseaux de chaleur via le développement de systèmes de stockage de la chaleur performants. L'étude a donc pour objectif d'identifier des matériaux à base d'uranium ou de thorium susceptibles d'être utilisés dans une perspective de stockage de la chaleur. Le manuscrit de thèse s'articule en quatre axes définis de la manière suivante.

Le chapitre I est un état de l'art sur les différentes technologies de stockage de l'énergie thermique. Il fait le point sur les différents modes de stockage de la chaleur (par chaleur sensible, par chaleur latente, par sorption ainsi que par réaction chimique), leurs avantages et

inconvénients, le degré de maturité des technologies existantes, les matériaux utilisés et les pistes de recherche actuelles. Cette première partie du travail a permis de définir un cahier des charges et de cibler un certain nombre de systèmes à base d'actinides dont l'étude approfondie fait l'objet des chapitres suivants.

Le chapitre II est consacré aux travaux réalisés sur les hydroxydes d'uranium VI, communément formulés $UO_3.xH_2O$ (x=0-2,25). Le chapitre III est dédié aux sulfates de thorium ou d'uranium hydratés, $An(SO_4)_2.xH_2O$ ($An=Th, U \; ; \; x=0-9$) et le chapitre IV aux halogénures d'actinides IV, $AnL_4.xH_2O$ ($An=U, Th \; ; \; L=Br, \; F \; ; \; x=0-10$) et aux fluorures d'uranyles, $UO_2F_2.xH_2O$ (x=0-5).

La structure des composés est rappelée en en-tête de chaque chapitre, ainsi que les modes de préparation des composés purs, la stabilité des phases et les relations existantes entre les différents taux d'hydratation d'une même famille de composés lorsqu'elles sont connues de la littérature. Les résultats expérimentaux obtenus pour chacun des systèmes sont recensés en deuxième partie de chaque chapitre.

Les études ont été conduites dans l'objectif de préciser les domaines de stabilité des phases, de définir les transitions possibles par hydratation/déshydratation et/ou par chauffage, de préciser les teneurs en eau et la vitesse de prise en eau des phases en fonction des conditions opératoires et de vérifier la cyclabilité des réactions d'hydratation et de déshydratation. Elles ont nécessité de mettre en œuvre un travail de synthèse permettant de s'assurer de l'obtention des phases pures, et de combiner les techniques de caractérisation usuelles de chimie du solide (diffraction des rayons X, thermodiffraction X, analyses thermiques, microscopie électronique) aux analyses plus inhabituelles telles que la Dynamic Vapor Sorption (DVS), la diffraction des rayons X sous humidité relative ou la gravimétrie sous humidité relative.

Les résultats les plus importants font l'objet d'une synthèse à la fin de chaque chapitre et sont rappelés en conclusion. Les perspectives envisagées à la suite de ce travail viennent clore le manuscrit.

CHAPITRE I ÉTAT DE L'ART SUR LE STOCKAGE DE LA CHALEUR

1 - Introduction

La chaleur est une énergie qui peut être transférée d'un corps chaud à un corps froid par un gradient de température [16]. L'utilisation d'une bouillote d'eau chaude est un moyen de stocker cette énergie et de la restituer progressivement. L'inverse est également possible : le stockage de l'eau sous forme de glace permet de conserver le froid en vue d'une utilisation ultérieure. Il s'agit là d'exemples connus mais le stockage de la chaleur couvre une gamme de fonctionnalité beaucoup plus large permettant de s'adapter aux besoins des particuliers comme aux usages industriels [17]. L'énergie solaire peut être stockée le jour et restituée la nuit pour répondre à un besoin journalier, la chaleur estivale peut également être stockée sur un temps long et restituée en hiver afin de satisfaire à des besoins saisonniers. Inversement, la fraîcheur hivernale peut être mise à profit pour climatiser les locaux en été.

L'agence internationale pour les énergies renouvelables décrit un système de stockage d'énergie en fonction des propriétés suivantes [18] :

- La capacité : elle définit l'énergie stockée dans le système et dépend du mode de stockage, du support et de la taille du système. La densité énergétique correspond à l'énergie stockée par unité de volume ou de masse [19,20] ;
- La puissance : elle définit la rapidité avec laquelle l'énergie stockée dans le système peut être déchargée et chargée ;
- L'efficacité : elle traduit le rapport entre l'énergie fournie à l'utilisateur et l'énergie nécessaire pour charger le système de stockage ;
- La période de stockage : elle définit la durée pendant laquelle l'énergie peut être stockée et s'étend de quelques heures à plusieurs mois ;
- Le temps de charge et de décharge : il définit le temps nécessaire pour charger/décharger le système ;
- Le coût : il fait référence à la capacité (€/kJ) ou à la puissance (€/kW) du système de stockage et dépend des coûts d'investissement et de fonctionnement de l'équipement et de sa durée de vie.

Il convient d'y ajouter des propriétés suivantes :

- La température de fonctionnement : l'Agence Internationale de l'Énergie distingue trois niveaux de température de fonctionnement : T < 100 °C (basse température), T° [100-400 °C] (température moyenne) et T > 400 °C (température élevée) [21] ;
- L'atmosphère et la pression de conditionnement ;

- La viabilité commerciale ;
- La cyclabilité, étroitement liée aux autres paramètres, affecte la durée de vie ;
- La compacité du système ;
- La stabilité thermique chimique et mécanique dans les conditions de fonctionnement ;
- La facilité de maintenance et d'intégration dans l'existant (bâtiment, réseau de chaleur, usine...);
- L'impact environnemental (toxicité, corrosivité, cycle de vie de la production au recyclage...).

Il existe 4 grands types de systèmes de stockage de la chaleur : le stockage à chaleur sensible, le stockage à chaleur latente, le stockage de la chaleur par sorption et par réaction chimique. Ces quatre modes de stockage se subdivisent en plusieurs catégories selon la technologie, l'état physique des matériaux ou la force des liaisons impliquées dans la transition (Figure 4). Chacun de ces systèmes répond de manière spécifique aux critères définis précédemment. A titre d'exemple, il apparaît que la densité énergétique moyenne d'un système de stockage à chaleur sensible est six fois plus faible que la densité énergétique moyenne d'un système de stockage de la chaleur par voie chimique (Figure 5). La suite du manuscrit s'attachera à décrire plus précisément le principe de chacune de ces technologies ainsi que les matériaux qui y sont associés.

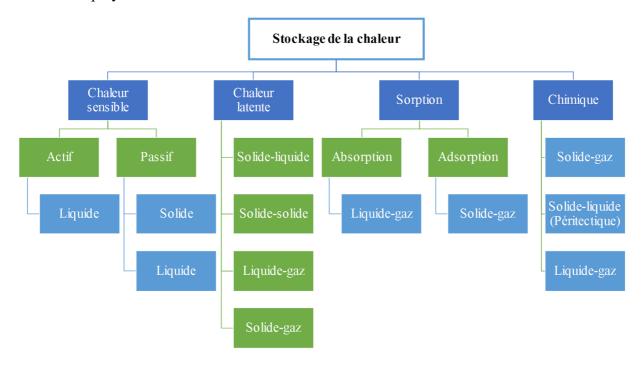


Figure 4 – Différents types de stockage de la chaleur

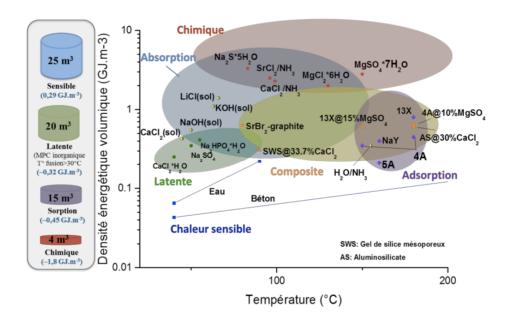


Figure 5 – Comparaison de la densité énergétique volumique de différents systèmes adaptés au stockage de la chaleur solaire en fonction de leur température opérationnelle [17,22–24]

2 - STOCKAGE DE LA CHALEUR SENSIBLE

Le stockage de la chaleur sensible est un procédé thermophysique qui consiste à stocker l'énergie thermique en chauffant un matériau sous forme liquide ou solide (par exemple l'eau, l'huile, le sable, des sels fondus ou des roches).

Ce mode de stockage basé sur la chaleur spécifique et le changement de température du matériau pendant les phases de charge et de décharge, présente l'avantage d'être économique et sans risque. La quantité de chaleur stockée dépend directement de la chaleur spécifique du matériau et de la quantité de matière selon équation (1). Elle varie linéairement avec la température (Figure 6a) [25].

$$Q_s = \int_{T_i}^{T_f} mc_p dT = mc_p (T_f - T_i)$$
 (1)

où Q_s est l'énergie de stockage, en joules ; m est la masse de caloporteur, en kg ; c_p est la chaleur spécifique, en J/(kg.K) ; T_i est la température initiale, en °C ; T_f est la température finale, en °C.

Lorsque le matériau de stockage (liquide) circule dans le système en tant que caloporteur, le système est dit actif [26]. Dans ce cas l'énergie thermique lui est transférée directement. Lorsque le matériau de stockage (liquide ou solide) est fixe, l'énergie thermique lui est transférée par le fluide caloporteur via un échangeur de chaleur (Figure 4).

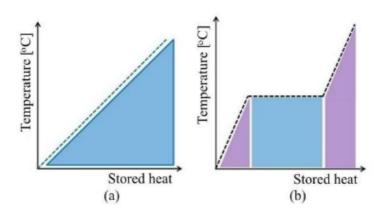


Figure 6 – Relation entre la température du matériau et l'énergie stockée en fonction du mode de stockage de l'énergie thermique (a) chaleur sensible; (b) chaleur latente [25]

Le Tableau 2 présente les chaleurs spécifiques à 20 °C des différents matériaux utilisés pour le stockage de la chaleur sensible. Etant donné sa grande chaleur spécifique, son faible coût et sa faible toxicité, l'eau constitue le matériau de stockage à chaleur sensible le plus populaire et le plus commercialisé. Elle a de nombreuses applications dans les domaines résidentiels [27] et industriels. Selon l'équation (1) une augmentation de température de 0,86 °C d'une tonne d'eau ou de 86 °C de 10 kg d'eau conduit au stockage d'un kilowattheure d'énergie. Pour comparaison, un kilowattheure d'énergie peut également être généré en soulevant une tonne d'eau à une hauteur d'environ 314 m [28].

Tableau 2 – Matériaux pour le stockage de la chaleur sensible [29]

Matériau	Densité, kg/m³	Chaleur spécifique, J/kg.K	Capacité thermique volumétrique, MJ/m³.K
Argile	1458	879	1,28
Brique	1800	837	1,51
Bois	700	2390	1,67
Béton	2000	880	1,76
Aluminium	2710	896	2,43
Fer	7900	452	3,57
Terre graveleuse	2050	1840	3,77
Magnétite	5177	752	3,89
Eau	988	4182	4,17
U [30]	19100	116	2,22
Th [30]	11720	113	1,32

Indépendamment des matériaux référencés dans le Tableau 2, les sels fondus sont également utilisés comme matériaux de stockage à chaleur sensible dans les centrales solaires telles que Themis, Andasol et Gemasolar, fondées dans les années 1980 [31,32]. La Figure 7 illustre le principe de fonctionnement général d'une centrale solaire comportant un système de stockage à chaleur sensible. Le sel fondu circule depuis le réservoir chaud vers le générateur de vapeur où l'échange de chaleur va entrainer la production de vapeur puis d'électricité. Le sel refroidi est ensuite stocké dans un réservoir en attente d'être réchauffé grâce à l'énergie solaire et d'une recirculation.

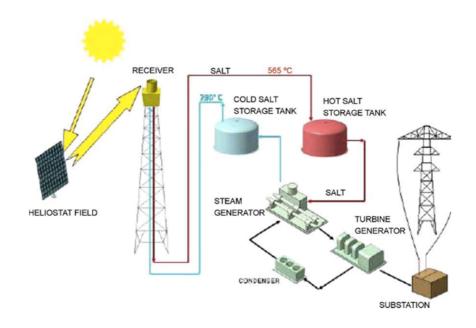


Figure 7 – Schéma d'une centrale solaire incluant un système de stockage à chaleur sensible [30]

3 - STOCKAGE À CHALEUR LATENTE

Les matériaux de stockage à chaleur latente sont également appelés matériaux à changement de phase (MCP) en raison du changement d'état physique associé à la libération ou à l'adsorption d'énergie. Dans ces systèmes, la chaleur dégagée ou stockée est principalement liée à l'enthalpie de changement d'état lorsque le matériau passe d'une phase solide à liquide, liquide à gaz ou de solide à gaz et inversement. Elle est, par conséquent, directement liée à la chaleur latente du matériau. Le principal avantage du stockage à chaleur latente par rapport au stockage à chaleur sensible réside à la fois dans la capacité à stocker 5 à 14 fois plus de chaleur, théoriquement de manière isotherme [33]. Dans les faits, la chaleur est stockée de façon isotherme lors du changement d'état. Une fois que la transformation est complète,

la température augmente de nouveau proportionnellement à l'énergie apportée jusqu'à atteindre la température de la source de chaleur (Figure 6b). Il est donc impossible de ne stocker que la chaleur latente puisque pour arriver au point de changement de phase, le matériau doit subir une montée en température, stockant inévitablement une part d'énergie sensible [34].

Comme indiqué Figure 4, le changement de phase peut impliquer des transitions solidesolide, liquide-gaz, solide-liquide et solide-gaz. Pour les systèmes liquide-gaz et solide-gaz, la chaleur latente est très élevée, mais le stockage pose des problèmes de contrôle associés aux fortes variations volumiques lors du changement de phase. Les systèmes les plus répandus sont donc les couples solide-liquide, qui présentent une variation de volume limitée au cours des échanges thermiques latents (généralement moins de 10 %) et une chaleur latente de fusion assez élevée. L'énergie de stockage Q_s, en joules, d'un système de stockage à chaleur latente présentant une transition solide-liquide est donnée par les équations (2) et (3) :

$$Q_{s} = \int_{T_{i}}^{T_{m}} mc_{p}dT + mf\Delta H_{s-l} + \int_{T_{m}}^{T_{f}} mc_{p}dT, \qquad (2)$$

$$Q_{s} = m \left[c_{ps} (T_{m} - T_{i}) + f \Delta H_{s-l} + c_{pl} (T_{f} - T_{m}) \right]$$
(3)

où t_i est la température initiale, en °C ; T_m est la température de fusion, en °C ; m est la masse de matériau, en kg ; c_{ps} est la chaleur spécifique moyenne de la phase solide comprise entre T_i et T_m , en kJ/(kg.K) ; c_{pl} est la chaleur spécifique moyenne de la phase liquide comprise entre T_m et T_f , en J/(kg.K) ; f est la fraction fondue ; ΔH_{s-l} est la chaleur latente de fusion, en J/kg.

Les MCP peuvent être utilisés pour le stockage d'énergie à court terme (quotidien) et à long terme (saisonnier). Selon la classification dérivée de celle d'Abhat [35] ils se divisent en trois grandes catégories définies en fonction de la nature chimique des matériaux : organiques, inorganiques ou mélange de phases formant un eutectique (Figure 8).

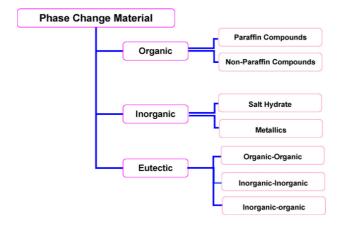


Figure 8 – Classification des MCP [35,36]

Les articles de revue qui référencent les technologies de stockage d'énergie à chaleur latente disponibles [36–43], décrivent la mise en œuvre du matériau en fonction de l'application visée. Une des pistes les plus intéressantes est la mise en œuvre dans les matériaux de construction (murs, plâtre) par imprégnation de MCP dans les matériaux poreux ou sous forme encapsulé [38]. Dans cette application, la température de fonctionnement typique est comprise entre 22 et 25 °C, mais elle peut varier en fonction du climat et des charges de chauffage/refroidissement. Pour des installations de refroidissement (température de fonctionnement 7-15 °C) et chauffage (40 à 90 °C) des containers en matériaux appropriés sont utilisés afin d'éviter la corrosion. A titre d'exemple le bâtiment du parlement hongrois à Budapest est toujours climatisé, avec la glace récoltée sur le lac.

Étant donné l'objectif initial de la thèse qui consiste à trouver des solutions de valorisation de l'uranium appauvri, seuls les systèmes entrant dans la catégorie des MCP inorganiques sont décrits plus précisément à la suite. Les deux principaux types de MCP inorganiques sont les hydrates de sel et les métaux.

3.1 - **Hydrates de sel**

Les sels hydratés sont formés de sels inorganiques (MA : M - métal, A - anion) et de n moles d'eau, formant un solide cristallin typique de formule générale MA.nH₂O en présence d'eau dans des rapports molaires spécifiques. Selon la structure ionique du sel, il existe un nombre fini d'hydrates qui peut se former. Le plus souvent, seuls un ou deux d'entre eux sont thermodynamiquement stables. A titre d'exemple, le chlorure de calcium (CaCl₂) forme deux hydrates : l'hexahydrate (CaCl₂.6H₂O) et le tétrahydrate (CaCl₂.4H₂O). Ces deux hydrates présentent des températures de fusion différentes qui dépendent de la teneur en eau ; l'hexahydrate a un point de fusion d'environ 30 °C alors que le tétrahydrate a un point de fusion d'environ 44 °C [44].

Lorsque les sels hydratés fondent, il se forme un hydrate de sel inférieur ou un sel anhydre [36] : l'eau est libérée de la structure cristalline et forme une solution aqueuse :

$$AB.nH_2O \rightarrow AB.mH_2O + (n - m)H_2O (m \le n)$$

Dans de nombreux cas, la teneur en eau initialement présente dans l'hydrate n'est pas suffisante pour permettre au sel anhydre de se dissoudre complètement. L'insolubilité du sel dans l'eau de son hydrate initial provoque une fusion non congruente. Dans ce cas, le sel anhydre se dépose au fond de la solution et ne parvient pas à se recombiner avec l'eau au

moment du refroidissement. L'ajout de produits chimiques peut empêcher la nucléation des hydrates de sel inférieurs en augmentant leur solubilité. Un autre point non négligeable est leur aptitude à corroder les métaux, ce qui rend la conception des réservoirs de stockage plus compliquée.

Un autre inconvénient des sels hydratés est relatif au phénomène de surfusion. La surfusion rend compte de la capacité du MCP à descendre sous le point de cristallisation tout en restant sous forme liquide (état métastable) au moment du refroidissement. Si la surfusion est importante, la chaleur est restituée à une température plus faible que la température de stockage. D'après la littérature un degré de surfusion de 5 à 10 °C peut aller jusqu'à empêcher la décharge du système de stockage [36]. Même si le problème de surfusion peut être évité en ajoutant des agents de nucléation, l'agglomération de cristaux de différentes tailles qui flottent dans le liquide reste un problème difficile à traiter [28]. Le développement de modèles numériques fiables traitant du phénomène de surfusion reste un défi du point de vue scientifique [45].

Les hydrates de sel ont fait l'objet de nombreuses études dans les applications de stockage de la chaleur en raison de leurs caractéristiques performantes : chaleur de fusion latente élevée par unité de volume, conductivité thermique relativement élevée, faible corrosivité et compatibilité avec les plastiques.

Les hydrates de sel référencés Tableau 3 sont des matériaux couramment étudiés pour les applications de stockage d'énergie thermique. Le sulfate de sodium décahydraté (Na₂SO₄.10H₂O), également appelé sel de Glauber, est souvent considéré pour les applications de chauffage de locaux en raison de sa température de fusion de 32,4 ° C. Cependant, ce sel fait face au double inconvénient de présenter une fusion non congruente et une surfusion. D'autres matériaux ayant des températures de fusion comparables, comme le chlorure de calcium hexahydraté, déjà mentionné, l'hydrogénophosphate de sodium dodécahydraté (Na₂HPO₄.12H₂O), le nitrate de zinc hexahydraté (ZnNO₃.6H₂O) et le chlorure de fer (III) hexahydraté (FeCl_{3.6}H₂O), peuvent être des solutions alternatives viables pour les applications de chauffage de locaux [44].

Tableau 3 – Point de fusion et chaleur latente de fusion pour des matériaux à changement de phase inorganiques de type sels hydratés [36]

Matériau	Point de fusion, °C	Chaleur latente de fusion, kJ/kg
K ₂ HPO ₄ .6H ₂ O	14	109
FeBr ₃ .6H ₂ O	21	105
Mn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25,5	148
CaCl ₂ .12H ₂ O	29,8	174
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	32	267
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	32,4	241
KFe(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	33	173
CaBr ₂ .6H ₂ O	34	138
ZnNO ₃ .6H ₂ O	36,1	134
FeCl ₃ .6H ₂ O	37	223
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	40	279
Mg(NO ₃).4H ₂ O	47	142
MgSO ₄ .7H ₂ O	48,5	202
CH ₃ COONa.3H ₂ O	58	265
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	65	190
Al(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	72	155
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	78	265
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	89,9	184
MgCl ₂ .6H ₂ O	117	167

Une publication de De Boer [46] sur l'utilisation de la chaleur résiduelle dans un processus en batch industriel a montré qu'il est possible d'économiser 56 % de la consommation en gaz pour la production de vapeur (8 bar 140 °C) en utilisant le sel $MgCl_2.6H_2O$ ($T_f = 117$ °C) comme MCP. Le retour sur investissement est de 18 ans.

3.2 - **Métaux**

Les MCP inorganiques entrant dans la catégorie des métaux comprennent les métaux à bas point de fusion et leurs alliages. Ces matériaux répondent aux exigences des centrales thermiques de grande capacité mais ils restent peu utilisés dans les applications de stockage de la chaleur en raison de leurs faibles chaleur spécifique et enthalpie de fusion par unité de masse, même s'ils présentent une enthalpie de fusion par volume et une conductivité thermique élevées

[47]. Certains matériaux sont présentés dans le Tableau 4. Le thorium et l'uranium possèdent des points de fusion beaucoup plus élevés que les métaux de référence.

Tableau 4 – Point de fusion et chaleur latente de fusion pour des matèriaux à changement de phase inorganiques de type
métalliques [36]

Matériau	Point de fusion, °C	Chaleur latente de fusion, kJ/kg
Gallium	30	80,3
Cerrolow eutectic	58	90,9
Bi-Cd-In eutectic Cerrobend eutectic	61	25
Cerrobend eutectic	70	32,6
Bi-Pb-In eutectic	70	29
Bi-In eutectic	72	25
Bi-Pb-tin eutectique	96	
Bi-Pb eutectique	125	
U [48]	1135	38,4
Th [49]	1750	59,5

4 - STOCKAGE DE LA CHALEUR PAR SORPTION ET PAR VOIE CHIMIQUE

Le stockage de la chaleur par sorption et par voie chimique se caractérise par l'utilisation des énergies de liaisons. Ces modes de stockage de la chaleur reposent sur la réaction réversible AB \leftrightarrows A + B. Le composé AB se décompose en produits A + B sous l'effet de la chaleur (phase de charge, endothermique). Les produits de réaction résultant peuvent être séparés et stockés jusqu'à ce que le processus de décharge, exothermique, soit requis. La chaleur est alors restituée en mettant en contact les phases A et B dans des conditions de pression et de température appropriées.

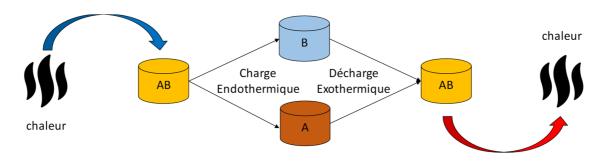


Figure 9 – Principe du stockage thermochimique de la chaleur

La réaction réversible AB \leftrightarrows A + B correspond à un équilibre chimique possédant une température d'inversion spécifique, T*. Elle se caractérise par l'énergie libre ΔG_{T*} à l'équilibre (4) [50] :

$$\Delta G_{T*} = \Delta H - T^* \Delta S = 0 \rightarrow T^* = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$
 (4)

où ΔH est l'enthalpie de réaction/adsorption/absorption, en J/mol ; T* est la température d'inversion spécifique, en °C ; ΔS est l'entropie de réaction/adsorption/absorption, en J/°C.

A la température $T > T^*$, la réaction est endothermique : il s'agit du processus de stockage de la chaleur. Lorsque les réactifs sont remis en contact à la température T, inférieure à T^* , il se produit une réaction exothermique et donc un dégagement de chaleur. Le stockage peut être maintenu sur le long terme tant que la température de stockage, T_s , reste supérieure à la température d'inversion, T^* .

Pour une température de stockage T_s faible (et donc une température d'inversion faible), l'obtention d'une densité d'énergie élevée (c'est-à-dire une différence d'enthalpie élevée $\Delta H = T^*\Delta S$) implique une différence d'entropie élevée. Cette dernière peut être obtenue par passage d'un état solide ou liquide (état ordonné) à un état gazeux (état désordonné) [50]. Une réaction solide/gaz ou liquide/gaz est préférable du fait qu'il est facile de séparer le composant gazeux du composant solide ou liquide, et d'assurer ainsi le stockage d'énergie sur une longue période en empêchant la réaction inverse. Pour une sorption ou une réaction chimique, l'énergie de stockage Q_s , en joules, est donnée par l'équation (5). Selon cette équation les pertes thermiques des unités de stockage contenant les produits A et B sont limitées aux effets thermiques sensibles, qui sont généralement faibles comparés à ceux de la chaleur de sorption/réaction.

$$Q_s = \int_{T_i}^{T_f} mc_p dT + n\Delta H \tag{5}$$

où m est la masse de matériau, en kg ; c_p est la chaleur spécifique de matériau, en J/(kg.K) ; T_i est la température initiale, en °C ; T_f est la température finale, en °C ; n est le nombre de moles de réactif ayant réagi, en mol ; ΔH est l'enthalpie de réaction/adsorption/absorption, J/mol.

Actuellement le couple solide/gaz est le plus étudié. Le stockage de la chaleur par sorption ou réaction chimique pour un couple solide/gaz utilise des matériaux solides placés en réacteurs à lit fixe [51] ou en réacteurs à lit fluidisé [52]. En termes de fonctionnement ces systèmes peuvent être ouverts ou fermés.

Les systèmes ouverts fonctionnent à pression atmosphérique. Le fluide est usuellement l'air humide. Les molécules d'eau sont captées/relâchées de/dans l'environnement directement par transfert de masse obtenu grâce à la différence de concentration. L'échange de chaleur se fait entre le fluide et le matériau de stockage. Dans certains cas l'humidité nécessaire est atteinte à l'aide d'un humidificateur additionnel [53,54]. L'avantage des systèmes ouverts réside dans l'absence de condenseur et donc dans la simplicité du système qui permet d'en diminuer le coût. Les systèmes ouverts se limitent par contre à l'utilisation des composants de l'air pour la réaction. L'autre limitation majeure de ce système est associée au transfert de masse. Le taux d'hydratation peut être amélioré en agissant sur la perméabilité du lit [54].

Les systèmes fermés ou pompes à chaleur thermochimiques sont constitués d'un condenseur, d'un évaporateur et d'un ou de deux réacteurs (Figure 10) [55]. Ces systèmes permettent de valoriser et de stocker l'énergie thermique via la réaction réversible entre substances chimiques sans échange de la matière avec l'environnement [56]. L'augmentation de pression générée pendant la phase de charge (décomposition de AB) entraı̂ne le gaz B vers le condenseur où il se condense avec libération de chaleur. En mode de décharge le gaz condensé est chauffé. Au moment de l'évaporation, il se crée une différence de pression qui assure le transfert du gaz depuis l'évaporateur vers le matériau actif. La réaction entre A et B entraîne une libération de chaleur transmise au milieu extérieur via un échangeur de chaleur. Ce mode de fonctionnement présente de nombreux avantages tels qu'un transfert de masse rapide grâce à la différence de pression dans le système, la possibilité de travailler à des températures plus élevées et d'utiliser un gaz réactif autre que l'eau (NH3, CO2, SO2 etc.). Le transfert de chaleur est la principale limitation des systèmes fermés : une augmentation de la conductivité thermique, même limitée, améliore fortement la vitesse de réaction et donc les performances du système [54]. Les inconvénients du système fermé sont liés à sa complexité de mise en œuvre du fait des nombreux éléments du système, à son fonctionnement sous pression et à son coût élevé [53,54]. La puissance spécifique moyenne d'un système fermé est inférieure à celle d'un réacteur ouvert, néanmoins, le système ouvert est désavantagé par rapport au système fermé lorsqu'on souhaite augmenter la densité énergétique du réacteur [54].

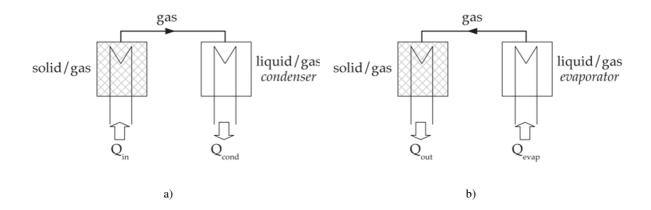


Figure 10 – Principe de fonctionnement d'une pompe à chaleur (a) lors de desorption (stockage) (b) lors d'adsorption (libération) [50]

Les options envisagées pour le stockage de la chaleur par voie chimique sont associées à une large gamme de matériaux [57] dont les principes d'échanges thermiques se basent sur des processus d'adsorption, d'absorption ou des réactions chimiques (Figure 4). Les divers procédés de stockage ainsi que les matériaux qui y sont associés sont présentés à la suite.

4.1 - Stockage de la chaleur par sorption

Le stockage de l'énergie thermique par sorption inclut les modes de stockage par absorption, phénomène de pénétration d'un gaz/liquide dans un liquide/solide, et par adsorption, phénomène de fixation d'un gaz/liquide à la surface d'un solide.

4.1.1 - Stockage de la chaleur par absorption

L'absorption est le processus par lequel un matériau (absorbat) est retenu par un autre (absorbant); cela peut être la solution physique d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide dans un liquide, ou la fixation de molécules de gaz, d'une vapeur, d'un liquide ou d'une substance dissoute à la surface d'un solide par des forces physiques de type capillaire par exemple [16].

Le stockage de la chaleur par absorption est plus approprié pour un cycle fermé qui consiste dans ce cas en un évaporateur/condenseur contenant le gaz réactif (absorbat) et un absorbeur/désorbeur (générateur) remplie d'une solution (absorbant ou absorbat/absorbant). En phase de décharge, le gaz est absorbé par la solution dans l'absorbeur : la chaleur libérée est transmise à l'objet à chauffer, ce qui a pour effet de diminuer la pression dans le système. En conséquence, le gaz contenu dans l'évaporateur s'évapore en absorbant la chaleur de l'objet à

refroidir. En mode de régénération, l'absorbat est extrait du mélange contenu dans le désorbeur par chauffage et condensée dans le condenseur.

L'utilisation du principe d'absorption dans un objectif de réfrigération est ancienne puisqu'en 1856 Charles Tellier a conçu une armoire frigorifique basée sur ce principe [58].

Les couples les plus connus à l'heure actuelle sont CaCl₂/H₂O, Glycérine/H₂O, KOH/H₂O, LiBr/H₂O, LiCl/H₂O, NaOH/H₂O et H₂O/NH₃, dont les performances ont été comparées par Liu et al. [59]. Les densités de stockage sont reportées Figure 11.

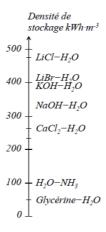


Figure 11 – Densité de stockage de différents couples de stockage de la chaleur par absorption

Des études plus poussées ont été conduites sur certains de ces systèmes (Tableau 5).

N'Tsoukpoe et al. [45,60] ont réalisé une étude sur le couple d'absorption LiBr/H₂O en proportion respective 46 kg/42,5 kg. La densité d'énergie théorique de la solution est de 330 kWh/m³ (décharge à 90 °C) alors que la densité d'énergie utile du matériau est de 120 kWh/m³ et qu'elle descend à 66 kWh/m³ sur un petit prototype non optimisé en fonctionnement inter-saisonnier.

Bales et al. [61] ont étudié le couple LiCl/H₂O. Le prototype TCA (Thermo Chemical Accumulator) de la société suédoise ClimateWell AB possède d'une densité énergétique supérieure à au prototype EMPA (Weber et al.) alors que les densités énergétiques des matériaux sont comparables ce qui démontre l'importance d'optimiser la compacité du système et la nécessité de prendre en compte l'enthalpie de dissolution dans l'expression générale de l'énergie stockée (équation (5)). Tanaka et al. [62] ont également introduit la chaleur de dilution de l'acide sulfurique dans l'eau dans cette même expression.

Tableau 5 – Comparaison des chiffres clés des systèmes de stockage de la chaleur à absorption [61]

Paramètre	TCA	EMPA	LOCIE	LOCIE
Référence	[64]	[63]	[63]	[64]
Température de décharge, °C	80-100	95	90	60
Type de système	Fermé	Fermé	Fermé	Fermé
Prix de matériau €/m³	3600	250		
Matériau de stockage	LiCl	NaOH	LiBr	КСООН
Masse de matériau utilisé, kg	54	160	46	
Capacité de stockage, GJ	0,13	0,03		0,03
Densité énergétique de matériau, GJ/m ³	0,91	0,90	0,43	
Densité énergétique de prototype, GJ/m ³	0,31	0,02	0,24	-
Puissance de charge, kW	15	1	1-2	1,5-2
Puissance de décharge, kW	8	1	0,3-0,5	0,2-0,66

Les avantages des systèmes de stockage de la chaleur par absorption résident dans la simplicité de mise en œuvre et dans la vitesse de transfert de masse. Les inconvénients sont le coût élevé des matériaux actifs, la corrosion du fait de l'utilisation de solutions agressives et donc le contrôle de la pureté de solution afin d'éviter d'en modifier les propriétés.

4.1.2 - Stockage de la chaleur par adsorption

L'adsorption est une augmentation de la concentration d'une substance dissoute à l'interface d'une phase condensée et d'une phase liquide en raison de l'implication de forces de surface. L'adsorption se produit également à l'interface d'une phase condensée et d'une phase gazeuse [16]. A la différence du phénomène d'absorption précédemment décrit, les molécules ne pénètrent pas à l'intérieur de la phase liquide ou solide.

Les interactions qui retiennent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant mettent en jeu un phénomène de **physisorption**. Les forces de liaisons intermoléculaires impliquées sont faibles, de type forces de van der Waals, et n'entrainent pas de modification significative de la structure des orbitales électroniques des espèces concernées [16]. Dans certains cas une **chimisorption**, adsorption chimique résultant de la formation de liaisons chimiques (interaction forte) entre l'adsorbant et l'adsorbat **dans une monocouche**, peut avoir lieu [16]. Le problème de la distinction entre chimisorption et physisorption est fondamentalement le même que celui de la distinction entre interaction chimique et physique en général. Aucune distinction absolument nette ne peut être faite et il existe des cas intermédiaires, par exemple, l'adsorption impliquant de fortes liaisons hydrogène ou un faible transfert de charge.

Comparativement au stockage chimique par absorption le stockage chimique par adsorption utilise un matériau de sorption solide et peut fonctionner en tant que système ouvert ou fermé, mais le transfert de masse est plus complexe. Le fluide de travail est, normalement, l'eau ou le méthanol. Les paramètres clé d'adsorption sont la surface spécifique et le type de porosité. Il se distingue 3 types de porosité selon la taille des pores : microporosité (diamètre < 2nm), mésoporosité (2nm \le diamètre ≤ 50 nm) et macroporosité (diamètre > 50 nm) [65]. La diffusion au sein de la structure et la cinétique d'adsorption dépendent beaucoup de la taille des pores : un matériau d'adsorption possédant des pores de petite taille présente une capacité d'adsorption plus importante.

Pour faire fonctionner efficacement les systèmes de stockage par adsorption, un adsorbant approprié doit être utilisé. Le Tableau 6 présente les caractéristiques des matériaux d'adsorption le plus étudiés à ce jour : gel de silice, zéolithes, aluminophosphates et silico-aluminophosphates (AlPOs and SAPOs), charbons actifs, alumines activés, metal—organic frameworks (MOFs).

Adsorbant	Surface spécifique, m ² /g	Taille des pores, nm	Porosité interne
Gel de silice	400-800	2,0-5,0	0,4-0,5
Zéolithes	500-1000	0,3-0,8	0,3-0,4
Charbons actifs	400-2000	1,0-4,0	0,4-0,8
Alumines activés	200-400	1,0-6,0	0,3-0,6
MOFs	500-4000	1,0-10,0	-

Tableau 6 – Caractéristiques des matériaux poreux [17]

Les progrès scientifiques récents permettent la commercialisation de pompes à chaleur à adsorption ce qui démontre la viabilité de ces systèmes [66].

Le gel de silice est un polymère d'hydroxyde de silice de formule Si(OH)₄. Il est amorphe aux rayons X et possède une distribution de taille de pores de 2 à 5 nm. L'adsorption des molécules d'eau à la surface est assurée par la présence des groupements silanol (≡Si-OH). La calcination du gel de silice diminue le nombre de groupes silanol libres à la surface ce que diminue les performances d'adsorption [67]. Les inconvénients du gel de silice sont liés à l'impossibilité de travailler à des températures supérieures à 180 °C et à la faible élévation de température pendant l'adsorption ce qui nécessite d'atteindre une haute pression de vapeur d'eau pour améliorer les performances [31]. L'utilisation d'un système fermé est donc

nécessaire. Le prototype d'un système fermé utilisant un gel de silice a été développé dans le cadre du projet MODESTORE [68]. Les données énergétiques relatives à la réalisation de ce prototype sont rassemblées Tableau 7.

Les zéolithes sont des minerais microporeux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés de métaux des I^{er} et II^{èmes} groupes de la classification périodique des éléments. Les cations et les absorbants (eau principalement) sont mobiles au sein de la structure, ce qui permet d'une part des échanges ioniques, d'autre part une déshydratation partielle réversible. Les zéolithes sont des polymères inorganiques très complexes, ils possèdent une structure cristalline et donc une taille de pores définie qui peut limiter le passage de certaines molécules. Elles peuvent avoir une origine naturelle ou artificielle. Pour le stockage de la chaleur les zéolithes de types A $(Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}].27H_2O)$ et X $(Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}].264H_2O)$ sont les plus étudiées. Le diamètre des pores de la zéolithe de type A est d'environ 0,4 nm, tandis que le diamètre des pores de la zéolithe de type X est d'environ 1 nm [55]. Le rapport Si/Al est responsable des propriétés hydrophiles des zéolithes et leur capacité d'adsorption. En diminuant le rapport Si/Al la capacité d'adsorption augmente, mais la température de désorption augmente aussi (> 200 °C) [69,70]. Des recherches montrent que les capacités d'adsorption et la chaleur intégrale de sorption des zéolithes peuvent être augmentées par échange d'ions avec des ions de tailles et charges différentes [69]. Par exemple, le remplacement du sodium par du lithium dans la zéolithe 13X augmente la densité énergétique de 45 %, mais la température de désorption augmente également (> 180 °C) [69].

Les zéolithes présentent l'avantage de pouvoir être utilisées en systèmes ouverts et de réduire le coût des réacteurs [23]. La Figure 12 représente l'adsorption maximale en eau de certains adsorbants disponibles sur le marché. Les zéolithe 4A et 13X peuvent respectivement atteindre 25 % et 32 % de leur poids sec. Le gel de silice à pores étroits peut adsorber 38 % d'eau. Les adsorbants Sizeo et SWS mentionnés dans le tableau correspondent à des adsorbants spéciaux constitués d'un mélange de zéolithe et gel de silice (Sizeo) ou d'un gel de silice à pores larges rempli de LiCl absorbant liquide (SWS) [55].

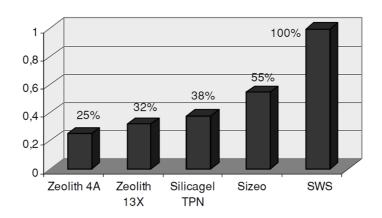


Figure 12 – Sorption maximale d'eau de différents adsorbants [55]

Les aluminophosphates (AlPOs) et silico-aluminophosphates (SAPOs) sont des matériaux qui s'apparentent aux zéolithes. Les structures d'AlPO_{4-n} (n dénote un type de structure particulier) sont construites de l'assemblage alternatif de tétraèdres [AlO₄] et [PO₄] [71]. Les silicoaluminophosphates sont obtenus par remplacement des [PO₄] par des tétraèdres [SiO₄]. En dépit de leur stabilité souvent excellente et de leur forte affinité pour les adsorbants polaires, l'utilisation de ce type de matériaux est entravée par les coûts élevés des synthèses hydrothermales/solvothermales [72].

Les metal–organic frameworks (MOFs) sont des polymères de coordination cristallisés formés d'ions métalliques liés par des ligands organiques pontants [73]. Les MOFs entrent dans la catégorie des matériaux microporeux. Leurs structures et leurs hautes surfaces spécifiques confèrent à ces matérieux des propriétés d'adsorption phénoménale (0,75g d'eau par 1g de matériau sec) [74]. Le MIL-100(Al) de formule 3D-{Al₃O(X)(H₂O)₂[btc]2.nH₂O} (X = OH, F, btc = benzene-1,3,5-tricarboxylate, trimesate) [74], le fumarate d'aluminium de formule [Al(OH)(O₂C-CH]CH-CO₂)] [75], le CAU-10-H de formule [Al(OH)(1,3-BDC)] [76] et le MIL-101(Cr) [77] (Figure 13) sont des matériaux très prometteurs, mais actuellement le coût des matières premières, la faible disponibilité des composés et la complexité de la synthèse freinent leurs développement dans le domaine de stockage de la chaleur [72].

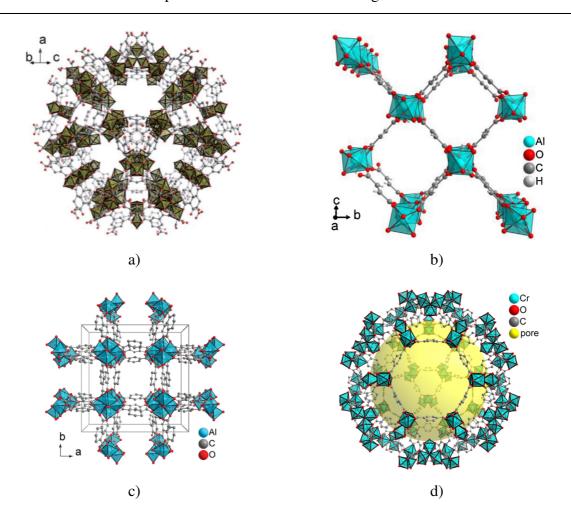


Figure 13 – Structures des MOF à haute capacité d'adsorption (a) MIL-100(Al) [74], (b) fumarate d'aluminium [75,78], (c) CAU-10-H [79] (d) MIL-101(Cr) [80]

Les charbons actifs sont des matériaux à base de carbone poreux, hydrophobes, de structure amorphe aux rayons X. Ils sont généralement obtenus par carbonisation d'un précurseur (charbon, bois, polymères, etc.) à haute température (700-800 °C). Les avantages des charbons actifs sont le prix, l'abondance, les hautes performances du matériau du point de vue transfert de masse et de chaleur, la stabilité thermique, la cyclabilité et la non-corrosivité.

Le Tableau 7 présente une comparaison des chiffres clés tirés de la réalisation de prototypes de systèmes de stockage de la chaleur par adsorption.

L'entreprise ZAE Bayern [81] a développé un prototype mobile de stockage de la chaleur fatale se basant sur l'utilisation de zéolithe. Un camion chargé par un prototype de 14 t à base de zéolithe 13X récupère la chaleur perdue de l'usine et la transporte à l'utilisateur. 99 cycles ont été effectués. Cette technologie est rentable et permet d'économiser 616 kg de CO₂ par cycle.

D'autres prototype de stockage de la chaleur à base de zéolithes ont montré de bonnes performances avec une puissance pouvant aller jusqu'à 2,25 kW pendant 6 h [81].

Le projet Modestore [58] a permis la conception d'un prototype de laboratoire contenant 200 kg de gel de silice (température de décharge = 88 °C). Ce système présente une faible densité énergétique tandis que le prix du matériau reste assez élevé (4300 €/m³).

	Modestore	SPF	Monosorp	Staid	ZAE Bayer
Référence	[58]	[61]	[61]	[82]	[81]
Température de décharge, °C	88	180	180	180 et 120	130
Type de système	Fermé	Fermé	Ouvert	Ouvert	Ouvert
Prix de matériau €/m³	4300	3000	2500-3500		
Matériau de stockage	Gel de silice	Zéolithe 13X	Zéolithe 4A	Zéolithe 13X	Zéolithe 13X
Masse de matériau utilisé, kg	200	7	70	40	14000
Capacité de stockage, kWh	13	1	12		2300
Densité énergétique de matériau, kWh/m³	50	180	160		
Densité énergétique de prototype, kWh/m ³	33,3	57,8	120	114	103
Puissance de charge, kW	1-1,5	-	2-2,5		
Puissance de décharge, kW	0,5-1	0,8-1,8	1-1,5	2,25	

Tableau 7 – Comparaison des chiffres clés de prototypes d'adsorption [61]

4.2 - Stockage de la chaleur par réaction chimique

Le stockage de la chaleur par réaction résulte de la coexistence de deux phénomènes qui sont la chimisorption et **la réaction chimique**. Cette dernière se définit comme la conversion chimique d'éléments et de composés connus (réactifs) en d'autres substances ou produits impliquant la rupture et la formation de liaisons chimiques [83].

L'énergie apportée par la réaction chimique impliquent des liaisons fortes, c'est la raison pour laquelle les matériaux de stockage de la chaleur par réaction chimique permettent théoriquement d'atteindre des densités d'énergie élevées, allant jusqu'à 2,8 GJ/m³ (MgSO₄.7H₂O) [84]. Dans les faits, l'efficacité du matériau et le taux réel de chargement/déchargement limitent cette valeur.

Ce système de stockage de la chaleur offre un panel de températures de fonctionnement très large et donc des applications dans des domaines variant de l'habitat (basses températures) [85] aux applications industrielles (moyennes-hautes températures) [46,86,87] en passant par

l'automobile [88] et l'aéronautique [89,90]. Bien qu'il s'agisse de systèmes de maturité technologique moindre que les systèmes de stockage à chaleur sensible ou latente, des pilotes ont été mis en place à l'échelle du laboratoire et seront décrits dans les paragraphes suivants [85,91].

Deutsch et al. [92] ont développé un algorithme (logiciel HSC Chemistry) qui a permis de sélectionner 1012 systèmes chimiques potentiels, sur la base de composés existants, pour une utilisation comme matériaux de stockage de la chaleur par réaction solide-gaz (gaz sélectionnés : H₂O, CO₂, NH₃, SO₂ et O₂) [92]. Par utilisation du même logiciel, L. André et al. [93] ont déterminé de nombreux couples chimiques possibles dans un objectif de stockage de la chaleur par réaction chimique à haute température (Figure 14). Une partie des valeurs obtenues pour les matériaux de stockage à basse température est présentée Figure 5.

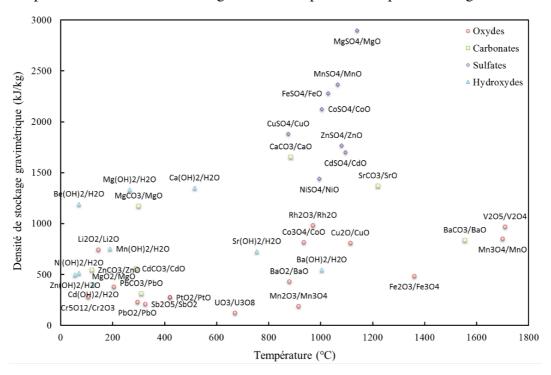


Figure 14 – Candidats pour le stockage de la chaleur par voie chimique à haute température [93]

Les matériaux les plus prometteurs sont les sulfates, les carbonates, les hydroxydes, les hydrates de sels, les sels d'ammonium et les oxydes. La suite du manuscrit détaille ces différents systèmes chimiques en commençant par ceux qui ne sont utilisables qu'en systèmes fermés.

4.2.1 - Carbonates

La réaction de décarbonatation de carbonates métalliques présente une forte densité énergétique (Tableau 8). Ces systèmes possèdent des températures de fonctionnement situées

sur une gamme moyenne à haute. L'énergie utilisée est associée à l'enthalpie de carbonatation/décarbonatation de l'oxyde métallique selon l'équation suivante :

$$MO_x(s) + xCO_2(g) \leftrightarrow M(CO_3)_x(s) + x\Delta Hr (M = métal)$$

Matériau chimique	Température, °C	Enthalpie de réaction, kJ/mol	Densité d'énergie gravimétrique, kJ/kg
CaCO ₃ /CaO	885	165,8	1657
SrCO ₃ /SrO	1220	202,3	1371
MgCO ₃ /MgO	300	99,0	1174
BaCO ₃ /BaO	1555	165,1	836,6
CdCO ₃ /CdO	290	96,6	560
ZnCO ₃ /ZnO	120	68,3	545
PbCO ₃ /PbO	310	83,9	314

Tableau 8 – Température de réaction et capacité de stockage de la chaleur des carbonates métalliques [93]

Le couple présentant les meilleures performances énergétiques au coût le plus bas est CaCO₃/CaO. La capacité énergétique de ce système, comme celles des couples SrCO₃/SrO [94] et MgCO₃/MgO [95], se dégrade cependant au fur et à mesure des cycles de carbonatation/calcination du fait d'un phénomène de frittage des grains. Parmi les solutions proposées pour y pallier, figurent l'hydratation pendant ou après la calcination, l'ajout d'agents stabilisants [93], la dispersion du matériau sur un support (zircone stabilisée à l'yttrium) [94] ou l'addition d'un oxyde. A titre d'exemple, l'ajout de MgO permet de stabiliser la microstructure du système SrCO₃/SrO et d'en inhiber le frittage [96]

4.2.2 - Sulfates métalliques

Les sulfates métalliques sont des candidats potentiels pour le stockage thermochimique de la chaleur du fait d'enthalpies de réaction élevées. Leurs températures de fonctionnement sont comprises entre 900 °C et 1400 °C environ (Tableau 9). Deux chemins réactionnels utilisant soit $SO_2(g)$ soit $SO_3(g)$ sont possibles :

$$\begin{split} MO_x(s) + xSO_2(g) + x/2O_2(g) &\longleftrightarrow M(SO_4)_x \ (s) + x\Delta Hr \ \big(M = \text{m\'etal} \big) \\ MO_x(s) + xSO_3(g) &\longleftrightarrow M(SO_4)_x(s) + x\Delta Hr \end{split}$$

La réversibilité de la réaction des sulfates d'Al, Cu, Co, Fe, Mg, Ni et Zn a été étudiée par Tmar et al. [97] qui ont montré la formation d'oxysulfates ou d'oxydes intermédiaires [98]. L'utilisation des sulfates reste cependant limitée par les problèmes de corrosion générés et dont il faut tenir compte lors du choix des matériaux pour un système de stockage.

 SO_3 $SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ Matériau Température, Capacité, Température, Enthalpie de Réaction Capacité, °C enthalpie, kJ/kg °C réaction, kJ/mol kJ/kg kJ/mol MgSO₄/MgO 1360 248,703 2066,2 1140 348,766 2897,5 MnSO₄/MnO 1215 257,04 1702,2 1065 357,827 2369,7 FeSO₄/FeO 2279,78 1165 247,502 1629,3 1030 346.318 CaSO₄/CaO 1130 230,177 1485 1005 329,564 2126,3 CuSO₄/CuO 930 202,312 1267,5 300,373 1881,9 875 ZnSO₄/ZnO 1315 187,634 1162 1080 285,514 1768,2 CdSO₄/CdO 1196 1095 354,504 1700,5 1270 249,442 NiSO₄/NiO 920 321,37 2076 995 222,755 1439,4

Tableau 9 – Température de réaction et capacité de stockage de chaleur des sulfates métalliques [93]

4.2.3 - Sels ammoniacaux

De par leur disponibilité, leur faible coût et la large gamme de température de travail possible des halogénures d'ammoniaque, ces composés constituent de matériaux de choix pour le stockage de la chaleur par réaction chimique (Tableau 10).

L'énergie du stockage met en jeu l'enthalpie de la réaction suivante :

$$M_xL_y(s) + nNH_3(g) \leftrightarrows M_xL_y.nNH_3 + n\Delta Hr$$
 (M = métal; L = Cl, Br)

Ces systèmes présentent de bons transferts de masse mais leur utilisation est cependant limitée aux systèmes fermés du fait de la toxicité de l'ammoniac. Il existe plusieurs dispositifs de stockage d'énergie selon qu'un sel ou deux sels sont utilisés [99].

En effet, il est possible de combiner plusieurs sels pour améliorer les propriétés énergétiques des sels ammoniacaux. Par exemple le système NaBr/NH3 se caractérise par une faible enthalpie de réaction et une tendance à désorber l'ammoniac à basse température, bien au-dessus de la pression atmosphérique. La combinaison de NaBr avec FeCl2 ou MnCl2 permet d'augmenter l'enthalpie de réaction et diminuer la pression d'adsorption. Les systèmes de stockage d'énergie basés sur les couples FeCl2/NaBr et MnCl2/NaBr stockent respectivement 1114,56 et 1005,38 kJ/kg, à 200 °C [99], alors qu'un prototype de 3,78 kg d'un matériau composite MnCl2 et graphite expansé stocke 1391 kJ/kg avec une puissance moyenne comprise entre 5,7 et 9,9 kW (charge 174 °C ; décharge 50 °C) [100].

Tableau 10 – Température de réaction et capacité de stockage de chaleur des halogénures de sels ammoniacaux [99,101]

Sel d'halogénure	Température de désorption, °C	Enthalpie d'adsorption, kJ/mol	Enthalpie de désorption, kJ/mol
NaBr/NH ₃	-15	-28,54	29,16
CaCl ₂ /NH ₃	80	-53,16	56,59
SrCl ₂ /NH ₃	90	-54,32	66,60
MnCl ₂ /NH ₃	120	-60,16	65,62
FeCl ₂ /NH ₃	150	-66,87	92,98

4.2.4 - **Oxydes**

La décomposition thermique des oxydes métalliques pour le stockage d'énergie peut présenter un avantage en ce que l'oxygène dégagé peut être utilisé à d'autres fins ou éliminé et que l'oxygène de l'atmosphère peut être utilisé dans les réactions inverses donc en système ouvert [102,103]. Relativement aux autres couples fonctionnant à haute température les oxydes possèdent d'une densité énergétique moindre (Tableau 11) mais les températures de fonctionnement sont variables et peuvent aller jusqu'à 1710 °C. Dans ce cas, c'est l'enthalpie d'oxydation du métal qui est impliquée dans le calcul de l'énergie stockée :

$$MO_y(s) + xO_2(g) \leftrightarrows MO_{y+2x}(s) + x\Delta Hr (M = métal)$$

Wong et al. [104] ont étudié les propriétés de plusieurs oxydes métalliques en vue d'une utilisation pour le stockage thermochimique. Seuls quelques-uns présentent les propriétés requises : Co₃O₄, BaO₂, Mn₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Mn₃O₄ et V₂O₅. D'autres couples ont été éliminés pour des raisons de températures de réduction élevées, de prix élevé ou de faible densité énergétique. Ainsi, une utilisation du couple UO₃/U₃O₈ n'est pas pertinente. Parmi ces systèmes l'oxyde de cobalt présente la cinétique d'oxydation la plus rapide. La mise en forme des matériaux permet d'améliorer la tenue des performances au cours des cycles. A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation de mousse [105] ou l'ajout d'un oxyde secondaire dont la présence empêche la croissance des grains et augmente les performances redox [106,107].

Tableau 11 – Température de réaction et capacité de stockage de chaleur des oxides métalliques [93]

Matériau chimique	Température, °C	Enthalpie de réaction, kJ/mol	Densité d'énergie gravimétrique, kJ/kg
Rh ₂ O ₃ /Rh ₂ O	970	249,276	982,1
V ₂ O ₅ /V ₂ O ₄	1710	176,594	970,9
Co ₃ O ₄ /CoO	935	196,532	816,1
Mn ₃ O ₄ /MnO	1700	194,63	850,6
CuO/Cu ₂ O	1115	64,446	810,2
Li ₂ O ₂ /Li ₂ O	145	34,225	745,9
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	1360	232,613	485,6
BaO ₂ /BaO	880	73,258	432,6
MgO ₂ /MgO	205	21,432	380,6
Cr ₅ O ₁₂ /Cr ₂ O ₃	105	126,17	279,1
PtO ₂ /PtO	420	62,802	276,5
PbO ₂ /PbO	295	55,234	230,9
Sb ₂ O ₅ /SbO ₂	325	68,064	210,4
Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	915	90,038	190,1
UO ₃ /U ₃ O ₈	670	35,232	123

4.2.5 - Hydroxydes métalliques

Les premières études sur l'utilisation des hydroxydes comme matériaux de stockage de l'énergie thermique ont été menées sur MgO/H₂O [108] et CaO/H₂O [109] qui sont les couples possédant les densités énergétiques les plus élevées (Tableau 12). Les hydroxydes métalliques sont globalement pertinents pour un stockage de la chaleur à basses et moyennes températures (Tableau 12). Dans ces systèmes c'est l'enthalpie d'hydratation de l'oxyde métallique qui intervient dans le calcul de l'énergie stockée :

$$M_xO_y(s) + nH_2O(g) + mAHr (M = métal)$$

La problématique des hydroxydes est souvent liée à la cinétique lente de réaction. Cependant, la pression de vapeur d'eau modifie la cinétique de réaction de telle façon qu'il existe une relation linéaire entre la pression et la cinétique de réaction [93,96,110]. Souvent la cinétique d'hydratation diminue avec l'augmentation du nombre de cycles, mais le dopage par d'autres oxydes améliore la tenue au cyclage et stabilité comme cela a été démontré pour $Sr(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$ dopé par MgO [96].

Tableau 12 – Température de réaction et capacité de stockage de chaleur des hydroxydes métalliques [93]

Matériau chimique	Température, °C	Enthalpie de réaction, kJ/mol	Densité d'énergie gravimétrique, kJ/kg
Ca(OH) ₂ /CaO	515	100,177	1352
Mg(OH)2/MgO	265	77,745	1333
Be(OH) ₂ BeO	70	51,276	1191
Mn(OH)2/MnO	190	67,072	754
Sr(OH) ₂ /SrO	755	88,581	728,3
Ba(OH) ₂ /BaO	1005	93,462	545,47
Ni(OH) ₂ /NiO	70	47,846	516
Zn(OH) ₂ /ZnO	55	49,609	498,96
Cd(OH) ₂ /CdO	125	59,952	409,4

4.2.6 - Hydrates de sels

Les réactions d'hydratation/déshydratation de sels métalliques sont envisageables dans le cadre d'un stockage de la chaleur à basses températures. L'utilisation d'eau, non toxique, offre l'avantage de travailler en systèmes ouverts. N'Tsoukpoe a identifié 125 sels hydratés et investigué les plus prometteurs [111]. En prenant en compte la toxicité, la température de déshydratation (< 105 °C), le coût et la densité énergétique, les sels SrBr₂.6H₂O, LaCl₃.7H₂O et MgSO₄.7H₂O apparaissent comme les plus prometteurs, avec des valeurs de densité énergétique respectives de 2,3 GJ/m³, 2,1 GJ/m³ et 2 GJ/m³. L'énergie d'hydratation du sel métallique intervient dans le calcul de l'énergie de stockage :

$$M_xL_y(s) + nH_2O(g) \leftrightarrows M_xL_y.nH_2O(s) + n\Delta Hr$$
 (M = métal; L = anion)

Le Tableau 13 résume les projets menés sur les sels hydratés. Le système MgSO₄.7H₂O étant le plus prometteur du fait ses performances thermochimiques, de son coût et de son abondance, il a fait l'objet de nombreuses études destinées au stockage de la chaleur pour l'habitat à basse température [17,66,84,85,112–114]. L'obtention d'une phase anhydre nécessite de travailler à une température supérieure à 150 °C et la formation de la phase heptahydraté n'est observée qu'à haute pression de vapeur. Par conséquent, pour obtenir une cyclabilité satisfaisante et rester dans des conditions réalistes pour l'application visée (habitat), c'est le couple MgSO₄.6H₂O/MgSO₄.1H₂O qui est utilisé [113]. Les principaux problèmes associés à ce système sont : la cinétique lente des réactions de déshydratation/hydratation,

l'influence importante de la pression de vapeur d'eau, la faible puissance restituées pendant l'hydratation et la diminution des performances avec les cycles. Cette dernière est expliquée par la formation d'agglomérats [17] et d'un gel inhibant la diffusion de l'eau au sein du matériau. La formation du gel empêche le transfert de masse et donc la récupération totale de la chaleur. Une des solutions possibles consiste à disperser le sel sur un matériau hôte/support poreux, qui soit lui-même efficace dans l'adsorption d'eau. Ce type de système fait l'objet du paragraphe suivant sur les composites. Dans le cas de MgCl₂.6H₂O, il se forme MgOCl et HCl au-delà de 140 °C, ce qui réduit les performances du système.

En dehors des systèmes présentés dans le Tableau 13, la littérature mentionne également l'utilisation possible de mélange de sels, déchets et sous-produits miniers, tels que l'astrakanite (Na₂SO₄-MgSO₄-4H₂O) et la carnallite de potassium (KCl-MgCl₂-6H₂O) comme matériaux de stockage de la chaleur à basses et moyennes températures. L'énergie de déshydratation de ces deux matériaux sont respectivement de 506 et 683 J/g (< 300 °C) [115].

En plus des facteurs intrinsèquement liés à la poudre, les paramètres technologiques comme l'épaisseur du lit de poudre, la vitesse de balayage, la température et le temps peuvent modifier les performances des systèmes [14]. La réalisation d'un prototype de 400kg de SrBr₂/H₂O [79] a montré que les meilleures performances étaient obtenues en contrôlant l'épaisseur du lit de réactif, l'épaisseur optimale étant de 4 à 10 cm.

Chapitre I. État de l'art sur le stockage de la chaleur

Tableau 13 – Comparaison des systèmes de stockage de la chaleur par voie chimique (Toutes ces performances ne concernent que le chauffage)

Institut	PROMES	PROMES	ECN	ECN	ECN et	ECN	PROMES et CEA
Projet	ESSI	ESSI	E-Hub		SWEAT		ESSI
Référence	[85]	[112]	[113]	[116,117]	[118]	[119]	[120]
Couple de stockage	SrBr ₂ .6H ₂ O/ SrBr ₂ .1H ₂ O	SrBr ₂ .6H ₂ O/ SrBr ₂ .1H ₂ O +graphite	MgSO ₄ .6H ₂ O/ MgSO ₄ .1H ₂ O	MgCl ₂ .6H ₂ O/ MgCl ₂ .2H ₂ O	Na ₂ S.5H ₂ O/ Na ₂ S.1H ₂ O	CuSO ₄ .5H ₂ O/ CuSO ₄ .1H ₂ O	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O/ KAl(SO ₄) ₂ .3H ₂ O
Conditions de charge	82 °C 25 mbar	80 °C 6 mbar	55-150 °C 13 mbar	130 °C 13mbar	83 °C 25 mbar	150 °C 13 mbar	60 °C
Conditions de décharge	25 °C 10 mbar	23-32 °C 12 mbar	25 °C 12 mbar	50 °C 12 mbar	35 °C 12 mbar	25 °C 13 mbar	15 °C
Type de système	ouvert	fermé	fermé	ouvert	fermé	fermé	ouvert
Masse/volume de matériau	400 kg	170 kg	10 mg	20 L	3 kg	10 mg	25 kg
Densité énergétique de matériau	2,3 GJ/m ³	1,9 GJ/m ³	1,69 GJ/m ³	1,4 GJ/m ³	1,93GJ/m ³	1,85 GJ/m ³	0,86 GJ/m ³
Densité énergétique de prototype	1,5 GJ/m ³	0,9 GJ/m ³	-	0,7 GJ/m ³	-	-	-

4.3 - Composites

Le stockage de la chaleur par voie chimique montre un grand potentiel théorique à l'échelle du matériau. Cependant, à l'échelle du réacteur les performances sont considérablement réduites à cause du transfert de masse limité, de la dégradation des matériaux aux cours des cycles, de la sursaturation, des phénomènes de gonflement, de l'agglomération des sels et de la déliquescence à basse température (pour les hydrates). Afin de surmonter ces inconvénients rencontrés avec les sels purs, de nombreuses recherches ont été effectuées sur les matériaux composites [50,121,122].

Une amélioration du transfert thermique dans le lit du réacteur peut être obtenue en mélangeant le sel inorganique à un composé facilitant le transfert de chaleur, par exemple du graphite. L'introduction de graphite améliore le transfert de chaleur et empêche l'agglomération [100].

Une autre stratégie d'amélioration des performances consiste à incorporer le sel dans un matériau poreux. Cette stratégie permet, d'une part, d'obtenir une conductivité thermique et des caractéristiques de transfert de masse élevées, d'autre part, de bénéficier de l'énergie produite par le matériau poreux (réaction chimique et sorption).

Parmi les exemples de composites référencés Tableau 14, citons le composé zéolithe 13X/15 % MgSO₄ dont la densité énergétique de 0,6 GJ/m³ est maintenue pendant 3 cycles d'hydratation à 20 °C et de déshydratation à 150 °C [123].

Il existe d'autres systèmes non mentionnés dans le tableau, tels que :

- le gel de silice/ $SrBr_2$ qui se montre stable sur 14 cycles successifs d'hydratation/déshydratation. Ce composite présente une densité énergétique de $0,73~GJ/m^3$ avec une température de charge $80~^{\circ}C$ [124].
- le matériau composite MnCl₂/NH₃ et graphite expansé dont le prototype de 3,78 kg montre une puissance moyenne comprise entre 5,7 et 9,9 kW (charge 174 °C décharge 50 °C) [100] et une densité de stockage de 0,64 GJ/m³.

Un problème majeur dans le développement des composites reste le choix du couple sel/amplificateur idéal : l'ajout de sel hygroscopique présente par exemple le risque de boucher les micropores [17]. De plus, les problèmes de conception des échangeurs de chaleur et de masse persistent, par exemple des problèmes de condensation et de distribution, doivent être résolus pour atteindre un rendement système acceptable [45].

Tableau 14 – Comparaison des chiffres clés de prototypes des technologies pour le stockage de la chaleur par des matériaux composites [17]

Support poreux/couple actif	Condition opératoire	Performance	Concept système	Échelle de caractérisation
Zéolithe 13X/15 % MgSO ₄	Charge: 150 °C Décharge: 20 °C	0,32 GJ/m ³	Ouvert	Réacteur 5 kg
Vermiculite/24 % CaCl ₂	Décharge : 35 °C	0,18 GJ/m ³	Ouvert	Matériau 10 g
Schiste siliceux/9,6 % LiCl	Charge: 80 °C D é charge: 25 °C	0.15 GJ/m^3 $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$	Ouvert	Matériau 10 g
Schiste siliceux/22,4 % CaCl ₂	Charge: 80 °C D é charge: 25 °C	0.23 GJ/m^3 $\Delta T = 15^{\circ}\text{C}$	Ouvert	Matériau 10 g
Matrice inerte/50 % CaCl ₂	D é charge : 27 °C	0.43 GJ/m^3 $\Delta T = 30^{\circ}\text{C}$	Ouvert et fermé	Matériau
Matrice inerte/80 % CaCl ₂	D é charge : 27 °C	0,6-0,7 GJ/m ³	Ouvert et fermé	Matériau
Matrice inerte/87-90 % CaCl ₂	Charge : 200 °C D é charge : 25°C	1310-1451 J/g	Fermé	Matériau 10-20 g
Silicate de fer mésoporeux désordonne/7 % CaCl ₂	Charge : 150 °C D é charge : 40 °C	560 kJ/kg		Matériau 10 g

4.4 - Stockage de chaleur péritectique

Le stockage de la chaleur péritectique fait intervenir une réaction entre une phase liquide (L) et au moins une phase solide (α) pour former une nouvelle phase solide (β). La réaction est réversible et se déroule à température constante. La phase péritectique formée (β) peut être soit une solution solide ou une phase allotrope de l'un des composants, soit un nouveau composé stœchiométrique.

Dans les conditions d'équilibre thermodynamique, la phase pro-péritectique solide (α) commence à nucléer lors du refroidissement (processus de décharge), lorsque la phase liquide (L) atteint la température du liquidus. La croissance cristalline de la phase α se poursuit jusqu'à ce que la température péritectique soit atteinte. À ce stade, la phase liquide réagit avec la phase pro-péritectique solide α pour former la nouvelle phase péritectique solide β . Lors du chauffage (processus de charge), la phase solide β se décompose à la température péritectique pour redonner la phase liquide (L) et le solide (α), puis ce denier fond [45]. L'énergie thermique stockée dans ces matériaux correspond donc à la somme des énergies de fusion/solidification des phases solide (β et α) et de réaction chimique liquide-solide (formation de la phase β) [16].

Achchaq et al. ont récemment proposé l'utilisation de composés péritectiques pour le stockage de la chaleur à moyenne et haute températures (300 à 600 °C) [125,126]. Dans des conditions normales de refroidissement à l'équilibre, la densité d'énergie fournie par la réaction

péritectique varie de 200 kWh/m³ à 400 kWh/m³, ce qui est comparable à la densité d'énergie effective fournie par les meilleures réactions gaz-solide étudiées jusqu'à présent. En tenant compte de la chaleur latente fournie pendant la formation de la phase solide pro-péritectique, des densités d'énergie de 400 à 650 kWh/m³ peuvent être atteintes.

5 - BILAN, CHOIX DU MODE DE STOCKAGE ET DES SYSTÈMES CHIMIQUES

Ce bilan a pour objectif de comparer les atouts et les faiblesses de différents systèmes de stockage de la chaleur afin de déterminer la meilleure stratégie à adopter pour la valorisation de l'uranium appauvri et du thorium dans une perspective de stockage de la chaleur pour les réseaux de chaleur.

La chaleur sensible est généralement stockée dans des matières solides ou liquides où la quantité d'énergie stockée est approximativement proportionnelle au changement de température du matériau. La capacité calorifique du matériau détermine la quantité de chaleur stockée par changement de température. Les principaux avantages de ce mode de stockage sont le faible coût d'investissement, la non-toxicité de la matière, la simplicité de la mise en œuvre et la maturité technologique. Les inconvénients majeurs résident dans les fortes pertes en énergie, qui dépendent de l'isolation, et la faible densité énergétique qui se traduit par des volumes d'installation important.

Le stockage à **chaleur latente**, associé au changement d'état d'un composé, utilise le plus généralement la transition solide-liquide en raison de la forte enthalpie de fusion et du faible changement de volume associé. L'enthalpie de fusion est absorbée ou libérée dans des conditions proches de l'isotherme, ce qui fait qu'une utilisation des matériaux à changement de phase est appropriée à l'appoint d'une température autour d'une valeur spécifique, comme par exemple la climatisation d'une pièce autour d'une température de confort. Les avantages liés à l'utilisation de la chaleur latente sont une densité de stockage moyenne, un petit volume d'installation et le maintien d'une température constante. Les inconvénients sont principalement liés aux fortes pertes en énergie, à la faible conductivité thermique et au caractère corrosif des matériaux.

Le stockage par **sorption** ou/et par **réaction chimique** a lieu via des réactions ayant lieu en surface ou/et au cœur du matériau. Ce mode de stockage de la chaleur exploite la dissociation réversible d'un composé AB en ses constituants A et B. Les avantages de ces systèmes sont la densité de stockage élevée, la compacité du système, les faibles pertes thermiques qui

permettent d'assurer la conservation de la chaleur sur de longues périodes et laisse envisager la possibilité d'un transport à longue distance. Les inconvénients sont associés au coût d'investissement et à la complexité technique.

Les propriétés générales de différents types de stockage sont présentées Tableau 15.

Tableau 15 – Une comparaison des propriétés de différents types de stockage d'énergie thermique [18,45,127,128]

	Sensible	Latente	Sorption et réaction chimique	
Densité d'énergie volumique	0,2 GJ/m ³	0,3 à 0,5 GJ/m ³	0,4 à 2,8 GJ/m ³	
Densité d'énergie massique	< 0,2 GJ/t	0,2-0,55 GJ/t	0,4-1 GJ/t	
Puissance	0,01-10 MW	0,001-1MW	0,01-1 MW	
Conductivité thermique	0,5-4 W/(m.K) [52]	0,2-0,7 W/(m.K) [45]		
Efficacité	50-90 %	75-90 %	75-100 %	
Pertes de chaleur	Dépend du degré d'isolation, stockage à long terme possible uniquement avec un stockage à grande échelle	Dépend du degré d'isolation, stockage à long terme possible uniquement avec un stockage à grande échelle	Pertes dues au besoin de refroidissement du produit, stockage à long terme possible sans pertes supplémentaires	
Période de stockage	Période de stockage Heures - mois		Heures - éternité	
Coût	0,1-10 €/kWh	10-50 €/kWh	8-100 €/kWh	
Besoin d'isolation	Oui	Oui	Non	
Température de fonctionnement	De basses à hautes (variable)	De basses à hautes (constante)	De basses à hautes (variable)	
Technologie/maturité	Disponible	Prototype disponible	Prototype disponible	
Durée de vie	Longue	Souvent limité	Dépend de dégradation de matériaux et des réactions secondaires, problèmes fréquents	

A ce jour, la technologie la plus largement utilisée est la méthode de stockage de la chaleur sensible. D'autres technologies telles que le stockage de la chaleur latente et le stockage par sorption ou réaction chimique sont apparues au cours des dernières décennies et à ce stade présentent de niveaux de maturité moindres. Ces dernières offrent cependant l'avantage de proposer de meilleures efficacité et capacité de stockage de la chaleur pour des volumes moindres. Le stockage par sorption ou réaction chimique permet de limiter les pertes de chaleur pendant la période de stockage. Il se montre donc particulièrement adapté au stockage de la chaleur inter-saisonnier. La faible cyclabilité limite l'utilisation de ces systèmes pour des périodes de stockage plus courtes.

Le choix d'un système de stockage de la chaleur va donc dépendre de l'application visée. Le système doit par ailleurs être soigneusement évalué en ce qui concerne la toxicité, le prix de l'énergie généré et le cycle de vie de la matière utilisée.

S'agissant d'un sous-produit industriel susceptible d'être considéré comme un déchet, le coût de la matière première en elle-même n'est pas pris en compte dans le cadre de cette étude. Les coûts de conversion et de mise en forme de la matière stockée ainsi que le prix de revient de l'installation sont, par contre, des éléments déterminants sur le choix. Afin de minimiser les coûts d'installation il est préférable d'utiliser le système de stockage le plus compact possible. La Figure 15 donne un aperçu de la densité d'énergie utile des systèmes de stockage de chaleur en fonction de la densité énergétique des matériaux. Même si la compacité d'un système donné peut-être optimisée, les systèmes de stockage par réaction chimique, plus denses, conduisent aux installations les moins volumineuses. Ce mode de stockage de la chaleur a donc été retenu.

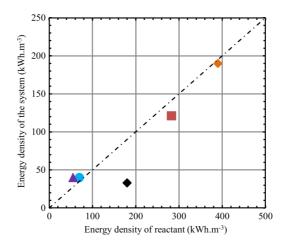


Figure 15 – Densité énergétique des systèmes en fonction de la densité énergétique des réactifs [45]. Cercle – chaleur sensible de sels fondus (nitrates); triangle – chaleur latente; carré – absorption par LiBr/H₂O; losange noir – adsorption phisique par zéolithe 13x; losange orange – réaction chimique SrBr₂/H₂O

Une fois le mode de stockage de la chaleur par réaction chimique retenu, il reste à déterminer le matériau de stockage. La bibliographie fait apparaître l'utilisation de six principaux systèmes que sont les carbonates, les sulfates, les sels ammoniacaux, les oxydes, les hydroxydes et les hydrates de sels. Les trois premiers génèrent du CO₂, du SO₂ ou du SO₃, et du NH₃ et sont donc réservés à une utilisation en systèmes fermés plus complexes et couteux que les systèmes ouverts. Ils ont donc été éliminés. D'après la bibliographie une utilisation du couple oxyde UO₃/U₃O₈ ne semble pas pertinente. Nous nous sommes donc tournés vers les hydroxydes et les hydrates de sels, en retenant les composés contenant les hydroxydes ou les

molécules d'eau dans la sphères de coordination du métal afin de bénéficier des enthalpies de réactions les plus élevées possibles : $UO_3.xH_2O$ (x=0-2,25), $AnL_4.xH_2O$ (An=U, Th; L=Br, F; x=0-10), $UO_2F_2.xH_2O$ (x=0-5), et $An(SO_4)_2.xH_2O$ (x=0-5). Les résultats obtenus pour chacun de ces systèmes sont décrits à la suite.



1 - **Introduction**

L'étude des phases formées dans le binaire UO₃-H₂O est le plus souvent justifiée dans la littérature par l'intérêt que présente ce système dans le cadre de problématiques environnementales liées au stockage du combustible ou à la formation de phases secondaires des minerais uranifères. L'objectif de ce chapitre est d'étendre l'étude de ce système au stockage de l'énergie thermique. Son intérêt réside principalement dans le fait qu'il s'agit d'un système bien connu de l'industrie du nucléaire, simple à mettre en œuvre puisqu'il s'agit d'oxydes et non de sels, facile à recycler puisqu'exempt de tout groupement chimique additionnel.

Ce chapitre présente un état de l'art sur le système UO_3 - H_2O : les structures cristallines des phases, leurs stabilités ainsi que les relations entre elles y sont recensées dans une première partie. Les résultats expérimentaux, présentés à la suite, résument l'influence des conditions du milieu (température, humidité relative, mode d'hydratation, temps d'hydratation) sur les caractéristiques physico-chimiques des produits d'hydratation (composition, structure, morphologie, propriétés thermiques). Les résultats de ces essais ont permis de définir les conditions optimales d'hydratation et de déshydratation utilisées ensuite dans le cadre de l'étude de la cyclabilité de la réaction $UO_3 \leftrightarrows UO_3.2H_2O$, sous forme de poudre ou de comprimés. Un bilan général de l'étude du système UO_3 - H_2O ainsi que les perspectives envisagées sont présentées en dernière partie.

2 - ÉTAT DE L'ART

2.1 - Étude des phases hydratées UO₃.xH₂O

$2.1.1 - UO_{3.xH_2O} (x = 2-2,25)$

La schoepite souvent écrite sous la forme $UO_3.2,25H_2O$ est un oxo-hydroxo d'uranyle hydraté de formule $[(UO_2)_4O(OH)_6].6H_2O$ existant à l'état naturel sous forme de minéral [130,131]. A l'air ambiant, la schoepite se déshydrate en métaschoepite, $[(UO_2)_4O(OH)_6].5H_2O$ ($UO_3.2H_2O$) [132]. Les structures de la schoepite et de métaschoepite ont été résolues à partir des minerais (Plášil [130]; Finch et al. [131,133]; Klingensmith et al. [132]) et de la métaschoepite synthétique (Weller et al. [134]). Les paramètres de maille et masses volumiques de la schoepite et de la métaschoepite sont résumés Tableau 16.

Tableau 16 - Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques de la schoepite et de la métaschoepite

	Métaschoepite [(UO ₂) ₄ O(OH) ₆].5H ₂ O [134]	Schoepite [(UO ₂) ₄ O (OH) ₆].6H ₂ O [130]
	Pbcn	Pbca
a, Å	14,6861(4)	16,7810(5)
b, Å	13,9799(3)	14,7044(4)
c, Å	16,7063(5)	14,2985(5)
V, Å ³	3429,97(16)	3528,2(2)
Z	8	8
ρ, g/cm ³	4,99	4,99

La schoepite comme la métaschoepite présentent des structures bidimensionnelles dont les couches sont constituées de l'assemblage de bipyramides à base pentagonales UO₇. L'assemblage des couches est assuré par liaison hydrogène grâce à la présence de molécules d'eau interfeuillets (Figure 16). La distance entre les couches est de 4,44(3) Å pour la schoepite et de 4,41(2) Å pour la métaschoepite.

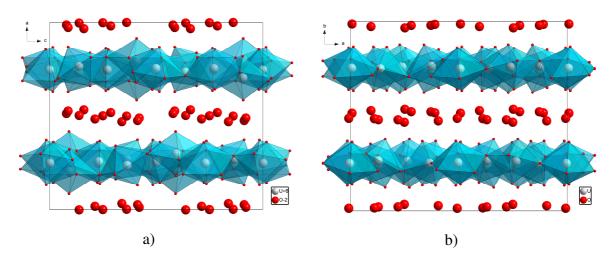


Figure 16 – (a) Projection de la structure métaschoepite [(UO₂)₄O(OH)₆].5H₂O selon [010] (b) Projection de la structure schoepite [(UO₂)₄O(OH)₆].6H₂O selon [001]

La topologie des feuillets de schoepite et de métaschoepite est identique et se caractérise par l'assemblage de pentagones et de triangles au sein de laquelle les atomes d'uranium occupent le centre des pentagones tandis que les triangles restent vides (Figure 17). La différence de structure réside dans l'orientation d'une partie des groupements uranyle et dans le réseau de liaison hydrogène.

La schoepite et la métaschoepite peuvent être obtenus respectivement par exposition d' UO_3 amorphe à des vapeurs d'eau bouillante [135] et par hydratation d' UO_3 (α -, β -, γ - ou amorphe) dans l'eau ou sous air saturé en eau [133,136–138].

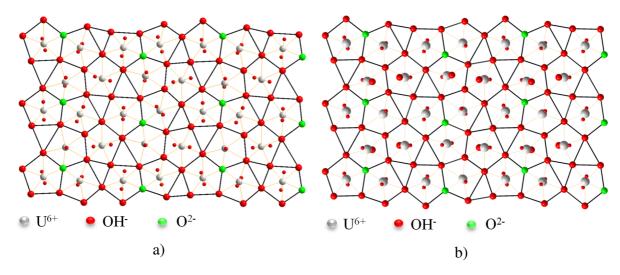


Figure 17 – Comparaison des feuillets (a) de la métaschoepite $[(UO_2)_4O(OH)_6].5H_2O$ [134] (b) de la schoepite $[(UO_2)_4O(OH)_6].6H_2O$ [130]

D'après la bibliographie il existe deux variétés de métaschoepite, α-UO₃.2H₂O et β-UO₃.2H₂O, qui se caractérisent par un même diagramme de diffraction des rayons X, mais qui se différencient par le mécanisme de décomposition thermique (température de déshydratation et intermédiaires réactionnels) [139].

D'après Wheeler et al. [139], la phase β -UO₃.2H₂O présente un pic endothermique vers 100 °C, associé à la perte d'eau, tandis que la phase α -UO₃.2H₂O commence à se déshydrater à plus haute température, vers 160 °C. Les auteurs expliquent cette différence par un arrangement différent des molécules d'eau et des groupements hydroxyde au sein de la structure du dihydrate. La similitude des diagrammes de diffraction de α - et β -UO₃.2H₂O est expliquée par la faible cristallinité des échantillons et par la faible contribution de la diffusion X des atomes d'oxygène et d'hydrogène comparativement à celle des atomes d'uranium.

Les phases α - et β -UO₃.2H₂O conduisent toutes deux à la formation de UO₃ entre 290 et 420 °C. Le passage de UO₃ à U₃O₈ s'effectue vers 650 °C, sans formation d'intermédiaire réactionnel lors de la décomposition thermique de β -UO₃.2H₂O, ou passe par la formation de UO_{2,9} lors de la décomposition thermique de la phase α -UO₃.2H₂O [140–142]. La spectroscopie infra-rouge est un moyen de différencier les deux composés qui présentent des signatures spectrales différentes dans le domaine 800-1000 cm⁻¹ (domaine spectral correspondant à la liaison uranyle). Le spectre IR de la phase α -UO₃.2H₂O se caractérise par une bande fine à 950 cm⁻¹ et des bandes satellites à 1010 et 907 cm⁻¹, tandis que le spectre de la phase β -UO₃.2H₂O se traduit par la présence de deux bandes larges à 970 et 860 cm⁻¹ [139].

Selon la littérature la phase α -UO₃.2H₂O peut être obtenue par hydratation de toutes les phases UO₃ cristallines ou amorphes. Fodor et al. [138] ont préparé α -UO₃.2H₂O par hydrolyse d'UO₃ amorphe et par hydrolyse de β -UO₃ ex diuranate d'ammonium (ADU) dans l'eau, à température ambiante, pendant une semaine. La préparation de α -UO₃.2H₂O à partir de γ -UO₃ requiert un excès d'eau à 20 °C [139].

La phase β est obtenue par hydratation de γ -UO $_3$ sous vapeur d'eau à 20 °C [139] ou lorsque des quantités limitées en eau sont utilisées [139]. Pokó et al. [141] ont également obtenu β -UO $_3$.2H $_2$ O par hydrolyse de γ -UO $_3$ dans l'eau pendant un mois. Un premier pic de décomposition thermique situé vers 110 °C, et que l'on pourrait associer à la formation de β -UO $_3$.2H $_2$ O, a récemment été reporté dans la littérature pour des échantillons provenant de l'hydratation d' α -UO $_3$ sous conditions ambiantes [137] et du barbotage d'une suspension d'U $_3$ O $_8$ dans l'eau, en réacteur autoclave, en présence d'ozone à 20 °C [143].

$2.1.2 - UO_3.xH_2O(x = 0.3-1)$

Les composés de formule $UO_3.H_2O$, stœchiométriques en eau par rapport à UO_3 , correspondent aux variétés d'hydroxydes d'uranyle, α - $UO_2(OH)_2$ [144], β - $UO_2(OH)_2$ [145] et γ - $UO_2(OH)_2$ [142] (Figure 18). La littérature mentionne également l'existence de deux phases sous-stœchiométriques en eau : la schoepite/métaschoepite déshydratée $(UO_2)O_{0,25-x}(OH)_{1,5+2x}$ (x = 0-0,25), associée au minéral paulscherrerite (x-0,25) [146], et la phase $U_3O_8(OH)_2$ qui peut être vue comme un trioxyde d'uranium hydraté de formule $UO_3.0,33H_2O$ [142]. Les paramètres de maille et masses volumiques des phases $UO_3.xH_2O$ (x = 0,3 - 1) sont reportés Tableau 17.

Tableau 17 – Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques des phases $UO_3.xH_2O$ (x = 0,3;1)

	U ₃ O ₈ (OH) ₂ [147]	α-UO ₃ .0,8H ₂ O [148]	α-UO ₂ (OH) ₂ [144]	Paulscherrerite UO ₂ (OH) ₂ [146]	β-UO ₂ (OH) ₂ [145]	γ-UO ₂ (OH) ₂ [149]
	P-1	Orthorombique	Стса	Monoclinique	Pbca	P21/c
a, Å	6,802(5)	4,27(1)	4,242(1)	4,288(2)	5,6438(1)	5,560(3)
b, Å	7,417(16)	10,19(1)	10,302(1)	10,270(6)	6,2867(1)	5,522(3)
c, Å	5,556(5)	6,86(1)	6,868(1)	6,885(5)	9,9372(2)	6,416(3)
	$\alpha = 108,5(4)^{\circ}$ $\beta = 125,5(1)^{\circ}$ $\gamma = 88,2(2)^{\circ}$			β = 90,39(4) °		β = 112,71(9) °
V, Å ³	212(1)	301,7(2)	300,1(1)	303,2(2)	352,6(1)	181,7(2)
Z	1	4	4	4	4	2
ρ, g/cm ³	6,85	6,63	6,73	6,66	5,73	5,56

U₃O₈(OH)₂ est formé de l'assemblage de bipyramides à base pentagonale U1O₇ et d'octaèdres U2O₆ dont la mise en commun des arrêtes et le partage des sommets conduit à une structure tridimensionnelle (Figure 18a), tandis que les structures des phases monohydrates, UO₃.H₂O, présentent un caractère bidimensionnel (Figure 18b, c et d).

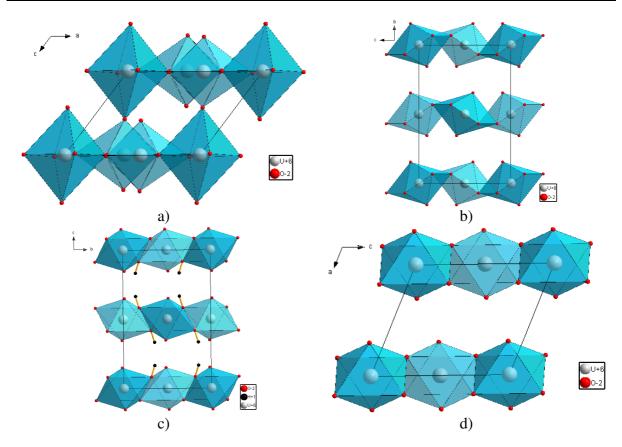


Figure 18 – (a) Projection de la structure $U_3O_8(OH)_2$ (P-1)selon [010] (b) Projection de la structure α - $UO_2(OH)_2$ (Cmca) selon [100] (c) Projection de la structure β - $UO_2(OH)_2$ (Pbca) selon [100] (d) Projection de la structure γ - $UO_2(OH)_2$ (P21/c) selon [0-10]

Les feuillets des phases β - et γ -UO₂(OH)₂ (Figure 18) sont constitués de l'assemblage d'octaèdres [UO₂(OH)₄] reliés entre eux par partage des sommets. Les distances entre les couches sont de 2,63(9) Å et de 2,76(3) Å respectivement.

Les feuillets de la phase α -UO₂(OH)₂ sont plus denses. Ils sont formés de l'assemblage de bipyramides à base hexagonale UO₂(OH)₄ liées par les arêtes. La distance entre les couches est de 2,87(5) Å. La topologie des feuillets de la phase α -UO₂(OH)₂ se caractérise par un assemblage compact d'hexagones dont le centre est occupé par les atomes d'uranium (Figure 19b).

La structure cristalline de la schoepite/métaschoepite déshydratée, α -UO_{2,25}(OH)_{1,5} (UO₃.0,75H₂O) n'a jamais été résolue. La schoepite déshydratée est supposée présenter des feuillets identiques à ceux de la schoepite et de la métaschoepite, soit une topologie constituée de l'assemblage de pentagones et de triangles au sein de laquelle les atomes d'uranium occupent le centre des pentagones tandis que les triangles restent vides (Figure 19a). Selon Finch et al. [133], la structure des feuillets de la schoepite/métaschoepite déshydratée (α -UO_{2,25}(OH)_{1,5}) est

reliée à celle de α -UO₂(OH)₂ par la substitution O²⁻ + $\square \leftrightarrows 2$ (OH) (Figure 19b). La structure de α -UO₂,25(OH)_{1,5} serait donc une structure α -UO₂(OH)₂, présentant des lacunes anioniques désordonnées, les deux composés correspondant aux pôles x = 0 et x = 0,25 de la solution solide [(UO₂)O_{0,25-x}(OH)_{1,5+2x}].

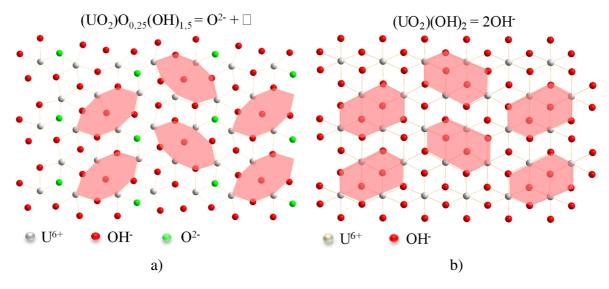


Figure 19 – Comparaison des feuillet (a) de la schoepite/métaschoepite (b) de la phase α-UO₂(OH)₂. Les zones rosées sont occupées par un atome d'oxygène dans le cas des phases dérivées de la schoepite et par deux groupements hydroxyde dans le cas de α-UO₂(OH)₂

Seule la structure de α -UO₂(OH)₂ a été déterminée par diffraction X sur monocristal, ce dernier étant issu du refroidissement de β -UO₂(OH)₂ sous azote liquide. D'après Brugger et al. [146], tous les composés de type ' α -UO₂(OH)₂' obtenus par d'autres méthodes de synthèse sont légèrement sous-stœchiométriques en eau du fait de la substitution 2(OH) \leftrightarrows O²⁻ + \square .

La paulscherrerite étudiée par Brugger et al. [146] présente une composition proche de $UO_2(OH)_2$ (x = 0,25). Une interrogation subsiste cependant sur la structure de ce composé. En effet, bien que les signatures en diffraction X de la phase α - $UO_2(OH)_2$ [144] et de la paulscherrerite soient quasiment équivalentes il existe un dédoublement des pics de diffraction situés à 59, 62 et 63° en 2 θ dans le cas de la paulscherrerite. Un affinement Le Bail du diagramme de diffraction X réalisé en utilisant la maille orthorhombique de α - $UO_2(OH)_2$ (Cmca, a = 4,242(1) Å, b = 10,302(1) Å, c = 6,868(1) Å) ne permet pas d'expliquer ce dédoublement. L'utilisation d'un angle β différent de 90 ° permet de le prendre en compte d'où la symétrie monoclinique proposée par Brugger et al. pour la Paulscherrerite (P2, $P2_1$, P2/m, $P2_1/m$, a = 4,288(2), b = 10,270(6) Å, c = 6,885(5) Å, β = 90,39(4) °) (Tableau 17).

La phase α -UO₂(OH)₂ de Taylor et les phases appartenant au sous-groupe de la schoepite présentent également des signatures spectrales différentes en infra-rouge dans la zone comprise entre 800 et 1000 cm⁻¹ [150], caractéristique des liaisons uranyle. La phase stœchiométrique α -UO₂(OH)₂ se caractérise par deux pics à 955 et 875 cm⁻¹ tandis que les phases sous-stœchiométriques dérivées de la schoepite présentent plusieurs bandes situées à 955, 930, 870 et 845 cm⁻¹ [144]. Ces résultats ont amené Brugger et al. à différencier la phase α -UO₂(OH)₂, orthorhombique, stœchiométrique en eau, des phases 'schoepite déshydratée', monocliniques, de formule UO₃.0,75 \rightarrow 1H₂O (type paulscherrerite). La composition α -UO₃.0,75H₂O, qui correspond à la formule des feuillets d'une schoepite ayant perdu les molécules d'eau interfeuillet, est souvent approximée dans la littérature par la composition α -UO₃.0,8H₂O (±0,1H₂O). Cette composition peut également se trouver référencées sous la forme UO₂.2(OH)_{1,6}.

2.1.3 - Relation entre les phases hydratées $UO_3.xH_2O$ (x = 0,8-2,25)

Les relations entre les phases hydratées UO₃.xH₂O et les domaines approximatifs de stabilité sont résumés Figure 20. Il est à noter que seule l'étude de Kirkegaard [150] prend en compte l'humidité relative.

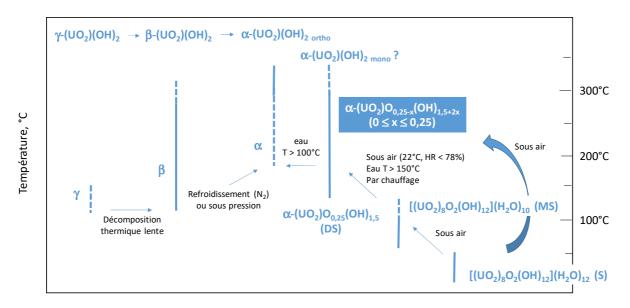


Figure 20 – Schèma de relations entre les phases $UO_{3.x}H_2O$ $(0,75 \le x \le 2,25)$ et domaines approximatifs de stabilité. D'après Finch et al. [133] et Brugger et al. [146] S-schoepite DS- schoepite déshydraté

A température ambiante la schoepite se convertit lentement en métaschoepite ce qui implique la formation concomitante de ces deux phases dans le milieu naturel.

La stabilité de la métaschoepite est plus controversée. Finch et al. [133] ont d'abord suggéré que la métaschoepite était stable à l'air et expliqué la coexistence de métaschoepite et de 'schoepite déshydratée' par la déshydratation d'une partie de la schoepite initialement présente dans le minéral. Des études plus récentes montrent que la métaschoepite est métastable et tend à se déshydrater [146]. D'après la littérature la transition $UO_3.2-2,25H_2O \rightarrow UO_3.0,8\pm0,1H_2O$ présente un caractère irréversible [142,148,151] confirmé par les calculs thermodynamiques [146,152]. Sowder et al. [153] reportent cependant la réhydratation de schoepite déshydratée, en métaschoepite, par ajout d'eau. D'après les calculs de Colmenero et al. [154] il serait possible d'accroitre la stabilité de la métaschoepite par ajout d'une petite quantité d' H_2O_2 (quantité non précisée dans la publication).

D'après Finch et al. [133], la transition $UO_3.0,8\pm0,1H_2O \rightarrow UO_3.1H_2O$ (α - $UO_{2,25}(OH)_{1,5} \rightarrow \alpha$ - $UO_2(OH)_2$) serait permise en milieu aqueux au-delà de 100 °C, température à partir de laquelle des groupements hydroxyde s'insèrent au sein des lacunes alors que cette même transition n'a pas lieu à température ambiante.

 α -UO₂(OH)₂ est obtenu à partir de β -UO₂(OH)₂ soit par refroidissement dans l'azote liquide soit par application d'une pression [142] tandis que la phase β -UO₂(OH)₂ peut être obtenue par décomposition lente de la phase γ -UO₂(OH)₂ à 125 °C [155].

2.2 - Étude du trioxyde d'uranium UO₃

2.2.1 - <u>Informations structurales</u>

Le trioxyde d'uranium anhydre, UO₃, existe au moins sous sept variétés cristallines (α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, ζ - et η -) et sous forme amorphe, notée UO₃ am [156]. Les structures cristallines sont représentées Figure 21. Les paramètres de maille et les masses volumiques des phases cristallisées sont spécifiés Tableau 18.

α-UO₃ [157] γ -UO₃ [159] η-UO₃ [161] **β-UO₃** [158] γ -UO₃ [159] δ -UO₃ [160] $P2_1$ $P2_{1}2_{1}2_{1}$ C2mmI41/amd Fddd Pm-3m 3,961(1) 10,34(1) 6,9013(5) 9,787(3) 4,165(8) 7,511(9) 8,680(2) 14,33(1) 6,9013(5) 19,932(4) 4,165(8) 5,466(8)

9,705(3)

1893,20(91)

32

8,03

4,165(8)

72,25(31)

1

6,58

5,224(8)

214,47(52)

4

8,86

Tableau 18 – Comparaison des paramètres de maille et masses volumiques d'UO3

19,9754(18)

951,39(16)

16 7,99

a, Å

b, Å

c, Å

β, °

 $V, Å^3$

Z

 ρ , g/cm³

4,166(1)

113,20(5)

2

8,39

3,91(1)

99,03(2)

572,17(90)

10

8,92

La phase α-UO₃ cristallise dans une maille orthorhombique (*C2mm*) [157]. Sa structure peut être décrite comme une succession de feuillets composés d'octaèdres déformés reliés entre eux par les oxygènes apicaux (Figure 21a).

La structure de la phase β -UO₃ ($P2_1$) [158] est représentée par des polyèdres [UO₆] et [UO₇] reliés par les sommets (Figure 21b) en un arrangement tridimensionnel.

La phase γ -UO₃, considérée comme la plus stable, au-dessus de 50 °C, cristallise dans une maille quadratique ($I4_1/amd$) [159]. Les atomes d'uranium sont entourés de six atomes d'oxygène formant des octaèdres [UO₆] liés par les sommets pour former une structure tridimensionnelle compacte (Figure 21c). Il est à noter que la moitié de ces environnements sont déformés. En diminuant la température à -196 °C la structure quadratique se transforme en une maille orthorhombique (Fddd) (Figure 21d) [157].

La structure de la phase δ-UO₃ (*Pm-3m*) [160] est représentée par un assemblage d'octaèdres parfaits, contenant l'uranium au centre, liés via les sommets pour former une structure 3D compacte de type ReO₃ (Figure 21e).

La phase haute pression, η -UO₃, cristallise dans une maille orthorhombique ($P2_12_12_1$) [161]. Chaque atome d'uranium est lié à 7 atomes d'oxygène, formant des polyèdres [UO₇]. Chaque atome d'oxygène est commun à deux ou trois atomes d'uranium ce qui forme un réseau tridimensionnel (Figure 21f).

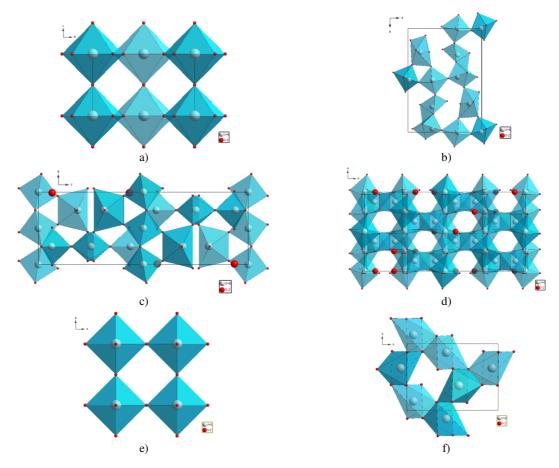


Figure 21 – (a) Projection de la structure α-UO₃ (C2mm) selon [100] (b) Projection de la structure β-UO₃ (P2₁) selon [100] (c) Projection de la structure γ-UO₃ (I4₁/amd) selon [100] (d) Projection de la structure γ-UO₃ (Fddd) selon [001] (e) Projection de la structure δ-UO₃ (Pm-3m) selon [001] (f) Projection de la structure η-UO₃ (P2₁2₁2₁) selon [001]

Une publication de 2002 reporte également la synthèse d' UO_3 sous forme d'aérogel (SS = 236 m²/g; d = 0,1-0,2 g/cm³) [162]. Selon les images de microscopie électronique à transmission, il est probable que l'aérogel se compose de clusters de γ - UO_3 mais il n'y a pas eu d'étude structurale détaillée [162]. Les voies de synthèse des différentes variétés de trioxyde d'uranium cristallisé sont présentées dans le Tableau 33 de l'annexe.

Les variations volumiques étant à prendre en compte lors des phénomènes successifs d'hydratation et de déshydratation, les masses volumiques théoriques des composés $UO_3.xH_2O$ (x=0-2,25) ont été reportées Tableau 19. Il est à noter que, parmi les phases cristallisées, δ -UO $_3$ obtenu par chauffage de β -UO $_2$ (OH) $_2$ à 375 °C pendant 24 h, ainsi que ζ -UO $_3$ [163], présentent une masse volumique proche de celle des UO $_3$ hydratés. En augmentant le taux d'hydratation, la masse volumique théorique tend à diminuer.

Phase	α-UO ₃	β-UO ₃	γ-UO ₃	δ-UO ₃	ε-UO3	ζ-U	O ₃	η-UO ₃	UO3 amorphe	UO3 aérogel
ρ, g/cm ³	8,34 8,39	8,92	8,03 7,99	6,58	-	5,7 [16		8,86	-	0,1–0,2 [162]
Phase	U3O8(OH)2	α-UO3.0,8H2O	α-UO ₂ (OH) ₂ (UO ₃ .H ₂ O)			• •		UO ₂ (OH) ₂ UO ₃ .H ₂ O)	γ -UO ₂ (OH) ₂ (UO ₃ .H ₂ O)	
ρ, g/cm ³	6,85	6,63	6,73		6,66		5,73		5,56	
Phase	Métaschoepite [(UO ₂) ₄ O(OH) ₆].5H ₂ O (UO ₃ .2H ₂ O)			Schoepite [(UO ₂₎₈ O ₂ (OH) ₁₂](H ₂ O) ₁₂ (UO ₃ .2,25H ₂ O)						
ρ, g/cm ³	4,99						4,89			

Tableau 19 – Comparaison des masses volumiques d' $UO_3.xH_2O$ (x = 0-2,25)

2.2.2 - Étude de l'hydratation de UO₃

L'énergie d'hydratation d'UO₃ dans l'eau a été mesurée à l'aide d'un microcalorimètre à 25 °C [136] à partir de 0,15-0,2 g d'une poudre d'UO₃ amorphe (SS = 30 m²/g) issue de la décomposition d'UO₂(NO₃)₂.6H₂O à 300 °C sous vide. La poudre obtenue a été calcinée dans un tube en verre pendant 30 h à 200, 250, 300, 350, 400 et 450 °C sous O₂ et scellée. L'énergie d'hydratation la plus importante (133,9(4) kJ/mol) est obtenue pour les échantillons préchauffés à 300-350 °C. Les auteurs rapportent que le rapport O/U devient inférieur à 3 à partir de 350 °C et attribuent la diminution des effets thermiques pour les échantillons préalablement chauffés à 400 et 450 °C à la formation de UO_{2,9}.

O'Hare et al. [151] ont également montré que l'enthalpie d'hydratation de UO_3 en monohydrate diffère selon le précurseur. La forme γ possède une enthalpie d'hydratation de 67,6 kJ/mol. Les enthalpies d'hydratation des phases α - et β - UO_3 sont égales à 71,1 kJ/mol et celle de la phase amorphe, la plus élevée, est équivalente à 83,1 kJ/mol.

Thomas [137] a montré que la vitesse d'hydratation de UO₃ sous air saturé en humidité varie selon la phase : la phase α-UO₃ s'hydrate en 3 jours, tandis que la phase amorphe en une nuit. Il est par conséquent possible de restituer l'énergie d'hydratation sur une période plus courte et donc d'avoir une puissance plus importante en partant d'UO₃ amorphe plutôt que d'UO₃ cristallisé. Dans la suite de l'étude et dans la perspective de stocker une plus grande quantité d'énergie et puissance de restitution, nous nous sommes donc plus spécifiquement intéressés à l'hydratation de la phase UO₃ amorphe. Le paragraphe suivant est dédié aux différents modes d'obtention de la phase UO₃ amorphe.

2.3 - Synthèse de UO₃ amorphe

La phase UO₃ amorphe peut être obtenue par chauffage à 200-400 °C de nitrate d'uranyle hexahydraté [164] ou d'un oxalate d'uranium (IV) à 150-300 °C [165]. Cette même phase peut également être synthétisée par calcination de diuranate d'ammonium à 350-600 °C (1 °C/min) pendant 2 heures ou de diuranate d'ammonium à 150-500 °C [166]. La plupart des études fait cependant référence à l'obtention de 'UO₃ amorphe' par décomposition du peroxyde d'uranyle, de formule UO₂(O₂)(H₂O)₂.2H₂O (studtite). D'après ces études, la composition de la phase amorphe ainsi obtenue est proche de UO₃ mais peut varier selon les conditions :

- UO_x (3 < x < 3,5) (chauffage de la studtite à 220-485 °C) [167];
- UO_{3-x}(OH)_{2x}.zH₂O (chauffage de la studtite à 180-450 °C) [168];
- UO₃.xH₂O (chauffage de la studtite à 150-300 °C) [169];
- UO₃.xH₂O+UO₃ (chauffage de la studtite à 240-580 °C) [170];
- U₂O₇ (chauffage de la studtite à 230-500 °C) [171].

Une voie de synthèse de UO_3 amorphe adaptée à l'industrialisation du procédé serait la pyrohydrolyse du difluorure d'uranyle [32]. En effet, d'une part UO_2F_2 est un intermédiaire de transformation de UF_6 appauvri en U_3O_8 , d'autre part, c'est une transformation à l'état solide qui permet de limiter la formation de sous-produits. Cette voie consiste en un recuit de UO_2F_2 entre 420 et 580 °C sous un flux de gaz vecteur avec une certaine pression partielle de vapeur d'eau.

Quelle que soit la teneur en eau du gaz vecteur, les mécanismes réactionnels de pyrohydrolyse de UO_2F_2 sont similaires. Il s'agit dans un premier temps de l'hydrolyse de UO_2F_2 en UO_3 , puis de sa réduction successivement en $UO_{2,9}$ et U_3O_8 . Seule la forme du trioxyde d'uranium change suivant l'hygrométrie. La formation de UO_3 amorphe est favorisée par une faible humidité (≈ 10 -55 mbar). La variété cristalline β - UO_3 se forme préférentiellement sous forte humidité (≈ 200 mbar) alors qu'une élévation de la température ou du temps de réaction privilégie la formation de α - UO_3 [172–175].

Une étude des conditions optimales de pyrohydrolyse de UO₂F₂ a été conduite dans le cadre de cette thèse, mais n'a pas été finalisée par manque de temps (les produits n'ont pas été suffisamment caractérisés). Les résultats de cette étude sont présentés dans l'annexe 3.5 - Pyrohydrolyse.

2.4 - **<u>Résumé</u>**

Le trioxyde d'uranium anhydre, UO₃, existe au moins sous sept variétés cristallines $(\alpha$ -, β -, γ -, δ -, ϵ -, ζ - et η -) et sous forme amorphe, notée UO₃ am, dont la vitesse d'hydratation est plus élevée que celle des phases cristallisées. Les modes d'obtention d'UO₃ amorphe ont été recensés. Il en ressort que la phase amorphe peut être obtenue à partir de différents précurseurs (nitrate d'uranyle hexahydraté, oxalate d'uranium, polyuranate d'ammonium, diuranate d'ammonium, peroxyde d'uranyle, fluorure d'uranyle...) et qu'un doute subsiste quant à sa composition exacte. Une étude réalisée à partir d'UO₃ amorphe ex UO₂(NO₃)₂.6H₂O a montré que l'énergie d'hydratation la plus importante (133,9(4) kJ/mol) était obtenue pour les échantillons préchauffés à 300-350 °C et que le rapport O/U devait être maintenu à une valeur égale à 3. L'hydratation de UO₃ sous différentes conditions (vapeur d'eau bouillante, dans l'eau, ou sous air saturé en eau) conduit à la schoepite (UO₃.2,25H₂O) et/ou à la métaschoepite (UO₃.2H₂O).

La schoepite comme la métaschoepite présentent des structures bidimensionnelles au sein desquelles les ions hydroxyde se placent dans le plan équatorial des ions uranyle et les molécules d'eau libres se logent entre les feuillets. D'après la bibliographie il existe deux variétés de métaschoepite, α - et β -UO₃.2H₂O, qui se caractérisent par un même diagramme de diffraction X et par un mécanisme de décomposition thermique différent (température de déshydratation et intermédiaires réactionnels). La schoepite comme la métaschoepite sont métastables à l'air et tendent à donner de la schoepite/métaschoepite déshydratée de formule UO₃.0,8H₂O. Ce composé correspond au pôle x = 0 de la solution solide (UO₂)O_{0.25-x}(OH)_{1,5+2x}.

Les phases monohydratées $UO_3.1H_2O$ présentent trois variétés de structure lamellaire $(\alpha\text{-}UO_2(OH)_2,\ \beta\text{-}UO_2(OH)_2)$ et $\gamma\text{-}UO_2(OH)_2)$. La variété $\alpha\text{-}UO_2(OH)_2$ correspondait au pôle x=0,25 de la solution solide $(UO_2)O_{0,25\text{-}x}(OH)_{1,5+2x}$. Ses feuillets seraient reliés à ceux de la schoepite/métaschoepite déshydratée par la substitution $2(OH)^- \leftrightarrows O^{2-} + \square$. Il est à noter que la transition $UO_3.2\text{-}2,25H_2O \to 0,8\text{-}1H_2O$ présente un caractère irréversible.

A la suite de l'état de l'art la studtite de composition [UO₂(O₂)(H₂O)₂].2H₂O a été retenue comme précurseur initial (**UO₃am exSTD**). Il s'agit du précurseur d'UO₃ amorphe le plus fréquemment reporté dans la littérature et c'est également un composé bien connu du laboratoire. Une hydratation en UO₃.2H₂O suivie d'une calcination a ensuite été réalisée afin d'obtenir un UO₃ amorphe ex métaschoepite (**UO₃am exMET**) et s'affranchir ainsi de tout biais d'étude (Figure 22).

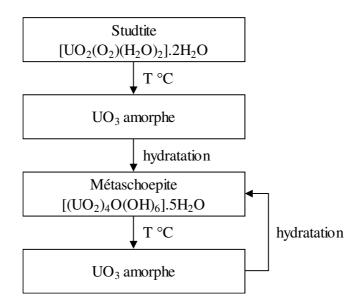


Figure 22 – Schéma récapitulatif des synthèses et cycles envisagés

3 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 - Synthèse et hydratation de UO₃ amorphe

En accord avec les résultats de l'étude bibliographique il a été choisi de synthétiser UO₃.2H₂O par hydratation de UO₃ amorphe. Le protocole a été choisi de telle sorte à disposer d'une quantité importante de poudre, en un seul batch, sur les temps de synthèse courts. Pour cela, la studtite, peroxyde d'uranyle de formule [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂].2H₂O, est synthétisée par précipitation. Ce précurseur est ensuite chauffé jusqu'à transformation en UO₃ amorphe qui est ensuite hydraté en UO₃.2H₂O.

La précipitation de $[(UO_2)(O_2)(H_2O)_2].2H_2O$ est effectuée par ajout goutte à goutte d'une solution de H_2O_2 30 % (VWR Chemicals) à une solution de $UO_2(NO_3)_2.6H_2O-0.5$ M $(H_2O_2/U=2)$. La solution est agitée pendant 3 minutes. Le précipité de couleur jaune est centrifugé à 4500 tours/min pendant 5 min et lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis avec une solution H_2O : EtOH (50 : 50) afin d'éliminer les nitrates résiduels. La poudre est ensuite séchée à l'air ou dans une étuve à 30 °C.

La diffraction de rayons X du composé obtenu confirme la formation de studtite, $[(UO_2)(O_2)(H_2O)_2].2H_2O$ (PDF 00-016-0206) (Figure 23). La studtite commence à se déshydrater dès 40 °C pour former $(UO_2)(O_2)(H_2O)_2$ (PDF 00-016-0207). Le dihydrate seul est observé entre 50 et 150 °C. A 160 °C, une phase amorphe se forme et aucune phase cristallisée n'est observée entre 160 et 520 °C. A partir de 540 °C la phase α -UO₃ (PDF 00-031-1416) commence à cristalliser. La dernière étape, à 620 °C, correspond à la formation de α '-U₃O₈ (*P*-62*m*) (ICSD-77703) qui est la forme haute température de α -U₃O₈.

Les résultats de diffraction X en fonction de la température ont été complétés par une étude de la décomposition thermique de [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂].2H₂O par ATG (Figure 24) enregistrée sous un flux d'air de 5 L/h et une vitesse de chauffage 5 °C/min. Ces conditions seront conservées pour toutes les ATG (annexe 1.3 - Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermodifférentielle ou la spectrométrie de masse). Dans les cas où les conditions de mesure diffèrent, elles sont précisées dans la description de la figure.

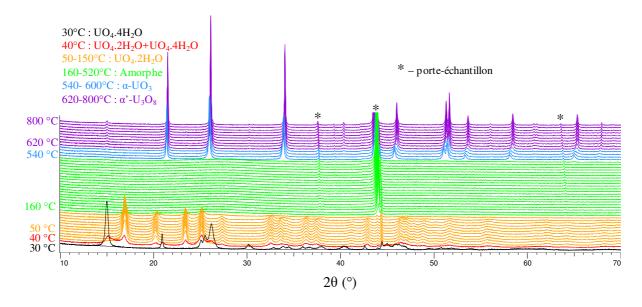


Figure 23 – DRX-HT de la studtite ex $UO_2(NO_3)_2$ sous flux d'air dynamique. Conditions d'enregistrement : Mesures tous les 10 °C de 30 à 200 °C, tous les 20 °C de 220 à 800 °C. Vitesse de chauffe 5 °C/min. Intervalle de mesure de 10 à 70 ° (2 θ).

Pas de 0,02 ° (2 θ). Temps de mesure par pas de 0,5 s

En accord avec la bibliographie et sur la base de l'interprétation des diffractogrammes, la première perte de masse peut être attribuée à la déshydratation du peroxyde d'uranyle tétrahydraté, [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂].2H₂O, en dihydrate, (UO₂)(O₂)(H₂O)₂. La seconde perte de masse observée aux alentours de 200 °C est liée à la formation de la phase amorphe. Il s'en suit une perte de masse continue sur la courbe ATG, suivie d'une légère diminution qui se produit entre 470 °C et 500 °C. Cette dernière est attribuée à la cristallisation de α-UO₃. Vers 550 °C, la courbe ATG révèle une perte correspondant à la formation de UO_{2,9}. La séquence se termine par la formation de U₃O₈ au-delà de 650 °C.

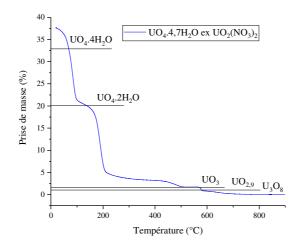


Figure 24 – ATG de [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂].2H₂O normalisé par rapport à la masse résiduelle en U₃O₈

La normalisation de la masse par rapport à la masse finale en U_3O_8 montre que les poudres initiales de studtite ne sont pas complètement sèches et qu'il y a présence d'une légère quantité d'eau surstœchiométrique qui varie dans nos échantillons de 0,12 à 0,71 H₂O (perte de masse totale théorique 24,97 %; perte de masse expérimentale comprise entre 25,4 à 27,42 % (27,42 % pour la courbe représentée)). Cette présence d'eau résiduelle provient du mode de 'séchage' de nos échantillons qui correspond en réalité à une mise à l'équilibre avec l'air ambiant.

Des travaux menés dans le cadre du stage de master 2 de William Maschio (UCCS-LR4CU, 2018) ont montré que la calcination de [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂].2H₂O sous balayage d'argon permettait de limiter l'hydratation et la carbonatation de l'échantillon amorphe comparativement à un chauffage sous air statique. La studtite a donc été calcinée à 300 °C pendant 2 h sous argon, avec une rampe de montée en température de 5 °C/min. Le composé amorphe ainsi obtenu (Figure 25a) a été hydraté selon trois méthodes différentes :

- Sous $HR \approx 97$ % en présence d'une solution sursaturée de K_2SO_4 dans une armoire thermostatée à 25 °C pendant un temps variable ;
- Dans l'eau, sous agitation pendant une heure, la poudre est ensuite filtrée et séchée à l'air;
- Par exposition de la poudre à de la vapeur d'eau à l'équilibre avec de l'eau bouillante, pendant environ 30 min.

Lors de l'hydratation la phase amorphe passe progressivement de la couleur marron (Figure 25b) à la couleur jaune, caractéristique de la métaschoepite (Figure 25c) ce qui permet de suivre visuellement l'avancement de la réaction. L'influence du mode d'hydratation sur les caractéristiques structurales et microstructurales des échantillons est présentée dans le paragraphe suivant.

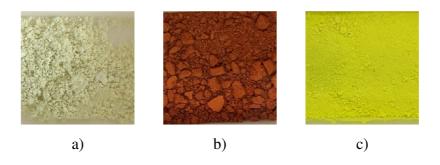


Figure 25 – Photos des poudres : (a) UO4.4H2O (b) UO3 amorphe (c) UO3.2H2O

3.1.1 - <u>Influence de la voie d'hydratation sur les caractéristiques de la métaschoepite</u>

Bien que l'analyse par diffraction des rayons X des différents échantillons témoigne de la formation de métaschoepite quel que soit le mode d'hydratation (Figure 26), l'analyse thermogravimétrique montre qu'une hydratation sous vapeur d'eau bouillante pendant 30 minutes ne suffit pas à hydrater complètement l'échantillon (UO₃.1,72H₂O) (Figure 27a3). L'échantillon hydraté dans l'eau présente par ailleurs une cristallinité moindre comparativement aux autres échantillons (Figure 26b).

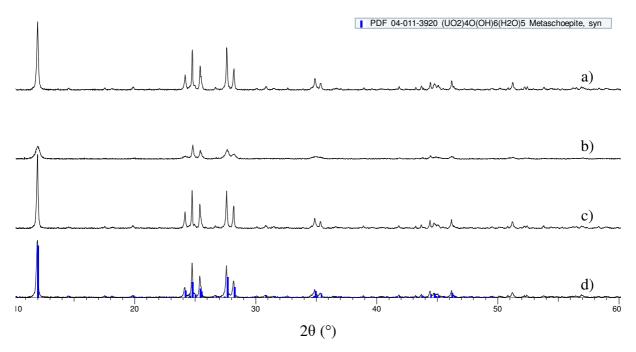


Figure 26 – Diffractogrammes de la métaschoepite obtenue par hydratation de UO3am exSTD (a) $HR \approx 97$ % et 25 °C pendant 40 h (b) dans l'eau pendant 1 h (c) sous vapeur d'eau bouillante pendant 0,5 h (d) $HR \approx 97$ % et 25 °C pendant 400 h

Une mise en eau pendant 1 heure comme une hydratation sous humidité relative de $\approx 97 \%$ à 25 °C pendant environ 40 heures de l'UO₃ amorphe exSTD permet d'hydrater l'échantillon à 100 % (Figure 27a). Le fait d'augmenter le temps d'hydratation sous humidité relative de 40 à 400 h n'augmente pas significativement le taux d'hydratation (Figure 27b).

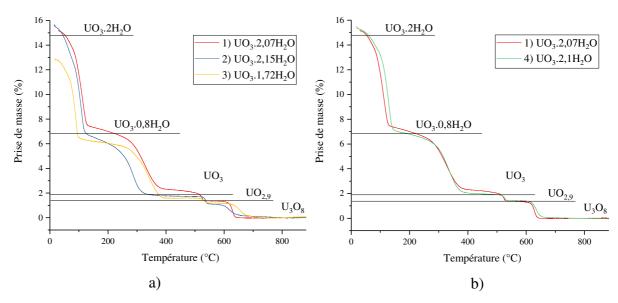


Figure 27 – ATG normalisées par rapport à la masse résiduelle en U_3O_8 de la métaschoepite obtenue en fonction (a) du mode d'hydratation et (b) du temps d'hydratation de UO_3 am exSTD (1) $HR \approx 97$ % et 25 °C pendant 40 h (2) dans l'eau pendant 1 h (3) sous vapeur d'eau bouillante pendant 0,5 h (4) $HR \approx 97$ % et 25 °C pendant 400 h

Les spectres infrarouges des échantillons sont quasiment identiques quel que soit le mode d'hydratation retenu (Figure 28). Les 3 pics situés à 3540, 3594 et 3624 cm⁻¹ et les deux bandes vers 3370 et 3240 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation de OH [150]. Les pics à 1622 et 1589 cm⁻¹ sont associés aux vibrations de déformation des molécules d'eau [138,150]. Les phases obtenues par hydratation dans l'eau et sous vapeur d'eau bouillante (Figure 28b et c) présentent une faible bande non-attribuée à 1426 cm⁻¹. Pour la phase obtenue par hydratation sous HR ≈ 97 % et 25 °C pendant 40 h (Figure 28a) deux faibles bandes à 1335 et 1426 cm⁻¹ sont présentes. Ces deux bandes ont également été observées par Kirkegaard [150], mais n'ont pas été attribuées. A 1003 cm⁻¹ se situe le pic de vibration de cisaillement de U-O-H [150]. Les raies à 908, 837 et 955 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation antisymétrique de UO₂²⁺ [150]. Un léger décalage de la position de cette dernière bande est observé selon le taux d'hydratation. Pour les phases les plus hydratées UO_3 .x H_2O (x = 2,07-2,15) le pic de vibration correspondant à l'uranyle se trouve à 940-945 cm⁻¹ tandis que pour la phase la moins hydratée UO₃.1,72H₂O elle évolue vers un nombre d'onde plus grand à 955 cm⁻¹. L'évolution du nombre d'onde vers le rouge pour les phases les plus hydratées est associée à une augmentation de la longueur de la liaison uranyle [176,177]. D'après la littérature ce phénomène est expliqué par des interactions plus fortes avec les molécules d'eau.

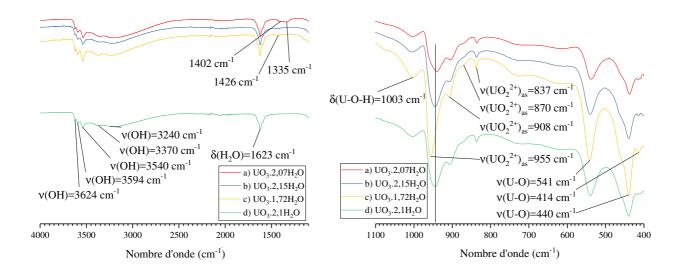


Figure 28 – Comparaison des spectres IR des échantillons de métaschoepite obtenus par hydratation UO_3 am exSTD dans les conditions suivantes (a) $HR \approx 97$ % et 25 °C pendant 40 h (b) dans eau pendant 1 h (c) sous vapeur d'eau bouillante pendant 0.5 h (d) $HR \approx 97$ % et 25 °C pendant 400 h

Les pics à 414, 440 et 541 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation de U-O secondaires [138]. Le raie fine à 955 cm⁻¹ et les deux bandes satellites associées à la déformation OH à 908 et 1003 cm^{-1} sont caractéristique de la phase α -UO₃.2H₂O.

3.1.2 - Influence de l'hydratation sur la microstructure

L'échantillon de studtite $exUO_2(NO_3)_2$ se présente sous forme de particules sphériques (Figure 29a) ce qui est en accord avec la littérature [168]. Après déshydratation sous Ar à 300 °C cette morphologie est conservée (Figure 29b). L'hydratation de l'amorphe sous $HR \approx 97$ %, en statique, pendant 400 et 35 h, conduit à une structure en plaquette caractéristique de la métaschoepite (Figure 29c et d) [178]. Cette morphologie est conservée lors de la déshydratation de la métaschoepite à 300 ou 350 °C quelle que soit l'atmosphère de traitement (Ar ou Air) (Figure 29e et f).

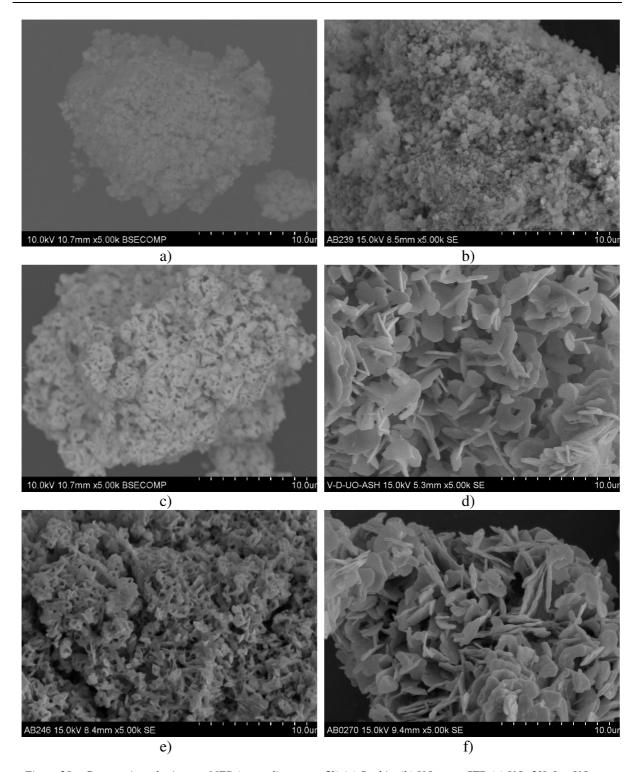


Figure 29 – Comparaison des images MEB (agrandissement x5k) (a) Studtite (b) UO3am exSTD (c) UO3.2H2O exUO3 am exSTD hydraté sous HR \approx 97 % 400 h (d) UO3.2H2O exUO3 am exSTD hydraté sous HR \approx 97 % 35 h (e) UO3am exMet exUO3am exSTD déshydraté à 300 °C (f) UO3am exMet exUO3am exSTD déshydraté à 350 °C

3.2 - Etude de la déshydratation de UO₃.2H₂O

Le thermodiffractogramme de la métaschoepite (PDF 04-011-3920) (Figure 30) obtenue par hydratation d'UO₃am exSTD à 25 °C sous HR \approx 97 % pendant 400 h dévoile qu'elle est stable jusqu'à 50 °C. Elle se transforme à 70 °C en α -UO₃.0,8H₂O (PDF 04-018-4344 - phase de type α -UO₂(OH)₂) et reste stable jusqu'à 300 °C. Au-delà de 300 °C il se forme une phase amorphe aux rayons X. A partir de 470 °C un mélange de phases α -UO₃ (PDF 00-031-1416) et UO_{2,9} (PDF 00-018-1427) [137] cristallise. La phase haute température α '-U₃O₈ (ICSD-77703) commence à cristalliser à 580 °C et se présente seule à partir de 630 °C.

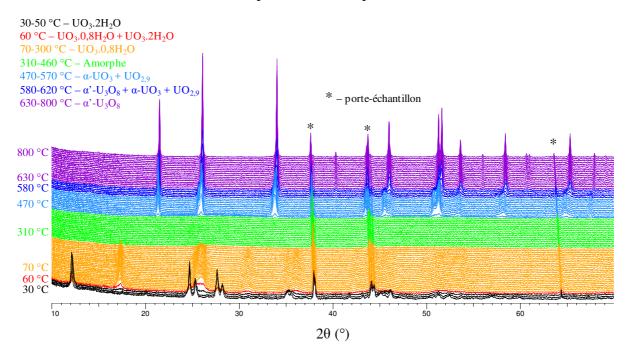


Figure 30 – DRX-HT sous un flux d'air dynamique de la métaschoepite obtenue à 25 °C par hydratation de UO3am exSTD sous HR \approx 97 % pendant 400 h. Conditions d'enregistrement : Mesures tous les 10 °C de 30 à 800 °C. Vitesse de chauffe 5 °C/min. Intervalle de mesure de 9 à 70 ° (2 θ). Pas de 0,02 ° (2 θ). Temps de mesure par pas de 0,5 s

Le thermodiffractogramme est en parfait accord avec l'analyse thermogravimétrique des différents échantillons de métaschoepite dont le taux d'hydratation moyen est très proche de 2,1H₂O (Figure 31). La première étape située aux alentours de 150 °C correspond à la formation de UO₃.0,8H₂O. La seconde étape, vers 360 °C, est associée à la formation d'UO₃ amorphe. L'étape suivante, à 530 °C, s'explique par le départ d'oxygène concomitamment à la formation de UO_{2,9}. Enfin, la formation de U₃O₈ explique la dernière perte de masse observée entre 600 et 650 °C.

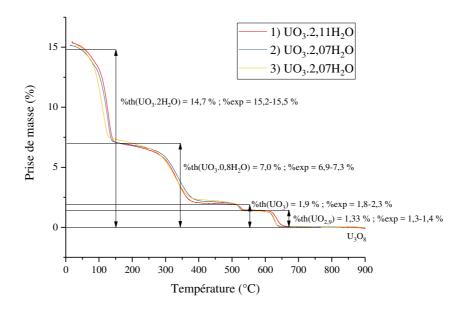


Figure 31 – Comparaison des courbes thermogravimétriques de UO₃.2H₂O normalisées par rapport à la masse résiduelle en U₃O₈ (1) UO₃am exSTD hydraté à HR ≈ 97 % et 25 °C pendant 400 h (2) UO₃am exSTD hydraté à HR ≈ 97 % et 25 °C pendant 40 h

A ce stade de l'étude il apparaît, d'une part, que l'hydratation d'UO₃ amorphe exSTD conduit bien à la formation de métaschoepite, UO₃.2H₂O, d'autre part, que la déshydratation de la métaschoepite par chauffage conduit à la formation de UO₃ amorphe par l'intermédiaire de la formation de UO₃.0,8H₂O. Une comparaison des phases amorphes ex studtite (exSTD) et ex métaschoepite (exMet) a été entreprise.

3.3 - Comparaisons des phases amorphes exSTD et exMet

Les phases ont été obtenues par décomposition thermique de la studtite, UO₂(O₂)(H₂O)₂.2H₂O, à 300 °C pendant 2 heures (vitesse de chauffage/refroidissement 5 °C/min) sous flux d'argon (Figure 32a) et par calcination de la métaschoepite, UO₃.2H₂O, à 300 ou 350 °C pendant 2 heures (vitesse de chauffage/refroidissement 5 °C/min) sous flux d'air (Figure 32c et e) ou sous flux d'Ar (Figure 32b et d). Afin d'éviter l'hydratation pendant la phase finale de refroidissement, les échantillons ont été sortis du four dans l'intervalle de température [60 - 100 °C] et conservés en boîte à gants sous Ar ou dans un dessiccateur avec gel de silice. Le produit de décomposition thermique se présente sous la forme d'une poudre orangée (Figure 25b) dont les nuances changent légèrement.

Les poudres obtenues conservent la morphologie des précurseurs (Figure 29a et b pour UO₃ exSTD ; Figure 29d, e et f pour UO₃ exMet). L'UO₃ amorphe exSTD possède une surface

spécifique (SS) d'environ 17 m²/g alors que les phases issues de la calcination de la métaschoepite à 300 et 350 °C possède des SS proches de 4 m²/g et 3,7 m²/g, respectivement.

Les échantillons obtenus sont bien amorphes aux rayons X à l'exception des échantillons ex métaschoepite calcinés à 300 °C dont les diagrammes de diffraction témoignent de la présence d'UO₃.0,8H₂O quelle que soit l'atmosphère de traitement (Figure 32c et d).

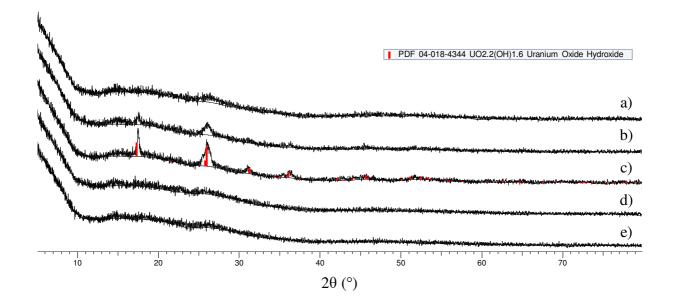


Figure 32 – Diffractogrammes de (a) UO_3 am exSTD (300 °C; Ar) (b) UO_3 am + $UO_3.0,8H_2O$ exMet (300 °C; Ar) (c) UO_3 am + $UO_3.0,8H_2O$ exMet (300 °C; Air) (d) UO_3 am exMet (350 °C; Ar) (e) UO_3 am exMet (350 °C; Air)

L'analyse thermogravimétrique de la phase amorphe exSTD (Figure 33a) montre que l'échantillon perd de la masse de manière continue dès le début du chauffage. La perte de masse devient plus abrupte vers 400-450 °C et conduit à un plateau aux alentours de 520 °C, ce qui correspond à la composition UO_3 . A plus haute température, la décomposition conduit à la formation d' $UO_{2,9}$ vers 570 °C, et à U_3O_8 vers 650 °C.

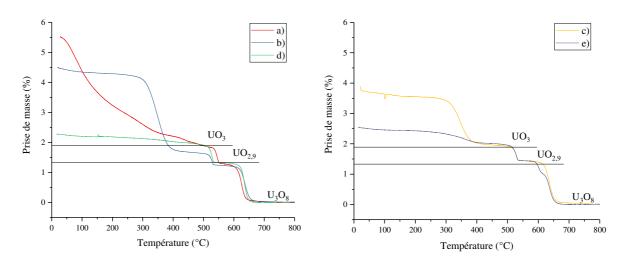


Figure 33 – Comparaison des ATG normalisées par rapport à la masse résiduelle en U_3O_8 (a) UO_3 am exSTD (300 °C; Ar) (b) UO_3 am + $UO_3.0,8H_2O$ exMet (300 °C; Air) (c) UO_3 am + $UO_3.0,8H_2O$ exMet (300 °C; Air) (d) UO_3 am exMet (350 °C; Air)

Les phases exMet (Figure 33b, c, d et e) ne présentent pas de perte de masse avant 300 °C. La perte de masse observée entre 300 et 400 °C conduit à la formation de UO₃. Les phases UO₃ amorphes obtenues par chauffage de la métaschoepite à 350 °C (Figure 33d et e) présentent des pertes en masse moindres que celles obtenues par chauffage de la métaschoepite à 300 °C, quel que soit le flux de gaz utilisé (Figure 33b et c). La différence est associée à la présence des groupements OH résiduels de la phase secondaire UO₃.0,8H₂O. L'excès en eau équivaut à 0,31 H₂O et 0,4 H₂O pour les phases traitées à 300 °C sous flux d'argon et d'air respectivement ; et à 0,06 H₂O et 0,1 H₂O pour les phases traitées à 350 °C sous flux d'argon et d'air respectivement. Une température de chauffage supérieure à 300 °C s'impose donc afin de déshydrater complètement la métaschoepite. La perte de masse observé à 540 °C correspond à la formation de UO_{2.9}. La perte finale vers 660 °C est associée à la formation de U₃O₈.

Les spectres IR des phases amorphes sont comparés Figure 34.

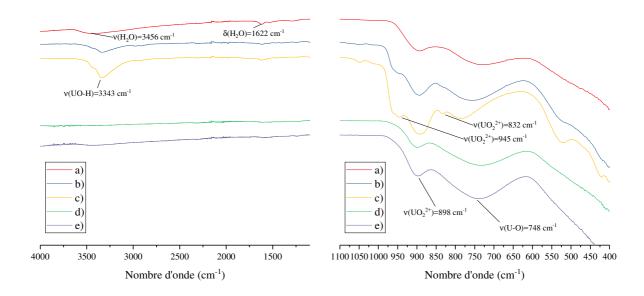


Figure 34 – Comparaison des spectres IR (a) UO_3 am exSTD (300 °C; Ar) (b) UO_3 am + $UO_3.0,8H_2O$ exMet (300 °C; Ar) (c) UO_3 am + $UO_3.0,8H_2O$ exMet (300 °C; Air) (d) UO_3 am exMet (350 °C; Ar) (e) UO_3 am exMet (350 °C; Air)

Ils présentent tous deux pics à 898 cm⁻¹ et vers 748 cm⁻¹ correspondant respectivement aux vibrations d'élongation UO2²⁺ et U-O de la phase amorphe [138,179]. Les spectres des phases exMet chauffées à 300 °C présentent cependant un décalage de la dernière raie allant jusqu'à 788 cm⁻¹ pour la phase chauffée sous air. A cette valeur de nombre d'onde la bande est plutôt attribuée aux modes de déformation U-O-H [150]. Pour les phases exMet chauffées à 300 °C il s'ajoute les pics à 945 et 832 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d'élongation UO2²⁺, caractéristiques de la schoepite déshydraté [144,150]. Un pic à 1622 cm⁻¹ associé aux vibrations de déformation des molécules d'eau [138] ainsi qu'une bande à 3343 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons O-H sont également observés pour les phases traitées à 300 °C. Une large bande aux alentours de 3456 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongations de l'eau, est observée pour toutes les phases. Elle est cependant moins intense pour celles obtenues sous flux d'Ar et quasi absente pour les phases exMet traitées à 350 °C. L'étude par infra-rouge met donc principalement en évidence une influence de la température de traitement thermique plutôt qu'une influence du précurseur.

Des analyses chimiques complémentaires ont été menées dans le but de rechercher la présence éventuelle de groupements peroxyde résiduels dans la phase amorphe exSTD. Aucune des deux méthodes utilisées (dosage par des permanganates et test chimique avec une solution

contenant des ions $[V(O)(H_2O)_4]^{2+}$) ne met en évidence de groupements peroxyde susceptibles d'expliquer le perte de masse observées en ATG (annexe 1.11 - Dosage des ions peroxydes).

La suite de l'étude a été conduite exclusivement sur de l'UO₃ amorphe exMet calcinée 2 h à 350 °C sous un flux d'air.

3.4 - Diagramme de phases UO₃-H₂O

L'identification des domaines d'existence des différents hydrates et l'étude des transitions sont cruciales pour déterminer les conditions de travail d'un système dédié au stockage de la chaleur. Une étude du diagramme de phase UO₃-H₂O a donc été réalisée par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (annexe 1.5 - Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS). Les résultats de cette étude sont indiqués à la suite.

3.4.1 - Étude par Dynamic Vapor Sorption (DVS)

La DVS est une technique adaptée à l'étude des transformations susceptibles de se produire, en présence d'eau, entre les différentes formes anhydres ou hydratés d'une même famille de composés. Le mode opératoire détaillé est décrit dans l'annexe 1.5 - Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS).

L'établissement du diagramme de phases du système $UO_3 - H_2O$ en fonction de l'humidité relative et de la température nécessite au préalable l'acquisition des isothermes de sorption à différentes températures. Les isothermes de sorption représentent la variation de la teneur en eau du composé en fonction de l'humidité relative du milieu à l'équilibre pour une température donnée.

L'étude a été conduite sur de la poudre de UO₃ amorphe obtenue par déshydratation de la métaschoepite pendant 2 h à 350 °C sous un flux d'air. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type QA5000 SA – TA Instruments. Les isothermes de sorption ont été mesurées pour des températures comprises entre 20 et 80 °C. Pour les températures inférieures à 42 °C les mesures ont été réalisées avec des humidités relatives variant de 0 à 95 %. Du fait des problèmes de condensation risquant de se produire à plus haute température, l'humidité relative a été limitée à 90 % pour des températures comprises entre 42 et 70 °C. Au-delà de 70 °C, l'humidité relative a été bornée à 80 %.

L'humidité relative a été modifiée par pas de 5 % selon un cycle de sorption/désorption. Les masses d'échantillon ont été mesurées toutes les 5 s et les conditions d'équilibre définies de sorte que la variation de masse soit inférieure à 0,01 % pendant 15 min et que le temps d'enregistrement par pas reste inférieur 24 h afin de limiter le temps total d'enregistrement. La masse d'échantillon séché a été utilisée comme référence afin de traduire la prise en masse de l'échantillon en un nombre de molécules d'eau par UO₃ (rapport H₂O/U). Dans tous les cas la stabilité en masse est atteinte avant 24 h, temps maximal par pas programmé, ce qui valide les expériences réalisées en sorption. Cependant, pour les courbes de désorption le temps du plateau pourrait être insuffisant.

La Figure 35 montre la variation de prise en masse d'un échantillon, à 20 °C, en fonction du temps et de l'humidité relative. La masse initiale d'échantillon ne varie pas tant que l'humidité relative est maintenue à une valeur inférieure à 70 %. A 75 % (de 705 à 2140 min), l'échantillon commence à gagner de la masse d'abord lentement puis rapidement jusqu'à atteindre environ à 1,7-1,8 H₂O/U. Une augmentation de l'humidité relative à des pourcentages supérieurs entraîne alors une hydratation progressive allant jusqu'à 2,4 H₂O/U.

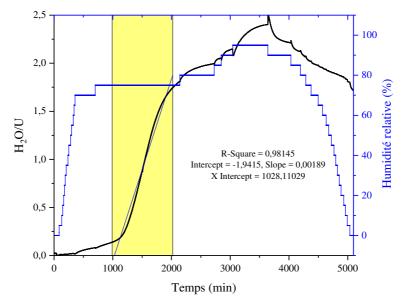
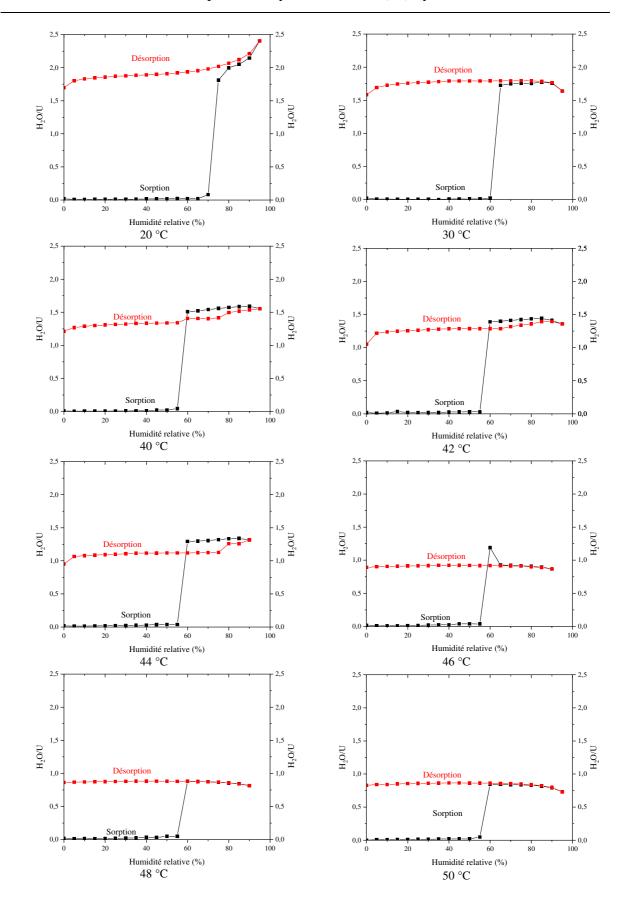


Figure 35 – Variation du taux d'hydratation de UO3am exMet par rapport à l'humidte relative en fonction du temps à 20 °C

La diminution progressive de l'humidité relative jusqu'à 0 % entraîne ensuite une désorption progressive de la teneur en eau du composé. A 0 % en humidité relative le composé présente une hydratation de l'ordre de 1,8 H₂O/U.

Les isothermes de sorption et de désorption se déduisent des données précédentes en traçant des courbes de variation de masse à l'équilibre en fonction de l'humidité relative pour une température donnée (Figure 36). Compte-tenu du temps nécessaire à chaque expérience celles-ci n'ont pas été répétées.



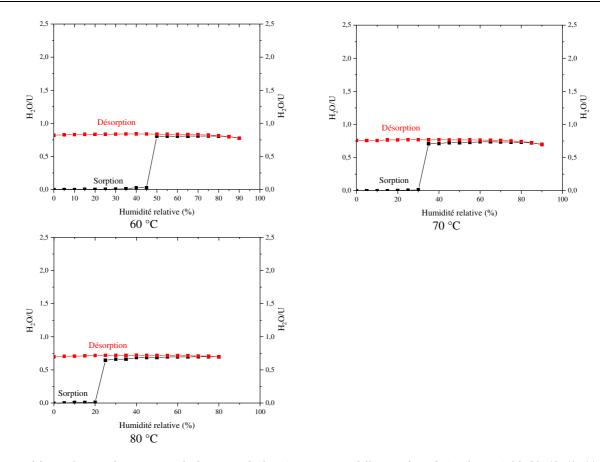


Figure 36 – Isothermes de sorption et de désorptionde de UO3am exMet à differentes humidités relatives à 20, 30, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 60, 70 et 80 °C

Les courbes de variations de prise en masse en fonction du temps et de l'humidité relative obtenues à 20, 30, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 60, 70 et 80 °C sont fournies Figure 134 de l'annexe. Pour chaque température de travail, les données suivantes ont été extraites et compilées Figure 37 :

- Taux d'hydratation maximal, en H₂O/U, à l'équilibre ;
- Vitesse d'hydratation maximale atteinte au cours de l'hydratation, en H₂O/U par heure (calculée dans le domaine de variation linéaire);
- Temps auquel la vitesse d'hydratation devient maximale.

Une augmentation de la température de travail de 20 à 80 °C multiplie par 8 la vitesse maximale de prise en eau qui passe de 0,11 H₂O/U/h à 20 °C à 0,9 H₂O/U/h à 80 °C. L'augmentation de la vitesse est plus particulièrement marquée entre 30 et 40 °C et entre 70 et 80 °C. Entre ces deux zones de température la vitesse maximale de prise en eau présente un plateau situé aux environs de 0,50(15) H₂O/U/h.

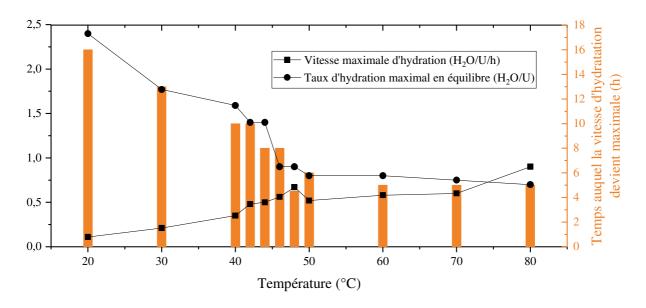


Figure 37 – Compilation des données issues des mesures de variations de prise en masse des échantillons d'UO₃ amorphe en fonction du temps et de l'humidité relative à 20, 30, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 60, 70 et 80 °C. Histogrammes : temps auquel la vitesse d'hydratation devient maximale. Carrés : vitesse maximale d'hydratation dans les conditions opératoires. Cercles : taux d'hydratation maximal en équilibre, H₂O/U

Il ressort également de cette étude qu'une température de travail plus élevée diminue le temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale d'hydratation. Ces deux évolutions montrent que la cinétique de prise en eau est plus rapide à température plus élevées.

Parallèlement, l'humidité relative à la vitesse d'hydratation maximale diminue progressivement avec la température de travail. Elle passe de 75 % à 20 °C à 25 % à 80 °C avec un plateau à 60 % de 40 à 50 °C (Figure 38).

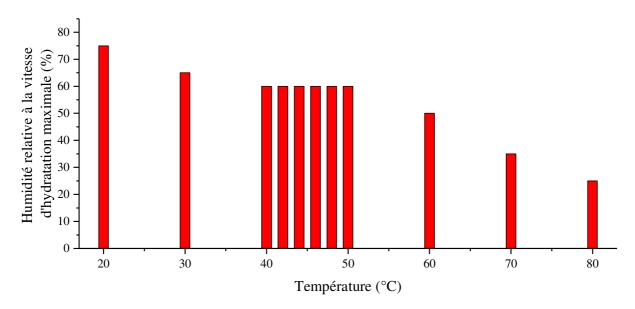


Figure 38 – Humidité relative à la vitesse d'hydratation maximale en fonction de la température de travail

La composition du matériau à l'équilibre est également modifiée par la température de travail. De 20 à 42 °C, le taux d'hydratation maximal à l'équilibre diminue de 2,4 à 1,4 H_2O/U , de manière presque linéaire ($R^2 = 0.94$). Entre 42 et 44 °C, le taux d'hydratation maximal à l'équilibre présente un plateau vers 1,4 H_2O/U . A 46 °C il chute à 0,9 H_2O/U . Tous les composés hydratés jusqu'à 80 °C présentent une composition à l'équilibre de $UO_3.0.8\pm0.1H_2O$.

Les isothermes de sorption et désorption ont été tracées en prenant en compte le taux d'hydratation à l'équilibre pour chaque pas en HR (Figure 36). Quelle que soit la température de travail les courbes de sorption et désorption présentent une hystérésis et les composés ne reviennent pas à la composition initiale (UO₃) par diminution de l'humidité relative. L'écart relatif entre Ni, le taux d'hydratation maximal à l'équilibre , et Nf, le taux d'hydratation à l'équilibre vers HR = 40-45 % (hygrométrie moyenne en France), est important pour les composés de composition proche de la métaschoepite, UO₃.2H₂O (9 < Δ N/Ni < 21 % ; T = 20-42 °C), mais tend vers 0 lorsque le matériau tend vers une composition proche de celle de la schoepite/métaschoepite déshydratée, UO₃.0,8H₂O (T \geq 46 °C). Ce résultat montre le caractère très stable de la schoepite/métaschoepite déshydratée.

Le tracé tridimensionnel de l'ensemble des isothermes de sorption (Figure 39a) et de désorption (Figure 40a) fournit une représentation graphique du taux d'hydratation par UO₃ en fonction de la température et de l'humidité. Il s'agit d'un diagramme de phases dérivé empiriquement qui montre les domaines d'existence des différentes formes solides : UO₃, UO₃.0,8H₂O et UO₃.2H₂O. Les plateaux identifient les régions stables où les différentes formes solides peuvent être isolées.

A la lecture du diagramme, il apparaît que le monohydrate ne peut se former à partir de la phase anhydre qu'à des températures supérieures à 44 °C, et que la métaschoepite ne peut se former qu'en dessous de 40 °C environ. Ce résultat est à rapprocher de la DRX-HT de la métaschoepite qui montre sa décomposition en UO₃.0,8H₂O aux alentours de 60 °C environ (Figure 30). Il convient de noter que les diagrammes de la Figure 39 se réfèrent spécifiquement aux transformations de la phase UO₃ amorphe exMet en réponse à une augmentation progressive de l'humidité relative et les diagrammes de la Figure 40 se réfèrent aux transformations consécutives à une diminution progressive de l'humidité relative. Les analyses DVS montrent que le système n'est pas réversible pendant la désorption, de sorte que le diagramme ne doit pas être considéré comme un vrai diagramme de phase thermodynamique.

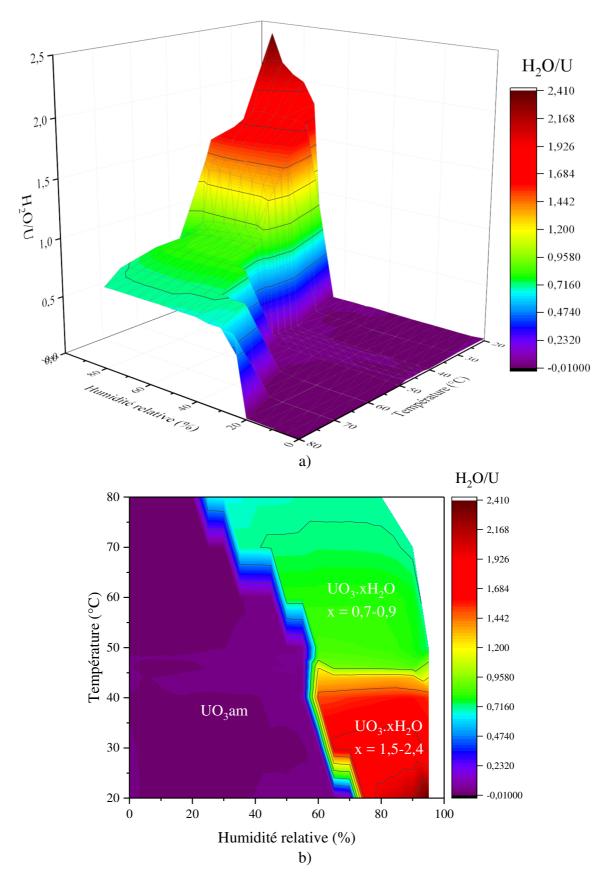


Figure 39 – Diagrammes de phases (a) tridimensionnel et (b) bidimensionnel empiriques basés sur les données de **sorption** obtenues par DVS de UO3am exMet. (Les résolutions des axes 'humidité relative' et 'température' sont respectivement de 5 % et de 5 °C. Entre 40 et 50 °C la résolution est de 2 °C)

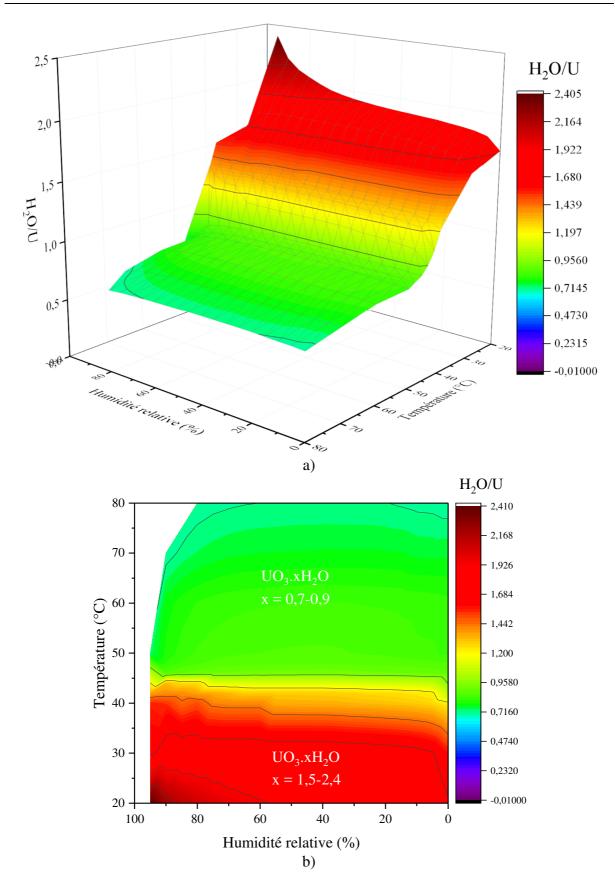


Figure 40 – Diagrammes de phases (a) tridimensionnel et (b) bidimensionnel empiriques basés sur les données de **désorption** obtenues par DVS de UO3am exMet. (Les résolutions des axes 'humidité relative' et 'température' sont respectivement de 5 % et de 5 °C. Entre 40 et 50 °C la résolution est de 2 °C)

D'après le diagramme de phases (Figure 39b) un changement de phase de UO_3 amorphe à $UO_3.0,8H_2O$ devrait être observé en travaillant à 50 °C sous une HR = 60 %, mais le passage direct à T = 50 °C et HR = 80 % (Figure 41) entraîne la formation de $UO_3.1,8H_2O$, sans passage par $UO_3.0,8H_2O$, avec une vitesse d'hydratation de 3,5 $H_2O/U/h$. Cela peut s'expliquer par un déplacement d'équilibre vers la formation de dihydrate lors d'un passage direct à HR = 80 %, tandis qu'une augmentation successive de l'humidité entraine d'abord la formation de la schoepite déshydraté, qui ne peut pas être réhydratée en métaschoepite pour des raisons thermodynamiques. Par conséquent, il faut rester prudent quant à l'utilisation du diagramme de phase UO_3 am $- H_2O$ empirique. Une analyse DVS supplémentaire de UO_3 amorphe exMet qui a été mise à T = 70 °C directement à un HR = 80 % conduit à la formation de $UO_3.1,8H_2O$ dont la cinétique d'hydratation est de 9,9 $H_2O/U/h$ (Figure 135 de l'annexe).

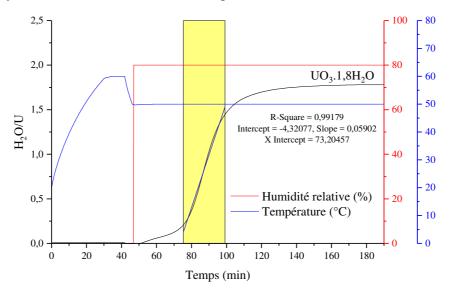


Figure 41 – Courbes du prise en eau de UO3am exMet, de la témperature et de l'humidité relative en fonction du temps

3.4.2 - Comparaison du comportement à l'hydratation des phases amorphes exMet et exSTD

En comparant le comportement à l'hydratation des phases amorphes exSTD et exMet, il apparait une différence à la sorption : la phase exSTD s'hydrate progressivement dès l'application d'une humidité relative jusqu'à atteindre un palier à HR = 65 %, tandis que la phase exMet est relativement stable jusqu'à HR = 60 %. Cette dernière transite rapidement à HR = 65 % pour donner une composition proche de $UO_3.1,8H_2O$.

Cette différence de comportement vient conforter les différences structurales précédemment observées entre l'UO₃ amorphe exSTD et l'UO₃ amorphe exMet sans que ce

résultat soit en mesure d'être interprété à ce jour. Les deux phases se comportent de manière identique en déshydratation, une fois la métaschoepite formée.

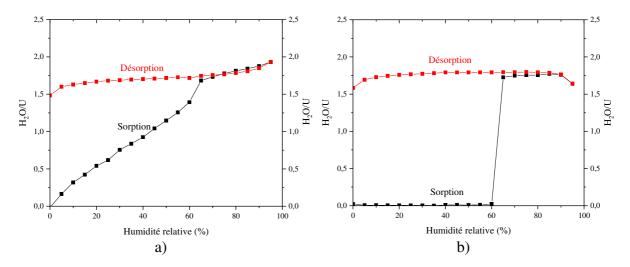


Figure 42 – Isothermes de sorption et de désorption de à 30 °C (a) UO3am exSTD (b) UO3am exMet

3.4.3 - Diffraction des rayons X sous humidité variable (DX-HV)

Afin de corréler les changements de masse observés en DVS à la structure des composés formés, une diffraction des rayons X sous humidité variable (DX-HV) a été réalisée sur poudre. Pour cela un générateur d'humidité de type SETARAM Wetsys a été placé en amont d'une chambre de diffraction X haute-température Anton Parr HTK1200N installée sur un diffractomètre Brucker D8 ADVANCE (annexe 1.1 - Diffraction des rayons X sur poudre). Le montage ne permettant pas de contrôler précisément l'humidité dans la chambre, une mesure à blanc a été réalisée. La température dans la chambre a été fixée à 30 °C et le générateur d'humidité réglé de façon à envoyer de l'air à une HR = 95 %, avec un débit de 50 mL/min. Un hygrobouton (annexe 2.3 - Hygrobouton) mis à la place de l'échantillon a permis d'enregistrer l'évolution en HR de la chambre. Les résultats des mesures, présentés en insert Figure 44, montrent que les conditions opératoires utilisées permettent d'atteindre une humidité relative de 70 % en 4 heures.

Un échantillon de métaschoepite a été chauffé *in-situ* à 350 °C pendant 2 h sous un flux d'air avec une rampe de montée/descente en température de 5 °C/min. Les résultats de diffraction X confirme la transformation de la métaschoepite (PDF 04-011-3920) en une phase amorphe (Figure 43).

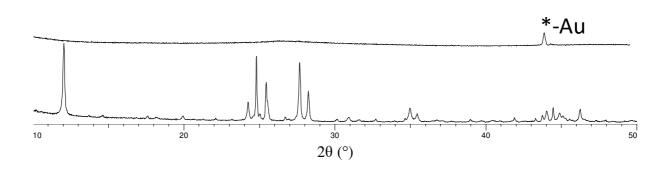


Figure 43 – Diffractogramme de la métaschoepite ex UO_3 am exSTD obtenue à 25 °C sous $HR \approx 97$ % pendant 70 h avant et après le chauffage in-situ à 350 °C. Les mesures ont été faites dans une gamme de 10 à 50 ° (2 θ) avec un pas de 0,02 ° (2 θ) et le temps de mesure de 0,5 s par pas

Après refroidissement à 30 °C l'air humide est envoyé dans la chambre. Au départ l'enregistrement des diffractogrammes a été réalisé toutes les \approx 18 min (de 0 à 460 min puis toutes les \approx 2 h 18 min (de 580 à 1300 min). Au bout de 4 heures d'hydratation la métaschoepite commence à cristalliser sans qu'aucun autre intermédiaire réactionnel ne soit détecté. D'après l'évolution de l'humidité relative en fonction de temps, 4 heures correspondent au temps nécessaire pour atteindre une HR = 70 % ce qui cohérent avec l'isotherme de sorption d'UO₃ amorphe exMet à 30 °C (b) d'après laquelle la métaschoepite se forme à HR = 70 %, à 30 °C. Au bout de 15 heures d'hydratation l'intensité des pics n'évolue plus ce qui également cohérent avec le temps de stabilisation à HR = 70 % (annexe Figure 134).

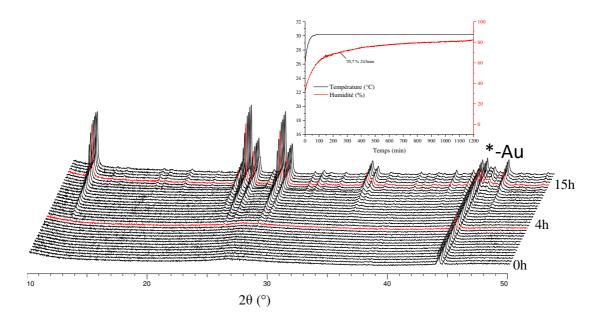


Figure 44 – DX-HV de UO3 amorphe exMet exUO3am, à 30 °C, sous flux d'air. Les mesures ont été faites dans une gamme de 10 à 50 ° (2θ) avec un pas de 0.02 ° (2θ) et le temps de mesure de 0.5 s par pas

3.4.4 - **Résumé**

Une étude DVS conduite sur UO₃ amorphe exMet a permis d'établir un diagramme de phases UO₃ – H₂O empirique en fonction de la température (20-80 °C) et de l'humidité relative (0-95 %). En augmentant la température, la cinétique d'hydratation augmente et l'humidité relative de changement de phase diminue, cependant le rapport H₂O/U diminue. La phase UO₃ amorphe s'hydrate en métaschoepite à T < 46 °C et HR > 70 % et en UO₃.0,8±0,1H₂O à T > 46 °C et HR > 20-60 %. En prenant en compte la cinétique comme le taux d'hydratation l'étude montre que les conditions optimales d'hydratation de UO₃ amorphe en métaschoepite sont une température de 30 °C et l'application d'une humidité relative HR > 70 %.

3.5 - Étude de la cyclabilité

L'étude préliminaire a permis de déterminer les conditions optimales d'hydratation et de déshydratation. Afin d'étudier le caractère réversible de la réaction $UO_{3am} \leftrightarrows UO_3.xH_2O$ un cycle d'hydratation/déshydratation a été réalisé sur de la poudre. L'étude a ensuite été étendue à plusieurs cycles sur des comprimés d' UO_{3am} .

3.5.1 - Étude préliminaire (1 cycle)

3.5.1.1 - Étude sur poudre

L'UO₃ amorphe a été obtenu par décomposition de la studtite à 300 °C sous flux d'argon. L'hydratation de 3 g de poudre a été réalisée sous air statique. L'échantillon est placé dans une boite dont l'humidité relative est contrôlée grâce à une solution sursaturée de K₂SO₄. La boite contenant l'échantillon est placée dans une armoire thermostatée ce qui permet d'avoir une humidité avoisinant les 97 % à 25 °C.

Sous l'effet de l'hydratation, la poudre passe de la couleur marron-orangée à la couleur jaune, en 40 h. La poudre située du côté de la réserve contenant la solution saturée de K₂SO₄ s'hydrate en priorité. Après hydratation complète, la poudre correspond à de la métaschoepite contenant 2,07 molécules d'eau.

La métaschoepite a ensuite été chauffée à 350 °C sous flux d'air ce qui conduit à la formation d'une poudre marron-orange d'UO $_3$ amorphe. 120 mg de cette poudre placés dans les mêmes conditions d'hydratation (25 °C; HR \approx 97 %; statique), conduit à la formation de métaschoepite, de formule UO $_3$.2,08H $_2$ O, en 16h. La différence de temps d'hydratation entre la première et la seconde hydratation est due aux différentes quantités de matière utilisées.

Ce premier essai permet de montrer le caractère réversible de la transformation $UO_3.2H_2O \leftrightarrow UO_3$ amorphe sur poudre (Figure 45).

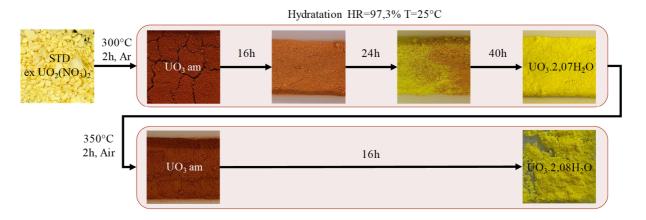


Figure 45 – Evolution de l'aspect de la poudre au cours de l'hydratation d'UO₃ amorphe et de la déshydratation de la métaschoepite, UO₃.2H₂O. Caractère cyclable de la transformation UO₃.2H₂O ↔ UO₃

3.5.1.2 - Étude sur comprimés

Des comprimés d'UO₃ amorphe exSTD (m ≈ 300 mg) ont été mis en forme à l'aide d'une presse hydraulique et d'un moule de diamètre 8 mm. Une pression de maintien est appliquée durant cinq minutes avant démoulage. Les comprimés formés sous 250 MPa de pression n'ont malheureusement pas tenu lors du démoulage. Leur cassure nette nous a amené à diminuer la pression de maintien à 200 MPa. A cette pression les comprimés résistent et ne présentent pas de cassure. Une solution d'acide stéarique (concentration inconnue, dilution dans une solution d'éthanol) a été utilisée pour lubrifier les divers accessoires (pistons, moule ...), réduire les frottements entre ces derniers et la poudre et empêcher toute abrasion ou fissuration liée à un mauvais démoulage (phénomène de « collage »).

Un comprimé d' UO_3 amorphe exSTD a été placée à 25 °C sous une humidité relative statique de ≈ 97 %. La couleur des grains en surface du comprimé évolue du marron au jaune en 40 h (Figure 46). Selon la prise en masse le comprimé obtenu à l'issue des 40 h correspond à de la métaschoepite contenant 2,35 molécules d'eau. Le comprimé de métaschoepite a ensuite été chauffée à 350 °C sous flux d'air. Le flux a cependant été interrompu à cause d'un problème de pompe. A l'issue du traitement thermique la poudre marron-orange se compose d'une phase amorphe et d'un peu de phases cristallisées, α -UO $_3$ (PDF 00-031-1416) et UO $_{2,9}$ (PDF 00-018-1427) (Figure 47), ce qui n'empêche cependant pas la réhydratation en UO $_3$.2,22H $_2$ O. La

présence de taches noires caractéristiques de $UO_{2,9}$ est probablement due à l'interruption du flux d'air lors du traitement thermique.

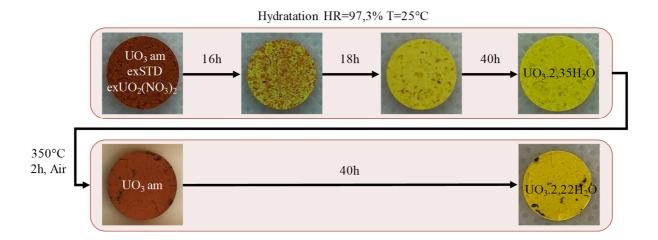


Figure 46 – Evolution du comprimé au cours la cyclabilité de UO₃.2H₂O ↔ UO₃ amorphe

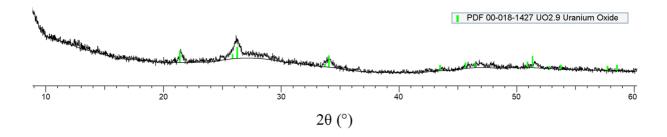


Figure 47 – Diffractograme d'un comrimé d'UO3 amorphe exMet exUO3 am exSTD

3.5.2 - Étude sur plusieurs cycles

L'étude préliminaire ayant permis de mettre en évidence le caractère réversible de la réaction hydratation \leftrightarrows déshydratation d'une poudre et d'un comprimé de UO₃, sur un cycle, nous avons souhaité vérifier la faisabilité industrielle du « cyclage » sur dix cycles. Les travaux présentés à la suite ont été réalisés dans le cadre du séjour post-doctoral de M. Ellart ((01/10/2018 \rightarrow 30/11/2018). Le premier objectif des recherches a consisté à mettre au point les paramètres expérimentaux (traitement thermique, protocole d'hydratation) et à construire un montage qui permette de combiner les cycles d'hydratation/déshydratation sans avoir à transférer la matière.

3.5.1 - Mise au point des paramètres expérimentaux

Les paramètres de « cyclage » des précurseurs ont été définis sur la base de l'étude réalisée précédemment : une étape d'hydratation (97 % - 48h) suivie d'une étape de déshydratation $(330 \degree C - 2 h)$.

3.5.1.1 - Température de déshydratation

Deux températures de déshydratation ont été retenues sur la base des travaux précédents : 330 et 350 °C. Après déshydratation à 330 °C les comprimés obtenus présentent une couleur jaune-orangée tandis que les comprimés obtenues à 350 °C présentent une couleur orangée plus prononcée (Figure 48).

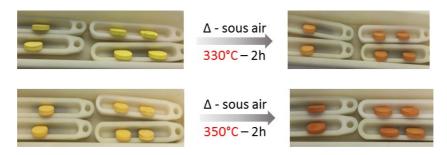


Figure 48 – Influence de la température de déshydratation sur les comprimés

Après calcul du nombre de molécules d'eau il s'avère qu'une augmentation de température de chauffage diminue le nombre de molécules d'eau résiduelles : $0.3 \, \text{H}_2\text{O}/\text{U}$ contre $0.1 \, \text{H}_2\text{O}/\text{U}$ à 330 et 350 °C respectivement. Pour la suite des essais une température de 350 °C a donc été retenue.

3.5.1.2 - Température d'hydratation

Au regard du diagramme de phases obtenu en DVS une température d'hydratation inférieure à 40 °C est recommandée afin d'hydrater au maximum l'UO₃ amorphe. Sous air statique cette température est directement gérée par l'armoire thermostatée et est réglée à 25 °C pour les conditions optimales. Sous air balayé il n'est pas possible de réguler cette température à une température inférieure à celle de la pièce. Comme en été la température de la pièce est d'environ 30 °C, cette température de travail a été retenue.

3.5.2 - Mise au point du montage

Le montage présenté Figure 49 a été pensé et conçu avec le matériel disponible au laboratoire afin de débuter les essais le plus rapidement possible. Un tube de quartz de 90 cm est placé dans un four tubulaire horizontal pour l'étape de déshydratation ou connecté au générateur de vapeur SETARAM Wetsys pour l'étape d'hydratation. La déshydratation s'effectue sous air balayé grâce à une bouteille d'air comprimé. Les échantillons sont déposés dans des nacelles en alumine qui sont ensuite glissées dans le tube ce qui permet de les sortir aisément pour analyse.

Les essais complémentaires, sous air statique, ont été réalisés dans les mêmes conditions que les essais préliminaires (HR \approx 97 %; T = 25 °C). Pour ces essais, les échantillons sont pesés et déposés dans une nacelle en alumine puis placés dans une boite fermée hermétiquement (Figure 49).

Les étapes d'hydratation et de déshydratation sont respectivement notées H et D. Le chiffre apposé indique le cycle correspondant (à partir de UO₃ amorphe ex métaschoepite).

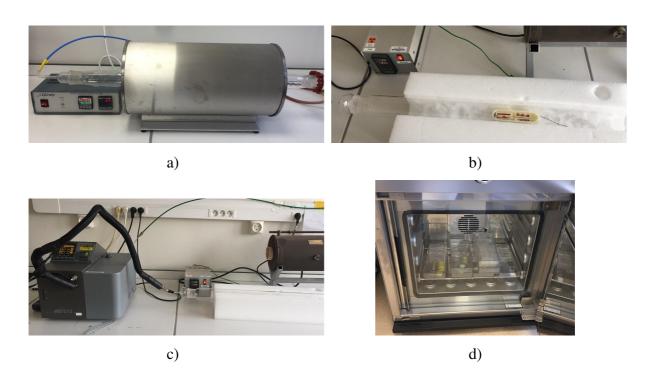


Figure 49 – Montage utilisé au cours de cette étude (a) Four tubulaire et tube horizontal pour la déshydratation (b)

Disposition des échantillons dans les nacelles en alumine (c) Interconnexion entre le générateur de vapeur (SETERAM wetsys) et le tube contenant les échantillons pour l'hydratation (d) Armoire thermostatée avec boite en plastique sous humidité statique

Lorsque la campagne d'essais a dû être interrompue pour cause de week-end et de jour férié, ou en cas de problème lié au montage (bouteille de gaz, four), les échantillons ont été conservés sous air statique dans l'armoire thermostatée à 25 °C sous une HR \approx 97 %.

3.5.3 - Influence du précurseur

L'étude s'est d'abord intéressée à l'influence du précurseur sur la tenue au cyclage des comprimés. Pour cela deux précurseurs ont été utilisés : de l'UO₃ amorphe exSTD et de la métaschoepite UO₃.2H₂O exUO₃. Dans la suite du document les comprimés réalisés à partir de ces précurseurs seront notées **CP-exSTD-HB** (pour comprimés exSTD sous balayage d'air humide), et **CP-exMet-HB** (pour comprimés exMet sous balayage d'air humide). Leurs caractéristiques dimensionnelles sont présentées dans le Tableau 34 de l'annexe.

Une première série d'essais, réalisée sur les comprimés CP-exSTD-HB, a été effectuée dans le but d'optimiser les paramètres expérimentaux de cyclage : c'est la raison pour laquelle certaines étapes peuvent présenter des températures et des temps différents (Tableau 35 et Tableau 36 de l'annexe).

3.5.3.1 - Comparaisons visuelles des échantillons CP-exSTD et CP-exMet-HB

Quelle que soit la série considérée, il apparait des changements de couleur successifs, du jaune à l'orange, associés respectivement aux étapes d'hydratation et de déshydratation (Figure 50). Les nuances de jaune ou d'orange peuvent être associées aux différences de paramètres d'une étape à l'autre. Les comprimés exMet sont plus friables que les comprimés exSTD : deux d'entre eux se sont brisés après les étapes 1D et 3D.

La campagne d'essais a dû être arrêtée en raison d'un problème lié au four (problème de montée en température trop élevée) qui a eu pour conséquence de former un dépôt noir en surface des échantillons (probablement UO_{2,9}). Après formation de ce dépôt les échantillons ne jaunissent plus lors de l'étape d'hydratation ce qui empêche le suivi de la réaction.

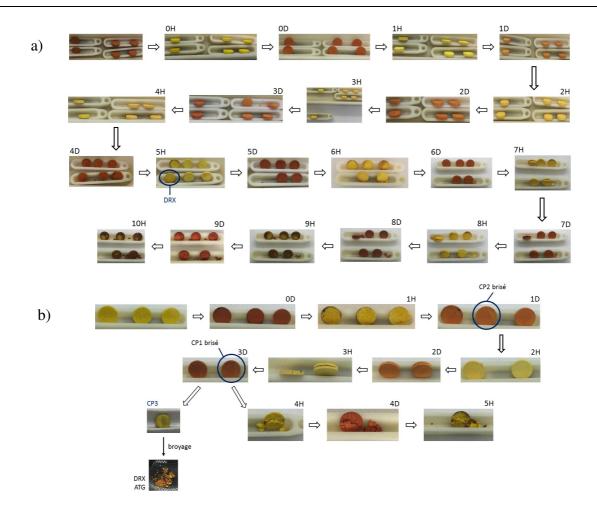


Figure 50 – Photos des comprimés issus des études : (a) CP-exSTD-HB (b) CP-exMet-HB

Les fissures sont apparues sur les comprimés dès la 1^{ère} étape d'hydratation et se sont accentuées au fur et à mesure des étapes jusqu'à cassure (Figure 51).

La manipulation des comprimés a été impossible à partir de l'étape 5H pour les comprimés issus de UO₃ exSTD et à partir de 3H pour ceux issus de UO₃ exMet.

Visuellement et « manuellement » les comprimés issus de UO₃ amorphe exSTD présentent une meilleure solidité que ceux issus de UO₃ amorphe exMet qui sont plus cassants. Il est important de noter que les effets de la manipulation par l'expérimentateur ne sont pas négligeables et que, sans ce maniement, les comprimés pourraient mieux tenir dans le temps.

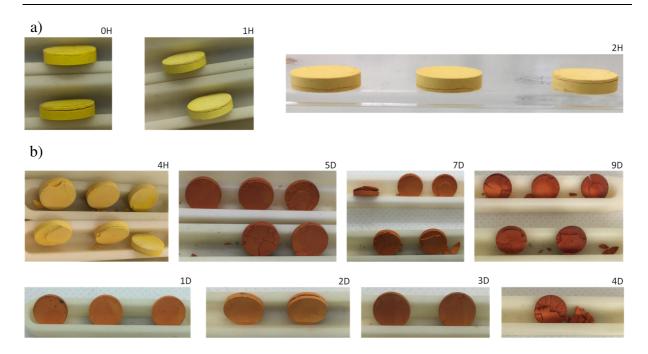


Figure 51 – Photos des fissures apparues au cours des étapes d'hydratation et de déshydratation sur (a) CP-exSTD-HB (haut) (b) CP-exMet-HB (bas)

3.5.3.2 - Évolution de la masse

Entre chaque étape les comprimés sont pesés individuellement et dimensionnés au moyen d'un pied à coulisse (diamètre et hauteur). Les pesées individuelles ont été réalisées jusqu'à l'étape 5D pour les CP-exSTD et l'étape 4H pour les CP-exMet. Au-delà leur manipulation étant impossible une moyenne par nacelle a été mesurée.

Les différentes masses sont répertoriées dans Tableau 37 et Tableau 38 de l'annexe. Le nombre de molécules d'eau au sein des composés a été calculé à partir des masses et moyenné sur l'ensemble des comprimés. Les valeurs sont répertoriées dans Tableau 39 et Tableau 40 de l'annexe et sont représentées sur la Figure 52.

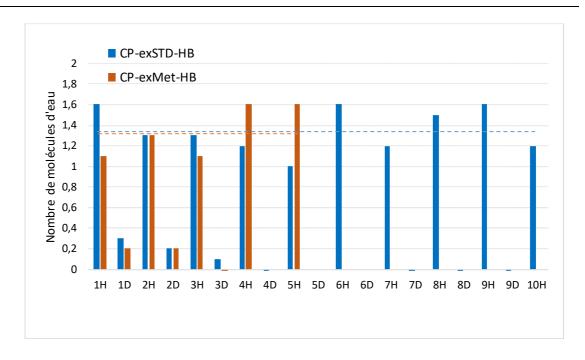


Figure 52 – Evolution du nombre de molécules d'eau par UO₃ pour les études CP-exSTD-HB et CP-exMet-HB. Les lignes horizontales en pointillé correspondent à la valeur moyenne du nombre de H₂O/U lors de l'hydratation.

Globalement un comportement similaire pour les étapes d'hydratation/déshydratation est observé. La variation de masse d'une étape à l'autre est sensiblement identique pour les deux précurseurs. On observe un nombre moyen de molécules d'eau inférieur aux 2 molécules attendues de la métaschoepite. Pour les deux essais une valeur fluctuant entre 1 et 1,6 molécules d'eau est observée. L'effet des conditions opératoires pourrait expliquer ces variations. Sur la base des données acquises, les composés présentent une valeur moyenne d'hydratation de ~1,35 H₂O/U. Les essais ayant été interrompus en milieu de campagne pour les comprimés exMet, une nouvelle étude sur dix cycles reste à entreprendre pour vérifier le comportement du matériau à long terme.

En dépit du fait que le nombre de molécules d'eau soit inférieur à 2, le diagramme de diffraction X du comprimé CP-exSTD-HB 5H témoigne de la présence de métaschoepite, UO₃.2H₂O (PDF 04-011-3920).

3.5.4 - <u>Influence de la mise en forme du précurseur</u>

Afin d'étudier l'influence de la mise en forme du précurseur sur le transfert de masse une étude comparative a été réalisée entre des échantillons d'UO₃ exMET sous forme de poudre, **P-exMet-HB** (300 mg placée directement dans la nacelle en alumine) ou de comprimés, **CP-exMet-HB**.

Les différents paramètres de la poudre et des comprimés associés à chaque étape sont répertoriés dans les Tableau 41 et Tableau 34 de l'annexe.

3.5.4.1 - Comparaisons visuelles des échantillons CP-exMet-HB et P-exMet-HB

La poudre a subi cinq cycles H \(\Leq \) D. Les changements de couleur successifs associés aux étapes d'hydratation (jaune) et de déshydratation (orange) sont identiques à ceux précédemment reportés pour les comprimés (Figure 53). Une agglomération de la poudre est constatée au fur et à mesure des cycles. Les étapes sont faussées à partir de 4D du fait du problème de régulation de température du four mentionné au paragraphe précédent.

Les cycles d'hydratation et de déshydratation entraîne un phénomène d'agglomération de la poudre qui pourrait, à terme, limiter le transfert de masse.

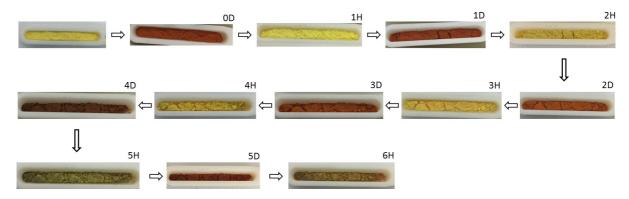


Figure 53 – Photos de la poudre issue de l'étude P-exMet-HB

3.5.4.2 - Évolution de la masse

La poudre a été pesée à chaque cycle afin d'en déduire les teneurs en eau (Tableau 42 de l'annexe). La poudre s'hydrate fortement sur les deux premiers cycles (environ 2,5 H_2O/U) puis le taux d'hydratation se stabilise ensuite à \approx 1,6 H_2O/U . En moyenne la poudre s'hydrate davantage que les comprimés puisque le taux d'hydratation moyen est de 2 H_2O/U contre 1,3 pour les comprimés (Figure 54) ce qui montre bien l'influence de la mise en forme sur le transfert de masse.

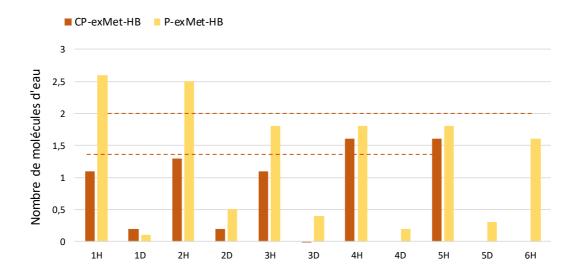


Figure 54 – Evolution du nombre de molécules d'eau par UO₃ (%) pour les études CP-exMet-HB et P-exMet-HB. Les lignes horizontales en pointillé correspondent à la valeur moyenne du nombre de molécules d'eau par UO₃ lors de l'hydratation.

3.5.5 - Influence du mode d'hydratation

Afin de comparer l'influence d'une hydratation sous air statique (25 °C HR \approx 97 % HS) par rapport à une hydratation sous air balayé quatre échantillons, sous forme de poudre et de comprimé, ont été testés. Ils se différencient selon le précurseur :

- Un comprimé et une poudre issus de UO₃ exMet, placés sous balayage d'air humide : CP-exMet-HB(2) et P-exMet-HB,
- Un comprimé et une poudre issus de UO₃ exMet placés sous air humide statique : CP-exMet-HS et P-exMet-HS (HS = hydratation statique).

Les caractéristiques dimensionnelles des comprimés ainsi que les différents paramètres associés à chaque étape sont répertoriées dans les Tableau 45 et Tableau 46 de l'annexe.

3.5.5.1 - Comparaisons visuelles des échantillons CP-HB/HS et P-HB/HS

Les observations relatives à la poudre P-exMet-HB sont présentées sur la Figure 53. Les comprimés ont subi quatre cycles d'hydratation/déshydratation (arrêt de l'essai à l'étape 5H) tandis que les poudres ont subi cinq et trois cycles (arrêt des essais aux étapes 6H et 3H sous HB et HS respectivement). Peu de variations sont observées (Figure 55) : quel que soit le mode d'hydratation les comprimés et les poudres présentent la succession de couleurs (jaune/orange). Par ailleurs la friabilité des comprimés issus de UO₃ exMet est confirmée par cette étude puisque les comprimés, fragilisés au cours des étapes, sont très cassants à partir de l'étape 4D (pour rappel les comprimés précédents étaient non manipulables à partir de l'étape 3H).

Le mode d'hydratation ne semble pas influencer cette fragilité qui semble plutôt liée à la mise en forme du précurseur exMET. Par ailleurs le phénomène d'agglomération semble moins prononcé pour la poudre placée sous air statique que sous air balayé.

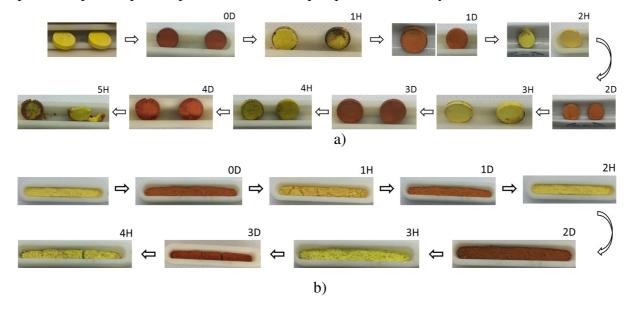


Figure 55 – Photos des comprimés issus des études (a) CP-exMet-HB/HS (b) P-exMet-HS

3.5.5.2 - Évolution de la masse

Les masses de la poudre et des comprimés sont répertoriées dans les Tableau 47 et Tableau 48 de l'annexe.

Le tracé du nombre de H₂O/U en fonction des cycles met en évidence l'absence d'influence du mode d'hydratation sur le taux d'hydratation des comprimés puisque la masse des comprimés ne présentent pas de différence significative entre la série réalisée sous humidité statique ou sous balayage d'air humide (Figure 56, Tableau 49 de l'annexe).

La poudre placée en humidité statique présente de nettes variations sur les premiers cycles. Le taux d'hydratation semble se stabiliser autour d'une valeur $\approx 1,6~H_2O/U$ au bout de 3 cycles. Cette valeur est identique à celle obtenue au bout de 3 cycles sous balayage d'air humide.

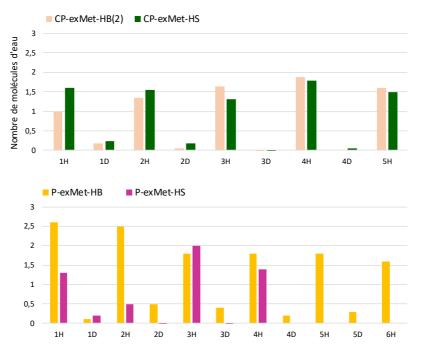


Figure 56 – Evolution du nombre de molécules d'eau par UO3 pour les études (a) CP-exMet-HB/HS (b) P-exMet-HB/HS

3.5.6 - **Résumé**

La cyclabilité de l'hydratation et déshydration UO₃ ≒ UO₃.2H₂O a été étudiée sur plusieurs cycles. Quelle que soit la forme du précurseur (poudre ou comprimé) et quel que soit le mode d'hydratation (air balayé ou statique) le passage du jaune à l'orange ou vice-versa témoigne de l'hydratation ou de la déshydratation. Pour la poudre un phénomène d'agglomération a été observé. Celui-ci semble plus exacerbé sous balayage d'air humide qu'en statique.

Dès les premières étapes d'hydratation les comprimés subissent des fissurations qui s'accentuent au fur et à mesure du cycle. Les comprimés formés à partir de UO₃ amorphe exSTD sont plus résistants à la fissuration que ceux issus de UO₃ amorphe exMet.

La première série d'essais pour les précurseurs UO_3 amorphe exSTD et exMet montre que le taux d'hydratation a tendance à se stabiliser vers $H_2O/U = 1,2-1,6$ au bout de 5 à 10 cycles. Le transfert de masse limite le taux d'hydratation lorsque l'échantillon se trouve sous forme de comprimés ou lorsque la poudre commence à s'agglomérer. Le mode d'hydratation (air statique ou balayage d'air humide) influence davantage l'hydratation si l'échantillon se trouve sous forme de poudres que de comprimés. En hydratation ou en déshydratation la poudre subit des variations de masse plus importantes que les comprimés, avec une exacerbation de la prise en eau en début de cycle pouvant aller jusqu'à $2,5 H_2O/U$.

3.6 - Étude calorimétrique

La calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée pour déterminer la température de transition de phases et l'énergie de déshydratation mise en jeu lors de la décomposition thermique du composé.

3.6.1 - **Températures de transition**

D'après les mesures d'incertitude effectuées sur un ensemble de références l'appareil DSC, SETARAM DSC 131, utilisé dans le cadre de cette étude possède une incertitude sur la température de 0,9 % (annexe 1.4 -Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)).

La décomposition thermique des échantillons de métaschoepite fait apparaître deux pics endothermique et un à deux pic(s) exothermique(s) (Figure 57b).

D'après les courbes ATG et DTG (Figure 57a), et en accord avec la littérature, le premier pic endothermique correspond au départ des molécules d'eau interfeuillets soit $\approx 1,25~H_2O/U$:

$$[(UO_2)_4O(OH)_6].5H_2O \rightarrow (UO_2)_4O(OH)_6 + 5H_2O$$

Le deuxième pic correspond au départ des groupements hydroxyde sous forme de molécules d'eau, soit $\approx 0.75~H_2O/U$:

$$(UO_2)_4O(OH)_6 \rightarrow 4UO_3 + 3H_2O$$

Selon que les analyses ATG ou DRXHT, les pics exothermiques qui apparaissent à plus haute température sont associés soit à la cristallisation de UO₃ amorphe, soit à la réduction de UO₃ en UO_{2,9}, soit à la concomitance de ces deux réactions.

Le dernier pic, endothermique, s'explique par la transformation de UO_{2,9} en U₃O₈.

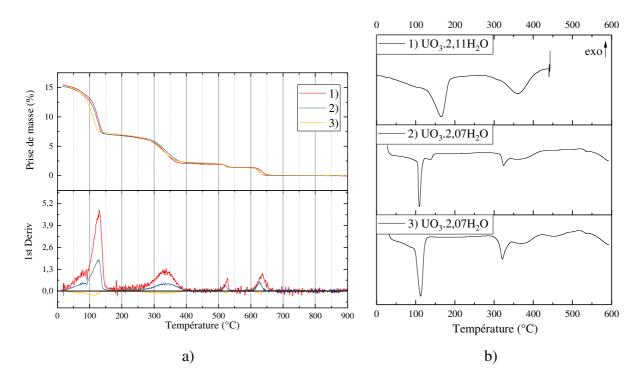


Figure 57 – (a) Comparaison des courbes thermogravimétriques de UO3.2H2O normalisées par rapport à la masse résiduelle en U3O8 et DTG (b) Comparaison des courbes DSC de UO3.2H2O en fonction du temps d'hydratation (vitesse de chauffage = 10 °C/min). (1) UO3am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 400 h (2) UO3am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 40 h

L'étude des courbes DSC montre que les températures des deux premiers pics endothermiques dépendent du temps d'hydratation des échantillons (Figure 57b). Les analyses ont été réalisées sur des phases de composition identique et proche d'UO₃.2,1H₂O, possédant une signature similaire en diffraction X (Figure 58).

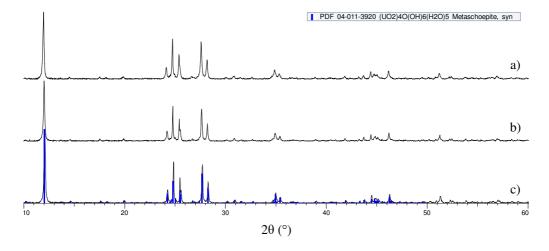


Figure 58 – Comparaison des diffractogrammes de $UO_3.2H_2O$ en fonction du temps d'hydratation. (a) UO_3 am exSTD hydraté à $HR \approx 97$ % et 25 °C pendant 400 h (b) UO_3 am exSTD hydraté à $HR \approx 97$ % et 25 °C pendant 70 h (c) UO_3 am exSTD hydraté à $HR \approx 97$ % et 25 °C pendant 40 h

La phase hydratée sous HR \approx 97 %, à 25 °C, pendant 400 h, présente deux pics localisés à 165 et 360 °C alors que les échantillons hydratés sur des temps plus courts (40 et 70 h) présentent des pics à 106 et 320 °C, soit un écart d'une quarantaine de degrés. Il pourrait donc s'agir des phases α -UO₃.2H₂O et β -UO₃.2H₂O préalablement mentionnées dans la bibliographie (cf. 2.1.1 - UO3.xH2O (x = 2-2,25)) puisque selon la littérature les phases α -UO₃.2H₂O et β -UO₃.2H₂O perdent leurs premières molécules d'eau à 160 et 100 °C respectivement [148]. L'écart de température pourrait s'expliquer par des liaisons hydrogène différence significative dans la zone spectrale située entre 800 et 1000 cm⁻¹ (Figure 28a et d).

La stabilité des phases α-UO₃.2H₂O et β-UO₃.2H₂O a été vérifiée en laissant les échantillons à l'air ambiant, en les plaçant dans un dessiccateur en présence de gel de silice pendant 1 mois ou dans le sas d'une boîte à gants, sous vide poussé pendant 3 jours. La phase β se déshydrate en UO₃.0,8H₂O quelles que soient les conditions de stockage (Figure 59c, d et e). La phase α-UO₃.2H₂O stockée 11 mois dans les conditions ambiantes ne montre pas de changement par diffraction X (Figure 59a). L'utilisation d'un vide poussé accélère la déshydratation β-UO₃.2H₂O en UO₃.0,8H₂O de manière significative (Figure 59f). La stabilité de la métaschoepite pourrait donc dépendre du temps initial d'hydratation.

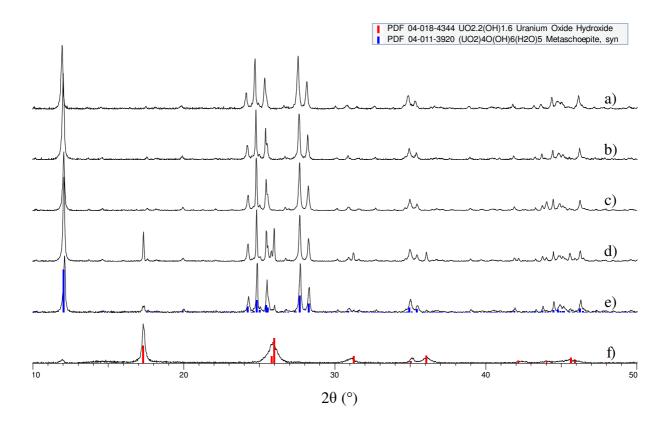


Figure 59 – Diffractogrammes d'échantillons de métaschoepite α -UO3.2H2O et β -UO3.2H2O en fonction des conditions de stockage (a) α -UO3.2H2O (UO3am exSTD hydratée sous HR \approx 97 %, à 25 °C, pendant 400 h) au bout de 11 mois de stockage (b) β -UO3.2H2O (UO3am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h) (c) β -UO3.2H2O (UO3am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h) au bout d'1 mois de stockage (d) β -UO3.2H2O (UO3am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h) au bout de 5 mois de stockage (e) β -UO3.2H2O (UO3am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h) au bout de 3 mois de stockage dans un dessiccateur avec gel de silice (f) β -UO3.2H2O (UO3am exSTD hydraté à HR \approx 97 % et 25 °C pendant 70 h) laissé 3 jours sous vide poussé

3.6.2 - Énergies mises en jeu

Selon les mesures d'étalonnage réalisées sur échantillons témoins l'appareil DSC, SETARAM DSC 131 utilisé dans le cadre de cette étude, possède une incertitude sur la valeur d'énergie de 16,09 % (annexe 1.4 - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)). En général l'énergie est sous-estimée. Les courbes DSC des échantillons de métaschoepite et des phases monohydratées sont représentées en annexe (Figure 136) et les valeurs des pics intégrés sont comparées dans le Tableau 20.

Les températures de déshydratation et les valeurs des énergies extraites des courbes DSC de la métaschoepite ont été reportées Tableau 20 et Figure 60. L'énergie totale de

déshydratation (76-110 kJ/mol) est toujours inférieure à l'énergie d'hydratation reportée dans la littérature (133,9 kJ/mol). La principale contribution énergétique est apportée par le premier pic, situé au-dessous de 250 °C, ce qui correspond à la perte des 1,25 molécules d'eau libres de Met, UO₃.2H₂O. La valeur moyenne du rapport des énergies entre le premier et le deuxième pic (1,675) respecte le ratio de 5/3 (1,667) attendu sur la base d'une perte des molécules d'eau libres (1,25 H₂O/U) suivie d'une perte des groupements hydroxyde (0,75 H₂O/U). Il existe cependant de grandes disparités d'un échantillon à l'autre. En augmentant le temps d'interaction entre l'échantillon et l'eau, l'énergie de déshydratation totale de la métaschoepite augmente parallèlement à la migration des pics endothermiques de 110 et 320 °C vers 160 et 360 °C.

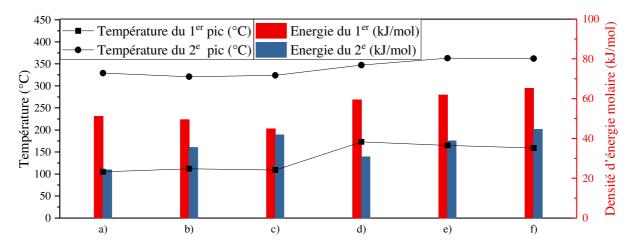


Figure 60 – Compilation des données issues des mesures DSC de métaschoepites (a) β -UO₃.2,08H₂O = UO₃am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 40 h) (b) β -UO₃.2,07H₂O = UO₃am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 40 h) (c) β + α -UO₃.2,07H₂O = UO₃am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 70 h) (d) UO₃.2,15H₂O = UO₃am exSTD (1h d'agitation dans l'eau) (e) α -UO₃.2,11H₂O = UO₃am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 400 h) (f) UO₃.1,71H₂O = UO₃am exSTD (30 min sous vapeur d'eau bouillante)

Ces données ont été comparées à celle obtenues pour la métaschoepite déshydratée synthétisée par hydratation d' UO_3 amorphe exMet sous $HR \approx 80 \,\%^1$ pendant 3 et 18 h. L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons témoigne de la présence de $UO_3.0,8H_2O$ (PDF 04-018-4344) (Figure 61) quel que soit le temps d'exposition à l'humidité. Ce résultat est confirmé par l'analyse thermogravimétrique qui montre des pertes de masse totales quasiment similaires et équivalentes à environ 1 H_2O/U (Figure 62a). La phase exposée à l'humidité pendant 3 h possède une perte de masse supplémentaire vers 620 °C, située entre la formation de $UO_{2.9}$ et celle de U_3O_8 .

¹ Maintenue grâce à une solution sursaturée en KCl.

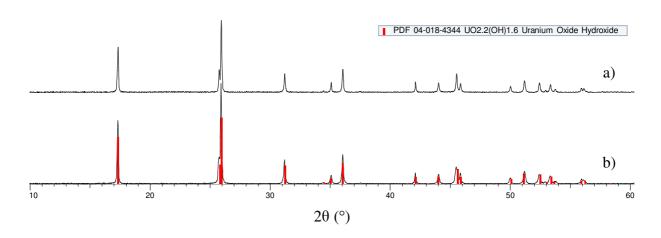


Figure 61 – Diffractogramme des échantillons de UO3 monohydraté en fonction du précurseur et du temps d'hydratation (a) UO3.1,06H2O ex UO3am exMet hydraté sous HR \approx 80 % pendant 3 h à 70 °C (b) UO3.1,08H2O ex UO3am exMet hydraté sous HR \approx 80 % pendant 18 h à 70 °C

Les deux échantillons d'UO₃.1H₂O présentent un (des) pic(s) endothermique(s) large(s) situé(s) dans l'intervalle de température [280-470 °C]. La différence de temps d'hydratation se manifeste principalement par un pic supplémentaire large, qui apparaît autour de 200 °C pour l'échantillon hydraté pendant 18 h, correspondant probablement au départ de l'eau interfeuillet.

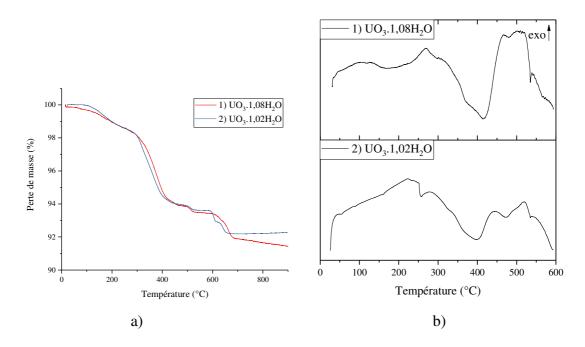


Figure 62 – (a) Comparaison des courbes thermogravimétrique des échantillons d' UO_3 monohydratés en fonction du temps d'hydratation (b) Comparaison des courbes DSC des échantillons d' UO_3 monohydratés en fonction du temps d'hydratation (vitesse de chauffage est de 10 °C/min) (1) $UO_3.1,08H_2O$ ex UO_3 am exMet hydraté sous $HR \approx 80$ % pendant 18 h à 70 °C (2) $UO_3.1,02H_2O$ ex UO_3 am exMet hydraté sous $HR \approx 80$ % pendant 3 h à 70 °C

L'énergie du (des) pic(s) situé(s) entre 270 et 470 °C du monohydrate issu de l'hydratation d' UO_3 amorphe exMet sous une HR \approx 80% pendant 18 h à 70 °C est supérieure à celle de l'échantillon hydraté pendant 3 h dans les mêmes conditions.

En prenant en compte la masse volumique théorique de $UO_3.0,8-1H_2O$ (6,63-6,73 g/cm³) et celle de $UO_3.2H_2O$ (4,99 g/cm³) il apparait que la densité énergétique du monohydrate se rapproche de celle des échantillons de métaschoepite obtenus pour les temps d'hydratation les plus courts (Tableau 20). Pour une application de stockage de la chaleur il peut donc être envisagé d'utiliser un couple UO_3 am/ $UO_3.H_2O$. Cela permettrait de travailler à plus haute température (T > 46 °C) lors de la phase de décharge et, en théorie, d'avoir une puissance de décharge plus élevée, car la cinétique d'hydratation UO_3 am $\rightarrow UO_3.0,8H_2O$ est supérieure à celle de UO_3 am $\rightarrow UO_3.2H_2O$ (cf. 3.4.1 - Étude par Dynamic Vapor Sorption (DVS)). Dans l'hypothèse d'une utilisation du couple UO_3 am/ $UO_3.H_2O$, la variation dimensionnelle serait moindre que dans le cadre d'une utilisation du couple UO_3 am/ $UO_3.2H_2O$, puisque la différence de masse volumique entre les deux pôles est moindre. Ceci pourrait améliorer la cyclabilité.

Tableau 20 – Comparaison des données issues du traitement des courbes DSC des différentes phases hydratées UO₃.2H₂O et UO₃.1H₂O. T1 et T2 sont les températures de début et de fin d'intégration de(s) pic(s)

	DRX	UO ₃ .0,8H ₂ O	UO ₃ .0,8H ₂ O	Met	Met	Met	Met	Met	Met
	ATG	UO ₃ .1,02H ₂ O	UO ₃ .1,08H ₂ O	UO ₃ .2,08H ₂ O	UO ₃ .2,07H ₂ O	UO ₃ .2,07H ₂ O	UO ₃ .2,15H ₂ O	UO ₃ .2,11H ₂ O	UO ₃ .1,71H ₂ O
	Precurseur	UO₃am exMet	UO₃am exMet	UO₃am exSTD ₈	UO₃am exSTD	UO₃am exSTD	UO₃am exSTD	UO₃am exSTD	UO ₃ am exSTD ₂
	Hydratation	$3 \text{ h HR} \approx 80$ $70 ^{\circ}\text{C}$	$18 \text{ h HR} \approx 80$ $70 ^{\circ}\text{C}$	$40 \text{ h HR} \approx 97$ 25 °C	40 h HR ≈ 97 25 °C	70 h HR ≈ 97 25 °C	1h dans H ₂ O	400 h HR ≈ 97 25 °C	30 min Vapeur H ₂ O
	M, g/mol	305,48	305,48	323,50	323,32	323,32	324,76	324,04	316,83
	m, g	0,0175	0,0086	0,0101	0,0233	0,0170	0,0181	0,0176	0,0096
	d(th), g/cm ³	6,63	6,63	4,99	4,99	4,99	4,99	4,99	4,99
1 ^{er} pic	T1, °C		100	6	40	40	15	-17	13
	T2, °C		270	127	140	150	247	206	196
	Onset, °C		123	73	95	105	133	121	126
	Sommet(s), °C		195	105	112	109 135	173	165	159
	J/g		26	158	153	139	183	191	206
	kJ/mol		8,09	51,11	49,47	44,94	59,43	61,89	65,27
	Gj/m ³		0,18	0,79	0,76	0,69	0,91	0,95	1,02
2º pic	T1, °C	285	270	251	280	280	255	260	265
	T2, °C	450	470	382	425	430	427	436	426
	Onset, °C	319	325	266	310	316	293	305	310
	Sommet(s), °C	394	415	329	321 365	324 356	347	363	362
	J/g	109	147	75	110	129	95	120	141
	kJ/mol	33,18	44,91	24,26	35,47	41,84	30,85	38,88	44,67
	Gj/m ³	0,72	0,97	0,37	0,55	0,64	0,47	0,60	0,70
Ratio Pic1/pic2				2,10	1,39	1,07	2,44	1,59	1,46
Somme	J/g	224	17	233	263	268	278	311	347
	kJ/mol	33,18	53,00	75,38	84,94	86,78	90,28	100,78	109,94
	Gj/m ³	0,72	1,15	1,16	1,31	1,33	1,38	1,55	1,72

4 - CONCLUSIONS

Il existe au moins sept variétés cristallines d' UO_3 (α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, ζ - et η -), une (ou des) phase(s) amorphe(s) de composition proche, et au moins cinq phases « hydratées » de trioxyde d'uranium (VI) : la schoepite $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$, la métaschoepite $[(UO_2)_4O(OH)_6].5H_2O$, α - $UO_2(OH)_2$, α - $UO_3.0,8H_2O$, β - $UO_2(OH)_2$, γ - $UO_2(OH)_2$ et $U_3O_8(OH)_2$.

L'étude s'est concentrée sur le comportement à l'hydratation de l'UO₃ amorphe dont la vitesse d'hydratation est plus rapide que celle des phases cristallisées [137]. Parmi les nombreux moyens d'obtenir la phase UO₃ amorphe la décomposition thermique de la studtite, UO₄.4H₂O, a été retenue. L'UO₃ amorphe exSTD se présente sous forme de particules sphériques. L'hydratation sous humidité relative modifie la morphologie au profit de la formation de clusters denses de plaquettes, caractéristiques de la métaschoepite. La décomposition ultérieure de métaschoepite sous flux d'air ou d'Ar à 300 ou 350 °C ne modifie pas la morphologie.

La thermodiffraction des rayons X de la métaschoepite montre que la phase se décompose thermiquement en passant par la formation de α -UO₃.0,8H₂O et d'une phase UO₃ amorphe. Ce mécanisme de décomposition s'accompagne de l'apparition de porosités. A 470 °C il se forme α -UO₃ en mélange avec UO_{2,9}. La formation de l'oxyde sous-stœchiométrique en oxygène, UO_{2,9}, est à éviter car sa présence pourrait limiter la réhydratation de l'oxyde en métaschoepite et être à l'origine d'une énergie d'hydratation plus faible. Les analyses ATG et IR montrent que la calcination de la métaschoepite à 300 °C ne suffit pas à éliminer complètement les groupements OH résiduels. Une optimisation des performances en hydratation requiert donc un chauffage de l'échantillon dans l'intervalle de température 300 < T \leq 350 °C, sous balayage de gaz, UO_{2,9} ayant parfois été observé à une température inférieure à 350 °C, sous air statique.

Une étude DVS a été conduite sur UO₃ amorphe exMet afin d'établir un diagramme de phases UO₃-H₂O empirique en fonction de la température et de l'humidité relative. En augmentant la température, la cinétique d'hydratation augmente et l'humidité relative de changement de phase diminue, cependant le rapport H₂O/U diminue. La phase UO₃ amorphe s'hydrate en métaschoepite à T < 46 °C et HR > 70 % et en UO₃.0,8±0,1H₂O à T > 46 °C et HR > 20-60 %. La transformation de UO₃ amorphe en UO₃.0,8±0.1H₂O est irréversible : il n'est pas possible de passer de UO₃.0,8H₂O en UO₃.2H₂O par simple diminution de la température en condition isobare ou par ajout d'eau. En prenant en compte la cinétique comme le taux d'hydratation l'étude montre que les conditions optimales d'hydratation de UO₃ amorphe en

métaschoepite sont une température de 30 °C et l'application d'une humidité relative HR > 70 %.

La cyclabilité de la réaction UO₃ \leftrightarrows UO₃.2H₂O a été étudiée sur plusieurs cycles. Le passage du jaune à l'orange témoigne de l'étape considérée, hydratation ou déshydratation. Il est invariant quelle que soit la forme du précurseur (poudre ou comprimé) et quel que soit le mode d'hydratation (air balayé ou statique). Un phénomène d'agglomération de la poudre est à noter. Celui-ci est plus important sous balayage d'air humide.

Dès les premières étapes d'hydratation les comprimés présentent des fissures qui s'accentuent au fur et à mesure du cycle. Les comprimés formés à partir de UO₃ amorphe exSTD sont plus résistants à la fissuration que ceux issus de UO₃ amorphe exMet. Le caractère friable et cassant des comprimés reste aujourd'hui le plus grand défi à surmonter dans un objectif d'application industrielle.

La première série d'essais montre que le taux d'hydratation a tendance à se stabiliser à une valeur limite comprise entre 1,2 et 1,6 H₂O/U au bout de 5 à 10 cycles, pour les deux précurseurs UO₃ amorphe exSTD et exMet. Le transfert de masse limite le taux d'hydratation lorsque l'échantillon se trouve sous forme de comprimés ou lorsque la poudre commence à s'agglomérer. Le mode d'hydratation (air statique ou balayage d'air humide) influence davantage l'hydratation si l'échantillon se trouve sous forme de poudres que de comprimés. En hydratation ou en déshydratation la poudre subit des variations de masse plus importantes que les comprimés, avec une exacerbation de la prise en eau en début de cycle pouvant aller jusqu'à 2,5 H₂O/U.

Selon le temps d'exposition de UO_3 amorphe à l'air humide à 97 % et 25 °C, deux types de métaschoepite, α et β , peuvent se former. Les deux variétés possèdent le même diagramme de diffraction X, mais perdent l'eau interfeuillet et les groupements hydroxyde à des températures différentes : vers 110 et 320 °C pour la phase β et vers 160 et 360 °C pour la phase α -UO₃.

5 - Perspectives

Au vu des résultats prometteurs obtenus pour ce système, l'étude se poursuit actuellement par des essais à plus grande échelle au Service d'Etude et de Procédés (SEPA) de Bessines. Un ingénieur d'étude, Victor Merupo, a été embauché au laboratoire en soutien à ce projet.

Parallèlement aux essais à grande échelle, l'étude de la cyclabilité va être poursuivie au laboratoire. Sur la base des travaux présentés dans ce chapitre, il a été convenu de remplacer le montage actuel par un système totalement automatisé qui permettra de réaliser les cycles sans intervenir pour passer de l'hydratation à la déshydratation et inversement.

Bien que présentant une bonne capacité d'hydratation l'utilisation de la poudre au sein d'un procédé industriel peut présenter des inconvénients (difficulté de manipulation, génération de poussières, phénomènes de suspension dans l'air etc.), les essais seront donc réalisés sur des comprimés. Dans cet objectif, une optimisation des paramètres de mise en forme des comprimés s'impose afin de minimiser, voire de supprimer, la fissuration et la cassure des échantillons. Plusieurs orientations ont été envisagées : une étude paramétrique sur la pression de maintien au cours de la compression, une « mise sous vide » au cours de la compression pour chasser l'air dans le comprimé, un ajout de U₃O₈ de 5 à 15 % massique (le rôle de l'additif U₃O₈ pour la résistance et la tenue des comprimés est démontré dans la littérature). L'optimisation de la mise en forme devra également faciliter le transfert de masse et éviter toute formation de fines qui limiterait le passage de l'air dans la cuve industrielle (phénomène de « bouchage » voire colmatage). L'amélioration du transfert de masse pourrait être géré au travers d'une modification de la forme des comprimés ou par ajout d'additifs apportant de la porosité tel que le carbonate d'ammonium se décomposant à basse température (T < 350 °C) ou du charbon actif.

La succession des différentes étapes de déshydratation \leftrightarrows hydratation entraine la perte, ou le gain, de 1 à 2 molécule(s) d'eau conduisant à des variations dimensionnelles qui participent à la fissuration du comprimé. Une solution pourrait être d'utiliser les cycles $UO_3 \leftrightarrows UO_3.0,8H_2O$, au lieu des cycles $UO_3 \leftrightarrows UO_3.2H_2O$. Cette solution permettrait de travailler à plus haute température (T > 46 °C) lors de la phase de décharge (hydratation). En théorie, cela permettrait d'avoir une puissance de décharge plus élevée, car la cinétique d'hydratation UO_3 am $\to UO_3.0,8H_2O$ est supérieure à celle de UO_3 am $\to UO_3.2H_2O$. La variation de masse

volumique étant moindre entre UO₃ et UO₃.0,8H₂O qu'entre UO₃ et UO₃.2H₂O, on peut s'attendre à une amélioration de la cyclabilité et donc des performances à long terme.

Une autre orientation d'étude porte sur l'utilisation possible de UO_{3am} ex-UO₂F₂, UO₃ étant une phase intermédiaire de formation de U₃O₈ dans l'atelier W d'Orano Pierrelatte. Le but est de travailler avec des comprimés issus du précurseur industriel afin de juger de la faisabilité du procédé à partir de celui-ci.

D'un point de vue plus académique, l'étude révèle une différence de comportement de la phase amorphe selon que le précurseur utilisé est de la studtite ou de la métaschoepite. Une étude fondamentale sur des UO₃ amorphes synthétisés par différentes voies et à partir de différents précurseurs permettrait d'aller plus loin dans la compréhension de l'origine de ces différences, et étudier la cinétique de réhydratation. Ce travail a été amorcé dans le cadre du master 2 de W. Maschio. Il sera poursuivi par une thèse à la rentrée 2020/2021.

Chapitre III $SULFATES\ D'ACTINIDES\ HYDRATÉS$ $An(SO_4)_2.xH_2O\ (An=Th,\ U\ ;\ x=0-9)$

1 - Introduction

Il a été spécifié dans le chapitre I que les sulfates des métaux hydratés présentaient de bonnes performances thermiques pour le stockage thermochimique de la chaleur, notamment le système $MgSO_4.xH_2O$ (x=0-7). Par analogie une partie de nos travaux de recherche a été effectuée sur les sulfates d'actinides (IV) (U(IV) et Th(IV)). Les résultats de l'étude font l'objet du présent chapitre.

D'une part, le thorium a été utilisé dans le cadre de cette thèse, comme simulant de l'uranium tétravalent car il possède un rayon ionique très proche de celui de U(IV) (U(IV) = 0,89-1,17 Å; Th(IV) = 0,94-1,21 Å, en fonction de nombre de coordination). Comme simulant, il présente l'avantage de posséder un degré d'oxydation unique, ce qui rend l'étude du système moins complexe. D'autre part, la valorisation du thorium présente un intérêt en tant que telle pour le stockage de la chaleur.

En effet, les stocks de thorium provenant en grande partie de l'extraction de minéraux de terres rares tels que la monazite, sont en légère augmentation en France (Figure 2). Actuellement, le thorium est stocké sous forme de nitrate ou d'hydroxyde (forme peu stable évoluant vers ThO₂) en attendant d'éventuelles utilisations comme combustible nucléaire, en mélange avec l'uranium dans les réacteurs à sels fondus (GEN IV), par exemple [7]. L'utilisation du thorium comme combustible nucléaire présenterait l'avantage de produire moins d'actinides mineurs que l'utilisation de l'uranium. Mais le thorium étant fertile et non fissile dans un réacteur nucléaire, son utilisation exige un cycle combiné Th²³²/U²³³, et demande un apport important de matières fissiles initiales pour démarrer ce cycle. Ainsi, les Indiens, qui ont le programme le plus avancé d'utilisation du thorium comme combustible nucléaire, ont prévu quelques dizaines d'années d'accumulation de plutonium pour ensuite utiliser celui-ci comme matière fissile pour démarrer leur cycle qui devrait être en définitive un cycle Th²³²/U²³³. De ce fait, l'industrie électronucléaire s'est développée sur la base de l'uranium et du cycle uranium/plutonium, seul accessible pour commencer. Les technologies nécessaires au cycle thorium sont donc aujourd'hui beaucoup moins avancées que celles nécessaires au cycle uranium, ou uranium/plutonium.

Dans la première moitié du XX^e siècle la grande stabilité du Th liée à son état d'oxydation unique et à son point de fusion élevé permettait son application comme matériau dans les manchons à incandescence, les électrodes, les verres, les alliages et les creusets réfractaires. Sa radioactivité naturelle, quoique faible, limite son utilisation actuelle pour des applications non

nucléaires. Une utilisation dans les matériaux de stockage de la chaleur pourrait trouver un intérêt avec une mise en œuvre dans un cadre industriel habilité.

Après un état de l'art sur les structures des composés dans les systèmes Th-SO₄-H₂O et U(IV)-SO₄-H₂O, une démarche de synthèse des phases pures a été entreprise. Les modes de synthèse utilisés, la stabilité des phases en conditions ambiantes et sous sollicitation thermique, le comportement en hydratation de la phase anhydre, Th(SO₄)₂, ainsi que les énergies mises en jeu, ont été étudiés dans un premier temps. La transposition des essais au système sulfate d'uranium (IV) est décrite en dernière partie de chapitre.

2 - ÉTAT DE L'ART

Les structures des sulfates d'uranium IV, de formule générale $U(SO_4)_2.xH_2O$, ont été reportées pour x = 0; 4; 5; 6; 8 et 9 [180–183] (Tableau 16).

Le sulfate de thorium a été préparé pour la première fois par Berzelius en 1829 [184], qui a observé que le degré de l'hydratation variait avec la température de cristallisation [185]. D'après la littérature ancienne les sulfates de thorium hydratés, de formule générale Th(SO₄)₂.xH₂O, se formeraient en incluant 2, 4, 6, 8 et 9 molécules d'eau dans la structure [186]. A ce jour, les bases de données bibliographiques (PDF, ICSD) ne font cependant mention que de 2 variétés anhydres et de 4 phases hydratées avec x = 2,33 ; 4 ; 8 et 9, une des phases anhydres et les composés Th(SO₄)₂.8H₂O et Th(SO₄)₂.9H₂O étant isotypes des sulfates d'uranium (IV) (Tableau 16). A ces phases s'ajoutent les hydroxosulfates de thorium anhydre, Th(OH)₂SO₄, hydrate, [Th₄(SO₄)₇(H₂O)₇(OH)₂].H₂O [187], et un oxohydroxosulfate de thorium hydraté Th₃(Th₆(OH)₄O₄(H₂O)₆(SO₄)₁₂(H₂O)₃₇ [188] (Tableau 16).

Cet état de l'art a pour objectif de décrire les structures connues ainsi que les modes de synthèse des composés $An(SO_4).xH_2O$ (An = U, Th).

Chapitre III. Sulfates d'actinides hydratés $An(SO_4)_2.xH_2O$ (An = Th, U; x = 0-9)

Tableau 21 – Comparaison des paramètres de maille, des distances An-O et des masses volumiques des sulfates, hydroxosulfates et des oxohydroxosulfate de thorium et d'uranium (IV)

Composé	Groupe d'espace	a, Å	b, Å	c, Å		V, Å ³	Z	Distances An-O, Å	ρ(th.), g/cm ³	Références
Sulfates de thorium et d'uranium (IV)										
Th(SO ₄) ₂	Pbca	9,5374(3)	9,1149(3)	13,6502(4)		1186,65(6)	8	2,358(2) – 2,453(2)	4,75	[180]
Th(SO ₄) ₂	-	9,392	9,392	11,611	γ = 120°	887	6	-	4,76	PDF 00-001-0286 [189]
U(SO ₄) ₂	Pbca	9,4011(2)	8,9813(2)	13,4909(3)		1139,09(4)	8	2,309(2) - 2,402(2)	5,02	[180]
$[Th_3(SO_4)_6(H_2O)_6].H_2O$	P42/nmc	25,890(4)	25,890(4)	9,080(2)		6086(3)	8	2,349(6) – 2,597(7)	3,05	[190]
$Th(SO_4)_2(H_2O)_4$	-	-	-		-	-	-	-	-	PDF 00-001-0059
U(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄	Pnma	14,674(5)	11,093(5)	5,688(5)		925(1)	4	2,4(2)	3,6	[181]
$[U(SO_4)_2(H_2O)_4].H_2O$	Pnma	14,624(3)	11,093(2)	5,642(2)		915,2(4)	4	2,318(6) – 2,86(2)	3,78	[182]
$[U(SO_4)_2(H_2O)_5].H_2O$	I2/a	7,5190(2)	13,2464(3)	11,5073(4)	$\beta = 104,388(1)^{\circ}$	1110,18(5)	4	2,313(2) – 2,536(3)	3,22	[183]
$[Th(SO_4)_2(H_2O)_6].2H_2O$	P21/n	8,51(2)	11,86(2)	13,46(2)	$\beta = 92,65(1)^{\circ}$	1357(4)	4	2,46(2) – 2,58(2)	2,78	[185]
[U(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆].2H ₂ O	P21/n	8,4071(3)	11,7144(4)	13,2659(4)	$\beta = 92,510(1)$	1305,23(8)	4	2,381(2) – 2,541(2)	2,92	[183]
$[Th(SO_4)_2(H_2O)_7].2H_2O$	$P2_{I}/n$	7,2488(4)	12,1798(7)	8,0625(5)	$\beta = 98,245(1)^{\circ}$	704,47(7)	2	2,364(2) – 2,508(4)	2,76	[191]
$[U(SO_4)_2(H_2O)_7].2H_2O$	P2 ₁ /m	7,176(1)	12,087(2)	7,934(2)	$\beta = 97,853(2)^{\circ}$	681,7(2)	2	2,337(3) – 2,456(5)	2,89	[182]
Hydroxosulfates et oxohydroxosulfate de thorium										
Th(OH) ₂ SO ₄	Pnma	11,684(1)	6,047(1)	7,047(1)		497,89(7)	4	2.348(3) – 2,466(4)	4,83	[187]
[Th ₄ (SO ₄) ₇ (H ₂ O) ₇ (OH) ₂].H ₂ O	Pnma	18,139(2)	11,173(1)	14,391(2)		2916,6(7)	4	2,358(6) – 2,678(7)	4,05	[187]
[Th ₄ (SO ₄) ₇ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆].2H ₂ O	Pnma	18,2127(9)	11,1669(5)	14,4705(7)		2943,0(3)	4	2,354(4) – 2,694(5)	4,02	[191]
Th ₃ (Th ₆ (OH) ₄ O ₄ (H ₂ O) ₆)(SO ₄) ₁₂ (H ₂ O) ₃₇	C2/c	40,807(2)	20,371(1)	29,894(2)	β = 109,962(1)°	23358(2)	8	2,298(5) – 2,681(6)	2,36	[188]

2.1 - <u>Informations structurales</u>

$2.1.1 - An(SO_4)_2 (An = U, Th)$

La forme anhydre existe sous deux variétés allotropiques cristallisant respectivement dans une maille orthorhombique et hexagonale (Tableau 16). Seules les structures de $An(SO_4)_2$ (An = U, Th), isotypes et de symétrie orthorhombique (*Pbca*), ont été résolues. L'ion An^{4+} se trouve en coordination antiprisme à base carrée dont les sommets sont formés par les atomes d'oxygène de huit sulfates monodentates (CN = 8) (Figure 63a). Les distances An-O sont comprises entre 2,358(2) et 2,453(2) Å pour Th et entre 2,309(2) et 2,402(2) Å pour U. Les polyèdres [AnO₈] sont assemblés en un arrangement tridimensionnel par partage des atomes d'oxygène des groupements sulfate, pontants (Figure 63b).

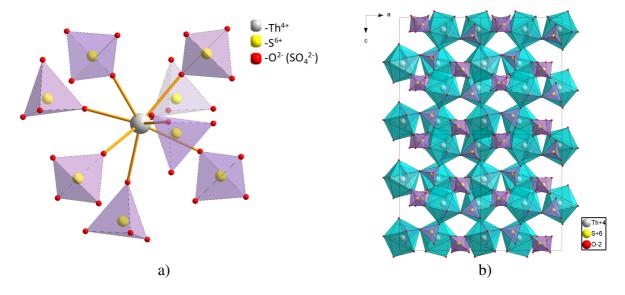


Figure 63 – (a) Sphère de coordination de An^{4+} dans $An(SO_4)_2$ (An = U, Th) (b) Projection de la structure $An(SO_4)_2$ (An = U, Th) Pbca selon [010]

$2.1.2 - An(SO_4)_2.2,33H_2O (An = Th)$

Le composé de formule générale Th(SO₄)₂.2,33H₂O est qualifié de 'dihydrate' dans la bibliographie. Sa formule cristallographique correspond à [Th₃(SO₄)₆(H₂O)₆].H₂O, de symétrie quadratique (*P4*₂/*nmc*) (Tableau 21). Les atomes de thorium sont localisés dans deux positions cristallographiquement indépendantes et sont entourés de neuf atomes d'oxygène répartis aux sommets d'un antiprisme carré mono-cappé (Figure 64a). Les distances Th-O, comprises entre 2,349(6) et 2,597(7) Å, dépendent de la nature du groupement avec lequel les atomes de thorium sont mis en commun (sulfate monodentate ou molécule d'eau). Les distances les plus longues

(2,479(1)-2,597(7) Å) correspondent aux distances Th-OH₂ tandis que les plus courtes (2,349(6)-2,487(7) Å) sont attribuées aux liaisons Th-OSO₃. Chaque atome de thorium est lié à deux molécules d'eau et à 7 groupements sulfate (CN = 9). Ces derniers relient les polyèdres [ThO₉] formant de chaines sulfate de thorium qui s'assemblent orthogonalement. La structure tridimensionnelle obtenue présente des canaux de 11,5 Å et 8,8 Å de diamètre (Figure 64b) lui conférant un caractère 'zéolitique'. Les atomes d'oxygène non coordinés des anions sulfate [S(1)O₄] et [S(3)O₄] comme les molécules d'eau des polyèdres [ThO₉] pointent vers l'intérieur des cavités. Le caractère 'zéolitique' de ce composé lui confère une porosité qui peut être favorable du point du transfert de masse.

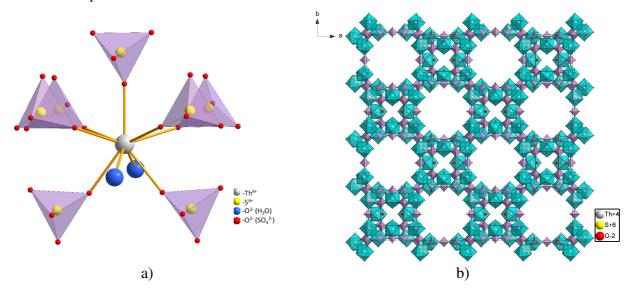


Figure 64 – (a) Sphère de coordination de Th^{4+} dans $[Th_3(SO_4)_6(H_2O)_6].H_2O$ (b) Projection de la structure $[Th_3(SO_4)_6(H_2O)_6].H_2O$ selon [001]

$2.1.3 - An(SO_4)_2.4H_2O$ et $An(SO_4)_2.5H_2O$ (An = U)

Le sulfate d'uranium (IV) tétrahydraté est présent à l'état naturel sous forme du minerai bêhounekite [192]. Les composés et U(SO₄)₂(H₂O)₄ et [U(SO₄)₂(H₂O)₄].H₂O cristallisent tous deux dans une maille orthorhombique (*Pnma*) (Tableau 21). L'ion U⁴⁺ se trouve en coordination antiprisme à base carrée (CN = 8) (Figure 63a). L'assemblage des polyèdres [UO₈] par les groupements sulfate bis-monodentates forme une structure bidimensionnelle (Figure 65b). La différence structurale entre les phases tétrahydrate et pentahydrate vient de la présence d'une molécule d'eau supplémentaire située entre les couches. Les distances U-O dans la sphère de coordination sont comprises entre 2,364(128) et 2,432(118) Å dans U(SO₄)₂(H₂O)₄ et entre 2,318(6) et 2,392(6) Å dans [U(SO₄)₂(H₂O)₄].H₂O. Les distances les plus longues correspondent aux distances U-OH₂.

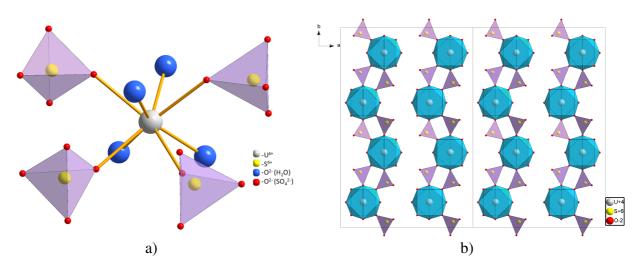


Figure 65 – (a) Sphère de coordination de U^{4+} dans $U(SO_4)_2.4H_2O$ et $[U(SO_4)_2(H_2O)_4].H_2O$ (b) Projection de la structure de $U(SO_4)_2.4H_2O$ et de $[U(SO_4)_2(H_2O)_4].H_2O$ selon [001]

$2.1.4 - An(SO_4)_2.6H_2O (An = U)$

Le sulfate $[U(SO_4)_2(H_2O_5].H_2O$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique I2/a (Tableau 21). Un atome d'uranium cristallographiquement unique est coordonné à quatre ligands sulfates monodentates et cinq molécules d'eau formant un antiprisme carré mono-cappé (CN = 9) (Figure 66a). Les polyèdres $[UO_9]$ sont liés par les groupements sulfate bis-bidentates ce qui conduit à une structure monodimensionnelle formée de chaînes à chevrons s'étendant dans la direction de l'axe c (Figure 66b).

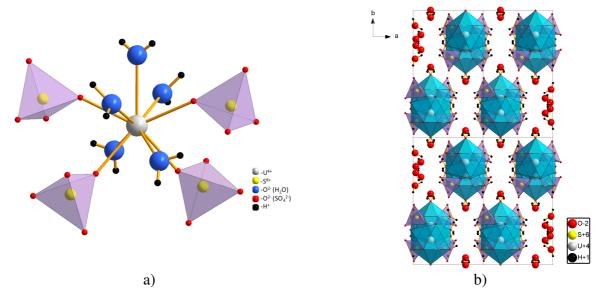


Figure 66 – (a) Sphère de coordination de U^{4+} dans $[U(SO_4)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$ (b) Projection de la structure de $[U(SO_4)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$ selon [001]

Les distances U-O dans la sphère de coordination sont comprises entre 2,313(2) et 2,536(2) Å. Les distances les plus longues (2,456(2)-2,538(3) Å) correspondent aux distances U-OH₂ tandis que les plus courtes (2,313(2)-2,323(2) Å) sont attribuées aux liaisons U-OSO₃. L'assemblage de la structure est assuré par un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau libres et les chaînes avoisinantes.

$2.1.5 - An(SO_4)_2.8H_2O (An = U, Th)$

Les structures des sulfates de thorium et d'uranium (IV) octahydratés, $[An(SO_4)_2(H_2O)_6].2H_2O$, sont isotypes. Les composés cristallisent dans une maille de symétrie monoclinique ($P2_1/n$) (Tableau 16). La sphère de coordination des actinides est formée par 4 atomes d'oxygène appartenant à 2 groupements sulfate bidentés et 6 molécules d'eau ce qui conduit à des entités neutres de formule $[An(SO_4)_2(H_2O)_6]$ au sein desquelles l'actinide se trouve en coordination 10 (CN = 10) (Figure 67a). L'assemblage de la structure est assuré par un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau libres et les entités $[An(SO_4)_2(H_2O)_6]$ (Figure 67b).

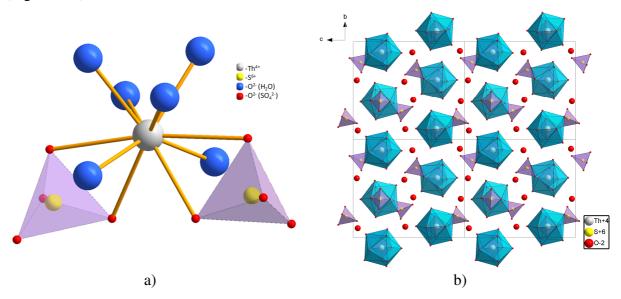


Figure 67 – (a) Sphère de coordination de An^{4+} dans $[An(SO_4)_2(H_2O)_6].2H_2O$ (An = U, Th) (b) Projection de la structure de $[An(SO_4)_2(H_2O)_6].2H_2O$ (An = U, Th) selon [100]

Les distances An–O sont comprises entre 2,46(2) et 2,58(2) Å pour Th et entre 2,381(2) et 2,541(2) Å pour U. Il s'agit de la seule structure connue dans le système $An(SO_4)_2-H_2O$ (An = U, Th) possédant des groupements sulfate bidentates. Contrairement aux autres hydrates les distances les plus longues (2,468(2)-2,541(2) Å pour U et 2,53(2)-2,58(2) Å pour Th)

correspondent aux distances An-OSO₃ tandis que les plus courtes (2,381(2)-2,462(2) Å pour U et 2,46(2)-2,55(2) Å pour Th) sont attribuées aux liaisons An-OH₂.

$2.1.6 - An(SO_4)_2.9H_2O (An = U, Th)$

La formule générale des sulfates d'actinide nonahydratés, An(SO₄)₂.9H₂O, pourrait laisser supposer que la structure de ces composés ne diffère de celles des sulfates d'actinides octahydratés que par la présence d'une molécule d'eau supplémentaire. En réalité le polyèdre de coordination des actinides se compose de 2 groupements sulfate monodentates et de 7 molécules d'eau dont les atomes d'oxygène forme un antiprisme carré mono-cappé (CN = 9) (Figure 68a) ce qui conduit à la formule structurale [An(SO₄)₂(H₂O)₇].2H₂O. Les distances An-O sont comprises entre 2,364(2) et 2,508(4) Å pour Th, et entre 2,337(3) et 2,456(5) Å pour U(IV). Les distances les plus longues (2,396(3)-2,456(5) Å pour U et 2,447(3)-2,509(4) pour Th) correspondent aux distances An-OH₂ tandis que la plus courte distance (2,337(3) Å pour U et 2,364(2) Å pour Th) est attribuée aux liaisons An-OSO₃. Les entités [An(H₂O)₇(SO₄)₂] sont maintenues entre elles par un réseau de liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau interstitielles, les atomes d'oxygène non coordinés des groupements sulfate et les molécules d'eau inclues dans la sphère de coordination de l'actinide (Figure 68b).

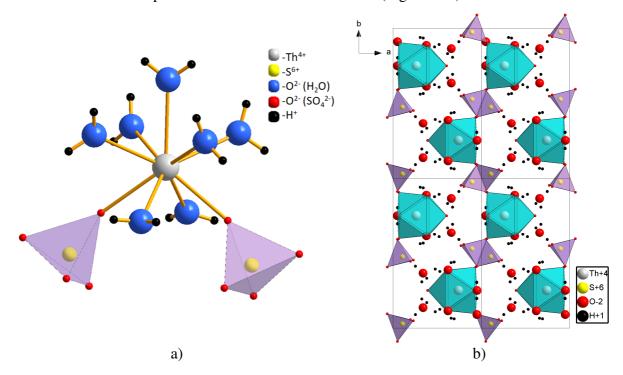


Figure 68 – (a) Sphère de coordination de An^{4+} de $[An(SO_4)_2(H_2O)_7].2H_2O$ (An = U, Th) (b) Projection de la structure de $[An(SO_4)_2(H_2O)_7].2H_2O$ (An = U, Th) selon [001]

2.1.7 - Stabilité et solubilité des sulfates de thorium hydratés

D'après les données de la littérature les phases Th(SO₄)₂ anhydre et Th(SO₄)₂.2,33H₂O sont instables en milieu aqueux ; l'hexahydrate, Th(SO₄)₂.6H₂O, est métastable [193]. Les données de solubilité des sulfates de thorium en milieu aqueux et en fonction de la température ont donc été uniquement rapportées pour les phases tétra-, octa- et nonahydratées (Figure 69).

Étant donné le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre et le nombre important d'hydrates formés, l'étude du système Th(SO₄)₂-H₂O est plutôt complexe. Les solubilités reportées Figure 69 ont été compilées par le NIST sur la base de données anciennes datant des XIX et XX^es.

La phase nonahydratée, Th(SO₄)₂.9H₂O, présente la solubilité la plus faible dans l'intervalle de température compris entre 0 et environ 47 °C. Les différentes solubilités issues de la bibliographie sont en bon accord et témoignent d'une augmentation de la solubilité en fonction de la température (Figure 69). En raison des aspects cinétiques, la phase nonahydratée peut parfois être observée sous forme métastable au-dessus de 50 °C [194,195].

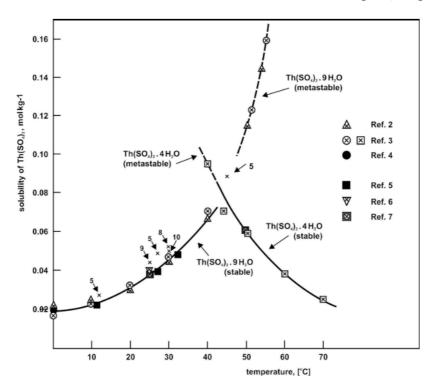


Figure 69– Solubilité des sulfates de thorium hydratés en milieu aqueux [193] (les croix marquées d'un numéro correspondent à Th(SO₄)₂.8H₂O). Les références indiquées sur la figure sont les suivantes : Ref 2 [195] ; Ref 3 [194] ; Ref 4 [196] ; Ref 5 [197] ; Ref 6 [198] ; Ref 7 [199]

L'octahydrate, Th(SO₄)₂.8H₂O, semble être un peu plus soluble que Th(SO₄)₂.9H₂O en dessous de 50 °C, cependant, il est difficile de savoir lequel de ces deux hydrates est la phase

thermodynamiquement stable dans cette plage de températures. En effet, il existe une incertitude dans la nature des hydrates supérieurs à l'équilibre puisque Th(SO₄)₂.9H₂O comme Th(SO₄)₂.8H₂O peuvent avoir été obtenus (les études sont anciennes et le solide n'était pas caractérisé ou seulement par microscopie optique et analyse des pertes massiques) [197]. Wyrouboff [197] a signalé que les cristaux de sulfate de thorium octahydraté se formaient plus facilement que ceux de la phase de nonahydratée et que cette dernière phase avait tendance à cristalliser en mélange avec Th(SO₄)₂.9H₂O, en particulier au-dessus de 20 °C. Un équilibre entre les phases Th(SO₄)₂.9H₂O et Th(SO₄)₂.8H₂O ne peut donc pas être exclu.

Parallèlement à l'augmentation de la solubilité des hydrates supérieurs avec la température, la solubilité de la phase tétrahydratée, $Th(SO_4)_2.4H_2O$, diminue ce qui induit sa formation à l'équilibre à des températures supérieures à 45–50 °C. Pour des raisons cinétiques, le sulfate de thorium tétrahydraté, métastable, peut exister à des températures inférieures à 50 °C mais il tend à se transformer en $Th(SO_4)_2.8H_2O$ ou en $Th(SO_4)_2.9H_2O$.

2.2 - **<u>Résumé</u>**

D'après l'état de l'art, les différentes phases référencées dans le système An(IV)- SO_4 - H_2O (An = Th, U) résultent de recherches menées indépendamment sans qu'une étude spécifique n'ait tenté de mettre en évidence le passage d'une forme hydratée à l'autre. De fortes similitudes sont à souligner entre les systèmes à base de thorium et d'uranium (IV) bien que les structures cristallines n'aient pas été résolues pour toutes les valeurs de x (x = 0; 2,33; 4; 5; 6; 8 et 9) dans chacun des systèmes $An(SO_4)_2.xH_2O$. Il apparaît également un lien direct entre le taux d'hydratation du sulfate d'actinide et la dimensionnalité de la structure, les réseaux tridimensionnels étant obtenus pour x = 0 et 2,33, bidimensionnels pour x = 4 et 5, monodimensionnels pour x = 6 et adimensionnels pour x = 8 et 9 (Figure 70).

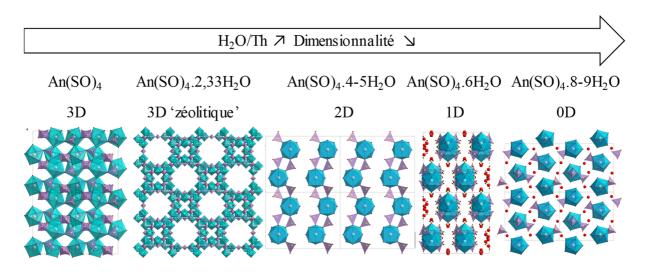


Figure 70 – Evolution de la dimensionnalité des structures cristallines des composés $An(SO_4)_2.xH_2O$ (An = U, Th) en fonction du taux d'hydratation, x

Au regard de ces résultats, une modulation du degré d'hydratation apparaît donc possible et justifie une étude approfondie des phénomènes d'hydratation et de déshydratation dans les systèmes An(IV)-SO₄-H₂O (An = Th, U). Cette étude a été menée dans le double objectif de mettre en relation les phases et de tester leur utilisation en tant que possible système de stockage de la chaleur. En préalable, nous nous sommes intéressés à l'obtention des phases pures et à la comparaison de leur comportement thermique. La suite de ce chapitre présente les résultats de l'étude obtenus sur les sulfates de thorium puis sa transposition aux sulfates d'uranium (IV).

3 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 - Étude du système sulfate de thorium

3.1.1 - Synthèse et caractérisation des phases obtenues

La formation de sulfate de thorium anhydre à partir d'un mélange de ThO₂ et (NH₄)₂SO₄ à 450 °C résulte de la séquence de réactions suivante [189] :

$$ThO_2 + 4(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{250^{\circ}C} (NH_4)_4Th(SO_4)_4 + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$(NH_4)_4Th(SO_4)_4 \xrightarrow{350^{\circ}C} (NH_4)_2Th(SO_4)_3 + 2NH_3 + H_2O + SO_3$$

$$(NH_4)_2Th(SO_4)_3 \xrightarrow{450^{\circ}C} Th(SO_4)_2 + 2NH_3 + H_2O + SO_3$$

$$Th(SO_4)_2 \xrightarrow{760^{\circ}C} ThO_2 + 2SO_3$$

Les synthèses de Th(SO₄)₂ ont été réalisées à partir de mélanges de ThO₂ (fourni par Orano) et (NH₄)₂SO₄ (Alfa Aesar 98+ %) placés en creuset d'alumine d'un diamètre intérieur de 16,2 mm et hauteur de 28 mm et chauffés dans un four à moufle. La vitesse de chauffe et la température ont été fixés à 3,5 °C/h et à 450 °C respectivement (soit une montée en 2 h), tandis que les ratio ThO₂ : (NH₄)₂SO₄, le temps de plateau à 450 °C et la masse totale de réactifs ont été modulés. Le four utilisé ne permettant pas de réguler la vitesse de refroidissement, les échantillons sont refroidis dans le four, après coupure du chauffage. Les différents essais résumés dans le Tableau 22.

m(mélange), g	Temps de plateau, h	Rapport (SO ₄ ² /Th ⁴⁺)	Produits	Dif

m(mélange), g	Temps de plateau, h	Rapport (SO ₄ ² -/Th ⁴⁺)	Produits	Diffractogramme
1,307	6	12	Th(SO ₄) ₂ hexagonale + orthorhombique + ?	Figure 71a
0,934	6	8	Th(SO ₄) ₂ hexagonale + orthorhombique	Figure 71b
0,759	6	6	Th(SO ₄) ₂ hexagonale + orthorhombique	Figure 71c
0,354	4	4	$Th(SO_4)_2$ hexagonale + orthorhombique	Figure 71d
0,533	2	4	Th(SO ₄) ₂ hexagonale + orthorhombique	Figure 71e
0,354	4	8	Th(SO ₄) ₂ hexagonale + orthorhombique	Figure 72
4,013	4	8	(NH ₄) ₂ Th(SO ₄) ₃ monoclinique	

Tableau 22 – Conditions de calcination utilisées pour la synthèse de Th(SO₄)₂

D'après les analyses par diffraction X, ni le temps de plateau à 450 °C (Figure 71e et Figure 71d), ni le rapport ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4$ (Figure 71d, Figure 71c et Figure 71b) n'influence la composition du produit de réaction, toujours formé d'un mélange de phases orthorhombique (Pbca) et hexagonale (non-résolue). La mauvaise qualité de la fiche de référence de la structure hexagonale nous a amené à réaliser un affinement Le Bail qui confirme ce résultat (Figure 72). Seule une teneur beaucoup plus élevée en $(NH_4)_2SO_4$ (rapport ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4$ = 1 : 12 (Figure 71a), laisse apparaître la formation de quelques pics supplémentaires, non identifiés.

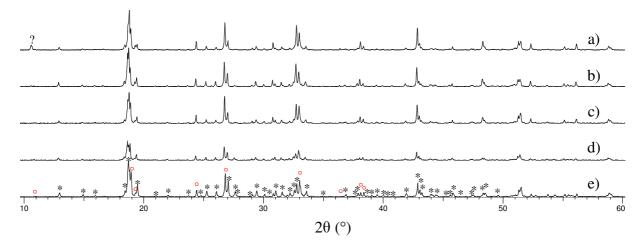


Figure 71 – Diffractogrammes des produits de calcination des mélanges ThO_2 et $(NH_4)_2SO_4$ chauffés à 450 °C * - $Th(SO_4)_2$ orthorhombique Pbca ICSD 423489; °- $Th(SO_4)_2$ hexagonale PDF 00-053-0644 (a) ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1$: 12 plateau 6h (b) ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1$: 8 plateau 6h (c) ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1$: 6 plateau 6h (d) ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1$: 4 plateau 2h

Il est à noter que nos résultats se différencient de la littérature qui mentionne la formation de la phase Th(SO₄)₂ hexagonale pure pour un rapport ThO₂: (NH₄)₂SO₄ = 1 : 6 [189,200]. Cette différence s'explique probablement du fait de la différence de précurseurs utilisés : Singh Mudher et al. [189] ont utilisé ThO₂ calciné à 800 °C, tandis que dans le cas présent ThO₂ a été utilisé non traité, tel que fourni par Orano.

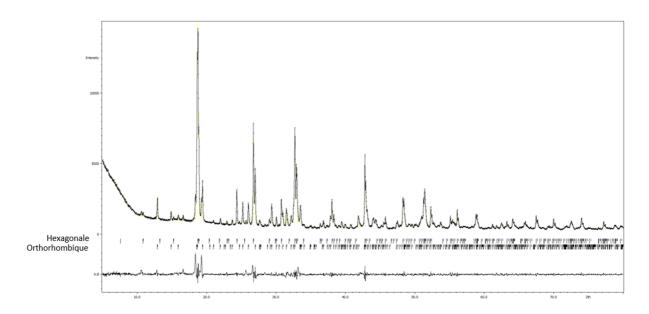


Figure 72 – Affinement Le Bail du composé issu de la calcination du mélange ThO_2 : $(NH_4)_2SO_4 = 1: 8$ à 450 °C pendant 4 h. $Th(SO_4)_2$ hexagonale P6 a = b = 9,3857(8) Å, c = 11,6114(8) Å, $Th(SO_4)_2$ orthorhombique Pbca a = 9,5446(21) Å, b = 9,1346(15) Å, c = 13,6850(21) Å, wRp = 7,58

D'autres synthèses ont été réalisées en augmentant la quantité de mélange (4 g). Dans ce cas le taux de remplissage du creuset en alumine passe à 2/3 alors qu'il était de moins d'1/4 pour les synthèses précédemment décrites. Le chauffage de ThO₂ : (NH₄)₂SO₄ en proportion 1 : 8 à 450 °C pendant 4 h conduit à la formation de petits cristaux sous forme de plaquettes dont la structure a pu être résolue par diffraction X sur monocristal. Les détails expérimentaux sont présentés en annexe 3.6 - Étude structurale de (NH₄)₂Th(SO₄)₃. Le composé, de formule (NH₄)₂Th(SO₄)₃, cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace *C2/m* (№12) de paramètres a = 9,4632(2) Å, b = 16,2990(3) Å, c = 7,7511(1) Å, β = 114,3454(9). L'atome de thorium est entouré de huit atomes d'oxygène commun aux tétraèdres SO₄ (4 monodentates et 2 bidentates) (Figure 73a). Les distances des liaisons Th-O varient entre 2,45(2) et 2,61(2) Å, tandis que des liaisons S-O varient entre 1,44(2) et 1,47(2) Å. Les polyèdres [ThO₆] reliés par les sulfates mono- et bidentates forment des feuillets présentant des interstices au sein desquels s'insèrent des groupements NH₄⁺. Ces derniers se placent également entre les feuillets (Figure 73b) (distance O-O entre les couches = 3,38(2) Å). La pycnomètrie des monocristaux broyés révèle une masse volumique de 3,35 g/cm³ proche de la masse volumique calculée 3,39 g/cm³.

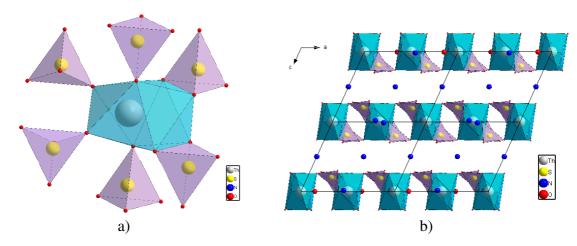


Figure 73 – (a) Sphère de coordination de Th⁴⁺ dans (NH₄)₂Th(SO₄)₃ (b) Projection de la structure de (NH₄)₂Th(SO₄)₃ selon [010]

Il est à noter que d'après la littérature le diffractogramme RX de $(NH_4)_2Th(SO_4)_3$ s'indexe dans une maille de symétrie monoclinique de paramètres a=9,414(1) Å, b=16,507(3) Å, c=22,990(3) Å et $\beta=113,61(1)$ ° [189], soit un paramètre c trois fois supérieur à celui déterminé dans le cadre de cette étude. La structure de ce composé n'avait jamais été résolue et correspond ici à une structure moyenne présentant un certain désordre (N2 a un taux d'occupation de 0,5) mais aucune tache de surstructure susceptible de justifier une multiplication du paramètre c par 3 n'est présente sur les images de précession.

La même synthèse réalisée à partir de la même quantité de poudre mais en diminuant la couche du mélange par utilisation d'une nacelle en alumine au lieu d'un creuset ne permet pas de retrouver cette phase. La formation des cristaux peut s'expliquer par un ralentissement du départ de l'ammoniac causé par la formation d'une croute à la surface du creuset.

$3.1.1.2 - \text{Th}(SO_4)_2.2,33H_2O$

Le sulfate de thorium dihydraté a été synthétisé sur la base du mode opératoire décrit par Lin et al. [188]. Une solution contenant $Th(OH)_4$ 2 dissous dans H_2SO_4 (1 mol/L) $(SO_4^{2-}/Th^{4+} \approx 4)$ dont le pH a été ajusté à 0,8 ([H_2SO_4] $\approx 0,15$ mol/L) et à 1,8 ([H_2SO_4] $\approx 0,011$ mol/L) par ajout d'eau est évaporée. L'évaporation totale des solutions, au bout de 11 et 5 jours respectivement, est suivie de la formation d'une poudre blanche, humide correspondant, d'après la diffraction X, à la phase dihydrate (Figure 74b et c). La poudre se présente sous forme d'aiguilles agglomérées, en accord avec la morphologie de $Th(SO_4)_2.2,33H_2O$ décrite dans la littérature [190] (Figure 75a). La dissolution complète de

 $^{^2 \} Pr\'eparation \ de \ Th(OH)_4 \ par \ m\'elange \ de \ Th(NO_3)_4.5H_2O \ et \ de \ NH_4OH \ (28\%) \ sous \ agitation \ et \ lavage \ du \ pr\'ecipit\'e form\'e jusqu'à \ pH \ neutre.$

Th(SO₄)₂, obtenue par voie solide, dans l'eau suivie d'une évaporation à 50 ou 70 °C au bout de 1 à 4 jours conduit également à la formation de la poudre correspondant au sulfate de thorium dihydraté.

PDF 04-015-5752 Th3(SO4)6(H2O)7 Thorium Sulfate Hydrate

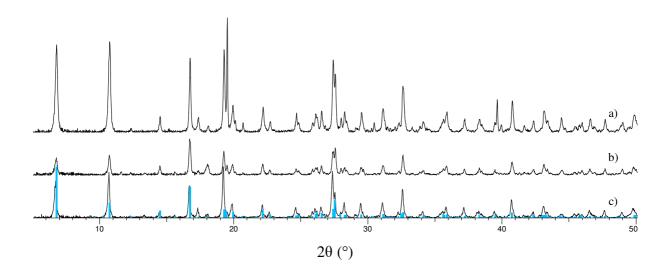


Figure 74 – Diffractogrammes des dihydrates obtenus en fonction du synthèse (a) Évaporation d'une solution de nitrate de thorium dans [H₂SO₄] = 0,09 mol/L à 40 °C (b) Évaporation d'une solution d'hydroxyde de thorium dans [H₂SO₄] ≈ 0,15 mol/L pH = 0,8 (c) Évaporation d'une solution d'hydroxyde de thorium dans [H₂SO₄] ≈ 0,011 mol/L pH = 1,8

Le dihydrate pur peut également être obtenu par précipitation d'une solution de nitrate de thorium à 20, 40 et 50 °C et des concentrations en H_2SO_4 de 2 et 2,5 M ($SO_4^{2-}/Th^{4+} = 2,5$) en moins de 4 minutes et par évaporation d'une solution de nitrate de thorium contenant une concentration en acide sulfurique de 9.10^{-3} ; 0.03 et 0.09 mol/L maintenue à 40 °C ($SO_4^{2-}/Th^{4+} = 2.5$) pendant un temps supérieur à 12 jours, (cf. 3.1.2 - Influence des conditions de précipitation sur la nature des phases). La phase obtenue par précipitation se présente sous forme de bâtonnets agglomérés plus larges et plus courts (Figure 75b).

Ponctuellement la formation du dihydrate a été observée lors de la calcination d'un lot de nonahydrate, obtenu par évaporation, dans un four à moufle à 200 °C pendant 5 h. Le chauffage d'autres lots de nonahydrate obtenus dans les mêmes conditions conduit à la formation d'une phase amorphe.

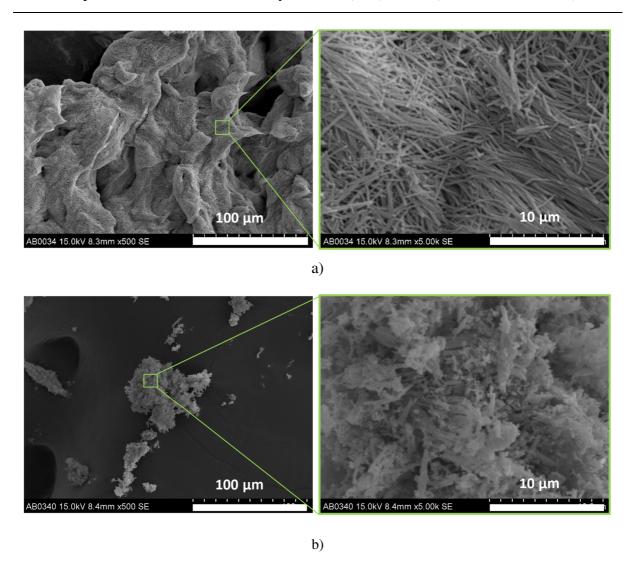


Figure 75 – Micrographie en électrons secondaires de la phase dihydrate obtenue par (a) évaporation d'une solution d'hydroxyde de thorium dans H_2SO_4 à pH = 1,8 (b) par precipitation d'une solution de nitrate de thorium dans $[H_2SO_4] = 2,5$ mol/L à 40 °C

En dépit du fait que les diffractogrammes des dihydrates obtenus par ces différentes voies de synthèse témoignent de la présence d'une phase pure, les analyses thermogravimétriques révèlent des pertes de masse fortement dépendantes de la voie de synthèse. Quel que soit le mode de préparation des échantillons, les pertes de masse expérimentales à 600 °C (Figure 76a composé 1:56,48%; 2:61,74%; 3:18,03%; 4:18,26%; 5:16,84%) sont toujours très supérieures à la perte de masse théorique attendue (9 % pour la réaction $Th(SO_4)_2.2,33H_2O \rightarrow Th(SO_4)_2 + 2,33H_2O$). Les phases obtenues par évaporation présentent un écart à la valeur théorique considérablement supérieur à celles obtenues par précipitation (Figure 76a). En comparant les courbes gravimétriques issues de la littérature (Figure 76b) à celles de nos composés (Figure 76c) il apparait que les composés obtenus par précipitation présentent une

perte de masse similaire à celle référencée dans la littérature, cependant l'écart entre théorie et expérience n'y est pas expliqué.

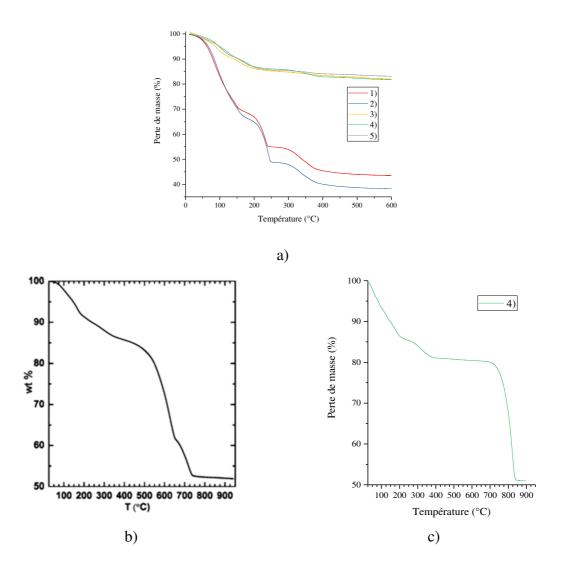


Figure 76 – (a) ATG sous flux d'air des dihydrates (vitesse de chauffage 5 °C/min) en fonction des conditions de synthèse (b) ATG sous azote d'une phase dihydrate obtenue par évaporation (vitesse de chauffage 10 °C/min) [190] (c) Détail de l'ATG du dihydrate obtenu par précipitation (1) Evaporation $Th(OH)_4 + [H_2SO_4] \approx 0,15$ mol/L (2) Evaporation $Th(OH)_4 + [H_2SO_4] \approx 0,011$ mol/L (3) Précipitation $Th(NO_3)_4$ T = 20 °C $[H_2SO_4] = 2,5$ mol/L (4) Précipitation $Th(NO_3)_4$ T = 40 °C $[H_2SO_4] = 2,5$ mol/L (5) Précipitation $Th(NO_3)_4$ T = 50 °C $[H_2SO_4] = 2$ mol/L

Pour expliquer cette différence une analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse a été réalisée (Figure 77). Les mesures ont été effectuées sous flux d'azote avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min. Les ratios de masse sur la charge effective de l'espèce considérée (m/z) ont été collecté pour les fractions m/z = 17 (OH), m/z = 18 (H₂O), m/z = 48 (SO) et m/z = 64 (SO₂). La décomposition thermique du dihydrate obtenu par évaporation s'accompagne d'un départ d'eau entre 100 et 300 °C et d'un départ de SO et SO₂

sur deux intervalles de température : l'un situé entre 180 et 200 °C, l'autre entre 620 et 900 °C et correspondant à la transformation Th(SO₄)₂ en ThO₂ (Figure 77b). La faible intensité du signal de l'eau est dû au vieillissement/bouchonnage des capillaires du spectromètre de masse. Pour le dihydrate obtenu par précipitation, le pic associé au départ de SO et SO₂ vers 200 °C n'est pratiquement pas observé (Figure 77a). La différence entre les deux échantillons laisse supposer la présence d'acide sulfurique d'imprégnation dans le cas des échantillons préparés par évaporation.

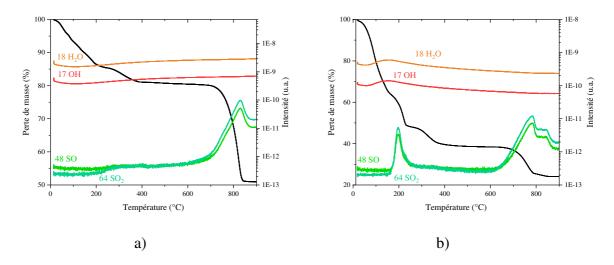


Figure 77 – ATG-MS des dihydrates en fonction des conditions de synthèse (a) Précipitation (b) Evaporation

Les échantillons ont été analysés par ICP-OES dans le but d'évaluer la stœchiométrie en sulfates comparativement au thorium (rapport S/Th). L'analyse révèle que toutes les phases dihydratées présentent une surstœchiométrie en sulfate. La phase obtenue par précipitation présente cependant un rapport S/Th = 2,22, plus proche de la valeur théorique (S/Th = 2) que les phases obtenues par évaporation (S/Th = 5,33 et 4,41).

En prenant en compte ces valeurs ainsi que les pertes de masse observées en ATG, il devient possible de calculer la formule théorique des dihydrates en prenant en compte les molécules d' H_2SO_4 d'imprégnation ainsi que les molécules d'eau qui y sont associées ce qui conduit à $[Th_3(SO_4)_6(H_2O)_6)](H_2SO_4)_{0,66}(H_2O)_{6,3}$ (S/Th = 2,22 ; M = 1557 g/mol) pour le produit précipité et à $[Th_3(SO_4)_6(H_2O)_6)](H_2SO_4)_{10}(H_2O)_{53}$ (S/Th = 5,33 ; M = 3292 g/mol) et $[Th_3(SO_4)_6(H_2O)_6)](H_2SO_4)_{7,23}(H_2O)_{44,5}$ (S/Th = 4,41 ; M = 2925 g/mol pour les produits synthétisés par évaporation.

Afin d'éviter un biais d'analyse dû à l'acide sulfurique d'imprégnation, la poudre obtenue par évaporation ($SO_4^{2-}/Th^{4+} \approx 4$) a été lavée avec différents solvants puis séparée par

centrifugation à 4500 tours/min pendant 5 min. Un lavage à l'eau amène à la formation d'un agglomérat d'octahydrate (Figure 79c). Un lavage au DMSO forme une pâte qui ne se sèche pas. Un lavage de la poudre avec d'autres solvants tels que le dichlorométhane et le cyclohexane ne modifie pas la perte de masse totale (Figure 78b, c et d). Enfin, l'utilisation d'éthanol conduit à une perte de masse proche de celle de la poudre obtenue par précipitation (Figure 78e et a). Aucune des conditions n'a cependant permis d'obtenir une perte de masse strictement équivalente à celle attendue sur la base d'une formule [Th₃(SO₄)₆(H₂O)₆)].H₂O.

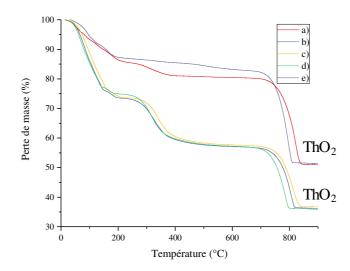


Figure 78 – Influence du lavage sur la perte de masse observée en ATG sous air d'une phase sulfate de thorium dihydratée (a) Phase dihydratée obtenue par précipitation (b) Phase dihydratée obtenue par évaporation (c) Phase b lavée avec du dichlorométhane (d) Phase b lavée avec du cyclohexane (e) Phase b lavée avec de l'éthanol

$3.1.1.3 - \frac{\text{Th}(SO_4)_2.8H_2O}{}$

Th(SO₄)₂.8H₂O a été obtenu à partir d'hydroxyde de thorium³ mélangé à 1 mL d'acide sulfurique (1 mol/L) de telle sorte à obtenir un rapport SO₄²-/Th⁴⁺ = 1. Sur deux solutions obtenues dans les mêmes conditions, l'une est soumise à une agitation vigoureuse pendant environ 30 min. Elle conduit à la formation d'un précipité en quantité suffisante pour être filtré, séché à l'air et analysé par diffraction X. La seconde solution est clarifiée par filtration des particules non dissoutes à l'aide d'une seringue munie d'un filtre 0,2 μm. Des cristaux se forment après évaporation pendant 6 jours. Les cristaux sont filtrés et broyés dans un mortier. L'analyse par diffraction X sur poudre montre la présence de la phase Th(SO₄)₂.8H₂O accompagnée de quelques pics supplémentaires pour les cristaux broyés et pour la poudre

³ Préparation de Th(OH)₄: un mélange de 0,57 g de Th(NO₃)₄.5H₂O + 2 mL de l'eau distillée + 2 mL de NH₄OH (28%) (OH/Th⁴⁺ = 14,4) est placé sous agitation. Le précipité formé est filtré et lavé jusqu'à pH neutre.

précipitée (Figure 79b et a respectivement). Il est à noter que l'intensité de ces pics est importante dans l'échantillon obtenu par évaporation tandis qu'elle est moindre dans l'échantillon précipité et tend à disparaître dans le composé issu de la centrifugation de Th(SO₄)₂.2,33H₂O dans l'eau (Figure 79c).

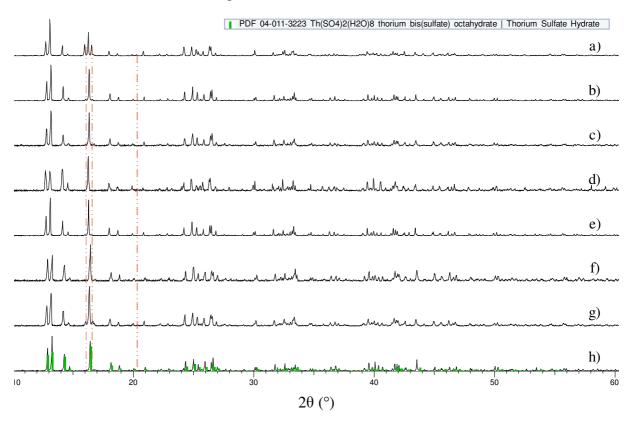


Figure 79 – Diffractogrammes des différents octahydrates (a) Th(SO₄)₂.8H₂O synthétisé par évaporation (SO₄²-/Th⁴⁺ = 1) (b) Th(SO₄)₂.8H₂O synthétisé par précipitation (SO₄²-/Th⁴⁺ = 1) (c) Th(SO₄)₂.8H₂O obtenue par centrifugation de Th(SO₄)₂.2,33H₂O (d) Th(SO₄)₂.8H₂O synthétisé par évaporation (SO₄²-/Th⁴⁺ = 1,875) et lavé par centrifugation (e) Th(SO₄)₂.8H₂O synthétisé par évaporation (SO₄²-/Th⁴⁺ = 1,875) (f) Th(SO₄)₂.8H₂O synthétisé par précipitation (SO₄²-/Th⁴⁺ = 2,5) à 30°C [H₂SO₄] = 1 mol/L (g) Th(SO₄)₂.8H₂O synthétisé par précipitation (SO₄²-/Th⁴⁺ = 2,5) à 20°C [H₂SO₄] = 1 mol/L (h) Th(SO₄)₂.8H₂O synthétisé par évaporation de la solution aqueuse de Th(SO₄)₂. Les lignes verticales de couleur orange indiquent la présence des pics supplémentaires

Une autre synthèse a été réalisée en partant d'une solution de sulfate de thorium formée par dissolution partielle de $Th(OH)_4^4$ dans une quantité plus importante d'acide sulfurique (2,621 mL de H_2SO_4 (1 mol/L); $SO_4^{2-}/Th^{4+}=1,875$). Après filtration des particules non dissoutes à l'aide d'une seringue munie d'un filtre 0,2 μ m, la solution clarifiée (pH \approx 2) est évaporée à température ambiante. Les cristaux formés au bout de trois jours sont filtrés et broyés

⁴ Préparation de $Th(OH)_4$: un mélange de 0,797 g de $Th(NO_3)_4$. $SH_2O + 2$ mL de l'eau distillée + 1,95 mL de NH_4OH (28%) ($OH/Th^{4+} = 10$) est placé sous agitation. Le précipité formé est filtré et lavé jusqu'à pH neutre.

dans un mortier. La diffraction des rayons X montre la présence de Th(SO₄)₂.8H₂O et une faible intensité des pics non identifiés (Figure 79e). L'analyse thermogravimétrique des cristaux broyés montre la présence de 8,07 molécules d'eau en bon accord avec la formule théorique (Figure 80a). Le lavage de la poudre dans l'eau et sa récupération à l'aide d'une centrifugeuse montre une dissolution partielle de la poudre et la disparation complète des pics non identifiés (Figure 79d). L'impureté est donc soluble dans l'eau.

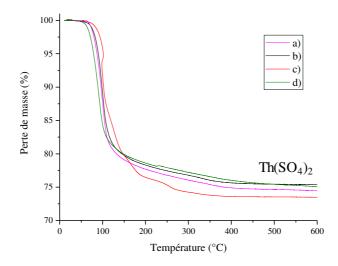


Figure 80 – Analyse thermogravimétrique des différents octahydrates (a) $Th(SO_4)_2.8,07H_2O$ synthétisé par évaporation $(SO_4)_2.7,7H_2O$ obtenu par précipitation à 30 °C $[H_2SO_4] = 1$ mol/L (c) $Th(SO_4)_2.8,5H_2O$ synthétisé par évaporation $(SO_4)_2.7,7H_2O$ obtenue par centrifugation de $Th(SO_4)_2.2,33H_2O$

Enfin, Th(SO₄)₂.8H₂O a également pu être obtenu sous forme d'une poudre pure par ajout de H₂SO₄ 1 mol/L à une solution de nitrate de thorium tétrahydratée à 20 et 30 °C (Figure 79g et f; cf. 3.1.2 - Influence des conditions de précipitation sur la nature des phases formées). La poudre obtenue se présente sous la forme de cristaux agglomérés (Figure 81). L'analyse par ICP-OES confirme le rapport S/Th de 2,02.

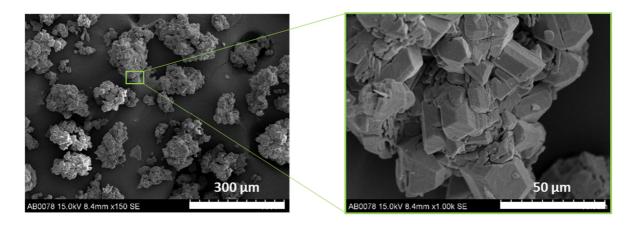
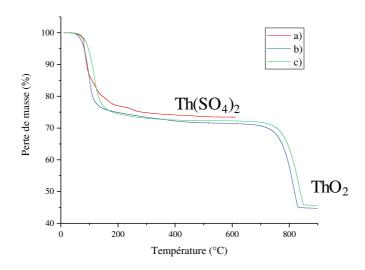


Figure 81 – Micrographie en électron secondaires de la phase octahydrate obtenue par précipitation à 30 °C en présence de $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol/L}$

$3.1.1.4 - Th(SO_4)_2.9H_2O$

D'après la bibliographie $Th(SO_4)_2.9H_2O$ peut être obtenu pur par évaporation d'une solution de sulfate de thorium de pH compris dans l'intervalle (1,5-2,4] [188]. Une solution de sulfate de thorium est formée par dissolution de $Th(OH)_4^5$ dans 1,875 mL de H_2SO_4 (1 mol/L) $(SO_4^{2-}/Th^{4+} = 1,6$; pH = 2,16) sous agitation vigoureuse. Après filtration des particules non dissoutes la solution clarifiée est évaporée à température ambiante. Au bout de 12 jours des cristaux se forment. La diffraction X des cristaux broyés comme l'analyse thermogravimétrique confirme la formation de $Th(SO_4)_2.9H_2O$ pur (Figure 82a - perte théorique à 600 °C = 27,65 %; perte expérimentale à 600 °C = 26,57 %).



⁵ Préparation de $Th(OH)_4$: 0,6371 g de $Th(NO_3)_4$.4 H_2O (Rectapur) est mélangé à 2 mL de NH_4OH (28%) sous agitation Le précipité formé est filtré et lavé jusqu'à pH neutre.

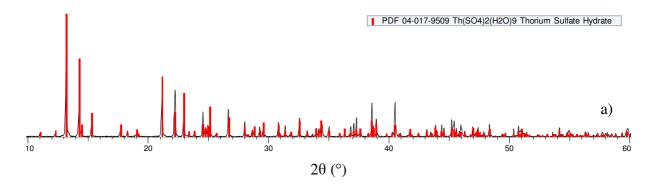


Figure 82 – Caractérisation du sulfate de thorium nonahydraté par DRX et ATG (a) Th(SO₄)₂.8,5H₂O obtenu par évaporation à partir de Th(OH)₄ en solution dans H₂SO₄ (b) Th(SO₄)₂.9,2H₂O obtenu par évaporation à partir de Th(SO₄)₂ en solution aqueuse (c) Th(SO₄)₂.8,6H₂O obtenu par ré-évaporation d'un mélange nonahydrate et octahydrate en solution aqueuse

Th(SO₄)₂.9H₂O a également pu être obtenu sous forme d'une poudre pure, par précipitation au bout de 7 min, en ajoutant H₂SO₄ (1 mol/L) à nitrate de thorium tétrahydratée à 20 °C (cf. 3.1.2 - Influence des conditions de précipitation sur la nature des phases formées). La poudre filtrée se présente sous la forme de cristaux agglomérés (Figure 83).

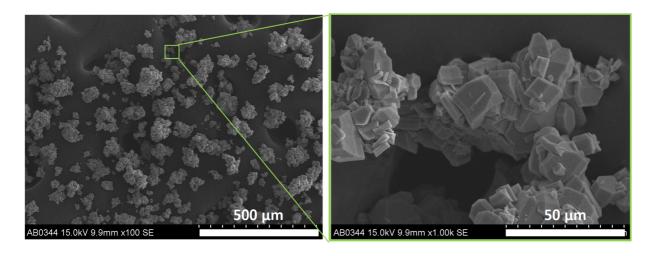


Figure 83 – Micrographie en électron secondaires de la phase nonahydrate obtenue par précipitation à 20 °C en présence de $[H_2SO_4] = 1 \ mol/L$

3.1.2 - <u>Influence des conditions de précipitation sur la nature des phases</u> <u>formées</u>

Afin d'améliorer la cinétique de formation des phases et d'identifier plus clairement l'influence des paramètres de synthèse sur la nature des phases précipitées, une étude paramétrique ciblant la température de synthèse et la concentration en H₂SO₄ a été réalisée.

Le thorium étant généralement stocké sous forme de nitrate hydratée, ce sel a été choisi comme précurseur de thorium.

Une première série de synthèses a été réalisée en mélangeant $Th(NO_3)_4.4H_2O$ (Rectapur) à une solution d'acide sulfurique de concentration variable ($C = 9.10^{-3}$; 0,03; 0,09; 0,19; 1; 5 mol/L) dans les piluliers en verre, sous agitation et thermostaté à 40 °C, tout en conservant un rapport $SO_4^{2-}/Th^{4+} = 2,5$. Les masses et volumes ainsi que les concentrations utilisées sont rapportés dans le Tableau 23.

m(Th(NO ₃) ₄ .4H ₂ O), g	C(H ₂ SO ₄), mol/L	V(H ₂ SO ₄), mL	Temps de précipitation	Produit
0,0378	9.10-3	20		Ø
0,0640	0,03	10		Ø
0,2181	0,09	10		Ø
0,4216	0,19	10	12 jours	Dihydrate et nonahydrate
0,4416	1	2	< 1 nuit	Nonahydrate et dihydrate
1,0413	5	1	Formation instantanée d'un agglomérat	Phase inconnue

Tableau 23 – Conditions expérimentales et sulfates de thorium hydratés obtenus par précipitation (essais 1)

Aucun précipité n'apparaît dans les solutions les plus faiblement concentrées en acide sulfurique ([H_2SO_4] = 9.10^{-3} ; 0.03; 0.09 mol/L). Une évaporation de ces solutions à $40\,^{\circ}$ C conduit à la formation de la phase dihydratée au bout de 9 jours pour la solution [H_2SO_4] = 9.10^{-3} mol/L et pour un temps supérieur à 12 jours pour les solutions [H_2SO_4] = 0.03; 0.09 mol/L (Figure 84e, d et c). A forte concentration en acide sulfurique (C = 5 mol/L), il se forme un agglomérat d'une phase non répertoriées dans la base de données PDF 2019+. Aux concentrations en acide sulfurique intermédiaires ([H_2SO_4] = 0.19 et 1 mol/L) une précipitation est observée au bout de 12 jours et une nuit respectivement. Les précipités filtrés correspondent à un mélange de sulfate de thorium dihydraté et nonahydraté. Cette dernière cristallise en minorité pour C = 0.19 mol/L (Figure 84b) et en majorité pour C = 1 mol/L (Figure 84a). A l'issue de cette première série de synthèse il apparaît donc qu'une concentration en H_2SO_4 d'environ 1 mol/L semble favoriser la formation de $Th(SO_4)_2.9H_2O$ en majorité tout en diminuant le temps de synthèse par rapport à une évaporation.

La phase nonahydrate précipitant majoritairement en une nuit, une deuxième série d'expérience a été conduite dans l'objectif d'accélérer la cinétique de précipitation de la phase pure.

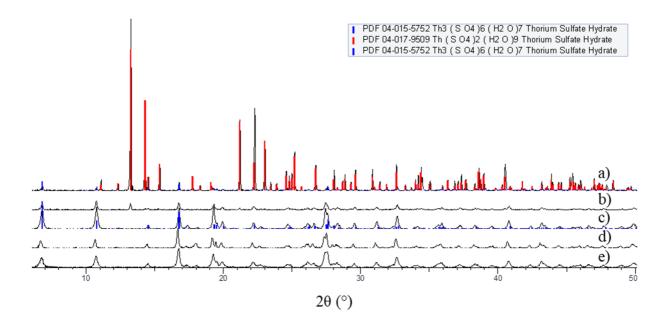


Figure 84 – Diffractogrammes des produits obtenus par précipitation à partir des mélanges Th(NO₃)4.4H₂O et H₂SO₄ chauffés à 40 °C en variant les concentations en H₂SO₄ (a) [H₂SO₄] = 1 mol/L (b) [H₂SO₄] = 0,19 mol/L. Diffractogrammes des produits obtenus par évaporation à 40 °C des solutions Th(NO₃)4.4H₂O + H₂SO₄ (c) [H₂SO₄] = 0,09 mol/L (d) [H₂SO₄] = 0,03 mol/L (e) [H₂SO₄] = 9.10⁻³ mol/L

La deuxième série de synthèse a été conduite à l'aide d'un multiréacteur de paillasse de type « Crystal 16 » qui permet d'effectuer simultanément 16 synthèses à 4 températures différentes tout en suivant la dissolution et la précipitation dans chacun des réacteurs par mesure de la turbidité (lecture optique). Les essais ont été effectués en variant la température de travail $(20, 30, 40, 50 \, ^{\circ}\text{C})$ et la concentration en H_2SO_4 (C = 1; 1,5; 2; 2,5 mol/L). Th(NO₃)₄.4H₂O (Rectapur) est placé dans les réacteurs de 2 mL et mélangé avec 1 mL de H₂SO₄ aux différentes concentrations. La masse de nitrate de thorium est pesée de telle sorte à maintenir le rapport SO₄²-/Th⁴⁺ constant et égal à 2,5. La Figure 85 représente les courbes de transmission des solutions lors de l'ajout d'acide. Aux concentrations en H₂SO₄ les plus élevées (2 et 2,5 M) la précipitation est concomitante à la dissolution. Pour des concentrations en H₂SO₄ plus proches de 1 (1 et 1,5 M) la dissolution est complète avant précipitation. La valeur maximale du temps d'induction entre la mise en contact des réactifs et la précipitation est observée pour la synthèse réalisée à T = 50 °C et [H₂SO₄] = 1 M (17 min). Une concentration élevée en acide sulfurique et température basse tend donc à accélérer la cinétique de précipitation tandis qu'une diminution de la concentration en acide sulfurique et une température élevée augmentent le temps entre dissolution et précipitation. La synthèse réalisée à 20 °C en présence de H₂SO₄ (2 mol/L) conduit à la formation d'un gel. Une fois les précipités obtenus, les produits ont été filtrés,

séchés à l'air et broyés pour être analysés par diffraction X. Un résumé des phases obtenues est présenté Figure 86.

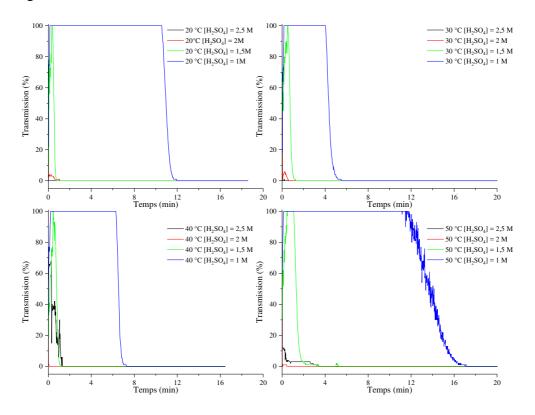


Figure 85 – Évolution dans le temps de transmission des mélanges Th(NO₃)₄.4H₂O + H₂SO₄

Th(SO₄)₂.2,33H₂O pur est obtenu aux températures et concentrations en H₂SO₄ les plus élevées. La phase tétrahydratée, Th(SO₄)₂.4H₂O, se forme en mélange avec Th(SO₄)₂.2,33H₂O à 50 °C au cours de l'essai réalisé avec H₂SO₄ (1,5 mol/L).

Th(SO₄)₂.8H₂O précipite sous forme pure aux température et concentration en H₂SO₄ les plus faibles (20 et 30 °C et [H₂SO₄] = 1 mol/L). Cette phase est également observée en mélange avec Th(SO₄)₂.2,33H₂O pour l'essai mené à 20 °C en présence de H₂SO₄ (1,5 mol/L), à 40 °C en présence de H₂SO₄ (1 et 1,5 mol/L) et à 50 °C en présence de H₂SO₄ (1 mol/L). De plus, les trois phases Th(SO₄)₂.2,33H₂O, Th(SO₄)₂.8H₂O et Th(SO₄)₂.9H₂O sont observées en mélange pour les essais réalisés à 30 °C en présence de H₂SO₄ (1,5 et 2 mol/L).

 $Th(SO_4)_2.9H_2O$ pure est obtenue en refaisant la synthèse à 20 °C avec une concentration en H_2SO_4 (1 mol/L) au bout de 7 min. Cette phase est également observée en mélange avec $Th(SO_4)_2.2,33H_2O$ pour les essais menés en présence de H_2SO_4 (1 et 2,5 mol/L) et en mélange avec $Th(SO_4)_2.2,33H_2O$ et $Th(SO_4)_2.8H_2O$ pour les essais réalisés avec H_2SO_4 (1,5 et 2 mol/L).

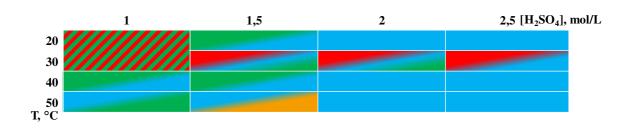


Figure 86 – Produits de synthèse obtenus à partir des mélanges (Th(NO₃)₄.4H₂O + H₂SO₄) déterminés par DRX (en rouge Th(SO₄)₂.9H₂O; en vert Th(SO₄)₂.8H₂O; en orange Th(SO₄)₂.4H₂O; en bleu Th(SO₄)₂.2,33H₂O); zone hachurée: aléatoirement Th(SO₄)₂.9H₂O ou Th(SO₄)₂.8H₂O

Le caractère aléatoire de la formation des phases octahydratée et nonahydratée vient des conditions d'équilibre proches en solution (Figure 69). Il se dégage cependant de cette étude qu'une diminution de la température de synthèse et de la concentration favorise la formation des hydrates supérieurs (octahydrate, nonahydrate) et, qu'à l'inverse, une température et une concentration plus élevées favorisent la formation de la phase Th(SO₄)₂.2,33H₂O.

3.1.3 - Étude de la stabilité des composés à l'air

La stabilité des phases stockées en conditions ambiantes a été étudiée par diffraction X *ex-situ*. Les diffractogrammes des phases nonahydratée, obtenue par évaporation, et octahydratée, obtenue par précipitation (Figure 87a et c) stockées à l'air pendant 14 et 3 mois respectivement présentent des pics correspondant à la phase dihydrate (Figure 87b et d). L'analyse par diffraction X des phases dihydratée, obtenue par précipitation, et anhydre, obtenue par voie solide, (Figure 87g et i) après 5 et 18 mois de stockage à l'air montre l'apparition de la phase tétrahydratée et de quelques pics supplémentaires (Figure 87h et j). La phase tétrahydratée ne montre pas de changement de phase au bout de 6 mois de stockage (Figure 87e et f).

Les phases octahydrate et nonahydrate semblent donc instables dans les conditions ambiantes et tendent à se déshydrater directement en Th(SO₄)₂.2,33H₂O. Les phases dihydratée et anhydre ne sont pas stables non plus dans les conditions ambiantes et tendent à s'hydrater en tétrahydrate, Th(SO₄)₂.4H₂O. Cette dernière se montre stable pendant 6 mois de stockage à l'air et pourrait correspondre à la phase stable en conditions ambiantes.

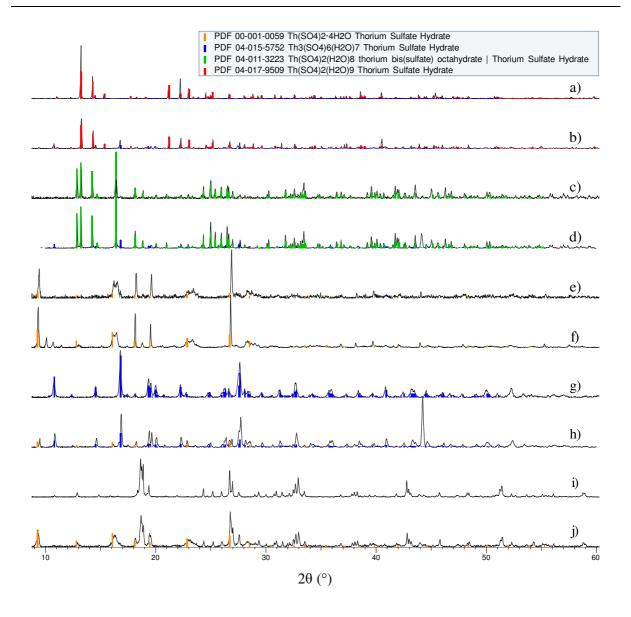


Figure 87 – Comparaison des diffractogrammes des phases hydratées au cours de stockage à l'air ambiant (a) Nonahydrate frais obtenu par évaporation (b) Nonahydrate obtenu par évaporation après stockage à l'air pendant 14 mois (c)

Octahydrate frais obtenu par precipitation (d) Octahydrate obtenu par precipitation après stockage à l'air pendant 3 mois

(e) Tétrahydrate frais obtenu par precipitation (f) Tétrahydrate obtenu par precipitation après stockage à l'air pendant 6 mois (analysé dans un porte-échanillon à changement arrière de 5 à 80 ° (2θ) avec un pas de 0,02 ° (2θ) et un temps de mesure de 3 s par pas) (g) Dihydrate frais obtenu par precipitation (h) Dihydrate obtenu par precipitation après stockage à l'air pendant 5 mois (i) Th(SO₄)₂ frais obtenu par voie solide (j) Th(SO₄)₂ obtenu par voie solide après stockage à l'air pendant 18 mois.

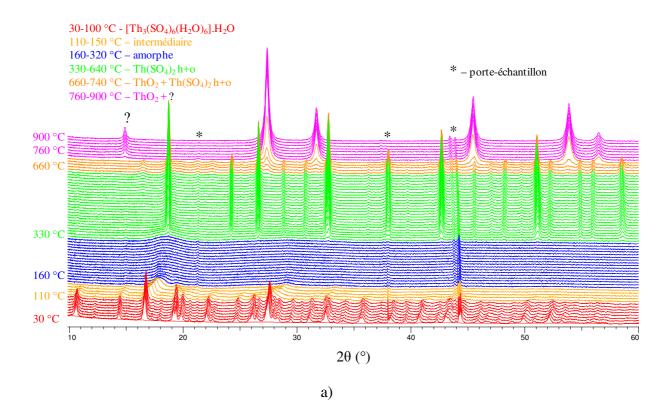
3.1.4 - Étude de la stabilité thermique

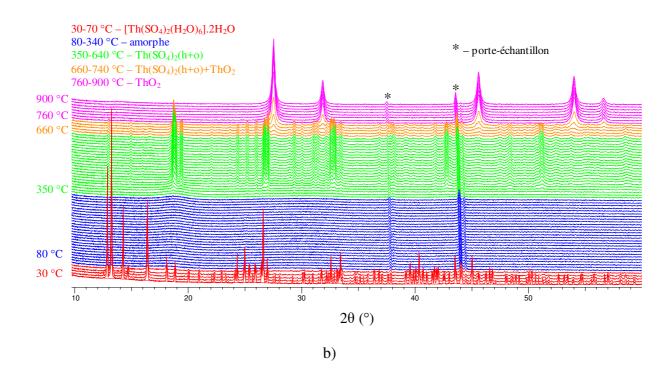
Les chemins de déshydratation de chacun des sulfates de thorium hydratés ont été analysés par diffraction X en fonction de la température (DX-HT). Les mesures ont été réalisées sous un flux d'air dynamique tous les $10~^{\circ}$ C de $30~^{\circ}$ C et tous les $20~^{\circ}$ C de $500~^{\circ}$ C avec une vitesse de chauffage de $5~^{\circ}$ C/min, dans une gamme de $5~^{\circ}$ 60 $^{\circ}$ (2θ) avec un pas de $0,02~^{\circ}$ (2θ) et un temps de mesure de $0,5~^{\circ}$ 8 par pas.

$3.1.4.1 - \frac{\text{Th}(\text{SO}_4)_2.2,33\text{H}_2\text{O}}{2.2,33\text{H}_2\text{O}}$

La DX-HT du sulfate de thorium dihydraté obtenu par précipitation (Figure 88a) indique que la phase est stable jusqu'à 100 °C. De 110 à 150 °C l'intensité des pics caractéristiques de la phase dihydrate décroit et la position des pics évolue. L'échantillon devient amorphe aux alentours de 160 °C. A partir de 330 °C Th(SO₄)₂ commence à cris

talliser sous forme hexagonale majoritairement mais aussi orthorhombique. Ce mélange est stable jusqu'à 640 °C, température au-delà de laquelle l'intensité diminue au profit de la cristallisation de ThO₂.





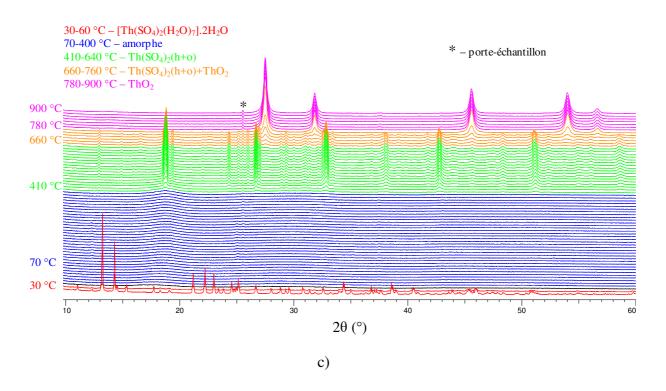


Figure 88 – Comparaison des DX-HT de la phases (a) Th(SO₄)₂.2,33H₂O obtenu par précipitation (b) Th(SO₄)₂.8H₂O obtenu par précipitation (c) Th(SO₄)₂.9H₂O obtenu par évaporation d'une solution aqueuse de sulfate de thorium à température ambiante

$3.1.4.2 - \text{Th}(SO_4)_2.8H_2O$

La DX-HT du sulfate de thorium octahydraté obtenu par évaporation d'une solution aqueuse de sulfate de thorium à température ambiante (Figure 88b) indique que la phase est stable jusqu'à 70 °C. Une phase amorphe se forme entre 80 à 340 °C. L'ATG de l'octahydrate révèle que la formation de la phase amorphe est associée à la déshydratation du composé (Figure 80). A partir de 350 °C un mélange des phases anhydres de variétés orthorhombique et hexagonale au sein duquel la variété orthorhombique prédomine commence à cristalliser. Ce mélange est stable jusqu'à 650 °C. Au-delà l'intensité diminue tandis que la phase de ThO₂ apparaît. De 760 à 900 °C ThO₂ se présente seul.

$3.1.4.3 - \frac{\text{Th}(SO_4)_2.9H_2O}{1}$

Les thermodiffractogrammes de Th(SO₄)₂.9H₂O sont identiques quel que soit le mode de synthèse de la phase (hydratation de Th(SO₄)₂ ou évaporation de la solution de sulfate de thorium à pH = 2,16). D'après le thermodiffractogramme reporté Figure 88c, le sulfate de thorium nonahydraté est observé entre 30 et 60 °C. A 60 °C l'intensité des pics est fortement réduite et l'apparition d'une bosse traduit la formation d'une phase amorphe. Entre 70 à 400 °C seul la phase amorphe existe. D'après les mesures ATG (Figure 82b), la phase amorphe obtenue dans cette gamme de température faite suite à la perte d'eau (en grande majorité avant 100 °C puis de manière progressive jusqu'à 400 °C). A partir de 410 °C un mélange des phases anhydres de variétés orthorhombique et hexagonale au sein duquel la variété orthorhombique est majoritaire, commence à cristalliser. Ce mélange est stable jusqu'à 640 °C. Au-delà l'intensité diminue et la phase ThO₂ s'ajoute concomitamment. De 800 à 900 °C ThO₂ se présente seul.

3.1.4.4 - Comparaison des mécanismes de décomposition

Tous les hydrates obtenus présentent donc des chemins de décomposition qui passent par la phase amorphe, Th(SO₄)₂ puis ThO₂ (Figure 89). En augmentant le taux d'hydratation la stabilité thermique de l'hydrate diminue tandis que la température de formation de Th(SO₄)₂ augmente ce qui élargit le domaine de stabilité de la phase amorphe.

La littérature mentionne le fait que Th(SO₄)₂.2,33H₂O peut être obtenu comme intermédiaire de déshydratation des hydrates supérieurs [201]. Nous n'avons pas observé d'hydrates intermédiaires par déshydratation *in-situ* dans les conditions opératoires utilisées, cependant, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant (cf. 3.1.5 - Étude de

l'hydratation) la calcination de la phase nonahydrate à 200 °C dans un four à moufle peut amener, dans certains cas, à la formation du dihydrate.

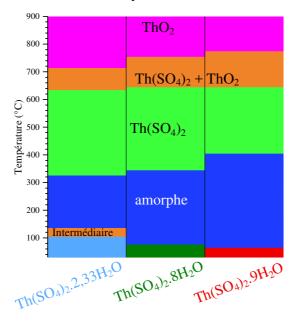
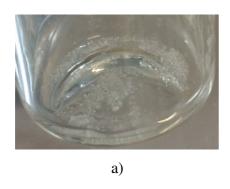


Figure 89 – Comparaison des chemins de décomposition des phases $Th(SO_4)_2.xH_2O$ (x=2,33; 8 et 9) chauffées sous air

3.1.5 - Étude de l'hydratation

La dissolution complète de Th(SO₄)₂ dans l'eau suivie d'une évaporation ultérieure à température ambiante peut conduire à la formation des cristaux de la phase nonahydratée (Figure 90). Cette méthode de synthèse est cependant relativement aléatoire car les cristaux broyés peuvent correspondre soit à la phase nonahydratée/octahydratée pure soit à un mélange de deux phases (Figure 79h, i et j). Ce résultat concorde avec les solubilités proches de Th(SO₄)₂.9H₂O et de Th(SO₄)₂.8H₂O mentionnées dans la littérature [193]. La suite présente les résultats d'une étude de la réhydratation, en conditions plus douces, par simple changement d'humidité relative.



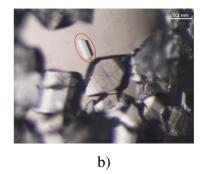


Figure 90 – Photos des cristaux de la phase nonahydrate obtenus par évaporation de Th(SO4)2 en solution aqueuse

3.1.5.1 - Conditions expérimentales

L'hydratation a été menée dans une armoire thermostatée à 25 °C. Les échantillons sont placés dans une boite hermétique au sein de laquelle se trouve un réservoir rempli d'une solution saturée en K_2SO_4 qui permet le maintien d'une humidité relative constante située aux alentours de ≈ 97 % [202]. Les essais d'hydratation ont été conduits à partir d'échantillons de $Th(SO_4)_2$ cristallisé obtenu par calcination à 450 °C de $Th(SO_4)_2.9H_2O$ et d'échantillons amorphes obtenus par calcination de $Th(SO_4)_2.9H_2O$ à température plus faible (200 et 300 °C).

3.1.5.2 - <u>Etude *ex-situ*</u> : <u>Influence de la température de calcination sur la cinétique de réhydratation</u>

Th(SO₄)₂ obtenu par chauffage du nonahydrate à 450 °C (Figure 91e) est majoritairement constitué de la phase hexagonale et d'un peu de phase orthorhombique. Son hydratation à 25 °C et HR \approx 97 % se traduit par la formation d'un mélange de phases dihydratée et tétrahydratée au bout de 3 jours (Figure 91d). Au 27e jour d'hydratation la phase octahydratée commence à se former et vient s'ajouter aux deux précédentes (Figure 91c). Le diffractogramme de la poudre hydratée pendant 89 jours montre la présence majoritaire de la phase octahydratée et d'un peu de phase nonahydratée (Figure 91b). L'hydratation de Th(SO₄)₂ en Th(SO₄)₂.9H₂O est complète au bout de 172 jours (Figure 91a). La Figure 92 résume les différentes étapes de cristallisation permettant d'obtenir Th(SO₄)₂.9H₂O à partir de Th(SO₄)₂ sous humidité relative. La cinétique de transformation de l'échantillon obtenu à 450 °C est extrêmement lente dans nos conditions opératoires et la présence simultanée de plusieurs phases est observée pendant l'hydratation.

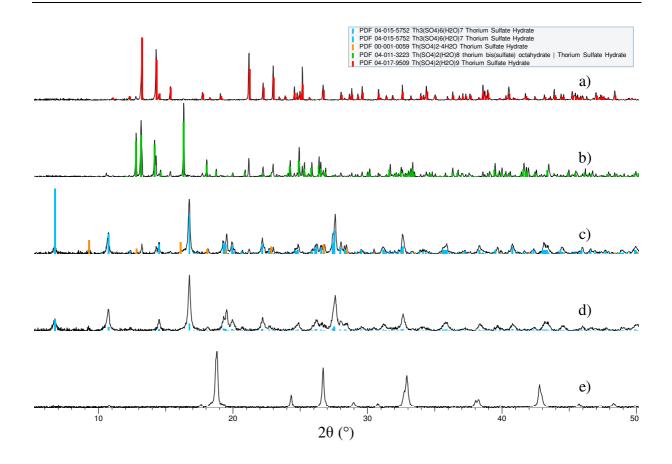


Figure 91 – Etude par diffraction X du sulfate de thorium obtenu par chauffage à 450 °C de Th(SO₄)₂.9H₂O et placé sous $HR \approx 97$ % à 25 °C (a) Au bout de 172 jours (b) Au bout de 89 jours (c) Au bout de 3 jours 27 jours (d) Diagramme du $Th(SO_4)_2$ de référence

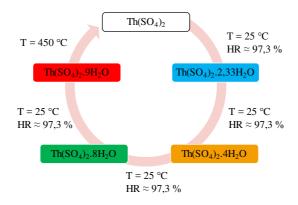


Figure 92 – Evolution de la composition du sulfate de thorium issu du chauffage à 450 °C de Th $(SO_4)_2$.9 H_2O à 25 °C et $HR \approx 97$ %

Dans le but d'accélérer la cinétique d'hydratation, et donc la puissance de restitution d'énergie, il a été décidé de chauffer Th(SO₄)₂.9H₂O tout en restant dans le domaine de

formation de la phase amorphe (Figure 88c). Pour cela la phase nonahydratée issue de l'évaporation d'une solution aqueuse de $Th(SO_4)_2$ a été chauffé à 200 et 300 °C dans un four à moufle pendant 5 h. L'analyse par diffraction X des échantillons obtenus confirme la formation d'une phase amorphe aux rayons X (Figure 93). Dans certains cas la calcination à 200 °C du nonahydrate issu de l'évaporation d'une solution aqueuse de $Th(SO_4)_2$ amène à la formation de dihydrate.

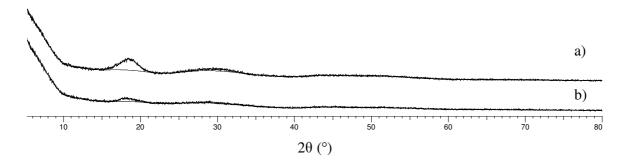


Figure 93 – Diffractogrammes des phases obtenues par chauffage de Th(SO₄)₂.9H₂O à (a) 200 et (b) 300 °C

Au bout d'un jour d'hydratation, la phase traitée à 200 °C s'est majoritairement transformée en sulfate de thorium nonahydrate et en dihydrate (Figure 94b). La phase traitée à 300 °C s'est complètement réhydratée en nonahydrate pur (Figure 94a).

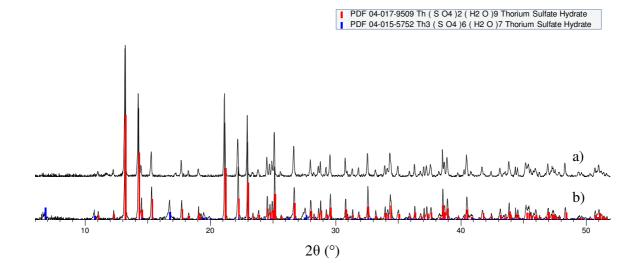


Figure 94 – Diffractogrammes des produits obtenus au bout d'un jour d'hydratation des phases issues du chauffage de $Th(SO_4)_2.9H_2O$ à (a) 200 et (b) 300 °C

Ces résultats montrent que la cinétique d'hydratation est nettement accrue par abaissement de la température de chauffage du sulfate de thorium. La phase amorphe obtenue

à une température comprise dans l'intervalle 200-300 °C présente une cinétique d'hydratation environ 100 fois plus rapide que Th(SO₄)₂ cristallisé à 450 °C. Les bonnes performances de l'échantillon chauffé à 300 °C sont à mettre en relation avec sa structure présentant une porosité ouverte susceptible de favoriser le transfert de masse (Figure 95).

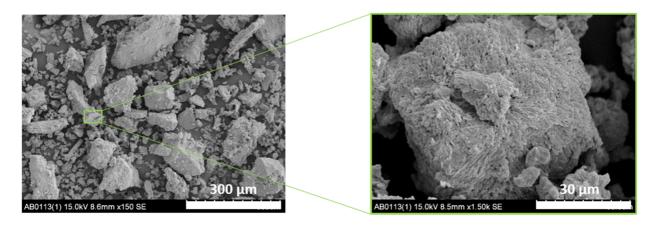


Figure 95 – Micrographies en électrons secondaires du produit de réhydratation de Th(SO₄)₂.9H₂O chauffé à 300 °C

3.1.5.3 - Etude *in-situ* : ATG-HR et DVS

Un suivi *in-situ* de la variation de masse a également été réalisé par ATG couplée à un système d'humidité contrôlée (SETARAM Wetsys). Le contrôleur d'humidité envoie de l'air à pression partielle d'eau et température constantes. L'humidité dans la chambre contenant l'échantillon dépend de la température de la chambre, maintenue constante grâce à un cryostat faisait circuler de l'eau dans l'enveloppe de la chambre. Comparativement à la DVS, cette technique permet de décomposer l'échantillon *in-situ*, par chauffage. Le maintien de la température n'est cependant pas toujours satisfaisant pour assurer une humidité relative constante à 25°C.

Le nonahydrate obtenu par évaporation a été chauffé sous flux d'air, avec une vitesse de 5 °C/min, maintenu 30 min à 300 °C puis refroidi à même vitesse. La perte de masse expérimentale (27,3 %) est proche de la perte théorique attendue pour 9 molécules d'eau (27,65 %). La réhydratation a été conduite à une température de 25,8-26,3 °C et une HR de 83-85 % (HR limitée à 90 % pour préserver l'appareil). Une prise en masse linéaire avec une vitesse de \approx 1 mol H₂O/Th/h est observée jusqu'à stabilisation à 5,6H₂O (Figure 96).

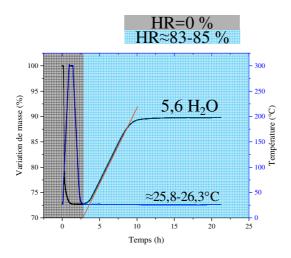


Figure 96 – Décomposition et réhydratation in-situ de Th(SO₄)₂.9H₂O (obtenu par évaporation). Mesures réalisées par ATG couplée à un système de contrôle d'humidité (ATG-HR)

Le comportement à l'hydratation de Th(SO₄)₂ amorphe a également été étudié par DVS à HR > 90 % en faisant varier la température de chauffage de l'échantillon (200 et 300 °C pendant 5 h), le mode d'obtention du précurseur (précipitation, évaporation) et l'humidité relative. Les échantillons étudiés et les conditions d'analyse sont résumés dans le Tableau 24. Une phase amorphe est systématiquement observée quelles que soient les conditions utilisées (Figure 93).

Tableau 24 – Mode d'obtention et conditions d'analyse des échantillons de Th(SO₄)2 amorphe étudiés en DVS

	Evaporation	Précipitation
200 °C	X – 95%	
300 °C	X - 98%	X – 95%

La phase obtenue par précipitation et calcination à 300 °C (P-300-95) et la phase obtenue par évaporation et calcination à 200 °C (E-200-95) ont été placées à 25 °C sous HR = 95 %. La phase obtenue par évaporation et calcination à 300 °C (E-300-98) a été exceptionnellement placée dans des conditions similaires à celle d'une hydratation *ex-situ* (25 °C et HR = 98 %).

La phase P-300-95 présente une vitesse d'hydratation de 1,5 mol $H_2O/Th/h$ jusqu'à stabilisation à $6H_2O$ (Figure 97a). Les phases issues du précurseur obtenu par évaporation (E-200-95 et E-300-98) s'hydratent plus rapidement à la vitesse de \approx 2,5 mol $H_2O/Th/h$ quelle que soit la température de calcination 300 ou 200 °C (Figure 97b et c). La vitesse d'hydratation

diminue ensuite pour atteindre environ 0,14 H₂O/h (E-300-98) ou environ 0,034 H₂O/h (E-200-95). Les taux d'hydratation atteints au bout de 4h sont de 5,5 et 4,5 molécules d'eau/Th, respectivement. En extrapolant les données pour la phase E-300-98 une réhydratation allant jusqu'à 9 H₂O peut théoriquement être obtenue au bout de 28,6 h ce qui est cohérent avec les données précédemment obtenues par hydratation *ex-situ*.

Une température de chauffage à 300 °C et une HR > 95% semblent donc nécessaires pour avoir une cinétique d'hydratation suffisamment élevée en deuxième étape et éviter la formation d'un plateau vers 5-6 $\rm H_2O/Th$.

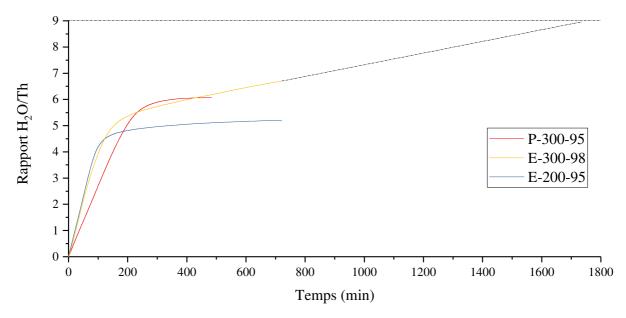


Figure 97 – Etude de l'hydratation de Th(SO₄)₂ à 25 °C par DVS (P-300-95) HR = 95 % - Phase nonahydrate obtenue par précipitation et chauffée à 300 °C (E-300-98) HR = 98 % - Phase nonahydrate obtenue par évaporation et chauffée à 300 °C (E-200-95) HR = 95 % - Phase nonahydrate obtenue par évaporation et chauffée à 200 °C

3.1.6 - Énergies mises en jeu lors de la décomposition thermique

L'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage a permis de déterminer l'énergie de déshydratation mise en jeu lors de la décomposition thermique des composés.

Pour tous les sulfates de thorium dihydratés obtenus par précipitation, le départ des molécules d'eau, endothermique, a lieu dès le début de chauffage, vers 45 °C (Figure 98a). Le départ des molécules d'eau, probablement accompagné d'une légère perte en sulfate du fait de l'imprégnation, s'étale jusqu'à 280 °C et correspond à une valeur en énergie de 127(29) kJ/mol (Tableau 25). Le pic exothermique situé aux alentours de 400-480 °C correspond à la cristallisation de la phase anhydre (Figure 88a).

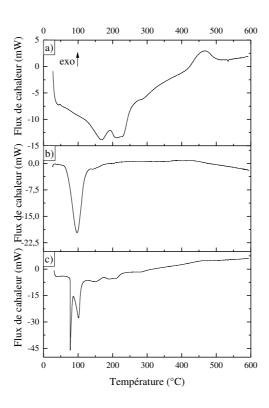


Figure 98 – Courbes DSC sous flux d'azote (a) Sulfate de thorium dihydraté (vitesse de chauffage 10 °C/min) (b) Sulfate de thorium octahydraté (vitesse de chauffage 5 °C/min) (c) Sulfate de thorium nonahydraté (vitesse de chauffage 10 °C/min)

Les courbes DSC des hydrates supérieurs présentent plusieurs pics dont l'énergie est majoritairement associée aux premiers pics (Figure 98b et c). Les valeurs d'énergie reportées Tableau 25 sont issues de l'intégration de l'ensemble des pics. Le premier pic, endothermique, démarre aux alentours de 70 °C quel que soit le taux d'hydratation (x = 8 ou 9). La phase octahydratée présente ensuite un pic à 150 °C tandis que la phase nonahydratée présente un ensemble de pics de 70 à 250 °C. L'énergie de départ des molécules d'eau correspond à 266(40) kJ/mol pour la phase octahydrate et à 375(57) kJ/mol pour la phase nonahydrate (Tableau 25). Le déplacement des températures du 1^{er} pic (180 °C pour x = 2,33 ; 100 °C pour x = 8 et 70 °C pour x = 9) est cohérent avec les résultats de DX-HT qui montent qu'en augmentant le taux d'hydratation la stabilité thermique des hydrates diminue (Figure 89).

Tableau 25 – Comparaison des données issues des DSC des sulfates hydratés

Composition	[Th ₃ (SO ₄) ₆ (H ₂ O) ₆].H ₂ O	[Th(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆].2H ₂ O	[Th(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₇],2H ₂ O
Masse molaire selon ATG, g/mol	1497	563	590
Intervalle d'intégration, °C	46-283	50-250	50-250
Onset, °C	93	68	77
Sommet, °C	167 et 211	97	77 et 101
Intervalle, °C	46-283	50-250	50-250
Chaleur, J/g	245(39)	473(71)	636(96)
Chaleur, kJ/mol de Th	127(29)	266(40)	375(57)
Chaleur, GJ/m ³	0,8(2)	1,3(2)	1,8(3)

3.1.7 - **Résumé**

Les phases du système Th-SO₄-H₂O sont solubles dans l'eau et donc adaptées à une synthèse par évaporation qui favorise la croissance cristalline. L'étude des conditions de cristallisation des phases hydratées Th(SO₄).xH₂O (x = 2,33; 8; 9) réalisées en variant les précurseurs de Th, la concentration en acide sulfurique, la température et le rapport SO₄²⁻/Th⁴⁺ a permis de déduire certaines relations. En partant d'hydroxyde de thorium et d'un rapport $SO_4^{2-}/Th^{4+} > 2$ (surstechiométrique) la phase dihydratée a tendance à cristalliser tandis que des rapports $SO_4^{2-}/Th^{4+} < 2$ (sous-steechiométrique) favorise la formation des phases nona- ou octahydratées. Le caractère aléatoire de la formation des phases octahydratée et nonahydratée vient des conditions d'équilibre proches en solution (Figure 69). Une évaporation de Th(SO₄)₂ dissous dans l'eau à température ambiante conduit à la cristallisation des phases nona- ou octahydrate tandis qu'une évaporation à T > 50 °C induit la formation du dihydrate. Ce résultat diffère de la littérature selon laquelle la phase tétrahydratée se forme à une température supérieure à 50 °C. Le fait de partir d'un précurseur de thorium plus soluble (Th(SO₄)₂ plutôt que de Th(OH)₄) permet de réduire le temps de cristallisation. Le temps de synthèse est encore réduit (moins de 17 min) en partant d'un mélange d'acide sulfurique et de nitrate de thorium. Les synthèses par précipitation conduites à partir de ce mélange montrent les mêmes tendances que celles observées en cristallisation. En diminuant la température de synthèse et la concentration en H₂SO₄ le taux d'hydratation des sulfates de thorium précipités augmente tandis que des synthèses à concentration en H₂SO₄ et température plus élevées favorisent la précipitation de la phase dihydratée. Le gain en temps associé à l'utilisation de deux réactifs solubles nous a amené à retenir ce mode de synthèse dans le cadre de la transposition aux sulfates d'uranium IV.

3.2 - Transposition aux sulfates d'uranium (IV)

Pour la synthèse par précipitation des composés U(SO₄)₂.xH₂O, le réactif UCl₄ dont la synthèse est maitrisée au laboratoire a été choisi comme précurseur d'U(IV).

3.2.1 - Synthèse du précurseur d'U(IV) : UCl4

5g d'UO₃ sont déshydratés dans une nacelle à 350 °C pendant 4h avec une montée en température en une heure, dans un four tubulaire, sous un flux d'azote. La poudre est ensuite placée dans un schlenk de 200 mL en présence d'un barreau magnétique et de 25 mL d'hexachloropropène. Le schlenk est positionné dans un bain d'huile et purgé sous azote. Le mélange est chauffé sous agitation à la température de début de la réaction (170-210 °C) et maintenu à cette température 3-4 h. Après refroidissement un maximum de solution est retiré à l'aide d'une seringue puis la poudre est lavée au dichlorométhane en utilisant une autre seringue. Après séchage sous vide la poudre verte d'UCl₄ est stockée en boite à gants sous Ar.

3.2.2 - Synthèse et caractérisation d'U(SO₄)₂,xH₂O

C(H₂SO₄), mol/L

17,82

8,91

Une série de synthèse a été réalisée à l'aide du multiréacteur de paillasse « Crystal 16 » en mélangeant UCl₄ avec une solution d'acide sulfurique de concentration variable (C = 17.82; 8.91; 4.46; 2.23; 1.11; 0.56; 0.28 et 0.14 mol/L) dans les réacteurs de 2 mL en verre, sous agitation et thermostatée à 30 °C. Les masses, les volumes ainsi que les concentrations utilisées sont rapportés dans le Tableau 26.

№	1	2	3	4	5	6	7	8
m(UCl ₄), g	0,0764	0,0743	0,0741	0,0749	0,0756	0,0747	0,0742	0,0743
V(H ₂ SO ₄), ml	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

2,23

1,11

0,56

0,28

0,14

4,46

Tableau 26 – Conditions opératoires utilisées pour la synthèse des sulfates d'uranium (IV) par précipitation

La solution 1, la plus concentrée en H₂SO₄, a formé un gel d'une couleur verte. Les solutions 2 et 3 conduisent à la formation d'un precipité de couleur verte au bout de quelques heures et 2 jours respectivement. Le gel et les précipités ont été filtrés sous vide et analysés par DRX rapidement. Les resultats témoignent de la présence de la phase tétrahydratée (PDF 01-082-2646) pour toutes les poudres (Figure 99 a, b et c).

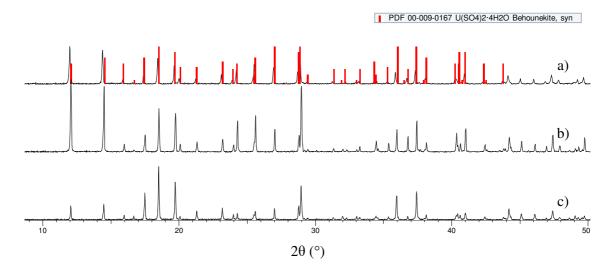


Figure 99 – Diffractogrammes des poudres obtenues en mélangeant UCl_4 avec (a) $[H_2SO_4] = 17,82$ mol/L (b) $[H_2SO_4] = 8,91$ mol/L (c) $[H_2SO_4] = 4,46$ mol/L

Toutes ces poudres sont métamères : sous éclairage naturel elles ont une couleur verte et sous éclairage artificiel une couleur violette (Figure 100).

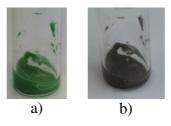


Figure 100 – (a) U(SO₄)₂.4H₂O éclairé à la lumière naturelle (b) U(SO₄)₂.4H₂O éclairé à la lumière artificielle

Les solutions les moins concentrées en H₂SO₄ (4-8) ne forment pas de précipités. Lorsqu'elles sont soumises à évaporation elles changent de couleur et passent du vert au jaune ce qui témoigne de l'oxydation d'U(IV) en U(VI).

Les analyses TG/TD des échantillons d'U(SO₄)₂.4H₂O montrent que la poudre obtenue à une concentration en acide sulfurique de 4,46 mol/L (essais 3) présente une perte de masse expérimentale de 43,72 %, proche de la perte de masse théorique (44,11 %) (Figure 101b). La poudre obtenue à une concentration en acide sulfurique de 8,91 mol/L (essais 2) possède une perte de masse supérieure (52,57 %). La décomposition thermique s'effectue en plusieurs étapes. Au-dessous de 100 °C le composé perd une molécule d'eau. Le deuxième pic endothermique, d'énergie plus élevée, entre 100 et 200 °C, est associé au départ des molécules d'eau résiduelles et donc à la formation de la phase anhydre. Au-dessus de 500 °C les deux pertes de masse sont associées au départ des sulfates et donc à la formation de U₃O₈.

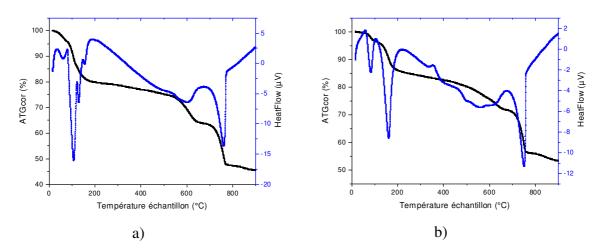


Figure 101 – ATG/ATD de poudres obtenues en mélangeant UCl4 avec (a) [H2SO4] = 8,91 mol/L (b) [H2SO4] = 4,46 mol/L

Le composé $U(SO_4)_2.4H_2O$ de la solution 3 ($[H_2SO_4] = 4,46 \text{ mol/L}$) a été thermostaté à 25 °C sous $HR \approx 97$ % afin de voir s'il était possible d'obtenir un hydrate supérieur (Figure 102a). Son hydratation se traduit par la formation d'un mélange de sulfate d'uranium (IV) tétrahydraté et de sulfate d'uranyle hexahydraté au bout d'un jour (Figure 102b). La disparition complète du sulfate d'uranium (IV) tétrahydraté est observée au bout de deux jours (Figure 102c). Le système ne peut donc pas être hydraté sous air humidifié, l'U(IV) tendant à s'oxyder en U(VI).

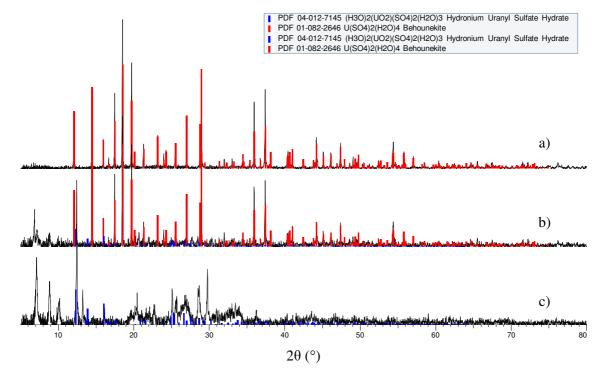


Figure 102 – Suivi de l'hydratation de $U(SO_4)_2.4H_2O$ à 25 °C sous $HR \approx 97$ % (a) Diffractogramme de référence $U(SO_4)_2.4H_2O$ issu de la solution 3 (b) Au bout d'un jour d'hydratation (c) Au bout de deux jours d'hydratation

4 - CONCLUSIONS

L'étude bibliographique des systèmes An(IV)-SO₄-H₂O (An = Th, U) fait apparaître l'existence de phases anhydres, An(SO₄)₂, et de phases pouvant contenir jusqu'à 7 molécules d'eau dans la sphère de coordination de l'actinide, [An(SO₄)₂(H₂O)₇].2H₂O, ce qui rend l'étude de ces systèmes prometteuse dans une perspective de stockage de la chaleur. En plus des pôles, An(SO₄)₂ et An(SO₄)₂.9H₂O un certain nombre d'hydrates intermédiaires de formule générale, An(SO₄)₂.xH₂O (x = 2,33; 4; 5; 6; 8), est mentionné dans la littérature sans qu'il existe d'étude mettant en relation ces phases. Nos recherches ont donc été réalisées dans l'objectif, d'une part, d'identifier des composés appartenant aux systèmes Th-SO₄-H₂O et U(IV)-SO₄-H₂O dont une utilisation serait envisageable en tant que système de stockage de la chaleur, d'autre part, de mettre en relation les phases. Du fait du degré d'oxydation unique du thorium l'étude s'est d'abord centrée sur cet élément avant transposition à l'uranium IV.

Dans le système Th-SO₄-H₂O la phase anhydre obtenue par voie solide (chauffage de ThO₂ et (NH₄)₂SO₄ à 450 °C) se présente sous forme d'un mélange de phases orthorhombique, majoritaire, et hexagonale. Des monocristaux de (NH₄)₂Th(SO₄)₃, formés au cours d'une des synthèses, ont donné lieu à une étude structurale. La phase cristallise dans le groupe d'espace C2/m, avec une maille monoclinique de paramètres a = 9,4632(2) Å, b = 16,2990(3) Å, c = 7,7511(1) Å, $\beta = 114,3454(9)$.

Les synthèses en solution montrent que les phases octahydratée et nonahydratée ont tendance à se former à basse température et à faible concentration en H₂SO₄. Les solubilités de ces deux phases étant très proches il reste difficile de les obtenir pures. Une diminution de la température de synthèse à 20 °C semble cependant favoriser la formation de Th(SO₄)₂.9H₂O. En augmentant la température de synthèse et la concentration en H₂SO₄ le taux d'hydratation des sulfates de thorium précipités diminue. Ces conditions tendent à favoriser la formation de la phase dihydrate, Th(SO₄)₂.2,33H₂O. Ce composé, de caractère 'zéolitique', présente des pertes de masse supérieures à la théorie, qui s'expliquent par la présence d'acide sulfurique d'imprégnation combiné à de l'eau sorbée. Le nombre de molécules d'eau sorbées est proportionnel au nombre de molécules d'acide sulfurique d'imprégnation. La phase tétrahydrate, Th(SO₄)₂.4H₂O, a parfois été observée en condition de précipitation mais toujours en mélange. Elle pourrait correspondre à la phase thermodynamiquement stable car les hydrates supérieurs, Th(SO₄)₂.8H₂O et Th(SO₄)₂.9H₂O tendent à se transformer en Th(SO₄)₂.2,33H₂O qui tend elle-même à donner Th(SO₄)₂.4H₂O lorsqu'elle est stockée dans les conditions ambiantes.

La DX-HT montre que les phases $Th(SO_4)_2.xH_2O$ pures (x = 2,33; 8 et 9) se décomposent thermiquement en ThO_2 par l'intermédiaire de la formation d'une phase amorphe et de la cristallisation de $Th(SO_4)_2$. La DX-HT comme la DSC témoignent de petites différences dans les températures de décomposition selon le précurseur utilisé. En augmentant le taux d'hydratation la stabilité thermique de l'hydrate diminue et la température de formation de $Th(SO_4)_2$ augmente ce qui élargit le domaine d'existence de la phase amorphe. La cristallisation d'hydrates inférieurs n'est pas observée lors de la décomposition thermique en DX-HT mais $Th(SO_4)_2.2,33H_2O$ apparaît après calcination de la phase nonahydrate à 200 °C pendant 5 h.

La dissolution de $Th(SO_4)_2$ en solution aqueuse suivie d'une évaporation de la solution conduit à la recristallisation de la phase nonahydrate. La réversibilité des réactions d'hydratation et de déshydratation a également été étudiée sous $HR \approx 97$ %, à T = 25 °C. La cinétique de prise en eau du système est nettement accélérée en partant de $Th(SO_4)_2$ amorphe plutôt que de $Th(SO_4)_2$ cristallisé. D'après la DVS l'hydratation de $Th(SO_4)_2$ amorphe sous HR > 95% et à 25 °C s'effectue en deux étapes de cinétique différente. En première étape le composé s'hydrate à la vitesse $\approx 2,5$ mol $(H_2O/Th)/h$ jusqu'à environ 5 molécules d'eau/Th. La vitesse d'hydratation diminue ensuite à 0,14 H_2O/h . En extrapolant les données la réhydratation de $Th(SO_4)_2$ amorphe peut théoriquement atteindre 9 H_2O au bout de 28,6 h ce qui est en bon accord avec les données expérimentales.

Les énergies mises en jeu au cours de la déshydratation sont liées au départ des molécules d'eau entre 50 et 250 °C. La densité énergétique augmente fort logiquement avec le taux d'hydratation : $Th(SO_4)_2.2,33H_2O - 0,8(2)$ Gj/m^3 ; $Th(SO_4)_2.8H_2O - 1,3(2)$ Gj/m^3 ; $Th(SO_4)_2.9H_2O - 1,8(3)$ Gj/m^3 .

L'étude du système U(IV)-SO₄-H₂O est restée beaucoup plus succincte que celle de Th-SO₄-H₂O du fait de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) lors de l'étape d'hydratation qui en fait un système non adapté à l'application recherchée.

5 - Perspectives

L'analyse bibliographique sur les sulfates d'actinides IV révèlent de fortes similitudes entre les systèmes à base d'uranium et à base de thorium. Les études restent cependant parcellaires et gagneraient à être complétées par des études structurales qui permettraient de combler les manques. Les structures du sulfate de thorium tétrahydraté et de la phase anhydre de variété hexagonale restent à résoudre par exemple.

Une utilisation des sulfates de thorium peut être envisagée comme système de stockage de la chaleur mais l'étude n'a pas été menée à son terme et l'établissement d'un diagramme de phases de Th(SO₄)₂-H₂O en fonction de la température et de la pression partielle en eau reste d'actualité.

Le caractère soluble des sulfates de thorium pourrait par ailleurs fortement en impacter la cyclabilité à long terme. Afin de connaître la limite de durée de vie des matériaux, l'étude de la cyclabilité pourrait être étendue à une dizaine de cycle par utilisation du dispositif totalement automatisé qui sera prochainement mis en place au laboratoire et qui permettra de réaliser des cycles de chauffage de la phase nonahydratée suivis de la réhydratation de Th(SO₄)₂ sous flux d'air humidifié. En cas de bonne cyclabilité une optimisation de la mise en forme de la poudre pourrait s'avérer nécessaire.

L'oxydation des sulfates d'uranium (IV) hydratés les rend non-utilisables sous air. Il serait possible de transposer l'étude aux sulfates d'uranium (VI) dont le nombre de molécules d'eau peut aller jusqu'à 5 molécules d'eau par atome d'uranium, cependant, le système UO₃-H₂O décrit dans le chapitre II parait plus attractif du fait de sa simplicité de mise en œuvre.

CHAPITRE IV HALOGÉNURES D'ACTINIDES HYDRATÉS AnL₄.xH₂O (An = Th, U; L = Br, F; x = 0-10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)

Chapitre IV. Halogénures d'actinides hydratés

 $AnL_4.xH_2O$ (An = Th, U; L = Br, F; x = 0-10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)

1 - Introduction

A la lecture du chapitre I, il apparaît que les halogénures des métaux hydratés, notamment les composés SrBr₂.xH₂O (x = 0-6) et MgCl₂.xH₂O (x = 0-6), présentent de bonnes performances pour le stockage d'énergie par voie thermochimique. Les travaux présentés dans cette partie du manuscrit ont été réalisés dans l'objectif de sonder les systèmes à base d'halogénures d'uranium et/ou de thorium et d'identifier un ou des composés simples à mettre en œuvre et suffisamment performants dans une optique de stockage de la chaleur par voie chimique.

Les éléments ayant permis de préciser le choix des systèmes sont présentés en première partie. Les paragraphes suivants résument les résultats obtenus dans les trois systèmes sélectionnés. Chaque partie inclut un bref état de l'art, la synthèse des différentes phases hydratées, leurs comportements en décomposition thermique ainsi que l'étude de l'hydratation des phases anhydres. L'étude de la cyclabilité a été limitée au système ayant montré les meilleures performances, soit $UO_2F_2 \leftrightarrows UO_2F_2.xH_2O$. Un bilan général de l'étude des systèmes ainsi que les perspectives envisagées sont présentés en dernière partie.

2 - CHOIX DES SYSTÈMES

Une étude bibliographique a été réalisée afin de nous guider dans le choix des systèmes à étudier, dans la perspective d'industrialisation de procédé. Les composés doivent être stables, avoir une composition permettant de synthétiser facilement la matière et de la recycler. La stabilité des halogénures diminuant dans l'ordre $F^- >> Cl^- > Br^- > I^-$, les iodures d'actinides n'ont pas été pris en compte dans nos recherches. Les recherches se sont limitées aux halogénures d'actinides visés (U(IV), U(VI) et Th).

Concernant le thorium, le bromure de formule $ThBr_4.10H_2O$ constitue la phase la plus hydratée. Les fluorures de thorium présentent un taux d'hydratation variable (x = 0; 0,17, 0,88, 2, 4, 8) [203,204]. Il est également fait mention de l'existence de chlorures de thorium hydratés, $ThCl.xH_2O$ (x = 2, 4, 8) et de leur caractère hygroscopique [205] mais les structures de ces composés ne sont pas connues des bases de données cristallographiques.

Concernant l'uranium, le bromure de formule $UBr_4.9H_2O$ constitue la phase la plus hydratée. Les produits d'hydratation du fluorure d'uranium IV, $UF_4.xH_2O$, se limitent à un taux d'hydratation de 2,5 molécules d'eau par atome d'uranium. Les bases de données cristallographiques font également mention de bromures, chlorures et fluorures d'uranyle hydratés, $UO_2L_2.xH_2O$ (L=F, Cl, Br; x=0-5).

En première approche, il a été choisi de limiter cette partie de l'étude au bromure de thorium hydraté, ThBr₄.10H₂O, du fait de son taux d'hydratation élevé et de son caractère simulant vis à vis du bromure d'uranium (IV) hydraté, aux fluorures d'uranium (IV) et aux fluorures d'uranyle, fournis directement par Orano.

$3 - \frac{\text{ThBr}_4.\text{xH}_2\text{O}}{\text{(x = 0-10)}}$

3.1 - État de l'art

3.1.1 - **Données structurales**

Il existe deux polymorphes de la phase anhydre de bromure de thorium α - et β -ThBr₄ ainsi qu'une phase hydratée, ThBr₄.10H₂O, contenante les dix molécules d'eau dans la sphère de coordination du Th. Les structures de ces phases ont toutes été résolues et les paramètres de maille ainsi que les masses volumiques calculées sont résumés Tableau 27. La forme β -ThBr₄ est hygroscopique au-dessus de 5 ppm d'H₂O [206]. A 426(5) °C β -ThBr₄ se transforme en α -ThBr₄ [207]. Dans le cadre de notre étude nous nous sommes intéressés à ThBr₄.10H₂O et à la forme basse température, β -ThBr₄, dont les structure sont décrites à la suite.

Tableau 27 – Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques de α -, β -ThBr4 et [Th(H₂O)]0]Br4

	α-ThBr ₄ [207]	β-ThBr ₄ [208]	[Th(H ₂ O) ₁₀]Br ₄ [209]
	I41/a	I41/amd	P4/nnc
a, Å	6,737(1)	8,921(1)	9,800(2)
b, Å	6,737(1)	8,921(1)	9,800(2)
c, Å	13,601(3)	7,912(2)	8,378(2)
V, Å ³	617,3(3)	629,6(3)	804,6(3)
Z	4	4	2
ρ, g/cm ³	5,95	5,82	3,02

3.1.1.1 - ThBr₄

La variété anhydre, β -ThBr₄, cristallise dans une maille quadratique (*I41/amd*) (Tableau 27). L'ion Th⁴⁺ se trouve en coordination antiprisme à base carrée dont les sommets sont formés par huit atomes de brome (CN = 8) (Figure 63a). Les distances Th-Br sont comprises entre 2,8678(3) et 3,0739(8) Å. Les polyèdres [ThBr₈] sont assemblés en un arrangement tridimensionnel par partage des arrêtes et forment une structure 3D présentant des tunnels (Figure 63b).

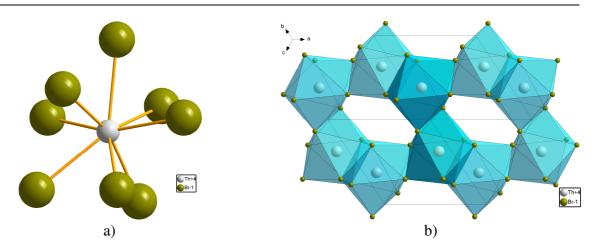


Figure 103 – (a) Sphère de coordination de Th⁴⁺ dans ThBr₄ (b) Projection de la structure ThBr₄ selon [111]

$3.1.1.2 - [Th(H_2O)_{10}]Br_4$

Le bromure de thorium décahydraté cristallise, également, dans une maille quadratique (P4/nnc) (Tableau 27). Le thorium est entouré de 10 molécules d'eau formant un antiprisme à base carrée bi-cappé (CN = 10) (Figure 63a). Huit molécules d'eau se trouvent à une distance Th-O de 2,492(3) Å. La distance Th-O séparant les deux autres molécules d'eau du thorium est plus longue (2,520(5) Å). L'assemblage des entités isolées de $[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$ est maintenu par liaisons hydrogène et par liaisons électrostatiques faisant intervenir les bromures voisins (Figure 63b).

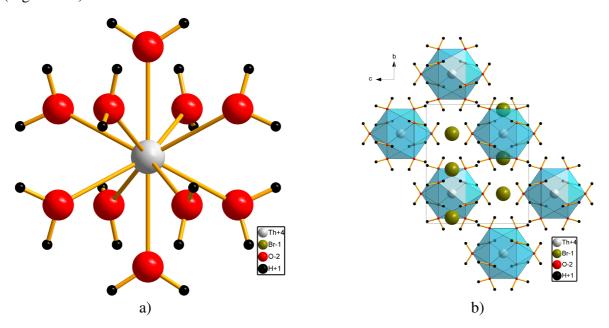


Figure 104 - (a) Sphère de coordination de Th^{4+} dans $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ (b) Projection de la structure $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ selon [100]

3.1.2 - **Synthèse**

La voie de synthèse de bromure de thorium anhydre la plus adaptée pour une industrialisation consiste en une calcination de Th [210] sous flux de Br₂ à 850 °C. Le transport de vapeur chimique entre ThO₂ (250 °C) et AlBr₃ (350 °C) dans une ampoule scellée sous vide est un autre moyen d'obtenir la phase anhydre pure [211]. La synthèse de la phase décahydratée a été répertoriée uniquement par voie liquide. Elle consiste en une évaporation d'une solution d'hydroxyde de thorium en présence d'acide bromhydrique par chauffage [209].

3.1.3 - Relation entre les phases

Par analogie avec d'autres systèmes il est probable que le bromure de thorium hydraté ThBr₄.10H₂O présente des intermédiaires de déshydratation comprenant un nombre de molécule d'eau/Th compris entre 0 et 10. La littérature mentionne par exemple que sous vide ThBr₄.10H₂O se transforme en ThBr₄.7H₂O [205]. Par contre aucune étude n'a démontré s'il était possible de passer de la phase anhydre à la phase décahydratée. Par conséquent, ces travaux ont été conduits dans le double objectif d'investiguer la transition bromure de thorium anhydre ≒ bromure de thorium hydraté et de compléter la caractérisation des intermédiaires de ce système.

3.2 - Résultats expérimentaux

3.2.1 - **Synthèse**

Le laboratoire n'étant pas équipé pour la synthèse sous flux de brome, la synthèse de la phase décahydratée a été privilégiée en première approche [209]. Th(OH) $_4$ ⁶ est dissout dans un excès d'acide bromhydrique (Sigma-Aldrich \geq 48 %). L'évaporation partielle de la solution par ébullition, suivie d'un refroidissement, entraîne la formation de cristaux sous forme d'aguilles (Figure 105a et b). Un dépôt est obtenu par évaporation complète (Figure 105c).

⁶ Préparation de Th(OH)₄ par dissolution de Th(NO₃)₄.5H₂O dans l'eau, suivie d'une précipitation en présence de NH₄OH (Alfa Aesar 28 %) sous agitation et lavage du précipité avec de l'eau jusqu'à obtention d'un filtrat neutre.

Chapitre IV. Halogénures d'actinides hydratés

$AnL_4.xH_2O$ (An = Th, U; L = Br, F; x = 0-10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)

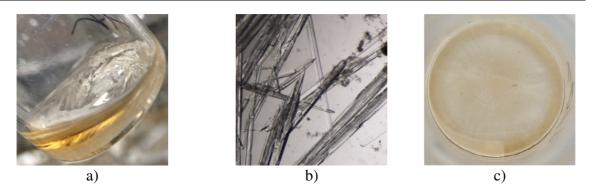


Figure 105 – Photos de [Th(H₂O)₁₀]Br₄ synthétisé sous forme de(s) (a) cristaux (b) cristaux (c) dépôt

Le composé obtenu est très hygroscopique et tend à déliquescer lorsqu'il est conservé dans les conditions ambiantes. Ce point n'est pas soulevé dans la bibliographie qui indique un séchage de $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ sous air [209]. Afin d'éviter la déliquescence et le risque de dégradation du produit après évaporation complète, celui-ci est transféré en boite à gants dès obtention. Le digramme de diffraction X de l'échantillon broyé confirme la formation de la phase $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ (PDF 04-018-5891) pure (Figure 106).

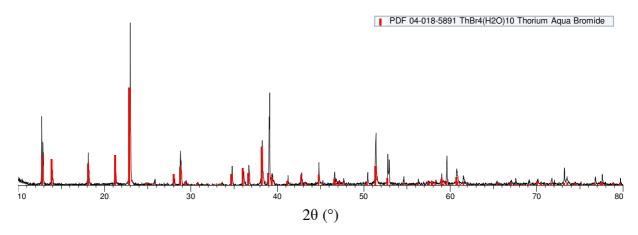


Figure 106 – Diffractogramme de diffraction X de [Th(H₂O)₁₀]Br₄ obtenu par évaporation d'une solution contenant Th(OH)₄ dissous dans un excès d'acide bromhydrique

3.2.2 - Étude de la décomposition de [Th(H₂O)₁₀]Br₄

3.2.2.1 - Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique de [Th(H₂O)₁₀]Br₄ a été effectuée sous flux d'Ar. Une première perte de masse, d'environ 32,1 %, est observée entre 100 et 150 °C. Elle est suivie d'un plateau entre 150 et 190 °C. Au-delà de 190 °C la perte de masse est continue. Elle présente trois étapes de cinétique différente. La première perte de masse (12,8 %) qui apparait entre 190 et 240 °C, est rapide. La perte de masse suivante, d'environ 19,9 %, se compose de deux sous-étapes entre 240 et 440 °C puis entre 440 et 550 °C, de cinétique globalement plus lente que la première perte de masse.

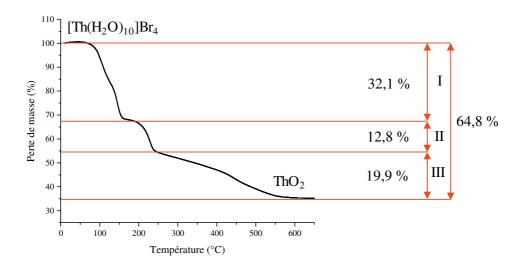


Figure 107 – Analyse thermogravimétrique de [Th(H2O)10]Br4 sous flux d'Ar

L'analyse du résidu montre l'obtention de la phase ThO₂ (PDF 00-001-0731) ce qui est en accord entre la perte de masse totale observée si l'on considère la transition $[Th(H_2O)_{10}]Br_4 \rightarrow ThO_2 + 4HBr + 8H_2O$ (exp. 64,8 %; th. 63,9 %). La première perte de masse, de 32,1 %, est cependant nettement supérieure à la perte de masse théorique calculée en ne prenant en compte que la déshydratation de $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ en $ThBr_4$ (th. 24,61 %). Une étude complémentaire a donc été réalisée afin d'identifier la nature des intermédiaires réactionnels.

3.2.2.2 - Étude des intermédiaires réactionnels

Pour analyser les intermédiaires de décomposition [Th(H₂O)₁₀]Br₄ a été chauffé sous air soit dans une étuve à 100 °C pendant 3 h et 5 jours, soit dans un four à moufle à 250 et 300 °C

pendant 1 h. La diffractogramme de $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ chauffé à 100 °C pendant 3 h montre la formation d'une phase non répertoriée dans la base de données PDF (Figure 108a). Les autres conditions de chauffage conduisent à une phase amorphe aux rayons X (Figure 108b, c et d). Dans tous les cas la perte de masse expérimentale (34,05, 45,14, 46,29 et 49,14 % respectivement) est supérieure à la perte de masse théorique correspondant à la déshydratation de $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ (24,61 %).

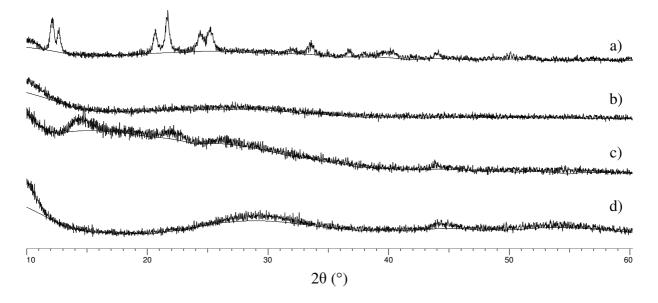


Figure 108 – Comparaison des diffractogrammes de $Th(H_2O)_{10}]Br_4$ chauffé à (a) 100 °C pendant 3 h (b) 100 °C pendant 5 jours (c) 250 °C pendant 1 h (d) 300 °C pendant 1 h

Afin d'augmenter la cristallinité de l'intermédiaire réactionnel non répertorié dans les bases de données cristallographiques la phase décahydratée a été placée dans un dessiccateur sous vide pendant plusieurs mois. Un diagramme de diffraction X de l'échantillon a été réalisé entre 5 et 80 ° (2θ) avec un pas de 0.02 ° (2θ) et un temps de mesure de 1 s par pas sur un porte échantillon à chargement arrière. La poudre a été couverte d'un film en kapton afin d'éviter l'interaction avec l'humidité d'air. La qualité du diffractogramme ainsi obtenu nous a permis de proposer une maille monoclinique de paramètres a = 8.659(2) Å, b = 14.034(3) Å, c = 4.111(1) Å et $\beta = 92.697(4)$ ° (Figure 109). L'utilisation du groupe d'espace $P2_I$ ne permet pas d'indexer un pic localisé à 19 ° (2θ) . Le groupe d'espace reste donc incertain à ce stade de nos recherches.

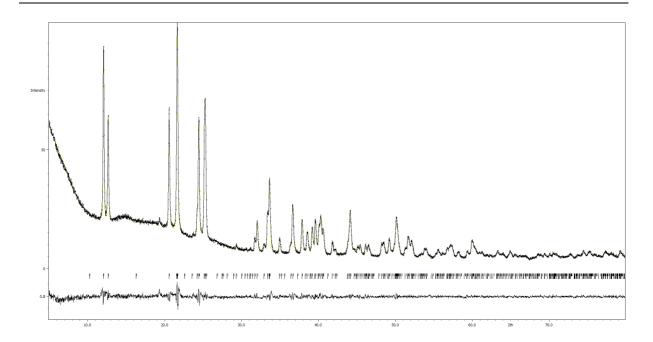


Figure 109 – Affinement Le Bail du $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ stocké sous vide statique pendant 18 mois wRp = 4,08

L'analyse thermogravimétrique du composé stocké sous vide statique pendant 18 mois (Figure 110) montre une perte de masse (44,36 %) continue de 50 à 600 °C. A partir de 600 °C on observe un plateau correspondant à la formation de ThO₂.

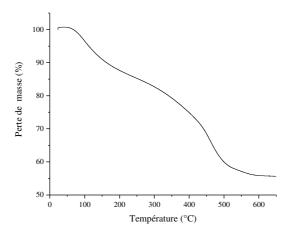


Figure 110 – ATG de [Th(H₂O)₁₀]Br₄ stocké sous vide statique pendant 18 mois

Une dosage de la phase cristallisée obtenue à la fois par décomposition thermique et par traitement sous vide de [Th(H₂O)₁₀]Br₄ a été mis au point (1.12 - Dosage de Br⁻ par argentimétrie). Les résultats de dosage couplés avec les pertes de masses (ATG ou au four) ont

$$AnL_4.xH_2O$$
 (An = Th, U; L = Br, F; x = 0-10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)

permis de calculer le rapport Br/Th par l'équation (5). Les résultats des calculs sont présentés Tableau 28.

$$\frac{n(Br)}{n(Th)} = \frac{[Ag^+]V_{\acute{e}q} M(totale)}{m_{\acute{e}}}$$
 (6)

où $[Ag^+]$ est la concentration des ions d'argent, mol/L ; $V_{\acute{e}q}$ est la volume équivalent de la solution de nitrate d'argent, en L ; M(totale) est la masse molaire calculée à partir des ATG ou lors du chauffage, en g/mol ; $m_{\acute{e}}$ est la masse d'échantillon, en g.

Un dosage de référence réalisé sur $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ permet de retrouver la concentration en ion Br^- attendue, correspondant à un rapport Br/Th = 4. L'application de la même méthode de dosage aux échantillons obtenus par décomposition sous vide ainsi que par chauffage à 100 °C pendant 3 h révèle un rapport Br/Th voisin de 2,5. Pour un chauffage à 250 °C pendant 1 h il diminue à 1,5.

Composé de départ	Traitement	Formule th.	Br/Th
[Th(H ₂ O) ₁₀]Br ₄	-	$[Th(H_2O)_{10}]Br_4$	4,03(40)
$[Th(H_2O)_{10}]Br_4$	100 °C 3 h	Th ₂ O(OH)(H ₂ O) ₅ Br ₅	2,43(9)
[Th(H ₂ O) ₁₀]Br ₄	18 mois sous vide	Th ₂ O(OH)(H ₂ O) ₅ Br ₅	2,47(25)
[Th(H ₂ O) ₁₀]Br ₄	250 °C 1 h	Th ₂ O(OH) ₃ (H ₂ O) ₃ Br ₃	1,58(16)

Tableau 28 – Rapport Br/Th calculé de [Th(H2O)10]Br4 et les composés issues de son traitement

Sur la base des rapports Br/Th calculés et des pertes de masses observées par ATG, une formule a pu être proposée pour les composés cristallisé et amorphe se formant intermédiairement, $Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5$ et $Th_2O(OH)_3(H_2O)_3Br_3$, respectivement. Le composé $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ se décomposerait donc en passant par le chemin réactionnel suivant :

1)
$$2[Th(H_2O)_{10}]Br_4 \rightarrow Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5 + 3HBr + 13H_2O$$

2)
$$Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5 \rightarrow Th_2O(OH)_3(H_2O)_3Br_3 + 2HBr$$

3)
$$Th_2O(OH)_3(H_2O)_3Br_3 \rightarrow 2ThO_2 + 3HBr + 3H_2O$$

La perte de masse théorique de la première réaction (32,6 %), permet d'expliquer la perte de masse expérimentale observée sur la courbe d'ATG (32,1 % - Figure 107). Les pertes de masses associées aux deuxième et troisième réactions (11,1 % et 20,2 % respectivement) sont également proches des pertes de masse obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique de [Th(H₂O)₁₀]Br₄ (12,8 et 19,9% - Figure 107).

Une analyse complémentaire de $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ a été réalisée par diffraction des rayons X en fonction de la température (Figure 111). L'enregistrement a été réalisé sous flux d'azote tous les 20 °C de 40 à 200 °C et tous les 40 °C de 200 à 600 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min. Le domaine d'enregistrement a été fixé de 10 à 80 ° (20) avec un pas de 0,02 ° (20) et un temps de mesure de 0,5 s par pas.

Le thermodiffractogramme montre que la seule présence de [Th(H₂O)₁₀]Br₄ uniquement jusqu'à 40 °C (PDF 04-018-5891) (Figure 111). À partir de 60 °C il apparaît une deuxième phase non répertoriée dans la base des données PDF (intermédiaire 1). Au moment de la disparition de [Th(H₂O)₁₀]Br₄, à 80 °C, un intermédiaire 2, également inconnu des bases de données cristallographiques, s'ajoute à l'intermédiaire 1. À 100 °C un troisième intermédiaire apparaît en coexistence avec le deuxième. Ce troisième intermédiaire se présente seul de 120 à 160 °C selon notre hypothèse, sur la base du chemin de décomposition décrit ci-dessus, il pourrait s'agir de la forme haute température de Th₂O(OH)(H₂O)₅Br₅. La phase amorphe est présente sur les diffractogrammes de 160 à 440 °C. À partir de 440 °C ThO₂ (PDF 04-001-7604) commence à cristalliser.

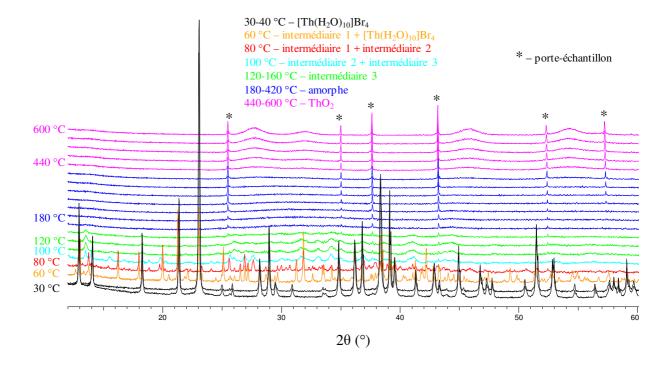


Figure 111 - DRX-HT de $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$

Chapitre IV. Halogénures d'actinides hydratés

 $AnL_4.xH_2O$ (An = Th, U; L = Br, F; x = 0-10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)

3.3 - **<u>Résumé</u>**

La phase décahydratée $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ n'est pas stable. Conservée en condition ambiante elle tend à déliquescer. Sous vide comme à une température supérieure à 60 °C, elle perd de l'eau et de l'acide bromhydrique de manière concomitante ce qui conduit à la formation de $Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5$ dont le diagramme s'indexe dans une maille monoclinique de paramètres a=8,659(2) Å, b=14,034(3) Å, c=4,111(1) Å et $\beta=92,697(4)$ °. La phase $Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5$ se décompose ensuite rapidement en une phase amorphe de composition initiale $Th_2O(OH)_3(H_2O)_3Br_3$. Cette dernière perd progressivement de l'eau et de l'acide bromhydrique pour conduire à ThO_2 cristallisé à partir de 440 °C. Les études *in-situ* comme *ex-situ* n'ont pas permis de mettre en évidence l'intermédiaire de déshydratation $ThBr_4$, ce système n'est donc pas adapté au stockage de la chaleur par hydratation/déshydratation.

$4 - UF_{4.}XH_{2}O(X = 0-2.5)$

4.1 - État de l'art

Le tétrafluorure d'uranium est un intermédiaire réactionnel formé dans l'amont du cycle du combustible nucléaire, lors de la fabrication d'UF₆ (transformation chimique en préalable à l'étape d'enrichissement). C'est un composé chimiquement stable, quasiment insoluble dans l'eau. L'existence de la phase hydratée UF₄.2,5H₂O, également très stable et peu soluble [212], suggère l'intérêt d'étudier ce système dans le cadre de ce travail.

4.1.1 - **Données structurales**

A ce jour, les structures de la phase anhydre, UF₄, et des phases hydratées, UF₄.xH₂O (x = 0.7; 0.33; 0.7; 1.2;1.3; 1.5; 2 et 2.5), ont été résolues. Les paramètres de maille ainsi que les masses volumiques calculées sont résumés Tableau 29. Les structures des phases UF₄.xH₂O ($0 \le x \le 2.5$) sont décrites à la suite.

Tableau 29 – Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques de UF4.xH2O ($0 \le x \le 2,5$) et U3F12(H2O)

	UF ₄ [213]	U ₃ F ₁₂ (H ₂ O) [214]	UF ₄ .0,7H ₂ O [212]	UF ₄ .1,2H ₂ O [212]	UF ₄ .1,3H ₂ O [212]	UF ₄ .1,5H ₂ O [212]	UF ₄ .2H ₂ O [212]	[UF ₄ .(H ₂ O) ₂]0,5H ₂ O [215]
	C2/c	Ст	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Pnma
a, Å	12,7941	12,594(2)	5,65(1)	5,67(1)	5,67(1)	5,69(1)	5,69(1)	12,7568(3)
b, Å	10,7901	11,846(2)	5,65(1)	5,67(1)	5,67(1)	5,69(1)	5,69(1)	7,060(9)
c, Å	8,3687	8,541(1)	5,65(1)	5,67(1)	5,67(1)	5,69(1)	5,69(1)	11,140(3)
β, °	126,25	128,78(1)						
V, Å ³	931,68	958(1)	180(2)	182(2)	182(2)	184(2)	184(2)	1003(2)
Z	12	4	2	2	2	2	2	8
ρ, g/cm ³	6,72	6,66	6,03	6,13	6,16	6,16	6,32	4,76

4.1.1.1 - <u>UF</u>₄

La variété anhydre du fluorure d'uranium (IV) cristallise dans une maille monoclinique (C2/c) (Tableau 29). L'ion U⁴⁺ se trouve en coordination antiprisme à base carrée (Figure 67a) dont les sommets sont formés par huit atomes de fluor (CN = 8). Les distances U-F sont

comprises entre 2,256(3) et 2,329(3) Å. Les polyèdres [UF₈] sont assemblés en un arrangement tridimensionnel par partage des sommets (Figure 67b).

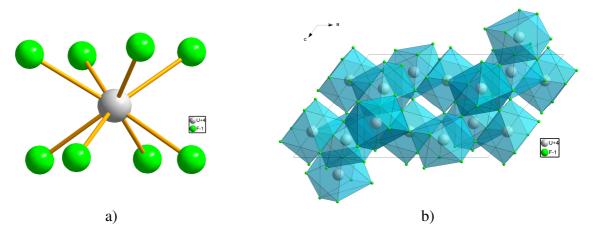


Figure 112 – (a) Sphère de coordination de U^{4+} dans UF_4 (b) Projection de la structure de UF_4 selon [010]

4.1.1.2 - $UF_{4.}xH_{2}O(x = 0.7-2)$

Selon Dawson et al. [212] les structures des composés UF₄.xH₂O (x = 0,7-2) sont isotypes et les différents hydrates cristallisent dans une maille cubique (Fm-3m) dont le paramètre de maille, a, varie entre 5,65(1) et 5,69(1) Å en fonction du taux d'hydratation (Tableau 29). Selon le modèle structural proposé par les auteurs, les atomes d'U(IV) seraient en coordination 8 et présenteraient un taux d'occupation partiel des sites cristallographiques qui serait compensé par les molécules d'eau (Figure 68). Ce modèle structural semble peu probable et les auteurs s'accordent à dire que la symétrie est certainement plus basse. Cette description correspond donc à une structure moyenne.

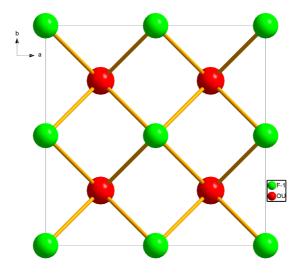


Figure 113 – Structure moyenne de UF4.xH2O (x = 0,7-2)

4.1.1.3 - <u>UF₄.2,5H₂O</u>

Le composé de formule générale UF₄.2,5H₂O cristallise dans une maille orthorhombique (*Pnma*) (Tableau 29). La structure est composée de deux atomes d'uranium cristallographiquement indépendants : U(1) est coordonné à 5 atomes de fluor et à 4 molécules d'eau, tandis que U(2) est coordonné à 9 atomes de fluor (Figure 114a) (CN = 9). Les polyèdres [U(2)F₉] et [U(1)F₅(H₂O)₄] forment un antiprisme à base carrée mono-cappé dont la distorsion dépend de la nature du polyèdre. La mise en commun des atomes de fluor conduit à un arrangement tridimensionnel dégageant des tunnels au sein desquels les molécules d'eau libres se situent (Figure 114b). D'un point de cristallographique le composé se formule donc [UF₄(H₂O)₂]0.5H₂O Les distances les plus longues autour des atomes d'uranium correspondent aux liaisons U1-OH₂ (2,63(19)-2,84(19) Å). Les liaisons U-F sont un peu plus longues dans le polyèdre de coordination de U2 (2,33(19)-2,47(18) Å) que dans celui de U1 (2,20(24)-2,35(17) Å).

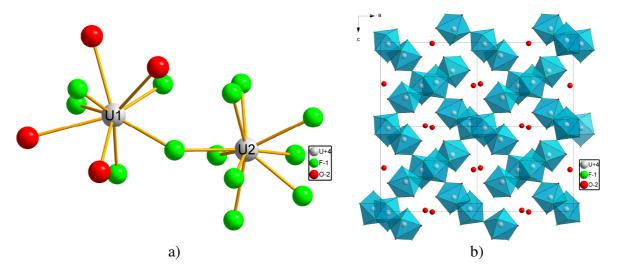


Figure 114 – (a) Sphère de coordination de U^{4+} de $UF_{4}.2,5H_{2}O$ (b) Projection de la structure de $UF_{4}.2,5H_{2}O$ selon [010]

4.1.2 - Relation entre les phases

L'hydrate supérieur pur, UF₄.2,5H₂O, peut être obtenu au bout d'une nuit par ajout de HF dilué à la phase anhydre [212]. Les hydrates inférieurs UF₄.xH₂O $(0,5 \le x \le 2)$ et la phase anhydre, peuvent être obtenus par décomposition thermique contrôlée de UF₄.2,5H₂O. A titre d'exemple UF₄.0,5H₂O est obtenu par chauffage de UF₄.2,5H₂O à 100-120 °C [212]. Les hydrates inferieurs UF₄.xH₂O $(0,5 \le x \le 2)$ ne sont cependant pas stables. La partie suivante

est consacrée aux essais réalisés à partir d'UF₄ fourni par Orano et à l'influence des paramètres physico-chimiques sur la vitesse d'hydratation du composé.

4.2 - Résultats expérimentaux

4.2.1 - Étude de l'hydratation

L'étude de l'hydratation a été réalisée à partir d'UF₄ fourni par Orano. Le composé (PDF 00-032-1401) contient UO₂ (PDF 04-008-2456) en impureté (Figure 115c) et présente une surface spécifique (SS) très faible $(0,4 \text{ m}^2/\text{g})$.

Afin de vérifier s'il est possible d'hydrater la phase anhydre sans ajout d'acide fluorhydrique, deux lots de poudre d'UF₄ ont été mis dans de l'eau distillée dans les conditions ambiantes et filtrés soit au bout de 2 jours, soit au bout d'un mois. Les poudres filtrées sont ensuite séchées à l'air et analysées par ATG et DRX. Il apparait que le diffractogramme de la poudre filtrée au bout 2 deux jours n'est pas modifié par rapport à celui du composé de départ (Figure 115b), tandis que la poudre filtrée au bout d'un mois révèle la formation de la phase UF₄.2,5H₂O (PDF 04-015-6707) (Figure 115a). L'analyse thermogravimétrique indique que la produit de départ est très légèrement hydraté UF₄.0,01H₂O (Figure 116c), ce qui se traduit par une perte en masse de 0,03 % vers 100 °C. Au bout de 2 jours d'hydratation dans l'eau la composition correspond à UF₄.0,33H₂O (perte de masse 0,33 %) (Figure 116b) et au bout d'un mois d'hydratation le composé est hydraté à hauteur de 2,68 H₂O/U (perte de masse de 13,32 %, perte de masse théorique de UF₄.2,5H₂O = 12,54 %) (Figure 116a). La perte d'eau s'effectue majoritairement entre 100 et 250 °C avec un changement de pente vers 130 °C. L'hydratation d'UF₄ apparaît donc possible mais la cinétique de réaction en absence d'HF dilué reste assez lente.

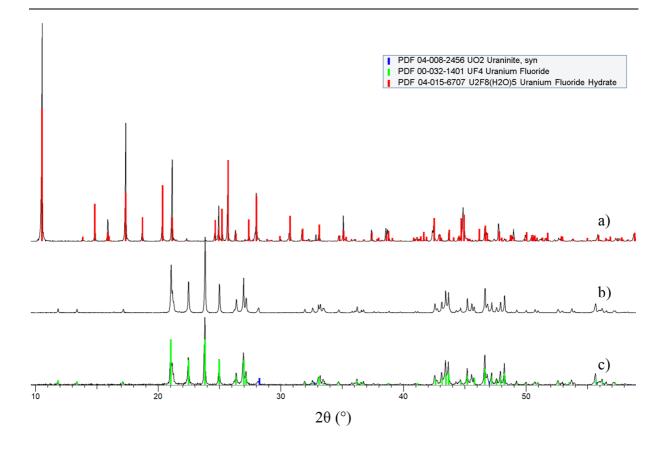


Figure 115 – Diffractogrammes de (a) UF4.2,5H₂O formé par hydratation d'UF4 dans l'eau pendant un mois (b) UF4 au bout de 2 jours dans l'eau (c) UF4 fourni par Orano

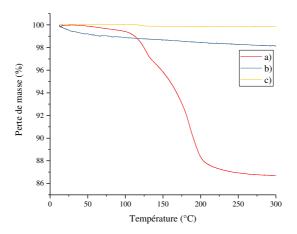


Figure 116 – Analyse thermogravimétrique de (a) UF₄.2,5H₂O formé par hydratation d'UF₄ dans l'eau pendant un mois (b) UF₄ au bout de 2 jours dans l'eau (c) UF₄ fourni par Orano

$AnL_4.xH_2O$ (An = Th, U; L = Br, F; x = 0-10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)

Une nouvelle étude de l'hydratation, en conditions plus douces, a été menée dans un deuxième temps afin de vérifier s'il est possible de passer de UF₄ à UF₄.2,5H₂O sans injection directe d'eau, mais, par simple changement d'humidité relative. Pour cela la poudre UF4 fournie par Orano a été placée dans une armoire thermostatée à 25 °C, et sous humidité relative avoisinant 97 %⁷. L'analyse par diffraction X ne révèle pas de changement de phases ni au bout de 10 (Figure 117b) ni au bout de 48 jours de séjour (Figure 117c), tandis qu'au bout de 125 jours d'hydratation la phase UF4.2,5H2O commence à cristalliser sans qu'il ne soit observé d'intermédiaires d'hydratation (Figure 117a). L'hydratation de la phase anhydre est donc possible par changement d'humidité, mais la cinétique reste extrêmement lente.

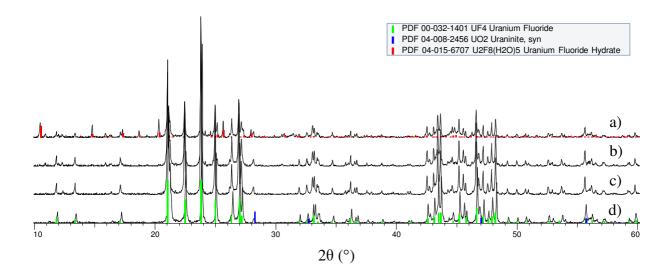


Figure 117 – Diffractogrammes du tétrafluorure d'uranium fourni par Orano à 25 °C et $HR \approx 97$ % en fonction du temps d'hydratation (a) au bout de 125 jours (b) au bout de 48 jours (c) au bout de 10 jours (d) UF4 fourni par Orano

La faible surface spécifique de l'UF₄ fourni par Orano constitue un frein probable à la cinétique d'hydratation. Pour vérifier cette hypothèse, l'influence de la surface spécifique d'UF₄ sur l'hydratation d'UF₄ a été étudiée. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

<u>Influence de la surface spécifique de UF₄ sur l'hydratation</u>

La surface spécifique d'UF₄ a d'abord été étudiée par broyage mécanique. Cette étude a été réalisée avec l'aide de l'ingénieur d'étude Victor Merupo.

⁷ L'humidité relative est contrôlée grâce à une solution sursaturée de K₂SO₄ et une température réglée par une armoire thermostatée.

33,5 g d'UF₄ et 10 billes de zircone d'un diamètre de 10 mm ont été placés dans une jarre de broyage en zircone de 100 mL, fermée hermétiquement. L'opération a été conduite à l'intérieur d'une boite à gants de telle sorte à maintenir l'uranium sous atmosphère d'argon et à éviter tout risque d'oxydation. La poudre a été broyée à l'aide d'un broyeur planétaire PM-100CM pendant 1 h à une vitesse de 300 tours/min (en alternant 10 min de broyage et 5 min de pause suivies d'un changement de sens de rotation). Après refroidissement une bille et de la poudre ont été retirés de la jarre de façon à ce que le rapport de masse billes/UF₄ reste le même (0,9). Cette opération a été réitérée 3 fois sur le même lot permettant ainsi la réalisation de 4 broyages d'1, 2, 3 et 4 h. La poudre obtenue à la suite de chacun des temps de broyage a été analysée par DRX, MEB et en BET monopoint. L'analyse par diffraction X ne révèle pas ni changement de phase ni apparition de distorsion comparativement à l'échantillon de référence non broyé (Figure 118).

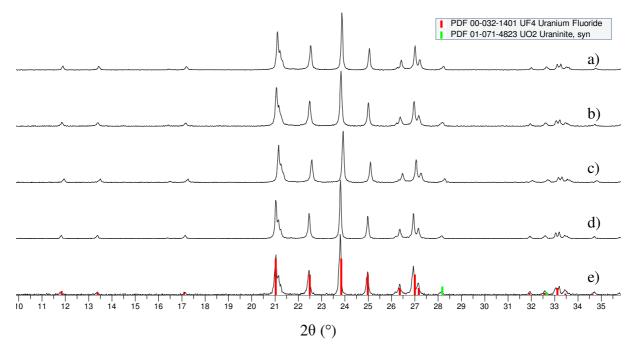


Figure 118 – Comparaison des diffractogrammes de (a) UF4 au bout de 4 h de broyage (b) UF4 au bout de 3 h de broyage (c) UF4 au bout de 2 h de broyage (d) UF4 au bout de 1 h de broyage (e) UF4 fourni par Orano

L'imagerie électronique (Figure 119) ne montre pas de changement de morphologie. Il apparaît cependant une légère désagglomération associée avec une augmentation de la surface spécifique (Figure 120). La surface spécifique se stabilise vers 1,4 m²/g après deux heures de broyage et n'évolue plus ensuite.

$AnL_4.xH_2O$ (An = Th, U; L = Br, F; x = 0-10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)

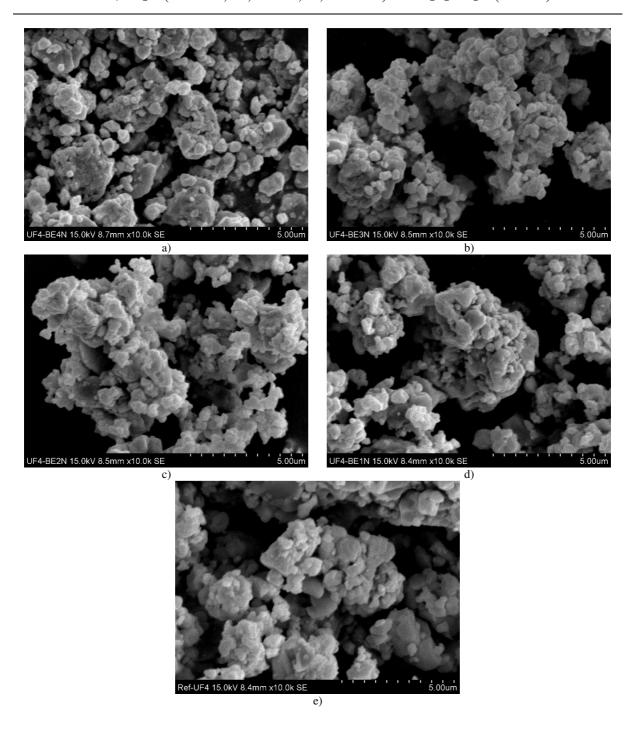


Figure 119 – Comparaison des images MEB (agrandissement x10k) de (a) UF4 au bout de 4 h de broyage (b) UF4 au bout de 3 h de broyage (c) UF4 au bout de 2 h de broyage (d) UF4 au bout de 1 h de broyage (e) UF4 fourni par Orano

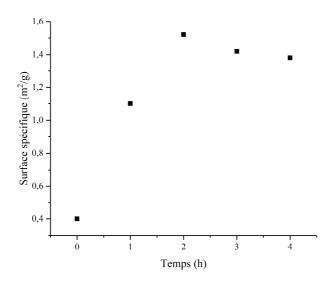


Figure 120 – Évolution de la surface spécifique de UF4 fourni par Orano en fonction du temps de broyage

0.3 g de chaque poudre broyée ainsi que la poudre de référence sont placés à 25 °C sous une humidité relative proche de 97 %. La prise en masse théorique de $UF_4 \rightarrow UF_4.2,5H_2O$ est de 14.3 %. Au bout de 62 jours de séjour une prise en masse de 1.3 % est observée pour toutes les poudres sauf pour l'échantillon broyé pendant 2 heures dont la prise en masse est de 2.3 %. Un broyage mécanique ne permet donc pas d'augmenter la surface spécifique suffisamment pour améliorer la cinétique d'hydratation de manière significative.

L'utilisation d'un même protocole d'hydratation pour hydrater un UF₄ synthétisé en milieu liquide ionique, de surface spécifique plus élevée (3,2 m²/g) (synthèse F. Joly, thèse LR4CU), entraîne l'apparition de UF₄.2,5H₂O en un jour. La surface spécifique pourrait donc jouer un rôle prépondérant mais l'échantillon utilisé n'était pas pur et il ne peut pas être conclu à ce stade de l'étude qu'il s'agisse du seul facteur améliorant la cinétique d'hydratation.

4.2.2 - Énergies mises en jeu lors de la décomposition thermique

L'échantillon obtenu par immersion d'UF₄ dans l'eau pendant 1 mois a été étudié par DSC. L'énergie de déshydratation totale, répartie sur deux pics endothermiques, est de 302(48) J/g (soit 108(17) kJ/mol, 43(7) kJ/mol H₂O, 1,44(23) GJ/m³, 399(64) kWh/m³) (Figure 121). Elle est associée avec une variation de volume théorique de 38 %. Le premier pic situé vers 116 °C correspond à la perte des 0,5 molécules d'eau libre situées à l'intérieur des canaux.

Le deuxième pic vers 189 °C correspond au départ des molécules d'eau coordonnées à l'uranium.

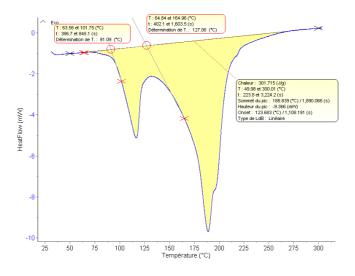


Figure 121 - Courbe DSC de UF4.2,5H2O

4.3 - **Résumé**

UF₄.2,5H₂O obtenu par hydratation de UF₄ présente deux pics de déshydratation situés vers 115 et 190 °C dont l'intégration représente une énergie totale d'environ 302(48) J/g. L'utilisation du système UF₄-H₂O peut donc théoriquement être envisagé dans une perspective de stockage de la chaleur par réaction chimique. La cinétique d'hydratation, très faible, limite cependant les perspectives d'application à une échelle industrielle. En effet, lorsque l'UF₄ industriel est placé dans l'eau il s'hydrate en UF₄.2,5H₂O au bout d'un mois. Sous HR \approx 97 % à 25 °C il s'hydrate partiellement en UF₄.2,5H₂O seulement au bout de 125 jours. Un broyage à sec permet d'augmenter légèrement la surface spécifique qui passe de 0,4 à 1,4 m²/g mais la cinétique d'hydratation n'est pas améliorée. Un broyage humide pourrait limiter le phénomène de charge des particules donc améliorer la désagglomération et la surface spécifique mais il reste peu probable que ce soit suffisant pour l'application visée.

$5 - UO_2F_2.XH_2O(X = 0-5)$

5.1 - État de l'art

 UO_2F_2 est un intermédiaire réactionnel observé lors de la pyrohydrolyse de UF_6 en vue de fabriquer le combustible nucléaire, UO_2 (U enrichi), ou en vue de préparer U_3O_8 pour le stockage de l'uranium appauvri.

D'après la littérature il existe plusieurs variétés de fluorure d'uranyle de formule générale $UO_2F_2.xH_2O$: la phase α (x=0-0,6); la phase β (x=1,2-1,6), la plus stable dans les conditions ambiantes ; la variété γ (x=1,6-2,5) ; la phase δ de structure voisine de celle de $UO_2F_2.3,5H_2O$; et les hydrates supérieurs (x=3, 4, 5) [216]. Selon la base de données cristallographiques ICSD seules les structures de la variété anhydre et de la phase hydratée β - $UO_2F_2.xH_2O$ (x=1,571) sont connues. Les paramètres de maille ainsi que les masses volumiques calculées sont résumés Tableau 30.

Tableau 30 – Comparaison des paramètres de maille et des masses volumiques de UO₂F₂ et UO₂F₂.1,571H₂O

	UO ₂ F ₂ [217]	[(UO ₂) ₇ F ₁₄ (H ₂ O) ₇]4H ₂ O [218]
	R-3m	C2/c
a, Å	5,767(3)	13,843(3)
b, Å	5,767(3)	9,801(3)
c, Å	5,767(3)	24,970(5)
	α = 42,78(5) $^{\circ}$	β = 104,47(3) °
V, Å ³	80,2(2)	3280(2)
Z	1	28
ρ, g/cm ³	6,38	4,77

5.1.1 - **Données structurales**

$5.1.1.1 - UO_2F_2$

Le difluorure d'uranyle, α -UO₂F₂, cristallise dans une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m) (Tableau 30). Deux atomes d'oxygène liés à l'atome d'uranium forment l'ion uranyle dont le plan équatorial est entouré de six atomes de fluor. L'ensemble forme un cube compressé selon la grande diagonale (O-U-O) (Figure 122a) (CN = 8). Les distances U-O sont

de 1,914(1) Å et les distances U-F sont de 2,506(3) Å. L'assemblage des polyèdres [UO₂F₆] par partage des arrêtes U-F forme une structure bidimensionnelle (Figure 122b). Les liaisons uranyles se trouvent perpendiculaires aux feuillets (Figure 122c). Cette structure est conservée jusqu'à x = 0.6, les molécules d'eau additionnelles s'insérant entre les couches.

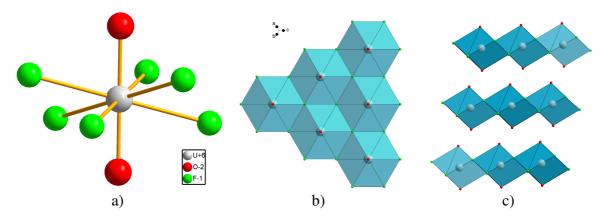


Figure 122 – (a) Sphère de coordination de U⁶⁺ dans UO₂F₂ (b) Projection des feuillet de UO₂F₂ selon [111] (c) Structure bidimensionnelle de UO₂F₂

$5.1.1.2 - UO_2F_2.1,571H_2O$

Le fluorure d'uranyle de formule générale UO₂F₂.1,571H₂O, ou variété β, cristallise dans le groupe d'espace monoclinique *C2/c* (Tableau 30). La sphère de coordination de l'uranium (Figure 123a) est une bipyramide à base pentagonale formée de deux atomes d'oxygène (ion uranyle), de quatre atomes de fluor et d'une molécule d'eau située dans le plan équatorial (CN = 7). Les entités [UO₂F₄(H₂O)] sont assemblées par partage des arrêtes et des sommets fluor. L'ensemble forme un arrangement tridimensionnel présentant des tunnels au sein desquels se logent les molécules d'eau libres (Figure 123b) ce qui conduit à la formule cristallographique [(UO₂)₇F₁₄(H₂O)₇]4H₂O. Les distances U-F sont comprises entre 2,28(3) et 2,37(3) Å, les distances U-Oyl, sont de 1,75(2) Å, tandis que la distance 2,44(3) Å est attribuée aux liaisons U-OH₂. La structure est conservée pour un taux d'hydratation compris entre 1,2 et 1,6 H₂O.

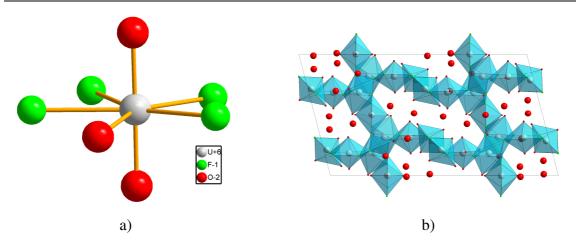


Figure 123 – (a) Sphère de coordination de U^{6+} dans $[(UO_2)_7F_{14}(H_2O)_7]4H_2O$ (b) Projection de la structure de $[(UO_2)_7F_{14}(H_2O)_7]4H_2O$ selon [010]

5.1.2 - Relation entre les phases

A ce jour les travaux de Morato et al. représentent l'étude la plus complète des relations entre les différentes phases [216,219,220]. Les résultats de ces travaux sont résumés Figure 124. Le suivi de la masse d' $UO_2F_2.4H_2O$ dans le temps, sous humidité et température ambiantes, montre la formation d'une phase $UO_2F_2.3,5H_2O$, puis de la phase dihydrate qui avec le temps se transforme en β - $UO_2F_2.1,6H_2O$. La déshydratation de $UO_2F_2.4H_2O$ par chauffage sous air entraine, également, la formation de $UO_2F_2.3,5H_2O$ qui se déshydrate en phase anhydre en passant par une variété γ ou δ . Une déshydratation sous vide entraine la formation de la phase δ . La phase β ne peut pas être déshydratée en phase α par changement d'humidité mais la transformation est possible par chauffage à température supérieure à 130 °C [221].

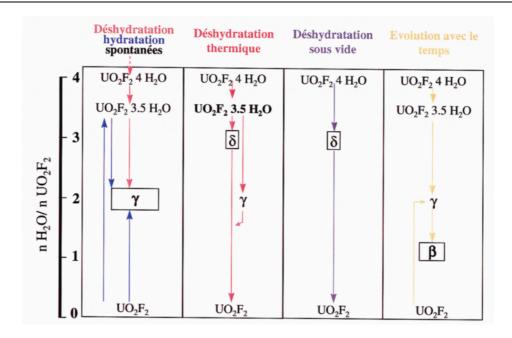


Figure 124 – Ensemble des composés hydratés mis en évidence dans le système UO₂F₂-H₂O [219]

Une étude de la cyclabilité des hydrates a été également réalisée par Morato. En mettant $UO_2F_2.1,6H_2O$ sous un taux d'humidité avoisinant 90 %, la masse se stabilise à une composition correspondant à $UO_2F_2.4H_2O$. Une humidité avoisinant 40 %, entraine une déshydratation et la formation de $UO_2F_2.1,6H_2O$. Des variations d'humidité relative successives, entre 40 et 90 %, conduisent à une diminution du taux d'hydratation et à la stabilisation d'une forme β - $UO_2F_2.1,4H_2O$ dont la masse ne varie presque plus. Pour des taux d'humidité supérieurs à 90 %, il s'effectue une prise en masse rapide en accord avec la composition $UO_2F_2.4H_2O$. Au-delà de $UO_2F_2.5H_2O$ l'échantillon devient déliquescent.

Une examen de la littérature [193,216,219,220,222–224] révèle des divergences sur la nomenclature et la teneur en eau des phases hydratées. Certains auteurs indiquent que la phase β stable en conditions ambiantes contient 1,7 à 2,7 molécules d'eau/UO₂F₂ [223]. Pour d'autres elle contient 0,8 à 1,4 à 2,7 molécules d'eau/UO₂F₂ [225]. Le degré d'hydratation auquel la déliquescence est observée fait également débat : certains auteurs mentionnent une déliquescence au-delà du tétrahydrate [225], d'autres observent la déliquescence du composé au-delà de dihydrate [224,226]. A ce jour, le système UO₂F₂-H₂O reste assez complexe et nécessite une étude plus poussée.

5.2 - Résultats expérimentaux

5.2.1 - Étude de la décomposition thermique et de l'hydratation du précurseur industriel UO₂F₂

Le fluorure d'uranyle fourni par Orano était initialement stocké sous conditions ambiantes. La phase s'est donc hydratée et correspond à une phase isotype de γ-UO₂F₂.2H₂O (PDF 00-047-0577) (Figure 125a). L'analyse thermogravimétrique (Figure 126a) indique une perte en masse de 16,72 % ce qui traduit un taux d'hydratation proche de 3,43 H₂O/U. La décomposition thermique de cette phase s'effectue en trois étapes. Le pic endothermique situé entre 25 et 100 °C est le plus vraisemblablement associé au départ de l'eau adsorbée (1,43 H₂O). Les deux autres changements de pente de la courbe thermogravimétrique entre 100 et 150 °C sont associés à deux pics endothermiques. La perte de masse totale est associée à la formation de la phase anhydre.

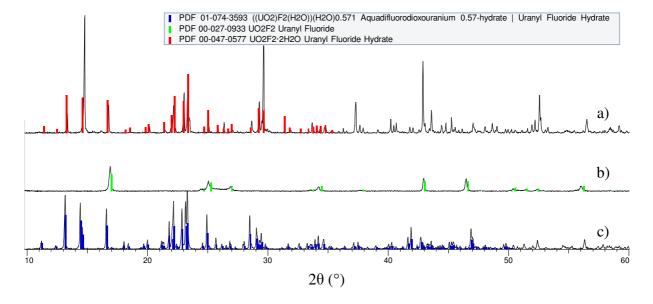


Figure 125 – Comparaison des diffractogrammes de (a) UO_2F_2 fourni par Orano (b) UO_2F_2 fourni par Orano chauffé à 200 °C pendant 1 h (c) UO_2F_2 anhydre stocké sous air

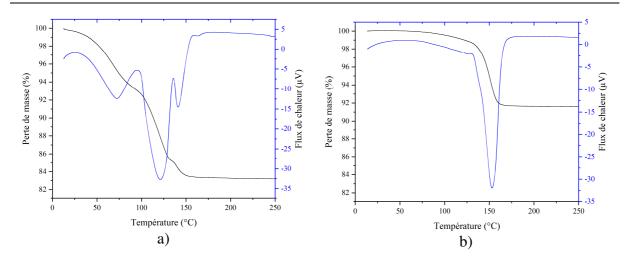


Figure 126 – Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle de (a) γ -UO₂F₂.3,43H₂O fourni par Orano (b) β -UO₂F₂.1,57H₂O obtenu par hydratation de UO₂F₂ sous air, en conditions ambiantes

Une décomposition de la phase $UO_2F_2.3,43H_2O$ sous flux d'air conduit à la formation de la phase anhydre (PDF 00-027-0933) (Figure 127) à 95 °C. A partir de 110 °C UO_2F_2 anhydre se présente seul, sans qu'il n'apparaisse d'autres intermédiaires, ce qui est en bon accord avec l'ATG (Figure 126a). Cette observation a été préalablement décrite par Morato pour γ - $UO_2F_2.2H_2O$ [219]. Il est à noter que contrairement aux autres systèmes hydratés, $Th(SO_4)_2$ - H_2O et UO_3 - H_2O , un passage par la phase amorphe n'est pas observé lors de la déshydratation.

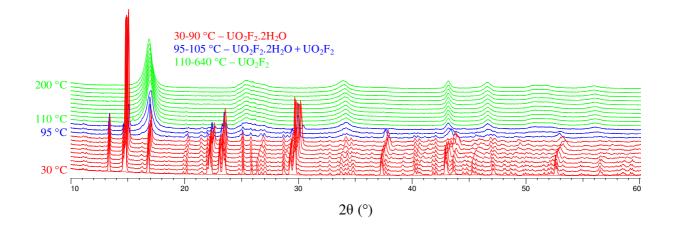


Figure 127 – DRX-HT sous un flux d'air dynamique de UO₂F₂ fournie par Orano. Conditions d'enregistrement : Mesures à 30, 40, 60-140 °C (chaque 5 °C), 160, 180, 200 °C. Vitesse de chauffe 5 °C/min. Intervalle de mesure de 10 à 80 ° (2θ). Pas de 0,02 ° (2θ). Temps de mesure par pas de 0,5 s

$$AnL_4.xH_2O$$
 (An = Th, U; L = Br, F; x = 0-10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)

Un stockage de UO_2F_2 sous air dans une boite fermée (le temps dépend de la masse de poudre ainsi que de la température et de l'hygrométrie) conduit à la formation d'une phase isotype de β - $UO_2F_2.1,57H_2O$ (PDF 01-074-3593) (Figure 125c). La perte de masse observée par ATG (8,41 %) est en parfait accord avec la composition $UO_2F_2.1,57H_2O$ (Figure 126b). Cette perte de masse à 150 °C est suivie d'un plateau correspondant à la formation de la phase anhydre.

L'étude de la décomposition thermique et de l'hydratation du UO₂F₂.3,43 fourni par Orano est résumé Figure 128.

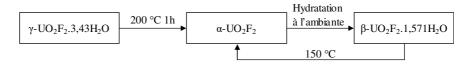


Figure 128 – Schéma récapitulatif de l'étude de la décomposition thermique et de l'hydratation du précurseur industriel YUO₂F₂.3,43

5.2.2 - Étude par Dynamic Vapor Sorption (DVS)

Une étude DVS a été conduite sur de la poudre de UO_2F_2 anhydre obtenue par chauffage de la phase γ - UO_2F_2 .3,43 H_2O fournie par Orano, pendant 1 h à 200 °C sous un flux d'argon. La phase anhydre a été broyée manuellement avant analyse. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type QA-5000 SA – TA Instruments. Les deux cycles d'isotherme de sorption et de désorption consécutifs ont été enregistrés à 25 °C. Les mesures ont été réalisées avec des humidités relatives variant de 0 à 95 % avec un pas de 5 % (Figure 129a). Il apparaît que la phase anhydre est stable jusqu'à HR = 25 %. De 30 à 45 % une phase de composition proche de UO_2F_2 .2 H_2O se forme. Une augmentation de l'humidité relative à des pourcentages supérieurs entraîne une hydratation progressive jusqu'à atteindre 3,7 H_2O/U à HR = 85 %. Au-delà de 85 % en humidité relative le prise en eau devient très rapide et atteint 11 molécules d'eau/U à HR = 95 %. Ce phénomène est expliqué par une absorption d'eau importante qui se traduit vraisemblablement par une déliquescence de la phase solide.

La diminution progressive de l'humidité relative jusqu'à 0 % entraîne ensuite une désorption progressive de la teneur en eau du composé. A 0 % en humidité relative le composé présente une hydratation de l'ordre de 1,9 molécules d'eau/U. Un préchauffage à 60 °C avant d'effectuer le deuxième cycle diminue le rapport H₂O/U à 1,58 ce qui est associé à la formation de la phase β. La deuxième sorption se caractérise par une prise en eau continue jusqu'à 30 %.

$$AnL_4.xH_2O$$
 (An = Th, U; L = Br, F; x = 0-10) et $UO_2F_2.xH_2O$ (x = 0-5)

Les courbes de sorption à plus haute HR, et de désorption, se presque superposent ensuite aux courbes obtenues lors du premier cycle.

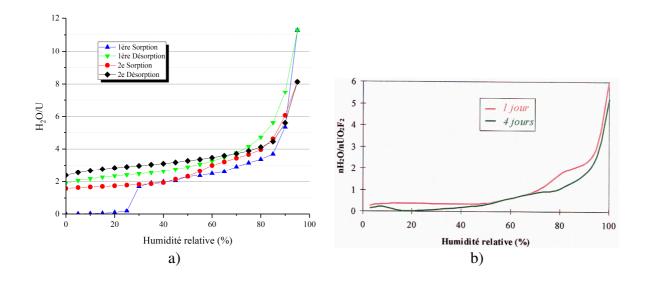


Figure 129 – (a) Isothermes de sorption et de désorption à 25 °C de UO₂F₂. Deux cycles ont été réalisés (b) Evolution de la quantité d'eau fixée par le difluorure d'uranyle enfonction de l'humidité relative pour des temps d'exposition de 1 ou 4 jours [223]

Nos données diffèrent de celles de Brooks [223] dont les échantillons ont été exposés à différents taux d'humidité relative pendant 1 ou 4 jours (Figure 129b). Les allures des courbes sont similaires mais présentent un décalage du nombre de molécules d'eau par UO₂F₂ ce qui laisse supposer que le composé de départ n'était pas anhydre. De plus, les stœchiométries des hydrates ont été établies par mesures gravimétriques à intervalles assez irréguliers et relativement longs (plusieurs heures). L'auteur explique la difficulté à obtenir des pesées concordantes en raison, selon lui, de l'établissement de l'équilibre, qui est très lent [219].

Il a été déduit de ces données qu'il est indispensable de rester à une HR inférieure à 90 % à 25 °C afin d'éviter le phénomène de déliquescence. De plus, il apparaît que le taux d'hydratation dépend fortement de l'humidité et qu'il n'y a pas de domaines relativement stables. Il est donc difficile de stabiliser les hydrates supérieurs et de garantir leurs taux d'hydratation dans une perspective d'application.

5.2.3 - Étude de la cyclabilité UO₂F₂ ≒ UO₂F₂.xH₂O

Il été démontré par Morato [219] que les cycles d'hydratation et de déshydratation réalisés entre $UO_2F_2.4H_2O$ et $UO_2F_2.1,6H_2O$ par variation d'humidité relative entre 40 et 90 % conduisaient à une dégradation des performances du matériau. L'étude de la cyclabilité $UO_2F_2 \leftrightarrows UO_2F_2.xH_2O$ a ici fait l'objet d'un suivi *in-situ* de la variation de masse par ATG couplée à un système d'humidité contrôlée (SETARAM Wetsys) (ATG-HR). Comparativement à l'étude de Morato, la déshydratation n'est donc pas réalisée par diminution de l'humidité relative mais par chauffage.

 $UO_2F_2.xH_2O$ fourni par Orano a été chauffé à 250 °C sous flux d'air sec avec une vitesse de 5 °C/min. L'échantillon est maintenu en température pendant 30 min puis refroidi à même vitesse. La perte de masse expérimentale, de 17,47 %, rend compte d'une composition initiale proche de $UO_2F_2.3,63H_2O$. Le composé déshydraté est ensuite maintenu à $T\approx 26,2$ °C et sous une $HR\approx 84$ %. L'hydratation s'effectue en deux étapes de cinétiques différentes : une première étape, à la vitesse de 3,43 $H_2O/U/h$, conduit à un gain en masse correspondant à 4 molécules d' H_2O/U , une deuxième, plus lente $(0,22\ H_2O/U/h)$ entraine une hydratation à hauteur de 4,85 molécules d' H_2O/U . L'expérience a été renouvelée sur trois cycles et les résultats sont tout à fait reproductibles (Figure 130).

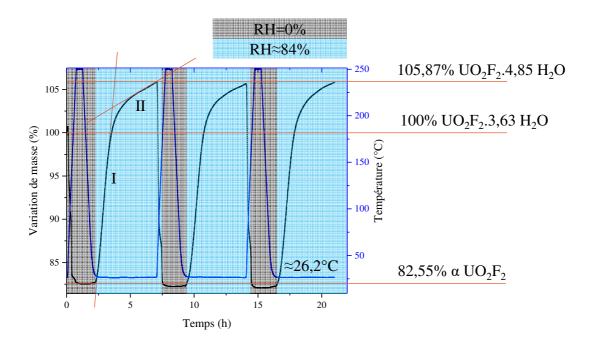


Figure 130 – Décomposition thermique et hydratation in-situ de UO₂F₂.xH₂O fourni par Orano. Etude réalisée par ATG couplée à un système de contrôle d'humidité (ATG-HR)

5.3 - Énergies mises en jeu lors de la décomposition thermique

L'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage a permis de déterminer l'énergie de déshydratation mise en jeu lors de la décomposition thermique des composés. La phase β-UO₂F₂.1,57H₂O présente un épaulement endothermique de 50 °C associée au départ des molécules d'eau des tunnels. Cette épaulement suivie un pic endothermique vers 150 °C, correspondant au départ des molécules d'eau coordonnée à l'U. L'intégration de courbe DSC conduit à une énergie totale de 204(33) J/g (soit 69(23) kJ/mol, 44(7) kJ/mol H₂O, 0,97(32) GJ/m³, 270(89) kWh/m³). Cette valeur est associée à une variation de volume théorique de 51 %. Ces valeurs d'énergie sont moyennes pour une application comme système de stockage de la chaleur, mais elles pourraient être augmentées par hydratation à des taux supérieurs.

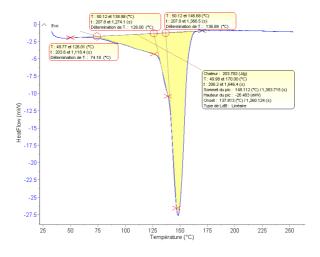


Figure 131 – Courbes DSC de β-UO₂F₂.1,57H₂O

5.4 - Résumé

Au regard de ces résultats, le système UO_2F_2 - H_2O semble prometteur dans une perspective de stockage de la chaleur par voie chimique. Trois cycles de déshydratation à $250\,^{\circ}$ C et d'hydratation à $\approx 26\,^{\circ}$ C et $HR \approx 84\,^{\circ}$ montrent des performances de cyclabilité parfaitement reproductibles entre UO_2F_2 et UO_2F_2 .4,85 H_2O . L'énergie mise en jeu lors du processus de déshydratation est de l'ordre de $200\,$ J/g. L'inconvénient majeur de ce système réside dans sa tendance à déliquescer à forte hygroscopie (HR > 90 à 25 $^{\circ}$ C).

6 - CONCLUSIONS

A partir des résultats, il peut être conclu que les fluorures d'uranium (IV) et bromures de thorium ne sont pas des systèmes pertinents en vue d'une application comme système de stockage de la chaleur. En effet, [Th(H₂O)₁₀]Br₄ perd de l'acide bromhydrique par augmentation de la température ou sous vide, il ne s'agit donc pas d'un système réversible par changement d'humidité. Néanmoins le rapport Br/Th des intermédiaires de décomposition a pu être déterminé ce qui a permis de proposer le chemin réactionnel suivant :

- 1) $2[Th(H_2O)_{10}]Br_4 \rightarrow Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5 + 3HBr + 13H_2O$
 - 2) $Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5 \rightarrow Th_2O(OH)_3(H_2O)_3Br_3 + 2HBr$
 - 3) $Th_2O(OH)_3(H_2O)_3Br_3 \rightarrow 2ThO_2 + 3HBr + 3H_2O$

 $Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5$ cristallise dans une maille monoclinique de paramètres a=8,659(2) Å, b=14,034(3) Å, c=4,111(1) Å et $\beta=92,697(4)$ °.

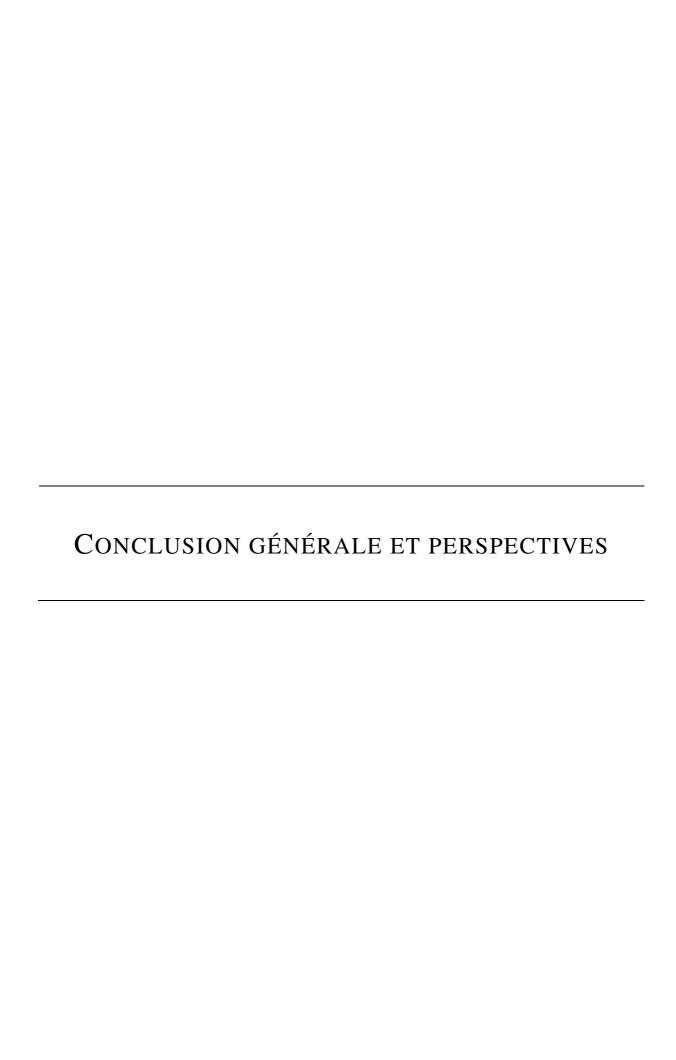
UF₄ fourni par Orano possède une surface spécifique faible (0,4 m²/g) qui peut être augmentée à 1,4 m²/g par broyage mécanique, mais la cinétique d'hydratation en UF₄.2,5H₂O reste très lente et ne permet pas d'assurer une puissance de restitution de chaleur suffisante.

Les fluorures d'uranyle, $UO_2F_2.xH_2O$ (x=0-5) peuvent, *a priori*, être retenus. En effet, trois cycles de déshydratation à 250 °C et d'hydratation à ≈ 26 °C et HR ≈ 84 % $UO_2F_2 \leftrightarrows UO_2F_2.4,85H_2O$ ont été réalisés en moins de 21 h. Ils sont parfaitement reproductibles. Il est important de souligner qu'à x>5 il se produit un phénomène de déliquescence et qu'il est donc crucial de maitriser l'hygroscopie. L'énergie de déshydratation calculée à partir de β - $UO_2F_2.1,57H_2O$ reste cependant une valeur assez faible (204 J/g).

7 - Perspectives

Les résultats obtenus dans les systèmes halogénures d'actinides ouvrent la voie vers une étude plus approfondie de la cyclabilité et de la mise en forme de fluorures d'uranyle en vue de développer un système de stockage de la chaleur par voie chimique. De plus, un diagramme de phases UO₂F₂-H₂O en fonction de l'humidité relative et de la température au moyen de la DVS nécessite d'être établi pour identifier les domaines d'existence des différents hydrates et leurs transitions et éviter le phénomène de déliquescence, indésirable.

D'un point de vue fondamental, les données cristallographiques sur les fluorures d'uranyle restent parcellaires et pourront être complétées par les résolutions structurales de γ -UO₂F₂.xH₂O (x = 1,6-2,5), de δ -UO₂F₂.3,5H₂O et des hydrates supérieurs UO₂F₂.xH₂O (x = 3, 4, 5) [216], ceci afin de comprendre sous quelle forme et dans quel environnement se trouve l'eau dans ces structures et expliquer les différentes teneurs en eau observées pour un même type structural (*ie* un taux d'hydratation de 3,43 H₂O/U pour l'échantillon industriel de type γ). Il serait par ailleurs intéressant de finaliser l'étude structurale du bromure de thorium de composition Th₂O(OH)(H₂O)₅Br₅ afin de valoriser le travail initié dans le cadre de cette étude.



Afin de valoriser les sous-produits du cycle du combustible nucléaire, d'une part, et d'améliorer l'efficacité énergétique des réseaux de chaleur, d'autre part, il a été proposé une stratégie consistant à identifier des matériaux à base d'uranium ou de thorium susceptibles d'être utilisés dans une perspective de stockage de la chaleur. Ce travail de recherche, financé par Orano et réalisé dans le cadre du Laboratoire de Recherche Commun sur le Cycle du Combustible nucléaire et la Chimie de l'Uranium (LR4CU; Orano-CNRS-ENSCL-ULille), s'inscrit dans ce contexte.

A ce jour, le stockage de chaleur sensible présente un niveau de maturité technologique supérieur aux modes de stockage à chaleur latente, par sorption ou par réaction chimique. Cependant, à volume équivalent, ces derniers offrent une meilleure efficacité et une meilleure capacité de stockage de la chaleur. Le stockage de la chaleur par réaction chimique a été retenu pour cette étude du fait de sa densité énergétique élevée. Le principe repose sur la réversibilité de la réaction AB \leftrightarrows A + B et la capacité à stocker séparément les phases A et B sans pertes thermiques. La plupart des matériaux adaptés à ce mode de stockage font intervenir une réaction solide-gaz (gaz sélectionnés : H₂O, CO₂, NH₃, SO₂ et O₂). En première approche nous nous sommes plus spécifiquement intéressés au stockage de la chaleur faisant intervenir une réaction avec l'eau, procédé plus facile à mette en œuvre et moins couteux. En absence de cahier des charges précis et sur la base des composés référencés dans la littérature, l'effort de recherche s'est porté sur les oxo-hydroxydes d'uranium et les hydrates de sels de thorium et d'uranium (halogénures, sulfate) contenant les groupements hydroxyde ou les molécules d'eau dans la sphère de coordination du métal afin de bénéficier des enthalpies de réactions les plus élevées possibles.

L'étude des sels d'halogénures s'est limitée aux systèmes fluorure d'uranium (IV), bromure de thorium et fluorure d'uranyle. Le fluorure d'uranium (IV), UF4, et le bromure de thorium, [Th(H₂O)₁₀]Br₄, ne sont pas adaptés au stockage de la chaleur par hydratation/déshydratation en raison d'une cinétique d'hydratation trop lente pour envisager une application industrielle, d'une part, et de la perte d'acide bromhydrique en même temps que l'eau dès 80 °C, d'autre part. Le rapport Br/Th des intermédiaires de décomposition de [Th(H₂O)₁₀]Br₄ a néanmoins pu être déterminé et un chemin de décomposition passant par les intermédiaires $Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5$ et $Th_2O(OH)_3(H_2O)_3Br_3$ été proposé. $Th_2O(OH)(H_2O)_5Br_5$ cristallise dans une maille monoclinique de paramètre a = 8,659(2) Å, b = 14,034(3) Å, c = 4,111(1) Å et β = 92,697(4) °. Le fluorure d'uranyle fourni par Orano correspond à une phase γ-UO₂F₂.~3,5H₂O. Sa déshydratation conduit à UO₂F₂ cristallisé. Une hydratation à des taux supérieurs à 5 molécules d'eau par UO₂F₂ entraine un phénomène de déliquescence. En limitant l'humidité relative à une valeur inférieure à 90 % le phénomène de déliquescence peut être évité. Trois cycles $UO_2F_2 \leftrightarrows UO_2F_2.4,85H_2O$, parfaitement reproductibles, ont été réalisés par déshydratation à 250 °C et hydratation à \approx 26 °C et $HR \approx 84$ %, en moins de 21 h. Sur la base de ces résultats le système $UO_2F_2.xH_2O$ peut *a priori* être retenu dans une perspective de stockage de la chaleur.

L'étude des sulfates a été conduite dans les systèmes Th-SO₄-H₂O puis U(IV)-SO₄-H₂O. Du fait du degré d'oxydation unique du thorium, l'étude s'est d'abord centrée sur cet élément avant transposition à l'uranium IV. A l'examen des structures, il apparait que bons nombres de composés de ces deux systèmes sont isotypes et que la diminution de la dimensionnalité est directement liée à l'augmentation du taux d'hydratation.

Les nombreuses synthèses de sulfates de thorium conduites par cristallisation et par précipitation montrent que les hydrates supérieurs, phases octahydratée et nonahydratée, se forment à basse température et faible concentration en H₂SO₄. En augmentant la température de synthèse et la concentration en H₂SO₄ le taux d'hydratation des sulfates de thorium précipités diminue au profit de la formation de Th(SO₄)₂.2,33H₂O. Les analyses élémentaires de cette phase révèlent la présence d'acide sulfurique excédentaire. L'obtention des phases octa- et nonahydrate restent aléatoire quelles que soient les conditions de synthèse ce qui s'explique par les solubilités très proches de ces phases.

Les phases Th(SO₄)₂.xH₂O (x = 2,33 ; 8 et 9) sont instables lorsqu'elles sont stockées à l'air sur une longue durée (> 3 mois). Sous l'effet de la température elles se décomposent en ThO₂ par l'intermédiaire de la formation d'une phase amorphe et de la cristallisation de Th(SO₄)₂. La DRX-HT comme la DSC témoignent de petites différences dans les températures de décomposition selon le précurseur utilisé. En augmentant le taux d'hydratation la stabilité thermique de l'hydrate diminue et les températures de formation de Th(SO₄)₂ et de ThO₂ augmentent. La cristallisation d'hydrates inférieurs n'est pas observée lors de la décomposition thermique en DRX-HT, mais Th(SO₄)₂.2,33H₂O apparaît, dans certains cas, après calcination de la phase nonahydrate à 200 °C pendant 5 h.

Une réversibilité des réactions d'hydratation et de déshydratation $Th(SO_4)_2 \leftrightarrows Th(SO_4)_2.9H_2O$ est observée sous $HR \approx 97 \%$ à T = 25 °C. La cinétique de prise en eau du système est considérablement améliorée en partant de $Th(SO_4)_2$ amorphe plutôt que de $Th(SO_4)_2$ cristallisé et la réhydratation sous $HR \approx 97 \%$ à T = 25 °C peut être accomplie en un jour en partant de nonahydrate traité à 300 °C sous air. Ce système a donc été retenu parmi les candidats au stockage de la chaleur par réaction chimique.

La transposition de l'étude des sulfates de thorium hydratés au système sulfate d'uranium (IV) montre une oxydation d'U(IV) en U(VI) sous l'effet de l'hydratation ce qui rend ce système non approprié pour l'application recherchée.

Les hydrates d'UO₃ constituent le troisième axe de recherche investigué dans cette étude. La formule UO₃.xH₂O, généralement utilisée pour décrire les hydrates d'UO₃ ne rend pas compte de leur structure puisque ce sont en réalité des oxy-hydroxydes d'uranium hydratés. A titre d'exemple les termes x = 2 (UO₃.2H₂O) et x = 1 (UO₃.1H₂O) se formulent [(UO₂)₄O(OH)₆].5H₂O et (UO₂)(OH)₂, respectivement. Il s'agit de structures lamellaires. Le terme x = 0 (UO₃ anhydre) peut correspondre à plusieurs variétés cristallines ainsi qu'à une (ou des) phase(s) amorphe(s) de composition(s) proche(s) de celle d'un trioxyde anhydre. D'après la littérature, la variété amorphe s'hydrate plus rapidement que les phases cristallisées, l'étude du comportement à l'hydratation a donc été réalisée sur la phase amorphe.

Il apparait par étude DVS qu'UO₃ amorphe s'hydrate en métaschoepite $[(UO_2)_4O(OH)_6].5H_2O$ ($UO_3.2H_2O$) à une température inférieure à 30 °C et une humidité relative supérieure à 70 %. Une élévation de la température de travail augmente la cinétique d'hydratation mais diminue l'humidité relative de changement de phase ainsi que le rapport H_2O/U du composé final. Les conditions d'hydratation optimales retenues sont une température de 30 °C et une humidité relative de \approx 97 %.

La métaschoepite se présente sous forme de plaquettes. Sa morphologie est conservée lors de sa décomposition thermique en α -UO₃.0,8H₂O puis en UO₃ amorphe (étape de déshydratation). Une température de calcination de l'ordre de 330-350 °C permet d'éviter l'apparition de α -UO₃.0,8H₂O et UO_{2,9}, susceptibles de limiter la réhydratation.

Sur la base de ces résultats le couple UO₃ amorphe/UO₃.2H₂O a été retenu pour une étude de la cyclabilité sur 5 à 10 cycles. Celle-ci a été réalisée en faisant varier la mise en forme du précurseur d'UO₃ (poudre ou comprimés) et le mode d'hydratation (sous air statique ou balayé). L'étude confirme le caractère cyclable de la transformation. Le taux d'hydratation obtenu en fin de cycle a tendance à se stabiliser entre 1,2 et 1,6 molécules d'H₂O/U, quel que soit le précurseur, probablement du fait d'une limitation du transfert de masse (les poudres ont tendance à s'agglomérer). Les comprimés présentent des fissures qui s'intensifient au fur et à mesure du cycle, toutefois, les comprimés formés à partir de UO₃ amorphe ex-studite sont plus résistants à la fissuration que ceux issus de UO₃ amorphe ex-métaschoepite. Ce système fait actuellement l'objet d'essais dont le but est de confirmer ou d'infirmer son caractère industrialisable.

Les cinétiques d'hydratation des systèmes les plus prometteurs Th(SO₄)₂-H₂O, UO₂F₂-H₂O et UO₃-H₂O, ont été déterminées à partir des domaines linéaires des courbes DVS et ATG-HR, pour une température donnée. Les températures et les énergies de décomposition thermique ont été extraites des courbes DSC.

Th(SO₄)₂ amorphe présente une cinétique d'hydratation de 1 et 2,5 H₂O/Th/h selon l'humidité relative (85 et 98 % respectivement), à T \approx 25 °C. Une humidité relative supérieure à 95 % permet d'éviter la formation d'un plateau vers 5-6 H₂O/Th et d'avoir une cinétique d'hydratation suffisamment élevée en deuxième étape pour atteindre 9 H₂O/Th au bout de 28,6 h ce qui est en accord avec les données expérimentales. Le départ des molécules d'eau du système Th(SO₄)₂.xH₂O (x = 0-9) s'effectue entre 50 et 250 °C. L'énergie comme les températures mises en jeu au cours de la décomposition thermique sont fonction du nombre initial de molécules d'eau de la phase hydratée. La température du 1^{er} pic passe de 180 °C pour x = 2,33, à 100 °C pour x = 8 et 70 °C pour x = 9. Parallèlement la densité énergétique croit de 0,8 Gj/m³ (soit 254 J/g ou 127 kJ/mol) pour x = 2,33 à 1,3 Gj/m³ (soit 473 J/g ou 266 kJ/mol) pour x = 8 et à 1,8 Gj/m³ (soit 636 J/g ou 375 kJ/mol) pour x = 9. L'énergie ramenée aux nombres de moles d'eau dégagées est de l'ordre de 45±10 kJ/mol.

La vitesse d'hydratation de UO_2F_2 a été mesurée à $T^\circ\approx 26$ °C et $HR\approx 84$ % afin d'éviter le phénomène de déliquescence. L'hydratation s'effectue à la vitesse de 3,4 H_2O/U h jusqu'à 4 H_2O/U puis de 0,2 H_2O/U h jusqu'à 4,8 molécules d' H_2O/U , ce qui permet de réaliser trois cycles parfaitement reproductibles par jour. Le maximum du pic de déshydratation de β - $UO_2F_2.1,57H_2O$ est situé à 150 °C. L'énergie de déshydratation est d'environ 1 Gj/m^3 (soit 204 J/g ou 119 kJ/mol) ce qui correspond à ~75 kJ/mol d' H_2O .

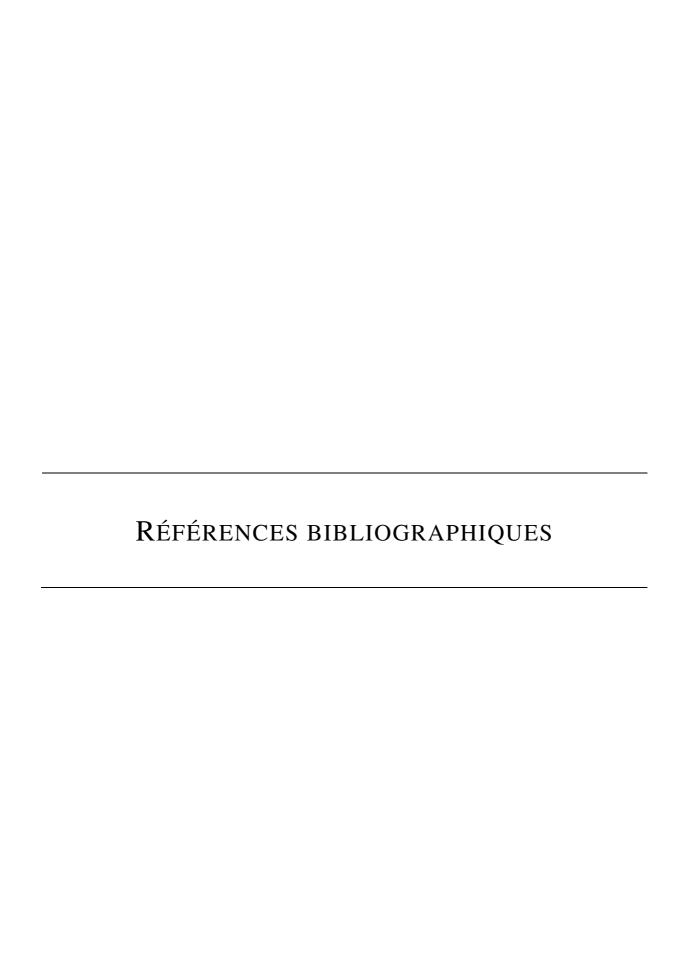
Les cinétiques d'hydratation de UO₃ amorphe en UO₃.2H₂O et en UO₃.0,8-1H₂O ont été mesurées pour les couples (T, HR) = (50 °C, 80 %) et (70 °C, 80 %). Elles correspondent à 3,5 et 9,9 H₂O/U/h respectivement. Deux variétés de métaschoepite, α et β, sont mises en évidence lors de l'étude de la décomposition thermique en DSC. La phase β-UO₃.2H₂O se caractérise par des pics endothermiques situés à 110 et 320 °C tandis la phase α-UO₃.2H₂O présente des pics à 160 et 360 °C. Le premier pic est associé au départ des molécules d'eau interfeuillet ce qui représente 1,25 H₂O/U et le second correspond à la perte des groupements hydroxyde soit ~0,75 H₂O/U. La somme des énergies de déshydratation se trouve dans l'intervalle 1,15-1,72 Gj/m³ (soit 233-347 J/g ou 75-110 kJ/mol). La phase monohydratée se déshydrate complétement à plus haute température, vers 400 °C. L'énergie de déshydratation de UO₃.H₂O est de l'ordre de 0,72-1,15 Gj/m³, soit 109-173 J/g ou 33-53 kJ/mol.

Au vu des résultats prometteurs obtenus pour le système UO₃-H₂O, l'étude se poursuit actuellement par des essais à plus grande échelle au Service d'Etude et de Procédés (SEPA) de Bessines. Un ingénieur d'étude, Victor Merupo, accompagne le suivi technique de ces essais et prolonge l'étude du système UO₃-H₂O au laboratoire. Une partie des travaux en cours a pour objectif de limiter l'endommagement des comprimés aux cours des cycles et de favoriser le transfert de masse. Une optimisation des paramètres de mise en forme des comprimés s'impose donc. Afin d'apporter de la porosité il est prévu d'ajouter de petites quantités d'additifs tels que le carbonate d'ammonium se décomposant à basse température ou du charbon actif. Il est également envisagé de remplacer les cycles UO₃ ≒ UO₃.2H₂O par des cycles UO₃ ≒ UO₃.0,8-1H₂O. Cette solution permettrait de travailler à plus haute température (T > 50 °C) et d'avoir une cinétique d'hydratation plus élevée en gardant une densité énergétique (0,72-1,15 Gj/m³) proche de celle de UO₃.2H₂O (1,15-1,72 Gj/m³). De plus la variation de masse volumique étant moindre pour la transformation UO₃ ≒ UO₃.0,8-1H₂O que pour UO₃ ≒ UO₃.2H₂O, la tenue des pastilles au cyclage devrait s'en trouver améliorée. Il est à noter que la transformation en de UO₃.2H₂O en UO₃.0,8-1H₂O est irréversible et qu'un cyclage UO₃.0,8-1H₂O ≒ UO₃.2H₂O ne peut donc pas être envisagé. Une autre orientation d'étude porte sur l'utilisation de UO₃ amorphe ex-UO₂F₂ comme précurseur initial, le but étant de vérifier que les propriétés observées sur l'UO3 amorphe synthétisé au laboratoire s'appliquent à ce précurseur industriel. Enfin l'étude du cyclage par hydratation sous flux d'air humide et déshydration par chauffage sera reproduite sur un nombre de cycles plus important grâce à l'utilisation d'un montage entièrement automatisé.

Le système Th(SO₄)₂-H₂O possède l'avantage d'être modulable (énergie, température) suivant le nombre de molécules d'eau d'hydratation (x = 2,33 ; 8 ou 9). Le système UO₂F₂-H₂O s'hydrate rapidement et présente des cycles *a priori* reproductibles. L'étude de ces systèmes mériterait d'être complétée afin d'optimiser les conditions d'hydratation et de déshydratation et de s'assurer d'une bonne cyclabilité. Pour les sulfates il s'agit principalement d'améliorer la cinétique d'hydratation et pour les fluorures d'éviter la déliquescence. Pour affiner ces conditions un diagramme de phases devra être établi pour les systèmes Th(SO₄)₂-H₂O et UO₂F₂-H₂O, en fonction de la température et de la pression partielle en eau. En cas de bonne cyclabilité une optimisation de la mise en forme pourra être envisagée.

Nous avons vu que l'oxydation des sulfates d'uranium (IV) sous air humide les rendaient impropres à une utilisation comme système de stockage de la chaleur par hydratation/déshydratation. Il serait possible de transposer l'étude aux sulfates d'uranium (VI) dont le nombre de molécules d'eau peut aller jusqu'à 5 molécules d'eau par atome d'uranium.

D'un point de vue plus académique, chaque système mériterait des études complémentaires. Par exemple les structures des composés Th(SO₄)₂.4H₂O et Th(SO₄)₂ de variété hexagonale, de UO₂F₂.xH₂O (x > 1,571) ainsi que des intermédiaires de décomposition de [Th(H₂O)₁₀]Br₄ restent à résoudre. Cette étude a également révélé une différence de comportement de la phase UO₃ amorphe selon que le précurseur utilisé est de la studtite ou de la métaschoepite. Une étude fondamentale sur des UO₃ amorphes synthétisés par différentes voies et à partir de différents précurseurs permettrait d'aller plus loin dans la compréhension de l'origine de ces différences. Ce travail a été amorcé dans le cadre du master 2 de W. Maschio. Il sera poursuivi par une thèse à la rentrée 2020/2021.



- [1] Nuclear Power Reactors in the World. (International Atomic Energy Agency (IAEA), 2018).
- [2] Lide, D. R. CRC handbook of chemistry and physics. (CRC Press, 2005).
- [3] Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs 2016-2018.
- [4] ANDRA. Inventaire national des matières et déchets radioactifs. (2018).
- [5] ANDRA. Inventaire national des matières et déchets radioactifs. (2015).
- [6] ANDRA. Inventaire national des matières et déchets radioactifs. (2019).
- [7] Dolan, T. J. *Molten salt reactors and thorium energy*. (Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2017).
- [8] Numakura, M., Sato, N., Bessada, C., Okamoto, Y., Akatsuka, H., Nezu, A., Shimohara, Y., Tajima, K., Kawano, H., Nakahagi, T. & Matsuura, H. Structural investigation of thorium in molten lithium-calcium fluoride mixtures for salt treatment process in molten salt reactor. *Prog. Nucl. Energy* **53**, 994–998 (2011).
- [9] IAEA & OECD Nuclear Energy Agency. Management of Depleted Uranium. (2001). doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
- [10] World Energy Outlook 2018. (OECD, 2018). doi:10.1787/weo-2018-en
- [11] Convention-cadre sur les changements climatiques. (2015).
- [12] Seitz, A., Hauer, A., Doetsch, C., Reuß, M. & Bokhoven, T. *Annual Report 2017 for IEA TCP: Energy Storage through Energy Conservation*. (2017).
- [13] European comission. An EU Strategy on Heating and Cooling. Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee of regions (Cambridge University Press, 2016). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- [14] DG_Energy_Infographic_heatingandcolling2016.jpg (500×1576). Available at: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/DG_Energy_Infographic_heatingandcolling 2016.jpg. (Accessed: 1st April 2019)
- [15] Anchisi, M. Le stockage thermique dans les réseaux de chaleur. *Amorce soutien ADEME* 1–60 (2016).
- [16] Nic, M., Hovorka, L., Jirat, J., Kosata, B. and Znamenacek, J. *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book). Version 2.3.3* (IUPAC, 2014). doi:10.1351/goldbook.I03352
- [17] Okhrimenko, L. Stockage d'énergie thermique par un composite zéolite/MgSO₄: étude thermocinétique du système MgSO₄–H₂O et étude expérimentale des composites. (l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, 2018).

- [18] Renewable, I. & Agency, E. Thermal Energy Storage. Technology Brief. *IRENA and IEA-ETSAP* (2013).
- [19] Thompson, A. & Taylor, B. N. NIST Special Publication 811 2008 Edition Guide for the Use of the International System of Units (SI). (2008).
- [20] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. & Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. in Handbook of Heterogeneous Catalysis 1217–1230 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). doi:10.1002/9783527610044.hetcat0065
- [21] Eisentraut, A. & Brown, A. Heating without global warming Market Developments and Policy Considerations for Renewable Heat. *IEA* 92 (2014).
- [22] Casey, S. P., Elvins, J., Riffat, S. & Robinson, A. Salt impregnated desiccant matrices for 'open' thermochemical energy storage Selection, synthesis and characterisation of candidate materials. *Energy Build.* **84,** 412–425 (2014).
- [23] Yu, N., Wang, R. Z. & Wang, L. W. Sorption thermal storage for solar energy. *Prog. Energy Combust. Sci.* **39**, 489–514 (2013).
- [24] Rathod, M. K. & Banerjee, J. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **18**, 246–258 (2013).
- [25] de Gracia, A. & Cabeza, L. F. Phase change materials and thermal energy storage for buildings. *Energy Build.* **103**, 414–419 (2015).
- [26] Py, X. & Olives, R. Thermal Energy Storage for CSP Processes. in *Handbook of Clean Energy Systems* 1–16 (John Wiley & Sons, Ltd, 2015). doi:10.1002/9781118991978.hces189
- [27] Windeleff, J. & Nielsen, J. E. Solar district heating in Germany findings and prospects. in *30th ISES Biennial Solar World Congress* 2011 (2011).
- [28] Dinçer, I. & Rosen, M. (Marc A. . *Thermal energy storage: systems and applications*. (Wiley, 2011).
- [29] Norton, B. Solar Energy Storage. in *Solar Energy Thermal Technology* 71–80 (Springer London, 1992). doi:10.1007/978-1-4471-1742-1_6
- [30] David, R. Section 4. Properties of the Elements and Inorganic Compounds. in *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition **126**, 133 (2004).
- [31] Medrano, M., Gil, A., Martorell, I., Potau, X. & Cabeza, L. F. State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14,** 56–72 (2010).

- [32] Gao, L., Zhao, J. & Tang, Z. A Review on Borehole Seasonal Solar Thermal Energy Storage. *Energy Procedia* **70**, 209–218 (2015).
- [33] Pizzolato, A., Sharma, A., Ge, R., Maute, K., Verda, V. & Sciacovelli, A. Maximization of performance in multi-tube latent heat storage Optimization of fins topology, effect of materials selection and flow arrangements. *Energy* (2019). doi:10.1016/j.energy.2019.02.155
- [34] Soupart-Caron, A. Stockage de chaleur dans les Matériaux à Changement de Phase. (Université Grenoble Alpes, 2015).
- [35] Abhat, A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Sol. Energy* **30**, 313–332 (1983).
- [36] Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R. & Buddhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 318–345 (2009).
- [37] Ho Kon Tiat, V. & Palomo del Barrio, E. Recent Patents on Phase Change Materials and Systems for Latent Heat Thermal Energy Storage. *Recent Patents Mech. Eng.* **4,** 16–28 (2011).
- [38] Liu, M., Saman, W. & Bruno, F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16,** 2118–2132 (2012).
- [39] Cárdenas, B. & León, N. High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **27,** 724–737 (2013).
- [40] Xu, B., Li, P. & Chan, C. Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: A review to recent developments. *Appl. Energy* **160**, 286–307 (2015).
- [41] Liu, M., Steven Tay, N. H., Bell, S., Belusko, M., Jacob, R., Will, G., Saman, W. & Bruno, F. Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **53**, 1411–1432 (2016).
- [42] Kuznik, F., David, D., Johannes, K. & Roux, J.-J. A review on phase change materials integrated in building walls. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 379–391 (2011).
- [43] Kenisarin, M. M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14,** 955–970 (2010).

- [44] Hirschey, J., Gluesenkamp, K. R., Mallow, A. & Graham, S. Review of Inorganic Salt Hydrates with Phase Change Temperature in Range of 5 ° C to 60 ° C and Material Cost Comparison with Common Waxes. 1–10 (2018).
- [45] Stutz, B., Le Pierres, N., Kuznik, F., Johannes, K., Palomo Del Barrio, E., Bédécarrats, J.-P., Gibout, S., Marty, P., Zalewski, L., Soto, J., Mazet, N., Olives, R., Bezian, J.-J. & Minh, D. P. Storage of thermal solar energy. *Comptes Rendus Phys.* **18**, 401–414 (2017).
- [46] de Boer, R., Smeding, P. F. & Bach, P. W. Heat storage systems for use in an industrial batch process (Results of) A case study. in *The Tenth Internationa Conference on Thermal Energy Storage*, ECOSTOCK 1–14 (2006).
- [47] Ge, H., Li, H., Mei, S. & Liu, J. Low melting point liquid metal as a new class of phase change material: An emerging frontier in energy area. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21, 331–346 (2013).
- [48] David, R. Section 6. Fluid Properties. in *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition 126, 128–129 (2004).
- [49] David, R. Section 6. Fluid Properties. in *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition 126, 128–129 (2004).
- [50] Kuznik, F., Johannes, K. & Obrecht, C. Chemisorption heat storage in buildings: State-of-the-art and outlook. *Energy Build.* **106**, 183–191 (2015).
- [51] Schmidt, M., Gutierrez, A. & Linder, M. Thermochemical energy storage with CaO/Ca(OH)₂ Experimental investigation of the thermal capability at low vapor pressures in a lab scale reactor. *Appl. Energy* **188**, 672–681 (2017).
- [52] Criado, Y. A., Huille, A., Rougé, S. & Abanades, J. C. Experimental investigation and model validation of a CaO/Ca(OH)₂ fluidized bed reactor for thermochemical energy storage applications. *Chem. Eng. J.* **313**, 1194–1205 (2017).
- [53] Solé, A., Martorell, I. & Cabeza, L. F. State of the art on gas–solid thermochemical energy storage systems and reactors for building applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **47**, 386–398 (2015).
- [54] Michel, B., Neveu, P. & Mazet, N. Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications. *Energy* **72**, 702–716 (2014).
- [55] Paksoy, H. Ö. *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption.* **234,** (Springer Netherlands, 2007).
- [56] Chan, C. W., Ling-Chin, J. & Roskilly, A. P. A review of chemical heat pumps,

- thermodynamic cycles and thermal energy storage technologies for low grade heat utilisation. *Appl. Therm. Eng.* **53,** 160–176 (2013).
- [57] Lehmann, C., Kolditz, O. & Nagel, T. Models of thermochemical heat storage.
- [58] Tellier, C. Histoire d'une invention moderne, le frigorifique, par Ch. Tellier ... Préface de M. le Dr d'Arsonval ... (C. Delagrave, 1910).
- [59] Hui, L., Edem, N. K., Nolwenn, L. P. & Lingai, L. Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples. *Energy Convers. Manag.* **52**, 2427–2436 (2011).
- [60] N'Tsoukpoe, K. E., Perier-Muzet, M., Le Pierrès, N., Luo, L. & Mangin, D. Thermodynamic study of a LiBr-H2O absorption process for solar heat storage with crystallisation of the solution. *Sol. Energy* **104**, 2–15 (2013).
- [61] Bales, C., Gantenbein, P., Jaenig, D., Kerskes, H., Summer, K., van Essen, V. M. & Weber, R. Laboratory Tests of Chemical Reactions and Prototype Sorption Storage Units. A Report of IEA Solar Heating and Cooling programme Task 32: Advanced storage concepts for solar and low energy buildings (2008).
- [62] Tanaka, T., Sakuta, K., Kamimoto, M., Tani, T., Sawata, S. & Horigome, T. Solar thermal energy storage using heat of dilution: Analysis of heat generation in multistage mixing column. *Energy Convers.* **18**, 57–65 (1978).
- [63] Weber, R. & Dorer, V. Long-term heat storage with NaOH. Vacuum 82, 708–716 (2008).
- [64] Le Pierrès, N., Huaylla, F., Stutz, B. & Perraud, J. Long-term solar heat storage process by absorption with the KCOOH/H₂O couple: Experimental investigation. *Energy* **141**, 1313–1323 (2017).
- [65] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W. & Unger, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 66, 1739–1758 (1994).
- [66] Donkers, P. A. J., Pel, L. & Adan, O. C. G. Experimental studies for the cyclability of salt hydrates for thermochemical heat storage. *J. Energy Storage* **5**, 25–32 (2016).
- [67] Dambrauskas, T., Baltakys, K., Rudelis, V. & Bankauskaite, A. The effect of calcination temperature on the texture of silica gel waste. *J. Therm. Anal. Calorim.* **134,** 281–289 (2018).
- [68] Wagner, W. & Jähnig, D. Modularer Energiespeicher nach dem Sorptionsprinzip mit hoher Energiedichte (MODESTORE). (2006).

- [69] Jänchen, J., Ackermann, D., Stach, H. & Brösicke, W. Studies of the water adsorption on Zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat. *Sol. Energy* **76**, 339–344 (2004).
- [70] Henninger, S. K., Jeremias, F., Kummer, H., Schossig, P. & Henning, H.-M. Novel Sorption Materials for Solar Heating and Cooling. *Energy Procedia* **30**, 279–288 (2012).
- [71] Ernst, S. Advances in nanoporous materials. (Elsevier, 2010).
- [72] Henninger, S. K., Ernst, S.-J., Gordeeva, L., Bendix, P., Fröhlich, D., Grekova, A. D., Bonaccorsi, L., Aristov, Y. & Jaenchen, J. New materials for adsorption heat transformation and storage. *Renew. Energy* **110**, 59–68 (2017).
- [73] Sels, B. & Kustov, L. M. Zeolites and zeolite-like materials. (Elsevier, 2016).
- [74] Jeremias, F., Khutia, A., Henninger, S. K. & Janiak, C. MIL-100 (Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes—a promising application. *J. Mater. Chem.* 22, 10148–10151 (2012).
- [75] Jeremias, F., Fröhlich, D., Janiak, C. & Henninger, S. K. Advancement of sorption-based heat transformation by a metal coating of highly-stable, hydrophilic aluminium fumarate MOF. *RSC Adv.* **4**, 24073–24082 (2014).
- [76] Reinsch, H., van der Veen, M. A., Gil, B., Marszalek, B., Verbiest, T., de Vos, D. & Stock, N. Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs. *Chem. Mater.* **25**, 17–26 (2013).
- [77] Hupp, J. T. & Poeppelmeler, K. R. Chemistry: Better living through nanopore chemistry. *Science* (80-.). **309**, 2008–2009 (2005).
- [78] karmakar, S., Dechnik, J., Janiak, C. & De, S. Aluminium fumarate metal-organic framework: A super adsorbent for fluoride from water. *J. Hazard. Mater.* **303**, 10–20 (2016).
- [79] Fröhlich, D., Henninger, S. K. & Janiak, C. Multicycle water vapour stability of microporous breathing MOF aluminium isophthalate CAU-10-H. *Dalt. Trans.* 43, 15300–15304 (2014).
- [80] Jeazet, H., Koschine, T., Staudt, C., Raetzke, K. & Janiak, C. Correlation of Gas Permeability in a Metal-Organic Framework MIL-101(Cr)–Polysulfone Mixed-Matrix Membrane with Free Volume Measurements by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS). *Membranes (Basel)*. **3**, 331–353 (2013).
- [81] Krönauer, A., Lävemann, E., Brückner, S. & Hauer, A. Mobile sorption heat storage in industrial waste heat recovery. *Energy Procedia* **73**, 272–280 (2015).

- [82] Johannes, K., Kuznik, F., Hubert, J.-L., Durier, F. & Obrecht, C. Design and characterisation of a high powered energy dense zeolite thermal energy storage system for buildings. *Appl. Energy* **159**, 80–86 (2015).
- [83] Schaschke, C. *A Dictionary of Chemical Engineering*. (Oxford University Press, 2014). doi:10.1093/acref/9780199651450.001.0001
- [84] Okhrimenko, L., Favergeon, L., Johannes, K., Kuznik, F. & Pijolat, M. Thermodynamic study of MgSO₄–H₂O system dehydration at low pressure in view of heat storage. *Thermochim. Acta* **656**, 135–143 (2017).
- [85] Michel, B., Mazet, N. & Neveu, P. Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with a hydrate salt and moist air for thermal storage of solar energy: Global performance. *Appl. Energy* **129**, 177–186 (2014).
- [86] Karner, K., McKenna, R., Klobasa, M. & Kienberger, T. Industrial excess heat recovery in industry-city networks: a technical, environmental and economic assessment of heat flexibility. *J. Clean. Prod.* **193,** 771–783 (2018).
- [87] Harth, R. E. The Chemical Heat Pipe EVA and ADAM. *Interdiscip. Sci. Rev.* **6,** 221–228 (1981).
- [88] Gardie, P. & Goetz, V. Thermal Energy Storage System by Solid Absorption for Electric Automobile Heating and Air-Conditioning. in (1995). doi:10.4271/950017
- [89] Choi, H. & Mills, A. F. Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications. *Int. J. Heat Mass Transf.* **33,** 1281–1288 (1990).
- [90] Perez-davis, M. E., McKissock, B. I. & DiFilippo, F. Thermochemical Energy Storage for a Lunar Base. *Int. Sol. energy Conf.* 8 (1992). doi:19920005267
- [91] Pardo, P., Anxionnaz-Minvielle, Z., Rougé, S., Cognet, P. & Cabassud, M. Ca(OH)₂/CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage. *Sol. Energy* **107**, 605–616 (2014).
- [92] Deutsch, M., Müller, D., Aumeyr, C., Jordan, C., Gierl-Mayer, C., Weinberger, P., Winter, F. & Werner, A. Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems. *Appl. Energy* **183**, 113–120 (2016).
- [93] André, L., Abanades, S. & Flamant, G. Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **64**, 703–715 (2016).
- [94] Rhodes, N. R., Barde, A., Randhir, K., Li, L., Hahn, D. W., Mei, R., Klausner, J. F. & AuYeung, N. Solar Thermochemical Energy Storage Through Carbonation Cycles of

- SrCO₃/SrO Supported on SrZrO 3. ChemSusChem 8, 3793–3798 (2015).
- [95] Song, G., Ding, Y.-D., Zhu, X. & Liao, Q. Carbon dioxide adsorption characteristics of synthesized MgO with various porous structures achieved by varying calcination temperature. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **470**, 39–45 (2015).
- [96] Andre, L. Stockage thermochimique de l'énergie solaire concentrée à partir de matériaux innovants par réactions solide-gaz réversibles. (Université de Perpignan Via Domitia, 2017).
- [97] Tmar, M., Bernard, C. & Ducarroir, M. Local storage of solar energy by reversible reactions with sulfates. *Sol. Energy* **26**, 529–536 (1981).
- [98] Tagawa, H. & Saijo, H. Kinetics of the thermal decomposition of some transition metal sulfates. *Thermochim. Acta* **91,** 67–77 (1985).
- [99] Sharma, R. & Anil Kumar, E. Study of ammoniated salts based thermochemical energy storage system with heat up-gradation: A thermodynamic approach. *Energy* **141**, 1705–1716 (2017).
- [100] Yan, T., Wang, R. Z. & Li, T. X. Experimental investigation on thermochemical heat storage using manganese chloride/ammonia. *Energy* **143**, 562–574 (2018).
- [101] Jiang, L., Wang, R. Z., Wang, L. W. & Roskilly, A. P. Investigation on an innovative resorption system for seasonal thermal energy storage. *Energy Convers. Manag.* **149**, 129–139 (2017).
- [102] Tescari, S., Singh, A., Agrafiotis, C., de Oliveira, L., Breuer, S., Schlögl-Knothe, B., Roeb, M. & Sattler, C. Experimental evaluation of a pilot-scale thermochemical storage system for a concentrated solar power plant. *Appl. Energy* **189**, 66–75 (2017).
- [103] Muthusamy, J. P., Abanades, S., Shamim, T. & Calvet, N. Numerical Modeling and Optimization of an Entrained Particle-flow Thermochemical Solar Reactor for Metal Oxide Reduction. *Energy Procedia* **69**, 947–956 (2015).
- [104] Wong, B., Brown, L., Schaube, F., Tamme, R. & Sattler, C. Oxide Based Thermochemical Heat Storage. in *Solar Paces* (2010).
- [105] Karagiannakis, G., Pagkoura, C., Zygogianni, A., Lorentzou, S. & Konstandopoulos, A. G. Monolithic Ceramic Redox Materials for Thermochemical Heat Storage Applications in CSP Plants. *Energy Procedia* 49, 820–829 (2014).
- [106] Carrillo, A. J., Moya, J., Bayón, A., Jana, P., de la Peña O'Shea, V. A., Romero, M., Gonzalez-Aguilar, J., Serrano, D. P., Pizarro, P. & Coronado, J. M. Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides: Pure oxides

- versus mixed ones. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 123, 47–57 (2014).
- [107] André, L., Abanades, S. & Cassayre, L. Mixed Metal Oxide Systems Applied to Thermochemical Storage of Solar Energy: Benefits of Secondary Metal Addition in Co and Mn Oxides and Contribution of Thermodynamics. *Appl. Sci.* **8**, 2618 (2018).
- [108] Guy, E. Solar heat storage using chemical reactions. *J. Solid State Chem.* **22,** 51–61 (1977).
- [109] Kanzawa, A. & Arai, Y. Thermal energy storage by the chemical reaction augmentation of heat transfer and thermal decomposition in the CaO/Ca(OH)₂ powder. *Sol. Energy* **27**, 289–294 (1981).
- [110] Serris, E., Favergeon, L., Pijolat, M., Soustelle, M., Nortier, P., Gärtner, R. S., Chopin, T. & Habib, Z. Study of the hydration of CaO powder by gas-solid reaction. *Cem. Concr. Res.* 41, 1078–1084 (2011).
- [111] N'Tsoukpoe, K. E., Schmidt, T., Rammelberg, H. U., Watts, B. A. & Ruck, W. K. L. A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage. *Appl. Energy* **124**, 1–16 (2014).
- [112] Mauran, S., Lahmidi, H. & Goetz, V. Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60 kW h by a solid/gas reaction. *Sol. Energy* **82**, 623–636 (2008).
- [113] Ferchaud, C., Zondag, H., Veldhuis, J. & Boer, R. de. Study of the reversible water vapour sorption process of MgSO₄.7H₂O and MgCl₂.6H₂O under the conditions of seasonal solar heat storage. *J. Phys. Conf. Ser.* **395**, 012069 (2012).
- [114] Linnow, K., Niermann, M., Bonatz, D., Posern, K. & Steiger, M. Experimental studies of the mechanism and kinetics of hydration reactions. *Energy Procedia* **48**, 394–404 (2014).
- [115] Gutierrez, A., Ushak, S., Mamani, V., Vargas, P., Barreneche, C., Cabeza, L. F. & Grágeda, M. Characterization of wastes based on inorganic double salt hydrates as potential thermal energy storage materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **170**, 149–159 (2017).
- [116] Ferchaud, C. J., Zondag, H. A., Rubino, A. & de Boer, R. Seasonal sorption heat storage
 Research on thermochemical materials and storage performance. *Proc. Heat Power Cycle* 2012 1–7 (2012).
- [117] Zondag, H., Kikkert, B., Smeding, S., Boer, R. de & Bakker, M. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Appl. Energy* **109**, 360–365

- (2013).
- [118] Boer, R., Haije, W. G., Veldhuis, J. B. J. & Smeding, S. F. Solid-Sorption Cooling With Integrated Thermal Storage: The SWEAT Prototype. *Int. Conf. Heat Powerd Cycles, Larnaca, Cyprus* (2004).
- [119] Ferchaud, C.;, Zondag, H. A.;, Boer, R., Ferchaud, C. J., Zondag, H. A., De Boer, R., Ferchaud, C. J., Zondag, H. A. & Boer, R. De. Material research on salt hydrates for seasonal heat storage application in a residential environment. *Proc. Int. Symp. Innov. Mater. Process. Energy Syst.* 4–6 (2013).
- [120] Marias, F., Neveu, P., Tanguy, G. & Papillon, P. Thermodynamic analysis and experimental study of solid/gas reactor operating in open mode. *Energy* **66**, 757–765 (2014).
- [121] Mauran, S., Prades, P. & L'Haridon, F. Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems. *Heat Recover. Syst. CHP* **13**, 315–319 (1993).
- [122] Zamengo, M., Ryu, J. & Kato, Y. Composite block of magnesium hydroxide Expanded graphite for chemical heat storage and heat pump. *Appl. Therm. Eng.* **69**, 29–38 (2014).
- [123] Hongois, S., Kuznik, F., Stevens, P. & Roux, J.-J. Development and characterisation of a new MgSO₄–zeolite composite for long-term thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1831–1837 (2011).
- [124] Courbon, E., D'Ans, P., Permyakova, A., Skrylnyk, O., Steunou, N., Degrez, M. & Frère, M. A new composite sorbent based on SrBr₂ and silica gel for solar energy storage application with high energy storage density and stability. *Appl. Energy* 190, 1184–1194 (2017).
- [125] Achchaq, F. & del Barrio, E. P. A proposition of peritectic structures as candidates for thermal energy storage. *Energy Procedia* **139**, 346–351 (2017).
- [126] Achchaq, F., Palomo, E., Renaud, A. & Ben-khemis, S. Characterization of Li₂K(OH)₃ as material for thermal energy storage at high temperature. in *GREENSTOCK 2015- The* 13th International Conference on Energy Storage 1–8 (2015).
- [127] Kousksou, T., Bruel, P., Jamil, A., El Rhafiki, T. & Zeraouli, Y. Energy storage: Applications and challenges. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 59–80 (2014).
- [128] Hauer, A. Storage Technology Issues and Opportunities, Committee on Energy Research and Technology (International Energy Agency), International Low-Carbon Energy Technology Platform, Strategic and Cross-Cutting Workshop 'Energy Storage Issues and Opportunities'. in (2011).

- [129] Fernandez, A. I., Martínez, M., Segarra, M., Martorell, I. & Cabeza, L. F. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94, 1723–1729 (2010).
- [130] Plášil, J. The crystal structure of uranyl-oxide mineral schoepite, [(UO₂)₄O(OH)₆](H₂O)₆, revisited. *J. Geosci.* **63**, 65–73 (2018).
- [131] Finch, R. J., Cooper, M. A. & Hawthorne, F. C. The crystal structure of schoepite, [(UO₂)₈O₂(OH)₁₂](H₂O)₁₂. *Can. Mineral.* **34,** 1071–1088 (1996).
- [132] Klingensmith, A. L., Deely, K. M., Kinman, W. S., Kelly, V. & Burns, P. C. Neptunium incorporation in sodium-substituted metaschoepite. *Am. Mineral.* **92**, 662–669 (2007).
- [133] Finch, R. J. & Hawthorne, F. C. Structural relations among schoepite, metaschoepite and 'dehydrated schoepite'. *Can. Mineral.* **36,** 831–845 (1998).
- [134] Weller, M. T., Light, M. E. & Gelbrich, T. Structure of uranium(VI) oxide dihydrate, UO₃·2H₂O; synthetic meta-schoepite (UO₂)₄O(OH)₆·5H₂O. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **56**, 577–583 (2000).
- [135] Nipruk, O. V., Knyazev, A. V., Chernorukov, G. N. & Pykhova, Y. P. Synthesis and study of hydrated uranium(VI) oxides, UO₃.nH₂O. *Radiochemistry* **53**, 146–150 (2011).
- [136] Drobnic, M. & Kolar, D. Calorimetric Determination of enthalpy of hydration of UO₃. *J. inorg. nucl. Chem.* **28**, 2833–2835 (1966).
- [137] Thomas, R. Réactivation des oxydes d'uranium en vue de leur hydrofluoration : influence des additifs et mécanismes. (Université de Lille I Sciences et Technologies, 2010).
- [138] Fodor, M., Pokó, Z. & Mink, J. Investigation of hydrolysis products from uranium trioxide and uranyl salts by derivatography and infrared spectroscopy. *Microchim. Acta* **54**, 865–885 (1966).
- [139] Wheeler, V. J., Dell, R. M. & Wait, E. Uranium trioxide and the UO3 hydrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1829–1845 (1964).
- [140] Rundele, D. L. Report: Thermal decomposition of UO₃ hydrates. *Aust. At. energy Comm.* (1971).
- [141] Pokó, Z., Fodor, M. & Szabó, E. On some properties of uranium trioxide dihydrate. *Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae* **56**, 357–360 (1968).
- [142] Hoekstra, H. R. & Siegel, S. The uranium trioxide-water system. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35,** 761–779 (1973).
- [143] Nouaille, F. Développement d'un procédé innovant de conversion d'oxyde d'uranium en

- peroxyde d'uranium. (Université de Lille I Sciences et Technologies, 2017).
- [144] Taylor, J. C. The structure of the α form of uranyl hydroxide. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **27,** 1088–1091 (1971).
- [145] Taylor, J. C. & Bannister, M. J. A neutron diffraction study of the anisotropic thermal expansion of β-uranyl dihydroxide. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28**, 2995–2999 (1972).
- [146] Brugger, J., Meisser, N., Etschmann, B., Ansermet, S. & Pring, A. Paulscherrerite from the Number 2 Workings, Mount Painter Inlier, Northern Flinders Ranges, South Australia: 'Dehydrated schoepite' is a mineral after all. *Am. Mineral.* **96,** 229–240 (2011).
- [147] Siegel, S., Viste, A., Hoekstra, H. R. & Tani, B. The structure of hydrogen triuranate. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28,** 117–121 (1972).
- [148] Dawson, J. K., Wait, E., Alcock, K. & Chilton, D. R. Some aspects of the system uranium trioxide–water. *J. Chem. Soc.* **127**, 3531–3540 (1956).
- [149] Siegel, S., Hoekstra, H. R. & Gebert, E. The structure of γ-uranyl dihydroxide, UO₂(OH)₂. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28,** 3469–3473 (1972).
- [150] Kirkegaard, M. C., Niedziela, J. L., Miskowiec, A., Shields, A. E. & Anderson, B. B. Elucidation of the Structure and Vibrational Spectroscopy of Synthetic Metaschoepite and Its Dehydration Product. *Inorg. Chem.* 58, 7310–7323 (2019).
- [151] O'Hare, P. A. G., Lewis, B. M. & Nguyen, S. N. Thermochemistry of uranium compounds XVII. Standard molar enthalpy of formation at 298.15 K of dehydrated schoepite UO₃·0.9H₂O. Thermodynamics of (schoepite + dehydrated schoepite + water). *J. Chem. Thermodyn.* **20**, 1287–1296 (1988).
- [152] Kubatko, K. A., Helean, K., Navrotsky, A. & Burns, P. C. Thermodynamics of uranyl minerals: Enthalpies of formation of uranyl oxide hydrates. *Am. Mineral.* **91,** 658–666 (2006).
- [153] Sowder, A. G., Clark, S. B. & Fjeld, R. A. The transformation of uranyl oxide hydrates: The effect of dehydration on synthetic metaschoepite and its alteration to becquerelite. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3552–3557 (1999).
- [154] Colmenero, F., Fernández, A. M., Cobos, J. & Timón, V. Periodic DFT Study of the Thermodynamic Properties and Stability of Schoepite and Metaschoepite Mineral Phases. *ACS Earth Sp. Chem.* **3,** 17–28 (2019).

- [155] Cordfunke, E. H. P. & Debets, P. C. Preparation and properties of a new monohydrate of uranium trioxide ε-UO₃·H₂O. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26,** 1671–1677 (1964).
- [156] Brincat, N. A., Parker, S. C., Molinari, M., Allen, G. C. & Storr, M. T. Ab Initio Investigation of the UO₃ Polymorphs: Structural Properties and Thermodynamic Stability. *Inorg. Chem.* 53, 12253–12264 (2014).
- [157] Loopstra, B. O. & Cordfunke, E. H. P. On the structure of α-UO₃. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **85**, 135–142 (1966).
- [158] Debets, P. C. The structure of β-UO₃. *Acta Crystallogr.* **21**, 589–593 (1966).
- [159] Loopstra, B. O., Taylor, J. C. & Waugh, A. B. Neutron powder profile studies of the gamma uranium trioxide phases. *J. Solid State Chem.* **20,** 9–19 (1977).
- [160] Weller, M. T., Dickens, P. G. & Penny, D. J. The structure of δ-UO₃. *Polyhedron* **7**, 243–244 (1988).
- [161] Siegel, S., Hoekstra, H. & Sherry, E. The crystal structure of high-pressure UO₃. *Acta Crystallogr.* **20**, 292–295 (1966).
- [162] Reibold, R. A., Poco, J. F., Baumann, T. F., Simpson, R. L. & Satcher, J. H. Synthesis and characterization of a low-density urania (UO₃) aerogel. *J. Non. Cryst. Solids* **319**, 241–246 (2003).
- [163] Girgis, B. S. & Rofail, N. H. Reactivity of various UO₃ modifications in the fluorination to UF₄ by Freon-12. *J. Nucl. Mater.* **195,** 126–133 (1992).
- [164] Bordère, S., Llewellyn, P. L., Rouquerol, F. & Rouquerol, J. Multiple Features of a Porous Structure as Assessed from the Hysteresis of Nitrogen Adsorption–Desorption: Case Study of the Formation of UO₃ from UO₂(NO₃)₂.6H₂O. *Langmuir* **14**, 4217–4221 (1998).
- [165] Martinez, J., Clavier, N., Ducasse, T., Mesbah, A., Audubert, F., Corso, B., Vigier, N. & Dacheux, N. From uranium(IV) oxalate to sintered UO₂: Consequences of the powders' thermal history on the microstructure. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 4535–4546 (2015).
- [166] Eloirdi, R., Ho Mer Lin, D., Mayer, K., Caciuffo, R. & Fanghänel, T. Investigation of ammonium diuranate calcination with high-temperature X-ray diffraction. *J. Mater. Sci.* 49, 8436–8443 (2014).
- [167] Sato, T. Thermal decomposition of uranium peroxide hydrates. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **26**, 207–213 (1976).
- [168] Thomas, R., Rivenet, M., Berrier, E., de Waele, I., Arab, M., Amaraggi, D., Morel, B. & Abraham, F. Thermal decomposition of (UO₂)O₂(H₂O)₂.2H₂O: Influence on structure,

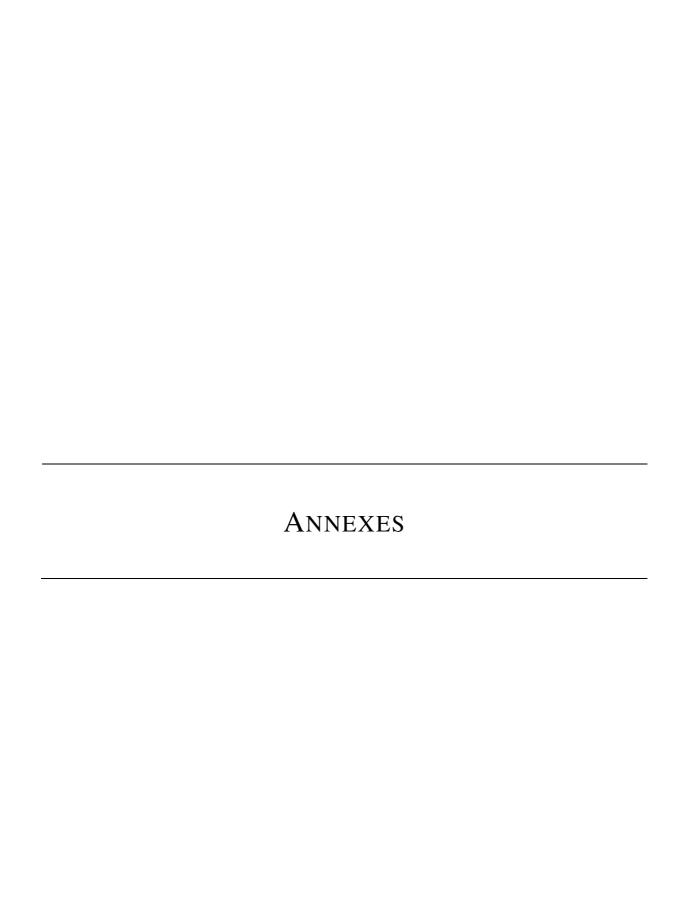
- microstructure and hydrofluorination. J. Nucl. Mater. 483, 149–157 (2017).
- [169] Rocchiccioli, C. Etude par thermogravimetrie analyse thermique differentielle et spectrographie d'absorption infrarouge des hydrates du peroxyde d'uranium. *Comptes rendus l'academie des Sci.* **263**, 1061–1064 (1966).
- [170] Rey, A., Casas, I., Giménez, J., Quiñones, J. & de Pablo, J. Effect of temperature on studtite stability: Thermogravimetry and differential scanning calorimetry investigations. *J. Nucl. Mater.* **385**, 467–473 (2009).
- [171] Odoh, S. O., Shamblin, J., Colla, C. A., Hickam, S., Lobeck, H. L., Lopez, R. A. K., Olds, T., Szymanowski, J. E. S., Sigmon, G. E., Neuefeind, J., Casey, W. H., Lang, M., Gagliardi, L. & Burns, P. C. Structure and Reactivity of X-ray Amorphous Uranyl Peroxide, U₂O₇. *Inorg. Chem.* **55**, 3541–3546 (2016).
- [172] Lepeytre, C. Etude de la réduction de UO₂F₂. Influence de la température, de la vapeur d'eau, du dihydrogène et du fluorure d'hydrogène. (Université Monpellier II, 2002).
- [173] Favre, P. Etude de la pyrohydrolyse réductrice du fluorure d'uranyle en dioxyde d'uranium. (Université Claude Bernard-Lyon I, 1977).
- [174] Iwasaki, M. & Ishikawa, N. Pyrohydrolysis Reactions of UF₄ and UO₂F₂. *J. Nucl. Sci. Technol.* **20**, 400–404 (1983).
- [175] Chaillot, D. Etude du mécanisme de réduction du difluorure d'uranyle par le dihydrogène en présence de vapeur d'eau. (Université de Provence, 2000).
- [176] Ohwada, K. Estimation of U-O bond distance in uranyl compounds from their infrared spectra. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **24,** 595–599 (1968).
- [177] Hoekstra, H. R. Uranium-Oxygen Bond Lengths in Uranyl Salts: Uranyl Fluoride and Uranyl Carbonate. *Inorg. Chem.* **2**, 492–495 (1963).
- [178] Prins, G., Cordfunke, E. H. P. & Nederland, R. C. The system uranyl chloride-water phase relationships in the system UO₃-HCl-H₂O. *J. inorg. nucl. Chem.* **37,** 119–121 (1975).
- [179] Gorman-Lewis, D., Skanthakumar, S., Jensen, M. P., Mekki, S., Nagy, K. L. & Soderholm, L. FTIR characterization of amorphous uranyl-silicates. *Chem. Geol.* **253**, 136–140 (2008).
- [180] Betke, U. & Wickleder, M. S. Oleum and Sulfuric Acid as Reaction Media: The Actinide Examples $UO_2(S_2O_7)$ -lt (low temperature), $UO_2(S_2O_7)$ -ht (high temperature), $UO_2(HSO_4)_2$, $An(SO_4)_2$ (An = Th, U), $Th_4(HSO_4)_2(SO_4)_7$ and $Th(HSO_4)_2(SO_4)$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 306–317 (2012).

- [181] Kierkegaard, P. The Crystal Structure of U(SO₄)₂.4H₂O. *Acta Chem. Scand.* **10**, 599–616 (1956).
- [182] Schnaars, D. D. & Wilson, R. E. Uranium(IV) sulfates: Investigating structural periodicity in the tetravalent actinides. *Inorg. Chem.* **51,** 9481–9490 (2012).
- [183] Burns, A. D., Patrick, B. O., Lam, A. E. & Dreisinger, D. The Effect of Coordinated Water on the Connectivity of Uranium(IV) Sulfate x-Hydrate: [U(SO₄)₂(H₂O)₅]·H₂O and [U(SO₄)₂(H₂O)]·2H₂O, and a comparison with other known structures. *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, no-no (2014).
- [184] Berzelius, J. J. No Title. *Poggendorf's Ann.* **16**, 385–415 (1829).
- [185] Habash, J. & Smith, a. J. Structure of thorium sulphate octahydrate, Th(SO₄)₂.8H₂O. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **39**, 413–415 (1983).
- [186] Gmelin-Kraut's. Hanbuch der Anorganischen Chemie. (Heidelberg, C. Winter, 1928).
- [187] Knope, K. E., Wilson, R. E., Skanthakumar, S. & Soderholm, L. Synthesis and Characterization of Thorium (IV) Sulfates. *Inorg. Chem.* 8621–8629 (2011).
- [188] Lin, J., Jin, G. B. & Soderholm, L. Th₃[Th₆(OH)₄O₄(H₂O)₆](SO₄)₁₂(H₂O)₁₃: A Self-Assembled Microporous Open-Framework Thorium Sulfate. *Inorg. Chem.* **55**, 10098–10101 (2016).
- [189] Singh Mudher, K. D., Keskar, M. & Venugopal, V. Solid state reactions of CeO₂, ThO₂ and PuO₂ with ammonium sulphate. *J. Nucl. Mater.* **265**, 146–153 (1999).
- [190] Wilson, R. E., Skanthakumar, S., Knope, K. E., Cahill, C. L. & Soderholm, L. An Open-Framework Thorium Sulfate Hydrate with 11.5 Å Voids. *Inorg. Chem.* **47**, 9321–9326 (2008).
- [191] Albrecht, A. J., Sigmon, G. E., Moore-Shay, L., Wei, R., Dawes, C., Szymanowski, J. & Burns, P. C. The crystal chemistry of four thorium sulfates. *J. Solid State Chem.* **184**, 1591–1597 (2011).
- [192] Plášil, J., Fejfarová, K., Novák, M., Dušek, M., Škoda, R., Hloušek, J., Čejka, J., Majzlan, J., Sejkora, J., Machovic, V. & Talla, D. Bêhounekite, U(SO₄)₂(H₂O)₄, from Jáchymov (St Joachimsthal), Czech Republic: the first natural U4+ sulphate. *Mineral*. *Mag.* **75**, 2739–2753 (2011).
- [193] Miyamoto, H. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 84. Solubility of Inorganic Actinide Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **36**, 1417–1736 (2007).
- [194] Roozeboom, M. H. W. B. No Title. Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas 9, 161–170 (1890).

- [195] Demarçay, E. Sur le sulfate de thorium. *Comptes rendus Hebd. des séances l'acédemie des Sci.* **96,** 1859–1862 (1883).
- [196] Clève, M. P.-T. Sur les combinaisons du thorium. *Bull. la Société Chim. Paris* **21,** 115–123 (1874).
- [197] Wyrouboff, M. G. Recherches sur les solutions. *Bull. la Société Chim. Paris. Mémoires* **25,** 105–130 (1901).
- [198] Wirth, F. Beiträge zur Chemie und Technik des Thors und der seltenen Erden. Zeitschrift für Anorg. Chemie **76**, 174–200 (1912).
- [199] Khuan-Ban, K. & Fedorov, P. I. No Title. Zhurnal Neorg. Khimii 6, 971 (1961).
- [200] Chaudhury, S., Keskar, M., Patil, A. V., Mudher, K. D. S. & Venugopal, V. Studies on the dissolution behaviour of ThO₂ and (U,Th)O₂ by a solid state reaction method. *Radiochim. Acta* **94,** 357–361 (2006).
- [201] Bagnall, K. W. The actinide elements. (Elsevier, 1972).
- [202] Greenspan, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **81A**, 89 (1977).
- [203] D'Eye, R. W. M. & Booth, G. W. Further remarks on the hydrates of thorium tetrafluoride. *J. inorg. nucl. Chem.* **4,** 13–21 (1957).
- [204] Pastor, R. C. & Arita, K. Preparation and crystal growth of ThF₄. *Mater. Res. Bull.* **9**, 579–583 (1974).
- [205] Shen, L., Farid, H. & Mcpeek, M. A. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Fourth edition.* (Springer, 2011).
- [206] de Kouchkovsky, R., Le Cloarec, M. F. & Delamoye, P. X-ray and neutron diffraction studies of the incommensurate structural transition in β-ThBr₄. *Mater. Res. Bull.* **16**, 1421–1427 (1981).
- [207] Mason, J. T., Jha, M. C., Bailey, D. M. & Chiotti, P. Crystal structures of ThBr₄ polymorphs. *J. Less-Common Met.* **35**, 331–338 (1974).
- [208] Madariaga, G., Pérez-Mato, J. M. & Aramburu, I. Phasons modulate the atomic Debye–Waller factors in incommensurate structures: experimental evidence in ThBr₄ at 55 K. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **49**, 244–254 (1993).
- [209] Wilson, R. E., Skanthakumar, S., Burns, P. C. & Soderholm, L. Structure of the Homoleptic Thorium(IV) Aqua Ion [Th(H₂O)₁₀]Br₄. *Angew. Chemie Int. Ed.* **46**, 8043–8045 (2007).
- [210] Hussonnois, M., Krupa, J. C., Genet, M. & Brillard, L. Synthesis and crystal growth of

- some thorium and uranium tetrahalides: ThCl₄, ThBr₄, UCl₄ and UBr₄. *J. Cryst. Growth* **51,** 11–16 (1981).
- [211] Deubner, H. L., Rudel, S. S. & Kraus, F. A Simple Access to Pure Thorium(IV) Halides (ThCl₄, ThBr₄ and ThI₄). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **643**, 2005–2010 (2017).
- [212] Dawson, J. K., D'Eye, R. W. M. & Truswell, A. E. The hydrated tetrafluorides of uranium and plutonium. *J. Chem. Soc.* 3922–3929 (1954).
- [213] Kern, S., Hayward, J., Roberts, S., Richardson, J. W., Rotella, F. J., Soderholm, L., Cort, B., Tinkle, M., West, M., Hoisington, D. & Lander, G. H. Temperature variation of the structural parameters in actinide tetrafluorides. *J. Chem. Phys.* 101, 9333–9337 (1994).
- [214] Yeon, J., Smith, M. D., Sefat, A. S., Tran, T. T., Halasyamani, P. S. & Zur Loye, H. C. U₃F₁₂(H₂O), a noncentrosymmetric uranium(IV) fluoride prepared via a convenient in situ route that creates U⁴⁺ under mild hydrothermal conditions. *Inorg. Chem.* **52**, 8303–8305 (2013).
- [215] Zadneprovskii, G. M. & Borisov, S. V. Crystal structure of UF₄.2.5H₂O. *J. Struct. Chem.* **12**, 761–769 (1972).
- [216] Morato, F., Fourcade, R., Ducourant, B. & Feugier, A. Existence, caractérisation et décomposition des hydrates du difluorure d'uranyle. *Rev. Métallurgie* 96, 163–168 (1999).
- [217] Zachariasen, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XII. New compounds representing known structure types. *Acta Crystallogr.* **2**, 388–390 (1949).
- [218] Mikhailov, Y. N., Gorbunova, Y. E., Stolyarov, I. P. & Moiseev, A. I. I. A New Modification of Monoaquadifluorouranyl Hydrate. *Dokl. Akad. Nauk* 380, 779–783 (2001).
- [219] Morato, F. Contibution à l'étude de la réduction de l'uranium. De UF₆ à UO₂ par pyrohydrolyse et action du dihydrogène. (l'Université de Montpellier II, 1997).
- [220] Morato, F., Fulconis, J. M., Rouquérol, F. & Fourcade, R. Study of the dehydration process of uranyl difluoride hydrates stable under usual conditions of temperature, pressure and atmospheric moisture. *J. Fluor. Chem.* **91**, 69–73 (1998).
- [221] Miskowiec, A., Kirkegaard, M. C. M. C., Huq, A., Mamontov, E., Herwig, K. W. K. W., Trowbridge, L., Rondinone, A. & Anderson, B. Structural Phase Transitions and Water Dynamics in Uranyl Fluoride Hydrates. *J. Phys. Chem. A* 119, 11900–11910 (2015).
- [222] Tananaev, I. V, Nikolaev, N. S., Luk'yanychev, Y. a & Opalovskii, a a. the Chemistry

- of Uranium Fluorides. Russ. Chem. Rev. 30, 654-671 (1961).
- [223] Brooks, L. H., Garner, E. V. & Whitehead, E. *Chemical and x-ray crystallographic studies on uranyl fluoride*. (Risley, 1958).
- [224] Lychev, A. A., Mykhalev, V. A. & Suglobov, D. N. Crystalline hydrates of uranyl fluoride at 20°C. *Radiokhimiya* **32**, 12–13 (1990).
- [225] Tsvetkov, A. A., Seleznev, V. P., Sudarikov, B. N. & Gromov, B. V. Equilibrium diagram of the uranyl fluoride-water system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 17, 1048–1050 (1972).
- [226] Marshall, W. L., Gill, J. S. & Secoy, C. H. Phase Equilibria of Uranium Trioxide and Aqueous Hydrofluoric Acid in Stoichiometric Concentrations. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4279–4281 (1954).
- [227] Cordfunke, E. H. P. α-UO₃: Its preparation and thermal stability. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **23,** 285–286 (1961).
- [228] Kovba, L. M., Vidavskii, L. M. & Lavut, E. G. Study of ε-UO₃. *Zhurnal Strukt. Khimii* **4,** 627–629 (1963).
- [229] Hoekstra, H. R., Siegel, S. & Gallagher, F. X. The uranium-oxygen system at high pressure. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 3237–3248 (1970).
- [230] Palatinus, L. & Chapuis, G. SUPERFLIP a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 786–790 (2007).
- [231] Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. 1. Zeitschrift für Krist. Cryst. Mater. 229, (2014).



1 - TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

1.1 - Diffraction des rayons X sur poudre

Le principe de la diffraction de rayons X repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ avec la matière cristallisée qui conduit à la diffusion élastique d'un rayonnement de même longueur d'onde dans des directions discrètes et parfaitement définies de l'espace caractéristiques de la structure cristallographique du composé. Pour une famille de plans réticulaires (hkl), la condition de diffraction est donnée par la relation de Bragg (équation (7)).

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \tag{7}$$

L'équipement utilisé pour enregistrer les diffractogrammes des poudres est un diffractomètre de marque Bruker D8 ADVANCE de géométrie Bragg-Brentano, en configuration θ - θ , équipé d'un détecteur linéaire rapide de type Lynxeye ainsi que d'un robot-passeur à 90 positions (Figure 132). L'échantillon, placé horizontalement, tourne sur lui-même. Le tube de rayons X et le détecteur tournent symétriquement d'un angle θ , ce qui permet de respecter la condition de diffraction. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre (λ = 1,54056 Å).

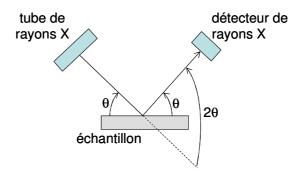


Figure 132 – Géométrie Bragg-Brentano (configuration θ - θ)

Trois types de porte-échantillons sont utilisés : des porte-échantillons en verre creusé pour les enregistrements de routine, des porte-échantillons en plastique recouverts d'un film de kapton pour les poudres sensibles à l'humidité de l'air, un porte-échantillon à chargement arrière en acier inoxydable pour limiter l'orientation préférentielle et obtenir des intensités exploitables dans le cadre d'une résolution structurale sur poudres.

Toutes les acquisitions de routines sont réalisées à température ambiante dans un domaine de 2θ allant de 5 à 80 °, avec un pas de 0,02 ° et un temps de comptage de 0,5 s par pas. Lorsque des conditions d'enregistrement différentes sont utilisées, celles-ci sont précisées dans la description de la figure et/ou dans le texte.

L'identification des phases cristallisées a été réalisée grâce au logiciel EVA, à l'aide de la base de données Powder Diffraction File (PDF) de l'ICDD. Les affinements de paramètres de mailles ont été effectués par affinement Le Bail (pattern matching) à l'aide du logiciel Jana 2006.

1.2 - <u>Diffraction des rayons X haute température (DRX-HT) ou sous</u> <u>humidité variable (DRX-HV)</u>

L'analyse par diffraction X haute température est réalisée jusqu'à une température de 1100 °C sur un diffractomètre Brucker D8 ADVANCE muni d'un détecteur P.S.D. (Position Sensitive Detector) de type Våntec 1 et équipé d'une chambre Anton Parr HTK1200N. 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 les diffractogrammes correspondants. Pour les enregistrements les porte-échantillons en alumine ou en or ont été utilisés.

Les essais de diffraction X sous humidité variable sont menés sur un diffractomètre Brucker D8 ADVANCE muni d'un détecteur rapide de type Lynxeye et équipé d'une chambre réactive de type Anton Paar XRK900 permettant de travailler jusqu'à une température de 1100 °C sous flux gazeux « corrosif » ou non (vide, H₂, O₂, H₂O), pour une pression allant de 1 mbar à 10 bars.

1.3 - <u>Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse</u> thermodifférentielle ou la spectrométrie de masse

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il subit un traitement thermique sous atmosphère choisie. Un fonctionnement en atmosphère contrôlée permet ainsi de mieux appréhender les changements de composition à haute température. De cette manière, il est possible de détecter les différentes transformations comme l'évaporation, la sublimation, l'oxydation ou la réduction.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique conventionnelle qui permet

de suivre l'évolution du comportement thermique d'un échantillon (fusion, cristallisation, transition de phase). L'échantillon placé dans une nacelle en platine et une référence (nacelle en Pt vide) sont suspendus au fléau d'une balance équipée d'un détecteur optique et de deux thermocouples qui mesurent simultanément la température de chaque nacelle.

Au cours de notre étude ont été utilisées une thermobalance couplée à un analyseur thermique différentiel (ATG/ATD) SETARAM SETSYS et une thermobalance seule ATG 92 SETARAM. Un spectromètre de masse (Pfeiffer vacuum Omnistar GSD 320) muni d'un filament de tungstène, placé en aval de la thermobalance ATG 92 SETARAM, permet d'identifier les phases volatiles en sortie. Toutes les analyses ont été faites dans une nacelle en platine sous un flux d'air de 5 L/h avec une vitesse de chauffage 5 °C/min en utilisant une masse d'échantillon comprise entre 10 et 50 mg. Si les conditions d'analyse sont différentes de celles indiquées ci-dessus, elles sont précisées dans la description de la figure et/ou dans le texte.

1.4 - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Dans la méthode de calorimétrie différentielle à balayage de type flux de chaleur, la chaleur est déterminée par un flux de la chaleur –dérivé de la chaleur en fonction de temps (d'où le terme « différentiel »). Les flux de chaleur sont mesurés en deux points du système de mesure en un instant. Les mesures sont effectuées en mode dynamique avec des changements programmables de la température (d'où le terme « balayage »). La DSC permet de mesurer avec précision les effets calorimétriques (enthalpies, capacités calorifiques) ainsi que les températures de transition (vitreuse, changement de phases etc.).

Toutes les DSC disposent de deux cellules de mesure conçues de manière aussi symétrique que possible (mêmes creusets, mêmes capteurs, même distance entre le chauffage et le capteur, etc.) : l'une est destinée à l'échantillon, l'autre au creuset vide – référence. La dépendance temporelle de la différence de température entre la cellule de prélèvement et la cellule de référence est mesurée expérimentalement.

Toutes les mesures ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage SETARAM DSC 131 pouvant opérer de -170 à 700 °C en mode flux de chaleur. Une masse d'échantillon de 5 à 30 mg est placée dans un creuset en aluminium non scellé sous un flux d'azote (5 L/h) à la vitesse chauffe de 10 °C/min.

1.4.1 - Mode de calcul de l'énergie et de transition de phases

La courbe DSC délivre des thermogrammes à partir desquels la température de transition, aussi appelée ONSET, peut être obtenue par intersection de la tangente du pic et de la ligne de base extrapolée. La chaleur est déterminée par l'aire du pic. Les énergies comme les températures de transition ont été calculées à l'aide du logiciel CALISTO de SETARAM.

1.4.1 - <u>Évaluation des erreurs de mesure en DSC</u>

Le calcul d'erreur a pour but d'estimer l'incertitude de mesures sur nos résultats. Pour vérifier l'erreur de l'appareil trois métaux-étalons, In, Sn et Pb, correspondant à toute la plage de température dans laquelle nous avons travaillé (0-350 °C), ont été analysés. Ils ont été placés ensemble dans un creuset en Al, chauffés jusqu'à 400 °C, puis refroidis à la vitesse de 10 °C/min. La courbe DSC est représentée Figure 133 et les valeurs calculées ainsi que les valeurs de référence sont indiquées Tableau 31. L'erreur maximale sur les températures de fusion est de 0,9 % tandis que l'énergie de fusion/cristallisation est toujours sous-estimée au maximum de 16,1 %.

La ligne de base inclinée et décalée en zéro est due à une construction non parfaitement symétrique des cellules de mesure et au vieillissement de l'appareil. Cet effet peut également être attribué au mode de transport de la chaleur qui peut changer selon la région de température. Aux températures les plus basses, la conduction thermique du capteur utilisé dans ce type de DSC peut avoir une part beaucoup plus importante dans le transfert thermique global qu'à des températures plus élevées.

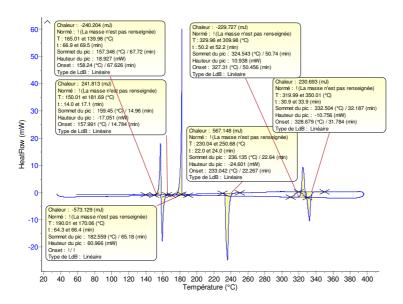


Figure 133 – Courbes DSC d'un mélange de métaux : In, Sn et Pb

Tableau 31 – Energies de fusion et température de transition de phases des métaux de référence In, Sn et Pb

Métal	In	Sn	Pb
Masse d'échantillon, mg	9,5	10,8	11,9
Température de transition de référence, °C	156,6	231,9	327,5
Température de fusion expérimental, °C	158	233	328,6
Ecart, %	0,89	0,47	0,34
Température de cristallisation expérimental, °C	158,3	182,5	327,4
Ecart, %	1,09	21,3	0,03
Energie de transition de référence, J/g	28,5	60,2	23
Energie de fusion expérimental, J/g	25,2	52,6	19,4
Ecart, %	10,53	12,79	15,65
Energie de cristallisation expérimental, J/g	25,3	53,1	19,3
Ecart, %	11,23	11,79	16,09

1.5 - Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS)

La gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (ou DVS pour Dynamic Vapour Sorption) est une méthode d'analyse qui sert à mesurer la variation de masse d'un échantillon selon la pression de vapeur. L'appareil DVS (QA 5000 SA, TA Instruments) génère automatiquement les différents niveaux d'humidité et enregistre la variation de masse dans le temps (dm/dt). L'équilibre est atteint lorsque dm/dt est proche de 0. Le taux d'humidité suivant est alors automatiquement appliqué.

Les échantillons sont stockés dans une boite à gants (BàG) sous Ar préalablement aux mesures de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau. Pour une analyse ≈5 mg de la poudre est mise dans un creuset en aluminium (étalonné à l'avance), puis fermée par un couvercle. A la sortie de la BàG le creuset est scellé. Le creuset est ensuite percé puis placé dans la chambre à échantillon. L'échantillon est ensuite séché à 60 °C et HR = 0 % pendant 60 minutes ou jusqu'à ce que les critères d'équilibrage sélectionnés soient atteints (stabilité de 0,01 % en masse pendant 15min) pour assurer une dessiccation complète de l'échantillon avant l'analyse. L'échantillon est ensuite hydraté selon la variation de température et/ou d'humidité relative programmée.

1.6 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est basée sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. L'analyse a été réalisée sur les poudres broyées à l'aide d'un spectromètre FTIR Perkin-Elmer Spectrum Two équipé d'un système de réflectance totale atténuée en diamant (ATR). Une moyenne de dix scans est enregistrée sur la gamme spectrale 4000-400 cm⁻¹ avec une résolution de 0,5 cm⁻¹.

1.7 - Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser la morphologie à l'échelle micrométrique des solides obtenus. Le principe du MEB repose sur l'interaction entre les électrons et la matière (surface du matériau). Les électrons générés par l'émission thermo-ionique ou par effet de champ sont accélérés par un champ électrique jusqu'à une énergie typique de l'ordre du keV ou de la dizaine de keV. Cette valeur est ajustée par l'opérateur en fonction de ce qu'il souhaite observer. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques.

Lorsqu'un électron percute l'échantillon, il peut communiquer une partie de son énergie à des électrons situés proche du niveau de Fermi. Ce processus crée des électrons dit "secondaires". Un électron incident peut générer un grand nombre d'électrons secondaires. Ils sont peu énergétiques en comparaison de l'énergie des électrons incidents et donc donnent des informations sur la surface de l'échantillon et non sur ce qui se trouve en profondeur.

Les électrons incidents peuvent également être réfléchis élastiquement et après un certain nombre de réflexions, ces électrons ressortent parfois de l'échantillon. Ces électrons sont qualifiés de "rétrodiffusés". Ils ont une énergie comparable à celle des électrons incidents. Ils peuvent "sonder" l'échantillon plus en profondeur que les électrons secondaires. Par ailleurs, le processus de diffusion élastique dépend du nombre atomique des atomes composant l'échantillon. L'imagerie à l'aide des électrons rétrodiffusés donnent donc des informations sur la nature chimique des atomes dans l'échantillon.

Les électrons incidents excitent aussi des électrons de cœur des atomes de l'échantillon. Lors du réarrangement électronique qui s'en suit, des rayons X sont produits. Ceux-ci peuvent être analysés spectralement afin d'avoir des informations sur l'énergie des transitions internes des atomes directement liés à leur nature chimique.

Les micrographies ont été obtenues en électrons secondaires à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque HITACHI S3400N à filament de tungstène. Les échantillons ont été préparés par dépôt de la poudre sur un scotch de carbone, lui-même collé sur un porte échantillon, puis métallisés à l'or.

1.8 - Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

L'ICP-OES (ou Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) est une méthode d'analyse chimique qui permet le dosage qualitatif et quantitatif d'ions en solution. Cette méthode consiste à ioniser les éléments d'un échantillon en l'injectant sous forme de solution liquide dans un plasma d'argon. La lumière émise par l'élément à quantifier est alors détectée et mesurée afin de comparer son intensité à celle émise par le même élément contenu au sein d'un échantillon de concentration connue (étalon). L'appareil utilisé est un spectromètre ICP-OES Agilent 5100 à double visée verticale simultanée. Cet outil permet l'analyse d'éléments majeurs et traces en solution avec des limites de détection de l'ordre de quelques µg/L.

La préparation de l'échantillon se fait par dissolution en milieu acide (HNO₃) de la poudre afin d'analyser la solution obtenue. La gamme de concentration est comprise entre 0 et 50 mg/L.

1.9 - **Pycnométrie**

Les masses volumiques des poudres ont été déterminées par pycnométrie hélium à l'aide d'un pycnométre Micromeritics AccuPyc II 1340. Cette technique utilise la méthode de déplacement des gaz pour mesurer le volume avec précision. L'hélium est utilisé comme milieu de déplacement. Pour l'analyse une quantité de poudre suffisante pour remplir 2/3 d'un creuset de volume connu est broyée. Le gaz inerte (He) est admis, puis détendu dans un autre volume interne de précision. Les molécules d'hélium remplissent rapidement les pores aussi petits qu'un angström de diamètre ; seule la phase solide de l'échantillon déplace le gaz. Les pressions observées lors du remplissage de la chambre de l'échantillon, puis lors de la décharge dans la deuxième chambre vide, permettent donc de calculer le volume d'échantillon solide. La division de ce volume par la masse d'échantillon donne la masse volumique de celui-ci.

1.10 - Mesure de la surface spécifique par méthode BET

Les surfaces spécifiques des poudres ont été mesurées par la méthode BET (Brunauer-Emet-Teller) qui consiste à mesurer la quantité de gaz inerte physisorbée à la surface du solide à l'aide d'un analyseur de zone de surface Micromeritics FlowSorb III 2305-2310. Pour cela, la poudre est introduite dans une cellule en U. Un dégazage est réalisé pendant 0,5-1 h à 120 °C afin d'éliminer les molécules adsorbées qui pourraient modifier la masse et la surface spécifique. L'échantillon est ensuite placé sous un flux de gaz (mélange d'azote et d'hélium). Les molécules d'azote sont physisorbées par trempage de la cellule dans un dewar d'azote liquide, puis désorbées à température ambiante. Les molécules physisorbées sont alors quantifiées par variation thermique du flux gazeux. Le taux de molécule physisorbé est directement lié à la surface spécifique de la poudre. Connaissant la surface occupée par une molécule d'azote (16,2.10-20 m²), le nombre les molécules adsorbées est alors utilisé pour déterminer la surface spécifique totale.

1.11 - Dosage des ions peroxydes

1.11.1 - <u>Titration des ions peroxyde par dosage colorimétrique avec du</u> permanganate de potassium

Les ions peroxydes peuvent être dosée à l'aide d'une solution de permanganate de potassium, $(K^+ + MnO_4^-)$. L'eau oxygénée est une espèce amphotère redox, appartenant aux couples $H_2O_2(aq)/H_2O(1)$ et $O_2(g)/H_2O_2(aq)$. Les ions permanganate, violets, ont pour réducteur conjugué les ions manganèse, incolores. La fin du dosage se caractérise donc par l'apparition d'excès MnO_4^- (aq), violets. A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques dictées par l'équation du dosage suivante :

$$MnO_4^-$$
 (aq) + 8H⁺ (aq) + 5e⁻ = Mn^{2+} (aq) + 4H₂O (1) (x 2) – réduction
 H_2O_2 (aq) = O_2 (g) + 2H⁺ (aq) + 2e⁻ (x 5) – oxydation

$$2\;MnO_{4}^{-}\left(aq\right)+6H^{+}\left(aq\right)+5H_{2}O_{2}\left(aq\right)\to 2\;Mn^{2+}\left(aq\right)+8H_{2}O\left(l\right)+5O^{2}\left(g\right)$$

Le pourcentage massique de peroxyde peut donc être calculé par l'équation (8) :

$$\%O_2^{2-} = \frac{500[MnO_4^-]V_{\acute{e}q}M(O_2)}{2m_{\acute{e}}}$$
 (8)

où ${}^{\circ}\!\!\!/ O_2{}^{2-}$ est le pourcentage massique en ion peroxyde, [MnO₄-] est la concentration des ions permanganate, mol/L; $V_{\acute{e}q}$ est le volume équivalent de la solution de permanganate de

potassium, en L; $M(O_2)$ est la masse molaire de dioxygène, en g/mol; $m_{\acute{e}}$ est la masse d'échantillon, en g.

La réaction support du titrage nécessite la présence d'ions H⁺ (aq). Si le milieu n'est pas suffisamment acidifié il se forme un précipité brun de MnO₂ au lieu des ions Mn²⁺(aq).

Le pourcentage massique en ions peroxyde obtenu par dosage de 0,052g de studtite, UO₂(O₂)(H₂O)₂.2H₂O, dissoute dans de l'acide sulfurique en excès est de 8,46 %. Cette valeur est en ès bon accord avec le pourcentage massique en ions peroxyde théorique qui est de 8,55 %. Pour l'UO₃ amorphe obtenu par chauffage de la studtite à 300 °C pendant 2 h (0,041 g dissous dans un excès d'acide sulfurique) un changement de couleur est obtenu dès l'ajout de la première goute ce qui témoigne d'une absence d'ions peroxyde.

1.11.2 - Test chimique par complexation avec du vanadium (IV)

La présence d'ions peroxyde présents en faible quantité dans le milieu peut également être par détectée par complexation avec du vanadium (IV). Le complexe formé, de couleur orange, est stable en milieu acide.

Une solution de $[V(O)(H_2O)_4]SO_4$ a été préparée par dissolution de 0,2 g de V_2O_5 dans 100 mL d'acide sulfurique 0,5 M. La studtite (0,092 g) et l'UO $_3$ amorphe (0,082 g) obtenu par chauffage de la studtite à 300 °C pendant 2 h ont été dissous en excès d'acide sulfurique pour être analysés.

Un changement de couleur est observé par ajout de la solution de vanadium à la solution contenant la studtite mais pas aucun changement n'est observé par mélange avec la solution contenant la phase amorphe ex studtite.

1.12 - Dosage de Br par argentimétrie

Le dosage des ions Br⁻ a été réalisé par la méthode de Mohr. Une solution de nitrate d'argent de concentration 0,05 M est ajoutée à la solution contenant les ions Br⁻ ainsi que K₂CrO₄ (indicateur de fin de réaction). Le chromate d'argent étant plus soluble que le bromure d'argent, il ne se forme qu'une fois toute la quantité de bromure d'argent précipitée. La fin du dosage se caractérise donc par l'apparition d'un précipité rouge brique de chromate d'argent, Ag₂CrO₄.

2 - CONTRÔLE D'HUMIDITÉ

Les essais en conditions statiques ont été réalisés en établissant l'humidité relative à l'aide de solutions de sels saturées, tandis que les essais sous balayage d'air humide ont été réalisés à l'aide d'un contrôleur d'humidité SETARAM Wetsys. Un hygrobouton compact a permis de contrôler l'humidité relative. Les méthodes et appareillage sont décrits dans les paragraphes ci-dessous.

2.1 - Contrôle d'humidité à l'aide de solutions saturées en sel

En conditions statiques l'échantillon est placé dans une boite rectangulaire en plastique à côté d'un récipient rempli d'une solution saline saturée. La boite est ensuite placée dans une armoire thermostatique à 25 °C. Les humidités relatives dépendent du choix des solutions salines, sélectionnées sur la base de normes et de la littérature (Tableau 32) [202]. Par exemple, une solution de sulfate de potassium saturée, correspondant à HR \approx 97 %. L'équilibre est atteint au bout de \approx 1,5 h.

Tableau 32 – Exemple d'humidités relatives d'équilibre atteintes par utilisation de solutions salines saturées, en fonction du sel et de la température

T, °C			HR, %		
	MgCl ₂	NaNO ₃	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄
20	33,07(18)	75,36(35)	75,47(14)	85,11(29)	97,59(53)
25	32,78(16)	74,25(32)	75,29(12)	84,34(26)	97,30(45)
30	32,44(14)	73,14(31)	75,09(11)	83,62(25)	97,00(40)

2.2 - Contrôleur d'humidité SETARAM Wetsys

Le générateur d'humidité contrôlée SETARAM Wetsys permet d'envoyer un gaz avec une humidité relative de 5 à 95 % (précision de 1,5 %), à une température variant de l'ambiante à 85 °C (précision de 0,3 %). Un débit de gaz de 20 à 50 ml/min est assuré par mélange d'un gaz sec et d'un gaz humide saturé. La programmation est effectuée à l'aide d'un dispositif EUROTHERM. Pour éviter le phénomène de condensation le tuyau de sortie est équipé d'un cordon chauffant.

2.3 - **Hygrobouton**

L'hygrobouton 23 de « plug&track by proges plus » est conforme à la norme ISO 17025. Il permet de mesurer l'humidité relative de 0 à 100 % (±5 %) et la température de 20 à 85 °C (±0,5 °C) en fonction de la date et de l'heure. Les données sont enregistrées sur la mémoire interne du bouton et peuvent être récupérées sur ordinateur. Le caractère compact et la résistance à l'eau de la capsule en acier inoxydable (Ø 16 mm, épaisseur 6 mm) lui confèrent des contions d'utilisation très souples.

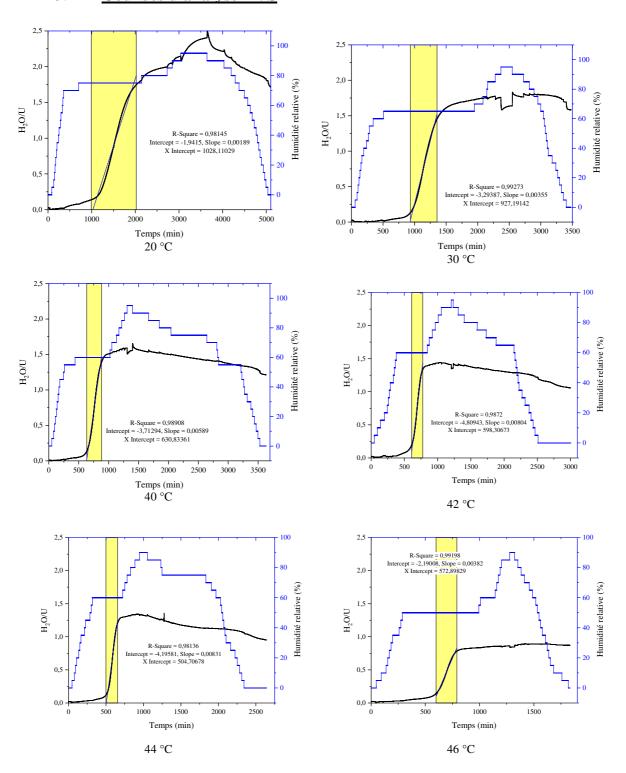
3 - RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

3.1 - Comparaison des synthèses d'UO₃

Tableau 33 - Comparaison des synthèses d'UO3

Phase	Synthèse
α-UO ₃ C2mm	Décomposition d'UO ₄ .2H ₂ O non-lavé à 400-500 °C [227]
β-UO ₃ <i>P2</i> 1	Décomposition d'ADU sous air à 450-500 °C [158]
γ-UO3 I41/amd et Fddd	Chauffage d'U ₃ O ₈ sous oxygène à 497 °C sous pression de 6,9 MPa pendant 48h [159] Par décomposition de nitrate d'uranyle hexahydraté à ou de UO ₃ .2H ₂ O à 525 °C [139,142]
δ-UO ₃ Pm-3m	Chauffage de β-UO ₂ (OH) ₂ à 375 °C pendant 24h [160]
ε-UO ₃	Oxydation de U ₃ O ₈ par l'ozone à 250-350 °C [228]
ζ-UO ₃	Nitrate d'uranyle hexahydraté + acide sulfamique 0,6 % en poids chauffé 2 h à 450 °C [163]
η-UO ₃ <i>P2₁2₁2₁</i>	Mélange d'UO ₂ et d'UO ₃ à 3 GPa et chauffage à une température de 1100 °C [229]· [161]

3.2 - Courbes d'analyse DVS



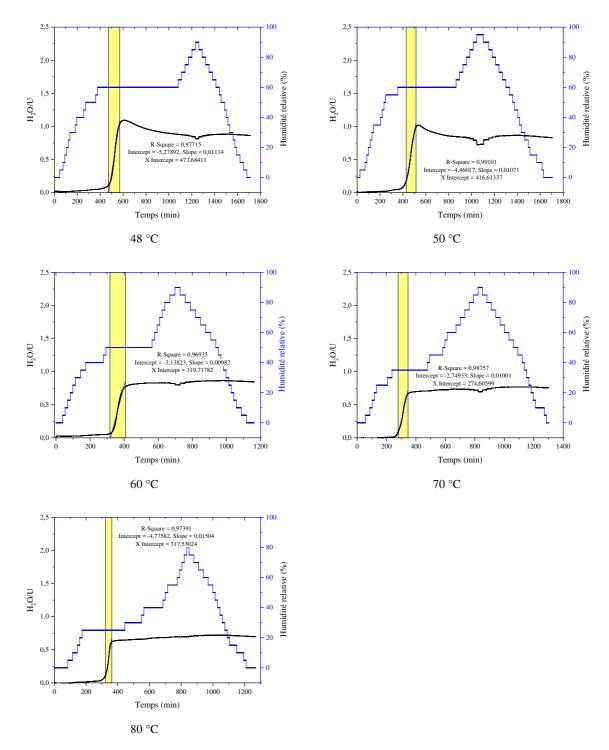


Figure 134 – Variation de taux d'hydratation de UO_3 am exMet par rapport à la masse de l'échantillon en fonction de temps à 20, 30, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 60, 70 et 80 °C

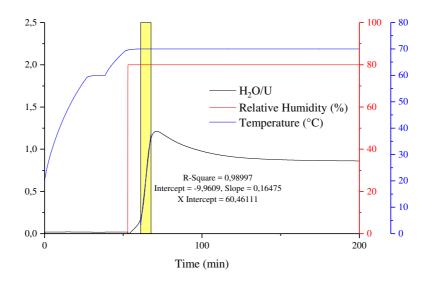
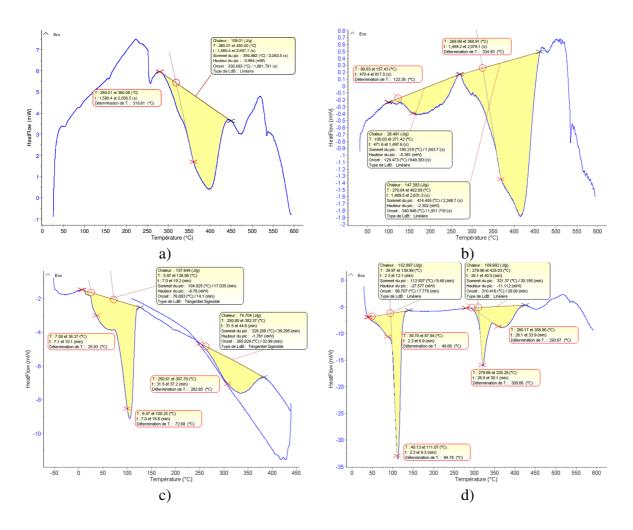


Figure 135 – Courbes du prise en eau de UO3am exMet, de la témperature et de l'humidité relative en fonction du temps

3.3 - Courbes d'analyse DSC



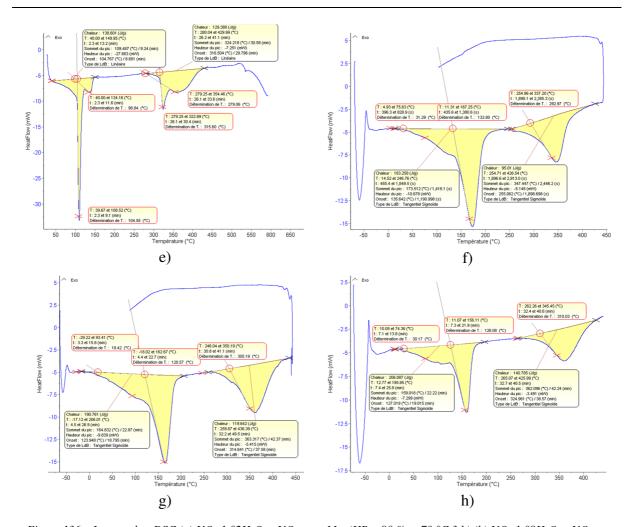
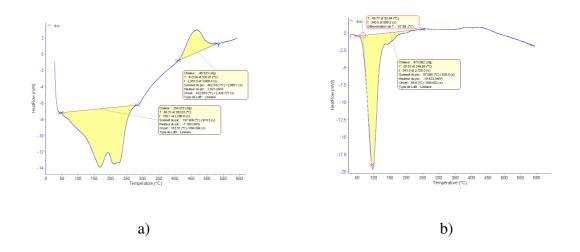


Figure 136 – Les courbes DSC (a) UO3.1,02H2O = UO3am exMet (HR \approx 80 % et 70 °C 3 h) (b) UO3.1,08H2O = UO3am exMet (HR \approx 80 % et 70 °C 18 h) (c) β -UO3.2,08H2O = UO3am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 40 h) (d) β -UO3.2,07H2O = UO3am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 40 h) (e) β + α -UO3.2,07H2O = UO3am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 70 h) (f) UO3.2,15H2O = UO3am exSTD (1 h d'agitation dans l'eau) (g) α -UO3.2,11H2O = UO3am exSTD (HR \approx 97 % et 25 °C 400 h) (h) UO3.1,71H2O = UO3am exSTD (30 min sous vapeur d'eau bouillante)



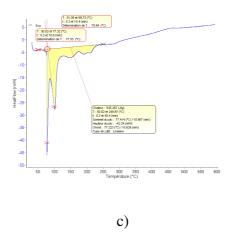


Figure 137 – Courbes DSC d'octahydrate et de nonahydrates conduites sous un flux d'azote (a) Sulfate de thorium dihadratée (vitesse de chauffage 10 °C/min) (b) Sulfate de thorium octahydratée (vitesse de chauffage 5 °C/min) (c) Sulfate de thorium nonahydratée (vitesse de chauffage 10 °C/min)

3.4 - **Cyclabilité**

3.4.1 - Influence du précurseur

3.4.1.1 - Paramètres expérimentaux

Tableau 34 – Caractéristiques dimensionnelles des comprimés CP-exSTD-HB et CP-exMet-HB

			CP-exS	TD-HB			
Comprimé	1	2	3	4	5	6	
Masse (mg)	258	317	307	297	307	301	
Diamètre (mm)	8,04	8,04	8,03	8,04	8,02	8,03	
Hauteur (mm)	1,75	1,85	1,77	1,71	1,75	1,71	
Volume (mm³)	88,95	93,92	89,64	86,82	88,40	86,60	
			CP-ex	Met-HB			
Comprimé		1	2		3		
Masse (mg)	30	04	30	303		299	
Diamètre (mm)	7,99		7,99		7,99		
Hauteur (mm)	1,32		1,	1,31		1,24	
Volume (mm³)	66	,18	65	65,68		62,17	

Tableau 35 – Paramètres expérimentaux de cycle pour les comprimés CP-exSTD-HB

Etape	Température	Temps	Etape	Température	Temps
ОН	30 °C	22h	0D	330 °C	2h
1H	30 °C	14h	1D	330 °C	2h
2Н	30 °C	20h	2D	350 °C	2h
3Н	30 °C // 25 °C*	24h / / 66h	3D	350 °C	2h
4H	30 °C	24h	4D	350 °C	2h
5H	30 °C	24h	5D	> 350 °C**	2h
6Н	30 °C / / 25 °C*	24h / / 72h	6D	350 °C	2h
7H	30 °C	24h	7D	350 °C	2h
8H	25 °C	136h	8D	> 350 °C**	2h
9Н	30 °C // 25 °C*	48h / / 68h	9D	350 °C	2h
10H	30 °C	48h			

^{*} 25 °C : mis sous air statique dans armoire thermostatée pour le week-end et / ou en cas de problème

Tableau 36 – Paramètres expérimentaux de cycle pour les comprimés CP-exMet-HB

Etape	Température	Temps	Etape	Température	Temps
1H	30 °C / / 25 °C*	24h / / 66h	0D	350 °C	2h
2Н	30 °C	20h	1D	350 °C	2h
3Н	25 °C	136h	2D	350 °C	2h
4H	30 °C // 25 °C*	48h / / 68h	3D	> 350 °C**	2h
5H	30 °C	48h	4D	350 °C	2h

^{** &}gt; 350 °C : changement de four, température annoncée < température du four \rightarrow montée trop haute

3.4.1.2 - <u>Évolution de la masse</u>

Tableau 37 – Masses des comprimés CP-exSTD-HB et moyenne des masses, au fur et à mesure des étapes

	CP1 (g)	CP2 (g)	CP3 (g)	CP4 (g)	CP5 (g)	CP6 (g)	Moy.
Début	0,258	0,317	0,307	0,297	0,307	0,301	0,298
0Н	0,299	0,364	0,356	0,339	0,35	0,346	0,342
0D	0,26	0,319	0,309	0,298	0,307	0,301	0,299
1H	0,288	0,352	0,338	0,329	0,338	0,329	0,329
1D	0,264	0,324	0,316	0,302	0,312	0,308	0,304
2Н	0,283	0,345	0,331	0,319	0,334	0,327	0,323
2D	0,263	0,323	0,308	0,305	0,311	0,301	0,302
3Н	0,277	0,341	0,344	0,324	0,329	0,328	0,324
3D	0,263	0,322	0,308	0,303	0,31	0,299	0,301
4 H	0,277	0,34	0,339	0,323	0,328	0,326	0,322
4D	0,257	0,316	0,305	0,298	0,304	0,295	0,296
5H	0,276	0,341	0,329	0,324	0,326	0,315	0,319
5D	į	0,294		0,3	303		0,299
6Н		0,323		0,3	334		0,329
6D		0,294		0,3	303	•	0,299
7H		0,317		0,3	326		0,322
7D		0,293		0,3	302		0,298
8Н		0,324		0,3	332		0,328
8D		0,291		0,3	300		0,296
9Н		0,324		0,3	334		0,329
9D		0,292		0,3	301		0,297
10H		0,316		0,3	325		0,321

Tableau 38 : Masses des comprimés CP-exMet-HB et moyenne des masses, au fur et à mesure des étapes

	CP1 (g)	CP2 (g)	CP3 (g)	Moy.
Début	0,304	0,303	0,299	0,302
0D	0,271	0,268	0,259	0,266
1H	0,291	0,287	0,276	0,285
1D	0,275	0,272	0,263	0,270
2Н	0,295		0,28	0,288
2D	0,274	•	0,264	0,269
3Н	0,292	•	0,275	0,284
3D	0,27		0,257	0,264
4H	0,299			0,299
4D	0,271	•		0,271
5Н	0,299			0,299

Tableau 39 – Nombre de molécules d'eau calculé à partir des masses des comprimés CP-exSTD-HB pour chaque étape

	CP1	CP2	СР3	CP4	CP5	CP6	Moy.
0D	0	0	0	0	0	0	0
1H	1,7	1,6	1,5	1,7	1,6	1,5	1,6
1D	0,2	0,2	0,4	0,2	0,3	0,4	0,3
2Н	1,4	1,3	1,1	1,1	1,4	1,4	1,3
2D	0,2	0,2	-0,1	0,4	0,2	0	0,2
3Н	1,0	1,1	1,8	1,4	1,1	1,4	1,3
3D	0,2	0,1	-0,1	0,3	0,2	-0,1	0,1
4H	1,0	1,0	1,5	1,3	1,1	1,3	1,2
4D	-0,2	-0,1	-0,2	0	-0,2	-0,3	-0,2
5H	1,0	1,1	1,01	1,4	1,0	0,7	1,0
5D		-0,1		()		0
6Н		1,4		1	,7		1,6
6D		-0,1		()		0
7H		1,1		1	,2		1,2
7D		-0,2		()		-0,1
8H		1,5		1	,5		1,5
8D		-0,3		-0),1		-0,2
9Н		1,5		1	,7		1,6
9D		-0,2		-0),1		-0,1
10H		1,1		1	,2		1,2

Tableau 40 : Nombre de molécules d'eau calculé à partir des masses des comprimés CP-exMet-HB pour chaque étape

	CP1	CP2	CP3	Moy.
0D	0	0	0	0
1H	1,2	1,1	1,0	1,1
1D	0,2	0,2	0,2	0,2
2H	1,4		1,3	1,3
2D	0,2		0,3	0,2
3Н	1,2		1,0	1,1
3D	-0,1		-0,1	-0,1
4H	1,6			1,6
4D	0			0
5H	1,6			1,6

3.4.2 - Influence de la forme du précurseur

3.4.2.1 - Paramètres expérimentaux

Tableau 41 – Paramètres expérimentaux de cycle pour la poudre P-exMet-HB

Etape	Température	Temps	Etape	Température	Temps
1H	30 °C	24h	0D	350 °C	2h
2Н	30 °C / / 25 °C*	24h / / 66h	1D	350 °C	2h
3Н	30 °C	24h	2D	350 °C	2h
4H	25 °C	136h	3D	350 °C	2h
5H	30 °C / / 25 °C*	48h / / 68h	4D	> 350 °C**	2h
6Н	30 °C	48h	5D	350 °C	2h

3.4.2.2 - <u>Évolution de la masse</u>

Tableau 42 – Essai P-exMet-HB - masses par étape et pourcentages massiques calculés à partir de l'étape 0D et à partir de l'étape précédente

Etape	Masses (g)	Etape / 0D	Success	sion
Début	0,271		$D \rightarrow 0D$	-14,02
0D	0,233	•	0D → 1H	16,31
1H	0,271	16,31	1H → 1D	-13,65
1D	0,234	0,43	1D → 2H	15,38
2Н	0,27	15,88	2H → 2D	-10,74
2D	0,241	3,43	2D → 3H	7,88
3Н	0,6	11,59	3H → 3D	-8,08
3D	0,239	2,58	3D → 4H	8,37
4H	0,259	11,16	4H → 4D	-8,88
4D	0,236	1,29	4D → 5H	9,75
5H	0,259	11,16	5H → 5D	-8,11
5D	0,238	2,15	5D → 6H	7,98
6Н	0,257	10,30	6H → 6D	

Tableau 43 – Nombre de molécules d'eau calculé à partir des masses de la poudre P-exMet-HB pour chaque étape

OD	1H	1D	2H	2D	3H	3D	4H	4D	5H	5D	6H
0	2,6	0,1	2,5	0,5	1,8	0,4	1,8	0,2	1,8	0,3	1,6

3.4.3 - Influence du mode d'hydratation

3.4.3.1 - Paramètres expérimentaux

Tableau 44 – Caractéristiques dimensionnelles des comprimés CP-exMet-HB(2) et CP-exMet-HS

	Masse (mg)	Diamètre (mm)	Hauteur (mm)	Volume (mm ³)
CP-exMet-HB(2)	305	7,99	1,29	64,68
CP-exMet-HS	300	7,99	1,27	63,68

 $Tableau\ 45-Paramètres\ expérimentaux\ de\ cycle\ pour\ les\ comprimés\ CP-exMet-HB\ /\ HS$

Etape	Température	Temps	Etape	Température	Temps
1H	30 °C / / 25 °C*	24h / / 66h	0D	350 °C	2h
2Н	30 °C	24h	1D	350 °C	2h
3Н	25 °C	136h	2D	350 °C	2h
4H	30 °C / / 25 °C*	48h / / 68h	3D	> 350 °C**	2h
5H	30 °C	48h	4D	350 °C	2h

Tableau 46 – Paramètres expérimentaux de cycle pour les poudres P-exMet-HB / HS

	Etape	Température	Temps	Etape	Température	Temps
	1H	30 °C	24h	0D	350 °C	2h
HB	2H	30 °C / / 25 °C*	24h / / 66h	1D	350 °C	2h
P-exMet-HB	3Н	30 °C	24h	2D	350 °C	2h
P-e,	4H	25 °C	136h	3D	350 °C	2h
	5H	30 °C / / 25 °C*	48h / / 68h	4D	> 350 °C**	2h
	6Н	30 °C	48h	5D	350 °C	2h
	Etape	Température	Temps	Etape	Température	Temps
SI	1H	25 °C	121h	0D	350 °C	2h
P-exMet-HS	2Н	25 °C	24h	1D	350 °C	2h
	3Н	25 °C	116h	2D	> 350 °C**	2h
	4H	25 °C	48h	3D	350 °C	2h

3.4.3.2 - Évolution de la masse

Tableau 47 – Masses des comprimés exMet-HB(2) // HS et des poudres exMet-HB // HS au fur et à mesure des étapes

	CP-HB(2) (g)	CP-HS (g)	P-HB (g)	P-HS (g)
Début	0,305	0,300	0,271	0,364
0D	0,270	0,267	0,233	0,325
1H	0,287	0,294	0,271	0,352
1D	0,273	0,271	0,234	0,330
2Н	0,293	0,293	0,27	0,336
2D	0,271	0,270	0,241	0,320
3Н	0,298	0,289	0,600	0,366
3D	0,270	0,270	0,239	0,321
4H	0,302	0,297	0,259	0,360
4D	0,270	0,268	0,236	
5H	0,298	0,293	0,259	•
5D	·		0,238	
6Н		•	0,257	•

Tableau 48 – Pourcentages massiques calculés à partir de l'étape 0D et à partir de l'étape précédente pour les comprimés exMet-HB(2) // HS et les poudres exMet-HB // HS

	% massiqu	ue / étape 0D				% massique /	étape précédo	ente	
Etape / 0D	CP-HB(2)	CP-HS	Р-НВ	P-HS	Succession	CP-HB(2)	CP-HS	P-HB	P-HS
1H	6,30	10,11	16,31	8,31	D → 0D	-11,48	-11,00	-14,02	-10,71
1D	1,11	1,50	0,43	1,54	0D → 1H	6,30	10,11	16,31	8,31
2H	8,52	9,74	15,88	3,38	1H → 1D	-4,88	-7,82	-13,65	-6,25
2D	0,37	1,12	3,43	-1,54	1D → 2H	7,33	8,12	15,38	1,82
3Н	10,37	8,24	11,59	12,62	2H → 2D	-7,51	-7,85	-10,74	-4,76
3D	-0,37	-0,37	2,58	-1,23	2D → 3H	9,96	7,04	7,88	14,38
4 H	11,85	11,24	11,16	10,77	3H → 3D	-9,73	-7,96	-8,08	-12,30
4D	0	0,37	1,29	•	3D → 4H	12,27	11,65	8,37	12,15
5H	10,37	9,74	11,16		4H → 4D	-10,60	-9,76	-8,88	
5D		•	2,15		4D → 5H	10,37	9,33	9,75	
6Н		•	10,30		5H → 5D		•	-8,11	
					5D → 6H			7,98	

Tableau 49 – Nombre de molécules d'eau calculé à partir des masses des comprimés exMet-HB(2) // HS et les poudres exMet-HB // HS pour chaque étape

	CP-HB (g)	CP-HS (g)	P-HB (g)	P-HS (g)
0D	0	0	0	0
1H	1	1,6	2,6	1,3
1D	0,2	0,2	0,1	0,2
2H	1,4	1,5	2,5	0,5
2D	0,1	0,2	0,5	-0,2
3Н	1,6	1,3	1,8	2
3D	-0,1	-0,1	0,4	-0,2
4H	1,9	1,8	1,8	1,4
4D	0	0,1	0,2	,
5H	1,6	1,5	1,8	,
5D	,	,	0,3	,
6Н	,	,	1,6	,

3.4.4 - **Dimensions des comprimés**

Tableau 50 – Dimensions des comprimés CP-exSTD-HB

	Cl	P1	Cl	P2	Cl	P3	C	P4	Cl	P5	Cl	P6
	D	h	D	h	D	h	D	Н	D	h	D	h
Début	8,04	1,75	8,04	1,85	8,03	1,77	8,04	1,71	8,02	1,75	8,03	1,71
0Н	8,18	1,83	8,17	1,89	8,21	1,82	8,18	1,75	8,18	1,87	8,21	1,83
0 D	8,02	1,74	8,02	1,84	8,05	1,76	7,99	1,70	7,99	1,74	8,03	1,75
1H	8,09	1,75	8,08	1,85	8,07	1,77	8,06	1,71	8,07	1,75	8,05	1,76
1D	7,99	1,74	8,03	1,84	8,03	1,78	8,00	1,72	8,01	1,77	8,01	1,69
2H	8,04	1,79	8,01	1,84	8,09	1,80	8,01	1,71	7,99	1,79	7,99	1,75
2 D	7,93	1,74	7,89	1,83	7,86	1,82	7,95	1,68	7,87	1,74	7,81	1,66
3Н	7,98	1,73	7,96	1,83	7,96	1,80	7,98	1,70	7,92	1,75	7,84	1,67
3D	7,89	1,73	7,89	1,82	7,76	1,74	7,90	1,69	7,87	1,71	7,70	1,63
4H	7,90	1,73	7,89	1,87	7,77	1,74	7,92	1,69	7,85	1,72	7,72	1,65
4D	7,69	1,67	7,72	1,79	7,65	1,71	7,72	1,67	7,67	1,69	7,51	1,64
5H	7,70	1,69	7,71	1,82	7,55	1,71	7,74	1,67	7,67	1,74	7,53	1,61

Au-delà de l'étape 5H les comprimés ex-studtite sont trop fragiles pour être manipulés.

Tableau 51 – Dimensions des comprimés CP-exMet-HB // HB(2) // HS

			CP-exN	Aet-HB			CP-exM	et-HB(2)	CP-exMet-HS	
	Cl	P1	Cl	P2	CP3		C	P	СР	
	D	h	D	h	D	h	D	h	D	h
Début	7,99	1,32	7,99	1,31	7,99	1,24	7,99	1,29	7,99	1,27
0 D	7,78	1,27	7,78	1,27	7,77	1,20	7,77	1,25	7,78	1,25
1H	7,90	1,29	7,88	1,28	7,83	1,22	7,78	1,27	7,83	1,29
1D	7,91	1,36	7,94	1,28	7,90	1,25	7,84	1,28	7,8	1,30
2H	7,94	1,40			7,93	1,27	7,85	1,32	7,84	1,32
2D	7,87	1,39	•		7,83	1,26	7,67	1,28	7,70	1,27
3Н	7,86	1,40			7,87	1,26	7,73	1,30	7,68	1,31
3D	7,62	1,34	•	•	7,59	1,20	7,45	1,25	7,42	1,27

Au-delà de l'étape 3D les comprimés exMetsont trop fragiles pour être manipulés.

3.5 - **Pyrohydrolyse**

Une voie de synthèse de UO_3 amorphe plus adaptée à l'industrialisation pourrait être la pyrohydrolyse du difluorure d'uranyle [32]. En effet UO_2F_2 est un intermédiaire de transformation de UF_6 en U_3O_8 et la conversion de UO_2F_2 en UO_3 s'effectue par réaction solidegaz ce qui permet de limiter la production d'effluents liquide. Le procédé consiste à un recuit de UO_2F_2 entre 420 et 580 °C, sous flux de gaz avec une certaine pression partielle de vapeur d'eau. D'après Lepeytre [172] l'hydrolyse de UO_2F_2 trioxyde d'uranium amorphe s'effectue à 450 °C sous air de faible hygrométrie (\approx 10-55mbar). Mes travaux ont consisté à optimiser les conditions de pyrohydrolyse (température, temps de calcination et pression partielle d'eau) dans la perspective de fabriquer UO_3 amorphe et de réaliser ensuite les essais sous humidité contrôlée avec des comprimés issus de ce mode de synthèse.

3.5.1 - Mise au point du montage

Dans un première temps un dispositif de pyrohydrolyse de UO₂F₂ a été mis en place (Figure 138). La vapeur d'eau est générée par un générateur de vapeur Wetsys auquel une bouteille d'air synthétique est connectée. Le gaz passe dans un tube en INOX316L situé dans un four tubulaire. Un cordon chauffant connecte le Wetsys et le tube de four afin de s'affranchir

du phénomène de condensation de l'eau aux points froids. Le traitement thermique est programmé à l'aide d'un programmateur Euraly. A la sortie du tube se trouve une bobine dans laquelle circule de l'eau froide (20 °C) dont la température est régulée par un cryostat dans le but d'éviter la fusion du joint (T_f = 280 °C). A la sortie du tube le gaz barbotte dans une solution de soude afin de piéger les traces éventuelles de HF gazeux.

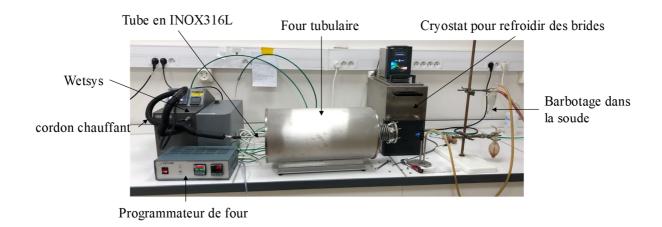


Figure 138 – Dispositif de pyrohydrolyse de UO₂F₂

3.5.2 - Mise au point des paramètres expérimentaux

Sur la base des travaux de Lepeytre [172] il été choisi cinq températures de travail (400, 430, 450, 470 et 350 °C et trois pressions partielles d'eau (20, 55 et 100 mbar). La vitesse de chauffe a été réglée à 5 °C/min tandis que le refroidissement du s'effectue par inertie. Le temps de palier a également été varié de 1 h à 15 h pour une température et une pression partielle en eau constante.

Le composé UO₂F₂ étant très hygroscopique sa composition dépend de l'humidité. Le lot de poudre fourni par Orano et stocké en conditions ambiantes s'hydrate en UO₂F₂.3,44H₂O. Pour chaque essai approximativement 100 mg de poudre est placé dans une nacelle en or et mise dans le four. A la fin du traitement thermique la poudre est transférée dans une boite à gants où elle est broyée et envoyée en analyse DRX sur un porte-échantillon couvert d'un film de kapton afin d'éviter toute hydratation éventuelle.

3.5.3 - Résultats

Dans une première série de synthèses le temps de palier a été fixé à une heure tandis que la pression partielle en eau et la température de recuit ont été variées (Tableau 52). Pour un traitement à 450 °C pendant une heure, le diagramme de diffraction X présente une phase UO_2F_2 anhydre (PDF 04-019-6181) et une bosse caractéristique de la présence d'une phase amorphe quelle que soit la pression partielle en eau (100, 50 ou 22 mbar) (Figure 139a, b et c respectivement). Un traitement d'une heure sous pression partielle d'eau de 55 mbar conduit à une composition identiques pour des températures de calcination de 400, 430 et 450 °C (Figure 140e, d et c). La formation des phases UO_3 (PDF 00-018-1428) et $UO_{2.9}$ (PDF 00-049-1389) est observée à partir de 470 °C (Figure 140b) et une disparation complète du fluorure d'uranyle à 500 °C (Figure 140a). La perte de masse $UO_2F_2.3$,44H₂O \rightarrow UO_3 est de 22,7 %. Les pertes expérimentales observées sont toujours moindres sans qu'il y ait de logique dans ces variations. Cela peut être expliqué l'hygrométrie ambiante, mais également par l'incertitude de mesure de la balance (±1 mg donc ±1 % pour cette étude).

Tableau 52 – Perte de masse lors de la calcination de UO₂F₂.3,44H₂O et phase(s) observé(s) sur les diffractogrammes en fonction de la pression partielle en eau et de la témperature de recuit pour un palier de calcination d'une heure

	400 °C	430 °C	450 °C	470 °C	500 °C
	Perte, %; Phase	Perte, %; Phase	Perte, %; Phase	Perte, %; Phase	Perte, %; Phase
100 mbar			17,2 ; UO ₂ F ₂ + amorphe		
55 mbar	21,5 ; UO ₂ F ₂ + amorphe	19,2 ; UO ₂ F ₂ + amorphe	20,8 ; UO ₂ F ₂ + amorphe	17,6; UO ₂ F ₂ + UO ₃ + UO _{2,9} + amorphe	22,7 ; UO ₃ + UO _{2,9} + amorphe
20 mbar			20,4 UO ₂ F ₂ + amorphe		

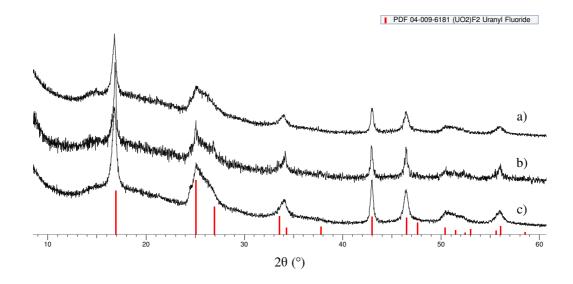


Figure 139 – Comparaison des diffractogrammes de poudres issues de traitement à 450° pendant 1 h avec pression partielle d'eau (a) 100 mbar (b) 55 mbar (c) 20 mbar

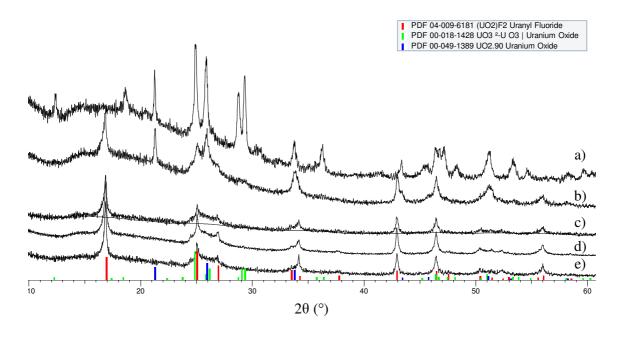


Figure 140 – Comparaison des diffractogrammes de poudres issues de traitement pendant 1 h avec pression partielle d'eau 55 mbar (a) 500 °C (b) 470 °C (c) 450 °C (d) 430 °C (e) 400 °C

Dans un deuxième temps, afin de trouver les conditions optimales de pyrohydrolyse pour une température de calcination de 450 °C sous une pression partielle en eau de 55 mbar, la durée de recuit a été variée de 1 h à 15 h (Tableau 53). L'analyse par diffraction des rayons X démontre la présence de la phase anhydre UO₂F₂ (PDF 04-019-6181) et d'une bosse caractéristique de la présence d'une phase amorphe pour les temps de palier de 1 et 2 h (Figure

141d et e). A partir de 4 heures de temps de palier il se forme également la phase $UO_{2,9}$ (PDF 00-049-1389) (Figure 141c). Pour des temps de palier de 8 et 10 h la phase UO_2F_2 disparait et les phases UO_3 (PDF 00-018-1428) et $UO_{2,9}$ (PDF 00-049-1389) apparaissent (Figure 141b et a). Afin d'éviter la formation de $UO_{2,9}$ les essais ont été entrepris à 430 °C, toujours sous pression partielle d'eau de 55 mbar, en faisant varier la durée de recuit (Tableau 53). Pour les phases calcinées pendant 1 et 8 h la diffraction des rayons X révèle la présence de la phase anhydre UO_2F_2 (PDF 04-019-6181) et de la bosse caractéristique de la phase amorphe (Figure 142c et d). La phase traitée pendant 10 h a perdu toute cristallinité (Figure 142b), cependant le diffractogramme de la phase traitée pendant 15 h révèle la présence de UO_2F_2 , d' UO_3 , d' $UO_{2,9}$ et d'un pic non-attribué à 14 ° (2 θ).

Les difficultés à reproduire la synthèse de la phase amorphe par pyrohydrolyse à 430 °C, sous pression de 55 mbar et 10 h de recuit nécessiterait une étude plus approfondie.

Tableau 53 – Perte de masse observée lors de la calcination de UO₂F₂.3,44H₂O et phase(s) observé(s) sur les diffractogrammes en fonction du temps de palier, de la température de calcination pour une pression partielle d'eau de 55 mbar

	1 h	2 h	4 h	8 h	10 h	15 h
	Perte, %; Phase	Perte, %; Phase	Perte, %; Phase	Perte, %; Phase	Perte, %; Phase	Perte, %; Phase
450 °C	20,7 ; UO ₂ F ₂ + amorphe	UO ₂ F ₂ + amorphe	21,67 ; UO ₂ F ₂ + amorphe	UO ₃ +UO _{2,9} + amorphe	20 ; UO ₃ + UO _{2,9} + amorphe	
430 °C	19,2 ; UO ₂ F ₂ + amorphe			UO ₂ F ₂ + amorphe	19,12; amorphe	21,8 ; UO ₂ F ₂ + UO ₃ + UO _{2,9} + amorphe

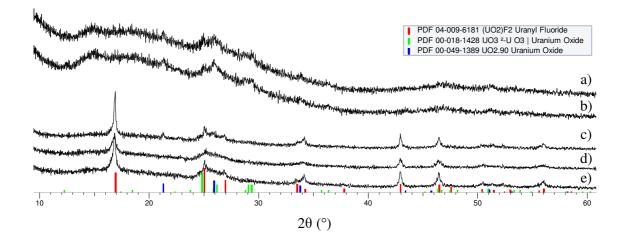


Figure 141 – Diffractogrammes des poudres issues du traitement thermique de UO₂F₂.3.44H₂O à 450 °C sous pression partielle d'eau de 55 mbar et calcinées pendant (a) 10 h (b) 8 h (c) 4 h (d) 2 h (e) 1 h

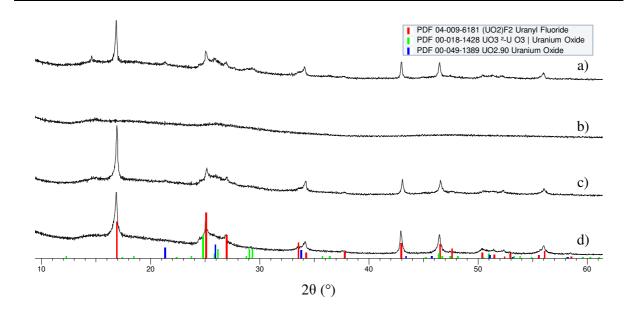


Figure 142 – Diffractogrammes des poudres issues du traitement thermique de UO₂F₂.3.44H₂O à 430 °C sous pression partielle d'eau de 55 mbar et calcinées pendant (a) 15 h (b) 10 h (c) 8 h (d) 1 h

3.6 - Étude structurale de (NH₄)₂Th(SO₄)₃

La structure cristalline de la phase $(NH_4)_2Th(SO_4)_3$, dont la structure n'avait pas été résolue sur monocristal, a été déterminée en utilisant un diffractomètre Bruker APEXII DUO équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD 4K et muni d'une microsource de molybdène $(\lambda_{Mo} = 0,71073 \text{ Å})$ d'une puissance de fonctionnement 30W (50 kV - 0,6 mA). L'analyse des données collectées ont montré l'existence de 2 domaines tournés de 180° par rapport à \vec{c}^* ainsi qu'une maille : C2/m (N = 12) a = 9,4632(2) Å, b = 16,2990(3) Å, c = 7,7511(1) Å, $\beta = 114,3454(9)$ °, V = 1089,22(3) ų déterminée à l'aide du logiciel CELL_NOW - Version 2008/4. Les données cristallographiques sont regroupées dans Tableau 54. Les correction d'absorption réalisées avec le programme TWINABS (Bruker AXS scaling for twinned crystals - Version 2012/1) conduisent à un $R_{int} = 4,84$ %. Le modèle structural déterminé par méthode « charge flipping » [230] et affiné par le programme Jana 2006 [231] conduit à $R_{obs} = 0,0668$ (Tableau 55). Les atomes d'hydrogène n'ont pas pu être localisé par Fourier différence.

L'analyse thermogravimétrique des monocristaux collectés et broyés révèle des pertes de masse expérimentale (55,61 %) supérieures à la perte de masse théorique de (NH₄)₂Th(SO₄)₃ (52,54 %). Ceci peut être expliqué par la présence de molécules d'eau libres entre les feuillets et d'eau d'adsorption partant avant 200 °C. Le départ de l'ammoniac et des sulfates a lieu à 450 °C ce qui conduit à la formation du sulfate de thorium anhydre Th(SO₄)₂. Ce dernier se décompose en ThO₂ à partir de 700 °C et la décomposition est complète à 840 °C.

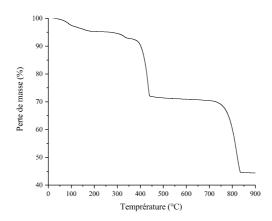


Figure 143 – ATG sous flux d'air de $(NH_4)_2Th(SO_4)_3$ (vitesse de chauffage 5 °C/min)

Tableau 54 – Données d'affinement de la structure cristalline (NH₄)₂Th(SO₄)₃

Formule empirique	H ₈ N ₂ O ₁₂ S ₃ Th ₁
Masse molaire	556,3
Température, °C	20
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m
a, Å	9,4632(2)
b, Å	16,2990(3)
c, Å	7,7511(1)
α, °	90
β, °	114,3454(9)
γ, °	90
Volume de maille, Å ³	1089,22(3)
Z	4
ρ _{calc} , g/cm ³	3,3923
μ, mm ⁻¹	14,333
F(000)	992
Taille de cristal, mm ³	0,109.0,098,0.042
Radiation	ΜοΚα (0,71073)
Gamme 2Θ pour la collecte de données, °	2,898 à 54,924
Plages d'indices	$-12 \le h \le 12, -20 \le k \le 20, -9 \le l \le 10$
Réflexions collectées	12026
Réflexions indépendantes (all/obs)*	6265/5843[Rint = 0,0484, Rsigma = 0,0631]
Données/restreintes/paramètres	6265/0/54
Goodness-of-fit on F ²	2,49
R ₁ Final [obs/all]	0,0668/0,0708
wR ₂ Final** [obs/all]	0,0811/0,0814
Largest diff. peak/hole, e/Å ³	4,34/-3,6
Matrice de la macle	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0,6753 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Taux de macle	0,535(3)/0,465(3)

 $[*]I \ge 3\overline{\sigma(I)'}$

 $^{**}w = 1/(s^2(F)+0.0001F^2)'$

Tableau 55 – Position des atomes, taux d'occupation et facteurs de déplacement de (NH₄)₂Th(SO₄)₃

	Taux d'occupation	X	y		Z	U	iso		
Th1	1	0	0,16960(3)		0	*0,0165(2)			
S1	1	-0,2558(7)	0,17788(20)		0,2036(4)	*0,0609(17)			
S2	1	0,2121(7)	0		0,1902(5)	*0,066(2)			
N1	1	0,5	0,1533(8)		0,5	0,054(4)			
N2	0.5	0,5491(19)	0		0,015(4)	0,015(5)			
N3	1	0	0		0,5	0,059(5)			
011	1	0,2027(10)	0,2409(7)		0,2685(11)	0,066(3)			
O12	1	-0,2911(9)	0,1104(6)		0,2996(11)	0,053(2)			
O13	1	-0,082(2)	0,1834(7)		0,2603(16)	0,112(4)			
O14	1	-0,4003(13)	0,1808(6)		0,007(2)	0,093(3)			
O21	1	0,1495(11)	0,0772(7)		0,2600(16)	0,090(4)			
O22	1	0,3785(12)	0		0,2809(15)	0,050(3)			
O24	1	0,148(3)	0		-0,002(3)	0,137(6)			
Facteurs de déplacement anisotropique									
	Taux d'occupation	U11	U22	U33	U12	U13	U23		
Th1	1	0,0121(3)	0,0228(3)	0,0139(2)	0	0,0048(3)	0		
S1	1	0,104(3)	0,050(2)	0,0157(13)	0,003(2)	0,012(2)	0,0059(12)		
S2	1	0,055(3)	0,112(5)	0,0159(19)	0	0,000(2)	0		

^{*} Les atomes affinés en aniso