



HAL
open science

Réactivité sonochimique d'oxydes d'actinides nanocristallins

Laura Bonato

► **To cite this version:**

Laura Bonato. Réactivité sonochimique d'oxydes d'actinides nanocristallins. Matériaux. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONT050 . tel-03173553

HAL Id: tel-03173553

<https://theses.hal.science/tel-03173553>

Submitted on 18 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule (UMR 5257)

Réactivité sonochimique d'oxydes d'actinides nanocristallins

Présentée par Laura BONATO
Le 13 novembre 2020

Sous la direction de Sergueï NIKITENKO

Devant le jury composé de

Mme Claire LE NAOUR, CR, CNRS Université Paris-Saclay

M Christophe DEN AUWER, Pr, Université Côte d'Azur

M André AYRAL, Pr, Université de Montpellier

M Olaf WALTER, Dr, European Commission

M Sergueï NIKITENKO, DR, CNRS Montpellier

M Matthieu VIROT, Dr, CEA Marcoule

M Philippe MOISY, DR, CEA Marcoule

M Thomas DUMAS, Dr, CEA Marcoule

Rapporteur

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Directeur de thèse

Encadrant

Invité

Invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont fait l'objet de plusieurs communications écrites, orales et par affiche, détaillées ci-dessous :

Publications

- **Deciphering the Crystal Structure of a Scarce 1D Polymeric Thorium Peroxo Sulfate**, L. Bonato, M. Viro, T. Dumas, A. Mesbah, P. Lecante, D. Prieur, X. Le Goff, C. Hennig, N. Dacheux, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Chemistry A European Journal*, 25 (2019) 9580-9585
- **Probing the local structure of nanoscale actinide oxides: a comparison between PuO₂ and ThO₂ nanoparticles rules out PuO_{2+x} hypothesis**, L. Bonato, M. Viro, T. Dumas, A. Mesbah, E. Dalodière, O. Dieste Blanco, T. Wiss, X. Le Goff, M. Odorico, D. Prieur, A. Rossberg, L. Venault, N. Dacheux, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Nanoscale Advances*, 2 (2020) 214-224
- **Sonochemical dissolution of nanoscale ThO₂ and partial conversion into a thorium peroxo sulfate**, L. Bonato, M. Viro, X. Le Goff, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Ultrasonics Sonochemistry*, 69 (2020) 105235

Communications orales

- **“Ultrasound-assisted conversion of ThO₂ into a Th peroxo sulfate”**, 4th International Workshop on Advanced Techniques in Actinide Spectroscopy, Nice (France), 06-09 November 2018
- **“Partial sonochemical conversion of nanostructured ThO₂ into 1D Th(IV) peroxo sulfate”**, 49^{èmes} Journées des Actinides, Erice (Italy), 14-18 April 2019
- **“Comportement de UO₂ et ThO₂ nanostructurés sous irradiation ultrasonore”**, 5^{èmes} Journées Scientifiques Ultrasons et Procédés, Orange (France), 19-21 mai 2019

Communications par affiche

- **“Sonochemical Behaviour of Nanostructured Thorium Oxide (ThO₂)”**, 16th Meeting of the European Society of Sonochemistry, Besançon (France), 15-19 April 2018
- **“Comportement de UO₂ et ThO₂ Nanostructurés sous Irradiation Ultrasonore”**, 19^{èmes} Journées Scientifiques de Marcoule, Bagnols-sur-Cèze (France), 17-18 septembre 2019
- **“Behavior of Nanoscaled PuO₂ and ThO₂ under Ultrasonic Irradiation”**, *Plutonium Futures – The Science 2020*, Montpellier (France), 07-12 June 2020, **cancelled due to Covid-19**

Remerciements

A l'issue de ces 3 ans, je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à ces travaux de thèse. Je remercie particulièrement Damien Prieur de l'ESRF à Grenoble pour nous avoir permis de réaliser les analyses EXAFS sur les échantillons de ThO_2 et PuO_2 ainsi que l'analyse DRX sur synchrotron du peroxy sulfate de thorium. Je remercie également Thierry Wiss et Oliver Dieste-Blanco pour nous avoir accueilli au JRC à Karlsruhe et pour avoir effectué les analyses MET-HR sur les échantillons de PuO_2 . Merci à Pierre Lecante du CEMES à Toulouse pour avoir réalisé les analyses RDF des échantillons de Th. Enfin merci à Thomas Dumas et à Adel Mesbah pour le traitement des données EXAFS et DRX.

J'aimerais tout d'abord adresser mes remerciements à mon directeur de thèse, Sergueï Nikitenko, pour avoir encadré cette thèse, pour s'être toujours rendu disponible afin de discuter des résultats obtenus et pour son avis scientifique.

Mes remerciements vont ensuite à mon encadrant de thèse, Matthieu Virot, qui a su être présent tout au long de ces trois années tant sur le plan professionnel que personnel. Tu m'as apporté un encadrement de grande qualité concernant ces travaux de recherche mais tu as été très attentif également à mon bien-être personnel au cours de cette thèse et je t'en remercie. Merci aussi pour nos petites sorties course à pied le midi pour décompresser et pour m'avoir fait découvrir Strava :)

Je souhaite remercier l'équipe du LSFC qui m'a accompagné durant ces 3 années de thèse. Merci à Tony pour son aide au labo et pour nos discussions moto. Je remercie aussi Rachel pour sa bonne humeur et ses goûters partagés dans notre bureau. Enfin je remercie les thésards et surtout les thésardes du bureau L2.10 (je crois) qui ont partagé ces 3 ans de thèse avec moi, merci pour les pauses café, pour les conseils notamment au moment de la mise en page du manuscrit et également pour les sorties à Avignon et tout le reste. Je vous souhaite bon courage pour la suite, surtout en cette période si particulière.

Je souhaite également remercier les techniciennes du L18 sur Atalante, Jackie et Emilie, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire, pour leur sympathie et leur aide dans les manipes même si je n'ai pas eu la chance de les côtoyer longtemps.

Ces trois années de thèse se traduisent par une expérience professionnelle unique mais également par des rencontres exceptionnelles. Un grand merci donc à toutes les personnes que j'ai rencontré au cours de cette aventure et qui sont devenus des amis, merci pour votre présence, votre soutien et pour tous ces bons moments partagés ensemble.

Enfin, je veux remercier ma famille qui m'a aidé et soutenu dans mes choix pendant ces longues années d'étude et qui a suivi ce travail de thèse de près malgré l'incompréhension dès le titre. Merci à Régis d'avoir été là, merci pour tes encouragements et ta patience surtout les derniers mois. Votre fierté est la plus belle des récompenses.

Table des matières

Liste des Figures	1
Liste des Tableaux	7
Introduction	9
CHAPITRE 1	11
Etude bibliographique	13
I. Les matériaux nanocristallins	13
I.1. Oxydes nanocristallins	14
I.1.1. Propriétés des oxydes nanocristallins	14
I.1.2. Synthèses d’oxydes nanocristallins	17
I.1.3. Techniques de caractérisation des nanomatériaux	22
I.1.4. Applications des oxydes nanocristallins	27
I.2. Oxydes d’actinides nanocristallins.....	30
I.2.1. Effet de la taille des particules sur la structure locale des oxydes d’actinides nanocristallins.....	30
I.2.2. Synthèses de nanoparticules d’oxyde d’actinide	33
I.2.3. Les nanoparticules d’actinides dans l’environnement	40
I.2.4. Les nanoparticules d’actinides dans l’industrie	44
II. La sonochimie	46
II.1. Généralités	47
II.2. La cavitation acoustique	48
II.2.1. Présentation	48
II.2.2. Théorie du point chaud.....	49
II.2.3. Paramètres opératoires agissant sur la cavitation acoustique	50
II.3. Effets physiques.....	52
II.3.1. Microjets et ondes de choc	52
II.3.2. Courants acoustiques.....	53
II.3.3. Effets thermiques	53
II.4. Effets chimiques	53
II.4.1. Dans l’eau.....	54
II.4.2. En solution aqueuse nitrique	55

III. Réactivité sonochimique des actinides	58
III.1. En solution homogène.....	58
III.2. En milieu hétérogène (solide/liquide).....	59
IV. Conclusions de l'étude bibliographique	62
CHAPITRE 2	65
Matériels et Méthodes	67
I. Synthèse et caractérisation des oxydes.....	67
I.1. Précipitation d'oxalates d'actinides et conversion en oxydes	67
I.1.1. Oxyde de thorium	67
I.1.2. Oxyde de plutonium	70
I.2. Préparation des nanopoudres AnO ₂ par précipitation basique	72
II. Expériences sonochimiques	74
II.1. Installation ICSM (LSFC)	74
II.1.1. Montage basse fréquence (20 kHz)	74
II.1.2. Montage haute fréquence (345 kHz).....	75
II.2. Installation Atalante (L18)	76
II.3. Caractérisation des réacteurs.....	77
II.3.1. Par calorimétrie	77
II.3.2. Par dosage de H ₂ O ₂	79
III. Techniques d'analyse	80
III.1. Spectroscopie d'absorption UV-Vis.....	80
III.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)...	81
III.3. Mesure de surface spécifique (méthode BET).....	81
III.4. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATD-ATG)	82
III.5. Diffraction des rayons X.....	82
III.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X	84
III.7. Fonction de distribution de paires	87
III.8. Microscopie électronique à balayage	87
III.9. Microscopie électronique en transmission	88
III.10. Microscopie à force atomique	89
III.11. Spectroscopies vibrationnelles	89
CHAPITRE 3	91
Relation taille vs. structure locale pour des oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins.....	93

I. Etude de la morphologie et de la taille des particules des oxydes de plutonium et de thorium	93
II. Etude de la structure locale d'An(IV) par spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS)	101
III. Discussion	108
IV. Conclusions	109
CHAPITRE 4	111
Dissolution sonochimique de ThO₂ nanocristallin	113
I. Etude de la dissolution de ThO ₂ nanocristallin sous irradiation ultrasonore.....	114
I.1. Effet des différents milieux	114
I.2. Effet du traitement ultrasonore	115
I.3. Effet de la formation de H ₂ O ₂	116
I.4. Effet de la structuration de l'oxyde	118
II. Caractérisation de la phase solide résiduelle	119
III. Conversion partielle de ThO ₂ en un peroxy sulfate de thorium	123
III.1. Mise en évidence d'une nouvelle phase cristalline	123
III.2. Proposition d'un mécanisme de dissolution pour ThO ₂	127
IV. Conclusions	129
CHAPITRE 5	131
Synthèse et caractérisation structurale d'un peroxy sulfate de thorium.....	133
I. Préparation du peroxy sulfate de thorium.....	134
I.1. Synthèse	134
I.2. Caractérisation du composé.....	135
I.3. Détermination de la formule chimique	138
II. Résolution de la structure cristalline	139
II.1. Combinaison des approches expérimentales par EXAFS et DRX sur synchrotron	139
II.2. Description de la structure cristalline	143
II.3. Validation du modèle structural	145
III. Traitement thermique	146
III.1. Identification des composés intermédiaires	146
III.2. Caractérisation des composés intermédiaires et finaux	147
IV. Conclusions	149
CHAPITRE 6	151
Réactivité sonochimique de PuO₂ nanocristallin	153

I. Etude de la dissolution de PuO₂ nanocristallin sous l'effet des ultrasons	154
I.1. Effet des différents milieux	154
I.2. Effet de la formation de H ₂ O ₂	157
II. Caractérisation de la phase solide résiduelle	159
III. Préparation d'un peroxyde de Pu(IV)	163
IV. Conclusions	165
Conclusions et Perspectives	167
Références bibliographiques	173
ANNEXES.....	193
Annexe 1 : Préparation d'une solution purifiée de Pu(IV) en milieu nitrique	195
I. Dissolution	195
II. Concentration.....	195
III. Ajustement de l'acidité de la solution	195
IV. Purification.....	196
Annexe 2 : Dosage spectrophotométrique de H₂O₂.....	199
I. Principe	199
II. Préparation des réactifs	199
III. Dosage absorptiométrique du peroxyde d'hydrogène.....	200
III.1. Etalonnage	200
III.2. Dosage	201
Annexe 3 : Analyse des échantillons de ThO₂ par la fonction de distribution de paires	203
Annexe 4 : Sonolyses d'une solution de nitrate de thorium en milieu sulfurique	205
Annexe 5 : Synthèse et caractérisation d'un peroxyde nitrate de thorium	207
I. Synthèse.....	207
II. Caractérisation du composé.....	207

Liste des Figures

Figure 1 : Relation entre la contribution de surface et la taille des particules sphériques.	14
Figure 2 : Le paramètre de maille de CeO_2 augmente avec la diminution de la taille des particules quand la taille des particules est plus petite que 20 nm.[8]	15
Figure 3 : Comparaison entre les spectres HERFD-XANES Ce L_{III} expérimentaux et calculés de CeO_2 2 nm et CeO_2 bulk.[10]	16
Figure 4 : Mesures expérimentales typiques (MET, MEB, AFM) d'une solution de silicate monodisperse (Ludox SM-30). [56]	26
Figure 5 : Variation du paramètre de maille de ThO_2 en fonction de la taille des particules.[95]	31
Figure 6 : Comparaison des spectres XANES HERFD au seuil L_{III} du Th expérimentaux et simulés.[96]	32
Figure 7 : Variation de N_{Pu} , N_{Om} et N_{Os} en fonction du rapport surface-sur-volume des particules de plutonium.[4]	33
Figure 8 : Observations MET de ThO_2 et UO_2 nanocristallins obtenus à 600°C (la barre d'échelle correspond à 5 nm pour les images de gauche et 20 nm pour les images de droite).[108]	35
Figure 9 : Observations MET d' AnO_2 nanocristallins obtenus par décomposition hydrothermale des précurseurs oxalates correspondants (la barre d'échelle correspond à 50 nm pour les images de gauche et 5 nm pour les images de droite).[114]	39
Figure 10 : Représentation schématique de la condensation de dimères et trimères $\text{Pu}_x\text{O}_y(\text{OH})_{4x-2y}(\text{H}_2\text{O})_{2x+2+y}$. [152]	44
Figure 11 : (a.) Micrographie MEB à fort grossissement de la surface fracturée d'un combustible UO_2 LWR avec un taux de combustion local d'environ 160 GWd/tHM.[157] (b.) Observation MEB à fort grossissement du bord fracturé d'une pastille d' UO_2 irradiée jusqu'à 61 GWd/tU : des sous-grains ronds et polyédriques sont signalés.[160]	45
Figure 12 : Représentation schématique du phénomène de cavitation acoustique.[166]	49
Figure 13: Représentation de l'implosion asymétrique d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface solide étendue.....	52
Figure 14 : Proposition d'un mécanisme de formation des colloïdes de Pu sous ultrasons.[219]	61
Figure 15 : Protocole de calcination des oxalates de thorium.....	68
Figure 16 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus pour les oxydes de thorium préparés à 485°C, 600°C et 1000°C.	68
Figure 17 : Observations MEB des oxydes de thorium préparés par calcination d'oxalates de Th(IV) à 485°C, 600°C et 1000°C.	69
Figure 18 : Protocole de calcination des oxalates de plutonium.	70
Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus pour les oxydes de plutonium préparés à 485°C, 660°C et 1200°C.	71

Figure 20 : Observations MEB des oxydes de plutonium préparés par calcination d'oxalates de Pu(IV) et de Pu(III) à 660°C.	72
Figure 21 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus pour les nanopoudres de ThO ₂ et PuO ₂ préparés à 485°C et 1000°C.	73
Figure 22 : Observations MEB des nanopoudres de ThO ₂ préparées par calcination d'hydroxydes de Th(IV) à 485°C et 1000°C.	74
Figure 23 : Photographies du montage du réacteur sonochimique à basse fréquence ultrasonore (20 kHz).	75
Figure 24 : Photographie du montage du réacteur sonochimique à haute fréquence ultrasonore (345 kHz). Note : sur cette photo, la couleur bleue résulte de la lumière émise par une solution de luminol.	76
Figure 25 : Photographies des montages (a.) basse fréquence (20 kHz) et (b.) haute fréquence (345 kHz) mis en place en boîte à gants sur l'installation Atalante (laboratoire L18) pour les sonolyses de PuO ₂	76
Figure 26 : Exemple de la variation de la température d'un volume d'eau distillée (50 mL) en fonction du temps de sonolyse (f = 20 kHz, V = 50 mL, P _{ac} = 0,37 W.mL ⁻¹).[219]	78
Figure 27 : Puissance acoustique absorbée par l'eau en fonction de l'amplitude du générateur (f = 20 kHz, V = 50 mL).[219]	78
Figure 28 : Digrammes DRX expérimentaux et calculés obtenus sur un échantillon de ThO ₂ . La différence obtenue à partir de l'affinement Rietveld est tracée en bleu.	83
Figure 29 : Spectre XAFS théorique permettant d'observer les principales régions.	85
Figure 30 : Schéma représentant les montages expérimentaux d'absorption de rayons X en transmission (a.) et en détection de fluorescence (b.).	86
Figure 31 : (a.) Spectres de réflectance diffuse obtenus à partir des échantillons de PuO ₂ . (b.) Spectres de réflectance diffuse obtenus à partir d'un colloïde de Pu(IV) et de PuO ₂ (voie oxalique, 485°C, 2 h).	94
Figure 32 : Images MET-HR et diagrammes de diffraction d'électrons correspondants (inserts) obtenus pour les échantillons de ThO ₂ (à gauche, la barre d'échelle correspond à 10 nm) et PuO ₂ (à droite, la barre d'échelle correspond à 20 nm).	95
Figure 33 : Corrélation des mesures de taille de particules obtenues par MET-HR (mesures sur les images) et par DRX (affinement Rietveld) pour les petites valeurs (a.) et les plus grandes valeurs (b.) de taille de particules. La ligne rouge est la fonction bissectrice.	96
Figure 34 : Paramètre de contrainte (strain, %) en fonction de la taille des particules (nm) déterminé par DRX (affinement Rietveld) pour les échantillons de ThO ₂	98
Figure 35 : Images AFM soulignant l'organisation à l'échelle nanoscopique des échantillons de ThO ₂ . L'absence de nanostructuration est mise en évidence pour le précurseur d'oxalate de Th.	99
Figure 36 : Spectres Raman observés pour les échantillons de (a.) ThO ₂ et (b.) PuO ₂ obtenus à différentes températures de calcination. *Artefact attribué à une poussière sur le miroir du spectromètre. Les inserts représentent la variation du paramètre FWHM et de la position de la bande T _{2g} en fonction de la température de calcination. Note : la valeur de la position de la bande T _{2g} pour PuO ₂ à 1200°C dans l'insert est issue de la littérature.[256,257]	100
Figure 37 : Spectres XANES normalisés pour les échantillons de ThO ₂ (a., c.) et de PuO ₂ (b., d.) obtenus à différentes températures de calcination.	102

Figure 38 : Spectres EXAFS expérimentaux représentant $k^3\chi(k)$ en fonction du vecteur k observés pour les échantillons de ThO_2 (à gauche) et PuO_2 (à droite) obtenus par calcination des précurseurs à différentes températures.	103
Figure 39 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS pour une sélection d'échantillons de ThO_2 (a.) et PuO_2 (b.).	104
Figure 40 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS centrées sur la sphère de coordination An-O pour les échantillons de (a.) ThO_2 et (b.) PuO_2 obtenus par calcination des précurseurs à différentes températures.	105
Figure 41 : Variation du DWF de la sphère An-O (a.) et du nombre de coordination An-An (b.) en fonction de la taille des particules pour PuO_2 (données en bleu) et ThO_2 (données en rouge) déterminée par DRX (affinement Rietveld).	107
Figure 42 : Courbes de dissolution de ThO_2 nanocristallins observées sous ultrasons à 20 kHz (20°C, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$) dans H_2O pure, H_2SO_4 0,05 M et H_2SO_4 0,5 M pour (a.) ThO_2 n-STR et (b.) ThO_2 n-PWD. Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.	115
Figure 43 : Courbes de dissolution ($\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C) observées pour (a.) ThO_2 n-STR et (b.) ThO_2 n-PWD dispersés dans H_2SO_4 0,05 M à 20 kHz (0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$), 345 kHz (0,19 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$) et en conditions silencieuses. Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.	116
Figure 44 : Représentation des vitesses de formation de H_2O_2 initiales observées dans les différents milieux ($\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C) à 20 kHz (0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$) ou 345 kHz (0,19 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$) pour ThO_2 n-STR et ThO_2 n-PWD calcinés à 485°C.	117
Figure 45 : (a.) Courbes de dissolution sonochimique observées pour ThO_2 nanostructuré dans H_2SO_4 0,5 M à 20 kHz (20°C, 0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$) pour les différentes atmosphères utilisées. (b.) Courbes de dissolution sonochimique (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C, 0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$) pour ThO_2 nanostructuré dispersé dans H_2SO_4 0,05 M sans ajout de H_2O_2 et en présence de H_2O_2 0,01 M introduit dans le réacteur à $t = 0$ min. Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.	118
Figure 46 : Courbes de dissolution sonochimique ($\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C) observées pour les échantillons de ThO_2 calcinés à 485°C ou 1000°C (voie oxalique) dispersés dans H_2SO_4 0,5 M à 20 kHz (0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$). Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.	119
Figure 47 : Images MEB acquises sur ThO_2 nanostructuré de départ (485°C) et son résidu de sonolyse correspondant obtenu dans l'eau pure pour différents temps de sonolyse (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C, 0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$).	120
Figure 48 : Images MET-HR des échantillons de ThO_2 de départ (n-STR et n-PWD) et de leurs résidus de sonolyse correspondants observés dans H_2SO_4 0,05 M (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C, 0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$).	120
Figure 49 : Spectres Raman normalisés observés pour ThO_2 de référence (1000°C), ThO_2 nanostructuré (a.) et la nanopoudre de ThO_2 (b.) et leurs résidus de sonolyse correspondants obtenus en milieu sulfurique (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C, 0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$). *artefact attribué à une poussière sur le miroir du spectromètre.	121
Figure 50 : Spectres Raman normalisés des résidus de sonolyse de ThO_2 nanostructuré (485°C) dans l'eau pour différents temps de sonolyse (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C, 0,34 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$). *artefact attribué à une poussière sur le miroir du spectromètre. Les inserts représentent le paramètre FWHM et la position de la bande T_{2g} en fonction du temps de sonolyse.	123

Figure 51 : Diagrammes DRX normalisés (bruit de fond corrigé) enregistrés sur les résidus de sonolyse traités dans différents milieux (20 kHz, Ar/(20%)O ₂ , 20°C, 0,34 W.mL ⁻¹) pour (a.) ThO ₂ nanostructuré n-STR (485°C) et (c.) la nanopoudre de ThO ₂ n-PWD (485°C), et comparés avec celui d'un peroxy sulfate de thorium synthétisé sans ultrasons (diffractogramme violet). Agrandissement des diagrammes DRX normalisés enregistrés sur les résidus de sonolyse traités dans H ₂ SO ₄ 0,05 M pour (b.) ThO ₂ nanostructuré n-STR (485°C) et (d.) la nanopoudre de ThO ₂ n-PWD (485°C).	124
Figure 52 : Diagrammes DRX normalisés (bruit de fond corrigé) des résidus de sonolyse dans H ₂ SO ₄ 0,05 M pour (a.) ThO ₂ n-STR (485°C) et (b.) ThO ₂ n-PWD (485°C) à 20 kHz, 345 kHz et en conditions silencieuses. Le diagramme violet (bruit de fond corrigé) est obtenu à partir d'un peroxy sulfate de thorium synthétisé sans ultrasons (synthèse et description dans le chapitre 5).	125
Figure 53 : Images MEB des échantillons de ThO ₂ de départ (n-STR et n-PWD) et de leurs résidus de sonolyse correspondants observés dans H ₂ SO ₄ 0,05 M (20 kHz, Ar/(20%)O ₂ , 20°C, 0,34 W.mL ⁻¹).	126
Figure 54 : Images MET couplées à la cartographie EDX du résidu de sonolyse obtenu après sonolyse à 20 kHz de ThO ₂ nanostructuré (485°C) dans H ₂ SO ₄ 0,05 M (Ar/(20%)O ₂ , 20°C, 0,34 W.mL ⁻¹).	126
Figure 55 : Schéma de la dissolution assistée par ultrasons de ThO ₂	128
Figure 56 : Diagramme de spéciation pour une solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M qui montre la dissociation de H ₂ SO ₄ dans la gamme de pH de notre étude, principalement sous la forme HSO ₄ ⁻ . Le diagramme est tracé avec le logiciel HySS (Hyperquad Simulation and Speciation).[295]	129
Figure 57 : Diagrammes DRX des différents précipités obtenus correspondants à (a.) un peroxy sulfate de thorium et (b.) un peroxy nitrate de thorium.	135
Figure 58 : Diagrammes DRX correspondants au Th peroxy sulfate supposé synthétisé en conditions silencieuses (en bleu), au résidu de sonolyse de ThO ₂ nanostructuré (485°C) traité dans H ₂ SO ₄ 0,05 M (20 kHz, Ar/(20%)O ₂ , 20°C, 0,34 W.mL ⁻¹) (en rouge) et à ThO ₂ nanostructuré de départ préparé à 485°C (voie oxalique) (en vert).	136
Figure 59 : Images MEB (à gauche), AFM (au milieu) et MET-HR (à droite) du composé supposé de peroxy sulfate de thorium.	137
Figure 60 : Spectres Raman normalisé (à gauche, λ = 532 nm, 39 mW) et IRTF (à droite) du peroxy sulfate de thorium.	137
Figure 61 : (a.) Courbes ATD-ATG obtenues pour le peroxy sulfate de thorium. (b.) Résultats ATG-MS obtenus pour le peroxy sulfate de thorium. La perte de l'eau est en violet, celle du dioxygène en rouge et celle du dioxyde de soufre est en vert (données en unité arbitraire).	139
Figure 62 : (a.) Spectre EXAFS pondéré en k ³ expérimental (courbe bleue) comparé au spectre ajusté obtenu à partir de la structure résolue par analyse DRX sur synchrotron (cercles rouges). (b.) Transformée de Fourier du spectre EXAFS expérimental (courbe bleue) comparée à la transformée de Fourier ajustée dérivée de la structure résolue par analyse DRX sur synchrotron (cercles rouges). L'ajustement est obtenu dans la gamme 2 Å ⁻¹ < k < 13 Å ⁻¹ . Les chemins de diffusion pour les différentes sphères sont marqués avec des lignes pointillées. O _s , O _m et O _l représentent les distances courtes, moyennes et longues, respectivement, pour la sphère oxygène.	140

Figure 63 : Fonction de distribution radiale (RDF) expérimentale (courbe bleue) et simulée (courbe rouge) obtenue pour le peroxy sulfate de thorium. L'insert représente un agrandissement de la Figure pour les distances courtes de la RDF expérimentale.	141
Figure 64 : Diagrammes expérimentaux et calculés liés aux mesures DRX sur synchrotron (monochromateur Si(111), $\lambda = 0,77490 \text{ \AA}$) du peroxy sulfate de thorium. Les différences obtenues à partir de l'affinement Rietveld sont tracées en bleu.	142
Figure 65 : Arrangement de l'unité asymétrique $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ le long de la direction [001].	143
Figure 66 : Arrangement de l'unité asymétrique $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ formant des chaînes polymériques le long de l'axe c et mettant en évidence la présence de ligands peroxy pontant $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$, de molécules d'eau coordonnées et de ligands sulfates à la fois bidentate et monodentate.	144
Figure 67 : Chemins de diffusion Th-Th obtenus à partir de la structure résolue par DRX sur synchrotron mettant en évidence les signaux de phase opposés pour ces distances conduisant à des interférences destructrices et à un signal perturbé pour les interactions Th-Th. La courbe bleue est pour les distances Th-Th courtes ($3,91 \text{ \AA}$) tandis que la courbe rouge représente les distances Th-Th longues ($4,17 \text{ \AA}$).	146
Figure 68 : Diagrammes DRX-HT sélectionnés lors de la décomposition thermique du peroxy sulfate de thorium.	147
Figure 69 : Images MEB (en haut), AFM (au milieu) et MET-HR (en bas, la barre d'échelle correspond à 10 nm à gauche et 50 nm à droite) du composé intermédiaire $\text{ThO}(\text{SO}_4)$ préparé à 600°C (à gauche) et du composé final ThO_2 préparé à 1000°C (à droite).	148
Figure 70 : Spectres Raman normalisés (à gauche) et IRTF (à droite) du peroxy sulfate de thorium $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (en bleu foncé), du composé intermédiaire $\text{ThO}(\text{SO}_4)$ préparé à 600°C (en vert) et du composé final ThO_2 préparé à 1000°C (en bleu clair).	149
Figure 71 : Représentation de la structure cristalline du peroxy sulfate de thorium $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	150
Figure 72 : Spectres d'absorption UV-vis obtenus lors de la dissolution de PuO_2 nanocristallins sous ultrasons à 20 kHz (20°C , $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, $0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) dans H_2O pure pour (a.) PuO_2 n-STR et (b.) PuO_2 n-PWD. *artefact attribué aux fibres optiques du spectrophotomètre.	154
Figure 73 : Spectres d'absorption UV-vis observés lors des études de dissolution sonochimique de PuO_2 nanocristallins à 20 kHz (20°C , $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, $0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) pour (a.) PuO_2 n-STR dans H_2SO_4 0,05 M, (b.) PuO_2 n-STR dans H_2SO_4 0,5 M et (c. et d.) PuO_2 n-PWD dans H_2SO_4 0,5 M. *artefact attribué aux fibres optiques du spectrophotomètre.	156
Figure 74 : (a.) Cinétiques d'accumulation de Pu(IV) (en rouge) et de Pu(III) (en bleu) observées lors de la sonolyse de PuO_2 n-PWD dans H_2SO_4 0,5 M à 20 kHz (20°C , $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, $0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$). (b.) Vitesse de formation de H_2O_2 observée lors de la sonolyse de PuO_2 n-PWD dans H_2SO_4 0,5 M à 20 kHz (20°C , $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, $0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$). Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.	157
Figure 75 : Représentation des vitesses initiales de formation sonochimique de H_2O_2 observées dans les différents milieux ($\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C) à 20 kHz ($0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) pour (a.) ThO_2 n-STR et ThO_2 n-PWD calcinés à 485°C et (b.) PuO_2 n-STR et PuO_2 n-PWD calcinés à 485°C	158
Figure 76 : Diagrammes DRX normalisés (bruit de fond corrigé) enregistrés sur les résidus de sonolyse obtenus dans différents milieux (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) pour PuO_2 nanostructuré (n-STR).	160

Figure 77 : Images MEB acquises sur PuO ₂ nanostructuré (n-STR) de départ (485°C) et ses résidus de sonolyse correspondants obtenus dans H ₂ O pure et dans H ₂ SO ₄ 0,05 M (20 kHz, Ar/(20%)O ₂ , 20°C, 0,34 W.mL ⁻¹).	160
Figure 78 : Images MET-HR des échantillons de PuO ₂ de départ (n-STR et n-PWD) et de leurs résidus de sonolyse correspondants observés dans H ₂ SO ₄ 0,5 M (20 kHz, Ar/(20%)O ₂ , 20°C, 0,34 W.mL ⁻¹). Les inserts représentent les diagrammes de diffraction d'électrons correspondants.	161
Figure 79 : Spectres de réflectance diffuse enregistrés sur les échantillons de PuO ₂ de départ ((a.) n-STR et (b.) n-PWD) et leurs résidus de sonolyse correspondants obtenus dans les différents milieux (20 kHz, Ar/(20%)O ₂ , 20°C, 0,34 W.mL ⁻¹).	163
Figure 80 : Spectre d'absorption UV-vis de la solution de Pu(IV) mise en contact avec du peroxyde d'hydrogène en milieu sulfurique.....	164
Figure 81 : Images MET-HR de la solution de Pu(IV) mise en contact avec du peroxyde d'hydrogène. L'insert représente le diagramme de diffraction d'électrons correspondant.	165
Figure 82 : Purification d'une solution de plutonium par élution sur une résine échangeuse d'anions.....	197
Figure 83 : Exemple de spectre d'absorption UV-visible obtenu lors de la purification d'une solution de Pu (dilution 50).....	197
Figure 84 : (a.) Spectres d'absorption UV-visible du complexe H ₂ O ₂ -Ti(IV) obtenus pour différentes concentrations en H ₂ O ₂ . (b.) Droite d'étalonnage correspondante représentant la variation de l'absorbance maximale du complexe en fonction de la concentration en H ₂ O ₂ . La pente de la droite permet d'obtenir le coefficient d'extinction molaire du complexe.	201
Figure 85 : Comparaison des mesures RDF expérimentales obtenues pour (a.) les échantillons de ThO ₂ calcinés à 485°C (voies oxalique et nanopoudre) et (b.) les échantillons de ThO ₂ n-PWD calcinés à 485°C et 1000°C.	203
Figure 86 : (a.) Courbes de dissolution sonochimiques (Ar/(20%)O ₂ , 20°C) observées pour Th(NO ₃) ₄ .5H ₂ O dispersé dans H ₂ SO ₄ 0,05 M à 20 kHz (0,34 W.mL ⁻¹) ou 345 kHz (0,19 W.mL ⁻¹). (b.) Diagrammes DRX (bruit de fond corrigé) enregistrés sur les résidus de sonolyse traités dans H ₂ SO ₄ 0,05 M (20 kHz, Ar/(20%)O ₂ , 20°C, 0,34 W.mL ⁻¹) pour Th(NO ₃) ₄ .5H ₂ O, et comparés avec celui d'un peroxyde nitrate de thorium synthétisé sans ultrasons (diffractogramme orange).	206
Figure 87 : Diagrammes DRX correspondants au Th peroxyde nitrate supposé synthétisé en conditions silencieuses avec (a.) la mesure réalisée au CEA de Marcoule (raie K α du Cu) et (b.) la mesure réalisée au CEMES de Toulouse (raie K α du Mo).....	208
Figure 88 : Fonction de distribution radiale (RDF) expérimentale obtenue pour le peroxyde nitrate de thorium. L'insert représente un agrandissement de la Figure pour les distances courtes de la RDF expérimentale.	208
Figure 89 : Images MEB (à gauche) et MET-HR (à droite) du composé supposé de peroxyde nitrate de thorium.	209
Figure 90 : Spectres Raman normalisé (à gauche, $\lambda = 532$ nm, 39 mW) et IRTF (à droite) du peroxyde nitrate de thorium.	210
Figure 91 : Courbes ATD-ATG obtenues pour le peroxyde nitrate de thorium.....	211

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Résumé des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de nanoparticules adapté de Mourdikoudis et al.[49].....	23
Tableau 2 : Résumé des différentes méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxydes d'actinides adapté de Popa et Walter.[113].....	36
Tableau 3 : Vitesses de formation de H ₂ O ₂ (μM.min ⁻¹) lors de la sonolyse de l'eau à différentes fréquences ultrasonores et pour différents gaz.[175]	55
Tableau 4 : Surfaces spécifiques et pertes de masse mesurées pour les différents oxydes de thorium.	69
Tableau 5 : Surfaces spécifiques mesurées par méthode BET pour les différents oxydes de plutonium préparés par conversion thermique d'oxalates de Pu(III) ou Pu(IV).....	71
Tableau 6 : Surfaces spécifiques mesurées par méthode BET pour les nanopoudres de ThO ₂ et PuO ₂ préparées par conversion thermique d'hydroxydes d'An(IV) à 485 °C.	73
Tableau 7 : Puissances acoustiques absorbées mesurées par calorimétrie dans l'eau pure en fonction de la puissance électrique LP* transmise au transducteur.[219]	78
Tableau 8 : Vitesses de formation d'H ₂ O ₂ mesurées lors de la sonolyse de différents milieux à 20 kHz (0,34 W.mL ⁻¹) et 345 kHz (0,19 W.mL ⁻¹) sous Ar et Ar/(20%)O ₂	79
Tableau 9 : Longueurs d'onde caractéristiques et coefficients d'extinction molaire des différents degrés d'oxydation du plutonium utilisés.*dans HClO ₄ 1 M. #dans H ₂ SO ₄ 0,5 M. ...	80
Tableau 10 : Tailles des particules d'AnO ₂ déterminées par mesures MET-HR et affinements Rietveld à partir des données DRX. Les paramètres de maille correspondants déterminés par DRX sont également donnés pour chaque échantillon.	96
Tableau 11 : Paramètres structuraux obtenus à partir des données EXAFS des différents échantillons de ThO ₂ et PuO ₂ . R-facteur 4,5 %, DWF : facteur de Debye-Waller, S ₀ ² = 0,9, CN : nombre de coordination, ΔE ₀ = 4,8 eV.	107
Tableau 12 : Valeurs des vitesses de formation de H ₂ O ₂ initiales observées dans les différents milieux (Ar/(20%)O ₂ , 20°C) à 20 kHz (0,34 W.mL ⁻¹) ou 345 kHz (0,19 W.mL ⁻¹) pour ThO ₂ n-STR et ThO ₂ n-PWD calcinés à 485°C.....	117
Tableau 13 : Tailles des particules qui composent les échantillons de ThO ₂ ainsi que leurs résidus de sonolyse dans les différents milieux (20 kHz, Ar/(20%)O ₂ , 20°C, 0,34 W.mL ⁻¹) déterminées par mesures MET-HR et DRX (affinement Rietveld, lorsque la mesure est possible).....	121
Tableau 14 : Résumé des différents effets impliqués dans la dissolution de ThO ₂ n-STR.	127
Tableau 15 : Résumé des différents essais de précipitation menés pour synthétiser le peroxy sulfate de thorium supposé.	134
Tableau 16 : Attributions des bandes de vibration Raman et IRTF observées pour le peroxy sulfate de thorium.	138
Tableau 17 : Attribution des pertes de masse observées au cours des expériences ATD-ATG-MS réalisées sur le peroxy sulfate de thorium.	139
Tableau 18 : Paramètres structuraux et d'affinement obtenus pour le peroxy sulfate de thorium.	142

Tableau 19 : Distances interatomiques sélectionnées dans $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$. OP, OS et OW représentent les oxygènes des groupements peroxy, sulfate et de l'eau, respectivement.	143
Tableau 20 : Paramètres structuraux EXAFS calculés selon la structure résolue par DRX sur synchrotron. R-factor 4,5 %, * valeur fixée, # valeur moyennée, $S_0^2 = 1,0$, NC : nombre de coordination, σ^2 : facteur de Debye-Waller, $\Delta E_0 = 4,8$ eV. O_s , O_m et O_l représentent les distances courtes, moyennes et longues, respectivement, pour la sphère oxygène.	145
Tableau 21 : Valeurs des vitesses de formation de H_2O_2 initiales observées dans les différents milieux ($\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C) à 20 kHz ($0,34 \text{ W.mL}^{-1}$) pour ThO_2 et PuO_2	158
Tableau 22 : Tailles des particules qui composent les échantillons de PuO_2 ainsi que leurs résidus de sonolyse dans les différents milieux (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$) déterminées par mesures MET-HR.	161
Tableau 23 : Concentrations des solutions étalons de H_2O_2 préparées pour la gamme d'étalonnage et leur absorbance respective à 410 nm après dilution avec la solution de Ti(IV) dans H_2SO_4	200

Introduction

Les matériaux nanocristallins suscitent un intérêt grandissant depuis plusieurs années dans les champs de recherche liés aux applications technologiques. Ces matériaux présentent des propriétés physico-chimiques particulières en raison de leur structuration à l'échelle nanométrique. La diminution de la taille des particules qui composent ces matériaux entraîne un rapport surface-sur-volume plus élevé et donc une proportion plus élevée d'atomes à la surface en comparaison à des matériaux analogues de taille plus importante (bulk). Ces atomes de surface présentent un environnement chimique différent qui peut se traduire par des nombres de coordination plus faibles ou une sous-stœchiométrie et donc une structure électronique différente. A l'état de nanoparticule, la surface de ces matériaux se trouve ainsi enrichie en sites actifs et peut présenter des défauts structuraux, des contraintes et des déformations qui vont contribuer à la modification des propriétés et de la réactivité des matériaux nanocristallins. Par conséquent, ces matériaux trouvent des applications dans plusieurs domaines tels que l'électronique, l'optique, la catalyse ou encore le biomédical. L'effet de la taille des particules sur la structure locale du matériau est assez bien documenté pour les métaux de transition se présentant notamment sous la forme d'oxydes. En revanche, peu d'études traitent de l'étude et de la caractérisation des propriétés physico-chimiques des oxydes d'actinides nanocristallins et de leur réactivité qui en résulte. Une attention grandissante est cependant portée sur les nanomatériaux et les nanoparticules d'actinides en raison de leur présence dans l'environnement (migration des actinides) et de leur formation ou contribution potentielle dans la préparation de nouveaux combustibles nucléaires (High Burn-up Structure). L'étude du comportement chimique ainsi que la caractérisation de l'effet de la taille des particules sur la structure locale des oxydes d'actinides représente donc un challenge important.

La sonochimie, qui cible les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques, peut permettre d'améliorer la réactivité de matériaux peu réactifs et réfractaires à la dissolution à travers les effets physiques et chimiques issus du phénomène de cavitation acoustique. La propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu fluide peut conduire à la formation de micro-bulles remplies de gaz et de vapeur de solvant qui vont croître avec les cycles ultrasonores avant d'imploser violemment. L'effondrement de ces bulles de cavitation génère alors des températures et des pressions locales extrêmement élevées. Des espèces radicalaires et excitées sont formées in-situ et permettent des réactions d'oxydo-réduction sans ajout de réactif et sans dilution du milieu. En milieu hétérogène (solide-liquide), les effets physiques issus du phénomène de cavitation acoustique tels que la fragmentation de grains et l'érosion de surface sont observés et permettent une activation de la surface du solide. En particulier, la dissolution et dépassivation de matériaux peu réactifs peuvent être observées.

Cependant, les travaux concernant la réactivité sonochimique des oxydes d'actinides et des nanoparticules d'oxydes sont encore peu nombreux et plusieurs milieux semblent intéressants à étudier sous irradiation ultrasonore.

Ces travaux de thèse ont donc pour objectif principal de fournir de nouvelles connaissances sur la réactivité chimique et sonochimique des oxydes actinides sous la forme de nanoparticules dans différents milieux ainsi que d'apporter une meilleure compréhension de l'effet de la taille des nanoparticules composant les oxydes d'actinides nanocristallins sur leurs propriétés structurales à l'échelle locale.

La première partie de ce manuscrit présente un état de l'art des matériaux nanocristallins et plus particulièrement des oxydes d'actinides. Ce chapitre est centré sur leurs propriétés physico-chimiques, les différentes voies de synthèse utilisées et leurs applications industrielles ou technologiques potentielles. Le principe de la sonochimie et du phénomène de cavitation qui en découle sont également présentés dans cette partie. Les applications et les études sonochimiques des matériaux d'actinides sont également présentées. Les montages expérimentaux ainsi que les différentes techniques d'analyse utilisées au cours de ces travaux sont décrits dans le deuxième chapitre. La troisième partie de ce manuscrit traite de la synthèse et de la caractérisation d'oxydes de plutonium et de thorium nanocristallins dans le but d'étudier l'effet de la taille des particules qui composent ces oxydes sur leur structure locale. Le quatrième chapitre cible la dissolution sonochimique de ThO_2 nanocristallin dans différentes solutions aqueuses. La conversion partielle de ThO_2 en un peroxy sulfate de thorium peu décrit dans la littérature est notamment mise en évidence. La résolution de la structure cristalline de ce peroxy sulfate de thorium fait l'objet du cinquième chapitre. Le dernier chapitre de ce manuscrit traite de la réactivité sonochimique de PuO_2 nanocristallin de façon analogue aux travaux réalisés sur ThO_2 . Pour finir, une discussion générale concernant les propriétés structurales des oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins ainsi que leur réactivité dans différents milieux sous irradiation ultrasonore sera présentée à la fin de ce manuscrit. Les perspectives et enjeux scientifiques associés à ce travail seront également discutés en fin de ce manuscrit.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif d'établir un état de l'art non exhaustif concernant l'étude des matériaux nanocristallins et la sonochimie qui sont les deux axes principaux des travaux décrits dans ce manuscrit de thèse. La première partie est centrée sur les oxydes nanocristallins en général. Les matériaux nanocristallins à base d'oxydes d'actinides sont décrits plus particulièrement. La deuxième partie est consacrée à la cavitation acoustique et aux effets physiques et chimiques observés lors de sonolyses de solutions aqueuses en milieu homogène et dans les systèmes hétérogènes solide/liquide. Enfin, la dernière partie dresse un bilan des différentes études ciblant la réactivité sonochimique des actinides dans la littérature. D'une façon plus générale, cette étude bibliographique vise à apporter des informations qui permettront d'aborder dans cette étude la synthèse d'oxydes d'actinides nanocristallins ainsi que leur réactivité en solutions aqueuses sous irradiation ultrasonore.

I. Les matériaux nanocristallins

Les matériaux nanocristallins sont devenus un sujet d'étude important pour les applications technologiques en raison de leurs propriétés particulières liées à la taille nanométrique des éléments (cristallites ou groupe moléculaire ou atomique) qui les constituent. La nanostructuration de matériaux peut être définie comme un assemblage d'éléments constitutifs dont une des dimensions est inférieure à 100 nm.[1,2] De nombreux travaux [1,3–5] démontrent que les propriétés physicochimiques de ces matériaux sont exacerbées lorsqu'ils présentent une structuration de l'ordre de quelques nanomètres (typiquement de 1 à 10 nanomètres).[6] En effet, ces matériaux présentent des propriétés physiques et chimiques intéressantes qui peuvent être optimisées en fonction de la taille, morphologie et structure des particules nanométriques qui les composent.[1,2] Ces nanoparticules possèdent un grand rapport surface-sur-volume (**Figure 1**) permettant d'offrir une plus grande quantité de sites actifs par rapport à leurs matériaux homologues de taille plus importante (bulk). Par conséquent, les matériaux nanocristallins trouvent des applications dans différents domaines tels que la catalyse, la synthèse de matériaux luminescents, les cellules photovoltaïques... En ce qui concerne les matériaux d'actinides, et plus particulièrement les oxydes, les conditions de synthèse, les propriétés physicochimiques ainsi que la réactivité qui en résulte sont peu rapportées dans la littérature. Un intérêt nouveau est porté sur les oxydes d'actinides nanocristallins en raison de leur présence dans l'environnement (dissémination et contribution potentielle dans la migration des actinides) et des enjeux industriels auxquels ils peuvent être associés (structures high burn-up, préparation de combustible alternatif).

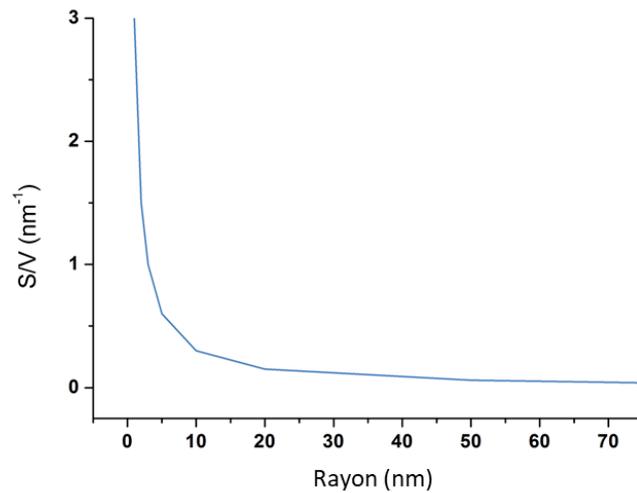


Figure 1 : Relation entre la contribution de surface et la taille des particules sphériques.

I.1. Oxydes nanocristallins

I.1.1. Propriétés des oxydes nanocristallins

Les propriétés des nanomatériaux sont influencées par la taille nanométrique des particules qui composent ces matériaux. Elles peuvent être divisées en 3 catégories : les propriétés structurales, électroniques et chimiques.

- Les propriétés structurales

Les oxydes à l'état de bulk sont des systèmes stables avec une structure cristallographique définie. Ils sont caractérisés par leur symétrie et leurs paramètres de maille. La diminution de la taille des particules entraîne une augmentation de l'énergie libre de surface et des perturbations structurales qui peuvent modifier les paramètres de maille de l'oxyde et donc sa stabilité thermodynamique.[1] En effet, la diminution de la taille des particules augmente la proportion d'atomes à la surface et à l'interface par rapport au volume de la particule, ce qui génère des tensions et autres perturbations structurales. En plus de ces contraintes intrinsèques, il peut y avoir également des contraintes extrinsèques dues à la méthode de synthèse utilisée. Ces contraintes peuvent être supprimées par recuit ou calcination de l'oxyde.[7] Zhang et al. ont étudié l'effet de la taille des particules sur les propriétés structurales de CeO₂. [8] Des nanoparticules de CeO₂ ont été préparées avec une taille comprise entre 3 et 12 nm. Une augmentation du paramètre de maille est observée avec la diminution de la taille des particules (**Figure 2**). Cette expansion du réseau peut s'expliquer par une augmentation des défauts ponctuels (lacunes d'oxygène par exemple).

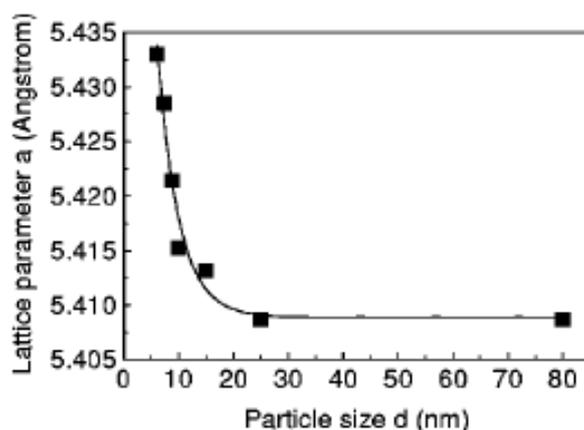


Figure 2 : Le paramètre de maille de CeO_2 augmente avec la diminution de la taille des particules quand la taille des particules est plus petite que 20 nm.[8]

D'autres études ont également mis en évidence l'augmentation du paramètre de maille pour des nanoparticules de CeO_2 plus petites que 10 nm.[9,10] Cette expansion du réseau peut également être attribuée à une contrainte de surface négative liée à la coordination et aux différences de liaisons à la surface du matériau.[11] D'autres perturbations structurales ont été observées pour des nanoparticules de CeO_2 mesurant entre 5 et 10 nm.[7] Dans cette étude, le paramètre de maille ne varie pas avec la taille des particules ce qui indique des effets structuraux supplémentaires associés à la structure fluorite de CeO_2 dans la zone nanostructurée. Ces effets ne sont pas liés à la présence de Ce(III) qui est assez limitée dans ces échantillons mais plutôt à des microdéformations dans la structure. En outre, une étude a montré que des nanoparticules métalliques avec des symétries cubique à faces centrées (fcc) et cubique centré (bcc) présentent un comportement opposé avec la diminution de la taille des particules.[12] Une expansion du réseau est observée pour les nanoparticules avec une structure bcc alors que la structure fcc se contracte généralement avec la diminution de la taille des particules. Lee et al. ont montré l'effet de la taille des particules sur la structure locale de CeO_2 par analyse de la structure fine d'absorption des rayons X étendue (EXAFS).[13] Les échantillons de CeO_2 nanocristallins ont été préparés à différentes températures de calcination afin d'obtenir différentes tailles de particules (de 2,3 nm à 75,6 nm). Les distances Ce-O (première couche) sont plus courtes pour les plus petites nanoparticules de CeO_2 (de 2,358 Å pour les particules de 75,6 nm à 2,327 Å pour les particules de 2,3 nm). Cela peut s'expliquer par l'augmentation de l'énergie libre de surface qui entraîne une contraction du réseau. Par ailleurs, une augmentation du facteur de Debye-Waller est généralement observée avec la diminution de la taille des particules ce qui se traduit par une augmentation du désordre (présence de défauts structuraux).

- Les propriétés électroniques

La structure électronique des nanoparticules est directement influencée par leur taille. Lorsque la taille de la particule diminue, l'électron va ajuster son énergie en réponse à ces changements de taille. Ce phénomène correspond à des effets de confinement ou de taille quantique. L'effet de confinement quantique est observé quand la taille de la particule est

trop petite pour être comparable à la longueur d'onde de l'électron. Cela se traduit par une transition des niveaux d'énergie continus vers des niveaux d'énergie discrets. Une variation de l'énergie de la bande interdite est donc observée avec la diminution de la taille des particules. Cet effet de confinement quantique a souvent été rapporté dans les semiconducteurs (CdS, GaAs, GaP).[14,15] Récemment, l'effet de la taille des particules sur la structure électronique de nanoparticules de CeO₂ a été étudié par Prieur et al.[10] Une diminution de l'intensité de la bande t_{2g} est observée avec la diminution de la taille des particules sur le spectre XANES obtenu au seuil L_{III} du Ce (spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X) (**Figure 3**). Cette variation peut s'expliquer par des effets de surface et est attribuée aux liaisons entre les atomes de Ce à la surface et les espèces adsorbées ce qui entraîne une délocalisation des électrons t_{2g}.

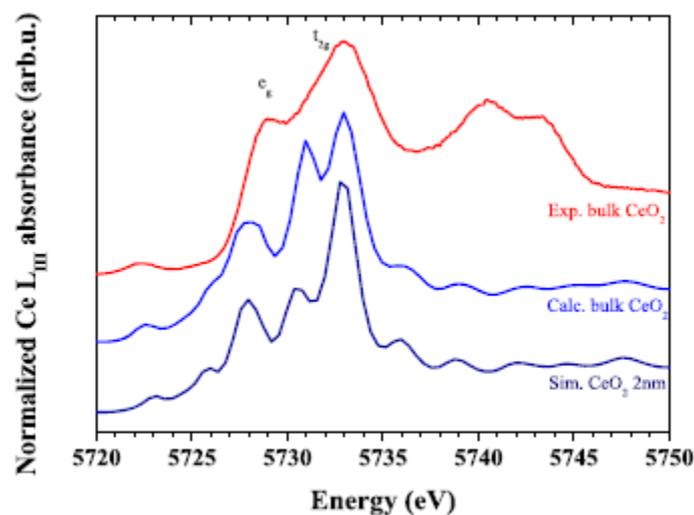


Figure 3 : Comparaison entre les spectres HERFD-XANES Ce L_{III} expérimentaux et calculés de CeO₂ 2 nm et CeO₂ bulk.[10]

Une étude théorique a également montré que la diminution de la taille des particules peut entraîner une redistribution de la charge de l'oxyde.[16] En se focalisant sur la distribution électronique, il a été montré que le degré de ionicité ou de covalence de la liaison métal-oxygène dépend de la taille des particules du système (TiO₂). Une autre étude a mis en évidence une augmentation du caractère ionique de la liaison métal-oxygène avec la diminution de la taille des particules pour plusieurs oxydes métalliques (Al₂O₃, Fe₂O₃, PbTiO₃, PbZrO₃...).[17] Cela a pour conséquence des structures cristallines avec une symétrie plus élevée.

- Les propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des nanomatériaux découlent des propriétés électroniques et structurales particulières qu'ils présentent. A l'état de bulk, la plupart des oxydes ont de larges bandes interdites et présentent une faible réactivité. La diminution de la taille des particules d'oxyde modifie les propriétés de la bande interdite (gap) et influence fortement la réactivité chimique de l'oxyde semiconducteur.[18,19] Les propriétés de surface des nanomatériaux

oxydes influencent également leurs propriétés chimiques en raison du nombre de défauts structuraux et de sites actifs plus important pour les nanoparticules qui les composent.[2] En conséquence, les oxydes peuvent présenter une sorption plus importante ou des caractéristiques acido-basiques exacerbées, par exemple en catalyse. Lucas et al. ont montré que des oxydes métalliques nanocristallins présentent des propriétés d'adsorption importantes pour les gaz acides, les matières organiques polaires et d'autres espèces chimiques.[20] Cette étude ciblait plus précisément des matériaux composés de nanoparticules de MgO, CaO, Al₂O₃ ou ZnO de 4 à 7 nm. De plus, la présence d'atomes non-coordinés ou de lacunes en oxygène dans une nanoparticule d'oxyde produit des arrangements géométriques particuliers ainsi que des états électroniques occupés au-dessus de la bande de valence de l'oxyde augmentant ainsi l'activité chimique du système.[21–23] Comme exemple, des pastilles de MgO ont été préparées à partir de nanoparticules de 4 nm présentant une structure polyédrique avec la présence d'atomes non-coordinés en surface (edge/corner sites).[24] Les pastilles ainsi préparées conservent une capacité d'adsorption importante pour les molécules organiques et les gaz acides. Plus récemment, une étude a montré que la présence d'espèces hydroxyles adsorbées à la surface de CeO₂ nanocristallin influence directement sa structure électronique.[25] La modification des liaisons chimiques entre les atomes de Ce à la surface et les ligands hydroxyles (par séchage par exemple) peut donc entraîner des changements dans les propriétés chimiques et l'activité biologique de CeO₂.

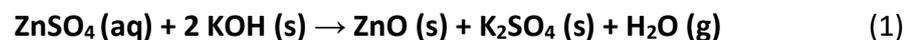
I.1.2. Synthèses d'oxydes nanocristallins

Du fait de l'intérêt croissant donné aux oxydes nanocristallins, de nombreuses méthodes de synthèse sont développées afin de préparer ces matériaux avec une taille et morphologie contrôlée. La synthèse d'oxydes nanocristallins implique un contrôle de la microstructure primaire, c'est-à-dire la taille d'une cristallite seule, ainsi que de la microstructure secondaire (la taille d'un agglomérat de cristallites).[1,6] Un contrôle de la forme des nanoparticules est également nécessaire au cours de la synthèse des nanomatériaux.[26–28] Le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules se fait à travers les mécanismes de nucléation et de croissance des particules et par une optimisation des conditions expérimentales (température, surfactant, supersaturation...). Les formes nouvelles et variées que présentent les nanoparticules permettent d'accéder à des propriétés physicochimiques particulières et d'augmenter la réactivité à travers une fonctionnalisation de surface. En plus du contrôle de la microstructure, il est important d'éviter l'agglomération de ces nanoparticules au moment de la synthèse et d'obtenir une dispersion de la distribution de taille des particules aussi faible que possible (milieu monodisperse). Ce contrôle est encore plus important dans le cas de synthèses de nanomatériaux avec une surface fonctionnalisée (catalyse, fluide magnétique, biomédical...).[2,29–31] On peut distinguer trois voies de synthèse principales: les méthodes de broyage (broyages humide et sec, broyage réactif...), les méthodes en phase gazeuse (dépôt chimique en phase vapeur : CVD, dépôt par ablation laser : LAD, techniques de

pulvérisation...) et les méthodes de synthèses en phase liquide (hydrolyse forcée, synthèse hydrothermale, procédé sol/gel, méthode de microémulsion...).[2]

- **Méthodes de broyage**

Les méthodes de broyage, aussi appelées synthèses mécano-chimiques, impliquent un phénomène d'activation mécanique des réactions à l'état solide par broyage des poudres précurseurs pour former le composé nanocristallin désiré. En général, les précurseurs utilisés consistent en un sel et un oxyde métallique. Le procédé peut être suivi d'un traitement thermique afin d'améliorer la cristallinité des nanoparticules puis d'une étape d'élimination de la matrice.[32] Afin d'obtenir des particules de petite taille, la combustion est à éviter pendant le broyage, la fraction volumique de la matrice doit être réduite et les conditions de broyage sont à contrôler comme la taille du support de broyage et le temps de broyage. Les procédés de broyage entraînent cependant une agglomération des particules et une quantité limitée de très petites particules (< 50 nm) est obtenue. De plus, une contamination par le matériau érodé du corps de broyage peut être observée. Cependant, les méthodes de broyage sont très utilisées dans certains procédés technologiques en raison des grandes quantités de matière mises en jeu et du faible coût associé. Un exemple de synthèse mécano-chimique est la synthèse de nanoparticules de ZnO avec un diamètre d'environ 20 nm : le milieu réactionnel de départ est constitué d'un mélange de ZnSO₄·7H₂O et KOH.[33] KCl est utilisé comme matrice de départ. Le mélange sous forme de pâte est traité pendant 30 minutes à température ambiante avec un rapport matrice/ZnSO₄·7H₂O de 7,5. La réaction de synthèse est donnée par l'équation (1).



Les nanoparticules ainsi obtenues ont montré des propriétés anti-UV intéressantes pour une application dans les cosmétiques. Cette nouvelle voie de synthèse présente des avantages au niveau de la consommation d'énergie (temps de broyage court et absence de traitement thermique post-réaction) et du coût des matériaux de départ en comparaison avec les réactions mécano-chimiques classiques.

- **Méthodes en phase gazeuse**

Dans les méthodes en phase gazeuse, l'instabilité thermodynamique du mélange en phase gaz est utilisée afin de former un matériau sous forme de nanoparticules. Une fois que les particules sont formées dans la phase gazeuse, des étapes de coagulation et de coalescence dépendant de la température sont observées.[34] Ces méthodes peuvent conduire à la formation d'agrégats difficiles à séparer en particules primaires (cristallites) en raison des températures de synthèse généralement élevées (supérieures à 500 °C). Parmi ces méthodes de synthèse, on trouve principalement la condensation gaz/vapeur, les méthodes thermo-chimiques ou de flamme et la pyrolyse par pulvérisation. Ces méthodes utilisent différentes sources d'énergie afin d'obtenir des températures élevées pendant la conversion du gaz en solide.

Concernant les méthodes de condensation de gaz, la première étape consiste en la formation de vapeur sursaturée en métaux en utilisant des sources d'évaporation thermique sous gaz inerte.[35] La formation d'amas par nucléation homogène en phase gazeuse est observée à proximité de la source. Ces amas vont croître par coalescence et par incorporation d'atomes provenant de la phase gazeuse. Cette étape est suivie d'une étape d'oxydation contrôlée des particules primaires. Pour cela, de l'oxygène est ajouté dans le gaz froid mixé à la vapeur pour réduire la température.[34] Cette technique est facile à réaliser et les matériaux finaux sont d'une grande pureté ; cependant, elle est coûteuse et les rendements obtenus sont généralement faibles. La synthèse de NiO et Fe₃O₄ nanocristallins par la méthode de condensation de gaz en lévitation a été décrite dans la littérature pour une température de 2000 °C.[36] Les nanoparticules de Ni et de Fe ainsi obtenues ont une taille de cristallite d'environ 20 nm et présentent des propriétés magnétiques intéressantes avec la diminution de la taille des particules (coercivité plus élevée, phases magnétiques ordonnées).

Les méthodes thermochimiques sont utilisées pour synthétiser les poudres précurseurs des céramiques et incluent notamment le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ici, les précurseurs chimiques sont vaporisés en utilisant un réacteur à paroi chaude.[34,35] La nucléation homogène des particules est observée dans le flux de gaz avant d'être oxydées dans un procédé de combustion mettant en jeu un mélange combustible/oxydant. La combustion provoque une dégradation thermique rapide. Cette méthode est très utilisée dans les procédés industriels en raison de son faible coût mais le contrôle de la taille des particules et de la morphologie est difficile. Un oxyde de zinc sous la forme de nano-murs a été synthétisé par CVD à une température de 650 °C pendant 1 h sur un substrat de silicium.[37] Ces nanoparticules de ZnO peuvent être utilisées dans les capteurs de gaz ou les cellules photovoltaïques.

La pyrolyse par pulvérisation génère des gouttelettes d'aérosol par nébulisation de la solution de départ suivie par l'évaporation du solvant, séchage et thermolyse à haute température pour former des particules microporeuses.[34] Ces particules peuvent être frittées pour former des matériaux plus ou moins denses suivant les conditions expérimentales. La pyrolyse par pulvérisation permet d'obtenir une pureté élevée mais elle nécessite une grande quantité de solvant. Un exemple de synthèse par décomposition d'aérosol inclue la préparation de nanoparticules de TiO₂. [38] Ces particules sont préparées par hydrolyse de gouttelettes dans un réacteur sous air avec une gamme de température de 20 à 1500 °C. Une diminution de la taille des particules est observée jusqu'à 500 °C en raison de la décomposition du précurseur alcoolate. Les particules de TiO₂ cristallisent dans la phase anatase jusqu'à 600 °C puis un changement de phase d'anatase à rutile est observé jusqu'à 1100 °C avec la croissance des cristallites.

- **Synthèses en phase liquide**

Les méthodes chimiques en phase liquide permettent d'obtenir des matériaux avec une homogénéité chimique (oxydes mixtes) et un contrôle de la morphologie (microstructures

primaires et secondaires) ainsi qu'une agglomération limitée.[1] Les différences observées entre la méthode de préparation en phase gaz et celle en phase liquide sont liées aux propriétés de surface et notamment au caractère hydrophobe/hydrophile des matériaux. La synthèse de nanoparticules dans une phase liquide homogène dépend du contrôle des processus de nucléation et de croissance des particules. Elle est également liée à la suppression des processus d'agglomération.

La méthode par coprécipitation est une des méthodes de synthèse de nanoparticules les plus courantes. Elle met en jeu la précipitation de produits faiblement solubles en solution aqueuse suivi de leur décomposition thermique en oxydes lorsque nécessaire. Les réactions impliquent à la fois la nucléation, la croissance et l'agglomération des particules ce qui rend les mécanismes de coprécipitation complexes. La préparation d'oxydes à partir de solutions aqueuses peut être divisée en 2 catégories : les réactions de précipitation qui produisent un oxyde directement et celles qui produisent un précurseur qui sera ensuite séché, calciné, recuit... afin d'obtenir l'oxyde. Dans les deux cas, un agent de surface (surfactant) est souvent nécessaire afin d'obtenir des nanoparticules d'oxyde monodisperses et d'éviter leur agglomération.[39] Des nanopoudres de CeO_2 ont par exemple été synthétisées par précipitation entre $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ suivi d'une étape de calcination à $300\text{ }^\circ\text{C}$. [40] Les nanopoudres de CeO_2 ainsi obtenues sont formées de particules cristallines de 6 nm. Un exemple de synthèse d'oxydes cristallins sans étape de calcination (ce qui réduit le risque d'agglomération) est décrit dans la littérature.[41] Par exemple, des auteurs ont rapportés la préparation de nanoparticules de TiO_2 par précipitation lors d'un mélange entre TiCl_3 et NH_4OH à température ambiante. Ces nanoparticules sont stabilisées avec un polymère (poly(méthyl méthacrylate)) et font 4 nm de diamètre.

La voie sol-gel est devenue la méthode standard pour la synthèse des oxydes. Cette méthode est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs métalliques réactifs. Il peut s'agir d'alcoxydes métalliques solubilisés (ex : $\text{Si}(\text{OEt})_4$) dans une solution d'alcool, de cations métalliques solvatés ou de précurseurs organométalliques.[39] Un gel est ainsi obtenu ; il subit ensuite un traitement thermique ou hydrothermal afin de former le composé nanocristallin. Cette technique de préparation produit des poudres ultrafines qui possèdent une forte homogénéité chimique. Yu et al. ont ainsi préparé des particules de PbTiO_3 de 60 nm par hydrolyse et condensation d'un mélange composé de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$ et $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, suivi d'une étape de calcination à $420\text{ }^\circ\text{C}$. [42]

Les méthodes micellaires utilisent les micelles comme microréacteurs pour la synthèse d'oxydes. Ces micelles sont issues du procédé de microémulsion qui met en jeu une phase aqueuse, une phase huileuse, un surfactant et un co-surfactant à base d'amine ou d'alcool. Ces différentes phases forment une solution homogène due à la nature amphiphile des surfactants.[39] L'oxyde est donc obtenu par une réaction de coprécipitation entre les cations dissous et l'agent de précipitation à l'intérieur des micelles. Cette méthode permet également d'obtenir des poudres ultrafines avec un contrôle de l'homogénéité chimique et de la taille des particules. Cependant, les rendements de production sont faibles et coûteux. Cette

méthode est cependant particulièrement efficace pour préparer des ferrites métalliques mixtes. Une étude a montré la synthèse par micelle inverse de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 et CoFe_2O_4 avec une taille de particules comprise entre 10 et 20 nm et possédant des propriétés magnétiques importantes.[43]

Les synthèses hydrothermales et solvothermales sont les principales méthodes utilisées pour la synthèse de nanomatériaux à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle. Au cours de la synthèse, le solvant (l'eau dans le cas des synthèses hydrothermales) est chauffé à des températures largement au-dessus de son point d'ébullition dans un récipient fermé (ex : autoclave ou bombe). L'augmentation de la température et de la pression améliore la solubilité et la réactivité des complexes métalliques. Les méthodes hydro- et solvothermales permettent de préparer des matériaux avec des températures de réaction largement plus basses que celles appliquées lors des réactions à l'état solide. De plus, les matériaux obtenus sont cristallins et ne nécessitent généralement pas de traitement thermique par la suite.[39] Ce type de synthèse conduit à des phases métastables et à des morphologies à l'échelle nanométrique qui sont difficiles à obtenir. Cependant, le contrôle de la forme des nanoparticules est plus complexe lors de synthèses par voie hydrothermale. Des additifs sont donc souvent utilisés dans les réactions hydrothermales afin d'obtenir des produits de réaction avec la morphologie souhaitée. Les réactions hydrothermales permettent également d'obtenir des phases homogènes d'oxydes mixtes.[3] Un exemple de synthèse hydrothermale a été rapporté par Masui et al.[44] Des nanoparticules de CeO_2 cristallines et monodisperses ont été préparées par réaction entre CeCl_3 et NH_4OH en utilisant de l'acide citrique comme agent stabilisant. La solution est chauffée dans un récipient en Téflon fermé à 80°C . Les nanoparticules de CeO_2 ainsi obtenues font 3,1 nm de diamètre. La synthèse solvothermale d'oxydes métalliques a été décrite par Gautam et al.[45] Des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnFe_2O_4 et CoFe_2O_4 mesurant moins de 10 nm ont ainsi été préparées par décomposition des cupferronates ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})\text{NO}^-$) correspondants dans du toluène en présence de n-octylamine ou n-dodecylamine dans un autoclave chauffé à 230°C .

Une autre voie de synthèse d'oxydes nanocristallins, moins répandue, est la méthode sonochimique. Cette méthode utilise une irradiation ultrasonore (entre 20 kHz et 1 MHz) dans le but d'initier ou de modifier les réactions chimiques. Les effets chimiques observés en sonochimie résultent du phénomène de cavitation acoustique, c'est-à-dire la nucléation, la croissance et la rapide implosion de bulles de gaz formées dans les liquides soumis à un champ ultrasonore (voir Chapitre 1, II. La sonochimie). Au moment de l'implosion, les températures et les pressions locales extrêmement élevées qui sont atteintes dans ces cavités permettent de générer des espèces réactives.[46,47] En raison des cycles de vie très courts des bulles de cavitation et des grandes vitesses de refroidissement mises en jeu, la sonochimie permet généralement la synthèse de matériaux de taille nanométrique et homogènes en taille (monodisperses). L'utilisation des ultrasons peut également permettre d'améliorer les vitesses des réactions chimiques. De plus, cette méthode peut dans certains cas entraîner la formation de produits poreux avec une surface spécifique élevée. Un autre avantage de cette

technique est l'emploi de faibles quantités de réactifs et le fait de pouvoir travailler à température et pression ambiantes respectant ainsi les principes de la chimie verte. Un exemple de synthèse de nanoparticules par voie sonochimique consiste en la synthèse de nanoparticules magnétiques (< 20 nm) de type « cœur-coquille » (Fe₃O₄@SiO₂) fonctionnalisées.[48] Dans cet exemple, les auteurs ont montré que la coprécipitation de Fe(II) et Fe(III) en solution aqueuse permet d'obtenir des nanoparticules de Fe₃O₄ plus petites sous ultrasons qu'en conditions silencieuses (réaction 2). De plus, l'hydrolyse de l'orthosilicate de tétraéthyle dans l'éthanol est accélérée par les ultrasons lors de l'étape de revêtement de ces nanoparticules avec la silice.



I.1.3. Techniques de caractérisation des nanomatériaux

Différentes techniques analytiques permettent de caractériser les oxydes nanocristallins ainsi que l'effet de la taille des particules sur leur propriétés physico-chimiques (lien structure vs. réactivité). Plusieurs paramètres permettent la caractérisation des nanoparticules tels que la taille et la forme des particules, la structure cristalline, la composition chimique, etc. Il existe différentes techniques qui permettent d'évaluer la même propriété physique ce qui permet de réaliser une étude comparative de ces techniques de caractérisation. Dans certains cas, le choix de la méthode d'analyse est rendu techniquement difficile et conduit à la caractérisation du nanomatériau par plusieurs approches combinées. Le **Tableau 1** recense différentes méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation des nanomatériaux. Il s'agit de techniques basées sur les rayons X, de techniques de microscopie, de méthodes de caractérisation concernant les propriétés magnétiques et d'autres techniques utilisées pour la caractérisation des nanoparticules. Certaines de ces techniques ont été utilisées dans le cadre de ce travail de thèse et sont détaillées en partie matériels et méthodes (Chapitre 2). Les acronymes utilisés dans le **Tableau 1** sont définis ci-dessous :

DRX : Diffraction des Rayons X ; SAX : Spectroscopie d'Absorption des rayons X ; DXPA : Diffusion de rayons X au Petits Angles ; SPX : Spectroscopie Photoélectronique par rayons X ; MET : Microscopie Electronique en Transmission ; METB : Microscopie Electronique en Transmission à Balayage ; SPEE : Spectroscopie de Perte d'Energie des Electrons ; MEB : Microscopie Electronique à Balayage ; DERD : Diffraction d'Electrons RétroDiffusés ; MFA : Microscopie à Force Atomique ; DIQUS : Dispositif d'Interférence QUantique Superconducteur ; RFM : Résonance FerroMagnétique ; DCMX : Dichroïsme Circulaire Magnétique de rayons X ; IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier ; RMN : Résonance Magnétique Nucléaire ; BET : mesure de surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller ; ATG : Analyse ThermoGravimétrique ; DIFE : spectroscopie de Diffusion d'Ions à Faible Energie ; UV-Vis : Spectroscopie UltraViolet-Visible ; Spectroscopie PL : spectroscopie de PhotoLuminescence ; DDL : Diffusion Dynamique de la Lumière ; ASN : Analyse du Suivi des Nanoparticules ; CSD : Centrifugation à Sédimentation Différentielle ; SM-PCI : Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif ; SMIS : Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire ; TdV : Temps de Vol ; DILAM : Désorption-Ionisation Laser Assistée par Matrice ; SMEM-MMR : Système MicroElectro-Mécanique de Mesure de Masse Résonante ; MEP : Mobilité ElectroPhorétique ; CPG : Chromatographie par Perméation de Gel ; CDB : Calorimétrie Différentielle à Balayage

Tableau 1 : Résumé des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de nanoparticules adapté de Mourdikoudis et al.[49]

	Technique	Principale information obtenue
Techniques basées sur les rayons X	DRX	Structure cristalline
	SAX (EXAFS, XANES)	Etat chimique des espèces, distances interatomiques, facteur de Debye-Waller, état d'oxydation
	DSPA	Taille et forme des particules
	SPX	Structure électronique, composition élémentaire, états d'oxydation, liaisons avec les ligands
Techniques de microscopie	MET, MET-HR	Taille et forme des nanoparticules, dispersion de taille, état d'agrégation
	Diffraction d'électron	Structure cristalline, paramètres de maille
	METB	Morphologie, structure cristalline, composition élémentaire
	SPEE	Type et quantité d'atomes présents
	Tomographie d'électron	Visualisation 3D réaliste des particules
	MEB, MEB-HR	Morphologie
	DERD	Structure, orientation cristalline et phase des matériaux en MEB
Méthodes de caractérisation spécifiques aux NPs magnétiques	MFA	Taille et forme des nanoparticules en mode 3D
	DIQUS-nanoDIQUS	Saturation de magnétisation, rémanence de magnétisation, température de blocage
	Mössbauer	Etat d'oxydation, symétrie, spins de surface
	RFM	Taille et forme des nanoparticules, distribution de taille, imperfection cristallographique
	DCMX	Symétrie de site et moments magnétiques des ions métalliques de transition dans les matériaux ferro- et ferri-magnétiques
	Susceptibilité magnétique	Attraction ou répulsion par le champ magnétique
Autres techniques pour la caractérisation des NPs	Relaxométrie superparamagnétique	Propriétés du noyau, distribution de taille hydrodynamique
	Raman, IRTF	Composition de surface, liaisons avec les ligands
	RMN	Densité de ligand et arrangement
	BET	Surface spécifique
	ATG	Masse et composition des stabilisants
	DIFE	Epaisseur et composition chimique de monocouches de nanoparticules auto-assemblées
	UV-Vis, Spectroscopie PL	Propriétés optiques
	DDL	Taille hydrodynamique, détection d'agglomérats
	ASN, CSD	Taille des nanoparticules et distribution de taille
	SM-PCI	Composition élémentaire
	SMIS, SMIS-TdV, DILAM	Information chimique des groupes fonctionnels
SMEM-MMR, potentiel-zeta, pH, MEP, CPG, CDB, etc.	Taille et masse des particules, stabilité des dispersions colloïdales, charge de surface, taille hydrodynamique, transition de phases	

Les techniques de caractérisation des nanoparticules basées sur les rayons X regroupent principalement la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX), la Diffusion des rayons X aux Petits Angles (DXPA) et la Spectrométrie Photoélectronique X (SPX). Ces techniques apportent des informations différentes sur le matériau nanocristallin et sont donc complémentaires. La DRX utilise l'interaction élastique du faisceau des rayons X dispersé par le noyau des atomes. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline, la nature des phases, les paramètres de maille et la taille des domaines cohérents à travers l'intensité, la forme et la position des pics de diffraction. L'avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite pas ou peu de préparation de l'échantillon (sous la forme de poudre en général) et que les informations fournies sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon. La spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) regroupe à la fois la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) et la structure fine d'absorption des rayons X étendue (EXAFS). Cette technique est basée sur la mesure du coefficient d'absorption X d'un matériau soumis à un rayonnement synchrotron variant en énergie. Le balayage en énergie des rayons X incidents est choisi afin d'être sélectif quant à l'espèce atomique considérée. On se place en général au voisinage du seuil d'absorption de l'élément chimique dont on souhaite étudier l'environnement. La profondeur de pénétration des rayons X dans la matière permet de sonder le système dans son ensemble. L'analyse des données SAX fournit des informations sur l'environnement de coordination et l'état d'oxydation des éléments sondés dans l'échantillon. L'inconvénient de cette technique est qu'elle nécessite un rayonnement synchrotron pour acquérir les spectres SAX, par conséquent cette technique n'est pas facilement accessible. Notons cependant que de nouveaux appareillages sont actuellement développés pour permettre la mesure de spectres XANES et EXAFS en laboratoire. Cette technique est très utile pour l'étude des nanomatériaux et a par exemple permis de comprendre, grâce à la spectroscopie HERFD-XANES (détection de fluorescence à haute résolution d'énergie sur la spectroscopie XANES) combinée à d'autres techniques (DRX, MET-HR, ATG, IRTF, calculs théoriques...), la relation entre la taille des particules et le paramètre de maille pour des nanoparticules de CeO_2 . [10,25] L'augmentation du paramètre de maille observée avec la diminution de la taille des particules est liée à la présence d'espèces hydroxyles adsorbées à la surface des nanoparticules de CeO_2 . La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) est une technique similaire à la DRX basée sur la diffusion élastique des rayons X par l'échantillon solide. Cependant, le détecteur utilisé en DXPA ne permet l'analyse que sur une plage angulaire restreinte (de $0,1^\circ$ à 3°). Cette technique permet d'évaluer la taille et la forme des particules, la distribution de taille de ces particules ainsi que leurs cinétiques de nucléation et de croissance. La DXPA permet d'obtenir des valeurs de taille de particules avec une meilleure statistique en comparaison avec la microscopie électronique en transmission (MET). Wang et al. ont par exemple étudié les changements de taille de nanoparticules de Pt avec la température en utilisant les techniques DXPA et DRX. [50] En combinant les résultats obtenus à l'aide des deux techniques, ils ont montré que la croissance des nanoparticules de Pt peut être décrite principalement par le mode d'agrégation. Enfin, la technique SPX est largement utilisée pour

l'analyse chimique de surface. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure électronique, la composition élémentaire et l'état d'oxydation des éléments dans un matériau. Elle permet également l'étude des interactions avec les ligands et la fonctionnalisation de surface de nanoparticules ainsi que les structures cœur/coquille. Cette technique nécessite cependant de travailler sous vide très poussé.

Les techniques de microscopie (microscopie électronique en transmission, microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique, etc) fournissent des informations sur la taille, la morphologie, l'organisation et la structure cristalline des nanomatériaux et sont donc largement utilisées pour la caractérisation des nanoparticules. La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon solide qui résulte en des phénomènes de diffusion élastique ou inélastique (réflexion ou rétrodiffusion, émission d'électrons secondaires, photons optiques ou rayons X...). Une partie des électrons est transmise et donne accès à des informations permettant de construire l'image finale de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la taille et la forme des nanoparticules, la dispersion des particules ainsi que leur état d'agrégation. Cependant, il est parfois difficile d'être représentatif de l'échantillon du fait de la mesure très localisée sur un petit nombre de particules. Des erreurs sur les images peuvent également être observées en raison d'effets d'orientation. Pour caractériser des échantillons très homogènes, d'autres techniques comme la DXPA ou la DRX sont utilisées pour analyser une grande quantité de nanoparticules et ainsi obtenir des résultats plus fiables. La haute résolution est un mode d'imagerie du MET qui utilise l'imagerie à contraste de phase. Dans ce mode, les électrons à la fois transmis et diffusés sont combinés pour former l'image de l'échantillon. Ce mode peut fournir des informations sur la structure cristalline d'une seule particule. Il permet donc de distinguer les nanoparticules monocristallines, polycristallines et amorphes et d'identifier les défauts structuraux. Une étude a montré, en combinant les résultats MET-HR et Raman, que l'augmentation du paramètre de maille des nanoparticules de CeO₂ observée avec la diminution de la taille de particules est due à l'augmentation des défauts ponctuels pour les particules de plus petite taille.[8,51] La diffraction d'électron permet également d'étudier la structure cristalline des nanoparticules à travers le diagramme de diffraction obtenu. Cet outil est utilisé en complément de l'analyse MET (ou MEB). Un inconvénient est le fait que plusieurs nanoparticules contribuent au diagramme de diffraction. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (SPEE) est une technique couplée au MET qui permet de mesurer les variations d'énergie cinétique des électrons après leur interaction avec l'échantillon. Elle permet d'identifier la structure atomique et les propriétés chimiques d'un matériau. La tomographie d'électron permet d'obtenir une projection en trois dimensions (3D) de l'échantillon analysé comparé au MET qui permet seulement une visualisation en deux dimensions (2D). La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est la méthode principalement utilisée pour imager la surface d'un matériau. Cette technique utilise l'interaction des électrons avec la matière pour imager l'échantillon et fournit des informations sur sa morphologie. Kempen et al. ont effectué une comparaison entre les techniques NanoSMIS et MEB afin d'étudier les nanoparticules d'Au dans les cellules.[52] Dans

cette étude, la technique MEB s'est révélée supérieure à la technique NanoSMIS avec une résolution allant jusqu'à 1 nm. La diffraction d'électrons rétrodiffusés (DERD) peut être couplée au MEB ou au MET et permet d'obtenir des informations sur la structure, l'orientation cristalline et les phases du matériau étudié. Cette technique est également utilisée pour étudier la microstructure d'un matériau (texture, défaut, grains, déformation). Elle permet une meilleure analyse statistique des nanoparticules avec un plus large ensemble de nanoparticules analysé comparé au MET. La technique de Microscopie à Force Atomique (MFA) est basée sur la mesure des phénomènes d'attraction et de répulsion ayant lieu entre une pointe nanométrique et les atomes de la surface solide étudiée. La nature chimique des surfaces peut également être sondée par la mesure des forces mises en jeu avec la pointe. Cette analyse peut s'apparenter à un profilomètre permettant de visualiser et mesurer la topographie en 3 dimensions de la surface d'un échantillon avec une résolution nanométrique, voire atomique dans certains cas. Les avantages de cette technique sont qu'elle ne nécessite pas de préparation d'échantillon avant l'analyse, qu'elle permet d'obtenir des images en 3 dimensions de l'échantillon et qu'elle fournit des informations sur la hauteur de la nanoparticule. Elle peut être comparée au MEB ou au MET pour l'analyse de la taille des nanoparticules et la résolution obtenue (**Figure 4**).[53–55] Cependant, cette technique d'analyse nécessite des temps d'imagerie plus longs.

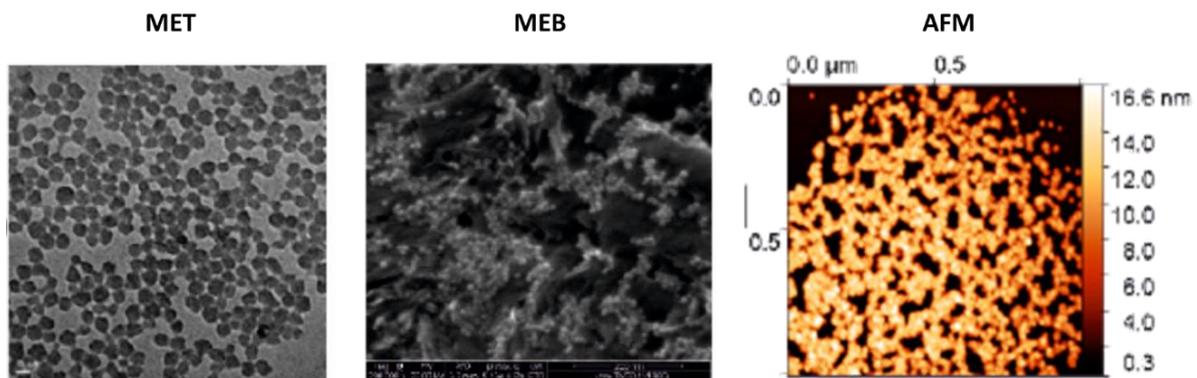


Figure 4 : Mesures expérimentales typiques (MET, MEB, AFM) d'une solution de silicate monodisperse (Ludox SM-30). [56]

La taille des particules est la propriété principale étudiée lors de la caractérisation des nanomatériaux. Plusieurs exemples issus de la littérature montrent une comparaison entre différentes techniques pour caractériser la taille de nanoparticules. Dans une récente publication, Teulon et al. ont réalisé une comparaison entre différentes techniques pour déterminer la taille de plusieurs nanoparticules.[56] Les techniques utilisées ici sont la microscopie électronique en transmission, la microscopie électronique à balayage, la diffusion des rayons X aux petits angles, la diffusion de lumière dynamique et la microscopie à force atomique. Cette étude a mis en évidence l'importance des aspects opérationnels (choix de la technique, protocole expérimental, méthodologie) pour les mesures de taille de nanoparticules. En conclusion, la détermination en moyenne de la taille des nanoparticules à

partir de plusieurs techniques est plus précise qu'une moyenne effectuée par répétition de mesure de taille de particules à l'aide d'une seule et même technique.

Comme vu précédemment, les nanomatériaux présentent des propriétés physiques (électroniques, magnétiques, optiques, etc.) qui diffèrent de celles du bulk en raison de la taille nanométrique des particules qui les constituent. Les nanoparticules qui présentent des propriétés magnétiques sont utilisées dans de nombreux domaines tels que la magnétoséparation, la biologie, la médecine ou encore comme fluides magnétiques. La caractérisation de ces nanoparticules à travers leurs propriétés magnétiques peut être effectuée par plusieurs méthodes spécifiques. Parmi elles se trouve la magnétométrie DIQUS (Dispositif d'Interférence QUantique Superconducteur) qui permet d'évaluer les propriétés magnétiques d'un matériau nanocristallin à travers plusieurs paramètres (saturation et rémanence de magnétisation, température de blocage). La spectroscopie Mössbauer permet de mesurer l'état d'oxydation, la symétrie et l'état de spin ainsi que l'ordre magnétique d'atomes de Fe dans un échantillon nanocristallin et par conséquent d'identifier les phases magnétiques dans cet échantillon. La résonance ferromagnétique (RFM) fournit quant à elle des informations sur la taille et la forme des nanoparticules qui sont composées d'éléments ferromagnétiques (Fe, Ni, Co). Le dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (DCMX) étudie la symétrie de site et les moments magnétiques des ions métalliques de transition dans les matériaux ferro- et ferrimagnétiques. Bien que l'ensemble de ces techniques d'analyse repose sur les propriétés magnétiques de l'échantillon, elles permettent d'obtenir des informations différentes concernant l'échantillon analysé.

De nombreuses autres techniques d'analyse permettent de caractériser les nanoparticules et contribuent à la détermination de la structure, de la composition, de la taille, etc. Les spectroscopies vibrationnelles (Raman et Infrarouge à Transformée de Fourier) fournissent des informations sur la composition de surface et les interactions avec les ligands. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) étudie les interactions entre les ligands et la surface de nanoparticules diamagnétiques ou antiferromagnétiques. La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) permet par exemple de déterminer la surface spécifique des nanomatériaux. L'analyse thermogravimétrique (ATG) donne accès à la masse et à la composition des composants du matériau. La spectroscopie de diffusion d'ions à faible énergie (DIFE) permet de caractériser l'épaisseur de monocouches de nanoparticules auto-assemblées. Il existe plusieurs autres techniques de caractérisation des nanoparticules qui sont répertoriées dans le **Tableau 1**.

I.1.4. Applications des oxydes nanocristallins

En raison de leurs propriétés structurales, électroniques et chimiques particulières, les matériaux nanocristallins trouvent des applications dans de nombreux domaines technologiques. Le premier champ d'application rapporté par Goesmann et Feldmann dans la revue « Nanoparticulate Functional Materials » est lié aux propriétés optiques des

nanoparticules qui permettent la coloration de matériaux.[2] Les pigments sous forme de nanoparticules sont utilisés dans les revêtements de peinture pour véhicules, les filtres de couleur dans les écrans, la coloration de plastiques et dans les cosmétiques en utilisant le phénomène d'absorption de la lumière visible.[57,58] Comme exemple, les nanoparticules de TiO_2 sont largement utilisées dans les crèmes solaires du fait de leur propriété d'absorption des UV importante.[59] Par ailleurs, les « réflecteurs de Bragg distribués » (DBR) formés de nanoparticules ayant différents indices de réfraction disposées en couches alternatives, présentent une couleur intense due à des interférences structurales.[60] Les cristaux photoniques sont un autre exemple d'interférence structurale avec un indice de réfraction élevé et un arrangement périodique des nanoparticules en trois dimensions.[61] Ces cristaux sont utilisés dans les guides d'ondes optiques, les magasins de mémoire optique, les lasers sans seuil et le traitement optique des données.[62,63] Des interactions entre la lumière et la surface d'un métal peuvent également se produire avec la diminution de la taille de particule du matériau. Lorsque la longueur d'onde de l'onde incidente devient supérieure à cette taille de particule, les électrons de la bande de conduction du métal vont interagir avec cette onde (oscillation de densité de charges) ce qui génère une résonance stationnaire, appelée résonance de plasmons de surface. Les plasmons de surface sont utilisés dans le stockage de données, la génération de lumière et la microscopie.[64] En plus des propriétés optiques d'absorption et de réflexion, les nanoparticules présentent aussi des propriétés de luminescence. Les luminophores à base de nanoparticules sont très utilisés dans les lampes fluorescentes, les diodes électroluminescentes, les affichages émissifs, les tomographes, les détecteurs de plaque d'image.[65,66] Dans une étude, des nanoparticules de ZnO dopées au Cu ont été synthétisées par voie hydrothermale avec une taille de particules comprise entre 10 et 15 nm.[67] Il a été montré que le dopage en Cu améliore les propriétés de luminescence de ces nanoparticules ($\text{ZnO}:\text{Cu}^{2+}$) qui peuvent donc être utilisées dans la fabrication de diodes électroluminescentes. Les luminophores peuvent également être utilisés dans un objectif de marquage (éclairage d'urgence) ou pour des fonctions de sécurité (billets de banque).[68] Dans ces exemples, les luminophores sont optiquement transparents mais deviennent luminescents par excitation. L'application la plus importante des luminophores sous la forme de nanoparticules est celle de marqueurs luminescents dans la biologie, le diagnostic médical et la thérapie.[69–71] Des nanoparticules de Y_2O_3 dopées à l'Eu ont par exemple été préparées par méthode hydrothermale assistée par micro-ondes.[72] Il a été montré que leur luminescence augmente avec la température de calcination (et donc avec la taille des cristallites, comprise entre 8 et 120 nm). Des tests effectués sur une souris adulte ont confirmé l'applicabilité de ces nanoparticules comme marqueurs biologiques luminescents.

Les propriétés électroniques des nanoparticules permettent leur utilisation sous la forme de couches minces structurées, comme élément de circuit électronique ou comme capteurs. On les retrouve dans les électrodes à couche mince qui sont utilisées dans les écrans plats, les cellules photovoltaïques, les claviers à membrane et les antennes ultra haute fréquence. Ici, l'utilisation des nanoparticules permet la miniaturisation, la réduction du poids, une économie de matériau ainsi qu'une forte mobilité des électrons et des ions dans le matériau

nanocristallin.[73] Les nanoparticules sont aussi employées dans les batteries lithium-ion, les piles à combustible et les supercondensateurs.[74,75] Enfin, les propriétés électroniques particulières des nanoparticules sont utilisées dans les matériaux thermoélectriques. Jood et al. ont ainsi préparé des nanocomposites de ZnO dopés à l'Al par synthèse assistée par micro-onde suivie d'un pastillage.[76] Le nanocomposite ainsi obtenu possède un facteur de mérite (ZT) de 0,44 à 1000 K qui est plus élevé que celui d'un matériau similaire à l'état de bulk ce qui en fait un matériau thermoélectrique intéressant.

Les nanoparticules trouvent des applications dans les aimants du fait de leurs propriétés magnétiques ou encore dans les supports de stockage magnétique.[77,78] Les nanoparticules magnétiques dispersées dans des fluides très visqueux peuvent être utilisées comme fluide magnétique. Ce fluide est ensuite manipulé par des champs magnétiques externes et peut être utilisé dans des pompes spéciales, pour une commutation rapide des vannes et sous la forme de fluides de refroidissement ou d'étanchéité.[79] Toujours en appliquant un champ magnétique externe, les nanoparticules magnétiques peuvent être séparées d'une phase liquide rapidement et facilement. Ce phénomène, appelé magnétoséparation, permet l'extraction de catalyseurs, de métaux toxiques ou radioactifs ou encore de médicaments.[80] Un exemple de magnétoséparation est la purification d'eau contenant des traces d'arsenic en utilisant des nanoparticules de Fe_3O_4 de 12 nm de diamètre. L'arsenic dissous va s'adsorber sur ces nanoparticules qui sont ensuite séparées en appliquant un champ magnétique.[81] Cependant, les nanoparticules magnétiques ont surtout des applications dans la biologie et la médecine comme agents de contraste magnétiques.[82] De plus, les particules magnétiques sont utilisées dans la thérapie magnétothermique, principalement pour le traitement des tumeurs.[83] Dans une étude, des nanoparticules de MnO sont utilisées comme agents de contraste pour l'imagerie par Résonance Magnétique (IRM).[84] Les images obtenues montrent une amélioration du signal lumineux et la présence de structures anatomiques fines avec l'utilisation de l'agent de contraste à base des nanoparticules de MnO.

Les nanoparticules sont très utilisées dans l'industrie pour la catalyse hétérogène en raison du rapport surface-sur-volume important qu'elles présentent. Cela entraîne un grand nombre de sites catalytiquement actifs à la surface de ces particules.[85] Les catalyseurs sous forme de nanoparticules trouvent des applications d'intérêt environnemental avec le traitement des eaux usées et des gaz d'échappement par exemple ainsi que pour la dissociation photocatalytique de l'eau. L'activité photocatalytique de surfaces recouvertes de TiO_2 conduit à des propriétés autonettoyantes et sert donc pour des applications extérieures.[86]

Les nanoparticules possèdent des propriétés mécaniques (module d'élasticité, dureté, ductilité) qui diffèrent de celles du bulk.[6] Ces propriétés entraînent de nombreuses applications des nanoparticules dans l'industrie avec notamment le revêtement de surface (peintures pour la fabrication automobile, nettoyage des façades des bâtiments, système d'ignifugation...). Par exemple, l'incorporation de nanoparticules cœur-coquille SiO_2 -PMMA dans une matrice de PVC a permis d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice.[87] Du fait de leur propriétés mécaniques, les nanoparticules sont également utilisées dans les

matériaux céramiques afin de contrôler leur composition, leur microstructure et le frittage et pour optimiser leurs propriétés mécaniques et thermiques.[88] Des céramiques macroporeuses peuvent par exemple être préparées à partir d'émulsions stabilisées de nanoparticules d'oxyde (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4).[89] Ces céramiques présentent une résistance mécanique remarquable.

Enfin, les nanoparticules peuvent se retrouver dans de nouveaux matériaux avec des formes et des structures différentes. Sous la forme de sphères creuses, les nanoparticules peuvent par exemple servir de nano-conteneurs pour l'incorporation, le transport et le rejet ciblé de produits chimiques ou pharmaceutiques. Ces sphères creuses ont également d'autres propriétés comme une surface spécifique élevée, un poids spécifique faible ou encore une force mécanique importante.[90] Les nanoparticules peuvent également former des molécules à l'état solide sous la forme de clusters.[91,92] Pour finir, il existe des cristaux particuliers formés par des arrangements périodiques de nanoparticules en trois dimensions (supercristaux).[93,94]

1.2. Oxydes d'actinides nanocristallins

Dans la littérature, peu de données traitent de la synthèse et de la caractérisation de matériaux nanocristallins à base d'oxydes d'actinides. Les effets de taille et de forme sur les propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'actinides (lien structure vs. activité) le sont encore moins en comparaison avec les autres éléments du tableau périodique. Cela s'explique par la nature radioactive des actinides qui entraîne des difficultés d'accès et de manipulation de ces éléments (en particulier les transuraniens) et des restrictions et règles de sécurité beaucoup plus contraignantes qu'avec d'autres éléments chimiques. Cependant, un intérêt grandissant est porté sur les nanoparticules d'oxydes d'actinides en raison de leur présence dans l'environnement liée à leur dissémination (accident industriel, satellites, essais nucléaires, etc.) et à l'intérêt qu'elles suscitent en tant que vecteur potentiel des actinides dans la géosphère, mais également pour leur intérêt fondamental et leur utilisation possible dans le cadre d'applications industrielles (High Burn-up Structure, combustible futur, etc.).

1.2.1. Effet de la taille des particules sur la structure locale des oxydes d'actinides nanocristallins

Les propriétés physico-chimiques des matériaux nanocristallins sont directement influencées par la taille des particules qui les composent. Plusieurs études indiquent un effet de la taille des particules sur les caractéristiques structurales d'oxydes d'actinides qui génère notamment des signatures spectrales particulières en spectroscopie d'absorption des rayons X. Plakhova et al. ont préparé des nanoparticules de ThO_2 de taille comprise entre 2,5 et 34,3 nm par précipitation chimique suivie d'un traitement thermique.[95] L'effet de la taille des particules sur la structure locale de ThO_2 a été étudié par DRX, MET et SAX. Une augmentation du

paramètre de maille de ThO_2 (expansion du réseau) avec la diminution de la taille des particules est mise en évidence dans cette étude (**Figure 5**). Ce phénomène est attribué à une contrainte de surface négative. En effet, l'analyse TG/MS montre la présence d'hydroxyles et de carbonates à la surface de ThO_2 qui ont un effet de traction sur le réseau cristallin. L'analyse des spectres EXAFS montre que la taille des particules n'a pas d'influence sur la coordination de Th-O ainsi que sur les distances interatomiques (la distance Th-O est d'environ $2,41 \pm 0,01$ Å et celle de Th-Th est d'environ $3,96 \pm 0,01$ Å). En revanche, une diminution du nombre de coordination de la liaison Th-Th est observée avec la diminution de la taille des particules.

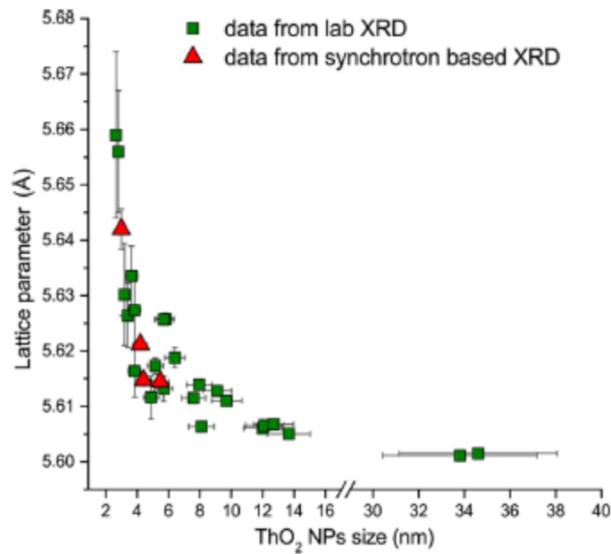


Figure 5 : Variation du paramètre de maille de ThO_2 en fonction de la taille des particules.[95]

Une autre étude porte sur l'effet de la taille des particules de ThO_2 sur sa structure électronique.[96] Des nanoparticules de ThO_2 avec différentes tailles (2,5 ; 3,8 ; 5,8 et 33,8 nm) ont été analysées par spectroscopie XANES/HERFD. Un effet de la taille des particules est observé dans la région post-seuil du spectre avec un aplatissement d'une composante du spectre (composante A) pour des nanoparticules avec un diamètre inférieur à 2,5 nm (**Figure 6**). Des simulations ont été effectuées en considérant une forme tétraédrique, octaédrique et sphérique pour les nanoparticules de ThO_2 de 2,5 nm. Ces simulations montrent que les effets de taille observés sur le spectre XANES peuvent être attribués à une diminution de la coordination liée aux atomes de Th de surface. Cette étude montre que l'influence de la taille des particules sur la structure locale de ThO_2 est directement observable par analyse XANES.

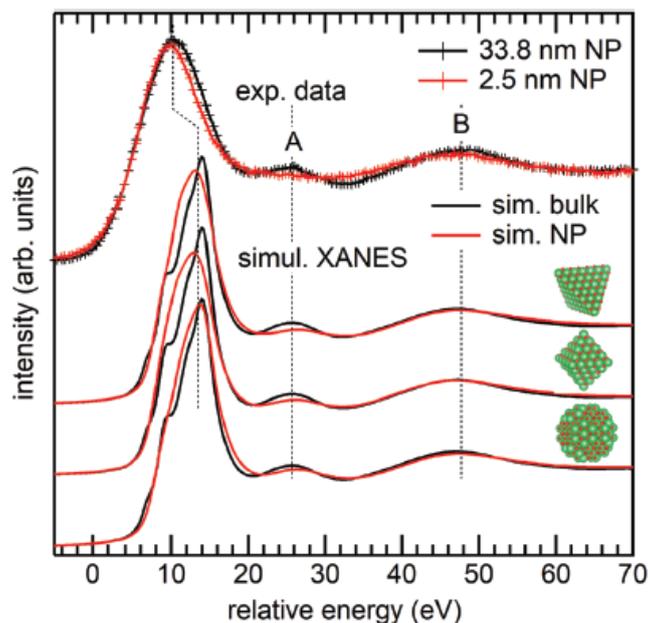


Figure 6 : Comparaison des spectres XANES HERFD au seuil L_{III} du Th expérimentaux et simulés.[96]

Des nanoparticules d' UO_2 et de ThO_2 ont été synthétisées en utilisant une structure organique covalente comme matrice inerte afin de limiter les interactions fortes avec les ligands à la surface et obtenir ainsi les oxydes d'actinides désirés sans décomposition de la matrice.[97] Les propriétés structurales de ces nanoparticules ont été analysées par différentes techniques (DRX, MET, SAXS, SAX, etc.) afin d'étudier les différences entre la structure à la surface des particules et celle à l'intérieur. Cette étude a montré que la croissance des nanoparticules d' UO_2 et de ThO_2 est limitée par la taille des pores de la matrice avec une taille de particules inférieure à 3 nm. Finalement, ces nanoparticules d' UO_2 et de ThO_2 peuvent être décrites comme le matériau bulk correspondant avec une structure fluorine désordonnée. L'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X a mis en évidence l'absence d'interaction entre les atomes à la surface et les ligands organiques ou la matrice.

Dalodière et al. ont synthétisé des colloïdes de Pu par traitement ultrasonore d'une suspension de PuO_2 dans l'eau pure sous atmosphère réductrice.[4] Les auteurs ont effectué une étude comparative entre du PuO_2 nanostructuré et les colloïdes de Pu préparés par méthode hydrolytique (hydrolyse de Pu(IV)) et par méthode sonochimique à travers des analyses MET-HR, SAX et NEXAFS/STXM. Les analyses MET-HR ont montré que le PuO_2 utilisé pour la préparation de colloïdes de Pu était nanostructuré et composé de nanoparticules de 10 nm. Les colloïdes de Pu sonochimiques et hydrolytiques sont composés de nanoparticules de 7 et 3 nm de diamètre, respectivement. L'analyse des spectres EXAFS a été effectuée en utilisant un modèle à 3 couches d'O pour la première sphère de coordination de Pu(IV). Cette analyse a mis en évidence une diminution du nombre d'interactions Pu-Pu (N_{Pu}) et Pu-O (N_{O_2}) de la seconde sphère de coordination (ainsi que du nombre d'interactions Pu- O_{moyen} (N_{Om}) de la première sphère de coordination) avec la diminution de la taille des particules (**Figure 7**). En revanche, le nombre d'interactions Pu- O_{court} (N_{Os}) de la première sphère de coordination

augmente avec la diminution de la taille des particules. Ces interactions Pu-O_{court} peuvent par exemple être attribuées à des groupements Pu-OH résultant de l'hydrolyse de surface des particules (ou à des groupements pontants μ_3 -O). La contribution de ce type de groupements augmente donc avec la diminution de taille de particules (ratio S/V). Ainsi, cette étude a montré que les nanoparticules de Pu (colloïdes et PuO₂ nanostructuré) peuvent être décrites d'un cœur de PuO₂ et d'une coquille de Pu(IV) hydrolysé. Cette analyse EXAFS a permis de mettre en évidence l'effet de la taille des particules sur la structure locale de PuO₂.

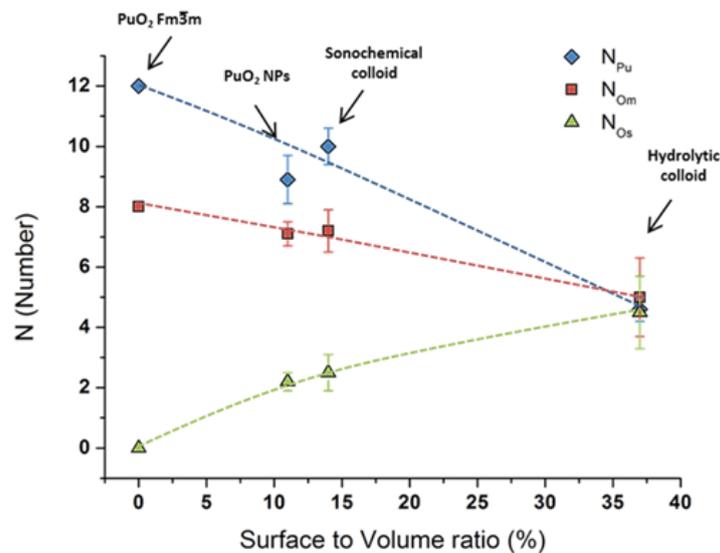


Figure 7 : Variation de N_{Pu} , N_{Om} et N_{Os} en fonction du rapport surface-sur-volume des particules de plutonium.[4]

L'effet de la taille des particules sur la structure locale de PuO₂ a également fait l'objet de nombreux débats concernant la présence éventuelle de degrés d'oxydation supérieurs du Pu dans l'oxyde (PuO_{2+x}).[98–102] PuO₂ est considéré comme la phase d'oxyde de Pu la plus stable et c'est sous cette forme que les matériaux nucléaires à base de Pu sont supposés être entreposés dans les sites de stockage à long terme. Cependant, Haschke et al. ont révélé l'espèce PuO_{2+x} ($0 < x < 0,27$) qui est issue de l'oxydation de PuO₂ en présence d'eau.[103] Cette espèce constitue un problème majeur pour le stockage des déchets radioactifs et a donc fait l'objet de plusieurs études. La formation possible de cette espèce a été appuyée par l'observation en spectroscopie EXAFS d'une forte distorsion et d'un éclatement de la première sphère de coordination Pu-O. Ce phénomène a ainsi pu être attribué aux liaisons trans-dioxo et à la présence des espèces Pu(V) ou Pu(VI). Cependant, l'existence de l'espèce PuO_{2+x} reste controversée.

1.2.2. Synthèses de nanoparticules d'oxyde d'actinide

Il existe différentes méthodes de préparation d'oxydes d'actinides nanométriques rapportées dans la littérature (**Tableau 2**). La première consiste en la décomposition thermique (voie sèche) de composés organiques ou inorganiques. La décomposition thermique des oxalates

d'actinides est la voie de synthèse la plus répandue pour la production d'AnO₂. Cette voie de synthèse est utilisée pour la préparation de combustible nucléaire. La précipitation de précurseurs d'actinides à partir d'une solution d'acide oxalique permet d'obtenir des oxalates hydratés avec un nombre de molécules d'eau variable.[104] Après séparation des phases (centrifugation, filtration), un traitement thermique (généralement 700-900 °C) est appliqué sur ces oxalates sous la forme de poudres afin d'obtenir les oxydes d'actinides correspondants. La formation de carbone résiduel peut être observée lors de ce traitement, qui peut impacter l'aptitude au frittage des oxydes. Il est possible de préparer des oxydes d'actinides nanostructurés se présentant sous la forme d'agglomérats de plaquettes de taille micrométrique et composées de nanoparticules cristallines (cristallites) pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de nm.[105] Cette morphologie en plaquettes peut être modifiée en changeant les conditions de précipitation.[106] Une revue décrit les mécanismes de décomposition des oxalates de plutonium ainsi que les effets du traitement thermique sur la surface spécifique des oxydes qui en résultent.[107] De manière générale, le mécanisme de décomposition des oxalates d'An(IV) peut être résumé avec l'équation suivante :



Ce traitement thermique peut également altérer les propriétés de frittage des poudres d'oxyde. Tyrpekl et al. ont développé une voie de synthèse pour obtenir des oxydes d'uranium et de thorium nanostructurés.[108] La décomposition d'oxalates d'U(IV) et de Th(IV) à basse température (600-800 °C) a permis d'observer des poudres d'UO₂ et de ThO₂ nanocristallines. Les analyses MET-HR réalisées sur ces poudres ont révélé une taille de grains allant de 10 à 50 nm (**Figure 8**). Ces oxydes peuvent ensuite servir de précurseurs pour préparer un matériau avec une microstructure imitant celle du combustible nucléaire à haut taux de combustion (High Burn-up Structure, HBS) dans le but d'une meilleure compréhension de ses propriétés. Une autre voie de synthèse par décomposition thermique consiste en la réaction d'une solution de nitrate de Th avec la L-asparagine ou l'acide L-aspartique pour former le précurseur thorium aspartate tétrahydraté. Ce précurseur est converti en oxyde de thorium par un traitement thermique à 600 °C. L'oxyde obtenu est nanocristallin avec une taille de cristallite de 82 nm.[109]

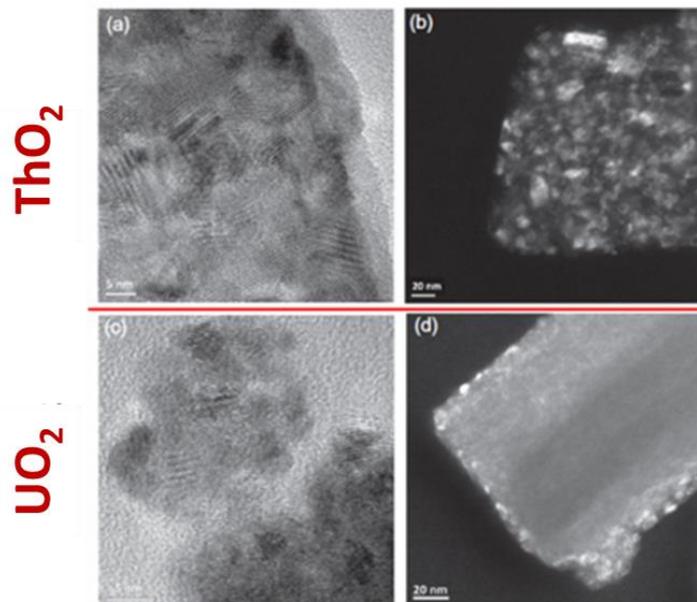


Figure 8 : Observations MET de ThO_2 et UO_2 nanocristallins obtenus à 600°C (la barre d'échelle correspond à 5 nm pour les images de gauche et 20 nm pour les images de droite).[108]

En ce qui concerne les composés inorganiques, les précurseurs peuvent être préparés par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ou d'ammoniaque à une solution à base de nitrate d'actinide.[95,96] Les hydroxydes ainsi obtenus sont déshydratés jusqu'à des températures de 150°C afin d'obtenir des nanoparticules d'oxydes. Amidani et al. ont réalisé un traitement thermique allant de 400 à 800°C sur les hydroxydes de Th afin d'améliorer la cristallinité de l'oxyde correspondant.[96] L'effet de la taille des particules de ThO_2 sur sa structure électronique a été étudié par spectroscopie XANES. Des interactions plus faibles avec les atomes de Th à la surface ont ainsi été mises en évidence pour les nanoparticules de ThO_2 avec un diamètre inférieur à 3 nm. La précipitation de solutions de Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI) avec de l'ammoniaque a également été décrite dans la littérature.[110] Des nanoparticules de PuO_2 monodisperses de 2,5 nm de diamètre sont ainsi obtenues à partir de réactions rédox pour les solutions de Pu(III), Pu(IV) et Pu(V) et la formation d'un produit intermédiaire pour la solution de Pu(VI). Les auteurs ont suggéré un mécanisme d'oxolation (réaction 4) pour la formation de ces nanoparticules, similaire à celui proposé par Soderholm et al.[111], en accord avec la structure cristalline Fm-3m et l'absence d'intermédiaires réactionnels.



La technique de coulée nanométrique peut également être utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'oxydes d'actinides. La décomposition thermique (250°C) d'une suspension de silice et d'une solution chlorhydrique de Th(IV) permet d'obtenir des nanoparticules de ThO_2 (2-5 nm) incorporées dans une matrice mésoporeuse.[112]

Tableau 2 : Résumé des différentes méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxydes d'actinides adapté de Popa et Walter.[113]

Méthode de synthèse	Oxyde	Précurseurs utilisés et conditions	Taille des cristallites (nm)	Agglomération (taille et forme)	Ref
Décomposition thermique	ThO ₂	Th(C ₂ O ₄) ₂ .2H ₂ O, 1-2h à 600-800°C sous N ₂	12-34	Agglomérat de plaquettes micrométriques	[108]
	UO ₂	(N ₂ H ₅) ₂ U ₂ (C ₂ O ₄) ₅ .nH ₂ O, 1-2h à 600-800°C sous N ₂	9-52	Agglomérat de plaquettes micrométriques	[108]
	ThO ₂	Th(C ₂ O ₄) ₂ .2H ₂ O > 500°C	> 10	Différentes tailles et formes	[106]
	ThO ₂	Th-aspartate hydraté à 600°C	82	Agglomérat de bipyramides micrométriques	[109]
	ThO ₂	Hydroxyde de Th, 4h à 400-800°C	2,5-34	Non aggloméré	[96]
	ThO ₂	Suspension de silice et d'ions Th ^{IV} dans une solution de chlorure (2h à 250°C sous air)	2-5	Nanoparticules non agglomérés	[112]
Précipitation directe	PuO ₂	Solutions de Pu ^{III} , Pu ^{IV} , Pu ^V , Pu ^{VI} avec ammoniacque	2,5	Non aggloméré	[110]
Décomposition hydrothermale	ThO ₂	Th(C ₂ O ₄) ₂ .2H ₂ O, 3,5-18h à 250°C	5-7	Agglomérats sphériques de 50-200 nm	[114,115]
	UO _{2+y}	U(C ₂ O ₄) ₂ .6H ₂ O, 3-4h à 170-250°C	4-7	Agglomérats sphériques de 100-200 nm	[114,116]
	NpO ₂	Np(C ₂ O ₄) ₂ .6H ₂ O, 18h à 180-200°C	7-10	Agglomérats sphériques de 100-200 nm	[116]
	PuO ₂	Pu(C ₂ O ₄) ₂ .6H ₂ O, 120h à 95°C	3,7	Agglomérats sphériques de 100-300 nm	[114,116]
	U _{0,5} Th _{0,5} O ₂	U _{0,5} Th _{0,5} (C ₂ O ₄) ₂ .nH ₂ O, 18h à 250°C	3-6,5	Agglomérats sphériques de 100-250 nm	[116]
	Th _{0,44} Pu _{0,56} O ₂	Mélange de Th(C ₂ O ₄) ₂ .2H ₂ O et Pu(C ₂ O ₄) ₂ .6H ₂ O, 70h à 170°C	4,4	Agglomérats sphériques de 100-300 nm	[116]
	Np _{0,33} Pu _{0,67} O ₂	Np _x Pu _{1-x} (C ₂ O ₄) ₂ .6H ₂ O, 18h à 200°C	8,4	Agglomérats sphériques de 50-400 nm	[116]
	Th _{0,70} U _{0,15} Np _{0,15} O ₂	Th _{1-2x} U _x Np _x (C ₂ O ₄) ₂ .nH ₂ O, 18h à 200°C	7	Agglomérats sphériques de 100-300 nm	[116]
	Th _{0,60} Pu _{0,20} Np _{0,20} O ₂	Th _{1-2x} Pu _x Np _x (C ₂ O ₄) ₂ .nH ₂ O, 18h à 200°C	5	Agglomérats sphériques de 100-200 nm	[116]
	ThO ₂	Th-aspartate hydraté à 200°C	42-44	Agglomérats sphériques micrométriques	[109]
	UO _{2+y}	UO ₂ (OAc) ₂ .2H ₂ O, 48h à 160°C	100	1-1,5 μm, sphérique	[117]
	U _{1-x} Th _x O ₂ (x = 0-1)	Hydroxydes-U/Th mixtes (5h à 250°C)	6	Agglomérats sphériques de 50-200 nm	[115]
ThO ₂	Complexe Th ^{IV} -urée en présence de glycérol, 10-32h à 120°C	< 10	Agglomérats sphériques de 50-400 nm	[118]	
UO _{2+y}	Complexe UO ₂ ²⁺ /U ^{IV} -urée en présence de PEG, 10-32h à 120°C	3	Agglomérats sphériques < 200 nm	[119]	

Décomposition solvothermale	ThO ₂	[Th(OAc) ₄], [Th(acac) ₄], Th(NO ₃) ₄ .5H ₂ O (30 min à 220-280°C sous N ₂) en présence de BnOBn et OA/OAm	1	Tubes de 4 nm, non agglomérés	[120]
	UO _{2+y}	[UO ₂ (OAc) ₂ .2H ₂ O], [UO ₂ (acac) ₂], [U(acac) ₄] (30 min à 220-280°C sous N ₂) en présence de BnOBn et OA/OAm	5-10	Nanoparticules non agglomérés	[120,121]
	UO _{2+y}	[UO ₂ (acac) ₂] (5 min à 295°C) en présence de OA/OAm	5,4	Nanoparticules non agglomérés	[122]
	NpO ₂	NpO ₂ (NO ₃) ₂ .3H ₂ O (30 min à 280°C sous N ₂) en présence de BnOBn et OA/OAm	1-2	Nanoparticules non agglomérés	[121]
	PuO ₂	PuO ₂ (NO ₃) ₂ .3H ₂ O (30 min à 280°C sous N ₂) en présence de BnOBn et OA/OAm	3,2	Nanoparticules non agglomérés	[123]
	U _{1-x} Th _x O ₂ (x = 0-1)	UO ₂ (OAc) ₂ .2H ₂ O et Th(acac) ₄ (30 min à 260°C sous N ₂) en présence de BnOBn et OA/N(Oct) ₃ /OP(Oct) ₃	6-22, très irrégulier	Nanoparticules non agglomérés	[124]
Micro-ondes	UO _{2+y}	U[(DMOTFP) ₄] dispersé dans DEG (mode dynamique, 50 W, 12 bar, 220°C)	7	120	[125]
Irradiation induite	UO _{2+y}	UO ₂ (NO ₃) ₂ .6H ₂ O dans eau/(10%)isopropanol, source gamma > 30 kGy à différents pH	7	Non aggloméré	[126]
Combustion	ThO ₂	Auto-ignition de Th-citrate et traitement thermique (4h à 800°C sous air)	9-14	Agglomérats (40-400 μm)	[127]
	UO _{2+y}	Auto-ignition d'uranyle-citrate et traitement thermique (4h à 800°C sous air + réduction d'U ₃ O ₈ , 5,5h à 850°C sous Ar/H ₂)	> 40	Agglomérats de taille micrométrique	[128]
	ThO ₂	Auto-ignition de gels (différents ratios) obtenus à partir d'une solution de nitrate de Th, hexaméthylènetétraamine-urée	6-14	Agglomérats de taille micrométrique	[129]
Sonochimie	PuO ₂ (colloïdes)	Suspension de PuO ₂ dans H ₂ O, 20 kHz, Ar/(10%)CO	7	Nanoparticules sphériques	[4]
Hydrolyse	PuO ₂ (colloïdes)	Dilution de Pu dans H ₂ O	2,5	Nanoparticules sphériques	[4,130]

La deuxième méthode de préparation de nanoparticules d'oxydes d'actinides décrite dans la littérature consiste en la décomposition hydrothermale ou solvothermale (voie humide) de composés organiques ou inorganiques. La synthèse hydrothermale utilise l'eau comme solvant tandis que la synthèse solvothermale se fait avec des solvants organiques. Cette voie de synthèse se fait en atmosphère fermée ce qui permet de réduire la température de décomposition (typiquement entre 100 et 350 °C). Le traitement thermique génère une pression autogène à l'intérieur du récipient fermé (1-400 bar) qui dépend de la nature du solvant utilisé et de la quantité de gaz formée. De manière générale, la voie hydrothermale permet d'obtenir des oxydes ayant une surface spécifique élevée et une faible teneur en carbone résiduel. A l'inverse, la voie solvothermale entraîne la formation de CO lors de la décomposition des ligands organiques qui peut ensuite servir d'espèce réductrice. Le traitement hydrothermal des hydroxydes d'actinides, obtenus par précipitation du précurseur actinide avec une solution de NaOH ou d'ammoniaque, permet d'obtenir des oxydes avec une meilleure cristallinité (nanoparticules plus petites et monodispersées) tout en diminuant les temps de réaction.[95] Des études ont montré que le traitement de précurseurs oxalates dans leur milieu de synthèse par voie hydrothermale, à des températures comprises entre 60 et 250 °C et des pressions comprises entre quelques bars et plusieurs centaines de bars,[114] permet de former des oxydes d'actinides (An = Th, U, Np, Pu) se présentant sous la forme d'agrégats de nanoparticules cristallines ayant une taille inférieure à 10 nm (**Figure 9**).[116] La caractérisation de ces échantillons a permis de montrer que les oxydes obtenus présentent une forte réactivité et une cristallinité élevée avec une taille de cristallite inférieure à celle observée par décomposition thermique ainsi qu'une morphologie différente de celle obtenue par voie oxalique (plaquettes carrées). Des oxydes mixtes nanocristallins $U_{1-x}Th_xO_2$ ($x = 0$ à 1) ont également été préparés par décomposition hydrothermale d'oxalates à 250 °C. Ces oxydes mixtes se présentent sous la forme de nanoparticules sphériques comprises entre 5,5 et 6,0 nm.[115] Les poudres obtenues sont homogènes et très réactives, avec des propriétés de frittage intéressantes. La conversion du précurseur d'aspartate de Th(IV) en oxyde par réaction hydrothermale à 200 °C a été décrite dans la littérature.[109] L'oxyde de thorium ainsi obtenu est constitué d'agglomérats de nanoparticules sphériques d'environ 40 nm.

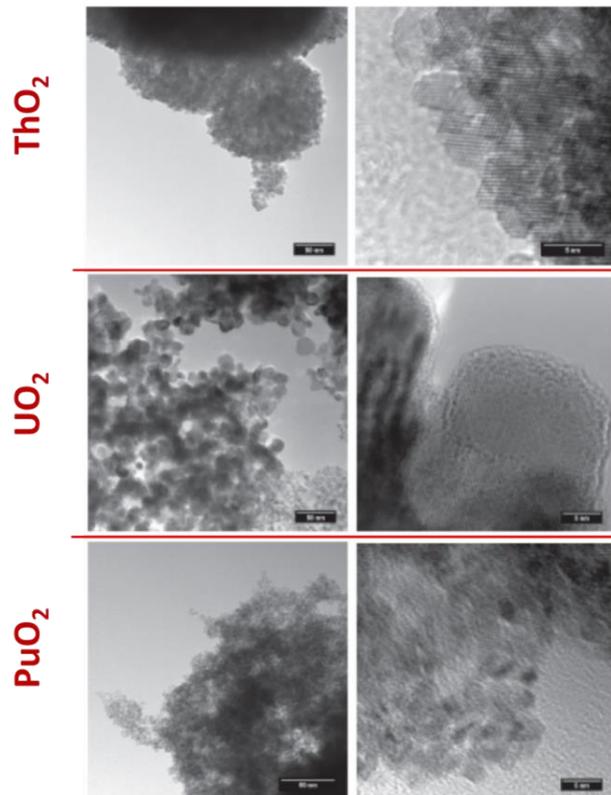


Figure 9 : Observations MET d' AnO_2 nanocristallins obtenus par décomposition hydrothermale des précurseurs oxalates correspondants (la barre d'échelle correspond à 50 nm pour les images de gauche et 5 nm pour les images de droite).[114]

Les oxydes d'actinides obtenus par voie solvothermale sont généralement composés de petites cristallites monodispersées avec une taille contrôlée.[113] Cela s'explique par la présence des ligands organiques en solution qui stabilisent les actinides nanocristallins. Ces surfactants peuvent améliorer la solubilité des oxydes d'actinides dans les solvants organiques en plus de prévenir l'agglomération des particules. Plusieurs études portent sur la synthèse d'oxydes d'actinides nanocristallins par traitement solvothermal d'acétate ou d'acétylacétonate d'An en présence d'acide oléique, d'oléylamine ou d'octadécène.[120,122–124] Les nanoparticules d'oxydes d'actinides ainsi obtenues sont de taille nanométrique. Par exemple, Hudry et al. ont obtenu par cette technique des nanoparticules de PuO_2 d'environ 3 nm qui présentent des propriétés magnétiques.[123] Une étude porte également sur la synthèse contrôlée d'oxydes d'uranium et de thorium nanocristallins avec des tailles (4,5 et 10,7 nm) et des formes (points quantiques, nanotubes, nanocristaux ramifiés) de nanoparticules variées.[120] Par ailleurs, des nanoparticules d' UO_2 plus grosses ont pu être préparées par réaction hydrothermale (160 °C) d'une solution composée d'acétate d'uranyle et d'éthylène diamine. Ces nanoparticules sont de forme sphérique et font 100 nm de diamètre.[117] Nkou Boula et al. ont également préparé des nanoparticules d'oxyde d'uranium et de thorium sphériques par décomposition hydrothermale des ions actinides (U^{4+} , UO_2^{2+} ou Th^{4+}) en présence d'urée.[118,119] La taille des microsphères ainsi obtenues varie en fonction de la température et du temps de traitement hydrothermal et est comprise entre 50 et 250 nm.

D'autres méthodes moins répandues permettent de préparer des oxydes d'actinides nanocristallins. Parmi elles, le chauffage par micro-ondes a permis la décomposition thermique d'un précurseur d'alcénolate d'hétéroaryle d'U(IV) ([U(DMOTFP)₄]) en oxyde d'uranium formé de nanoparticules de 6,4 nm.[125] Ce nanomatériau d'UO₂ peut avoir des applications photo(électro)catalytiques en raison des propriétés électroniques et optiques qu'il présente. Les processus d'irradiation peuvent également conduire à la formation d'AnO₂ nanocristallins. Par exemple, l'irradiation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle contenant de l'isopropanol avec une source gamma ⁶⁰Co a permis d'obtenir des nanoparticules d'UO₂ après 7 jours de traitement.[126] Les méthodes de combustion, qui consistent en l'ignition d'un gel, peuvent être utilisées pour la production d'AnO₂. Ce gel est obtenu à partir d'un réactif oxydant à base d'actinide (tel que nitrate de thorium) et d'un agent de combustion (glycine, acide citrique, acide tartrique...). Cependant, l'utilisation de cette méthode est limitée en raison de la quantité de gaz produite lors du processus de combustion et de la réaction exothermique mise en jeu qui est difficile à contrôler. Sanjay Kumar et al. ont synthétisé des poudres d'UO₂ et de ThO₂ nanocristallines à travers la méthode de combustion d'un gel citrate.[127,128] Ils ont proposé la réaction de combustion en volume suivante pour la synthèse de ThO₂ :



De même, la combustion d'un gel formé à partir d'une solution de nitrate de Th et de glycine permet d'obtenir un oxyde de thorium avec une taille de cristallite comprise entre 6 et 14 nm.[129,131] Enfin, la synthèse de colloïdes de plutonium intrinsèques par traitement ultrasonore a été rapportée dans la littérature.[4] La méthode consiste à irradier sous ultrasons basse fréquence (20 kHz) une suspension de poudre de PuO₂ (préparée par voie oxalique) dans de l'eau pure sous atmosphère réductrice (Ar/10%CO). Les suspensions colloïdales de Pu ainsi formées sont composées de nanoparticules quasi-sphériques et cristallines d'environ 7 nm. Les clichés de diffraction obtenus par MET-HR ainsi que les analyses SAX ont montré que ces nanoparticules sont en accord avec PuO₂.

De nombreuses études sont donc centrées sur le développement des méthodes de préparation des oxydes d'actinides.[113] Les oxydes d'actinides de taille nanométrique peuvent être utilisés comme précurseurs pour produire des matériaux avec des propriétés particulières. Les nanoparticules d'actinide permettent notamment de simuler les structures présentes dans le combustible nucléaire usé. L'étude des propriétés de ces nanoparticules peut également conduire à une meilleure compréhension de la migration des actinides dans l'environnement (voir ci-dessous).

I.2.3. Les nanoparticules d'actinides dans l'environnement

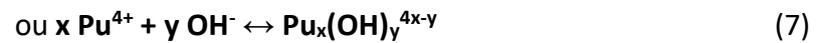
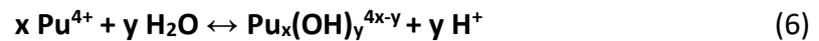
Les actinides sont naturellement présents dans l'environnement avec l'abondance naturelle du thorium et de l'uranium dans la croûte terrestre (10-15 et 2-4 ppm, respectivement).[132]

Ils sont également présents sous la forme de matière radioactive naturelle (NORM).[133] Il s'agit de phases minérales contenant des particules d'actinide qui se retrouvent dans les sols et les sédiments. Par exemple, la formation de coffinite contenant des nanoparticules de Th mesurant entre 20 et 40 nm ((U,Th)SiO₄.nH₂O) associée à de la thorite contenant de l'uranium amorphe ((Th,U)SiO₄.nH₂O) a été rapportée dans la littérature.[134] Les actinides présents dans l'environnement sont également issus d'activités anthropiques : extraction et broyage des minerais d'uranium, génération d'énergie nucléaire, stockage des déchets radioactifs, accidents nucléaires, essais d'armes nucléaires, etc.[132,133] Les particules d'actinides relâchées dans l'environnement suite aux accidents nucléaires (Three Mile Island, Tchernobyl, Fukushima, etc.) ou aux essais nucléaires (qui ont eu lieu à partir de 1945) provoquent une contamination des sols et des eaux souterraines présentant un risque sanitaire important. Ces particules de petite taille (entre 1 nm et 1 µm) sont présentes dans l'environnement sous différentes formes, morphologies et compositions chimiques (aérosols, particules d'oxyde, colloïdes...). Certains travaux ont démontré qu'elles peuvent être mobiles sur de grandes distances en fonction de ces paramètres ou de leur origine. De nombreuses études ont ainsi été menées sur les sites contaminés (site de tests du Nevada, Rocky Flats, site de production de Maïak, complexe nucléaire de Handford, etc.) afin d'étudier la spéciation, la mobilité et le transport de ces particules d'actinide dans l'environnement.[132] Ces études ont pour objectif une meilleure compréhension du comportement des actinides dans l'environnement afin de proposer des solutions de stockage adaptées, optimiser les stratégies d'assainissement ou encore prévoir les risques sanitaires lors d'un accident nucléaire.

La mobilité des actinides dans l'environnement dépend fortement de leur spéciation, c'est-à-dire de leur composition chimique, leur état d'oxydation, leur structure moléculaire ou encore de la nature de la phase dans laquelle l'actinide est présent.[132] L'état d'oxydation des actinides, facteur principal de leur mobilité, est lié aux conditions rédox environnementales (pH et Eh). Il détermine leur solubilité, la stabilité des complexes aqueux, les interactions avec des surfaces minérales ou microbiennes et la formation de phases solides. Il a été montré que la migration d'actinides dans la géosphère peut avoir lieu sous la forme colloïdale.[135] Les colloïdes sont définis comme : « Etat de sous division tel que les molécules ou particules polymoléculaires dispersées dans un milieu ont au moins une dimension entre 1 nm et 1 µm environ, ou qui se trouvent dans un système discontinu à une distance de cet ordre de grandeur ».[136] Il existe deux types de colloïdes : les colloïdes intrinsèques, qui résultent des propriétés d'hydrolyse des actinides et de la capacité de certains à former leur propre colloïde, et les pseudo-colloïdes résultant de l'adsorption d'actinides en surface ou dans le cœur de colloïdes naturels d'origine organique ou inorganique.

Les colloïdes d'actinides intrinsèques sont formés par plusieurs étapes d'hydrolyse et de polymérisation impliquant la formation de ponts oxo (oxolation) ou hydroxo (olation) entre les centres métalliques. Plus particulièrement, le Pu(IV), du fait de sa forte densité de charge, est fortement sujet aux phénomènes d'hydrolyse pouvant conduire à la formation de suspensions colloïdales de Pu(IV) extrêmement stables (aussi appelés polymères de

Pu(IV)).[137] Généralement, la réaction d'hydrolyse du Pu(IV) est décrite par les réactions suivantes [138] :



Ce type de colloïdes peut se former à proximité des sites de stockage de déchets radioactifs puis migrer sur de longues distances en fonction des propriétés de solubilité des An(IV). En effet, les espèces d'An(IV) sont peu solubles et sont donc supposées immobiles dans l'environnement. Cependant, la formation de colloïdes par hydrolyse peut favoriser leur transport dans l'environnement. Dans la littérature, la phase solide des An(IV) peut être décrite comme un hydroxyde amorphe $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$ ou comme un oxyde partiellement microcristallin hydraté $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. Les solides sont en général composés d'un mélange de ces deux phases. L'espèce $\text{An}(\text{OH})_4$ est l'espèce prédominante dans l'environnement, notamment dans les eaux souterraines. L'équilibre de dissolution entre les deux phases, indépendant du pH, peut s'écrire [138] :



Les colloïdes naturels représentent différents types de minéraux (argiles, zéolithes, carbonates, (oxyhydr)oxydes de fer ou de manganèse). Ils peuvent aussi se trouver sous la forme de matière organique naturelle (NOM), en général des poly-électrolytes possédant différents groupes fonctionnels (carboxylate, phénolate, amino) qui leur permettent d'interagir avec les ions actinides. Les colloïdes naturels consistent également en des organismes microbiens. La sorption de particules d'actinides (présentes en faible concentration dans les eaux souterraines ou de surface) à la surface de ces colloïdes permet leur migration dans l'environnement. Les colloïdes naturels possèdent une grande surface par unité de masse ce qui leur permet d'adsorber des quantités importantes d'actinides. Schmidt et al. ont montré que les nanoparticules de $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(40-x)+}$ s'adsorbent sur la muscovite en couvrant 17 % de la surface.[139] De plus, Powell et al. ont montré que les nano-colloïdes de Pu avaient une interaction plus forte avec la goethite qu'avec le quartz.[140] Ces interactions de surface peuvent immobiliser les particules d'actinides (sorption à la surface de minéraux) ou au contraire favoriser leur dispersion (transport facilité par les colloïdes) dans la géosphère. Certaines réactions peuvent modifier l'état d'oxydation des actinides et donc leur comportement. Romanchuk et al. ont mis en évidence la sorption de Pu(VI) sur des colloïdes d'hématite.[141] Une réduction de Pu(VI) en Pu(V) a lieu à la surface de ces colloïdes suivi par la formation de nanoparticules cristallines de $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ d'environ 1,5 nm. La formation de ces nanoparticules peut influencer le transport colloïdal de Pu dans l'environnement.

Une étude réalisée sur le site de test nucléaire du Nevada a démontré la migration de radionucléides de Pu dans les eaux souterraines par transport colloïdal sur 1,3 km pendant environ 30 ans.[142] Kaplan et al. ont mis en évidence la migration rapide de plusieurs éléments radioactifs sous la forme de colloïdes dans les eaux souterraines du site de Savannah

River.[143] Une autre étude réalisée sur les eaux souterraines du site Mayak Production Association révèle la sorption de 70-90% mol de Pu sur des colloïdes d'oxyde de fer facilitant sa migration.[144] Ces études mettent en évidence le transport colloïdal du plutonium dans les sites contaminés sur de grandes distances, soit par adsorption sur des colloïdes naturels, soit comme colloïdes intrinsèques. Le transport par les colloïdes peut également intervenir lors de l'intrusion des eaux souterraines dans les lieux de stockage des déchets nucléaires en couche géologique profonde.[145] Zänker et al. ont montré qu'un nouveau type de pseudo-colloïdes d'An(IV), les oxy-hydroxydes de silicates, peuvent se former à proximité des sites de stockage de déchets radioactifs et être très mobiles dans l'environnement.[146]

Malgré ces observations, il n'existe pas de modèle prédictif permettant de décrire le comportement et la nature des nanoparticules dans l'environnement. Par ailleurs, bien que la participation des pseudo-colloïdes dans la migration des actinides ait été scientifiquement prouvée ; la participation des colloïdes intrinsèques est encore discutée. Une meilleure compréhension fondamentale des mécanismes de formation, de la structure et de la réactivité de ces espèces est indispensable si l'on souhaite mieux comprendre le comportement de ces espèces en milieu environnemental, mais aussi industriel ou en conditions de stockage.

Les nanoparticules d'actinides en solution sont utilisées comme modèle des colloïdes d'actinide intrinsèques. Ces nanoparticules d'actinide peuvent être formés en milieu aqueux par hydrolyse du cation métallique suivi par un processus de polymérisation.[147] Plusieurs études portent sur les mécanismes de formation de colloïdes de Th(IV). A forte acidité (pH < 4), des colloïdes microcristallins sont formés à partir de solutions sursaturées tandis qu'à des pH plus élevés, des colloïdes amorphes sont observés.[148] Les colloïdes de Th(IV) sont stables sur de longues périodes. Les mécanismes de formation de colloïdes de Pu(IV) ne sont pas très bien définis dans la littérature. Guillaumont et al. ainsi que Lemire et al. considèrent les colloïdes de Pu(IV) comme des intermédiaires réactionnels et proposent la formation de colloïdes à partir du complexe $\text{Pu}(\text{OH})_y^{4-y}$. [149,150] A l'inverse, Toth et al. proposent un mécanisme de formation en deux étapes avec la formation d'espèces polymériques de petite taille suivi par la croissance rapide de colloïdes.[151] Rothe et al. ont proposé un modèle de formation des colloïdes oxy-hydroxydes de Pu(IV) à l'aide de données obtenues par analyse de Structure Fine d'Absorption des rayons X (XAFS) et par spectroscopie de Dégradation Induite par Laser (LIBD).[152] La structure proposée résulte en un squelette de Pu-O-Pu avec une augmentation de l'ordre d'enchaînement avec la taille des colloïdes. Le mécanisme de formation se traduit par l'hydrolyse et la condensation de deux unités monomériques $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en des espèces dimères partageant un angle formant ensuite des trimères qui s'hydrolysent et se condensent en des espèces polymériques plus grandes (**Figure 10**). Récemment, Sigmon et Hixon ont synthétisé des nanoclusters d'oxydes de plutonium contenant 38, 22 ou 16 centres métalliques en présence de ligands inorganiques. Dans cette étude, les auteurs suggèrent la formation du nanocluster $\{\text{Pu}_{38}\}$ à partir d'une association des plus petits clusters $\{\text{Pu}_{16}\}$ et $\{\text{Pu}_{22}\}$. [153]

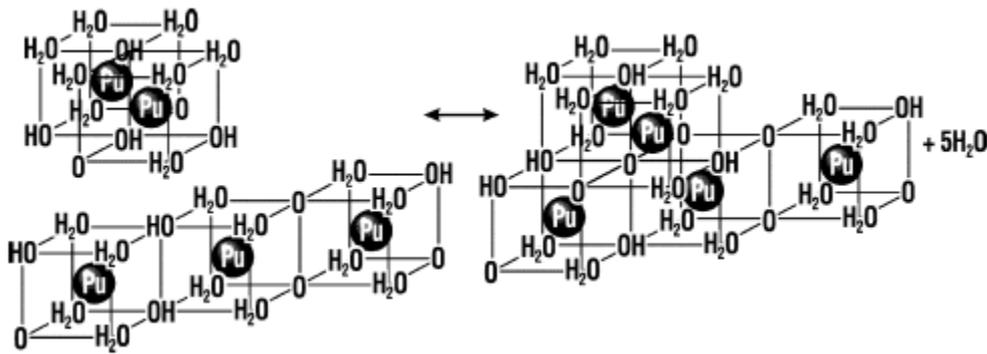


Figure 10 : Représentation schématique de la condensation de dimères et trimères $Pu_xO_y(OH)_{4x-2y}(H_2O)_{2x+2y}$. [152]

De nombreuses méthodes ont été développées pour synthétiser des nanoparticules d'actinide monodisperses ou encore des nano-clusters. La formation, la structure et la stabilité de ces objets sont étudiées afin de modéliser le comportement des actinides présents dans l'environnement. Ces nanomatériaux peuvent également avoir des applications potentielles comme catalyseurs ou pour la fabrication de combustible nucléaire. Un article de Burns et al. résume l'ensemble de leurs études sur la synthèse de nanoparticules d'actinide à l'Université de Notre Dame. [154] Leurs recherches ont d'abord porté sur la structure de minéraux d'uranyle avant de se concentrer sur la structure de nano-clusters de peroxyde d'uranyle qui peuvent être formés de 16 à 60 polyèdres. Soderholm et al. ont rapporté la synthèse d'un nano-cluster de Pu formé de 38 atomes de Pu(IV). [111] Pour cela, une solution de départ contenant du ^{242}Pu et du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est acidifiée par HNO_3 puis purifiée sur une résine échangeuse d'anions. Les particules ainsi formées sont ensuite chauffées puis redispersées dans HCl . Après ajout de LiCl , la solution est mise à évaporer. La formation de cristaux rouges est observée après 1 mois. Ce nano-cluster de Pu(IV), dont la structure a été résolue, présente des caractéristiques spectroscopiques en accord avec les colloïdes de Pu(IV) obtenus par hydrolyse. La résolution de la structure $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8]^{14-}$ montre une structure de base comparable à PuO_2 avec des réseaux Pu-O-Pu, sans groupement OH, favorisant ainsi le mécanisme d'oxolation (réaction 4). Krivovichev et al. ont également synthétisé de nombreux matériaux d'actinide nanostructurés. [155] Comme exemple, un composé à base de bipyramides d'uranyle et de tétraèdres de sélénate a été formé sous la forme de tubules de la taille du nanomètre.

I.2.4. Les nanoparticules d'actinides dans l'industrie

Dans un réacteur nucléaire, l'irradiation du combustible par un flux de neutron produit une réaction de fission. Cette réaction génère des fragments de fission ainsi que de l'énergie à l'intérieur du combustible irradié. La formation de défauts microstructuraux est observée dans le combustible suite à son irradiation ainsi qu'une fissuration macroscopique due aux contraintes thermiques induites par les gradients de température. Pendant l'irradiation du combustible, le bord de la pastille est soumis à un taux de combustion local plus élevé (50 GWd/tHM) avec une température d'irradiation en dessous de 1373 K provoquant un

processus de restructuration du combustible dans cette région.[156] Cette nouvelle structure du combustible, appelée High Burn-up Structure (HBS) (ou RIM structure), est caractérisée par la formation de grains de taille nanométrique (**Figure 11.a.**) et une distribution de pores (env. 1 μm) intégré à la matrice.[157] Une étude a montré que l'épaisseur du HBS sur le bord de la pastille de combustible augmente avec le taux de combustion.[158,159] Pour un taux de combustion local de 70-75 GWd/tHM (atteint en fin de 3^{ème} année d'irradiation dans un réacteur à eau légère), le combustible atteint un maximum de transformation.[159] Ce processus de restructuration du combustible au cours de son irradiation soulève des questions concernant la sécurité des opérations liées au combustible dans une centrale nucléaire ainsi que des interrogations sur les performances de ce combustible suite à sa restructuration. De nombreuses études sur le High Burn-up Structure ont donc été développées et portent notamment sur les mécanismes de formation de cette structure ainsi que sur ses propriétés.

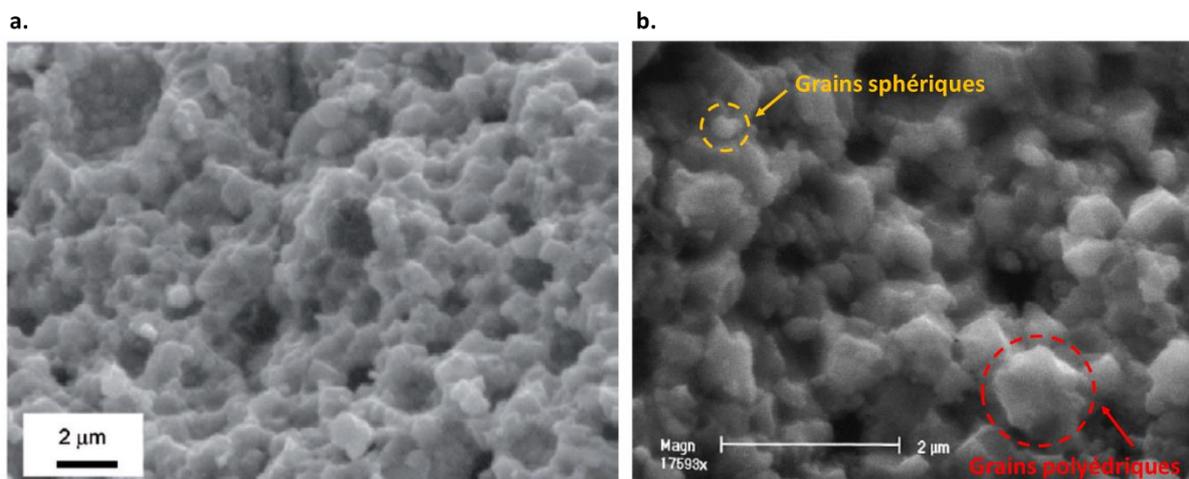


Figure 11 : (a.) Micrographie MEB à fort grossissement de la surface fracturée d'un combustible UO_2 LWR avec un taux de combustion local d'environ 160 GWd/tHM.[157] (b.) Observation MEB à fort grossissement du bord fracturé d'une pastille d' UO_2 irradiée jusqu'à 61 GWd/tU : des sous-grains ronds et polyédriques sont signalés.[160]

Les mécanismes de formation du HBS proposés dans la littérature consistent principalement en la recristallisation ou la polygonisation.[156] La recristallisation est caractérisée par un mouvement des atomes lors du passage d'une dislocation qui entraîne la formation de nouvelles cristallites et la croissance de ces grains recristallisés. La polygonisation consiste en la subdivision des grains de départ basée sur la réorganisation des dislocations en des joints de grain. Le combustible de départ est formé de grains d'environ 10-20 μm qui vont être divisés en des grains de la taille de 0,1 à 0,3 μm environ au cours du processus de restructuration. Cependant, une étude a mis en évidence deux types de grains subdivisés qui sont observés dans le HBS : des grains sous la forme de polyèdre pouvant aller jusqu'à 0,8 μm et qui sont présents dans le bulk ou des grains de forme sphérique avec une taille de 0,1 μm et qui sont formés à proximité des pores ou des surfaces ouvertes (**Figure 11.b.**).[160] Ces grains subdivisés présentent une microstructure sans défauts étendus.

Lors de l'irradiation du combustible, des gaz de fission sont libérés et peuvent déstabiliser thermo-mécaniquement le combustible dans le réacteur. Ces gaz de fission sont retenus dans les pores fermés intergranulaires de la taille du micromètre issus de la restructuration du combustible. Spino et al. ont rapporté des valeurs de porosité du HBS qui peuvent dépasser 20 %.[161] Cette porosité formée lors de la restructuration du combustible présente ici un avantage mais elle peut également provoquer un gonflement des pastilles de combustible et les rendre instables mécaniquement, notamment dans la zone entre le combustible et la gaine métallique. Cependant, une étude a montré que la restructuration du combustible le rendait plus mou dans la région au bord de la pastille et donc plus résistant aux contraintes mécaniques auxquelles il peut être soumis au niveau du revêtement de la gaine métallique.[162] Lors de l'irradiation du combustible, une dégradation de la conductivité thermique est observée avec l'augmentation du taux de combustion. Cette diminution est liée à l'accumulation de défauts dans le réseau cristallin du combustible. Avec la restructuration du combustible (HBS), une légère augmentation de la conductivité intrinsèque est observée malgré l'augmentation de l'hétérogénéité de la structure (porosité, joints de grain...).[163] Cela s'explique par le piégeage des gaz de fission dans la porosité et par la diminution des défauts dans cette nouvelle microstructure.

La formation de cette nouvelle structure (HBS) avec des propriétés intéressantes questionne sur le type de combustible à utiliser : un combustible fritté présentant de larges grains ou alors un combustible restructuré ? Dans une étude récente, Spino et al. ont considéré l'utilisation d'oxydes d'actinides nanocristallins comme combustible nucléaire potentiel.[159] Dans cet objectif, le simulant 4%mol $Y_2O_3-ZrO_2$ nanocristallin est utilisé comme matériau de base dans cette étude. Ils ont montré que ce type de matériau possède des caractéristiques similaires au HBS avec notamment une porosité fermée qui permet d'emprisonner les gaz de fission. Ce matériau présente également une plasticité plus élevée et une résistance plus forte aux dommages liés à l'irradiation en raison de sa nanostructuration. Enfin, Spino et al. ont montré qu'une taille de grain au-dessus de 100 nm permet d'éviter la dégradation des propriétés thermiques liée aux joints de grains.[159]

II. La sonochimie

La sonochimie étudie les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques en solutions homogènes et dans des systèmes hétérogènes solide/liquide. Les ultrasons sont connus depuis la fin du XIX^{ème} siècle mais ils ne connaissent vraiment leur essor qu'à la fin du XX^{ème} siècle, notamment par leur utilisation pour le nettoyage de surfaces et de matériaux. Suite à l'apparition de réacteurs sonochimiques fiables, la sonochimie s'est développée peu après avec de nombreuses études et applications dans les domaines de la synthèse organique, de l'électrochimie, du traitement de surface, etc.

II.1. Généralités

Les ultrasons sont des ondes mécaniques vibratoires et sinusoïdales ayant une gamme de fréquence se situant entre 16 kHz et 10 MHz les rendant inaudibles pour l'oreille humaine. Ils sont caractérisés principalement par leur fréquence, leur puissance acoustique et leur intensité acoustique.[46]

➤ Fréquence

La fréquence f d'une onde ultrasonore (en Hertz) est définie par la relation suivante :

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (9)$$

Avec, c : la célérité de l'onde dans le milieu (en m.s^{-1}) et λ : sa longueur d'onde (en m).

On distingue trois catégories d'ultrasons :

- Les ultrasons de basse fréquence avec une gamme comprise entre 16 kHz et 100 kHz ;
- Les ultrasons de haute fréquence allant de 100 kHz à 1 MHz ;
- Les ultrasons de très haute fréquence avec une fréquence supérieure à 1 MHz.

➤ Puissance acoustique

La puissance acoustique P (en watt) représente l'énergie ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons. Les ultrasons peuvent être répartis en deux catégories selon leur puissance :

- Les ultrasons de faible puissance ($P < 1 \text{ W}$) : l'interaction de l'onde avec le milieu est uniquement vibratoire et n'entraîne donc pas de modification du milieu. Ces ultrasons trouvent des applications dans le contrôle non destructif et le diagnostic médical.
- Les ultrasons de puissance ($P > \text{dizaine de watts}$) : leur émission peut entraîner des modifications physiques et/ou chimiques du milieu traversé. Ils sont utilisés en sonochimie mais également en extraction solide-liquide ou pour le nettoyage de surface.

En sonochimie, la puissance acoustique absorbée P_{ac} est souvent rencontrée notamment pour la caractérisation des réacteurs sonochimiques. Elle s'exprime en W.mL^{-1} et représente la puissance absorbée par rapport au volume du milieu soumis aux ultrasons. Elle est définie par la relation suivante :

$$P_{ac} = \frac{P}{V} \quad (10)$$

Avec, P : la puissance acoustique (en W) ;

V : le volume réactionnel (en mL).

Ce paramètre permet de s'affranchir du volume réactionnel et donc de pouvoir comparer des résultats expérimentaux entre eux.

➤ Intensité acoustique

L'intensité acoustique I (en $W.m^{-2}$) est la puissance transmise au milieu normalisée par l'aire de surface émettrice d'ultrasons. Elle est définie par la relation suivante :

$$I = \frac{P}{S} \quad (11)$$

Avec, P : la puissance acoustique (en W) ;

S : la surface de la source émettrice d'ultrasons (en m^2).

Ce paramètre diminue avec l'éloignement de la source d'ultrasons. Cela est dû aux phénomènes physiques de diffusion, réflexion, réfraction et diffraction lors de la propagation de l'onde dans le milieu. La diminution de l'intensité acoustique est aussi liée au milieu traversé (résistance à la propagation de l'onde). En sonochimie, la diminution de cette intensité est principalement expliquée par la conversion de l'énergie mécanique en énergie thermique.

II.2 La cavitation acoustique

II.2.1. Présentation

Les effets observés en sonochimie ne sont pas issus d'une interaction directe entre l'onde ultrasonore qui traverse le milieu et les ions ou molécules présentes en solution mais résultent plutôt du phénomène de cavitation acoustique. Ce phénomène comprend la nucléation, la croissance et la rapide implosion de bulles de gaz dans les liquides soumis à un champ ultrasonore. La **Figure 12** décrit ce phénomène de cavitation acoustique.

La propagation de l'onde ultrasonore provoque des variations de pression dans le milieu traversé. Cela entraîne un mouvement oscillatoire des molécules présentes dans le milieu selon les phases de compression et de raréfaction de l'onde. Lorsque ces variations de pression induites par l'onde ultrasonore deviennent supérieures aux forces de cohésion du milieu, des bulles se forment, c'est la phase de nucléation. Ces bulles sont remplies de gaz ou de vapeurs de solvant et sont appelées bulles de cavitation.

La croissance de ces bulles dépend de leur taille et des pressions dans le milieu. Pour des pressions faibles, les bulles de petite taille se dissolvent rapidement tandis que les plus grosses coalescent. Pour des variations de pression plus importantes, la taille des bulles évolue en fonction des cycles de compression/raréfaction. Lors de la compression, la taille des bulles diminue tandis qu'elle augmente lors des phases de dépression. Cependant, la surface de la

bulle est plus grande durant les phases de raréfaction entraînant une quantité de gaz transféré plus importante vers l'intérieur de la bulle que vers l'extérieur. Par conséquent, la taille des bulles augmente à chaque cycle de compression/raréfaction. C'est la diffusion rectifiée.[164]

Les bulles de cavitation vont croître (phase de croissance) jusqu'à atteindre une taille critique. Cette taille critique dépend de la fréquence ultrasonore. Par exemple, à 20 kHz, la taille critique d'une bulle de cavitation est d'environ 170 μm de rayon.[165] Ces bulles entrent alors en résonance avec l'onde ultrasonore et implosent brutalement au début de la phase de compression. Au moment de l'implosion, des températures et des pressions locales extrêmement élevées sont atteintes dans ces cavités. Ces conditions extrêmes et localisées permettent de générer des effets physiques et/ou chimiques dans le milieu irradié. Suite à l'implosion, des bulles de plus petite taille sont formées avant de croître à nouveau dans le milieu ou être dissoutes en fonction de leur volume.

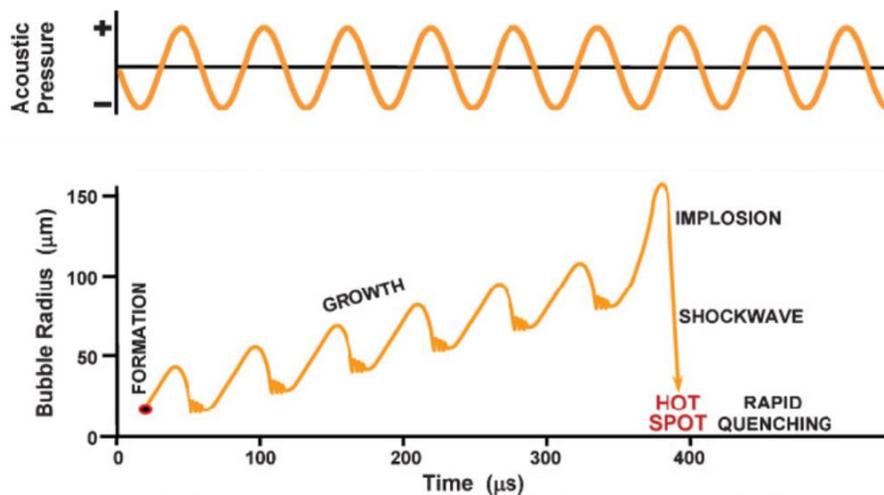


Figure 12 : Représentation schématique du phénomène de cavitation acoustique.[166]

II.2.2. Théorie du point chaud

La théorie du point chaud a longtemps été la plus couramment utilisée par les sonochimistes pour expliquer les effets résultants du phénomène de cavitation acoustique. Elle se fonde sur plusieurs hypothèses : lors de la cavitation, la croissance des bulles se fait de façon isotherme jusqu'à leur implosion brutale qui est quasi-adiabatique. Des températures et des pressions extrêmes et localisées sont alors générées au cœur des cavités. Ces conditions locales extrêmement élevées peuvent provoquer des changements à l'intérieur et autour de la bulle de cavitation. On distingue ainsi trois zones de réactivité au moment de l'implosion :

- L'intérieur de la bulle de cavitation, qui est rempli de gaz et de vapeurs. C'est dans cette zone que les températures et les pressions les plus élevées sont atteintes (5000 K et 500 atm [167,168]). Ces conditions extrêmes provoquent des effets chimiques

comme la formation d'espèces radicalaires (par exemple OH° et H° lors de la sonolyse de l'eau).

- L'interface bulle-solution représentée par une fine couche de diffusion autour de la bulle (d'environ 250 nm d'épaisseur à 20 kHz) où des réactions radicalaires et des décompositions thermiques ont lieu.
- Le milieu liquide plus éloigné de la bulle qui est peu affecté par ces conditions extrêmes mais qui subit un léger échauffement global.

Cependant, de nouveaux travaux obligent à reconsidérer cette théorie, basée uniquement sur des phénomènes thermiques. En effet, au moment de l'implosion des bulles de cavitation, une émission de lumière peut être observée, c'est le phénomène de sonoluminescence. Ce phénomène permet de déterminer les conditions de températures et pressions (au moins approximativement) atteintes au cœur des cavités ainsi que la nature des espèces chimiques formées à l'aide d'études spectroscopiques. Ainsi, la formation d'espèces telle qu' O_2^+ lors de la sonolyse monobulle de solutions d' H_2SO_4 [169] ou Na^* lors de la sonolyse de solutions de NaCl ont été observées mais ne peuvent pas être expliquées par la théorie du point chaud. Cependant, plusieurs études récentes, permettant d'expliquer la génération de ces espèces, ont mis en évidence la formation d'un plasma hors-équilibre au moment de l'implosion des bulles de cavitation lors d'expériences de sonoluminescence réalisées en mode multi-bulles dans l'eau sous atmosphère inerte.[170–173]

II.2.3. Paramètres opératoires agissant sur la cavitation acoustique

- Fréquence ultrasonore

La fréquence agit sur la propagation de l'onde ultrasonore ainsi que sur la durée des cycles de compression/raréfaction. Lorsque la fréquence augmente, les cycles sont raccourcis. Cela a pour conséquence une augmentation du seuil de cavitation (de 3 à 90 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre 20 et 500 kHz [174]). L'augmentation de la fréquence entraîne également une diminution de la taille des bulles de cavitation (le diamètre des bulles passe de 354 à 14 μm entre 20 et 500 kHz [175]). Une augmentation du rapport surface sur volume des cavités est donc observée ce qui améliore le phénomène de diffusion rectifiée. Ce phénomène combiné à un nombre de bulles plus important est avancé pour expliquer les températures et les pressions plus importantes observées à haute fréquence à l'intérieur de la bulle au moment de l'implosion.[175]

- Intensité ultrasonore (ou puissance acoustique)

Une intensité ultrasonore élevée entraîne une augmentation de la pression acoustique et influe donc sur la cavitation pouvant conduire à des effets exacerbés dans le milieu traité. Cependant, au-delà d'un certain seuil d'intensité, une accumulation importante de bulles est observée, provoquant la coalescence et du dégazage ce qui perturbe la propagation de l'onde dans le milieu et diminue les effets de la cavitation.[46]

- Gaz dissous

Les gaz dissous permettent la formation de bulles de cavitation. En effet, leur présence dans le milieu apporte des germes de cavitation qui vont ensuite croître pour former les bulles de cavitation. Cependant, une quantité trop importante de gaz dissous (solubilité du gaz trop élevée dans le milieu) entraîne une forte population de bulles de cavitation ce qui peut perturber la propagation de l'onde ultrasonore. La nature du gaz et notamment sa conductivité thermique agit sur les conditions atteintes au cœur des bulles de cavitation. Au moment de l'implosion, plus un gaz aura une forte conductivité thermique, plus la chaleur émise se dissipera facilement dans le milieu entraînant ainsi une diminution de la température maximale atteinte. La conductivité des gaz rares diminue avec leur numéro atomique. Ainsi, des températures plus élevées seront observées au moment de l'implosion si le gaz utilisé est de l'argon ou du krypton. L'utilisation de gaz moléculaires (O₂, N₂, CO...) diminuera donc les conditions atteintes dans les bulles de cavitation du fait de leur dissociation à haute température. Ces gaz peuvent cependant être utilisés sous la forme de mélanges avec des gaz nobles et en proportion optimisée afin de conserver les hautes températures et pressions générées au cœur des bulles tout en profitant des propriétés chimiques du gaz (oxydant, réducteur, piégeage d'espèces radicalaires, etc.). Dans le cas du modèle du plasma hors équilibre, les énergies d'excitation et d'ionisation du gaz, qui diminuent avec le numéro atomique, influencent l'activité chimique du milieu. Ainsi, un gaz avec un potentiel d'ionisation faible (Xe par exemple) produit un plasma plus ionisé ce qui favorise les réactions chimiques dans le milieu.[46]

- Nature du milieu

Les caractéristiques physico-chimiques du milieu, notamment sa viscosité, influencent le phénomène de cavitation acoustique. Lors de la propagation de l'onde, une variation de pression supérieure aux forces de cohésion du milieu permet la formation de bulles de cavitation. Ainsi un milieu visqueux entraîne des forces de cohésion plus importantes et donc un seuil de cavitation plus élevé. A l'inverse, pour des milieux moins visqueux (forte pression de vapeur), la cavitation est favorisée avec un nombre et une taille de bulle plus importants. Cependant, la dissipation de l'énergie au moment de l'implosion sera plus faible.[46]

- Pression

La pression exercée sur le milieu liquide agit surtout sur la nucléation et sur l'intensité du phénomène de cavitation. Une pression hydrostatique élevée entraîne ainsi une implosion exacerbée augmentant la température et la pression au sein de la bulle, mais implique une plus forte pression acoustique pour permettre la formation de bulles de cavitation.[46]

- Température

La température est un paramètre majeur qui influence les propriétés physico-chimiques du milieu (viscosité, concentration en gaz dissous, pression de vapeur). Une température faible entraîne une augmentation du seuil de cavitation mais permet d'observer des effets de

cavitation plus importants et favorise en général les réactions sonochimiques. A l'inverse, l'augmentation de la température favorise la nucléation de bulles. Cependant, une température élevée va entraîner un nombre trop important de bulles de cavitation. Un dégazage par coalescence des bulles est alors observé ce qui diminue l'activité acoustique.[46] Une étude a montré que la formation de H_2O_2 est maximale entre 30 et 40 °C au cours de la sonolyse de l'eau sous atmosphère d'Ar/O₂. [176] Cette température optimale est attribuée à la nucléation des bulles de cavitation ainsi qu'à la pression de vapeur de l'eau.

II.3. Effets physiques

II.3.1. Microjets et ondes de choc

L'implosion d'une bulle de cavitation se fait de manière différente selon le milieu dans lequel elle se produit (milieu homogène vs. milieu hétérogène). En milieu homogène, la bulle implose de façon symétrique ou quasi-symétrique. En milieu hétérogène (en présence d'interfaces solide/liquide), l'implosion d'une bulle de cavitation peut devenir asymétrique et entraîner la formation d'un microjet dirigé vers l'interface (**Figure 13**). Ce phénomène peut se produire à proximité d'une surface solide étendue de taille supérieure ou égale à celle de la bulle de cavitation.[47,177] Le nettoyage de surfaces solides, par exemple dans les domaines de l'optique ou de l'électronique, est une des applications basées sur les effets physiques des ultrasons.

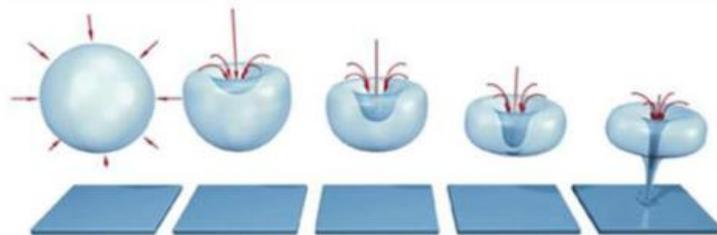


Figure 13: Représentation de l'implosion asymétrique d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface solide étendue.

La vitesse des microjets peut atteindre 150 m.s^{-1} à 20 kHz. Ces microjets, combinés à l'onde de choc produite lors de l'implosion, entraînent une augmentation du transfert de masse, la diminution des couches de diffusion, la fragmentation des particules et une érosion de surface des solides. Les travaux de Virot et al. ont montré ce phénomène d'érosion sur des verres de silice traités dans l'eau pure à 20 kHz pendant 3 h ($20\text{-}56 \text{ W.cm}^{-2}$). [178] Dans ces travaux, l'onde de choc générée par l'implosion des bulles de cavitation fournit une puissance suffisante pour éroder les verres de dureté 8,68 GPa. Les effets d'érosion des ultrasons sont principalement observés lors d'expériences sonochimiques à basse fréquence ultrasonore (20 kHz). En revanche, ce phénomène d'érosion de surface diminue rapidement avec l'augmentation de la fréquence et n'est pas observé à haute fréquence ultrasonore.[179] Cet effet est attribué à une taille des bulles de cavitation plus importante à basse fréquence.

II.3.2. Courants acoustiques

Lors de la propagation de l'onde ultrasonore dans le milieu, des courants acoustiques sont formés et entraînent un mouvement du milieu à grande échelle. Ces courants acoustiques sont issus à la fois de la propagation de l'onde, de l'oscillation des bulles de cavitation et des ondes de choc générées lors de l'implosion des bulles.[180] A basse fréquence ultrasonore, les bulles de cavitation ont une taille plus importante ce qui entraîne des courants acoustiques plus forts. Un phénomène d'auto-agitation est donc observé dans le milieu. En revanche, pour des expériences sonochimiques à haute fréquence ultrasonore, ces effets sont moins importants et imposent une agitation additionnelle du milieu.

II.3.3. Effets thermiques

Un échauffement du milieu est observé lorsque l'onde ultrasonore se propage dans celui-ci. Cet échauffement peut s'expliquer par différents phénomènes :

- l'implosion des bulles de cavitation qui génère des températures locales extrêmement élevées dans le milieu,
- l'atténuation de l'onde liée à la viscosité et à la conductivité thermique du milieu,
- l'oscillation des bulles de cavitation à l'interface liquide/solide qui provoque des frictions,
- l'échauffement du transducteur piézo-électrique.

En raison de cet échauffement du milieu, la température des expériences sonochimiques est généralement contrôlée à l'aide d'un thermocouple plongeant dans la solution combiné à l'utilisation d'un fluide caloporteur qui circule à l'aide d'un cryostat dans les parois des réacteurs.[174]

II.4. Effets chimiques

Au moment de l'implosion de la bulle de cavitation, les conditions extrêmes générées, avec l'observation de températures et de pressions locales élevées, permettent la formation d'espèce excitées et la rupture homolytique de liaisons covalentes avec formation d'espèces radicalaires pouvant migrer en solution. Les radicaux ainsi formés peuvent se recombinaer entre eux et/ou alors servir de réactifs. La formation d'un plasma hors-équilibre au moment de l'implosion peut également entraîner la rupture hétérolytique des liaisons sous l'effet de l'ionisation. Chaque bulle de cavitation peut donc être considérée comme un microréacteur à haute température.

II.4.1. Dans l'eau

Les réactions sonochimiques en solution aqueuse sont les plus étudiées. La sonolyse de l'eau peut conduire à la rupture homolytique de liaisons O-H et à la formation de radicaux H° et OH° (réaction 12).[181–184] Ces radicaux se recombinent ensuite ou alors réagissent avec d'autres espèces présentes en solution. Leur réactivité dépend de l'atmosphère utilisée.



- Sous argon

Sous atmosphère d'Ar, les espèces radicalaires formées se recombinent principalement pour former de l'eau (réaction 13). Quelques radicaux OH° se recombinent en peroxyde d'hydrogène à l'interface de la bulle de cavitation.[185,186] Les radicaux H° forment du dihydrogène en phase gaz à l'intérieur de la bulle.[187,188] Des travaux ont montré que la fréquence et la puissance acoustique influencent les vitesses de formation associées à la génération de H₂O₂ ou H₂ dans l'eau sous Ar.[175,176,189,190]



- En présence d'O₂

Dans un mélange de gaz contenant de l'O₂ en quantité optimisée (Ar/(20%)O₂ par exemple), la formation de H₂O₂ peut être exacerbée, notamment par la contribution des radicaux hydroperoxydes.[186,191,192] Leur formation implique le piégeage des radicaux H° avec O₂ comme décrit dans les réactions 16, 17.



A haute fréquence, les molécules d'O₂ peuvent également se dissocier entraînant les réactions 18-20 suivantes qui favorisent la formation de peroxyde d'hydrogène :



Des travaux réalisés sous Ar/O₂ à 300 kHz ont montré que la vitesse de formation de H₂O₂ dans l'eau atteint un maximum pour une teneur de 30 % en O₂. [191] La fréquence ultrasonore agit aussi sur la vitesse de formation de H₂O₂ dans l'eau (**Tableau 3**). L'augmentation de la fréquence entraîne une durée de vie des bulles de cavitation plus courte. Cela favorise la

diffusion des radicaux OH° qui sont formés à l'intérieur de la bulle vers la solution.[193] Cela se traduit par une augmentation de la vitesse de formation de H_2O_2 dans le cas de la sonolyse de l'eau sous argon.[175] Mais l'augmentation de la fréquence entraîne également une taille de bulle plus petite [175] et donc une vitesse de formation de H_2O_2 plus lente à partir d'une certaine fréquence. Les travaux de Beckett et Hua ont donc mis en évidence une vitesse de formation de H_2O_2 maximum entre 200 et 400 kHz lors de la sonolyse de l'eau sous $\text{Ar}/25\%\text{O}_2$.[194] Enfin, l'utilisation d'une sonotrode en titane lors de la sonolyse de l'eau à basse fréquence (20 kHz) peut entraîner une diminution de la vitesse de formation de H_2O_2 .[195] Cela peut s'expliquer par la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène à la surface des particules de Ti issues de l'érosion de la sonotrode.

Tableau 3 : Vitesses de formation de H_2O_2 ($\mu\text{M}.\text{min}^{-1}$) lors de la sonolyse de l'eau à différentes fréquences ultrasonores et pour différents gaz.[175]

Fréquence (kHz)	Kr	Ar	O_2	He
20,2	1,31	0,717	0,204	0,051
39,4	1,35	0,756	0,233	0,902
80,6	2,76	3,01	1,48	0,939
513	23,8	15,6	13,3	2,330

- En présence de CO

Dans un mélange de gaz contenant CO ($\text{Ar}/(10\%)\text{CO}$ par exemple), la formation de H_2 en phase gaz est favorisée en raison du piégeage des radicaux OH° par CO (réactions 21,22).



II.4.2. En solution aqueuse nitrique

Les réactions chimiques en milieu nitrique soumis aux ultrasons sont étudiées dans un objectif de retraitement du combustible nucléaire usé en raison de la dissolution des oxydes d'actinides dans ce milieu.[196] En effet, la sonolyse de l'acide nitrique conduit à la formation d'acide nitreux en solution. Cette espèce peut permettre de contrôler les degrés d'oxydation des espèces présentes dans le milieu.

- Décomposition de HNO_3

La décomposition de HNO_3 sous l'effet d'une onde ultrasonore entraîne la formation d'acide nitreux en solution ainsi que des NO_x en phase gaz. Venault et al. ont étudié les mécanismes de formation de ces espèces lors de la sonolyse d'une solution aqueuse d'acide nitrique (4 M) sous Ar à 20 kHz.[197,198] Cette étude a montré que la concentration de HNO_2 augmente linéairement pendant les 60 premières minutes de sonolyse.[197] A 180 minutes de sonolyse, un état stationnaire est atteint avec une concentration de HNO_2 de 4 mM.[197,199] Cet état correspond à l'équilibre entre la formation et la décomposition de HNO_2 .

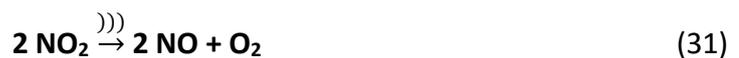
Venault et al. ont proposé un mécanisme de formation de l'acide nitreux par décomposition thermique (réaction majoritaire) (réactions 23-25). A l'interface bulle/solution, la formation de HNO₂ peut résulter de la thermolyse des ions NO₃⁻. [197,200] Cependant, la dégradation de la molécule d'HNO₃ à l'intérieur de la bulle de cavitation peut également conduire à la formation de HNO₂ dans des solutions plus concentrées. Simultanément, la décomposition de HNO₂ est observée par sonolyse avec formation de NOx.



A l'intérieur de la bulle de cavitation, les NOx générés par décomposition thermique de HNO₃ entraînent la formation de HNO₂ comme décrit par les réactions 26-30.



Une étude a également montré que l'ajout de NOx augmente la vitesse de formation de HNO₂. [199] La première étape implique la décomposition thermique de NO₂ en NO dans la bulle de cavitation (réaction 31). La seconde étape correspond soit à la réduction de HNO₃ par NO dans la bulle de cavitation (réaction 28), soit à l'hydrolyse de N₂O₃ à l'interface bulle/solution ou dans la bulle de cavitation (réactions 32-33).



L'acide nitreux peut également être formé par un mécanisme radicalaire dû à la sonolyse de molécules d'eau (réaction minoritaire) (réactions 34-38). Les effets chimiques des ultrasons étant plus faibles à basse fréquence, le mécanisme par décomposition thermique sera prépondérant. [197]





Nikitenko et al. ont étudié l'influence de N_2O sur la formation de HNO_2 lors de la sonolyse d'une solution aqueuse d'acide nitrique.[201] Une vitesse de formation de HNO_2 maximale a été observée sous atmosphère Ar/15% N_2O et pour une concentration en HNO_3 de 4 M.

Lors de la sonolyse de l'acide nitrique, l'accumulation de H_2O_2 en solution n'est pas observée en raison de sa réaction rapide avec HNO_2 (réaction 39).[197]



- Ajout d'agent anti-nitreux

L'ajout de nitrate d'hydrazinium ou d'acide sulfamique en tant qu'agent anti-nitreux permet l'accumulation de H_2O_2 en milieu nitrique soumis aux ultrasons.[202,203] Ces espèces réagissent rapidement avec HNO_2 suivant les réactions 40 et 41 :



Une étude a montré que la vitesse de formation de H_2O_2 est plus importante en milieu nitrique en présence de nitrate d'hydrazinium que dans l'eau pure.[189] Cela est dû au piégeage des OH° par les ions nitrate qui entraîne la formation de NO_3° (réaction 42). L'hydrolyse de NO_3° conduit ensuite à l'accumulation de H_2O_2 en solution (réaction 43).



En milieu nitrique, un seul radical OH° permet la formation d'une molécule de H_2O_2 alors que dans l'eau pure, deux radicaux OH° se recombinent pour former H_2O_2 . Ceci explique les rendements de formation d' H_2O_2 plus élevés en milieu nitrique après ajout de nitrate d'hydrazinium.

Plus récemment, Dalodiere et al. ont étudié l'influence de la fréquence ultrasonore sur la vitesse de formation de H_2O_2 lors de la sonolyse de l'eau pure et d'une solution aqueuse d'acide nitrique dilué (en présence de nitrate d'hydrazinium) sous Ar et sous Ar/ O_2 .[204] A basse fréquence ultrasonore, les rendements en H_2O_2 sont plus élevés en milieu nitrique en accord avec les mécanismes décrits ci-dessus. Cependant, cette étude a mis en évidence une formation de H_2O_2 plus importante dans l'eau pure (en comparaison au milieu nitrique) à haute fréquence ultrasonore sous Ar/ O_2 . Ces différences de cinétiques peuvent être expliquées par une oxydation de NO par les molécules d' O_2 . Une consommation de l'oxygène dans les bulles de cavitation est donc observée ce qui entraîne un rendement en H_2O_2 plus faible en milieu nitrique.

III. Réactivité sonochimique des actinides

Il existe peu d'études dans la littérature qui traitent du comportement des actinides sous irradiation ultrasonore. Cependant, les réactions sonochimiques en solutions aqueuses présentent un intérêt depuis plusieurs années dans le domaine du nucléaire en raison des conditions de réaction douces qu'elles véhiculent. En effet, la sonochimie permet de générer des espèces réactives in-situ dans les conditions ambiantes et sans ajout de réactifs supplémentaires. Cette méthode peut donc être une solution alternative pour le retraitement du combustible nucléaire usé à travers le contrôle et la stabilisation des degrés d'oxydation des ions actinides en solution ou la dissolution d'oxydes d'actinides réfractaires.[196]

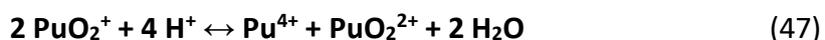
III.1. En solution homogène

Les premières études sur les réactions chimiques et plus particulièrement les réactions d'oxydo-réduction des actinides sous l'effet des ultrasons ont été réalisées en 1990 par Nikonov et Shilov.[205–207] Ces études montrent que la réactivité sonochimique des actinides résulte d'une action indirecte des ultrasons. En effet, la modification du milieu réactionnel par le phénomène de cavitation acoustique permet de générer des espèces rédox (HNO_2 , H_2O_2 , H_2 , etc.) avec des cinétiques contrôlées. Ces produits de sonolyse interviennent ensuite dans des réactions d'oxydo-réduction avec les actinides. La connaissance des réactions sonochimiques en milieu nitrique présente un fort intérêt dans le domaine du nucléaire. En effet, un contrôle des degrés d'oxydation de l'uranium et du plutonium en solutions aqueuses nitriques est nécessaire dans les procédés du cycle du combustible (dans le procédé PUREX par exemple). Plusieurs études ont montré que le Pu(III) est rapidement oxydé en Pu(IV) en solution aqueuse nitrique sous irradiation ultrasonore (réaction 44).[198,202,207] Cela s'explique par la formation autocatalytique de HNO_2 au cours de la sonolyse de HNO_3 . Cependant, en présence d'un agent anti-nitreux (acide sulfamique ou nitrate d'hydrazinium), le Pu(IV) est réduit en Pu(III) sous l'effet des ultrasons (réaction 45).[202] La réduction est liée à la formation sonochimique de H_2O_2 en solution. Un état stationnaire est observé où Pu(III) et Pu(IV) coexistent en solution. Cela peut s'expliquer par la réoxydation simultanée de Pu(III) en Pu(IV) par le peroxyde d'hydrogène (réaction 46). Plusieurs études effectuées en l'absence d'ultrasons ont montré que cette réaction rédox est réversible et que l'état stationnaire dépend fortement de la concentration des réactifs et de la nature et de l'acidité du milieu.[208–210]



Nikitenko et al. ont étudié la dismutation de Pu(V) en milieu nitrique sous l'effet des ultrasons (22 kHz).[211] L'acide oxalique est ajouté à la solution de Pu(V) pour éviter la réduction de

Pu(IV) en Pu(III) par la suite. Les cinétiques de dismutation observées sont d'ordre 2 et peuvent être décrites par la réaction suivante (pour une concentration en HNO₃ comprise entre 0,25 et 1 mol.L⁻¹) :



Pour [HNO₃] = 1 mol.L⁻¹, la dismutation de Pu(V) peut être accompagnée d'une interaction de Pu(V) avec les produits de sonolyse de l'acide nitrique et de l'eau. Par conséquent, la formation accélérée de Pu(VI) lors de la sonolyse d'une solution de Pu(V) dans de l'acide nitrique à 1 mol.L⁻¹ peut être expliquée par les réactions 48-49.



Cette étude a montré que les cinétiques de dismutation sont accélérées sous l'action des ultrasons. Cette accélération peut être expliquée par un échauffement local du milieu à l'interface bulle-solution dû à la cavitation acoustique. Toraishi et al. ont proposé une méthode de séparation des actinides U, Np et Pu par traitement ultrasonore.[212,213] Dans cette étude, Np(VI) et Pu(VI) en milieu HNO₃ 3 M sont d'abord stabilisés en Np(V) et Pu(IV), respectivement, par sonolyse haute fréquence (600 kHz). La réduction de Np(VI) et Pu(VI) est liée à la formation de HNO₂ par sonolyse de HNO₃. Dans un second temps, l'ajout d'un catalyseur noir de Pt avec NH₂NH₂.HCl et 2-propanol permet d'observer la réduction sonochimique de U(VI), Np(V) et Pu(IV) en U(IV), Np(IV) et Pu(III), respectivement. Dans un premier temps, H°, OH° et HNO₂ sont produits lors de la sonolyse d'une solution aqueuse d'acide nitrique. OH° et HNO₂ vont ensuite réagir avec le 2-propanol et NH₂NH₂.HCl, respectivement. Les radicaux H° restants (et H₂ formé par recombinaison des radicaux H°) vont alors servir de réducteur avec l'aide du catalyseur noir de Pt. Ces différentes étapes de réduction sonochimique peuvent être appliquées dans un procédé de séparation mutuelle U/Np/Pu avec l'ajout de TBP/dodécane comme extractant. Plus récemment, une étude a mis en évidence la préparation d'une solution de Pu(V) concentrée et relativement stable par sonolyse de Pu(VI) en solution aqueuse à pH = 3 (20 kHz).[214] Le mécanisme de formation implique la réduction sonochimique de Pu(VI) par H₂O₂ généré in-situ (réaction 50). Cette étude a montré que les cinétiques de réduction de Pu(VI) sont accélérées à haute fréquence ultrasonore (203 kHz) et sous atmosphère d'Ar/O₂.

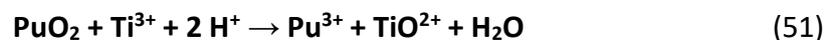


III.2. En milieu hétérogène (solide/liquide)

Plusieurs études portent sur la réactivité et la dissolution d'oxydes d'actinides sous l'effet des ultrasons.[215–218] En effet, une application des ultrasons peut être envisagée dans le domaine du nucléaire notamment pour le recyclage du combustible usé. PuO₂, qui est un matériau formé dans les réacteurs nucléaires et nécessaire à la préparation de combustible

MOX, est un oxyde très réfractaire à la dissolution. Actuellement, les techniques de dissolution utilisées nécessitent des conditions très agressives soit en milieu nitrique concentré porté à ébullition en présence d'acide fluorhydrique soit en milieu nitrique en présence d'agents oxydants tels que Ag^{2+} ou Ce^{4+} . L'utilisation des ultrasons pour la dissolution de PuO_2 représente donc une solution alternative permettant d'envisager le traitement de cet oxyde réfractaire avec des conditions plus douces et efficaces. Les effets physiques résultant du phénomène de cavitation acoustique (érosion de solide, augmentation du transfert de masse...), combinés aux effets chimiques (génération d'espèces rédox), peuvent permettre d'améliorer de façon significative la réactivité des solides.

Les premiers travaux concernant la dissolution sonochimique d'oxydes d'actinides ont été réalisés par Nikonov et Shilov.[215] Ils ont mis en évidence la dissolution de PuO_2 et NpO_2 en solution aqueuse basique sous l'effet combiné des ultrasons et de l'ozone. Juillet et al. se sont intéressés à la dissolution sonochimique de CeO_2 et PuO_2 en milieu nitrique.[217] Ils ont étudié les effets physiques et chimiques des ultrasons ainsi que l'influence des gaz et des solutés sur la dissolution des oxydes. Plus récemment, Beaudoux et al. ont étudié la dissolution sonochimique réductrice de PuO_2 et CeO_2 en solution aqueuse nitrique en présence de particules de titane.[218] Ces particules de Ti sont dépassivées par les ultrasons, facilitant ainsi leur dissolution. Les espèces de Ti générées (Ti^{3+} , Ti^{2+}) vont alors servir d'agents réducteurs de PuO_2 . Le mécanisme de dissolution général pour PuO_2 peut être décrit par la réaction suivante :



Les auteurs ont donc présenté une méthode alternative efficace pour la dissolution de PuO_2 dans des milieux relativement dilués et en conditions douces avec l'emploi des ultrasons. Cependant, la diminution de la température de calcination de l'oxyde et l'ajout d'acide fluorhydrique est nécessaire pour augmenter la dissolution de PuO_2 .

Bien que PuO_2 soit extrêmement réfractaire à la dissolution et stable chimiquement, Dalodière et al. ont mis en évidence la formation de colloïdes de Pu intrinsèques lors de la sonolyse prolongée de PuO_2 dans l'eau pure sous atmosphère d'Ar/CO.[4] Ces suspensions colloïdales s'avèrent être extrêmement stables dans le temps et ont pu être préparées en l'absence d'agent stabilisant ou d'espèce ionique. Un mécanisme de formation en deux étapes a été proposé avec dans un premier temps, une période d'induction attribuée à la fracturation des particules d'oxydes sous l'effet de la cavitation acoustique. Cette étape est suivie, dans un second temps, d'un mécanisme rédox impliquant des réactions chimiques induites par la cavitation (**Figure 14**).

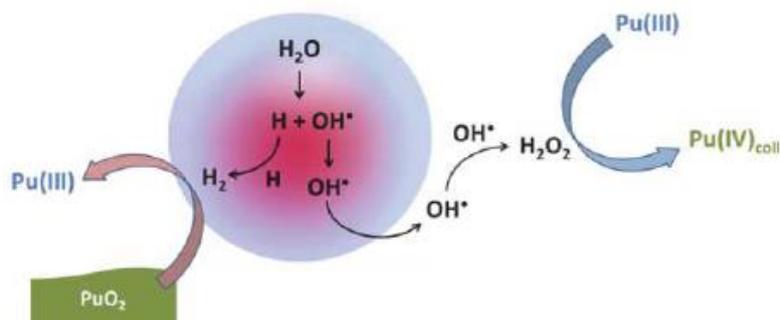


Figure 14 : Proposition d'un mécanisme de formation des colloïdes de Pu sous ultrasons.[219]

Ce mécanisme rédox s'explique par une réduction de PuO₂ en surface liée à la génération sonochimique d'H₂ (réaction 52). Le Pu(III) présent en solution est ensuite oxydé en Pu(IV) par les espèces formées à l'interface bulle-solution (réaction 53). Le Pu(IV) ainsi formé va subir des réactions d'hydrolyse et conduire à la formation de colloïdes.



Les cinétiques de formation de ces colloïdes sont fortement dépendantes de la nature de PuO₂ utilisé. La vitesse d'accumulation des colloïdes de Pu augmente notamment avec la surface spécifique de l'oxyde. De plus, les analyses MET-HR réalisées sur l'oxyde de Pu donnant les meilleurs rendements (préparé par calcination d'oxalates de Pu(IV) à basse température) ont montré qu'il était composé de nanoparticules cristallines frittées d'environ 10 nm. La nanostructuration de cet oxyde semble donc être un paramètre important sur sa réactivité sonochimique.

Des essais préliminaires réalisés au laboratoire de sonochimie de l'ICSM Marcoule ont permis la préparation et la caractérisation d'oxydes d'actinides (ThO₂, UO₂) nanostructurés.[220,221] Des expériences ont ensuite été réalisées avec ces oxydes nanostructurés afin d'étudier leur comportement sonochimique. Les essais de sonolyse d'UO₂ et de ThO₂ dans l'eau pure ont montré une faible dissolution des oxydes dans ce milieu avec une inhibition de la formation d'H₂O₂. Lors de la sonolyse d'UO₂ en milieu sulfurique, une accumulation importante d'uranyle est observée en solution. Cela suggère une dissolution sonochimique oxydante d'UO₂ liée à la formation de H₂O₂ en solution (réaction 54).



Les essais de sonolyse de ThO₂ en milieu sulfurique ont permis d'observer une accumulation de Th en solution sans formation de colloïdes. Ces essais préliminaires mettent en évidence une réactivité particulière des oxydes nanostructurés sous irradiation ultrasonore.

IV. Conclusions de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique a permis de souligner l'importance des matériaux nanocristallins dans le domaine industriel. Différentes méthodes de synthèse ont ainsi été développées afin d'obtenir des oxydes avec une structuration contrôlée à l'échelle du nanomètre. Ces oxydes présentent des propriétés particulières du fait de la taille nanométrique des particules qui les composent et peuvent donc trouver des applications dans de nombreux domaines (catalyse, synthèse de matériaux luminescents, cellules photovoltaïques). Les oxydes d'actinides nanocristallins suscitent un intérêt grandissant ces dernières années dans le domaine nucléaire avec en particulier la migration possible des actinides dans l'environnement sous la forme colloïdale ou encore la formation de High Burn-up Structure lors de l'irradiation du combustible nucléaire dans les réacteurs. Cependant, les études portant sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules d'oxydes d'actinides sont encore peu nombreuses dans la littérature comparée aux oxydes composés d'autres éléments du tableau périodique où le lien entre la taille des particules et la structure locale de l'oxyde est établi. Une meilleure compréhension de l'effet de la taille des particules sur les propriétés physico-chimiques des oxydes d'actinides s'avère donc nécessaire.

La sonochimie permet de générer des espèces radicalaires directement en solution, sans ajout de réactifs supplémentaires et sans dilution du milieu. En milieu homogène, un contrôle des degrés d'oxydation des actinides est rendu possible par l'emploi des ultrasons et le contrôle des espèces formées dans le milieu. En effet, des réactions d'oxydo-réduction peuvent avoir lieu entre les actinides et les espèces secondaires issues de la cavitation acoustique (H_2O_2 , HNO_2 , $\text{H}_2\text{...}$). En milieu hétérogène, les effets physiques des ultrasons permettent d'observer des phénomènes d'érosion de surface, de fracturation de grains, d'augmentation de transfert de masse et de diminution des couches de diffusion. Lorsque combiné aux effets chimiques, il devient ainsi possible d'envisager l'amélioration de la réactivité de matériaux oxydes peu réactifs et réfractaires à la dissolution.

Ces travaux de thèse ont donc pour objectif d'approfondir les études sur les oxydes d'actinides nanocristallins et notamment sur l'effet de la taille des particules sur les propriétés de ces oxydes. Ces travaux ont également pour but de développer les connaissances sur la réactivité sonochimique de ces oxydes nanocristallins dans différents milieux (H_2O , H_2SO_4 0,05 M, H_2SO_4 0,5 M), en fonction de l'atmosphère (Ar, Ar/ O_2 , Ar/CO) et de la fréquence ultrasonore (20 kHz ou 345 kHz) utilisées. La première partie de ce manuscrit porte donc sur la synthèse et la caractérisation de ThO_2 et PuO_2 nanocristallins. Cette étude comparative a pour but d'établir une relation entre la taille des particules qui composent ces oxydes et leur structure locale correspondante. La deuxième partie cible l'étude du comportement sonochimique de ThO_2 nanocristallin. En particulier, la conversion partielle de ThO_2 nanocristallin en une nouvelle phase cristalline lors de sa dissolution sonochimique en milieu sulfurique est observée. Cette nouvelle phase est identifiée comme étant un peroxy sulfate de thorium dont la structure cristalline est résolue dans la troisième partie de ce manuscrit. La dernière partie de ce

manuscrit concerne l'étude de la réactivité sonochimique de l'oxyde de plutonium nanocristallin de façon analogue à l'étude réalisée sur ThO_2 .

CHAPITRE 2

Matériels et Méthodes

I. Synthèse et caractérisation des oxydes

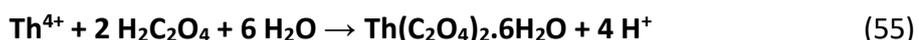
Les réactifs utilisés au cours de ces travaux de thèse sont de pureté analytique et sont fournis par Sigma-Aldrich. L'eau distillée est utilisée avec une résistivité supérieure à 18,2 MΩ.cm à 25 °C. Les solutions de thorium sont préparées à l'ICSM avec du nitrate de thorium pentahydraté. Les expériences avec le plutonium sont réalisées dans l'installation Atalante en boîte à gants dédiée à l'étude des transuraniens. La solution de Pu est préalablement purifiée sur une résine échangeuse d'anions selon le protocole décrit en annexe 1. Cette solution mère de Pu(IV) ainsi préparée dans HNO₃ 1,5 M a une concentration de 0,109 M en plutonium et est composée du mélange isotopique suivant : 96,91% de ²³⁹Pu, 2,99% de ²⁴⁰Pu, 0,06% de ²⁴¹Pu, 0,01% de ²⁴²Pu et 0,02% de ²³⁸Pu.

Les oxydes utilisés dans ce travail (ThO₂ et PuO₂) sont préparés par voie oxalique en conditions acides ou en milieu basique en présence d'un polymère. Ces oxydes sont ensuite caractérisés par différentes techniques (diffraction des rayons X, analyse de la surface spécifique par méthode Brunauer, Emmett et Teller, analyse thermogravimétrique, microscopie électronique à balayage...).

I.1. Précipitation d'oxalates d'actinides et conversion en oxydes

I.1.1. Oxyde de thorium

Une solution de thorium à 0,1 M, obtenue par dissolution de nitrate de thorium pentahydraté dans de l'acide nitrique 1 M, est ajoutée lentement à une solution d'acide oxalique à 0,5 M (en excès stœchiométrique) sous agitation et à température ambiante. La formation d'un précipité en accord avec la réaction 55 est observée. Après une heure de maturation, le précipité d'oxalate de Th(IV) est séparé du surnageant par centrifugation (9000 tr.min⁻¹ pendant 5 min), lavé deux fois à l'eau distillée et séché sous vide à température ambiante pendant une nuit.



L'oxalate de thorium ainsi obtenu est calciné dans un four à moufle sous air à 485 °C, 600 °C ou 1000 °C afin d'obtenir des oxydes présentant des différences de structuration (réaction 56, **Figure 15**). Un palier d'une heure est réalisé à 100 °C afin d'éliminer les molécules d'eau faiblement liées à l'oxalate. Une rampe de température de 2 °C.min⁻¹ est choisie et la température finale de calcination de 485 °C est maintenue pendant 4 h (2 h pour les

températures de 600 °C et 1000 °C) afin d’obtenir l’oxyde de thorium correspondant et d’éliminer le carbone résiduel dans l’oxyde final.

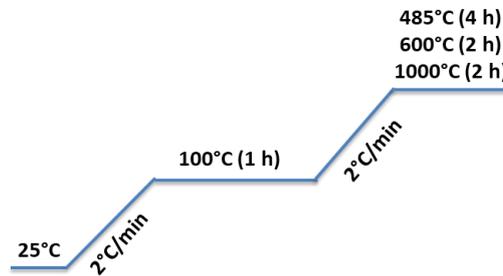
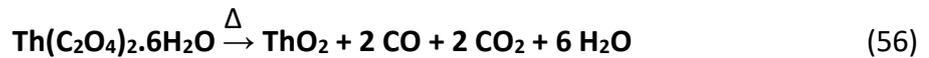


Figure 15 : Protocole de calcination des oxalates de thorium.

Les oxydes de thorium ainsi obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X (**Figure 16**). Ces oxydes cristallisent dans la structure cubique de type fluorine (groupe d’espace Fm-3m) en accord avec la fiche JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 01-071-6407. Des pics de diffraction plus intenses et affinés sont observés avec l’augmentation de la température de calcination. Ce phénomène est lié à la croissance des cristallites et à l’élimination des défauts cristallins et de la porosité.[104,108,116] En revanche, l’oxyde de thorium calciné à 485 °C présente de larges pics de diffraction attribués à la présence d’échantillons polycristallins (domaines cohérents ou cristallites de petite taille).[116,222] Les observations MET-HR décrites à la suite de ce travail démontrent que ces cristallites se présentent sous la forme de nanoparticules cristallines monodisperses.

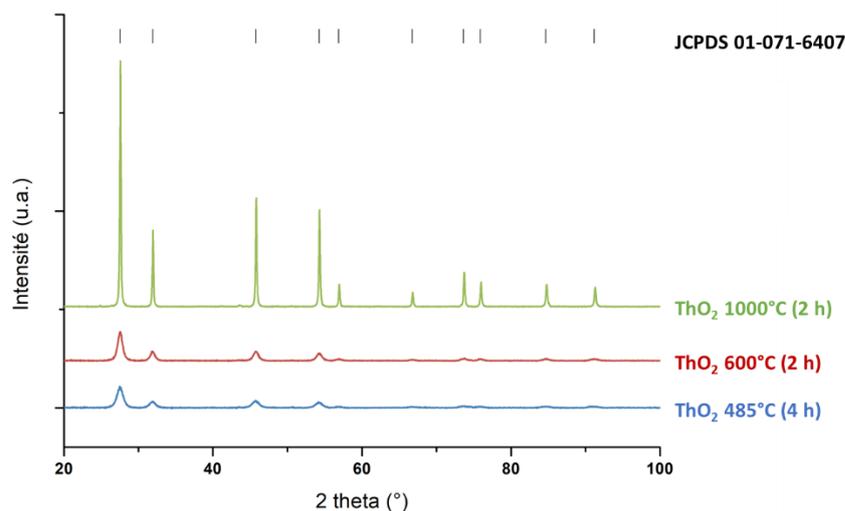


Figure 16 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus pour les oxydes de thorium préparés à 485°C, 600°C et 1000°C.

La surface spécifique de ces oxydes est mesurée par méthode Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) sous atmosphère N₂ (**Tableau 4**). La surface spécifique diminue avec l’augmentation de la température de calcination en accord avec la littérature.[223]

Cependant, les valeurs de surface spécifique des oxydes calcinés à 485 °C et 600 °C sont proches et en accord avec celles reportées précédemment au laboratoire. Ces mesures de surface spécifique peuvent être comparées avec celles tirées de la littérature. Hingant et al. ont rapporté une valeur de surface spécifique de 10-15 m².g⁻¹ pour un oxyde mixte d'uranium-thorium calciné à 400 °C.[105] D'autres études ont indiqué une surface spécifique comprise entre environ 16 et 8 m².g⁻¹ pour des oxydes de thorium calcinés à 700 °C.[106,223] L'oxyde de thorium calciné à 1000 °C présente une valeur de surface spécifique légèrement plus importante dans cette étude en comparaison à celles de la littérature (entre 1 et 2 m².g⁻¹ pour des oxydes calcinés à 900 et 1000 °C [223,224]). Les analyses thermogravimétriques réalisées sur ces différents oxydes indiquent un faible taux de contamination en carbone résiduel.

Tableau 4 : Surfaces spécifiques et pertes de masse mesurées pour les différents oxydes de thorium.

	Conditions de calcination	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) par BET	Perte de masse (%) par ATG mesurée sur l'oxyde final
ThO ₂	485 °C, 4 h	14 ± 1	2,8
	600 °C, 2 h	12 ± 1	1,8
	1000 °C, 2 h	5 ± 1	0,6

Les caractérisations par microscopie électronique à balayage mettent en évidence la présence d'agglomérats de plaquettes carrées de taille micrométrique (**Figure 17**). Cette morphologie est caractéristique de la méthode de synthèse utilisée (voie oxalique).[106,224] Ces observations confirment que la morphologie du précurseur oxalate est conservée après calcination.[104,108,225,226] De plus, une porosité de surface est observée pour les oxydes de thorium calcinés à 485 °C et 600 °C, en accord avec leur surface spécifique élevée (**Figure 17**, bas). A l'inverse, l'oxyde de thorium calciné à 1000 °C ne présente pas de porosité mais sa microstructure se caractérise par l'observation de grains frittés distribués de manière homogène avec une taille comprise entre 40 et 130 nm en accord avec la littérature.[104,226]

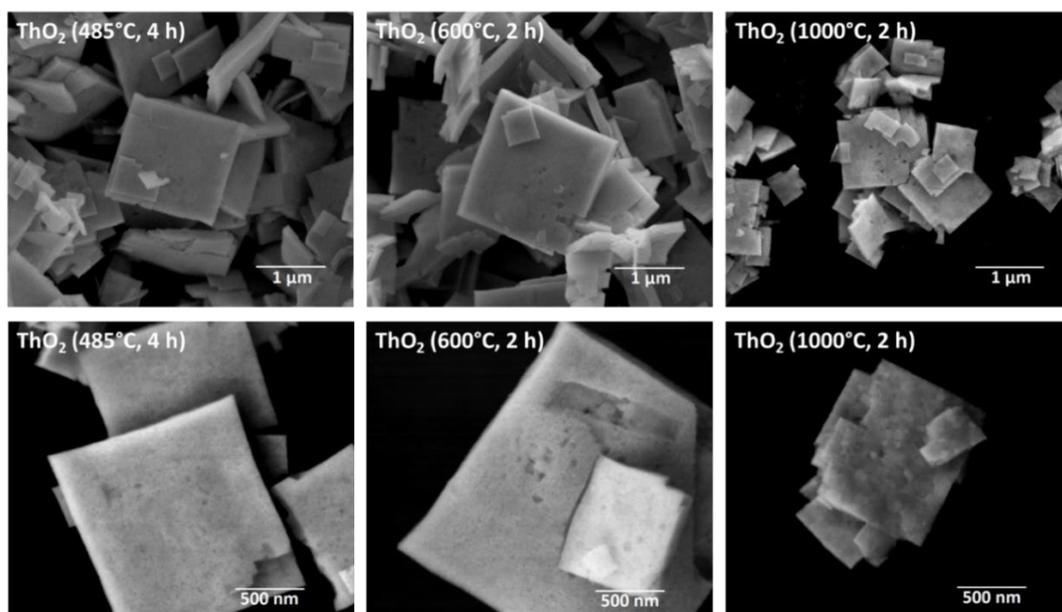
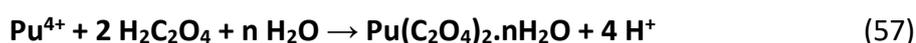


Figure 17 : Observations MEB des oxydes de thorium préparés par calcination d'oxalates de Th(IV) à 485°C, 600°C et 1000°C.

I.1.2. Oxyde de plutonium

L'oxyde de plutonium est préparé de façon analogue à ThO₂ par précipitation et conversion thermique d'oxalates de Pu(IV) et de Pu(III). Dans le premier cas, une solution de Pu(IV) est ajoutée lentement à une solution d'acide oxalique en léger excès stœchiométrique comme décrit par la réaction 57. Après une étape de maturation, l'oxalate de Pu(IV) ainsi précipité est filtré, lavé à l'eau distillée et séché sous l'atmosphère de la boîte à gants pendant une nuit. En ce qui concerne l'oxalate de Pu(III), une étape de réduction de la solution de Pu(IV) est réalisée préalablement. Pour cela, du nitrate d'hydroxylammonium (avec un léger excès stœchiométrique) est ajouté à la solution de Pu(IV) à 40 °C en présence de nitrate d'hydrazinium à 0,05 M. La précipitation d'oxalate de Pu(III) en accord avec la réaction 59 est analogue à celle réalisée pour l'oxalate de Pu(IV) (avec une acidité légèrement plus élevée). Les poudres ainsi obtenues sont calcinées sous air à 485 °C, 660 °C ou 1200 °C dans le but d'obtenir des oxydes présentant différentes morphologies et microstructures (réactions 58 et 60, **Figure 18**). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

Pour la préparation de PuO₂ par conversion thermique d'oxalate de Pu(IV) :



Ou

Pour la préparation de PuO₂ par conversion thermique d'oxalate de Pu(III) :

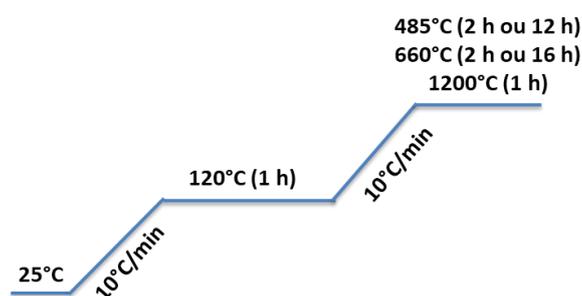
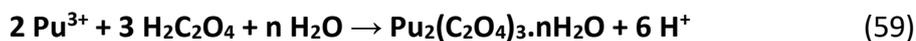


Figure 18 : Protocole de calcination des oxalates de plutonium.

Les analyses réalisées par DRX sur poudre sur les différents échantillons de PuO₂ confirment que cet oxyde cristallise dans la structure cubique de type fluorine (groupe d'espace Fm-3m) en accord avec la fiche JCPDS 00-041-1170 (**Figure 19**).

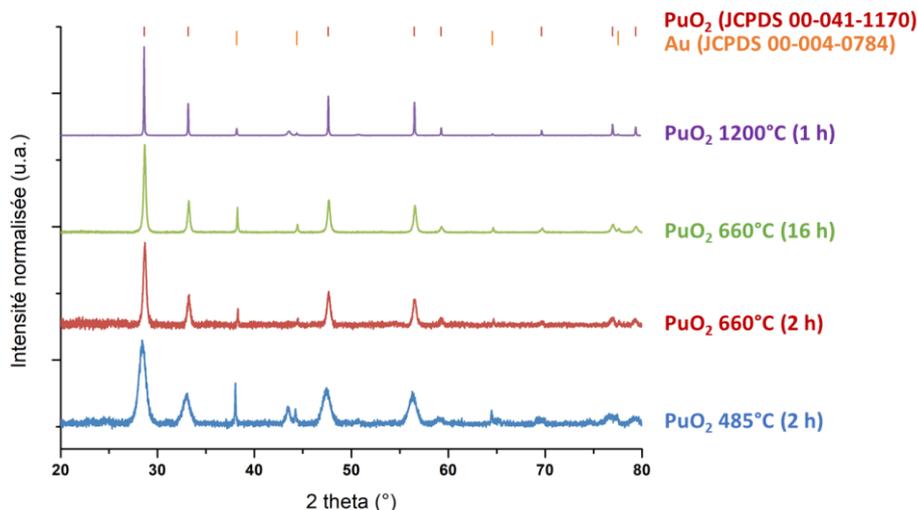


Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus pour les oxydes de plutonium préparés à 485°C, 660°C et 1200°C.

Les mesures de surface spécifique de ces différents oxydes réalisées par méthode BET sous atmosphère N₂ sont consignées dans le **Tableau 5**. Elles indiquent une diminution de la surface spécifique avec la température de calcination en accord avec les observations réalisées sur ThO₂. De plus, la surface spécifique diminue avec la durée de calcination. En revanche, le degré d'oxydation de l'oxalate de plutonium de départ ne semble pas avoir d'effet important sur la surface spécifique de l'oxyde.

Tableau 5 : Surfaces spécifiques mesurées par méthode BET pour les différents oxydes de plutonium préparés par conversion thermique d'oxalates de Pu(III) ou Pu(IV).

	Conditions de calcination	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) par BET
PuO ₂	PuO ₂ [IV] 485 °C, 2 h	27 ± 1 [220]
	PuO ₂ [IV] 485 °C, 12 h	23 ± 1 [220]
	PuO ₂ [III] 485 °C, 2 h	26 ± 1 [220]
	PuO ₂ [III] 485 °C, 12 h	20 ± 1 [220]
	PuO ₂ [IV] 660 °C, 2 h	6 ± 1 [227]
	PuO ₂ [IV] 660 °C, 16 h	4 ± 1 [227]
	PuO ₂ [III] 660 °C, 2 h	10 ± 1 [227]
	PuO ₂ [IV] 1200 °C, 1 h	< 1,2*

* valeur issue de la littérature décrivant un précurseur d'oxalate de Pu(IV) calciné à 1050 °C pendant 5 h [228]

Les images MEB obtenues lors de l'analyse des oxydes de plutonium préparés par calcination d'oxalates de Pu(IV) permettent de confirmer la morphologie en plaquettes carrées en accord avec les résultats observés sur ThO₂ ou d'autres oxydes issus d'oxalates de lanthanides et actinides tétravalents (**Figure 20**).[104,105,224,226] En revanche, les oxydes de plutonium préparés par calcination d'oxalates de Pu(III) présentent une morphologie en bâtonnets en accord avec la littérature.[107,229,230] Cette morphologie pour PuO₂ est cependant peu décrite dans la littérature. Ces observations confirment que les oxydes obtenus par la voie oxalique conservent la morphologie de l'oxalate de départ.[107,218] Cela est en accord avec

l'étude de Orr et al. qui montre que la morphologie de l'oxyde de plutonium est influencée par les paramètres de précipitation tandis que la surface spécifique, la porosité ou encore la teneur en carbone résiduel sont des propriétés déterminées par le processus de calcination.[107]

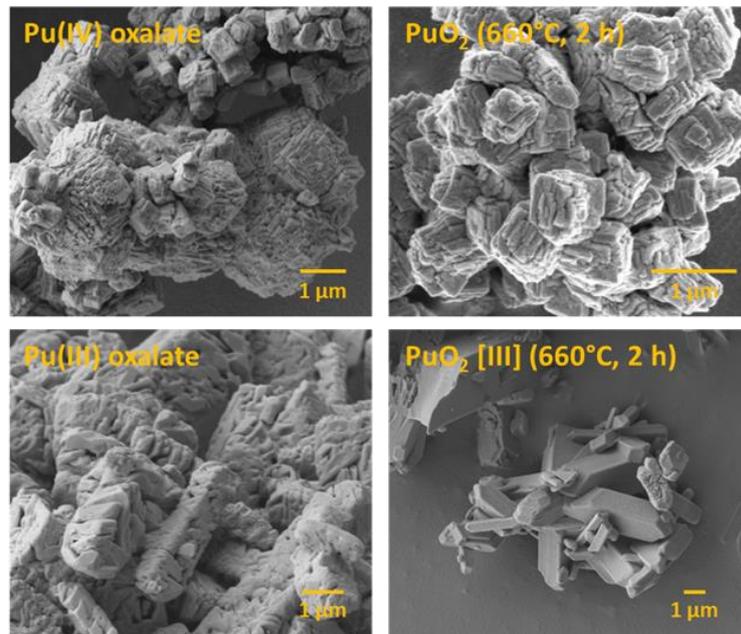


Figure 20 : Observations MEB des oxydes de plutonium préparés par calcination d'oxalates de Pu(IV) et de Pu(III) à 660°C.

I.2. Préparation des nanopoudres AnO_2 par précipitation basique

Les nanopoudres (n-PWD) de ThO_2 et PuO_2 sont obtenues par conversion thermique de précurseurs hydroxydes, $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, préparés en milieu basique en présence d'un polymère. Une solution d'ammoniaque à 30% est ajoutée lentement à une solution d'An(IV) sous agitation et à température ambiante en présence de polyéthylène glycol (PEG, $M = 3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $w = 0,025$). La solution d'ammoniaque est ajoutée jusqu'à atteindre une valeur de pH autour de 10. Après une heure de maturation, le précipité d'hydroxyde d'An(IV) est séparé du surnageant par centrifugation ($9000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 5 min), lavé deux fois à l'eau distillée et séché sous vide (Th) ou sous l'atmosphère de la boîte à gants (Pu) à température ambiante pendant une nuit. L'étape de calcination est réalisée sous air à 485 °C ou 1000 °C afin d'obtenir des oxydes présentant des différences de cristallinité. Une rampe de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ est appliquée jusqu'à atteindre une température de 100 °C qui est maintenue pendant une heure. Puis, une seconde rampe de température de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ est appliquée jusqu'à atteindre une température de 485 °C ou 1000 °C, selon le cas, qui sera maintenue pendant deux heures.

Les nanopoudres de ThO_2 et PuO_2 ainsi obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre (**Figure 21**). Les diagrammes présentent les pics de diffraction caractéristiques des oxydes ThO_2 et PuO_2 qui cristallisent dans la structure fluorine (groupe d'espace Fm-3m)

en accord avec les fiches JCPDS 01-071-6407 (ThO₂) et 00-041-1170 (PuO₂). L'oxyde de thorium préparé à 1000 °C présente des pics de diffraction très fins et intenses tandis que les oxydes préparés à 485 °C montrent de larges pics de diffraction peu intenses qui sont attribués à une perte de périodicité des domaines cohérents pouvant se traduire par des tailles de cristallites nanométriques et par la présence de défauts (joints de grains, dislocations, lacunes, etc.). Ces observations sont souvent rencontrées pour les nanoparticules et les nanomatériaux.[108,116] De manière générale, ces observations sont en accord avec les résultats obtenus pour les oxydes préparés par voie oxalique.

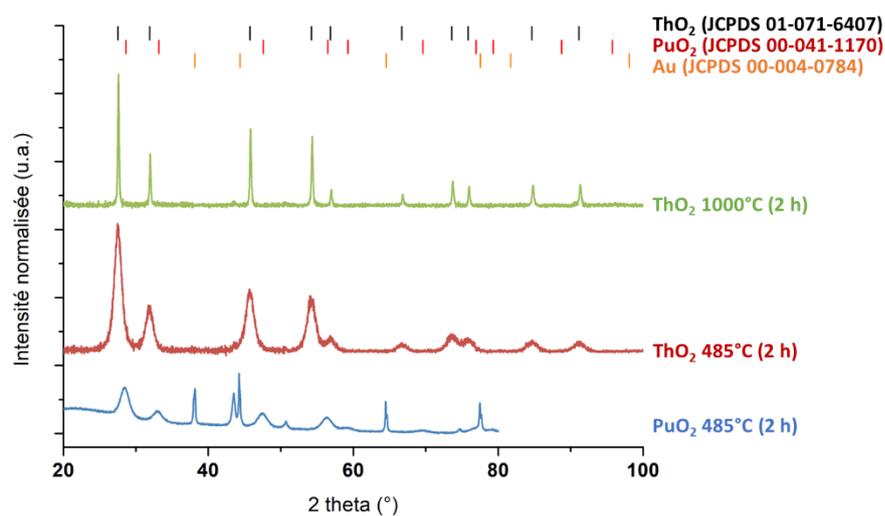


Figure 21 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus pour les nanopoudres de ThO₂ et PuO₂ préparés à 485°C et 1000°C.

La surface spécifique des nanopoudres de ThO₂ n'a pas pu être mesurée par méthode BET sous atmosphère N₂. Cependant des synthèses précédentes réalisées par le laboratoire sur un échantillon similaire avaient conduit à une mesure de surface spécifique de 82 m².g⁻¹. [231] Cette valeur est en accord avec celle mesurée pour la nanopoudre de PuO₂ calcinée à 485°C (S_{BET} = 79 m².g⁻¹) (**Tableau 6**).

Tableau 6 : Surfaces spécifiques mesurées par méthode BET pour les nanopoudres de ThO₂ et PuO₂ préparées par conversion thermique d'hydroxydes d'An(IV) à 485 °C.

	Conditions de calcination	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) par BET
ThO₂ n-PWD	485 °C, 2 h	82*
	1000 °C, 2 h	-
PuO₂ n-PWD	485 °C, 2 h	79 ± 1

* valeur issue de la littérature décrivant un précurseur d'hydroxyde de Th(IV) calciné à 450 °C pendant 2 h [231]

Les observations de ThO₂ par microscopie électronique à balayage mettent en évidence une morphologie cotonneuse et mal définie avec la présence d'agrégats constitués de très petits grains (**Figure 22**).

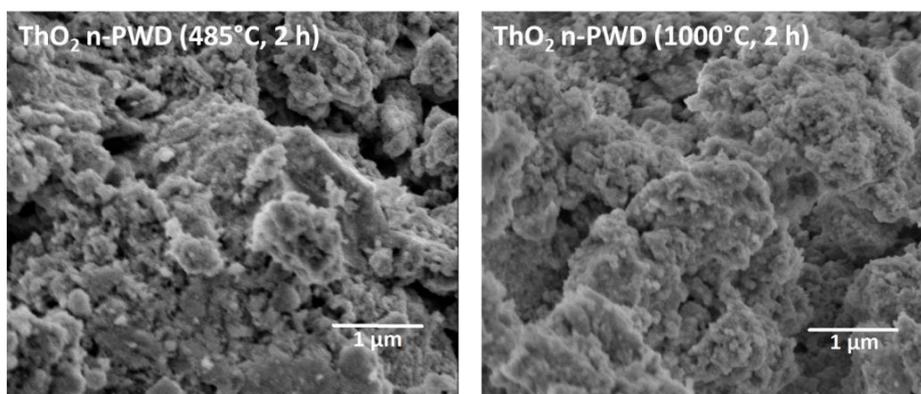


Figure 22 : Observations MEB des nanopoudres de ThO_2 préparées par calcination d'hydroxydes de Th(IV) à 485°C et 1000°C .

II. Expériences sonochimiques

Les expériences sonochimiques en présence de thorium sont réalisées sur l'installation ICSM (Marcoule) et les manipulations avec le plutonium sont réalisées sur l'installation Atalante (Marcoule) en boîte à gants dédiée. Deux types de réacteurs sonochimiques sont utilisés dans ces travaux de thèse en fonction de la fréquence ultrasonore désirée pour les sonolyses (haute ou basse fréquence). Les deux installations possèdent des montages similaires ce qui permet de comparer les résultats expérimentaux entre eux. Toutes les expériences sont réalisées avec la même quantité de poudre d'oxydes ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$ de thorium ou de plutonium) qui est mise en suspension dans différentes solutions aqueuses (H_2O , H_2SO_4 0,05 M, H_2SO_4 0,5 M). Les sonolyses des différentes solutions sans poudre sont considérées comme des expériences de référence. Au cours de la sonolyse, des prélèvements réguliers de la solution (1 mL) sont effectués avec une seringue à travers un septum puis filtrés avec des filtres PTFE ($0,2 \mu\text{m}$). La solution prélevée est ensuite analysée par spectroscopie d'absorption UV-Vis et par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif afin de suivre la dissolution de ThO_2 et PuO_2 ainsi que la formation sonochimique de H_2O_2 en solution.

II.1. Installation ICSM (LSFC)

II.1.1. Montage basse fréquence (20 kHz)

Les expériences à basse fréquence ultrasonore (20 kHz) sont réalisées dans un réacteur en verre thermostaté contenant 50 mL de solution dans laquelle le bullage d'un gaz saturant est réalisé de façon continue. Les ultrasons sont propagés à l'aide d'une sonotrode équipée d'un embout en titane de 1 cm^2 de surface. La sonotrode est immergée dans le milieu réactionnel et est maintenue au-dessus du réacteur à l'aide d'un joint en téflon étanche. Un générateur de 750 W (Sonics & Materials, Vibracell VCX 750), connecté à la sonotrode, permet de fournir la puissance acoustique désirée dans le milieu réactionnel. Le réacteur possède quatre

piquages qui permettent le contrôle de la température du milieu réactionnel, la réalisation de prélèvements au cours de l'expérience et la circulation d'un gaz saturant (entrée et sortie). Au cours de la sonolyse, la température à l'intérieur du réacteur est maintenue autour de 20 °C à l'aide d'un cryostat (Lauda Eco RE 1050) permettant la circulation d'un fluide caloporteur dans la double-enveloppe du réacteur. La température est mesurée par un thermocouple plongé dans la solution. Le bullage du gaz saturant (Ar, Ar/(20%)O₂, Ar/(10%)CO) dans la solution est effectué vingt minutes avant le début de la sonolyse et est maintenu pendant tout le traitement ultrasonore à un débit contrôlé de 100 mL.min⁻¹. Le montage est présenté **Figure 23**. Tous les éléments présents dans ce montage sont placés de façon reproductible entre chaque expérience pour une meilleure comparaison des résultats. A basse fréquence ultrasonore, les effets physiques liés à la cavitation acoustique permettent l'auto-agitation du milieu réactionnel.



Figure 23 : Photographies du montage du réacteur sonochimique à basse fréquence ultrasonore (20 kHz).

II.1.2. Montage haute fréquence (345 kHz)

Les expériences à haute fréquence ultrasonore (345 kHz) sont réalisées dans un réacteur cylindrique en verre contenant 250 mL de solution. Ce réacteur est monté sur un transducteur haute fréquence (ELAC Nautik, 25 cm²) connecté à un générateur multifréquence de 125 W. Comme pour le montage basse fréquence, ce réacteur comporte 4 piquages permettant de mesurer la température du milieu réactionnel à l'aide d'un thermocouple plongé dans la solution, de réaliser des prélèvements au cours de l'expérience et de faire circuler un gaz saturant (entrée et sortie). Une agitation mécanique supplémentaire fixée à 100 tr.min⁻¹ est assurée au-dessus du réacteur par une pale en verre pour homogénéiser les suspensions et éviter la formation d'ondes stationnaires. Le bullage du gaz saturant (Ar, Ar/(20%)O₂) dans la solution est effectué vingt minutes avant le début de la sonolyse et pendant tout le traitement ultrasonore à un débit contrôlé de 100 mL.min⁻¹. Au cours de la sonolyse, le milieu réactionnel est maintenu autour de 20 °C à l'aide d'un cryostat (Hubber ministat 240-NR) permettant la circulation d'un fluide caloporteur dans la double-enveloppe du réacteur. Le montage est présenté **Figure 24**. Tous les éléments présents dans ce montage sont placés de façon

reproductible entre chaque expérience facilitant la répétabilité et la comparaison des résultats expérimentaux.

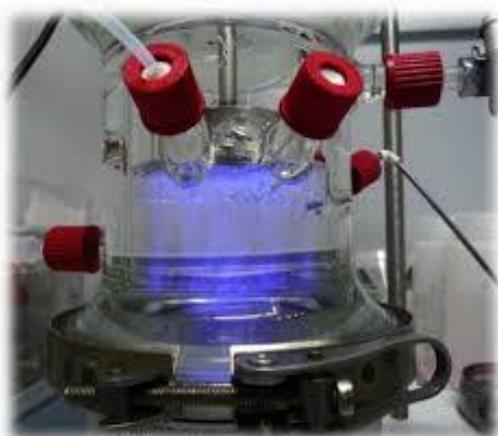


Figure 24 : Photographie du montage du réacteur sonochimique à haute fréquence ultrasonore (345 kHz). Note : sur cette photo, la couleur bleue résulte de la lumière émise par une solution de luminol.

II.2. Installation Atalante (L18)

Les expériences sonochimiques nécessitant la manipulation de matière fortement radioactive (plutonium) sont réalisées sur l'installation Atalante (L18) en boîte à gants dédiée (Bag 07) afin de limiter le risque de contamination. Les réacteurs, la sonotrode et le transducteur sont identiques à ceux utilisés sur l'installation ICSM et sont placés à l'intérieur de la boîte à gants. Les générateurs et les bouteilles de gaz sont positionnées hors de la boîte à gants et sont connectés au montage avec des raccords étanches permettant de maintenir le confinement de la matière radioactive à l'intérieur de la boîte. Le refroidissement du réacteur au cours de la sonolyse se fait par l'intermédiaire d'un échangeur thermique à l'aide d'un cryostat (Lauda proline RP 855) placé à l'extérieur de la boîte à gants. Les montages sonochimiques à basse et haute fréquence ultrasonore utilisés en boîte à gants sont illustrés en **Figure 25**.

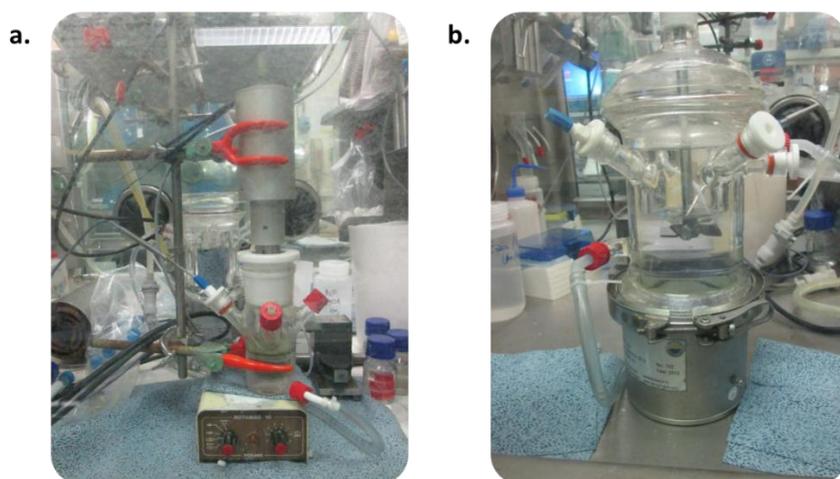


Figure 25 : Photographies des montages (a.) basse fréquence (20 kHz) et (b.) haute fréquence (345 kHz) mis en place en boîte à gants sur l'installation Atalante (laboratoire L18) pour les sonolyses de PuO_2 .

II.3. Caractérisation des réacteurs

II.3.1. Par calorimétrie

Il est important de caractériser les réacteurs sonochimiques afin de comparer les résultats expérimentaux obtenus avec différents dispositifs.[232] Pour cela, la méthode calorimétrique permet de mesurer la puissance acoustique absorbée par le milieu. En effet, lors de la propagation d'une onde ultrasonore, une partie de l'énergie est transmise au milieu provoquant une augmentation de la température dans le réacteur. La puissance acoustique P (W) peut être déterminée à partir de cette élévation de température (réaction 61). La puissance acoustique absorbée P_{ac} (W.mL⁻¹) peut ensuite être calculée (réaction 62).

$$P = m C_p \left(\frac{dT}{dt}\right)_0 \quad (61)$$

$$P_{ac} = \frac{P}{V} \quad (62)$$

Avec, m : la masse d'eau traitée (en kg)

C_p : la capacité calorifique de l'eau à température ambiante et pression atmosphérique (4,18 kJ.kg⁻¹.K⁻¹)

$(dT/dt)_0$: la pente à l'origine de la courbe donnant la variation de température en fonction du temps de sonolyse

P : la puissance acoustique (en W)

V : le volume réactionnel (en mL)

La caractérisation des réacteurs par méthode calorimétrique est effectuée à 20 kHz sans bullage de gaz dans la solution et en l'absence de fluide caloporteur dans la double-enveloppe du réacteur. Trois mesures sont réalisées pour chaque puissance acoustique délivrée par le générateur afin de calculer une moyenne et une incertitude. La **Figure 26** présente un exemple de courbe montrant l'évolution de la température d'un volume d'eau distillée en fonction du temps de sonolyse. La mesure de la puissance acoustique absorbée par l'eau en fonction de l'amplitude du générateur est représentée **Figure 27**.

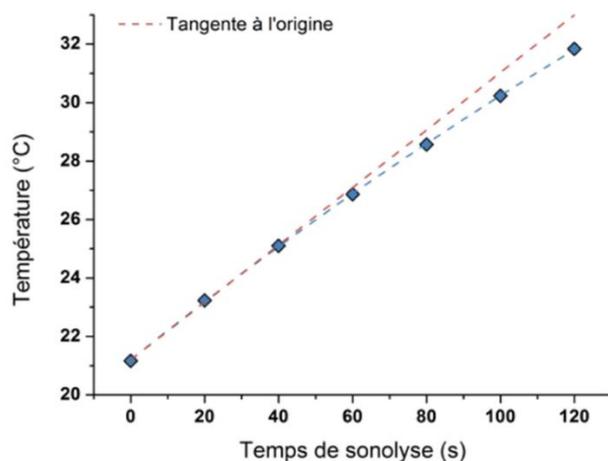


Figure 26 : Exemple de la variation de la température d'un volume d'eau distillée (50 mL) en fonction du temps de sonolyse ($f = 20 \text{ kHz}$, $V = 50 \text{ mL}$, $P_{oc} = 0,37 \text{ W.mL}^{-1}$).[219]

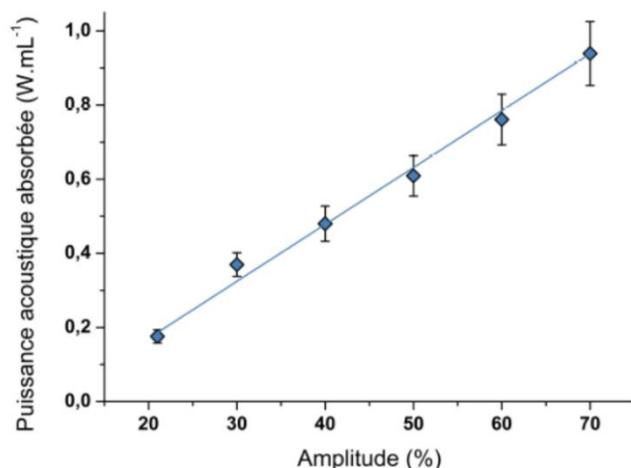


Figure 27 : Puissance acoustique absorbée par l'eau en fonction de l'amplitude du générateur ($f = 20 \text{ kHz}$, $V = 50 \text{ mL}$).[219]

La caractérisation du réacteur à haute fréquence ultrasonore est effectuée avec une étude similaire en présence d'une pale d'agitation pour homogénéiser la solution. L'augmentation de la température dans le réacteur en fonction du temps de sonolyse et de la puissance acoustique transmise au transducteur est mesurée à 345 kHz. Les puissances acoustiques absorbées par le milieu et mesurées par la méthode de calorimétrie en fonction de la puissance acoustique transmise au transducteur sont résumées dans le **Tableau 7**.

Tableau 7 : Puissances acoustiques absorbées mesurées par calorimétrie dans l'eau pure en fonction de la puissance électrique LP* transmise au transducteur.[219]

Puissance acoustique absorbée (W.mL ⁻¹)			
f (kHz)	LP = 36 W	LP = 55 W	LP = 73 W
361	0,12	0,19	0,22

*LP : représente la puissance électrique transmise au transducteur

II.3.2. Par dosage de H₂O₂

Les sonolyses en solutions aqueuses peuvent entraîner la rupture homolytique de liaisons O-H des molécules d'eau et la formation de radicaux H° et OH° (voir Chapitre 1 : Etude bibliographique). Dans l'eau pure, ces espèces réactives peuvent ensuite se recombinaison pour former des molécules d'eau, du peroxyde d'hydrogène en solution ou du dihydrogène en phase gaz. La cinétique de formation de H₂O₂ est dépendante de la puissance acoustique et de la fréquence ultrasonore mais également du montage utilisé (géométrie du réacteur, nature du milieu et du gaz dissous, hauteur de la sonotrode plongée dans la solution, etc.). Il est donc important de caractériser les réacteurs sonochimiques par le suivi de formation de H₂O₂. [232] Cette espèce (ou ses précurseurs) peut également réagir avec d'autres espèces présentes en solution ce qui rend le dosage de H₂O₂ encore plus important. La vitesse de formation de H₂O₂ en solution peut être déterminée par spectroscopie d'absorption UV-Vis. Pour cela, une solution de Ti(IV) est ajoutée à des prélèvements de solution afin de former un complexe stable de couleur jaune avec H₂O₂. Cette méthode de dosage est détaillée en annexe 2. La vitesse de formation de H₂O₂ est déterminée dans différents milieux (H₂O, H₂SO₄ 0,05 M et H₂SO₄ 0,5 M) pour les deux fréquences ultrasonores utilisées dans le cadre des expériences sonochimiques (20 kHz et 345 kHz) et sous différentes atmosphères (Ar et Ar/(20%)O₂) (**Tableau 8**).

Tableau 8 : Vitesses de formation d'H₂O₂ mesurées lors de la sonolyse de différents milieux à 20 kHz (0,34 W.mL⁻¹) et 345 kHz (0,19 W.mL⁻¹) sous Ar et Ar/(20%)O₂.

W ₀ (H ₂ O ₂) (μmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	H ₂ O	H ₂ SO ₄ 0,05 M	H ₂ SO ₄ 0,5 M
20 kHz, Ar	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,2	0,9 ± 0,1
20 kHz, Ar/(20%)O ₂	1,8 ± 0,2	3,2 ± 0,3	1,9 ± 0,2
345 kHz, Ar/(20%)O ₂	23,0 ± 2,3	20,7 ± 2,1	-

En présence d'Ar/(20%)O₂, la formation de H₂O₂ est améliorée notamment en raison de la formation de radicaux hydroperoxydes HO₂°. La vitesse de formation de H₂O₂ est également plus élevée à haute fréquence ultrasonore du fait de la dissociation des molécules d'O₂ dans la bulle de cavitation (voir Chapitre 1 : Etude bibliographique). En milieu acide sulfurique concentré, une diminution de la vitesse de formation de H₂O₂ peut être observée du fait de sa décomposition catalytique à la surface des particules de Ti provenant de l'érosion de la sonotrode (à 20 kHz) ou de leur réaction avec des espèces dissoutes de Ti (TiO²⁺ ou Ti³⁺ par exemple).

III. Techniques d'analyse

III.1. Spectroscopie d'absorption UV-Vis

Cette technique permet de déterminer la concentration d'une espèce en solution à l'aide de son absorbance pour une longueur d'onde donnée. En effet, lors de l'irradiation lumineuse de la solution allant de 280 à 800 nm, les ions, molécules ou complexes peuvent absorber le faisceau lumineux pour certaines longueurs d'onde et subir des transitions électroniques spécifiques. L'absorbance A d'une espèce en solution est définie par l'équation 63.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (63)$$

Avec I_0 et I représentant l'intensité du faisceau lumineux avant et après passage au travers de l'échantillon, respectivement.

La concentration C (en mol.L⁻¹) de l'espèce en solution peut être mesurée à l'aide de la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance de la solution à une longueur d'onde donnée et la concentration de l'espèce en solution qui absorbe le faisceau lumineux (équation 64).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (64)$$

Avec, ϵ : le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)

l : le parcours optique du faisceau (en cm)

Cette technique d'analyse a été utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse afin de déterminer la concentration de peroxyde d'hydrogène formé en solution (annexe 2) ainsi que la concentration de plutonium dissous en solution lors des sonolyses de PuO₂. Sur l'installation ICSM, le spectrophotomètre utilisé est de modèle Thermo Evolution 220. Sur l'installation Atalante, l'appareil est de modèle Shimadzu UV3600 et il est connecté à la boîte à gants par l'intermédiaire de fibres optiques, ce qui peut rendre le signal bruité et diminuer la qualité des spectres expérimentaux. Les cuves utilisées sur les deux installations sont en quartz avec un trajet optique de 1 cm (longueur de cuve). Les valeurs des coefficients d'extinction molaire des différents degrés d'oxydation du plutonium varient fortement en fonction de la nature du milieu, de l'acidité et de la concentration en plutonium et ont donc fait l'objet de plusieurs études.[233–235] Le **Tableau 9** répertorie les valeurs des coefficients utilisés dans ce travail pour l'analyse du plutonium en solution.

Tableau 9 : Longueurs d'onde caractéristiques et coefficients d'extinction molaire des différents degrés d'oxydation du plutonium utilisés. *dans HClO₄ 1 M. #dans H₂SO₄ 0,5 M.

Espèce	λ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Pu(III)	601	38*
Pu(IV)	480	67#
Pu(VI)	830	555*

III.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) permet de déterminer la concentration de la quasi-totalité des éléments présents en solution. C'est une méthode d'analyse élémentaire qui consiste à ioniser un prélèvement de la solution en l'injectant dans un plasma d'argon. Les atomes présents en solution sont ionisés par le plasma ($T = 6000 - 10000 \text{ K}$), entraînant le passage de l'atome de son état fondamental à un état excité. Le retour à l'état fondamental s'accompagne ensuite de l'émission d'un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le photon est alors détectée et mesurée par un système optique équipé d'un semi-conducteur. Cette technique d'analyse a été utilisée sur l'installation ICSM pour déterminer la concentration de thorium dissous en solution lors des sonolyses de ThO_2 ainsi que la concentration en titane présent en solution suite à l'érosion de la sonotrode. L'appareil utilisé est de modèle Spectro Arcos (Spectro Analytical Instruments GmbH) équipé pour une observation axiale du plasma. Les échantillons ont été préalablement dilués avec une solution d' HNO_3 à 0,3 M dans la gamme de concentration appropriée. La concentration des éléments en solution a été déterminée par rapport à une courbe d'étalonnage externe ($0,1-15 \text{ mg.L}^{-1}$) préparée avec des solutions étalons certifiées de $1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (SCP science). Les concentrations en Th et Ti ont été mesurées en prenant en compte plusieurs raies d'émission.

III.3. Mesure de surface spécifique (méthode BET)

La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) a été utilisée pour déterminer la surface spécifique des oxydes de thorium et de plutonium préparés dans cette étude. Cette méthode repose sur le principe d'adsorption physique d'un gaz inerte à la surface d'un solide. La quantité de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire à la surface d'un matériau de masse connue est ainsi mesurée ainsi que l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide. La surface spécifique de l'échantillon peut ensuite être déterminée. Pour cela, l'échantillon est placé dans un tube prévu pour les mesures d'adsorption/désorption de gaz et sa masse est déterminée à l'aide d'une balance de précision (entre 150 et 300 mg de poudre). Une première étape de dégazage de l'échantillon est effectuée sous vide à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit afin d'éliminer l'eau et les éventuels gaz adsorbés à la surface du solide. Par la suite, la surface spécifique de l'échantillon est déterminée par adsorption de diazote à 77 K à l'aide d'un appareil de modèle Micromeritics ASAP 2020 (installation ICSM) ou Micromeritics Gemini 2360 (installation Atalante). Ces appareils permettent une limite de quantification d'environ $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avec une incertitude d'environ 5 %.

III.4. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATD-ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps pour un profil de température donné. Cette analyse a été effectuée sur une dizaine de mg de poudre placée dans un creuset en alumine (100 μ L) et à l'aide d'un appareil de modèle Setaram Setsys Evolution équipé d'un thermocouple de type-S (Pt/Pt-10%Rh). Le traitement thermique a été réalisé de 25 °C à 1000 °C sous atmosphère d'argon avec une rampe de température de 2 °C.min⁻¹. Avant l'analyse de l'échantillon, une mesure de blanc a été effectuée avec un creuset en alumine vide. Dans certains cas, la spectrométrie de masse a été couplée avec l'analyse thermogravimétrique afin d'identifier les espèces gazeuses émises pendant le traitement thermique en utilisant un analyseur de modèle Hiden Analytical QGA. L'analyse thermique différentielle repose sur la mesure de la chaleur libérée par l'échantillon en fonction du temps pour un profil de température donné. Cette technique permet de mettre en évidence les phénomènes exothermiques et endothermiques qui ont lieu lors de la décomposition du composé.

III.5. Diffraction des rayons X

La nature cristalline des échantillons solides a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique permet de déterminer la structure cristalline des solides ainsi que la nature et le degré de cristallinité des phases présentes dans l'échantillon. Il s'agit d'une technique d'analyse non-destructive dont le principe repose sur la diffraction de rayons X par la matière cristalline. Pour cela, un faisceau monochromatique de rayons X est focalisé sur l'échantillon solide. Ce faisceau est ensuite diffracté selon un angle 2θ qui varie selon l'interaction du faisceau avec les plans réticulaires du solide ordonné. La distance interréticulaire du réseau cristallin de ce solide peut être déterminée par la loi de Bragg (équation 65) :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (65)$$

Avec, d_{hkl} : la distance entre deux plans réticulaires (en nm)

θ : l'angle d'incidence du faisceau (en degré)

n : l'ordre de diffraction

λ : la longueur d'onde du faisceau (en nm)

Le diagramme de diffraction obtenu (ou diffractogramme) est caractéristique de la structure cristalline de l'échantillon. La comparaison des pics de diffraction (position et intensité) avec ceux des diffractogrammes répertoriés dans les bases de données permet donc d'identifier cette structure. Dans ces travaux de thèse, les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder

Diffraction Standards) ont été utilisées pour déterminer la structure cristalline des échantillons étudiés.

Sur l'installation ICSM, les poudres sont préalablement déposées sur des supports métalliques (inox) ou sur des supports « bas bruit de fond » (Si monocristallin) et confinées dans des dômes permettant d'éviter la dissémination des échantillons radioactifs pendant leur analyse. Sur l'installation Atalante, quelques mg de poudre sont préalablement broyés avec un étalon interne (or) ce qui permet la calibration en 2θ du diffractomètre. Le mélange est ensuite immobilisé dans une résine époxy pour éviter la dispersion de poussières radioactives. Les supports utilisés ici sont en silicium. Les appareils d'analyse sont tous les deux des diffractomètres Bruker D8 Advance X-ray équipés d'un détecteur Lynx Eye et utilisant la raie $K\alpha_{1,2}$ du cuivre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 5° et 120° (mode θ - 2θ), à température ambiante, avec un pas de $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ et un temps de comptage de 1,8 seconde par pas sur l'installation ICSM. Pour les échantillons de PuO_2 , les diffractogrammes ont été enregistrés entre 10° et 80° (mode θ - 2θ), à température ambiante, avec un pas de $\Delta(2\theta) = 0,01^\circ$. Les mesures LaB_6 ont été utilisées pour extraire les fonctions instrumentales. Les données collectées liées à ThO_2 et PuO_2 ont été affinées par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof_suite.[236] Pendant les traitements, les paramètres de profil et de structure suivants ont été affinés : décalage du zéro, paramètres de maille, facteur d'échelle et le facteur de déplacement global. Par ailleurs, des modèles anisotropes de taille et de micro-défaut en considérant la classe Laue m-3m ont été appliqués sur ThO_2 afin d'évaluer l'effet d'élargissement. Dans le cas de PuO_2 , seul un modèle de taille a été appliqué en raison des difficultés à estimer correctement le bruit de fond due à la résine époxy utilisée. La **Figure 28** illustre la méthode en fournissant les diagrammes expérimentaux et calculés pour un échantillon de ThO_2 affiné.

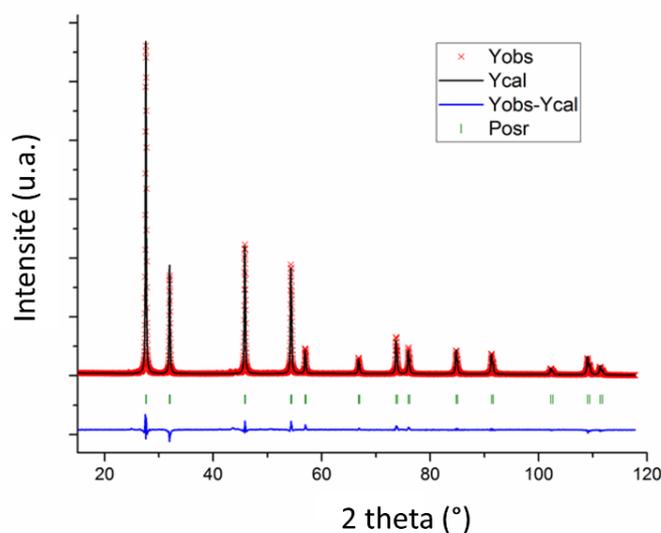


Figure 28 : Diagrammes DRX expérimentaux et calculés obtenus sur un échantillon de ThO_2 . La différence obtenue à partir de l'affinement Rietveld est tracée en bleu.

La diffraction des rayons X sur synchrotron a également été utilisée pour caractériser certains échantillons. Cette technique permet d'améliorer la précision des données en comparaison avec celles obtenues sur un appareil conventionnel et peut conduire dans certains cas à la résolution de la structure cristalline de l'échantillon. Les données ont été collectées sur la ligne de Rossendorf (BM20-ROBL, HZDR) de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). Pour cette analyse, l'échantillon est introduit dans un capillaire en verre (0,2 mm). Le diffractogramme a été enregistré en utilisant le détecteur Pilatus 2 m avec une distance entre l'échantillon et le détecteur de 39,9 cm. La mesure a été effectuée par rotation du capillaire avec un monochromateur à double cristal Si (111) ($\lambda = 0,77490 \text{ \AA}$).

III.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X

La Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) est une technique basée sur la mesure du coefficient d'absorption X d'un élément constituant un échantillon soumis à un rayonnement synchrotron variant en énergie. Ce coefficient correspond à l'excitation d'électrons de niveau de cœur d'un atome suite à l'absorption d'un photon X. Cette technique permet donc d'obtenir des informations sur l'environnement électronique des atomes absorbant le rayonnement à travers l'étude des seuils d'absorption dans le domaine des rayons X. Plusieurs spectres et différentes données sont ainsi obtenus en fonction de l'énergie incidente des rayons X. Lorsque l'énergie du photon est suffisamment importante, un électron 2s de l'atome absorbeur va passer de l'état fondamental à un état excité avec des transitions électroniques vers les premiers niveaux inoccupés. Cette zone est appelée le pré-seuil d'absorption. La région du seuil d'absorption est atteinte avec l'augmentation de l'énergie du photon (de quelques eV à 50 eV) et se traduit par une augmentation importante du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie devient supérieure à l'énergie d'ionisation, des transitions électroniques vers les états du continuum sont observées. Ce niveau d'énergie représente la partie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) du spectre et est caractérisé par l'émission d'un photoélectron avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen important. Les informations sur le degré d'oxydation de l'atome absorbeur et sa densité électronique se trouvent dans la partie XANES du spectre. La partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) s'étend de 50 eV à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption et cette zone se traduit par l'éjection d'un électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Cela crée une onde qui est rétrodiffusée par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Des interférences sont donc observées entre l'onde émise par l'atome absorbeur et cette même onde rétrodiffusée par les atomes environnants. Ce phénomène se traduit par des oscillations sur le signal EXAFS. Le traitement des données liées à la partie EXAFS du spectre permet d'obtenir des informations sur la structure locale de l'atome absorbeur (distance entre les atomes, distribution radiale, nombre d'atomes voisins, etc.).

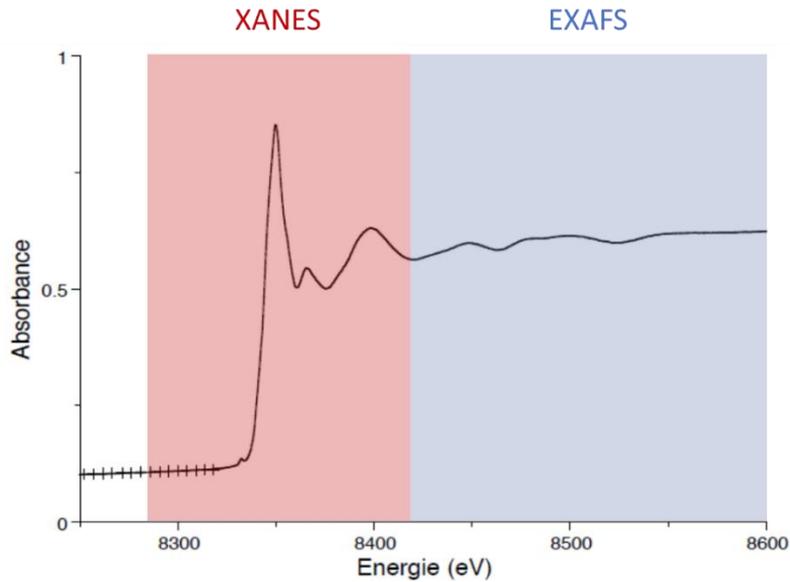


Figure 29 : Spectre XAFS théorique permettant d'observer les principales régions.

Pour un élément donné, le signal expérimental EXAFS est donné par l'équation suivante (fonction d'interférence) :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (66)$$

Avec, $\mu(E)$: le coefficient d'absorption (après seuil) ;

$\mu_0(E)$: le coefficient d'absorption atomique.

La formulation simplifiée du signal EXAFS pour un atome absorbeur i peut alors s'écrire avec l'équation suivante (en fonction du vecteur d'onde k) :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} |f_j(\pi)| \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(-\frac{2r_j}{\lambda}\right) \sin(2kr_j + \phi) \quad (67)$$

Avec, j le nombre de couche d'atomes rétrodiffuseurs identiques ;

N_j le nombre de coordinence ;

r_j la distance moyenne entre l'atome excité et les atomes rétrodiffuseurs ;

$f_j(\pi)$ l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde ;

σ_j^2 le facteur de Debye-Waller ;

λ le libre parcours moyen du photoélectron ;

ϕ le déphasage produit par la rétrodiffusion du photoélectron ;

S_0^2 est un terme de réduction qui tient compte des effets multiélectroniques.

Les termes qui interviennent dans cette équation peuvent donc être classés en deux catégories :

- Les termes structuraux : N_j , r_j et σ_j^2 ;
- Les termes électroniques : $f_j(\pi)$, ϕ et λ .

En ce qui concerne l'approche expérimentale, le coefficient d'absorption est mesuré en enregistrant l'intensité du faisceau avant et après l'échantillon. En mode transmission, la mesure est directe tandis qu'en mode fluorescence, la mesure est indirecte (**Figure 30**). Un rayonnement synchrotron est nécessaire pour ce type d'expériences afin d'obtenir un flux de photons important.

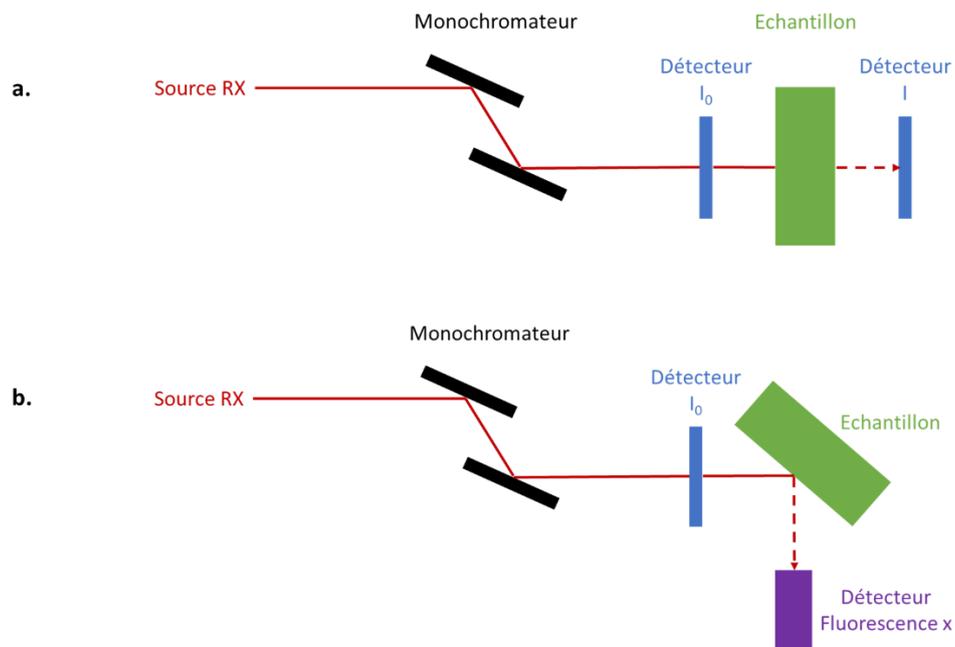


Figure 30 : Schéma représentant les montages expérimentaux d'absorption de rayons X en transmission (a.) et en détection de fluorescence (b.).

Les analyses d'absorption X (EXAFS et XANES) ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) sur la ligne de Rossendorf (BM20-ROBL) grâce à une collaboration mise en place entre les équipes de l'ESRF (D. Prieur, A. Rossberg, C. Hennig), du DMRC-CEA Marcoule (T. Dumas) et de l'ICSM (LSFC). Une série d'analyses a été effectuée pendant une période de 4 jours (12 shifts de 8 h) au cours de cette thèse. Les échantillons ont été préparés sur les installations Atalante et ICSM, les spectres EXAFS/XANES ont été enregistrés en notre présence avec l'aide des équipes de l'ESRF et les résultats ont été traités en collaboration avec T. Dumas (DMRC-CEA Marcoule).

Pour la préparation des échantillons solides, quelques mg de poudre (5-7 mg) sont finement broyés et mélangés avec du nitrure de bore (environ 200 mg). La poudre est ensuite pastillée afin de former une pastille d'environ 13 mm pour 1-2 mm d'épaisseur. Les mesures ont été réalisées en utilisant un monochromateur à double cristal Si (111). Les spectres expérimentaux ont été enregistrés en mode fluorescence aux seuils L_{III} du Th et du Pu en utilisant un détecteur au Ge à température et pression ambiantes. Le fit a été obtenu dans la plage $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$ (fenêtre Kaiser-Bessel ou Hanning, version Feff 8.2 et 8.4).[237,238] Les données EXAFS ont été analysées à l'aide des logiciels Athena et Artemis avec les extensions IFEFFIT.[239,240]

III.7. Fonction de distribution de paires

La fonction de distribution de paires permet d'étudier la structure locale de matériaux cristallins ou amorphes à partir de données de diffraction aux grands angles. Cette fonction permet d'obtenir la distribution des distances interatomiques dans un composé. Expérimentalement, elle est obtenue par transformée de Fourier d'un diagramme de diffraction des rayons X. Le spectre obtenu présente des pics dont la position (r) correspond aux distances interatomiques. L'intensité des pics est dépendante des facteurs de diffusion des paires d'atomes où toutes les contributions de ces paires s'ajoutent. Cela est complémentaire à l'EXAFS, où les contributions des paires uniquement formées par les atomes qui rétrodiffusent l'onde émise par l'atome absorbeur sont prises en compte.[241]

Des mesures de diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) ont été réalisées en collaboration au sein du centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales de Toulouse (CEMES-CNRS, France). Les échantillons ont été préparés sur l'installation ICSM, les mesures ont été effectuées par l'équipe du CEMES-CNRS et les résultats ont été traités en collaboration avec P. Lecante (CEMES-CNRS).

L'échantillon pur, scellé dans un capillaire en verre Lindemann (diamètre de 1,0 mm), a été irradié avec un rayonnement monochromatisé utilisant la raie $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,071069$ nm). Les mesures d'intensité de diffusion des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à deux axes équipé d'un détecteur au silicium à diffusion (Silicon Drift Detector, Amptek X-123SSD) avec une résolution à haute énergie (environ 210 eV). Le temps de mesure a été de 64 heures. Le fort rayonnement de fluorescence produit par le Th a été un problème majeur (plusieurs lignes jusqu'à 16426 eV), relativement proche en énergie de la diffusion élastique du Mo (17375 eV), nécessitant une discrimination d'énergie précise pour rejeter ce rayonnement au moment de la mesure. Les fonctions de distribution radiale (RDF) expérimentales ont été obtenues après transformée de Fourier des données réduites et corrigées. Un modèle comprenant 2224 atomes, basé sur la structure obtenue par diffraction des rayons X sur synchrotron, a été utilisé pour calculer l'intensité de diffusion théorique en utilisant la fonction de Debye. Une fonction de distribution radiale simulée a ensuite été utilisée pour comparaison avec celle obtenue expérimentalement.

III.8. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la surface (morphologie, chimie, analyse élémentaire...) d'un échantillon solide. Cette technique de microscopie consiste à faire balayer un faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon analysé donnant lieu à des interactions électrons-matière. La technique est basée sur la détection des électrons émis suite à ces interactions. La détection des électrons secondaires (électrons de faible énergie issus des interactions inélastiques des électrons du faisceau avec les électrons

orbitaux) permet de visualiser la topographie de surface de l'échantillon (morphologie). La détection des électrons rétrodiffusés (électrons énergétiques issus des interactions élastiques avec le noyau atomique) permet d'obtenir des informations sur la composition chimique du solide à l'aide de contraste de phase. Les analyses ont été réalisées sur l'installation Atalante pour les échantillons de plutonium en utilisant un microscope Zeiss Supra 55 nucléarisé et sur l'installation ICSM pour les échantillons de thorium à l'aide d'un microscope FEI Quanta 200 ESEM FEG. Pour réaliser ces analyses, une faible quantité de poudre est déposée sur un support en carbone autocollant fixé sur des plots d'analyse. Pour les échantillons de plutonium, une étape de métallisation à l'or est effectuée. Certains échantillons ont également été caractérisés chimiquement à l'aide d'un analyseur X-EDS (Bruker XFlash 5010 SDD).

III.9. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) repose sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, obtenu par chauffage d'un filament, est accéléré et focalisé sur l'échantillon à l'aide de champs magnétiques. Un système de lentilles magnétiques permet d'obtenir une image électronique de l'échantillon qui est ensuite transformée en image optique. Les interactions élastiques entre les électrons et la matière permettent d'obtenir des informations sur la géométrie du solide (imagerie, diffraction) tandis que les interactions inélastiques donnent accès à la nature chimique du matériau (liaisons chimiques, nature de l'élément). Cette technique d'analyse est une des plus utilisées pour la caractérisation des matériaux en raison de la résolution qu'elle peut atteindre (de l'ordre du dixième de nanomètre).

Les échantillons de thorium ont été analysés au CINAM de Marseille (France) ou à l'Université de Montpellier (France) à l'aide d'un microscope JEOL JEM-3010 (300 kV) et JEOL JEM-2200FS (200 kV), respectivement. Les échantillons de plutonium ont été analysés au Joint Research Center de Karlsruhe (Allemagne). Les mesures ont été réalisées en collaboration avec T. Wiss et O. Dieste-Blanco (JRC, Karlsruhe). Une campagne d'analyses de 4 jours a été effectuée au cours de cette thèse. Les images MET-HR ont été enregistrées par T. Wiss et O. Dieste-Blanco avec la présence de l'équipe du LSFC et le traitement des résultats a été fait en collaboration avec les deux laboratoires. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope TecnaiG2 (FEI™) 200 kV équipé d'un canon modifié pour permettre l'analyse d'échantillons radioactifs.

Pour la préparation des échantillons, quelques mg de poudre sont dispersés dans de l'eau pure ou dans de l'éthanol absolu en utilisant un bain à ultrasons (5 min, 25 kHz). Une goutte de la suspension est ensuite déposée sur une grille en cuivre puis laissée séchée à l'air libre sous cloche avant analyse. Pour l'analyse chimique, les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) à l'aide d'un détecteur au silicium à diffusion (SDD). Les mesures de la taille des particules à partir des images MET-HR ont été

déterminées par une mesure statistique en utilisant le logiciel ImageJ. La valeur moyenne a été donnée à partir d'au moins 50 mesures parallèles.

III.10. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) permet de visualiser la topographie de surface d'un échantillon avec une caractérisation à l'échelle du nanomètre et à l'échelle atomique. Cette technique est basée sur la force exercée par l'échantillon sur une pointe assimilée à une sonde locale du microscope. Les analyses ont été réalisées avec un appareil AFM MULTIMODE 8 équipé d'un contrôleur Nanoscope 5 de Bruker (Allemagne). Quelques mg de poudre sont dispersés dans de l'eau pure au moyen d'un bain à ultrasons (5 min, 25 kHz). Une goutte de suspension est ensuite déposée sur un disque de carbone ou de mica. Les échantillons ont été imagés en mode « tapping » de force maximale avec des pointes SNL ($K = 0,12 \text{ N.nm}^{-1}$, $f_0 = 23 \text{ kHz}$) et la force appliquée a été fixée à environ 300 pN.

III.11. Spectroscopies vibrationnelles

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non-destructive qui est basée sur l'étude des modes vibrationnels d'une molécule. Cette technique permet de caractériser la composition chimique d'un matériau ainsi que sa structure locale. Une source laser est focalisée sur l'échantillon donnant lieu à l'émission de photons à travers le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. La différence d'énergie entre les photons émis et les photons incidents se traduit par un déplacement en fréquence sur le spectre Raman. Les bandes Raman observées sur le spectre correspondent donc à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée. Les spectres Raman ont été enregistrés au moyen d'un appareil Horiba-Jobin Yvon Aramis (ICSM) ou LabRAM HR Evolution (Atalante) tous les deux équipés d'un filtre à fentes et d'un laser Nd:YAG ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Le faisceau du laser est focalisé sur l'échantillon simplement déposé sur une lame de verre ($1 \mu\text{m}^2$) à l'aide d'un microscope Olympus BX41. Les spectres ont été enregistrés entre 100 et 4000 cm^{-1} pour ThO_2 et entre 300 et 3200 cm^{-1} pour PuO_2 . Avant l'analyse de l'échantillon, l'appareil a été calibré avec une plaquette de silicium, en utilisant la ligne Si de premier ordre à $520,7 \text{ cm}^{-1}$.

La spectroscopie infrarouge est complémentaire à la spectroscopie Raman et repose également sur l'étude des modes de vibration des liaisons moléculaires. Cette technique permet de déterminer les groupes fonctionnels présents dans les molécules ainsi que les structures moléculaires. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par la matière. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer FTIR Spectrum 100. Les scans ont été collectés dans la plage $300\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 2 cm^{-1} . Lors des analyses, l'échantillon est déposé à la surface du cristal de diamant de l'appareil de réflectance totale atténuée (ATR) sans aucune préparation préalable.

CHAPITRE 3

Relation taille vs. structure locale pour des oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins

Ce chapitre a pour objectif la préparation et la caractérisation structurale d'oxydes de plutonium et de thorium nanocristallins. Une étude comparative entre différents lots de PuO_2 et ThO_2 présentant des différences structurales à l'échelle nanoscopique est réalisée à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation afin de mettre en évidence l'effet de la taille des particules (domaines cohérents) sur la structure locale de ces oxydes. Pour rappel, un domaine cohérent (ou cristallite) est un élément qui présente des plans cristallins selon une seule orientation tandis qu'une particule peut être composée d'un ensemble de cristallites avec différentes orientations cristallographiques. Les voies de synthèse utilisées pour la préparation de ces différents lots d'oxydes sont décrites dans le chapitre 2 : Matériels et Méthodes. L'intérêt de la comparaison entre l'oxyde de plutonium et l'oxyde de thorium résulte des propriétés comparables que présentent les deux éléments actinides Pu et Th. En effet, le thorium et le plutonium existent tous les deux au degré d'oxydation (+IV) et le thorium, contrairement au plutonium, présente la propriété d'être uniquement tétravalent (du moins dans les conditions de cette étude). Par conséquent, la comparaison du plutonium avec cet élément permet d'éviter une mauvaise interprétation liée à la contribution potentielle d'autres états d'oxydation dans sa structure cristalline. De plus, le thorium et le plutonium cristallisent comme oxydes dans le même groupe d'espace Fm-3m de la structure fluorine et présentent des rayons ioniques relativement proches (1,05 Å pour Th^{4+} contre 0,96 Å pour Pu^{4+} en coordination de 8 [242]). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans *Nanoscale Advances* en 2020.[243]

I. Etude de la morphologie et de la taille des particules des oxydes de plutonium et de thorium

Les oxydes de thorium et de plutonium ont été synthétisés par conversion thermique d'oxalates et d'hydroxydes d'actinides à différentes températures de calcination. Les analyses par DRX ont confirmé que les échantillons ainsi préparés cristallisent dans la structure cubique de type fluorine (groupe d'espace Fm-3m) en accord avec les fiches JCPDS respectives de PuO_2 et ThO_2 (voir chapitre 2). Concernant les échantillons de plutonium, les mesures de spectroscopie de réflectance diffuse confirment également la présence des bandes d'absorption caractéristiques de PuO_2 (transitions f-f) en accord avec la littérature (**Figure 31.a**).[244,245] Enfin, le spectre de réflectance de PuO_2 obtenu par voie oxalique à 485 °C est comparé à celui d'une suspension colloïdale de Pu(IV) obtenue par hydrolyse lors d'une précédente étude effectuée au laboratoire (**Figure 31.b**).[4] Ce colloïde présente des bandes d'absorption similaires à celles de PuO_2 confirmant les observations précédentes qui ont

démontré que ces suspensions colloïdales sont constituées de nanoparticules de PuO_2 cristallines. Cet échantillon sera utilisé pour comparaison lors de l'étude de la structure locale des An(IV) par spectroscopie EXAFS.

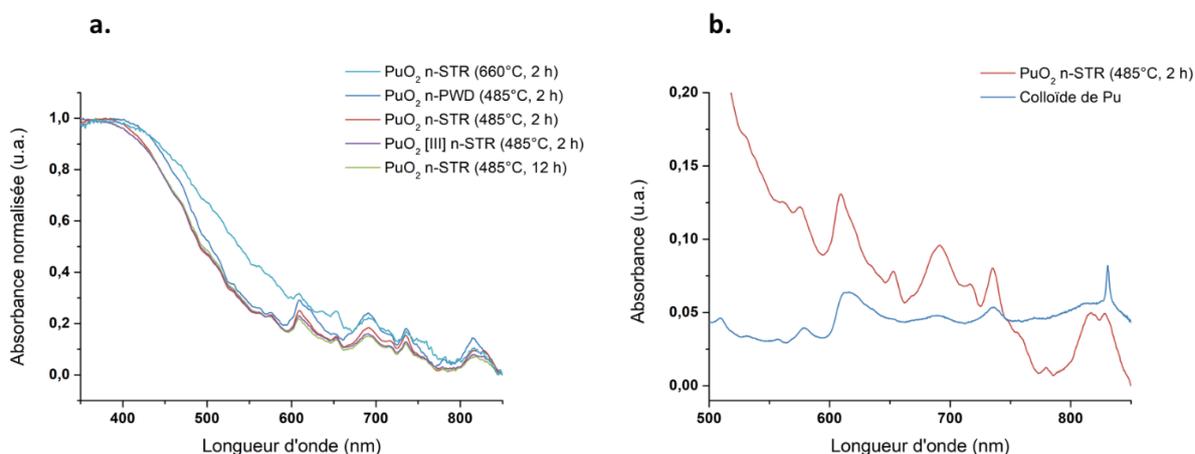


Figure 31 : (a.) Spectres de réflectance diffuse obtenus à partir des échantillons de PuO_2 . (b.) Spectres de réflectance diffuse obtenus à partir d'un colloïde de Pu(IV) et de PuO_2 (voie oxalique, 485°C, 2 h).

Les caractérisations par MET-HR (**Figure 32**) démontrent que les oxydes de thorium et de plutonium préparés par voie oxalique à des températures de calcination relativement faibles (485-600 °C) présentent une nanostructuration. Particulièrement, les oxydes préparés à 485 °C sont constitués de plaquettes carrées micrométriques formées de nanoparticules cristallines, quasi-sphériques et assez monodisperses. Cette morphologie en plaquettes carrées est en accord avec la littérature.[106,108,224] Les mesures statistiques effectuées sur les images MET-HR donnent une taille moyenne de particules de $7,6 \pm 2,1$ nm et $9,8 \pm 2,5$ nm pour les échantillons de ThO_2 obtenus à 485 °C (4 h) et 600 °C (2 h), respectivement (**Tableau 10**). Les échantillons de PuO_2 présentent une taille de particules qui suit la même tendance avec $5,2 \pm 1,1$ nm et $12,2 \pm 3,3$ nm pour PuO_2 obtenu à 485 °C (2 h) et 660 °C (2 h), respectivement. Bien qu'ils présentent une morphologie différente (bâtonnets vs. plaquettes carrées), il est intéressant de remarquer que les échantillons de PuO_2 préparés à partir d'oxalates de Pu(III) sont également nanostructurés (PuO_2 [III]). Par la suite, les oxydes d'actinides nanostructurés seront appelés AnO_2 n-STR. La perte de cette organisation à l'échelle nanoscopique est observée avec l'augmentation de la température (coalescence des nanodomains) quel que soit l'échantillon. Par conséquent, les oxydes obtenus à 1000 °C ne présentent pas cette nanostructuration et sont formés de larges grains frittés. Les oxydes d'actinides synthétisés en conditions basiques à 485 °C ne présentent pas de nanostructuration mais sont composés d'agglomérats de nanoparticules bien définies qui sont également cristallines (cristallites), quasi-sphériques et monodisperses. La taille moyenne de ces nanoparticules est de $7,7 \pm 1,4$ nm pour ThO_2 et $4,6 \pm 1,0$ nm pour PuO_2 (**Tableau 10**). Ces oxydes seront appelés AnO_2 n-PWD. Les diagrammes obtenus par diffraction d'électrons couplée à l'analyse MET-HR (**Figure 32**) confirment également la structure fluorine attendue pour l'ensemble des échantillons étudiés en accord avec l'analyse DRX.

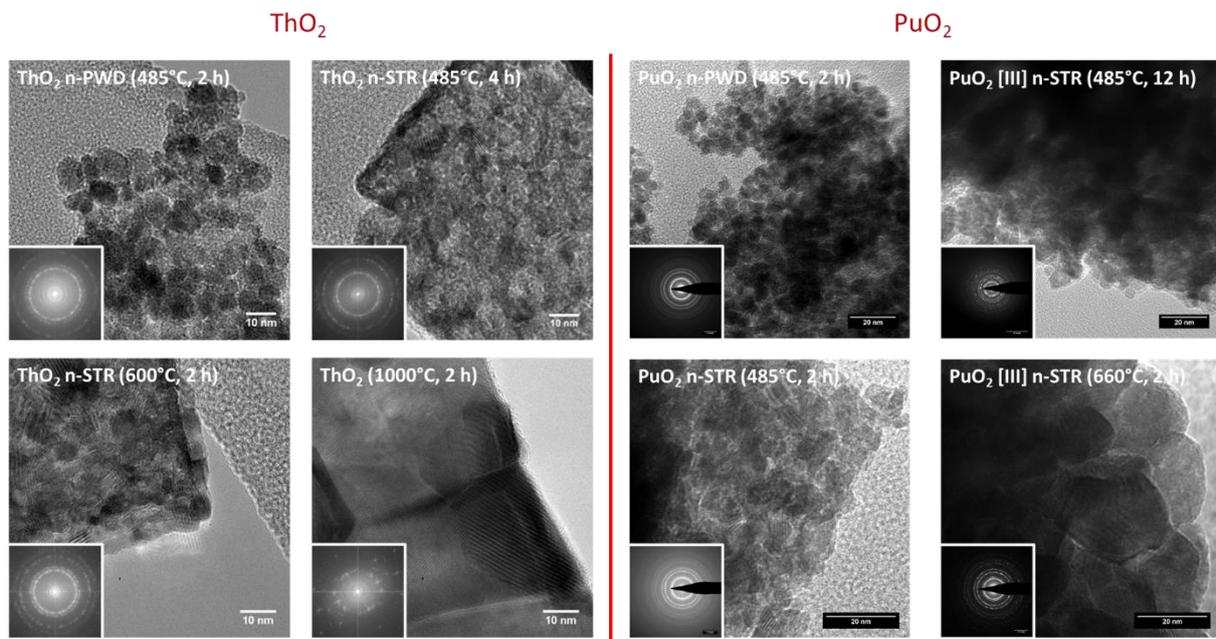


Figure 32 : Images MET-HR et diagrammes de diffraction d'électrons correspondants (inserts) obtenus pour les échantillons de ThO_2 (à gauche, la barre d'échelle correspond à 10 nm) et PuO_2 (à droite, la barre d'échelle correspond à 20 nm).

Les affinements Rietveld réalisés à partir des données de DRX ont permis de déterminer la taille des domaines cohérents et le paramètre de maille des oxydes de thorium et de plutonium étudiés dans cette étude (**Tableau 10**). La taille des domaines cohérents ainsi obtenue est en bon accord avec la taille des cristallites obtenue par mesure directe sur les images MET-HR, que ce soit pour les petites valeurs ou les plus grandes valeurs de taille de particules (**Figure 33**). Cette observation permet de confirmer que les nanoparticules qui constituent les échantillons oxydes sont des cristallites distinctes. Les deux approches, MET ou DRX, sont donc valables pour mesurer la taille de ces particules. Cependant, l'affinement Rietveld permet d'obtenir une meilleure statistique sur la mesure en prenant en compte le signal diffracté dans son ensemble contrairement aux mesures sur les images MET-HR qui ne permettent qu'une mesure localisée et ne considèrent que les particules bien définies et contrastées. De plus, l'affinement Rietveld permet d'éviter les incertitudes dues à l'opérateur que l'on peut retrouver sur des mesures de taille de particules par MET-HR.[56] L'écart noté pour la taille de particules de ThO_2 à 485 °C (12 h) peut notamment être attribué à ce type d'erreur.

Tableau 10 : Tailles des particules d'AnO₂ déterminées par mesures MET-HR et affinements Rietveld à partir des données DRX. Les paramètres de maille correspondants déterminés par DRX sont également donnés pour chaque échantillon.

Echantillon	Taille des particules par MET-HR (nm)	Taille des particules par DRX (nm)	Paramètre de maille (Å)
ThO ₂ n-PWD 485 °C (2 h)	7,7 ± 1,4	5,7 ± 0,1	5,6009(3)
ThO ₂ n-STR 485 °C (4 h)	7,6 ± 2,1	6,4 ± 0,7	5,6016(3)
ThO ₂ n-STR 485 °C (12 h)	3,8 ± 0,9	8,0 ± 0,4	5,6025(2)
ThO ₂ n-STR 600 °C (2 h)	9,8 ± 2,5	8,7 ± 0,9	5,5993(2)
ThO ₂ n-PWD 1000 °C (2 h)	38,6 ± 19,0	48,6 ± 2,7	5,5963(1)
ThO ₂ 1000 °C (2 h)	66,6 ± 27,1	63,6 ± 1,5	5,5963(4)
Colloïde de Pu(IV)	2,9 ± 0,4 [4]	-	-
PuO ₂ n-PWD 485 °C (2 h)	4,6 ± 1,0	5,1 ± 0,1	5,4014(3)
PuO ₂ n-STR 485 °C (2 h)	5,2 ± 1,1	7,6 ± 0,3	5,3980(2)
PuO ₂ n-STR 485 °C (12 h)	6,1 ± 1,4	-	-
PuO ₂ n-STR 660 °C (2 h)	12,2 ± 3,3	17,0 ± 1,2	5,4021(1)
PuO ₂ n-STR 660 °C (16 h)	-	25,4 ± 1,7	5,3970(1)
PuO ₂ 1200 °C (1 h)	200,0*	193,0 ± 12,4	5,3938(1)
PuO ₂ [III] n-STR 485 °C (2 h)	6,2 ± 1,3	7,4 ± 0,4	5,3979(2)
PuO ₂ [III] n-STR 485 °C (12 h)	7,3 ± 1,9	7,9 ± 0,2	5,3969(1)
PuO ₂ [III] n-STR 660 °C (2 h)	16,0 ± 4,5	14,3 ± 1,1	5,4005(1)

*valeur arbitraire tirée de la littérature et obtenue par conversion de précurseurs oxalates de cérium et de plutonium à >1000 °C [225,228,246] ; les paramètres de maille rapportés mesurent 5,396-5,3975 Å pour PuO₂ bulk[100,103,247,248] et 5,592-5,597 Å pour ThO₂ bulk[104,108,222,226,249].

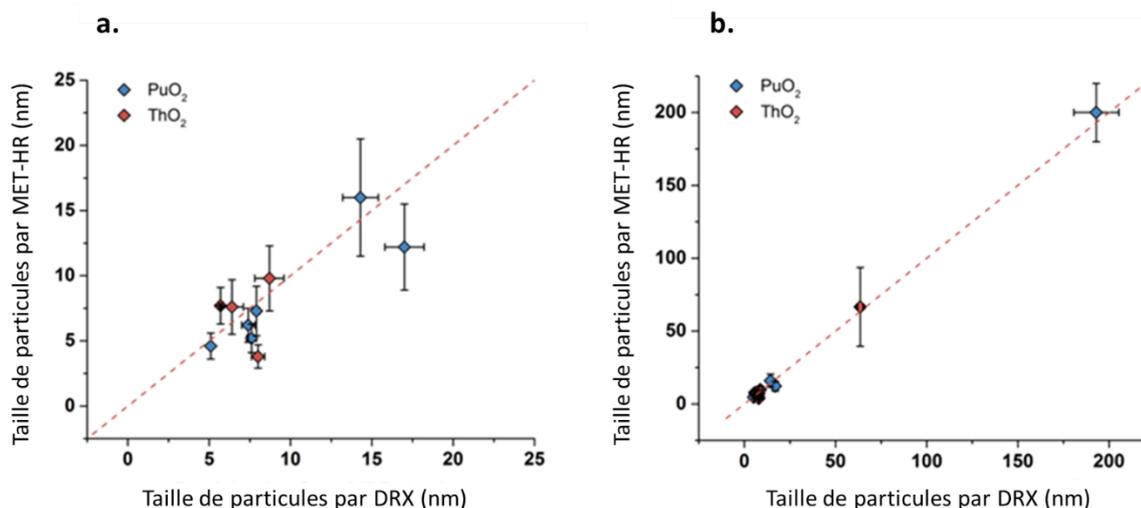


Figure 33 : Corrélation des mesures de taille de particules obtenues par MET-HR (mesures sur les images) et par DRX (affinement Rietveld) pour les petites valeurs (a.) et les plus grandes valeurs (b.) de taille de particules. La ligne rouge est la fonction bissectrice.

Une légère augmentation du paramètre de maille est généralement observée avec la diminution de la taille des particules de PuO₂ et ThO₂ qui composent ces échantillons (**Tableau 10**). Ce phénomène peut être attribué à une contrainte de surface négative due à des différences de coordination à la surface du matériau.[11] Une compression ou une expansion du réseau cristallin peut alors être observée en fonction du matériau étudié.[11,95,250] Nafday et al. ont montré que le paramètre de maille de nanoparticules métalliques présente

une tendance opposée avec la diminution de la taille des particules en fonction de leur symétrie.[12] Ainsi, les nanoparticules avec une structure cubique à faces centrées se contractent généralement avec la diminution de la taille des particules tandis qu'une expansion du réseau est observée pour celles avec une structure cubique centrée. La présence d'atomes d'oxygène à la surface des nanoparticules peut expliquer ce phénomène. Dans un autre exemple, une augmentation du paramètre de maille a été rapportée pour des nanoparticules de CeO₂ plus petites que 20 nm.[8,9] Récemment, une expansion du réseau cristallin a été observée pour des nanoparticules de ThO₂ présentant différentes tailles. Cette expansion a été attribuée à un effet de traction sur le réseau cristallin lié à la présence d'espèces hydroxyles et carbonates à la surface des nanoparticules.[95] Un paramètre de maille de $a_0 = 5,600(6)$ Å a été rapporté pour des nanoparticules de ThO₂ de 14 nm.[108] Bouexiere et al. ont rapporté un paramètre de maille a_0 de $5,4042(2)$ Å pour des nanoparticules de PuO₂ préparées par décomposition hydrothermale d'oxalates et mesurant $3,7 \pm 1,0$ nm.[251] Popa et al. ont rapporté des valeurs de paramètre de maille allant de $5,611(1)$ à $5,613(1)$ Å pour des nanoparticules de ThO₂ mesurant entre $6,1 \pm 0,7$ et $7,1 \pm 0,9$ nm ainsi qu'une valeur de paramètre de maille de $5,397(1)$ Å pour des nanoparticules de PuO₂ de $3,7 \pm 1,0$ nm.[116] Les valeurs de paramètre de maille des oxydes de thorium et de plutonium synthétisés dans cette étude sont en accord avec celles rapportées dans la littérature.

Une taille de particules plus faible est généralement observée pour les échantillons de PuO₂ en comparaison avec ThO₂ pour des conditions de calcination similaires (**Figure 33**). Ce phénomène peut être attribué aux différences de mécanisme et de température lors de la décomposition du précurseur oxalate pour ces deux oxydes en accord avec les observations rapportées par Tyrpekl et al. et Orr et al.[107,108] La nanostructuration des oxydes obtenus par voie oxalique semble être contrôlée par la température et la durée de calcination avec une perte de cette organisation à l'échelle nanoscopique lorsque ces deux paramètres augmentent. La durée du traitement thermique à une température donnée a cependant un effet moins important sur la taille des nanoparticules que la température de calcination. Par exemple, les échantillons de PuO₂ obtenus par conversion thermique d'oxalates de Pu(III) à 485 °C présentent une taille de particules de $6,2 \pm 1,3$ nm et $7,3 \pm 1,9$ nm pour des durées de traitement de 2 h et 12 h, respectivement contre une taille de particules de $16,0 \pm 4,5$ nm pour l'échantillon de PuO₂ obtenu à partir du même oxalate de Pu(III) calciné à 660 °C (2 h). La croissance des particules avec la température observée dans cette étude est en accord avec la littérature.[108,116,251] Pour finir, cette morphologie et cette nanostructuration ont déjà été observées sur des échantillons de ThO₂, UO₂ et PuO₂ obtenus par calcination d'oxalates à basse température.[4,108]

L'affinement Rietveld effectué à partir de l'analyse DRX a également permis d'extraire le paramètre de contrainte (ou « strain ») pour les échantillons d'oxydes de thorium. Le paramètre de contrainte permet de quantifier l'ensemble des défauts présents dans la structure cristalline tels que les joints de grains, les lacunes, les distorsions du réseau, etc. Ce

paramètre n'a pas pu être évalué correctement sur les diffractogrammes obtenus pour les échantillons de PuO_2 en raison de la résine époxy utilisée pour fixer les échantillons sous forme de poudre sur le support. La variation de ce paramètre en fonction de la taille des particules de ThO_2 est représentée sur la **Figure 34**. De la même manière que pour le paramètre de maille, la valeur de contrainte augmente avec la diminution de la taille des particules. Cette tendance est encore plus importante pour les particules de taille inférieure à 10 nm. Ces observations mettent en évidence une augmentation des défauts structuraux pour les plus petites particules. Une augmentation similaire du paramètre de contrainte avec la diminution de la taille des particules a été rapporté pour des nanoparticules de CeO_2 (3-30 nm) et est attribuée à la formation de lacunes d'oxygène et à l'introduction d'ions Ce^{3+} dans la structure cristalline de l'oxyde de cérium.[8,252]

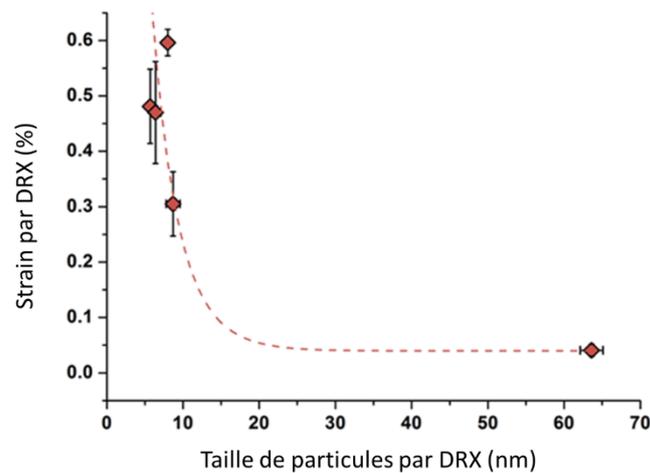


Figure 34 : Paramètre de contrainte (strain, %) en fonction de la taille des particules (nm) déterminé par DRX (affinement Rietveld) pour les échantillons de ThO_2 .

Les images de microscopie AFM obtenues sur les différents échantillons d'oxydes de thorium ainsi que sur le précurseur oxalate de thorium sont présentées en **Figure 35**. La nanostructuration des oxydes de thorium préparés à basse température (i.e., 485 et 600 °C) peut être clairement observée. Elle disparaît avec l'augmentation de la température de calcination comme en atteste l'image obtenue sur ThO_2 calciné à 1000 °C. Il est intéressant de constater l'absence de nanostructuration pour le précurseur oxalate qui présente des grains compris entre 50 et 100 nm. Cette observation confirme que cette organisation nanoscopique est formée pendant la décomposition du précurseur oxalate et dépend des conditions de calcination. La caractérisation de ce précurseur par MET-HR n'a pas pu être effectuée en raison de la dégradation de l'oxalate de Th(IV) sous le faisceau d'électrons.

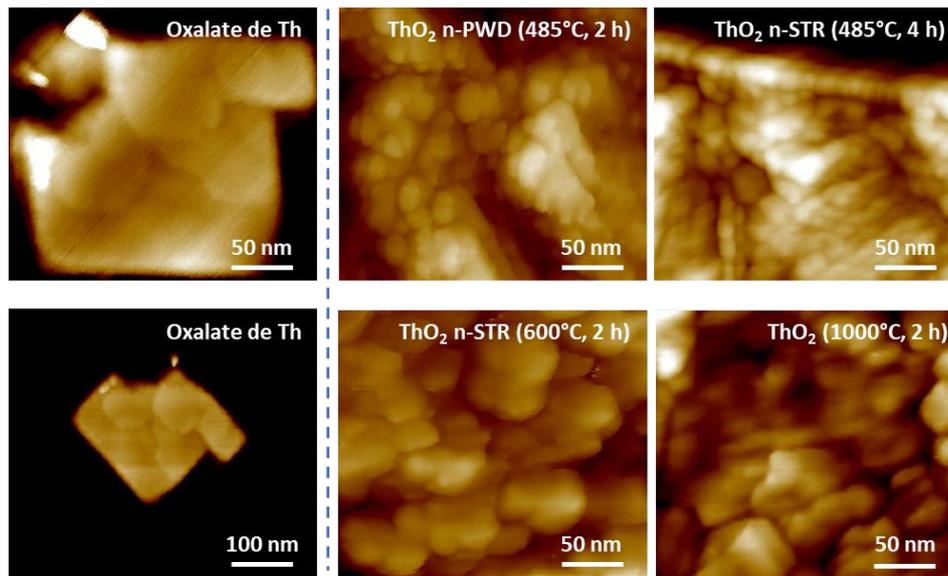


Figure 35 : Images AFM soulignant l'organisation à l'échelle nanoscopique des échantillons de ThO_2 . L'absence de nanostructuration est mise en évidence pour le précurseur d'oxalate de Th.

Les analyses de ces échantillons de ThO_2 par spectroscopie Raman (**Figure 36.a**) démontrent un élargissement et un déplacement de la bande T_{2g} située à 465 cm^{-1} vers les faibles nombres d'onde lorsque la température de calcination de l'oxyde diminue (i.e., avec la diminution de taille des particules). Cette observation est attribuée au confinement de phonons qui est une caractéristique des matériaux nanocristallins.[1,108,116,253] Ces signatures spectrales particulières ont déjà été rapportées par plusieurs auteurs, notamment lors d'études de ThO_2 nanocristallin par spectroscopie Raman.[108,116,254,255] L'augmentation de la largeur à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum) est directement liée à la diminution de la taille des particules qui composent l'oxyde tandis que le déplacement de la bande T_{2g} peut être attribué à une expansion du volume, la distribution de la taille de grains, la présence de défauts, au paramètre de Grüneisen (qui représente la variation de volume de la structure cristalline en fonction de la fréquence du phonon), etc.[108]

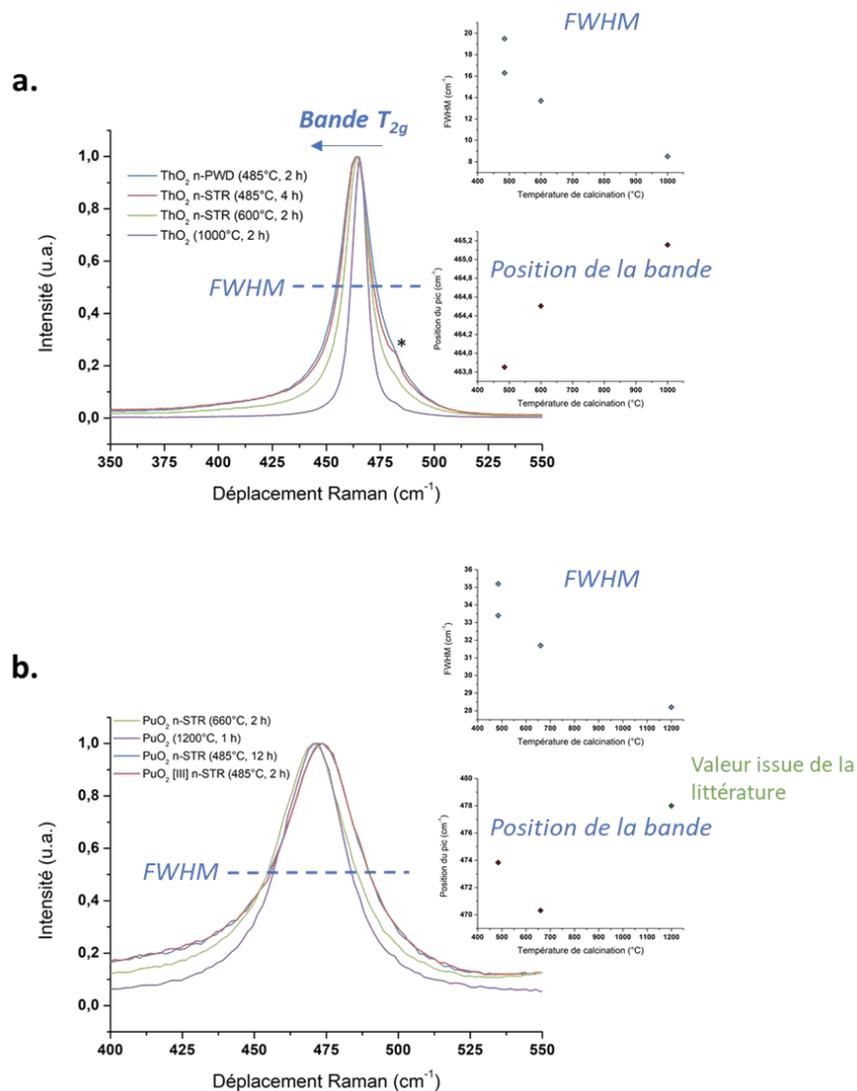


Figure 36 : Spectres Raman observés pour les échantillons de (a.) ThO₂ et (b.) PuO₂ obtenus à différentes températures de calcination. *Artefact attribué à une poussière sur le miroir du spectromètre. Les inserts représentent la variation du paramètre FWHM et de la position de la bande T_{2g} en fonction de la température de calcination. Note : la valeur de la position de la bande T_{2g} pour PuO₂ à 1200°C dans l'insert est issue de la littérature.[256,257]

L'analyse des échantillons de PuO₂ par spectroscopie Raman permet d'observer un comportement similaire avec notamment un élargissement et un déplacement de la bande T_{2g} située à 478 cm⁻¹ (valeur issue de la littérature) vers les faibles nombres d'onde lorsque la température de calcination diminue (**Figure 36.b**). Il existe peu d'études dans la littérature portant sur la caractérisation d'oxydes de plutonium nanocristallins par spectroscopie Raman. Manara et al. ainsi que Naji et al. ont étudié la signature spectrale particulière de l'oxyde de plutonium par spectroscopie Raman.[256,257] Le spectre consiste en une bande principale à 478 cm⁻¹ attribuée au mode vibrationnel T_{2g} et à deux bandes situées à 2130 cm⁻¹ et 2610 cm⁻¹ qui correspondent aux transitions de champ électrique cristallin T₁ → T₅ et T₁ → T₃, respectivement. Une étude récente traite cependant de la caractérisation d'agrégats de particules de PuO₂ par micro-spectroscopie Raman.[258] L'effet de la chaleur induite par la puissance du laser ainsi que le recuit du matériau sur les spectres Raman de PuO₂ est mis en

évidence. Une diminution du paramètre FWHM est observée avec l'augmentation de la température de recuit du matériau ainsi qu'un déplacement de la bande T_{2g} jusqu'à 480 cm^{-1} . L'augmentation de la température de recuit dû à la puissance du laser peut être comparée à l'augmentation de la température de calcination des échantillons de PuO_2 dans notre étude. Il faut cependant noter l'écart entre la valeur de la position de la bande T_{2g} de l'échantillon PuO_2 calciné à 1200 °C (471 cm^{-1}) et celle issue de la littérature pour un PuO_2 fritté à 1200 °C (478 cm^{-1}). Une caractérisation supplémentaire de cet échantillon par spectroscopie Raman est donc nécessaire afin de confirmer la position de la bande T_{2g} à haute température.

La première partie de cette étude a permis de confirmer la nature cristalline ainsi que la nanostructuration des échantillons de PuO_2 et ThO_2 préparés par voie oxalique ou basique. Une taille de particules inférieure à 10 nm est mesurée pour les oxydes calcinés à des températures relativement faibles. Les différentes techniques de caractérisation utilisées (analyses DRX, MET-HR, AFM et spectroscopie Raman) démontrent un effet de la taille des particules qui composent ces oxydes sur leur structure cristalline, notamment par une augmentation du paramètre de maille et de la contrainte (défauts structuraux) qui augmentent de façon importante lorsque la taille des particules diminue. Des signatures spectrales particulières sont observées en Raman avec la diminution de la taille des particules pour ThO_2 et PuO_2 et qui sont caractéristiques de matériaux nanocristallins. De manière générale, les oxydes de thorium et de plutonium présentent un comportement similaire au regard de leur nanostructuration et de la taille des particules qui composent ces échantillons. Les différences notées résultent de différences dans les mécanismes de décomposition des oxalates.

II. Etude de la structure locale d'An(IV) par spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS)

Les spectres XANES obtenus pour une sélection d'échantillons d'oxydes de thorium et de plutonium sont présentés en **Figure 37**. Un seuil d'absorption maximum (raie blanche) est noté à $16307,5 \pm 0,5\text{ eV}$ et $18067,6 \pm 0,5\text{ eV}$, respectivement, ce qui témoigne d'une structure électronique identique pour un même oxyde (différence $< 1\text{ eV}$). La spectroscopie XANES est sensible à l'état chimique et à la structure locale de l'atome photoabsorbeur. Pour une nanoparticule, l'environnement de l'atome absorbeur peut varier si l'on compare les atomes de bulk et de surface. Par ailleurs, certaines études ont démontré que la forme de la particule (et les modifications de distances, d'angles et de symétrie que cela peut impliquer) peut modifier les spectres XANES.[96,250] Vitova et al. ont rapporté des modifications sur les spectres XANES de solutions aqueuses et colloïdales de Pu qui peuvent être attribuées à la présence des états d'oxydation Pu(V)/Pu(VI), à des liaisons Pu-OH/Pu-OH₂ ou encore à des lacunes d'oxygène à la surface des particules.[259] Ici, un bon accord est observé entre les différents spectres XANES obtenus pour un même oxyde en termes de forme, position de seuil et intensité ce qui indique la prédominance de l'état d'oxydation (+IV) pour tous les

échantillons étudiés en accord avec la littérature.[4,123] Les mesures synchrotron effectuées sur les échantillons de ThO₂ et PuO₂ pendant plusieurs jours ne présentent pas de variation significative du spectre XANES ce qui confirme l'absence de transformations redox et la stabilité des échantillons sous le faisceau au cours de cette étude. Cependant, une légère diminution de l'intensité de la raie blanche est observée pour ThO₂ n-PWD et PuO₂ n-PWD. Cela peut être expliqué par une variation de la symétrie locale autour de certains atomes absorbeurs de Th et de Pu pour les plus petites particules. Néanmoins, l'analyse des spectres XANES au seuil L_{III} du Pu uniquement ne permet pas d'écarter la contribution potentielle d'autres degrés d'oxydations pour les échantillons de PuO₂. L'utilisation de techniques XANES à haute résolution (HERFD par exemple) ainsi que des mesures au seuil M du Pu pourraient fournir des informations supplémentaires.[259–262] Par exemple, Gerber et al. ont récemment confirmé la présence de Pu au degré d'oxydation (IV) uniquement dans des nanoparticules de PuO₂ synthétisées à partir de précurseurs de Pu(III), Pu(IV) et Pu(V) à l'aide de la méthode HERFD au seuil M₄ du Pu.[262]

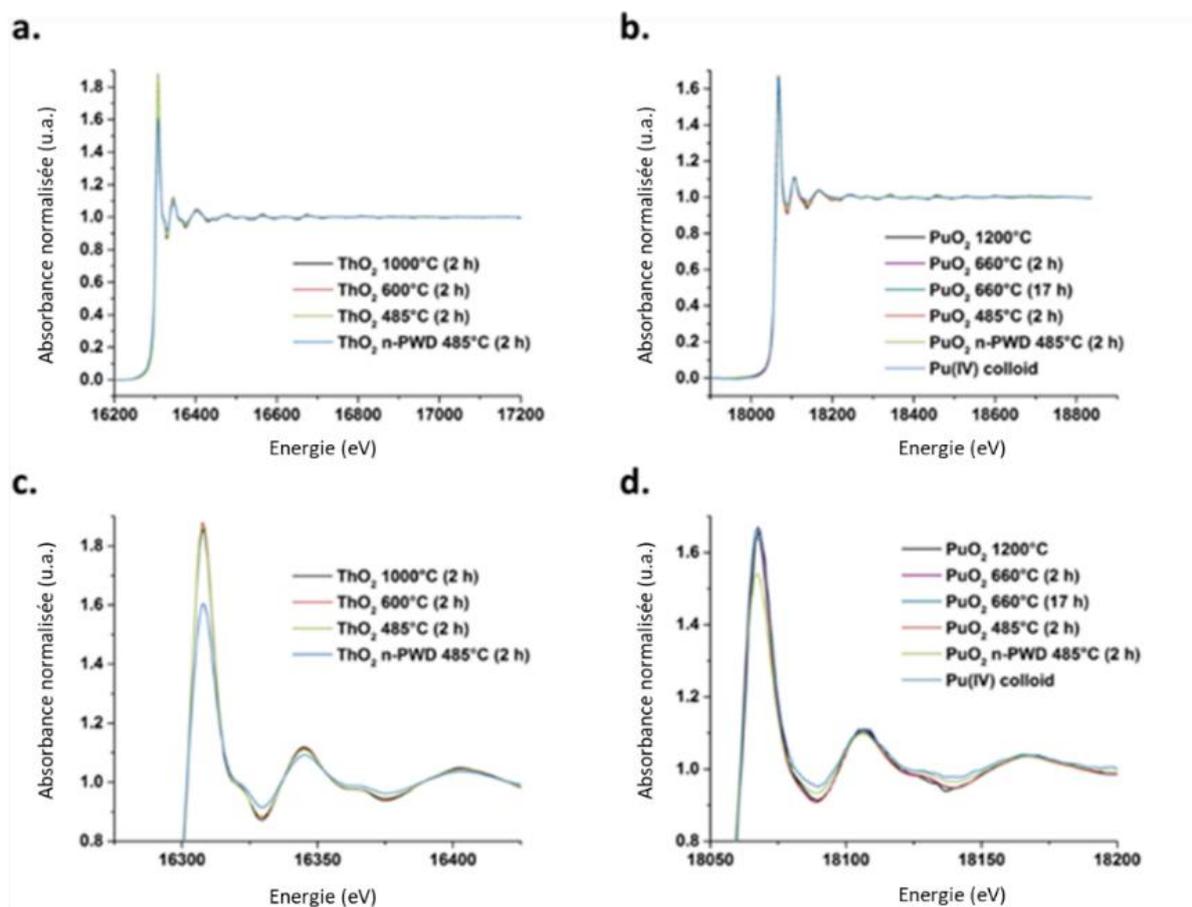


Figure 37 : Spectres XANES normalisés pour les échantillons de ThO₂ (a., c.) et de PuO₂ (b., d.) obtenus à différentes températures de calcination.

La **Figure 38** représente les spectres EXAFS expérimentaux $k^3\chi(k)$ en fonction du vecteur d'onde k (avec $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$) pour une sélection d'échantillons de ThO₂ et PuO₂. Un spectre simulé de PuO₂ théorique qui cristallise dans la structure de type cfc (groupe d'espace Fm-3m)

est ajouté pour comparaison ainsi que le spectre EXAFS d'un colloïde de Pu(IV) obtenu expérimentalement lors d'une précédente étude.[4] Quelle que soit la nature de l'oxyde, deux types d'oscillations sont observées : des oscillations à basses fréquences entre 2 et 10 Å⁻¹ qui sont attribuées à la sphère de coordination An-O, ainsi que des oscillations à plus hautes fréquences qui deviennent prédominantes à k = 10 Å⁻¹ et qui correspondent à des interactions An-An.

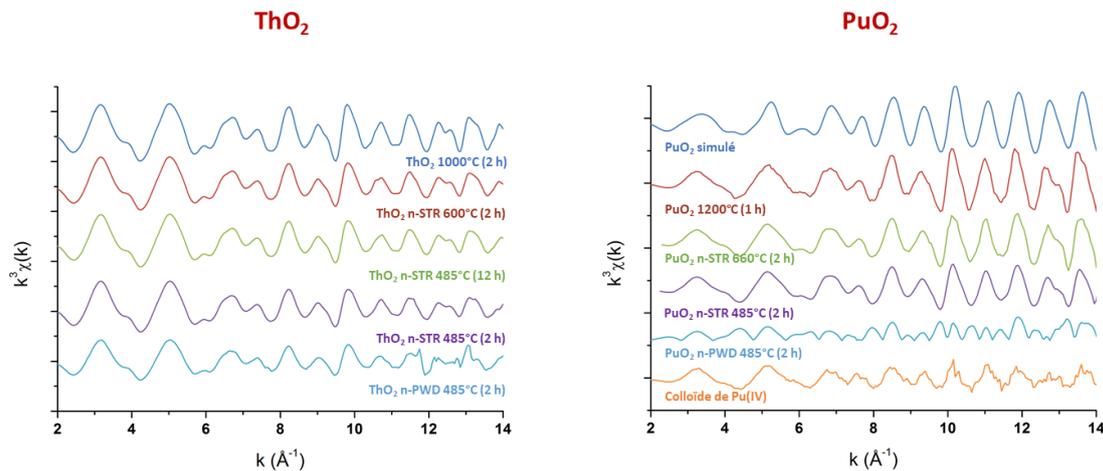


Figure 38 : Spectres EXAFS expérimentaux représentant $k^3\chi(k)$ en fonction du vecteur k observés pour les échantillons de ThO_2 (à gauche) et PuO_2 (à droite) obtenus par calcination des précurseurs à différentes températures.

Les transformées de Fourier associées au signal EXAFS pour les différents échantillons de ThO_2 et PuO_2 sont représentées sur la **Figure 39**. Deux pics situés à $R-\varphi = 1,93 \text{ \AA}$ et $3,80 \text{ \AA}$ pour ThO_2 et $R-\varphi = 1,84 \text{ \AA}$ et $3,71 \text{ \AA}$ pour PuO_2 peuvent être respectivement attribués aux sphères de coordination An-O et An-An dans la structure cristalline fluorine des AnO_2 (distances non corrigées pour le déphasage). Les spectres EXAFS ainsi obtenus et leurs transformées de Fourier correspondantes sont en accord avec la littérature traitant de ThO_2 ou PuO_2 . [95,99–101,249] Une forte diminution de l'intensité des deux pics correspondants aux sphères de coordination An-O et An-An est observée avec la diminution de la température de calcination pour les échantillons de ThO_2 et PuO_2 . Cette modification dans la structure locale des actinides peut être attribuée à une diminution de la cristallinité dans l'échantillon ce qui affecte l'ordre local dans le matériau à l'état de bulk. Elle peut également être liée à la variation de la taille des particules qui entraîne une diminution des nombres de coordination à l'échelle nanométrique. Cet effet de la taille des particules est clairement observé dans l'ordre à longue distance ($R-\varphi = 6 \text{ à } 10 \text{ \AA}$). En effet, les sphères de coordination plus éloignées sont très prononcées pour ThO_2 et PuO_2 calcinés à haute température et deviennent moins définies avec la diminution de la taille des particules de l'oxyde. Plusieurs études ont montré que l'effet de la taille des particules et du nombre réduit d'atomes coordonnés à la surface d'une particule peut entraîner des modifications sur les spectres d'absorption des rayons X qui deviennent particulièrement importantes pour les plus petites particules (augmentation du rapport atomique surface-sur-volume). [95,96]

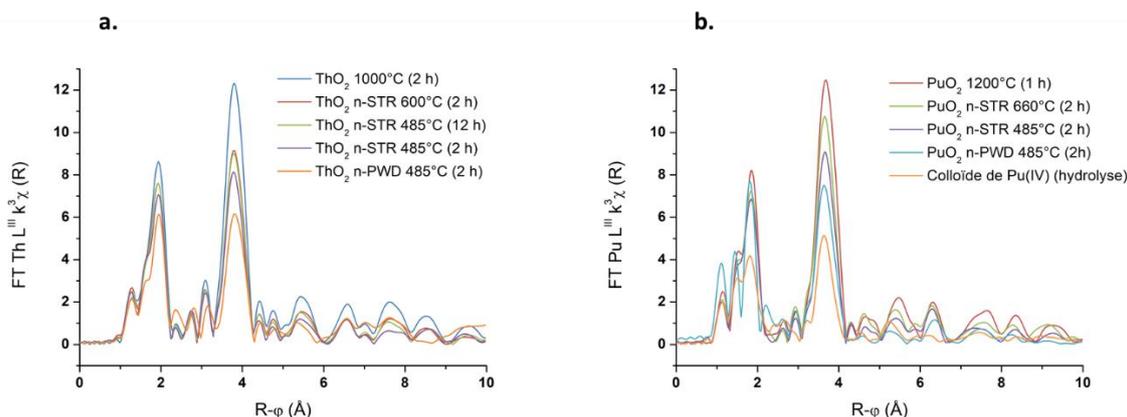


Figure 39 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS pour une sélection d'échantillons de ThO_2 (a.) et PuO_2 (b.).

Par ailleurs, une distorsion de la sphère de coordination An-O accompagnée d'un éclatement de cette sphère sont observés avec la diminution de la température de calcination quel que soit l'oxyde considéré (**Figure 40**). Ces modifications sont accentuées pour les échantillons AnO_2 n-PWD et pour le colloïde de Pu(IV) qui sont composés des particules les plus petites. Ce phénomène a déjà été rapporté dans la littérature pour des échantillons de PuO_2 . Les auteurs l'expliquent par une contribution de plusieurs distances Pu-O dans l'oxyde.[4,100–102,233] L'éclatement de la sphère Pu-O a notamment été attribué à des liaisons courtes oxo présentes dans les ions Pu(V) et Pu(VI) suggérant ainsi leur présence dans l'oxyde et la formation de l'espèce PuO_{2+x} . Dans le cadre de notre étude, les transformées de Fourier obtenues sur les spectres EXAFS des échantillons de ThO_2 présentent des modifications similaires à celles observées pour PuO_2 qui ne peuvent pas être expliquées par la présence de liaisons oxo. En effet, le thorium existe uniquement au degré d'oxydation +IV ; la distorsion et l'éclatement de la sphère An-O observés ici pour les deux oxydes (ThO_2 et PuO_2) requièrent donc une autre explication. Une précédente étude portant sur la synthèse et la caractérisation de colloïdes de plutonium a permis de corrélérer la distorsion de la sphère Pu-O et la taille des nanoparticules de PuO_2 qui composent ces colloïdes.[4] Dans cette étude, une forte modification des spectres EXAFS a été observée avec la diminution de la taille des particules. En décomposant la sphère de l'oxygène à l'aide de trois sous-couches, les auteurs ont montré que la distorsion de la couche An-O peut être attribuée à une concentration élevée d'atomes non-coordinés, à la présence d'espèces hydrolysées et à des liaisons μ_3 -oxo pouvant exister à la surface de la particule d'oxyde. Lorsque la taille des particules diminue (typiquement en dessous de 10 nm), la contribution de ces espèces devient plus importante par rapport aux atomes de bulk, impliquant ainsi une modification des spectres EXAFS par rapport à ceux des références pour lesquelles la contribution des atomes de surface est insignifiante. Certains auteurs ont en effet montré que 30% des atomes de Pu sont à la surface pour une particule de PuO_2 de 2,9 nm.[4] Amidani et al. ont rapporté qu'un modèle de particule de ThO_2 de 2,1 nm présente 68% de l'ensemble des cations à sa surface.[96] Par ailleurs, les échantillons de ThO_2 ont également été analysés par la fonction de distribution de paires (Annexe 3). Cependant, il n'y a pas de différence notable observée entre les échantillons calcinés à 485 °C et à 1000 °C. De plus, ces mesures RDF sont limitées en raison de l'absorption forte du Th.

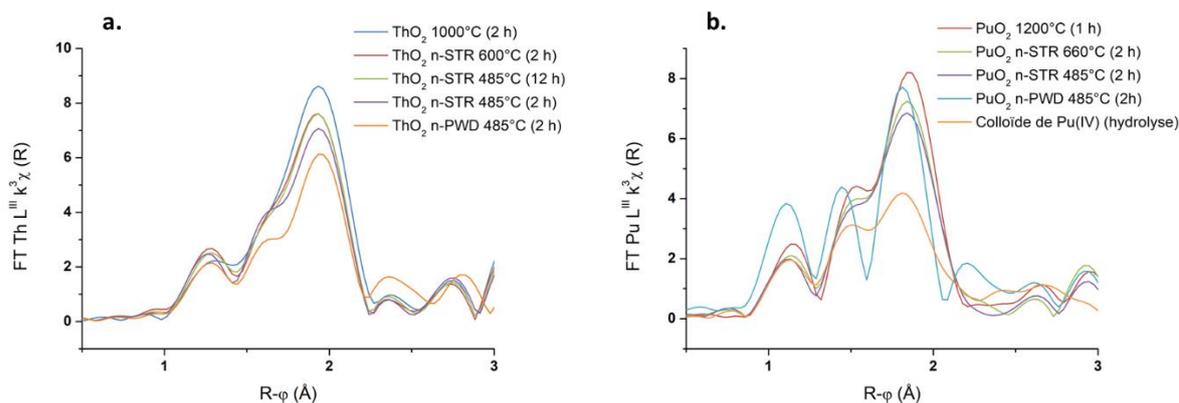


Figure 40 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS centrées sur la sphère de coordination An-O pour les échantillons de (a.) ThO_2 et (b.) PuO_2 obtenus par calcination des précurseurs à différentes températures.

Bien que « simple » d'un point de vue cristallographique, la description des oxydes d'actinides cristallisant dans la structure cfc (groupe d'espace Fm-3m) par spectroscopie EXAFS reste sujette à discussions et manque d'une procédure simple et standardisée pour la comparaison des résultats. L'analyse des données EXAFS peut effectivement donner lieu à de mauvaises interprétations ou à la génération d'artefacts liés au traitement du signal (soustraction du bruit de fond, transformée de Fourier, ajustement de la courbe, etc.). Par exemple, le nombre de sous-couches utilisées pour ajuster la première sphère de coordination An-O pour PuO_2 peut être très différent en fonction des études considérées. Conradson et al. utilisent jusqu'à 8 modèles de sous-couche Pu-O pour expliquer les spectres EXAFS expérimentaux obtenus sur une vingtaine d'échantillons de PuO_2 . Ces modèles reproduisent bien les données expérimentales mais l'interprétation reste compliquée en raison du nombre important de paramètres structuraux qui varient.[100–102] De plus, cette approche n'est pertinente que si l'on prend des valeurs contraintes ou fixes pour plusieurs paramètres (énergie de seuil ΔE_0 , facteur de Debye-Waller DWF, nombres de coordination). Les ajustements de spectres EXAFS expérimentaux avec une seule couche d'oxygène permettent d'obtenir de bons résultats pour des échantillons de PuO_2 calcinés à haute température (bulk). Les ajustements ne sont, en revanche, pas réalistes pour les nanoparticules de PuO_2 avec notamment un DWF trop élevé pour la première sphère Pu-O. La plupart des auteurs attribuent ce DWF élevé à un désordre local important qui entraîne également des erreurs sur les paramètres structuraux ajustés.[123,263] Par conséquent, l'utilisation d'un nombre réduit de sous-couches d'oxygène semble être un bon compromis pour reproduire les données expérimentales pour PuO_2 , que ce soit sous la forme de bulk ou de nanoparticule, avec des paramètres ajustés raisonnables.[4,111,148,264]

Dans le cadre de notre étude, les sphères de coordination An-O ont été filtrées et ajustées séparément afin d'améliorer la qualité de l'ajustement des données EXAFS et d'éviter de potentielles erreurs d'interprétation. De plus, le traitement des données a été standardisé afin que toutes les données soient traitées de manière similaire. Les paramètres structuraux sont donc obtenus en considérant séparément la première et la seconde sphère de coordination. Pour la sphère de coordination An-O, la normalisation et la soustraction du bruit de fond est

effectuée sur les spectres d'absorption coupés à $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$. Le signal EXAFS ainsi obtenu subit une transformée de Fourier dans la plage de k comprise entre 2,5 et 10 \AA^{-1} . Une transformée de Fourier inverse est ensuite effectuée afin d'isoler la première sphère An-O sélectionnée entre $R-\varphi = 1,1 \text{ \AA}$ et $R-\varphi = 2,5 \text{ \AA}$. Les oscillations de la première sphère ainsi extraites sont ensuite ajustées avec un modèle à une seule couche d'oxygène. Le seul paramètre variable est le facteur de Debye-Waller (DWF). Le nombre de coordination (CN = 8) et les distances An-O ($2,41 \text{ \AA}$ pour Th et $2,33 \text{ \AA}$ pour Pu) sont fixés en accord avec la structure fluorine idéale de ThO_2 et PuO_2 . [263] Le facteur de Debye-Waller peut être associé au désordre structural local du matériau considéré ; il permet de sonder avec un seul paramètre la variation des formes et des domaines cristallins, la présence de défauts structuraux et l'environnement du nanomatériau. [265] En d'autres termes, le fait de fixer le nombre de coordination et la distance An-O tout en laissant varier le facteur de Debye-Waller dans l'étape d'ajustement permet de quantifier et faire varier un désordre structural local nécessaire pour que la sphère An-O corresponde à celle de la structure AnO_2 idéale. En revanche, les paramètres structuraux relatifs à la sphère de coordination An-An ont été ajustés en laissant varier librement le nombre de coordination, la distance An-An et le facteur de Debye-Waller dans le domaine $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$ de la fonction EXAFS.

Les paramètres structuraux issus de la procédure standardisée décrite ci-dessus sont consignés dans le **Tableau 11** pour les deux sphères de coordination des oxydes de thorium et de plutonium étudiés. Une augmentation notable du paramètre DWF de la sphère de l'oxygène est observée avec la diminution de la température de calcination utilisée pour la préparation des oxydes. Une valeur de $4,9 \pm 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ est obtenue pour le paramètre DWF de l'échantillon de ThO_2 obtenu par calcination à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce paramètre augmente jusqu'à $6,9 \pm 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ pour l'échantillon obtenu à $485 \text{ }^\circ\text{C}$ (voie oxalique). Les échantillons de PuO_2 présentent une tendance similaire avec une valeur de DWF de $5,9 \pm 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ pour PuO_2 calciné à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ et $7,0 \pm 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ pour celui obtenu à $485 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce paramètre augmente fortement pour les échantillons composés des nanoparticules les plus petites, c'est-à-dire les nanopoudres de ThO_2 ($9,5 \pm 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$) et PuO_2 ($8,9 \pm 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$) obtenues à $485 \text{ }^\circ\text{C}$ et le colloïde de Pu(IV) qui atteint $12,1 \pm 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$.

Tableau 11 : Paramètres structuraux obtenus à partir des données EXAFS des différents échantillons de ThO₂ et PuO₂. R-facteur 4,5 %, DWF : facteur de Debye-Waller, S₀² = 0,9, CN : nombre de coordination, ΔE₀ = 4,8 eV.

Echantillon	DWF sphère An-O (10 ⁻³ Å ²)	CN sphère An-An	DWF sphère An-An (10 ⁻³ Å ²)	Distance An-An (Å)
ThO ₂ n-PWD 485 °C (2 h)	9,5 ± 1,1	6,3 ± 1,9	6,2 ± 0,4	3,97 ± 0,02
ThO ₂ n-STR 485 °C (4 h)	6,9 ± 1,1	7,8 ± 1,3	5,3 ± 0,3	3,96 ± 0,01
ThO ₂ n-STR 485 °C (12 h)	6,4 ± 1,1	8,8 ± 1,4	4,9 ± 0,3	3,97 ± 0,01
ThO ₂ n-STR 600 °C (2 h)	6,1 ± 1,1	8,9 ± 1,6	4,9 ± 0,3	3,97 ± 0,01
ThO ₂ 1000 °C (2 h)	4,9 ± 1,1	12,4 ± 1,2	3,9 ± 0,4	3,97 ± 0,01
Colloïde de Pu(IV)	12,1 ± 0,9	5,6 ± 2,1	5,6 ± 1,6	3,80 ± 0,01
PuO ₂ n-PWD 485 °C (2 h)	8,9 ± 1,0	9,5 ± 1,3	4,9 ± 0,7	3,80 ± 0,02
PuO ₂ n-STR 485 °C (2 h)	7,0 ± 1,1	11,8 ± 1,8	5,6 ± 0,6	3,81 ± 0,01
PuO ₂ n-STR 660 °C (2 h)	6,8 ± 1,2	10,4 ± 2,0	4,3 ± 0,7	3,81 ± 0,03
PuO ₂ n-STR 660 °C (16 h)	6,1 ± 1,2	12,1 ± 1,7	4,9 ± 0,6	3,82 ± 0,01
PuO ₂ 1200 °C (1 h)	5,9 ± 1,2	12,0 ± 2,9	4,2 ± 0,9	3,84 ± 0,02

La variation du paramètre DWF ainsi obtenu pour la sphère An-O est représentée sur la **Figure 41.a** en fonction de la taille des particules d'oxyde d'actinide déterminée par DRX (affinement Rietveld). Cette représentation souligne le comportement similaire des échantillons de ThO₂ et PuO₂ avec une augmentation significative du DWF de la première sphère An-O corrélée à la diminution de la taille des particules qui composent ces oxydes. Ce phénomène est accentué pour une taille de particules inférieure à 10-20 nm. Ces observations peuvent être comparées avec les paramètres structuraux calculés pour la sphère de coordination An-An (**Tableau 11** et **Figure 41.b**). Les paramètres de DWF et de distance An-An sont relativement stables tandis que le nombre de coordination ajusté diminue considérablement avec la diminution de la taille des particules qui composent les oxydes. Ce phénomène est également accentué pour les particules les plus petites ayant une taille comprise entre 10 et 20 nm, en accord avec les observations faites sur la première sphère An-O.

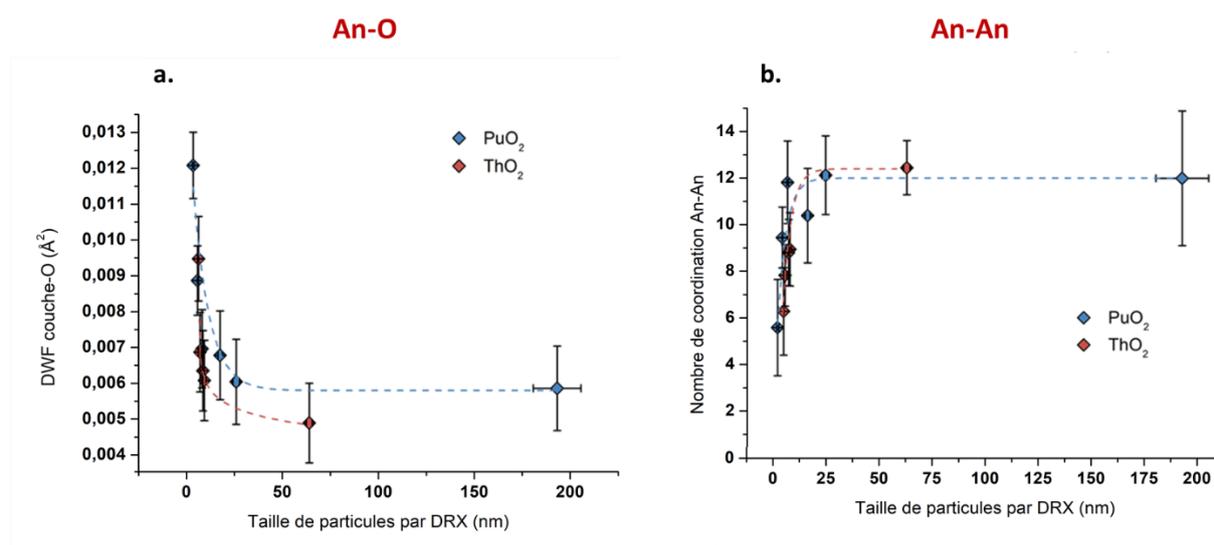


Figure 41 : Variation du DWF de la sphère An-O (a.) et du nombre de coordination An-An (b.) en fonction de la taille des particules pour PuO₂ (données en bleu) et ThO₂ (données en rouge) déterminée par DRX (affinement Rietveld).

III. Discussion

La spectroscopie EXAFS est connue pour être plus sensible à la structure locale de l'atome absorbeur en comparaison à la DRX. Cette dernière technique est en effet plus sensible à la périodicité des atomes et donne des informations moyennées sur la totalité de l'échantillon. La nature cristalline des échantillons a pu être confirmée dans ce travail au travers des analyses DRX, MET-HR mais également de spectroscopie EXAFS qui ne présente pas de variation très importante pour les distances An-An. Les observations décrites précédemment permettent d'établir un lien important entre la diminution de la taille des particules qui composent les échantillons et leur structure locale correspondante. Le paramètre DWF, qui est extrait des mesures EXAFS et qui permet de sonder le désordre cristallographique local, augmente de façon significative avec la diminution de la taille des nanoparticules qui composent les échantillons. De plus, cette augmentation est accentuée pour les échantillons composés des nanoparticules les plus petites (nanopoudres et colloïde de Pu(IV)). En comparaison du bulk, la surface des nanoparticules est beaucoup plus désordonnée et la diminution de leur taille se traduit par une augmentation du nombre d'atomes An(IV) à la surface de la nanoparticule (rapport S/V plus important) et une diminution du nombre de coordination moyen pour ces espèces (**Figure 41**).[250,266]

En plus du nombre de coordination plus faible, l'augmentation du paramètre DWF peut être associé à un effet de surface se traduisant par des contraintes de liaisons, des tensions locales, des distorsions du réseau qui entraînent des défauts structuraux. Ces effets sont soulignés par l'augmentation de la valeur de contrainte (extraite des affinements Rietveld, DRX) observée avec la diminution de la taille des particules des échantillons de ThO₂ (**Figure 34**). Ce paramètre de contrainte (ou « strain ») peut être comparé directement au paramètre DWF déterminé par EXAFS qui présente un comportement similaire avec la diminution de la taille des particules. Une étude réalisée précédemment au laboratoire de sonochimie dans les fluides complexes (LSFC) de l'ICSM a rapporté une distorsion de la sphère Pu-O sur les spectres EXAFS de colloïdes de Pu(IV).[4] Ce phénomène a été attribué à un effet de taille de particules et à la présence potentielle d'espèces hydrolysées, de liaisons μ₃-oxo et de molécules d'eau adsorbées à la surface des nanoparticules qui composent les colloïdes et qui peuvent être vues comme des défauts structuraux. Par conséquent, la distorsion et l'éclatement de la sphère An-O observée dans notre étude peuvent être attribués à un désordre structural conduit par un effet de surface des nanoparticules lié à la diminution de leur taille. En effet, la présence de ces défauts structuraux augmente fortement avec la diminution de la taille des nanoparticules d'oxyde. Le comportement similaire des nanoparticules de ThO₂ et PuO₂ confirme cette hypothèse en éliminant celle relative à la formation de PuO_{2+x} et suggérée dans la littérature. En effet, cette espèce ne peut pas être observée pour l'oxyde de thorium du fait de l'absence de phénomènes redox pour le thorium qui n'existe dans ces conditions qu'au degré d'oxydation +IV.

IV. Conclusions

Dans ce premier chapitre, les oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins préparés sous la forme d'oxydes nanostructurés, de nanopoudres ou de suspensions colloïdales ont été caractérisés par différentes techniques. Ces oxydes ont été synthétisés par conversion thermique d'oxalates et d'hydroxydes d'actinides à différentes températures de calcination. Les analyses DRX, MET-HR, AFM et Raman ont souligné la nature cristalline de ces échantillons de ThO₂ et PuO₂ qui présentent différentes tailles de particules. Particulièrement, une organisation à l'échelle nanoscopique avec une taille de particules inférieure à 10 nm est mise en évidence pour les oxydes d'actinides préparés par la voie oxalique avec une température de calcination relativement faible. Les nanopoudres d'oxydes d'actinides calcinées à 485 °C sont également constituées d'agglomérats de nanoparticules mesurant moins de 10 nm.

Dans la deuxième partie de cette étude, un lien a pu être établi entre la taille des nanoparticules de ThO₂ et PuO₂ qui composent les oxydes correspondants et leur structure locale sondée par spectroscopie EXAFS. Les échantillons de ThO₂ présentent un comportement très proche des échantillons de PuO₂ en terme de taille de particules et de structure locale sans la contribution d'autres états d'oxydation. Dans cette étude, une procédure standardisée pour le traitement des données obtenues par EXAFS a été proposée afin d'éviter de potentielles erreurs d'interprétation (génération d'artéfacts) et faciliter la comparaison des données. Ainsi, la diminution de la taille des particules a permis d'observer une diminution dans la cristallinité (nombre de coordination plus faible) et une forte modification de la sphère An-O (éclatement) sur les spectres EXAFS pour les échantillons de ThO₂ et PuO₂. L'hypothèse de la présence de degrés d'oxydation supérieurs du plutonium dans l'oxyde (PuO_{2+x}) a pu être écartée en raison du comportement similaire observé pour les oxydes de thorium et de plutonium. La modification de la première sphère An-O en lien avec la diminution de la taille des particules est plutôt attribuée à un désordre structural local entraîné par un effet de surface des nanoparticules. En effet, la diminution de la taille des particules se traduit par une augmentation du nombre d'atomes d'An(IV) à la surface qui est beaucoup plus désordonnée en comparaison du bulk. La présence de défauts structuraux, augmentant avec la diminution de la taille des particules qui composent l'oxyde, peut également être observée.

Cette étude a également démontré que la nanostructuration des oxydes d'actinides peut être contrôlée par la procédure de synthèse mais également par la température et la durée de calcination. La voie oxalique, qui représente la méthode de synthèse de référence dans l'industrie nucléaire, peut ainsi conduire à un PuO₂ nanostructuré à des températures de calcination relativement faibles.

CHAPITRE 4

Dissolution sonochimique de ThO₂ nanocristallin

L'utilisation de l'oxyde de thorium dans la nouvelle génération de combustibles nucléaires peut être envisagée en alternative à l'oxyde d'uranium en raison de l'abondance plus élevée du thorium naturel dans la croûte terrestre et de la production plus faible d'actinides mineurs pendant l'irradiation de combustible à base de thorium.[267–269] Cependant, l'oxyde de thorium est un matériau très réfractaire à la dissolution. La dissolution de cet oxyde dans l'acide nitrique est particulièrement faible en raison de l'absence de réactions redox possibles, ce qui constitue un problème pour l'étape de retraitement du combustible nucléaire basé sur ThO₂. [270,271] L'ajout d'acide fluorhydrique permet d'améliorer la dissolution de ThO₂ dans l'acide nitrique mais son utilisation dans le procédé de retraitement actuel est compliqué en raison des exigences de sécurité et de la forte corrosion des équipements. [272–276] L'oxyde de thorium avec une structuration à l'échelle nanoscopique peut cependant être proposé comme combustible nucléaire à base de thorium. La taille nanométrique des particules qui composent l'oxyde permet en effet d'augmenter sa réactivité et faciliter par exemple la préparation du combustible (frittage, homogénéité, densité, etc.). Par ailleurs, l'utilisation des ultrasons apparaît également comme une alternative efficace pour la dissolution de matériaux réfractaires tels que ThO₂, PuO₂, CeO₂, etc. [196,217,277] En plus des effets physiques issus de la cavitation acoustique qui augmentent fortement la réactivité des matériaux solides, la génération sonochimique d'espèces réactives peut améliorer leur dissolution comme il a été plusieurs fois rapporté en solutions aqueuses d'acide nitrique par exemple. [202,218] Certains travaux montrent également que le traitement ultrasonore peut permettre la conversion de phase d'un solide. Par exemple, la sonolyse de chlorapatite dans l'eau distillée à 35 kHz permet sa conversion topotactique en hydroxyapatite. [278] Dans une autre étude, la transformation d'anatase en rutile est observée au cours de la synthèse de TiO₂ nanostructuré par voie sol-gel assistée par ultrasons. [279]

Ce chapitre vise à étudier la réactivité d'oxydes de thorium nanocristallins dans l'eau pure et dans des solutions aqueuses diluées de H₂SO₄ soumises à une irradiation ultrasonore. L'acide sulfurique a été sélectionné en raison de sa stabilité sous ultrasons et de son effet important sur la dissolution de ThO₂ déjà rapporté dans la littérature en comparaison à d'autres acides inorganiques. [280] Les échantillons d'oxydes de thorium synthétisés précédemment seront utilisés dans cette étude. Il s'agit de ThO₂ nanostructuré (n-STR) préparé à 485 °C par voie oxalique et de la nanopoudre de ThO₂ (n-PWD) préparée à 485 °C en milieu basique. L'évolution du solide sous ultrasons a été suivie par AFM, MEB et MET alors que l'avancement de la dissolution a été évalué par ICP-AES. Ces travaux démontrent la dissolution significative de ThO₂ nanocristallin sous ultrasons et en conditions douces (faible concentration de H₂SO₄ et température ambiante) ainsi que la conversion partielle de ThO₂ en peroxy sulfate de thorium dont la structure n'a jamais été décrite dans la littérature. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans *Ultrasonics Sonochemistry* en 2020. [281]

I. Etude de la dissolution de ThO₂ nanocristallin sous irradiation ultrasonore

I.1. Effet des différents milieux

La sonolyse des échantillons de ThO₂ nanocristallins en solutions aqueuses permet d'observer une accumulation de Th(IV) en solution ainsi que la formation d'un résidu solide à la fin de l'expérience. Les cinétiques de dissolution sonochimique de ThO₂ dans les différents milieux sont comparées en **Figure 42**. Un comportement similaire est observé pour les deux échantillons de ThO₂ étudiés (n-STR : ThO₂ nanostructuré et n-PWD : nanopoudre de ThO₂) avec une absence de dissolution dans l'eau pure mais une dissolution importante en milieux sulfuriques. Les vitesses et rendements de dissolution observés lors de la sonolyse de ThO₂ n-STR augmentent fortement lorsque la concentration de H₂SO₄ augmente de 0,05 M à 0,5 M. Cette différence est moins importante pour ThO₂ n-PWD mais on remarque cependant que les rendements de dissolution sont plus élevés pour cet oxyde avec 38% de Th(IV) dissous dans H₂SO₄ 0,5 M en 900 minutes de sonolyse.

Une étude a montré que la complexation des sulfates avec le cation Th(IV) peut améliorer la dissolution de ThO₂ à travers la formation de complexes de surface à l'interface liquide/solide.[280] La nanopoudre de ThO₂ (n-PWD) présente des cinétiques de dissolution qui sont pratiquement d'ordre zéro tandis qu'une période d'induction est observée pour l'échantillon nanostructuré (n-STR) au début de sa dissolution. Les différences de cinétiques de dissolution observées entre les deux oxydes peuvent être liées à leur morphologie et à leur surface spécifique (voir Chapitre 3). En effet, ThO₂ n-STR est composé de plaquettes carrées formées de nanoparticules frittées tandis que ThO₂ n-PWD est composé d'agrégats de nanoparticules ce qui peut faciliter sa dissolution. La période d'induction observée pour ThO₂ n-STR peut donc être attribuée à une première étape de fracturation des plaquettes et de fragmentation des particules ce qui augmente la surface disponible et la réactivité de l'oxyde et donc améliore la vitesse de dissolution de ThO₂.

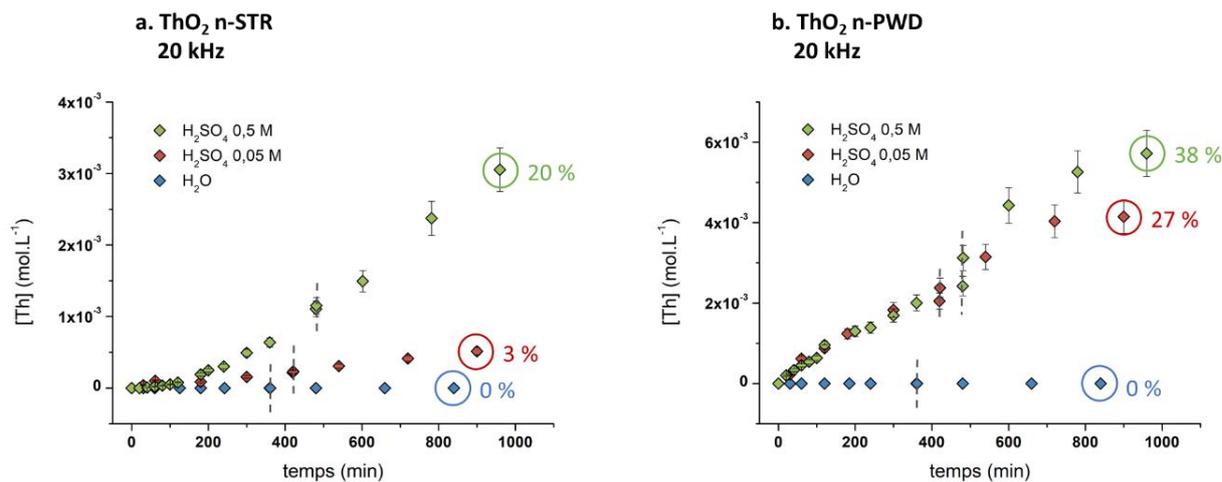


Figure 42 : Courbes de dissolution de ThO_2 nanocristallins observées sous ultrasons à 20 kHz (20°C , $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$) dans H_2O pure, H_2SO_4 0,05 M et H_2SO_4 0,5 M pour (a.) ThO_2 n-STR et (b.) ThO_2 n-PWD. Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.

I.2. Effet du traitement ultrasonore

Les effets de l'irradiation ultrasonore et de la fréquence acoustique appliquée sur la dissolution de ThO_2 nanostructuré (n-STR) et de la nanopoudre de ThO_2 (n-PWD) dans H_2SO_4 0,05 M sont également étudiés (**Figure 43**). Quel que soit l'oxyde considéré, l'agitation mécanique en l'absence d'ultrasons (conditions silencieuses) ne conduit pas à une accumulation significative de Th(IV) en solution après 480 minutes de traitement. En revanche, l'effet important des ultrasons à basse fréquence sur la dissolution des échantillons de ThO_2 est mis en évidence. Par ailleurs, ces expériences ont été conduites sur plusieurs jours et ont donc nécessité l'arrêt des sonolyses pendant la nuit pour des raisons de sécurité. Néanmoins, il est important de constater que l'arrêt des sonolyses bloque la dissolution des deux oxydes de thorium nanocristallins comme en attestent par exemple les points mesurés après 480 min de sonolyse sur les cinétiques obtenues en milieu H_2SO_4 0,5 M (cinétiques de couleur verte, **Figure 42**) ou ceux obtenus après 420 min de sonolyse en milieu H_2SO_4 0,05 M (cinétiques de couleur bleue, **Figure 43**).

Notons également que l'oxyde de thorium est un matériau très réfractaire à la dissolution, il nécessite généralement l'ajout d'ions fluorures en milieu nitrique concentré pour être dissous.[275] Bien que les ultrasons de basse fréquence (20 kHz) soient efficaces pour la dissolution de ces échantillons de ThO_2 , une vitesse de dissolution plus faible est cependant observée pour les expériences réalisées à haute fréquence ultrasonore (345 kHz). Les effets chimiques sont généralement favorisés à haute fréquence tandis que les ultrasons à basse fréquence génèrent des effets physiques plus importants (érosion de surface, fragmentation de particules, diminution des couches de diffusion, etc.). Ces effets physiques sont clairement observés lors de la comparaison des vitesses de dissolution initiales pour les sonolyses à 20 kHz de ThO_2 n-STR et ThO_2 n-PWD dans différents milieux (**Figure 42**). En effet, la dissolution

sonochimique de ThO₂ nanostructuré montre une vitesse d'accumulation de Th(IV) qui augmente avec le temps de traitement (non linéaire) ce qui atteste de la présence d'une période d'induction au début de l'expérience tandis que la vitesse d'accumulation de Th(IV) est pratiquement linéaire pour la nanopoudre de ThO₂. Ces observations expliquent également les rendements de dissolution plus élevés observés pour ThO₂ n-PWD en comparaison à ThO₂ n-STR pour des conditions similaires (**Figure 43**).

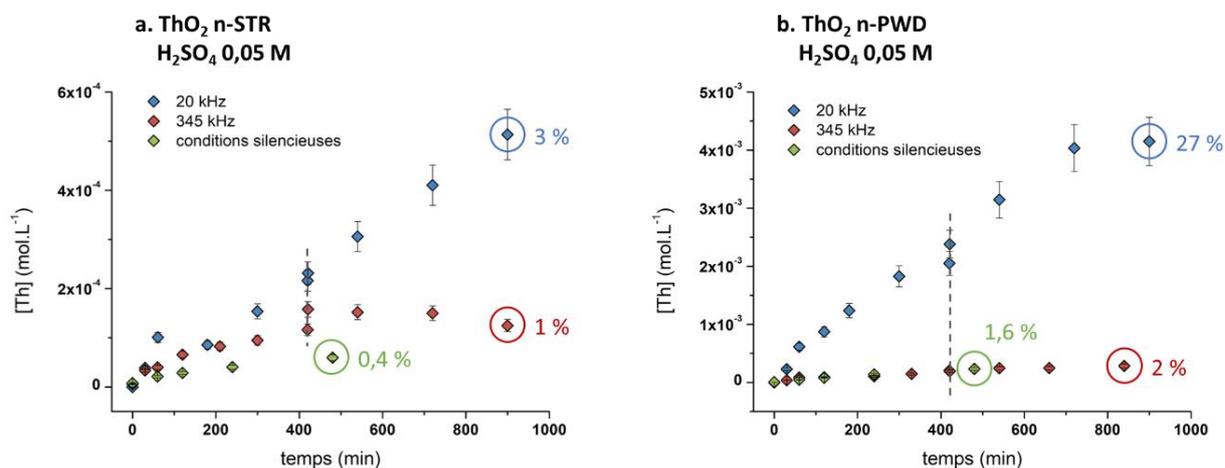


Figure 43 : Courbes de dissolution (Ar/(20%)O₂, 20°C) observées pour (a.) ThO₂ n-STR et (b.) ThO₂ n-PWD dispersés dans H₂SO₄ 0,05 M à 20 kHz (0,34 W.mL⁻¹), 345 kHz (0,19 W.mL⁻¹) et en conditions silencieuses. Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.

1.3. Effet de la formation de H₂O₂

L'accumulation de H₂O₂ en solution est observée pendant la sonolyse des échantillons de ThO₂ en solutions aqueuses (H₂O pure, H₂SO₄ 0,05 M et H₂SO₄ 0,5 M). Les vitesses de formation initiales (W₀(H₂O₂)), mesurées en présence ou en absence de ThO₂, sont représentées sous forme d'histogramme sur la **Figure 44** et sont rassemblées dans le **Tableau 12**. Des vitesses de formation plus élevées sont observées à haute fréquence ultrasonore (345 kHz) quel que soit le milieu ou l'oxyde considérés. Ces rendements plus importants sont attribués à la dissociation des molécules d'O₂ dans la bulle de cavitation et à la recombinaison des radicaux générés, notamment sous la forme de radicaux hydroperoxydes, augmentant ainsi la vitesse d'accumulation de H₂O₂ à travers différents mécanismes.[176,192,194,204] La **Figure 44** démontre que la vitesse de formation de H₂O₂ initiale diminue en présence de ThO₂ quel que soit le milieu étudié ou la fréquence ultrasonore appliquée, excepté pour l'expérience réalisée dans H₂SO₄ 0,5 M. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette tendance générale : (i) la complexation ou la décomposition catalytique de H₂O₂ à la surface de l'oxyde [231], (ii) une réaction de complexation entre H₂O₂ et Th(IV) dissous [282–284], (iii) des réactions de complexation ou de redox entre H₂O₂ et les produits de Ti issus de l'érosion de la sonotrode (seulement à 20 kHz) qui est fortement dépassivée en milieu sulfurique sous ultrasons. Les écarts notés dans H₂SO₄ 0,5 M pour les vitesses d'accumulation de H₂O₂ peuvent être attribués en partie à des interactions avec les produits de Ti. Notons par ailleurs qu'une étude

précédente a rapporté une diminution similaire de la vitesse de formation sonochimique de H_2O_2 du fait de sa décomposition catalytique à la surface d'oxydes.[231] Des travaux complémentaires doivent être effectués afin d'expliquer les différences de vitesses de formation initiales de H_2O_2 observées en milieux sulfuriques.

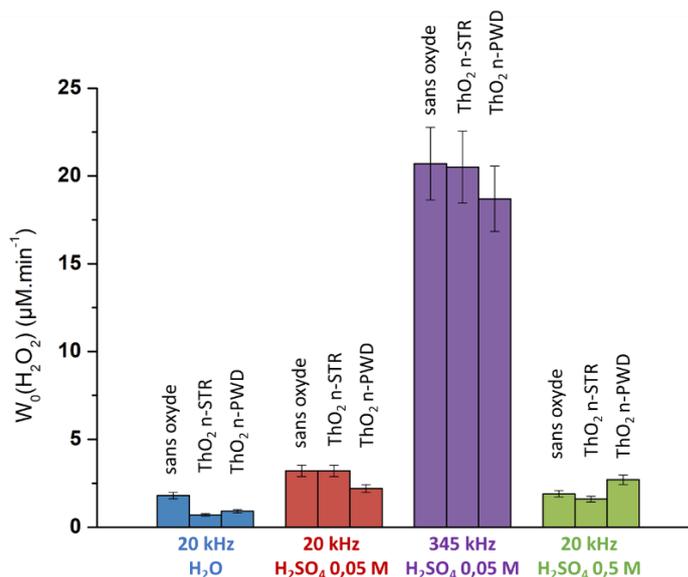


Figure 44 : Représentation des vitesses de formation de H_2O_2 initiales observées dans les différents milieux ($Ar/(20\%)O_2$, $20^\circ C$) à 20 kHz ($0,34 W.mL^{-1}$) ou 345 kHz ($0,19 W.mL^{-1}$) pour ThO_2 n-STR et ThO_2 n-PWD calcinés à $485^\circ C$.

Tableau 12 : Valeurs des vitesses de formation de H_2O_2 initiales observées dans les différents milieux ($Ar/(20\%)O_2$, $20^\circ C$) à 20 kHz ($0,34 W.mL^{-1}$) ou 345 kHz ($0,19 W.mL^{-1}$) pour ThO_2 n-STR et ThO_2 n-PWD calcinés à $485^\circ C$.

	20 kHz H_2O ($\mu M.min^{-1}$)	20 kHz H_2SO_4 0,05 M ($\mu M.min^{-1}$)	345 kHz H_2SO_4 0,05 M ($\mu M.min^{-1}$)	20 kHz H_2SO_4 0,5 M ($\mu M.min^{-1}$)
$W_0(H_2O_2)$	$1,8 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,3$	$20,7 \pm 2,1$	$1,9 \pm 0,2$
$W_{ThO_2\ n-STR}(H_2O_2)$	$0,7 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,3$	$20,5 \pm 2,1$	$1,6 \pm 0,2$
$W_{ThO_2\ n-PWD}(H_2O_2)$	$0,9 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$18,7 \pm 1,9$	$2,7 \pm 0,3$

Les effets de l'atmosphère saturante utilisée ($Ar/(20\%)O_2$, $Ar/(10\%)CO$, Ar) et de l'ajout de H_2O_2 sur la dissolution sonochimique de ThO_2 nanostructuré à 20 kHz sont résumés en **Figure 45**. Dans H_2SO_4 0,5 M, la vitesse de dissolution de ThO_2 n-STR est beaucoup plus faible sous atmosphère d'Ar/CO et d'Ar que sous Ar/O_2 . En présence d' O_2 , la formation sonochimique de H_2O_2 est améliorée en raison du piégeage des radicaux H^\bullet par O_2 limitant ainsi leur recombinaison sous forme de H_2 ou de H_2O (avec les radicaux OH^\bullet).[176,204] A l'inverse, la présence de CO empêche l'accumulation de H_2O_2 par piégeage des radicaux hydroxyles, ce qui se traduit par une réduction de la vitesse de dissolution de ThO_2 . En plus des effets physiques importants issus de la cavitation acoustique, ces résultats confirment que la génération sonochimique de H_2O_2 affecte significativement la dissolution de l'oxyde de thorium. Cette observation est confirmée par l'observation d'une augmentation importante de la vitesse d'accumulation de Th(IV) lors de l'ajout de peroxyde d'hydrogène ($[H_2O_2] = 0,01 M$) dans le

réacteur pendant la sonolyse de ThO₂ nanostructuré dans H₂SO₄ 0,05 M à 20 kHz (**Figure 45.b**). Ces résultats confirment l'effet important du peroxyde d'hydrogène sur la dissolution de l'oxyde de thorium et sont en accord avec une précédente étude qui a rapporté l'effet important de solutions de peroxyde d'hydrogène diluées sur la dissolution de ThO₂ en présence d'acides inorganiques (HNO₃, HCl, H₂SO₄) en l'absence d'ultrasons.[280]

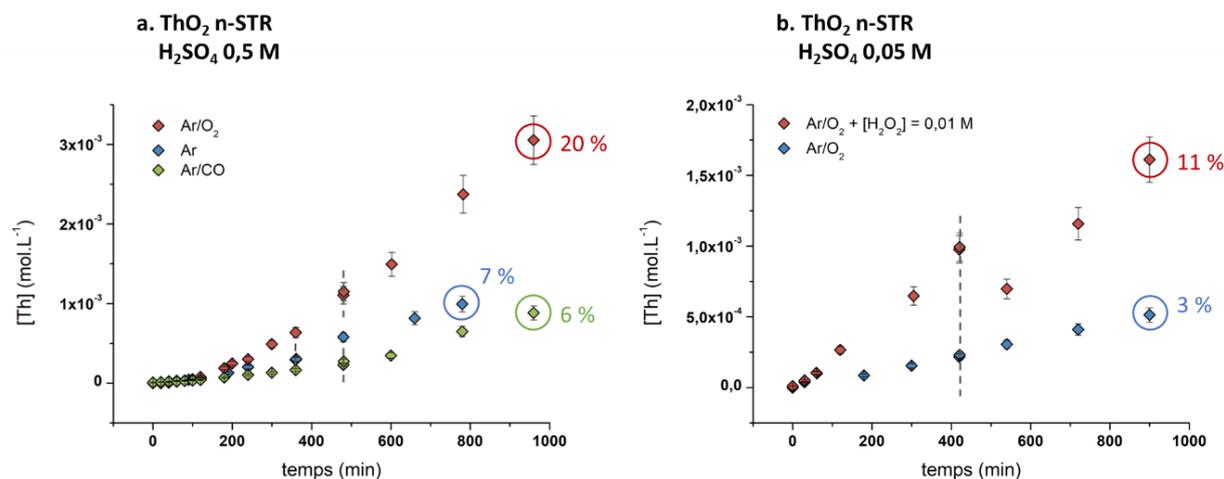


Figure 45 : (a.) Courbes de dissolution sonochimique observées pour ThO₂ nanostructuré dans H₂SO₄ 0,5 M à 20 kHz (20°C, 0,34 W.mL⁻¹) pour les différentes atmosphères utilisées. (b.) Courbes de dissolution sonochimique (20 kHz, Ar/(20%)O₂, 20°C, 0,34 W.mL⁻¹) pour ThO₂ nanostructuré dispersé dans H₂SO₄ 0,05 M sans ajout de H₂O₂ et en présence de H₂O₂ 0,01 M introduit dans le réacteur à t = 0 min. Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.

1.4. Effet de la structuration de l'oxyde

La réactivité sonochimique d'un oxyde de thorium de référence (obtenu par calcination d'oxalate de Th(IV) à 1000 °C) est étudiée en milieu H₂SO₄ 0,5 M en comparaison à l'oxyde de thorium nanostructuré (n-STR, calciné à 485 °C) (**Figure 46**). Pour une morphologie similaire (i.e., sous la forme de plaquettes carrées de taille micrométrique), la vitesse de dissolution du ThO₂ de référence est beaucoup plus faible que celle observée pour ThO₂ nanostructuré ce qui confirme le caractère réfractaire plus important généralement observé pour les oxydes calcinés à haute température. La surface spécifique plus faible de cet oxyde, qui résulte de l'élimination de la porosité et des défauts cristallins avec l'augmentation de la température de calcination, peut expliquer ce comportement réfractaire. Plusieurs études mettent en évidence la relation entre la surface spécifique de l'oxyde et sa dissolution en solutions acides.[222,224] L'effet de la nanostructuration, qui est souvent liée à une augmentation des sites actifs à la surface, à des tensions sur le réseau ou à la présence de défauts cristallins, peut expliquer la dissolution plus importante des oxydes de thorium calcinés à 485 °C. La nanocristallinité des échantillons de ThO₂ étudiés dans ce travail (constitués de nanoparticules d'environ 7 nm, voir Chapitre 3) peut donc jouer un rôle important sur les cinétiques de dissolution importantes observées. De nombreuses études rapportent en effet une réactivité améliorée pour les nanomatériaux qui présentent des propriétés physico-chimiques

particulières (voir Chapitre 1).[1,3–5] Outre cet effet important lié à la nanocristallinité, l'absence de dissolution observée pour les échantillons de ThO₂ dans l'eau pure (**Figure 42**) et l'effet inhibiteur de CO (**Figure 45.a**) indiquent que le mécanisme de dissolution de ThO₂ ne résulte pas seulement des effets physiques des ultrasons mais dépend également d'autres paramètres comme la nature complexante du milieu.

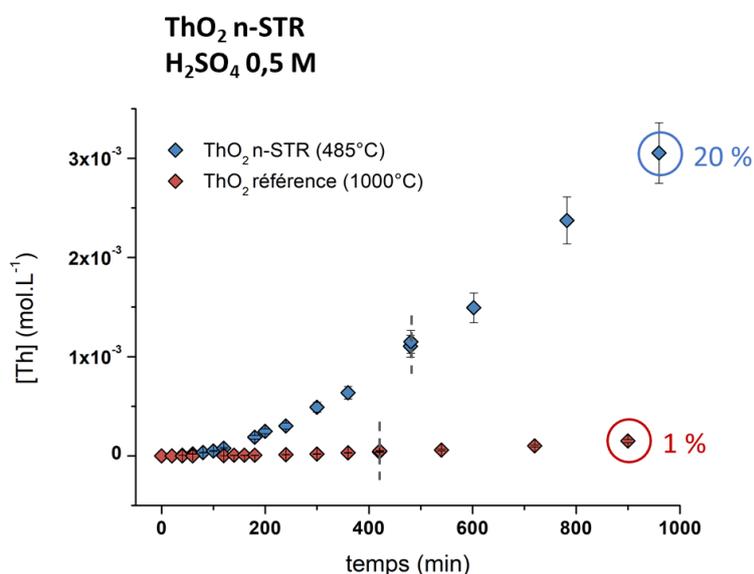


Figure 46 : Courbes de dissolution sonochimique (Ar/(20%)O₂, 20°C) observées pour les échantillons de ThO₂ calcinés à 485°C ou 1000°C (voie oxalique) dispersés dans H₂SO₄ 0,5 M à 20 kHz (0,34 W.mL⁻¹). Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.

II. Caractérisation de la phase solide résiduelle

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues sur le résidu de sonolyse de ThO₂ nanostructuré (voie oxalique) traité dans l'eau pure confirment la réduction de taille progressive des plaquettes d'oxyde en accord avec le temps de sonolyse (**Figure 47**). Ce phénomène est attribué aux effets physiques issus de l'implosion des bulles de cavitation à proximité des surfaces solides (microjets, ondes de choc, collisions de particules, etc.). Plusieurs études ont montré que la sonolyse d'échantillons solides, notamment d'oxydes, conduisent à une fragmentation de grains et à une réduction de taille de particules.[218,231,285] Malgré ces effets physiques importants mis en évidence par microscopie, la dissolution de ThO₂ dans l'eau pure n'est pas observée comme en atteste la **Figure 42** ce qui confirme que d'autres paramètres entrent en jeu dans la dissolution sonochimique de cet oxyde. Par ailleurs, les caractérisations par MEB n'ont pas montré d'effet significatif du traitement ultrasonore sur les échantillons de ThO₂ n-PWD.

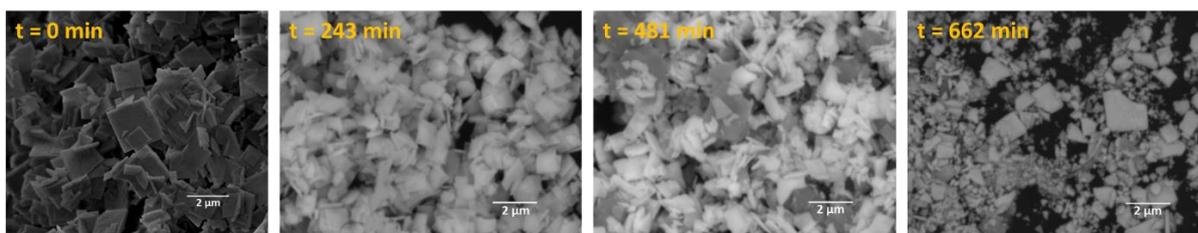


Figure 47 : Images MEB acquises sur ThO_2 nanostructuré de départ (485°C) et son résidu de sonolyse correspondant obtenu dans l'eau pure pour différents temps de sonolyse (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$).

Les résidus de dissolution obtenus lors de la sonolyse à 20 kHz des deux oxydes nanocristallins en milieu sulfurique ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (**Figure 48**). Les images MET-HR montrent l'effet de la cavitation acoustique sur ces oxydes avec une forte fragmentation et réduction de taille des plaquettes pour ThO_2 n-STR, ainsi qu'une dispersion des particules pour ThO_2 n-PWD. Cependant, les mesures de taille de particules réalisées sur plusieurs clichés MET-HR n'indiquent pas de modification significative de la taille des cristallites (i.e., les nanoparticules) après sonolyse des oxydes (**Tableau 13**). Par ailleurs, ces mesures de taille de particules par MET-HR sont en accord avec les valeurs de taille de cristallites obtenues par DRX (affinement Rietveld) ce qui confirme nos observations ainsi que les valeurs extraites.

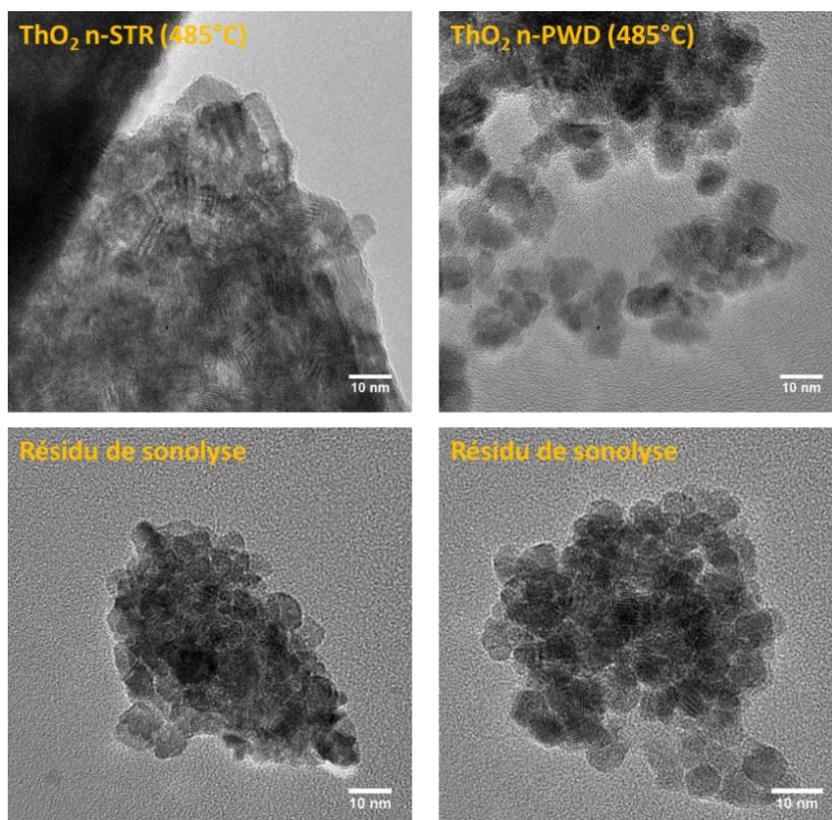


Figure 48 : Images MET-HR des échantillons de ThO_2 de départ (n-STR et n-PWD) et de leurs résidus de sonolyse correspondants observés dans H_2SO_4 0,05 M (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$).

Tableau 13 : Tailles des particules qui composent les échantillons de ThO_2 ainsi que leurs résidus de sonolyse dans les différents milieux (20 kHz , $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$) déterminées par mesures MET-HR et DRX (affinement Rietveld, lorsque la mesure est possible).

	ThO ₂ nanostructuré (n-STR)		Nanopoudre de ThO ₂ (n-PWD)		ThO ₂ de référence	
Méthode de synthèse (conditions)	Voie oxalique (485 °C, 4 h)		Conditions basiques (485 °C, 2 h)		Voie oxalique (1000 °C, 2 h)	
Taille de particules (nm)	MET-HR	DRX	MET-HR	DRX	MET-HR	DRX
	7,6 ± 2,1	6,4 ± 0,7	7,7 ± 1,4	5,7 ± 0,1	66,6 ± 27,1	63,6 ± 1,5
Taille de particules pour le résidu de sonolyse (nm)						
	Eau	8,8 ± 2,2	9,1 ± 0,9	7,0 ± 1,7	7,5 ± 1,1	-
	H ₂ SO ₄ 0,05 M	7,6 ± 1,5	-	6,2 ± 1,2	-	-
	H ₂ SO ₄ 0,5 M	7,9 ± 1,2	-	-	-	-

Les spectres Raman des échantillons de ThO_2 de départ et de leurs résidus de sonolyse correspondants obtenus en milieu sulfurique sont rassemblés en **Figure 49**. Les deux spectres de ThO_2 (n-STR et n-PWD, calcinés à 485°C) sont également comparés à celui du ThO_2 de référence calciné à 1000°C . Un élargissement de la bande T_{2g} située à 465 cm^{-1} est observé avec la diminution de la température de calcination des échantillons de ThO_2 comme en atteste la mesure de la largeur de bande à mi-hauteur (FWHM). Ce phénomène est caractéristique des matériaux nanocristallins et peut être expliqué par le confinement de phonons dans les particules de taille nanométrique qui composent le matériau (voir Chapitre 3).[108,116,253,255,286] Un élargissement supplémentaire du paramètre FWHM combiné à un déplacement vers les faibles nombres d'onde de la bande T_{2g} est clairement observé pour les résidus de sonolyse des échantillons de ThO_2 nanocristallins.

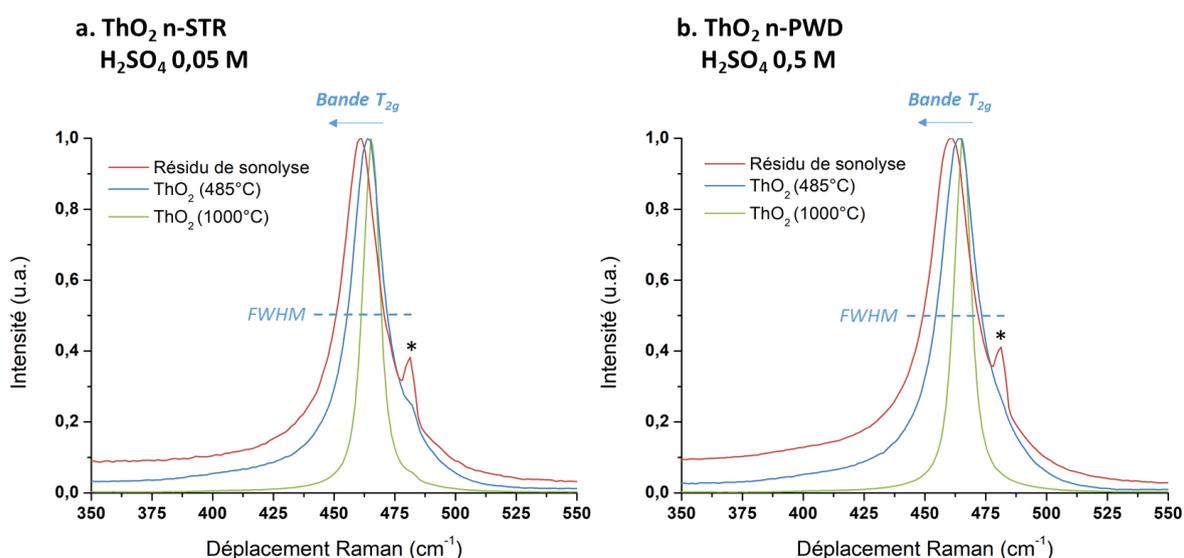


Figure 49 : Spectres Raman normalisés observés pour ThO_2 de référence (1000°C), ThO_2 nanostructuré (a.) et la nanopoudre de ThO_2 (b.) et leurs résidus de sonolyse correspondants obtenus en milieu sulfurique (20 kHz , $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$). *artefact attribué à une poussière sur le miroir du spectromètre.

Un constat similaire est obtenu sur le résidu de sonolyse de ThO₂ nanostructuré obtenu dans l'eau pure (**Figure 50**) : en effet, une augmentation du FWHM ainsi qu'un déplacement de la bande T_{2g} vers les faibles nombres d'onde est clairement observé avec l'augmentation du temps de sonolyse. Dans ces conditions expérimentales (sonolyse dans l'eau pure), il n'y a pas de dissolution de l'oxyde ce qui indique que les modifications observées sur les spectres Raman ne sont pas liées au processus de dissolution. L'augmentation du paramètre FWHM est généralement attribuée à la diminution de la taille des particules des oxydes nanocristallins tandis que le déplacement de la bande T_{2g} peut être expliqué par la création de défauts, une expansion de volume, la distribution de la taille de grains, etc.[108] Cependant, l'évolution de ces deux paramètres pour les résidus de sonolyse ne peut pas être attribuée à une réduction de la taille des nanoparticules qui composent les échantillons puisque les mesures de microscopie et les affinements Rietveld ont démontré une taille identique avant et après sonolyse (**Tableau 13** et **Figure 48**). En revanche, l'observation d'un élargissement et d'un déplacement de la bande T_{2g} pour les résidus de sonolyse peut être attribué à la formation croissante de défauts et de contraintes générés par la cavitation acoustique à la surface des nanoparticules augmentant ainsi la réactivité de l'interface. L'hydrolyse des sites de surface lors de la sonolyse ainsi que l'augmentation de la surface réactive peut également être suggérée. Il est en effet connu que la surface des oxydes réagit en solution aqueuse avec notamment la formation de groupements OH. En particulier, les cinétiques d'hydrolyse peuvent être influencées par la nature et la concentration de défauts à la surface.[287,288] De plus, l'activité catalytique de plusieurs centres métalliques est en partie déterminée par la quantité de sites acido-basiques présents à la surface des catalyseurs. L'oxyde de thorium présente des propriétés catalytiques, qui sont renforcées à l'échelle nanoscopique, et le traitement ultrasonore de ThO₂ peut augmenter la concentration de ces sites acido-basique à la surface. La modification de cette interface lors de la sonolyse peut être considérée comme une contrainte de surface supplémentaire qui peut influencer ces deux paramètres en spectroscopie Raman (FWHM et position de la bande).

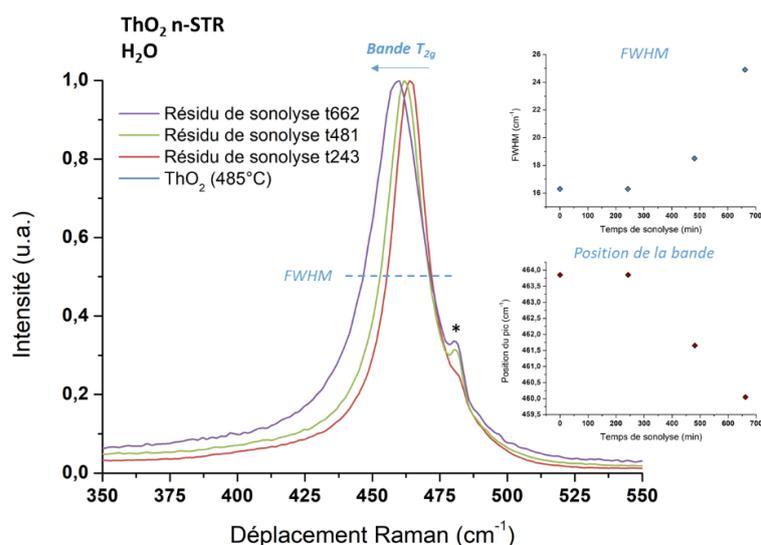


Figure 50 : Spectres Raman normalisés des résidus de sonolyse de ThO_2 nanostructuré (485°C) dans l'eau pour différents temps de sonolyse (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$). *artefact attribué à une poussière sur le miroir du spectromètre. Les inserts représentent le paramètre FWHM et la position de la bande T_{2g} en fonction du temps de sonolyse.

III. Conversion partielle de ThO_2 en un peroxy sulfate de thorium

III.1. Mise en évidence d'une nouvelle phase cristalline

Les résidus de sonolyse obtenus après traitement ultrasonore des échantillons de ThO_2 nanocristallins dans différentes solutions aqueuses ont été caractérisés par analyse DRX (**Figure 51**). Les diffractogrammes de ces résidus présentent les pics caractéristiques de la structure fluorine (groupe d'espace Fm-3m) propre à ThO_2 (JCPDS 01-071-6407). Quelques pics de diffraction correspondant à Ti (JCPDS 00-044-1294) sont également observés. La présence de Ti dans les résidus de sonolyse est attribuée à l'érosion de la sonotrode pendant le traitement ultrasonore prolongé à 20 kHz. La contribution du Ti est moins importante dans le résidu obtenu en milieu H_2SO_4 0,5 M du fait de la dissolution plus importante du Ti dans ce milieu. Les diffractogrammes des résidus de sonolyse obtenus dans l'acide sulfurique (0,05 M et 0,5 M) présentent également quelques pics de diffraction supplémentaires, situés principalement aux petits angles, et qui ne sont pas observés pour le résidu de sonolyse obtenu dans l'eau pure. Ces pics ne sont pas indexés dans les bases de données de diffraction ce qui a donné lieu à une étude parallèle, décrite dans le chapitre 5 suivant, afin de déterminer la nature ainsi que la structure de cette nouvelle phase cristalline. Ce composé est un peroxy sulfate de thorium, de formule $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$, qui cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ du système orthorhombique.[289] La résolution de sa structure a pu être réalisée en combinant des analyses EXAFS et DRX sur synchrotron, une analyse RDF ainsi que des techniques de spectroscopies vibrationnelles (voir chapitre 5 suivant).[289] Le diffractogramme du peroxy sulfate de thorium ainsi caractérisé est présenté en **Figure 51** (en violet), il montre des pics de diffraction qui correspondent effectivement à ceux observés aux

petits angles pour les résidus de sonolyse en milieu sulfurique. Ce résultat met donc en évidence la conversion partielle des échantillons de ThO_2 nanocristallins en peroxy sulfate de thorium au cours de leur sonolyse. La faible intensité des pics de diffraction pour ce composé néoformé indique sa faible proportion dans le résidu de sonolyse ainsi qu'une mauvaise cristallinité. Cette observation explique également que les pics de diffraction du peroxy sulfate de thorium situés à $2\theta > 20^\circ$ ne sont pas ou peu visibles pour les résidus de sonolyse.

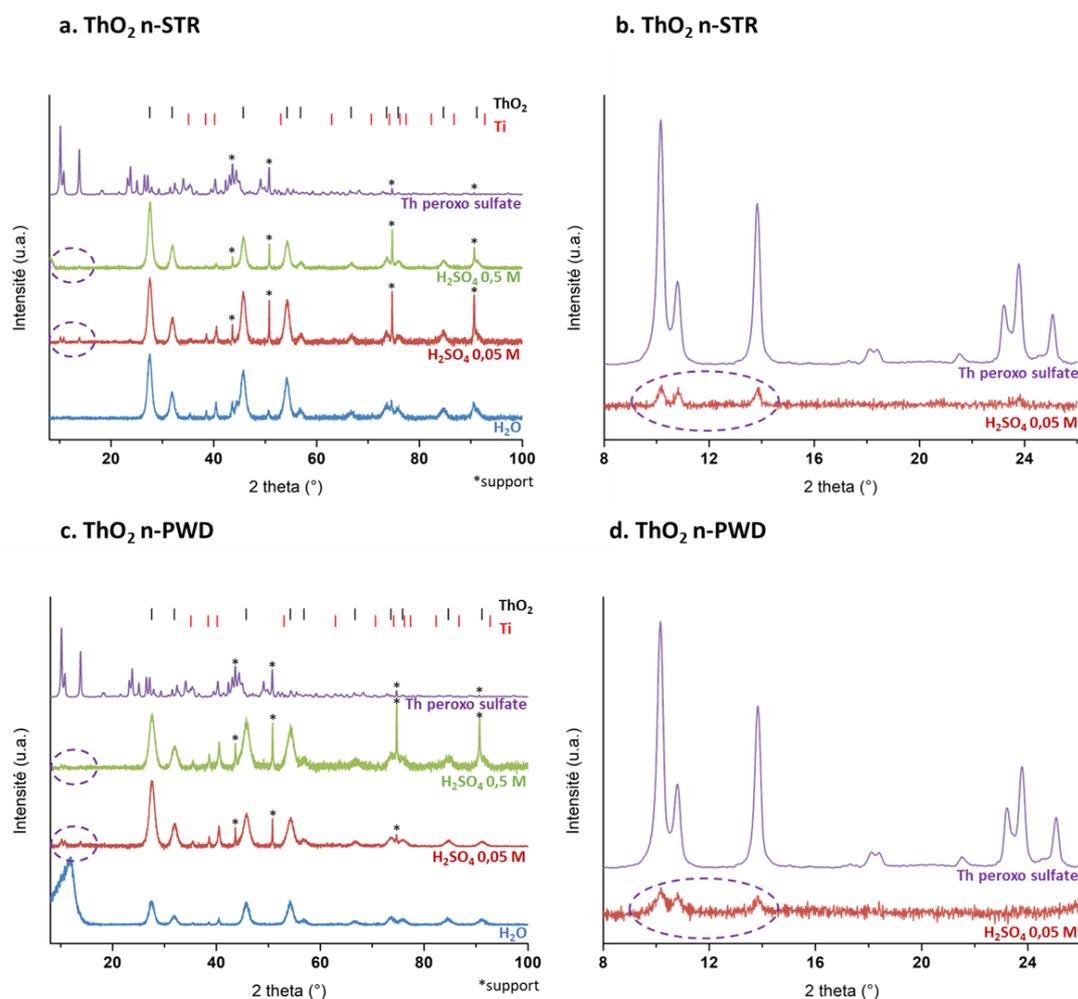


Figure 51 : Diagrammes DRX normalisés (bruit de fond corrigé) enregistrés sur les résidus de sonolyse traités dans différents milieux (20 kHz , $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$) pour (a.) ThO_2 nanostructuré n-STR (485°C) et (c.) la nanopoudre de ThO_2 n-PWD (485°C), et comparés avec celui d'un peroxy sulfate de thorium synthétisé sans ultrasons (diffractogramme violet). Agrandissement des diagrammes DRX normalisés enregistrés sur les résidus de sonolyse traités dans H_2SO_4 $0,05 \text{ M}$ pour (b.) ThO_2 nanostructuré n-STR (485°C) et (d.) la nanopoudre de ThO_2 n-PWD (485°C).

Bien que les ultrasons de haute fréquence améliorent la génération sonochimique de H_2O_2 (Figure 44), la sonolyse à 345 kHz des échantillons de ThO_2 nanocristallins dans H_2SO_4 $0,05 \text{ M}$ ne conduit pas à la formation du peroxy sulfate de thorium (Figure 52). Cela peut s'expliquer par la faible dissolution de ThO_2 dans ces conditions (Figure 43) en raison de l'absence de fragmentation et de dispersion de ThO_2 à haute fréquence ultrasonore. Une observation similaire est notée pour les diffractogrammes des résidus de sonolyse obtenus en conditions silencieuses, quel que soit l'oxyde considéré (Figure 52).

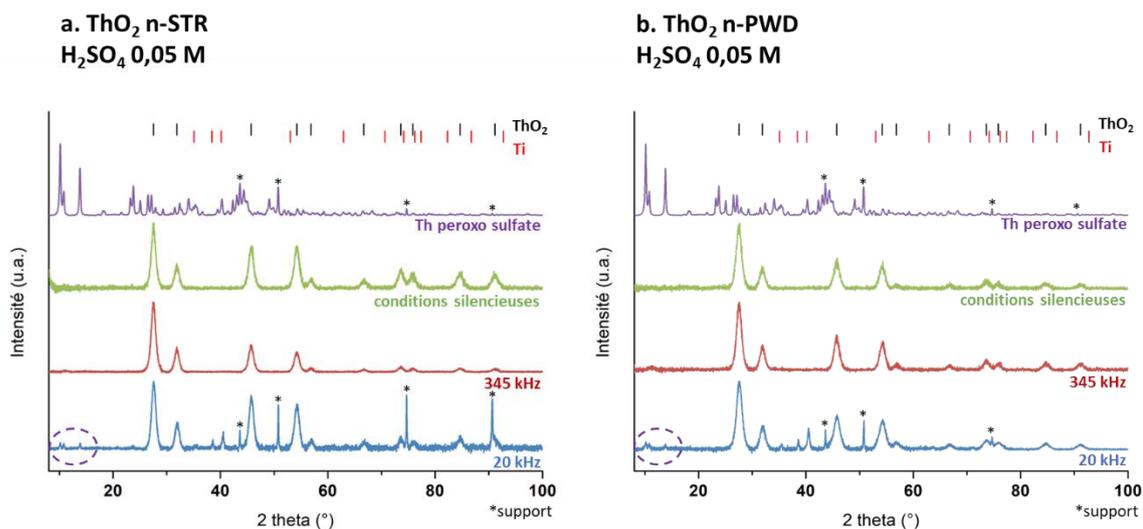


Figure 52 : Diagrammes DRX normalisés (bruit de fond corrigé) des résidus de sonolyse dans H_2SO_4 0,05 M pour (a.) ThO_2 n-STR (485°C) et (b.) ThO_2 n-PWD (485°C) à 20 kHz, 345 kHz et en conditions silencieuses. Le diagramme violet (bruit de fond corrigé) est obtenu à partir d'un peroxy sulfate de thorium synthétisé sans ultrasons (synthèse et description dans le chapitre 5).

Les résidus de sonolyse obtenus après traitement prolongé des échantillons de ThO_2 nanocristallins dans H_2SO_4 0,05 M à 20 kHz ont également été caractérisés par microscopie MEB. La formation du peroxy sulfate de thorium au cours de la sonolyse de la nanopoudre de ThO_2 (n-PWD) dans l'acide sulfurique à 0,05 M n'est pas mise en évidence par les images MEB bien que les données DRX attestent de la présence de ce composé dans le résidu de sonolyse (**Figure 51, c et d**). Le résidu solide présente en effet une morphologie cotonneuse avec des agrégats de petits grains mal définis (**Figure 53**). En revanche, les caractérisations MEB confirment la formation de cette nouvelle phase cristalline dans le résidu de dissolution obtenu après sonolyse de ThO_2 nanostructuré (n-STR) dans H_2SO_4 0,05 M (**Figure 53**). La fragmentation et la réduction de la taille des plaquettes d'oxyde, attribuées aux effets de la cavitation acoustique, sont clairement observées sur ces images MEB. La croissance d'une nouvelle phase sous la forme de fibre peut également être notée après 900 minutes de traitement ultrasonore. Cette morphologie en fibre est en accord avec la description du peroxy sulfate de thorium rapportée dans le chapitre suivant.[289]

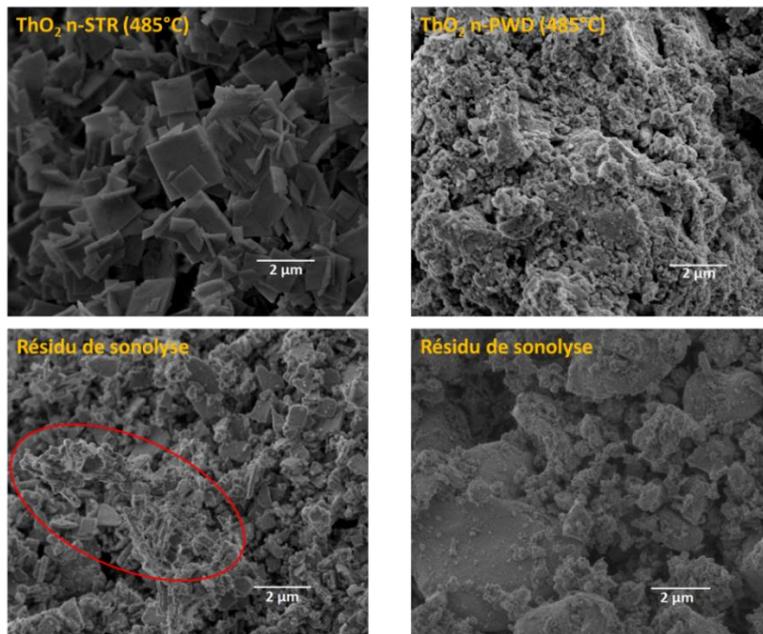


Figure 53 : Images MEB des échantillons de ThO_2 de départ (n-STR et n-PWD) et de leurs résidus de sonolyse correspondants observés dans H_2SO_4 0,05 M (20 kHz, Ar/(20%) O_2 , 20°C, 0,34 W.mL⁻¹).

Les analyses MET couplées à la spectroscopie EDX renforcent l'idée d'une conversion sonochimique partielle de ThO_2 en peroxy sulfate de thorium. La **Figure 54** présente une image MET montrant une fibre d'environ 700 nm de long pour 50 nm de large à proximité de fragments de plaquettes d'oxyde de thorium. La cartographie EDX indique la présence des éléments thorium, oxygène et soufre dans cette fibre ce qui confirme également la formation du peroxy sulfate de thorium pendant la sonolyse de ThO_2 en milieu sulfurique. Les plaquettes carrées de ThO_2 sont également composées des éléments thorium, oxygène et soufre. Ce dernier élément résulte probablement de l'adsorption des sulfates à la surface de l'oxyde de thorium au cours de la sonolyse.

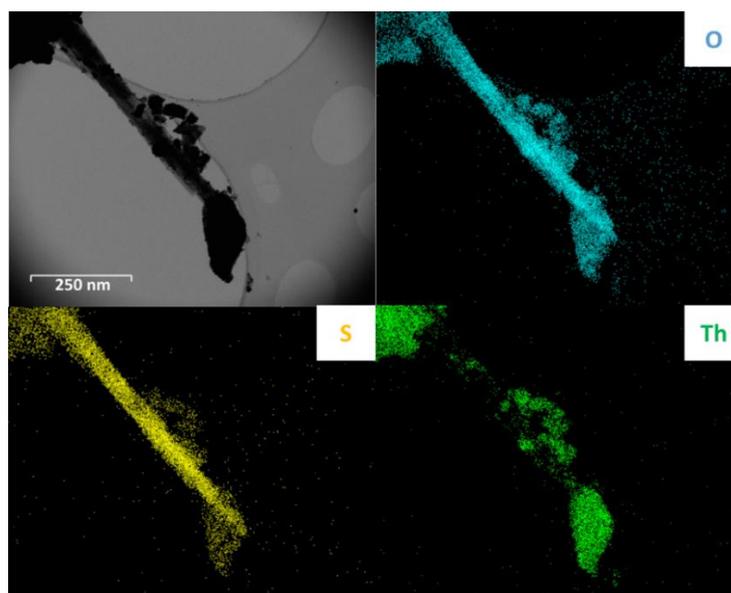


Figure 54 : Images MET couplées à la cartographie EDX du résidu de sonolyse obtenu après sonolyse à 20 kHz de ThO_2 nanostructuré (485°C) dans H_2SO_4 0,05 M (Ar/(20%) O_2 , 20°C, 0,34 W.mL⁻¹).

III.2. Proposition d'un mécanisme de dissolution pour ThO₂

Les résultats décrits précédemment démontrent la dissolution importante des échantillons de ThO₂ nanocristallins en milieu sulfurique dilué et à basse fréquence ultrasonore (20 kHz). Cette dissolution de ThO₂ résulte donc des effets physiques (fragmentation de particules et génération de défauts) et chimiques (génération de H₂O₂) issus du phénomène de cavitation acoustique à 20 kHz combiné à un milieu approprié (acide sulfurique). Les différents résultats qui amènent à cette conclusion sont résumés dans le **Tableau 14** afin de proposer un mécanisme de dissolution approprié pour les échantillons de ThO₂ nanocristallins.

Tableau 14 : Résumé des différents effets impliqués dans la dissolution de ThO₂ n-STR.

Effet étudié (conditions fixées)	Paramètres	W ₀ (H ₂ O ₂) (μM.min ⁻¹)	Rendement de dissolution (%)	Thorium peroxy sulfate (x = oui)
Milieu (20 kHz; Ar/O ₂)	H ₂ O	0,7	0	-
	H ₂ SO ₄ 0,05 M	3,2	3	X
	H ₂ SO ₄ 0,5 M	1,6	20	X
Fréquence ultrasonore (H ₂ SO ₄ 0,05 M; Ar/O ₂)	20 kHz	3,2	3	X
	345 kHz	20,5	1	-
	conditions silencieuses	-	0,4	-
Atmosphère (H ₂ SO ₄ 0,5 M; 20 kHz)	Ar/CO	-	6	-
	Ar	0,9	7	X
	Ar/O ₂	1,6	20	X
Ajout de H₂O₂ (H ₂ SO ₄ 0,05 M; 20 kHz; Ar/O ₂)	-	3,2	3	X
	[H ₂ O ₂] = 0,01 M	-	11	X

Généralement, la dissolution de l'oxyde de thorium décrite dans la littérature implique un mécanisme de surface avec l'adsorption d'ions sur les sites de surface de l'oxyde, une réaction de complexation chimique entre la surface solide et les espèces adsorbées et finalement, la désorption du complexe de thorium.[222,276] La formation du peroxy sulfate de thorium pendant la sonolyse de ThO₂ en solution d'acide sulfurique peut être interprétée par différents processus : (i) dissolution de ThO₂ suivi d'un mécanisme de coordination en solution impliquant la précipitation du peroxy sulfate de Th, (ii) un mécanisme de complexation en surface de l'oxyde, ou (iii) une combinaison de ces deux processus.

Dans le premier cas, un processus de dissolution/reprécipitation impliquerait la présence de Th(IV) en solution qui pourrait ensuite être complexé avec les sulfates et H₂O₂ généré en accord avec la synthèse du peroxy sulfate de thorium décrite dans le chapitre 5 suivant. Dans ce cas, les cinétiques de précipitation faibles qui ont déjà été observées pour ce composé combiné à la faible quantité d'espèces présentes en solution (H₂O₂ est consommé au cours de la dissolution par décomposition catalytique à la surface de ThO₂) pourraient expliquer le faible rendement de conversion (cinétiques et produit de solubilité). L'absence de peroxy sulfate de thorium à haute fréquence ultrasonore et en conditions silencieuses favorise ce

mécanisme, ainsi que l'observation de fibres avec une morphologie très différente de celle de l'oxyde de thorium initial (**Figure 53**).

Alternativement, les ligands sulfate et H₂O₂ peuvent former des complexes de surface et faciliter la dissolution de ThO₂ sous la forme de complexes sulfato et/ou peroxy de Th(IV). Selon le **Tableau 14**, la génération sonochimique de H₂O₂ est nécessaire pour la dissolution de ThO₂. L'adsorption de H₂O₂ peut se produire par remplacement des molécules d'H₂O à la surface de ThO₂ comme cela a été rapporté récemment (**Figure 55**).[290] L'effet de la concentration de H₂SO₄ peut être attribué à la protonation de surface de ThO₂ (étapes initiales décrites par les équations (68)-(69)). Cependant l'adsorption des sulfates à la surface de ThO₂ ne peut pas être exclue du mécanisme de dissolution, en accord avec la littérature.[291] La formation d'un complexe de surface mixte peut également être supposée. Des études complémentaires sont nécessaires afin de proposer le mécanisme de dissolution exact.

Hydrolyse de surface et protonation (le symbole ")))" représente l'irradiation ultrasonore à 20 kHz) :

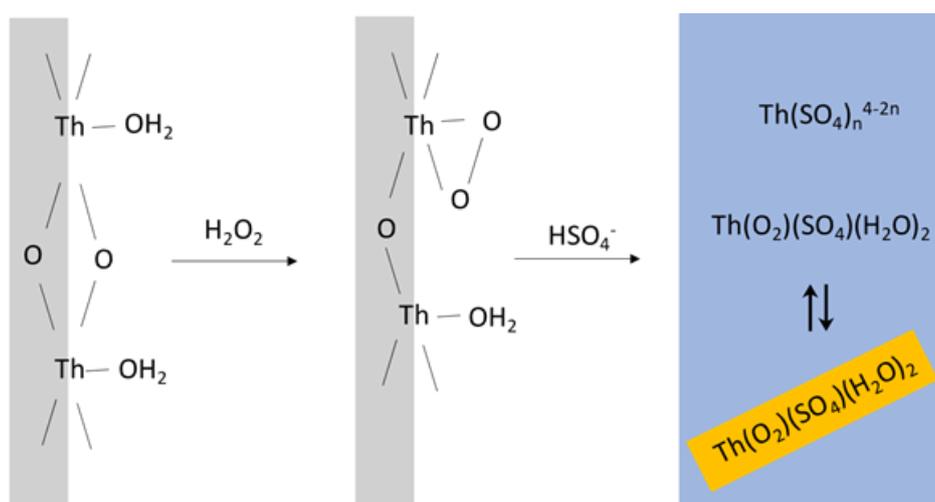
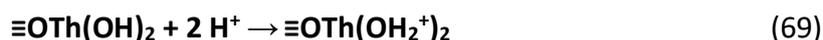


Figure 55 : Schéma de la dissolution assistée par ultrasons de ThO₂.

Il est important de noter que le mélange de solutions H₂SO₄ et H₂O₂ concentrées peut conduire à la formation de l'acide de Caro (ou acide peroxymonosulfurique). Cependant, la formation de cet acide fortement oxydant est peu probable dans cette étude en raison de la faible quantité de réactifs impliqués dans nos conditions et de la forte instabilité de l'acide peroxymonosulfurique. La contribution de produits de dégradation de l'acide sulfurique est par ailleurs peu probable dans notre milieu. Des études ont montré la dégradation possible du milieu sulfurique à des concentrations très élevées (> 9 M) sous irradiation ultrasonore.[292–294] Dans ces conditions, les molécules de H₂SO₄ non-dissociées prédominent en solution et sont capable d'entrer dans la bulle de cavitation. Cependant, cette décomposition sonochimique des espèces sulfuriques est peu probable dans notre étude en

raison de l'utilisation de solutions d'acide sulfurique diluées (0,05 M et 0,5 M). Le diagramme de spéciation de l'acide sulfurique représenté en **Figure 56** confirme que dans nos conditions (pH = 0,3 et 1,23 respectivement dans H₂SO₄ 0,5 M et 0,05 M), l'espèce HSO₄⁻ est prédominante.

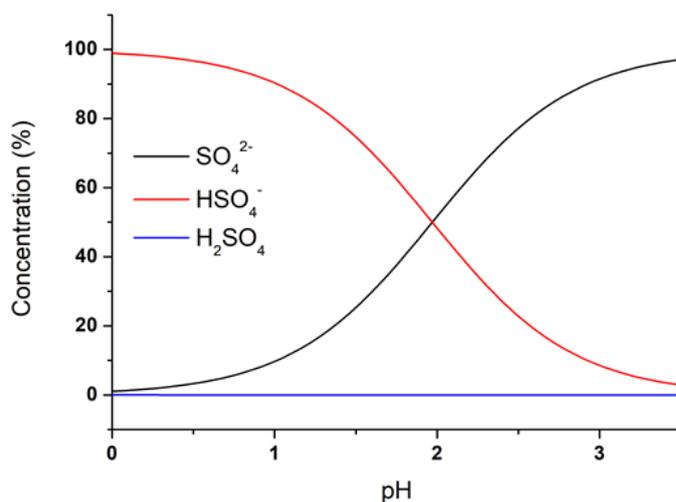


Figure 56 : Diagramme de spéciation pour une solution de H₂SO₄ à 0,5 M qui montre la dissociation de H₂SO₄ dans la gamme de pH de notre étude, principalement sous la forme HSO₄⁻. Le diagramme est tracé avec le logiciel HySS (Hyperquad Simulation and Speciation). [295]

IV. Conclusions

Ce chapitre décrit la réactivité d'oxydes de thorium nanocristallins en solutions aqueuses sous irradiation ultrasonore. Bien que l'oxyde de thorium soit réputé être très réfractaire à la dissolution en conditions silencieuses, la sonolyse de ThO₂ à 20 kHz en solution d'acide sulfurique diluée permet d'obtenir une dissolution importante de l'oxyde. Les vitesses ainsi que les rendements de dissolution sont fortement dépendants des conditions expérimentales ainsi que de la morphologie de l'oxyde. Ainsi, les effets physiques issus de la cavitation acoustique (fragmentation de particules ou activation de surface), la génération sonochimique de peroxyde d'hydrogène, l'affinité complexante du milieu (ligands peroxy et potentiellement sulfato) envers la surface de l'oxyde influencent la dissolution de ThO₂ ainsi que la structuration à l'échelle nanoscopique de l'oxyde. Les rendements de dissolution les plus élevés sont observés lors de la sonolyse de la nanopoudre de ThO₂ à 20 kHz sous une atmosphère d'Ar/(20%)O₂ dans H₂SO₄ 0,5 M. De plus, le traitement ultrasonore entraîne la génération de défauts et de contraintes à la surface de l'oxyde qui sont observés en spectroscopie Raman. Ces défauts ainsi que l'hydrolyse de surface permettent d'augmenter la réactivité à l'interface.

En plus de l'accumulation de Th(IV) en solution observée lors des expériences sonochimiques, un résidu solide est obtenu à la fin des expériences. Les caractérisations par DRX, MEB et MET-

HR effectuées sur ce résidu de dissolution mettent en évidence la conversion partielle de ThO_2 en un complexe de peroxy sulfate de thorium rarement décrit dans la littérature. Ce composé ainsi que sa caractérisation structurale sont décrits plus largement dans le chapitre 5 suivant. La formation de ce complexe à travers la dissolution de ThO_2 peut être expliquée par les processus suivants (combinés ou non) : un mécanisme de dissolution/reprécipitation ou la formation d'un complexe de Th(IV) à la surface de l'oxyde. Des expériences complémentaires sont prévues afin de clarifier le mécanisme de dissolution et synthétiser directement ce composé sous ultrasons avec une solution de départ à base de nitrate de thorium (Annexe 4) et avec d'autres contre-ions.

CHAPITRE 5

Synthèse et caractérisation structurale d'un peroxy sulfate de thorium

Les actinides tétravalents présentent un comportement chimique extrêmement complexe avec une grande variabilité du nombre de coordination, notamment pour Th(IV). La chimie du Pu(IV) est souvent étudiée en utilisant Th(IV) comme substitut malgré les différences de taille des ions solvatés respectifs. Par ailleurs, le nombre de coordination varié de Th(IV) comparé à celui de Pu(IV) n'est que très rarement abordé et reste un challenge important. La préparation de complexes mixtes de Th(IV), composés de deux types de ligands polyvalents tels que les sulfates et les peroxydes, est particulièrement intéressante. Malgré leur rare description dans la littérature, les peroxydes de thorium sont décrits depuis 1885 et ont largement été utilisés à des fins de séparation. Des études montrent la formation de peroxydes de thorium de compositions variables en milieu sulfurique.[282,296–298] Une publication plus ancienne rapporte la précipitation d'un peroxyde de Th en conditions faiblement acides qui cristallise dans le système hexagonal.[297,298] Des conditions plus acides (> 0,3 M) permettent de former un composé trihydraté avec une formule suggérée suivante : $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$. Un nombre de coordination de 6 a été proposé pour ce composé et les quelques interprétations structurales suggèrent un système orthorhombique qui comprend un ligand peroxyde O-O pontant et un groupe sulfato chélatant bidentate.[282,296,298] Cependant, très peu d'études concernant la caractérisation structurale des peroxydes de thorium sont rapportées dans la littérature. De plus, ces quelques publications portent souvent sur des composés fortement insolubles et mal définis qui intègrent des anions inorganiques de la solution dans l'espèce solide.[282,296,299–301] Une seule structure de peroxyde de Th résolue est disponible dans la littérature. Il s'agit d'un cluster tri-nucléaire de formule $[\text{Th}(\text{O}_2)(\text{terpy})(\text{NO}_3)_2]_3$ (terpy = 2,2',6',2''-terpyridine) qui est constitué d'anions peroxydes coordonnés aux atomes de Th par des liaisons pontantes $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$.[302]

Ce chapitre a pour objectif une meilleure caractérisation de la nouvelle phase cristalline formée lors de la sonolyse de ThO_2 nanocristallin en milieu sulfurique à 20 kHz (voir Chapitre 4). Les différentes techniques analytiques utilisées (notamment la spectroscopie EDX) ont montré la contribution très probable du peroxyde d'hydrogène et de ligands sulfates dans ce composé suggérant ainsi la possible formation d'un complexe mixte de Th(IV). La préparation en conditions silencieuses (sans ultrasons) et la caractérisation structurale d'un peroxy sulfate de Th(IV) est décrite dans ce chapitre. Ce composé, jamais décrit dans la littérature, cristallise à température ambiante sous la forme de fibres polymériques stables. Différentes techniques de caractérisation utilisées au laboratoire et sur synchrotron permettent de résoudre la structure cristalline de ce composé de formule $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ qui cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ du système orthorhombique. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Chemistry, A European Journal* en 2019.[289]

I. Préparation du peroxy sulfate de thorium

I.1. Synthèse

Plusieurs tests préliminaires ont été effectués afin de déterminer les conditions optimales de précipitation du peroxy sulfate de thorium supposé à partir d'une solution de nitrate de thorium sans l'utilisation des ultrasons. Différentes conditions de précipitation ont ainsi été testées en faisant varier les concentrations en thorium et en peroxyde d'hydrogène ainsi que le milieu réactionnel en se basant sur la littérature.[297,298] Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 15**. L'expérience 8 correspond à un essai supplémentaire réalisé en milieu nitrique qui concerne la synthèse d'un peroxy nitrate de thorium. Ce composé a fait l'objet d'une étude complémentaire décrite en Annexe 5.

Tableau 15 : Résumé des différents essais de précipitation menés pour synthétiser le peroxy sulfate de thorium supposé.

Expérience	[Th] (mol.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mol.L ⁻¹)	Milieu	Précipité (X = oui)	Temps de précipitation (h)
1	0,0135	0,270	H ₂ O	X	48
2	0,0135	0,270	H ₂ SO ₄ 0,05 M	X	1
3	0,0135	0,270	H ₂ SO ₄ 0,5 M	-	-
4	0,0503	0,98	H ₂ SO ₄ 0,5 M	X	72
5	0,0135	0,270	H ₂ SO ₄ 0,1 M	X	24
6	0,0135	0,270	H ₂ SO ₄ 0,01 M	X	Immédiat
7	0,0135	0,270	Na ₂ SO ₄ 0,05 M	X	Immédiat
8	0,0135	0,270	HNO ₃ 0,05 M	X	48

Les précipités ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (**Figure 57**). L'expérience 2 (H₂SO₄ 0,05 M) permet d'observer un précipité dont le diffractogramme est bien défini, avec des pics de diffraction intenses et fins qui sont caractéristiques d'un matériau bien cristallisé. Les expériences 4 et 5 (H₂SO₄ 0,5 M et 0,1 M, respectivement) ont conduit à l'observation de précipités dont les diffractogrammes sont similaires à ceux de l'expérience 2. Ces diffractogrammes sont cependant moins bien définis ce qui indique une mauvaise cristallinité des composés ainsi obtenus qui présentent également des cinétiques de précipitation plus lentes. Les conditions de synthèse utilisées pour ces dernières expériences ne sont donc pas optimales. Il semble qu'un excès d'acide sulfurique (ou de sulfates) soit responsable de la mauvaise cristallinité des précipités ce qui expliquerait également l'absence de précipité pour l'expérience 3.

Les expériences 1, 6, 7 et 8 (H₂O, H₂SO₄ 0,01 M, Na₂SO₄ 0,05 M et HNO₃ 0,05 M, respectivement) conduisent à des diffractogrammes similaires (mais différents de ceux observés pour les expériences 2, 4 et 5) qui correspondent à un peroxy nitrate de thorium (voir Annexe 5). Ces résultats montrent que la synthèse du peroxy sulfate de thorium est

influencée par la concentration en sulfate ainsi que par l'acidité du milieu. Ainsi, les conditions optimales pour précipiter ce composé semblent être une concentration de 0,0135 M de Th et 0,270 M de H₂O₂ en milieu H₂SO₄ 0,05 M.

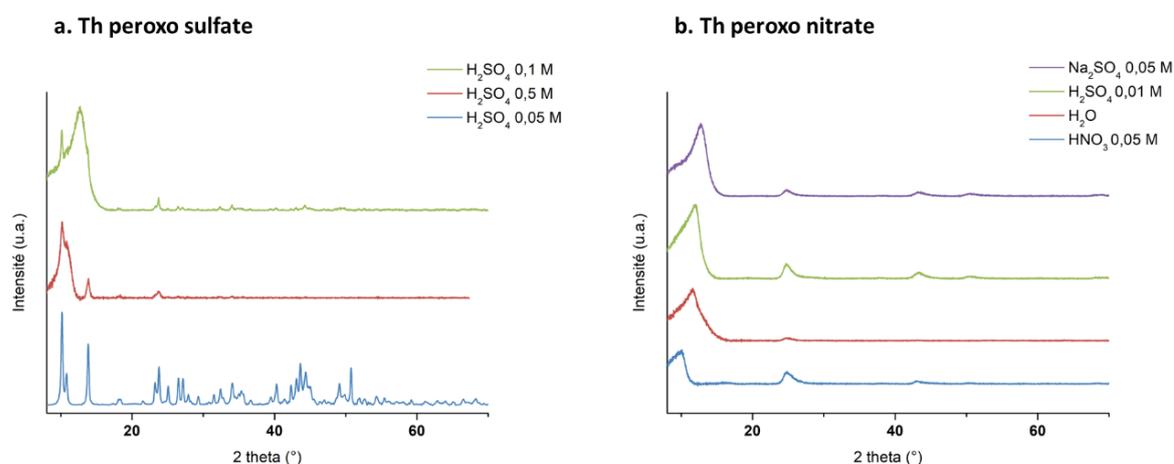


Figure 57 : Diagrammes DRX des différents précipités obtenus correspondants à (a.) un peroxy sulfate de thorium et (b.) un peroxy nitrate de thorium.

La synthèse du composé supposé de peroxy sulfate de thorium en conditions silencieuses est réalisée en préparant dans un premier temps une solution de thorium à 0,0135 M en dissolvant 77 mg de Th(NO₃)₄.5H₂O dans 9 mL de H₂SO₄ à 0,05 M. 1 mL de H₂O₂ à 2,7 M dilué dans l'acide sulfurique à 0,05 M est ajouté rapidement à la solution de thorium à température ambiante sous agitation mécanique. Un précipité blanc est formé une heure après l'ajout de peroxyde d'hydrogène à la solution. Ce précipité est séparé du surnageant par centrifugation, lavé deux fois à l'eau pure et séché à température ambiante sous argon avant d'être caractérisé. Un rendement de précipitation de 95% est déterminé par dosage du thorium dans la solution initiale et dans le surnageant par analyse ICP-AES.

1.2. Caractérisation du composé

Le composé ainsi synthétisé est caractérisé par diffraction des rayons X dans un premier temps (avec un diffractomètre de laboratoire conventionnel utilisant la raie K α du Cu). Le diffractogramme obtenu présente des pics de diffraction intenses et étroits qui sont caractéristiques d'un matériau cristallin (**Figure 58**, diffractogramme de couleur bleu). La phase cristalline synthétisée ici en l'absence d'irradiation ultrasonore est identique à celle observée après sonolyse de ThO₂ nanocristallin en milieu sulfurique à 20 kHz (voir Chapitre 4). En effet, l'observation du diffractogramme de couleur rouge sur la **Figure 58** indique plusieurs pics de diffraction résultant d'un mélange de ThO₂ n'ayant pas réagi au cours de la sonolyse, de Ti issu de l'érosion de la sonotrode, et d'une nouvelle phase cristalline présente en plus faible quantité et particulièrement visible aux petits angles ($\theta < 20^\circ$). Ces pics de diffraction sont en bon accord avec ceux du composé synthétisé en l'absence d'ultrasons. Les pics de diffraction de ce composé ne sont pas indexés dans les bases de données de diffraction et le

diffractogramme ne correspond pas non plus à ceux trouvés dans la littérature pour des composés analogues.[302–305] De plus, la qualité du diffractogramme n'est pas suffisante pour déterminer la structure de ce composé par analyse Rietveld. Par ailleurs, les différents essais consacrés à la préparation d'un monocristal n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants (cristallisation par évaporation, bombe hydrothermale, cellule de diffusion, etc.).

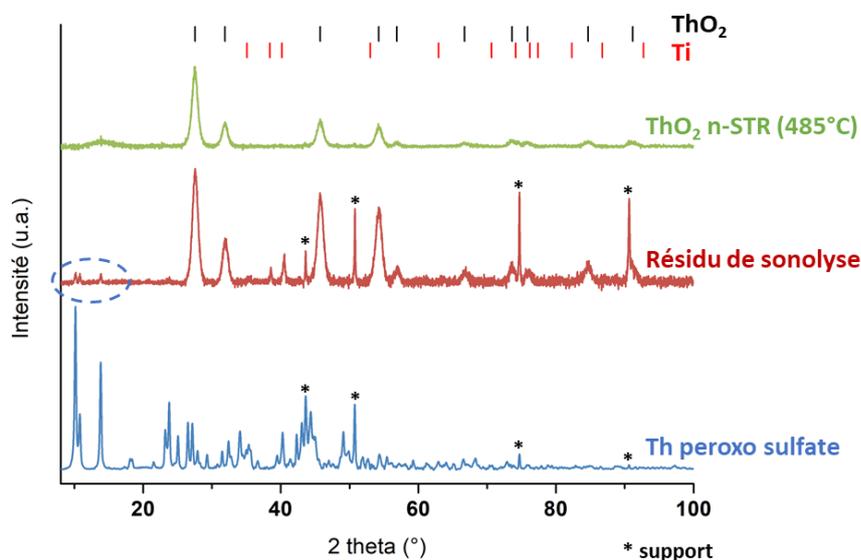


Figure 58 : Diagrammes DRX correspondant au Th peroxy sulfate supposé synthétisé en conditions silencieuses (en bleu), au résidu de sonolyse de ThO₂ nanostructuré (485°C) traité dans H₂SO₄ 0,05 M (20 kHz, Ar/(20%O₂), 20°C, 0,34 W.mL⁻¹) (en rouge) et à ThO₂ nanostructuré de départ préparé à 485°C (voie oxalique) (en vert).

Les images obtenues après caractérisations par MEB et AFM sur ce composé (**Figure 59**) démontrent qu'il cristallise sous la forme de fibres unidimensionnelles (1D) mesurant environ 0,1 µm de diamètre et 4 µm de longueur. Les analyses EDX indiquent la composition chimique suivante pour ce matériau : 63,4 ± 2,9 % en oxygène, 14,0 ± 1,2 % en soufre, 19,5 ± 1,4 % en thorium et 2,9 ± 0,6 % en carbone (ce dernier provient du support en carbone autocollant utilisé pour les analyses MEB). L'analyse par MET-HR (**Figure 59**) permet d'observer une de ces microfibrilles qui s'avère être constituée d'un assemblage de nanoparticules d'environ 5 nm. Cependant, le diagramme obtenu par diffraction des électrons suggère une dégradation probable du composé sous le faisceau d'électrons. En effet, ce diagramme est similaire à ceux obtenus pour ThO₂ tandis que le diffractogramme du peroxy sulfate de thorium supposé est très différent de la structure cubique de type fluorine. De plus, ce diffractogramme présente des pics très fins qui sont généralement attribués à la présence de domaines cohérents (cristallites) de grande taille tandis que des particules nanométriques sont observées sur l'image MET. Par conséquent, les observations MET-HR sont à considérer avec précaution.

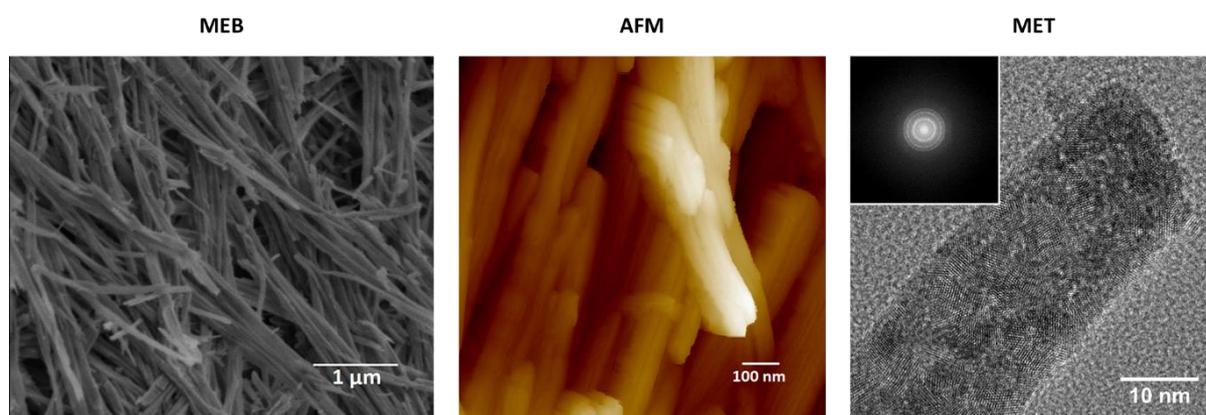


Figure 59 : Images MEB (à gauche), AFM (au milieu) et MET-HR (à droite) du composé supposé de peroxy sulfate de thorium.

Des caractéristiques structurales intéressantes peuvent être mises en évidence par spectroscopies Raman et infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF). Ces deux spectroscopies vibrationnelles montrent les signatures caractéristiques des ligands sulfate et peroxyde coordonnés (**Figure 60**). La bande située à 859 cm^{-1} sur le spectre Raman ainsi que le très petit pic observé à 818 cm^{-1} sur le spectre IRTF correspondent au mode de vibration d'étirement symétrique $\nu(\text{O-O})$ du ligand peroxyde. Ce mode de vibration est en accord avec le mode de coordination pontant $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ déjà observé pour les composés à base de cérium (IV), d'uranium (VI) et de plutonium (IV).[306–309] Un déplacement de la bande Raman vers les faibles nombres d'onde peut être noté pour le peroxyde en comparaison avec H_2O_2 libre (situé autour de 880 cm^{-1}) et qui peut être attribué à la coordination du cation Th(IV) .[303,310] Les bandes Raman positionnées à 1128 et 1088 cm^{-1} (ν_3) ; 979 cm^{-1} (ν_1) ; 644 et 601 cm^{-1} (ν_4) ; et 496 cm^{-1} (ν_2) peuvent être attribuées au ligand sulfate en accord avec la littérature.[283,304,311]

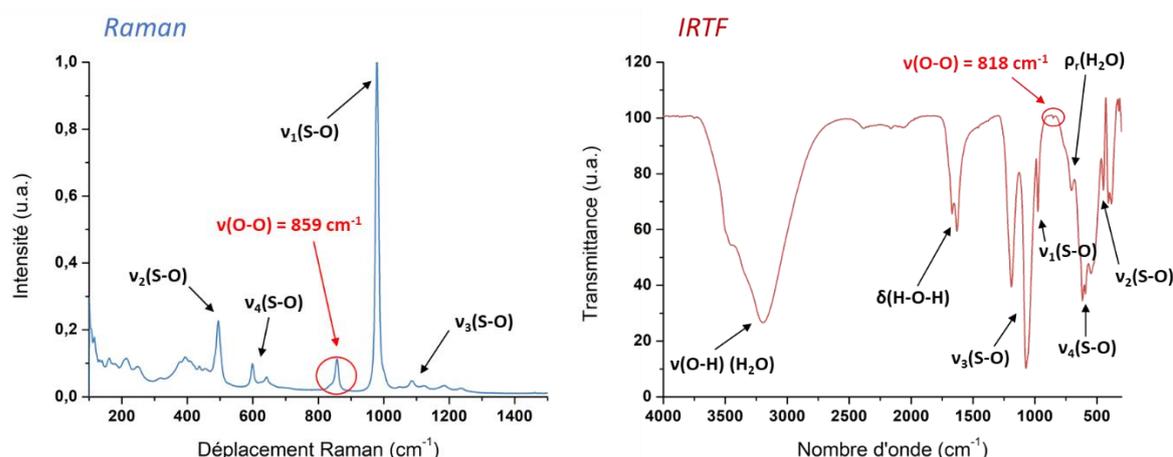


Figure 60 : Spectres Raman normalisé (à gauche, $\lambda = 532\text{ nm}$, 39 mW) et IRTF (à droite) du peroxy sulfate de thorium.

Le spectre IRTF confirme la présence de sulfate avec l'observation de bandes de vibration à 1188 et 1074 cm^{-1} (ν_3) ; 976 cm^{-1} (ν_1) ; 636 , 618 et 548 cm^{-1} (ν_4) ; et 448 cm^{-1} (ν_2).[282,283,311–315] L'observation des bandes ν_1 et ν_2 ainsi que de l'éclatement de ν_3 et ν_4 en plusieurs bandes suggèrent que le ligand sulfate est coordonné dans un mode pontant dans le composé. Les

bandes de vibration à 3222 et 1646 cm^{-1} sur le spectre IRTF représentent les modes de vibration $\nu(\text{OH})$ et $\delta(\text{HOH})$, respectivement. Elles sont caractéristiques de molécules d'eau interstitielles et/ou coordonnées. En revanche, la bande située à 706 cm^{-1} suggère la présence d'eau coordonnée ($\rho_r(\text{H}_2\text{O})$) dans le composé.[282–284,304,311,312,315,316] Les bandes de vibration observées sur les spectres Raman et IRTF ainsi que leurs attributions correspondantes sont rassemblées dans le **Tableau 16**. Ces techniques de spectroscopie confirment donc la formation d'un peroxy sulfate de thorium lors de la synthèse en conditions silencieuses.

Tableau 16 : Attributions des bandes de vibration Raman et IRTF observées pour le peroxy sulfate de thorium.

Déplacement Raman (cm^{-1})	Fréquences I.R. (cm^{-1})	Attributions*
	3222	$\nu(\text{O-H})(\text{H}_2\text{O})$
	1646	$\delta(\text{H-O-H})$
1128	1188	$\nu_3(\text{S-O})$
1088	1074	
979	976	$\nu_1(\text{S-O})$
859	818	$\nu(\text{O-O})$
	706	$\rho_r(\text{H}_2\text{O})$
644	636	
601	618	$\nu_4(\text{S-O})$
	548	
496	448	$\nu_2(\text{S-O})$

* ν_1 et ν_3 représentent les modes d'étirement ν symétrique et antisymétrique, respectivement ; ν_2 et ν_4 correspondent aux vibrations de flexion symétrique et antisymétrique, respectivement.

I.3. Détermination de la formule chimique

L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle est réalisée sur le peroxy sulfate de thorium afin de déterminer sa formule chimique (**Figure 61.a**). Un processus de perte de masse en deux étapes est mis en évidence avec une première perte de masse d'environ 14,6 % entre 20 °C et 480 °C et une seconde perte de masse d'environ 18,6 % entre 630 °C et 1000 °C. Ces deux pertes de masse sont corrélées à des pics endothermiques observés à 130 °C et 775 °C (obtenus à partir de l'analyse thermique différentielle). Il n'y a pas de variation de masse observée en-dessous de 100 °C ce qui suggère l'absence d'eau interstitielle. La perte de masse initiale jusqu'à 210 °C peut être attribuée à la perte des molécules d'eau coordonnées et à la décomposition des peroxydes. Une perte de masse lente et continue est ensuite observée jusqu'à 480 °C et qui peut être attribuée à la décomposition des peroxydes restants. Cette observation est confirmée par un petit pic exothermique à 465 °C. La présence d'un plateau entre 480 °C et 630 °C indique la formation d'un composé intermédiaire stable. La littérature suggère un oxo sulfate de thorium pour ce composé, de formule $\text{ThO}(\text{SO}_4)$. [314] La perte de masse observée entre 630 °C et 1000 °C représente ensuite la décomposition des sulfates. La spectrométrie de masse couplée à l'analyse thermogravimétrique confirme ces interprétations avec la perte d'eau jusqu'à 210 °C, de

dioxygène jusqu'à 480 °C et à 695 °C et de dioxyde de soufre à 695 °C (**Figure 61.b**). Le **Tableau 17** résume l'ensemble des interprétations issues des analyses ATD/ATG couplées à la spectrométrie de masse. La formule chimique suivante peut finalement être proposée : $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$.

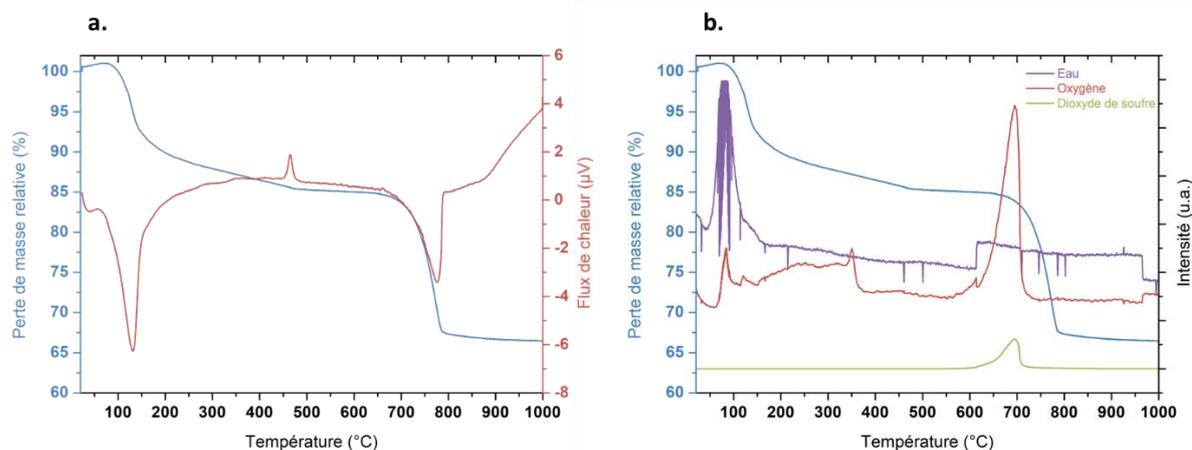


Figure 61 : (a.) Courbes ATD-ATG obtenues pour le peroxy sulfate de thorium. (b.) Résultats ATG-MS obtenus pour le peroxy sulfate de thorium. La perte de l'eau est en violet, celle du dioxygène en rouge et celle du dioxyde de soufre est en vert (données en unité arbitraire).

Tableau 17 : Attribution des pertes de masse observées au cours des expériences ATD-ATG-MS réalisées sur le peroxy sulfate de thorium.

Température (°C)	Composé (molécules libérées)	%m*	m (mg)
20	$[\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$	-	23,00
20-600	$(\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O})$	15	3,45
600	$\text{ThO}(\text{SO}_4)$	-	19,55
600-1000	$(\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2)$	18,5	4,25
1000	ThO_2	-	15,30

* %m est la valeur théorique calculée à partir des molécules libérées.

II. Résolution de la structure cristalline

II.1. Combinaison des approches expérimentales par EXAFS et DRX sur synchrotron

Tout au long des expériences, le composé de peroxy sulfate de thorium s'est révélé être très stable facilitant ainsi des caractérisations structurales complémentaires. La **Figure 62** présente le spectre EXAFS pondéré en k^3 (à gauche) obtenu au seuil L_{III} du Th pour le composé synthétisé ainsi que la transformée de Fourier correspondante (à droite, courbe bleue). Le pic principal à $R-\varphi = 1,9 \text{ \AA}$ superposé avec un pic satellite à $R-\varphi = 2,3 \text{ \AA}$ correspond à la première de sphère de coordination oxygène. Ce large pic représente une sphère Th-O complexe en accord avec la présence des ligands sulfates, de peroxyde et d'eau coordonnés à l'atome de Th central. Les deux pics observés à $R-\varphi = 2,8 \text{ \AA}$ et $R-\varphi = 3,2 \text{ \AA}$ sont attribués aux atomes de soufre respectivement. Cette observation indique un mode de coordination à la fois bidentate et

monodentate pour les sulfates. Ce type de coordination a déjà été observé pour des complexes sulfato d'U(IV) et de Th(IV) présentant des profils de transformée de Fourier similaires. Les distances Th-S corrigées sont de l'ordre de $3,08 \pm 0,02$ et $3,67 \pm 0,02$ Å pour les complexes d'U(IV) et de $3,14 \pm 0,02$ et $3,81 \pm 0,02$ Å pour les complexes de Th(IV), respectivement.[317]

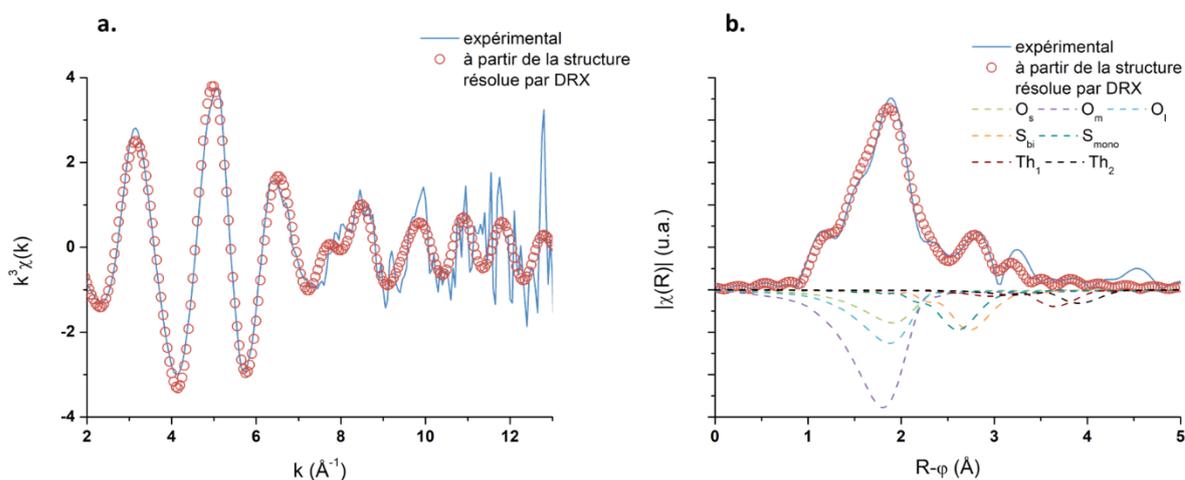


Figure 62 : (a.) Spectre EXAFS pondéré en k^3 expérimental (courbe bleue) comparé au spectre ajusté obtenu à partir de la structure résolue par analyse DRX sur synchrotron (cercles rouges). (b.) Transformée de Fourier du spectre EXAFS expérimental (courbe bleue) comparée à la transformée de Fourier ajustée dérivée de la structure résolue par analyse DRX sur synchrotron (cercles rouges). L'ajustement est obtenu dans la gamme $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 13 \text{ \AA}^{-1}$. Les chemins de diffusion pour les différentes sphères sont marqués avec des lignes pointillées. O_s , O_m et O_l représentent les distances courtes, moyennes et longues, respectivement, pour la sphère oxygène.

L'analyse du peroxy sulfate de thorium par la fonction de distribution radiale (RDF) fournit davantage d'informations structurales (**Figure 63**). En raison du numéro atomique très élevé du Th en comparaison aux autres éléments qui composent le peroxy sulfate de thorium, la RDF expérimentale peut être facilement comparée avec la transformée de Fourier centrée sur le Th obtenue à partir de l'analyse EXAFS. Par ailleurs, l'analyse RDF permet d'accéder aux distances interatomiques jusqu'à plusieurs nanomètres et en l'absence d'effets liés à l'EXAFS (déphasage par exemple). Des distances de liaison similaires à celles de l'EXAFS sont en effet observées avec un large pic centré à $2,5 \text{ \AA}$ qui correspond clairement aux contributions Th-O dispersées et un plus petit pic à $3,1 \text{ \AA}$ qui est probablement lié aux contributions Th-S. Une observation remarquable est le pic important noté à $4,1 \text{ \AA}$ qui correspond manifestement aux contributions Th-Th non-liantes et qui n'est pas visible sur la transformée de Fourier du spectre EXAFS.

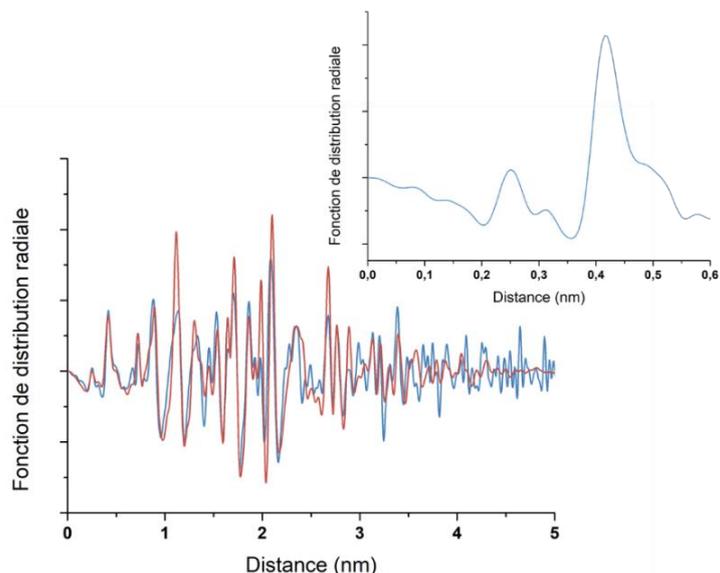


Figure 63 : Fonction de distribution radiale (RDF) expérimentale (courbe bleue) et simulée (courbe rouge) obtenue pour le peroxy sulfate de thorium. L'insert représente un agrandissement de la Figure pour les distances courtes de la RDF expérimentale.

Une compréhension plus approfondie de la structure de ce matériau a pu être obtenue en réalisant une analyse DRX sur synchrotron (**Figure 64**). Les 30 premiers pics du diagramme DRX ont été indexés en utilisant l'algorithme X-Cell intégré au programme Reflex du logiciel Materials Studio.[318] La meilleure solution est proposée pour le système cristallin orthorhombique dans le groupe d'espace $Pna2_1$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 10,2725 \text{ \AA}$, $b = 16,3908 \text{ \AA}$ et $c = 4,2761 \text{ \AA}$. Le traitement de Le Bail du diagramme DRX conduit à un affinement satisfaisant avec $R_p = 0,014$ et $R_{wp} = 0,023$. Les paramètres de profil obtenus sont introduits dans le programme Fox pour résoudre la structure cristalline dans les méthodes d'espace direct où les groupements sulfates sont introduits en tant que corps rigide.[319,320] Après quelques cycles, la solution proposée est affinée avec succès sans les atomes d'hydrogène par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof_suite.[236] Un diffractogramme obtenu sur LaB_6 est utilisé pour extraire la fonction instrumentale. L'ensemble des paramètres d'affinement et des données obtenus sur la structure cristalline de ce composé sont rassemblés dans le **Tableau 18**.

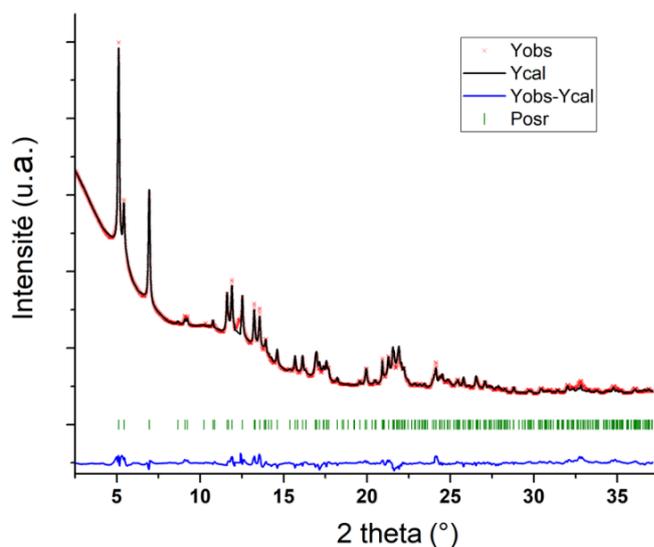


Figure 64 : Diagrammes expérimentaux et calculés liés aux mesures DRX sur synchrotron (monochromateur Si(111), $\lambda = 0,77490 \text{ \AA}$) du peroxy sulfate de thorium. Les différences obtenues à partir de l'affinement Rietveld sont tracées en bleu.

Tableau 18 : Paramètres structuraux et d'affinement obtenus pour le peroxy sulfate de thorium.

Formule structurale	$\text{ThO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$
Masse molaire (g mol^{-1})	396
Groupe d'espace	$\text{Pna}2_1$
a (\AA)	10,2600(5)
b (\AA)	16,3746(7)
c (\AA)	4,2696(1)
Volume (\AA^3)	717,31(5)
Z	4
Dx (g cm^{-3})	3,631 (expérimentale : 3,80)
Longueur d'onde (\AA)	0,77490
Rp	0,0181
Rwp	0,0272

L'unité asymétrique est composée d'un atome de Th entouré par un atome de soufre et huit atomes d'oxygène. Quatre de ces huit oxygènes appartiennent au groupement sulfate (nommés OS), deux atomes d'oxygène proviennent du groupement peroxy (nommés OP) et les deux oxygènes restants sont issus des molécules d'eau (nommés OW). Une vue générale de la structure le long de l'axe c est présentée en **Figure 65**. Les données métriques sont rassemblées dans le **Tableau 19**.

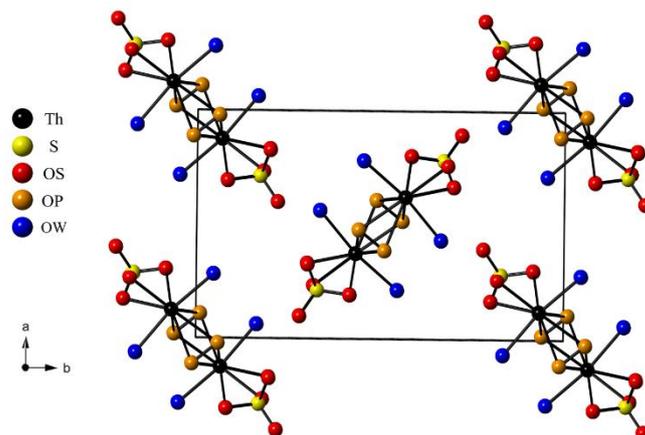


Figure 65 : Arrangement de l'unité asymétrique $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ le long de la direction $[001]$.

Tableau 19 : Distances interatomiques sélectionnées dans $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$. OP, OS et OW représentent les oxygènes des groupements peroxy, sulfate et de l'eau, respectivement.

Atome – Atome	Distance (Å)	Atome – Atome	Distance (Å)
Th1 – OP1	2,569(5)	Th1 – OW1	2,51(3)
Th1 – OP1	2,573(6)	Th1 – OW2	2,49(4)
TH1 – OP1	2,378(6)	Th1 S1	3,251(5)
TH1 – OP2	2,546(6)	Th1 S1	3,126(5)
Th1 – OP2	2,478(7)	S1 – OS1	1,506(4)
Th1 – OP2	2,351(7)	S1 – OS2	1,516(15)
TH1 – OS2	2,42(5)	S1 – OS3	1,51(3)
TH1 – OS3	2,50(3)	S1 – OS4	1,507(19)
Th1 – OS4	2,50(3)	OP1 – OP2	1,486(7)

II.2. Description de la structure cristalline

Dans cette structure, chaque atome de Th est coordonné à onze atomes d'oxygène qui consistent en trois OS, six OP et deux OW. Les polyèdres ainsi formés sont connectés entre eux par le côté ou la face à travers les groupements peroxy afin de former des chaînes polymériques infinies qui sont orientées le long de l'axe c (**Figure 66**). La cohésion 3D est assurée par les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et un oxygène des groupements sulfates. Ces groupements sulfates fournissent une sorte de coordination intra-chaîne autour des atomes de Th. La présence d'eau coordonnée, de peroxy et de ligands sulfates bidentate et monodentate est en accord avec les hypothèses structurales précédentes. Les groupements peroxy sont coordonnés dans un mode pontant $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ assez rare. Ce mode de coordination a été cependant rapporté récemment dans la structure cristalline de complexes de lanthanides $[\text{Ln}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{py})_{10}]$, py (Ln = Sm, Eu, Gd ; py = pyridine), dans des clusters hétérobimétalliques de taille nanométrique Zn_4Ln_7 (Ln = Gd, Dy) et dans un composé $[\text{Tb}_3(\text{O}_2)(\text{pic})_9]^{2-}$ (pic = picolinate).[321–323]

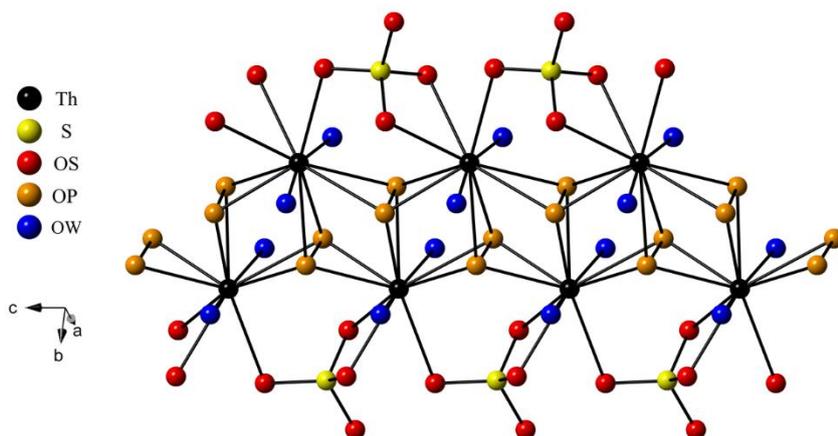


Figure 66 : Arrangement de l'unité asymétrique $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ formant des chaînes polymériques le long de l'axe c et mettant en évidence la présence de ligands peroxy pontant $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$, de molécules d'eau coordinées et de ligands sulfates à la fois bidentate et monodentate.

La longueur de la liaison O-O des ligands peroxydes dans $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ est égale à environ 1,486(7) Å ce qui est légèrement plus petit que celles rapportées pour les composés Ln-peroxy pontant en μ_3 (de 1,52 Å à 1,55 Å).[322] Cependant, cette longueur de liaison est plus proche de celles rapportées pour les deux seules structures peroxyde résolues pour les actinides tétravalents dans lesquelles le ligand peroxyde présente une coordination $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ (la longueur O-O est de 1,496(6) Å dans le composé peroxy-carbonate de Pu(IV) $\text{Na}_8\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6,12\text{H}_2\text{O}$ et de 1,516-1,515 Å dans le cluster $[\text{Th}(\text{O}_2)(\text{terpy})(\text{NO}_3)_2]_3$).[302,309] Ces différences peuvent être attribuées aux rayons ioniques des actinides tétravalents contre les lanthanides trivalents et à leur densité de charge associée. La longueur Th-OP dans $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ est comprise entre 2,351(7) Å et 2,573(6) Å ce qui est en accord avec les données de la littérature observées pour les clusters de peroxyde de Th (2,369(2) Å) et Pu (2,33(1)-2,36(1) Å).[302,309] Ces valeurs pour la longueur Th-OP sont également en accord avec celles observées pour les complexes μ_3 peroxy (la longueur Ln-OP est comprise entre 2,311(3) et 2,408(2) Å pour Ln = Sm, Eu, Gd ; entre 2,289 et 2,501 Å pour Ln = Dy ; et entre 2,35 et 2,36 Å pour Ln = Tb).[321–323]

Le ligand sulfate dans $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ est coordonné à un atome de Th dans un mode de coordination bidentate avec une distance Th-S de 3,126(5) Å et à un atome de Th voisin dans un mode de coordination monodentate avec une distance Th-S de 3,251(5) Å. En comparaison aux autres composés de sulfate de Th, $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ montre une différence plus petite entre les distances Th-S pour les deux modes de coordination. Cette coordination bidentate et monodentate simultanée pour les ligands sulfates a déjà été rapportée par Hennig et al. pour des complexes sulfato d'U(IV) (distances de $3,08 \pm 0,02$ et $3,67 \pm 0,02$ Å, respectivement) et de Th(IV) ($3,14 \pm 0,02$ et $3,81 \pm 0,02$ Å, respectivement).[317] Arutyunyan et Porai-Koshits ont rapporté ces deux modes de coordination dans $\text{K}_4[\text{Th}(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec des distances de 3,119 Å et 3,715 Å, respectivement.[324] Habash et Smith ont rapporté des distances de 3,173 Å et 3,741 Å, respectivement, dans le composé $\text{CS}_2\text{Th}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$.[325] La distance Th-S plus courte dans $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ est liée à la coordination intra-chaîne qui conduit les sulfates

monodentates à être plus proches des centres Th. L'angle Th-O-S résultant pour la coordination monodentate est d'environ 107,30° contre 137,19° mesuré dans $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$ par exemple.[324] La flexibilité de l'angle Th-O-S dans la coordination monodentate permet une grande variation des distances Th-S.

II.3. Validation du modèle structural

La validité du modèle structural est soutenue par la simulation du signal EXAFS expérimental (**Figure 62** et **Tableau 20**). Les chemins de diffusion dans la gamme de R allant de 0 à 4,3 Å sont inclus et les nombres de coordination sont maintenus strictement identiques à ceux issus de l'analyse DRX. Les distances interatomiques et les facteurs de Debye-Waller (DWF) sont ajustés en utilisant un paramètre flottant global pour chaque sphère. L'ajustement correspondant (cercles rouges dans la **Figure 62**) est en très bon accord avec le spectre EXAFS expérimental (R-factor < 5%) renforçant ainsi la validité de la structure cristalline proposée. En détail, les onze atomes d'oxygène observés dans la première sphère de coordination sont positionnés à des distances allant de 2,29 Å à 2,55 Å. La seconde sphère contient un atome S court qui provient du ligand sulfate bidentate à 3,13 Å et un atome S plus long à 3,23 Å qui provient du groupement sulfate monodentate.

Tableau 20 : Paramètres structuraux EXAFS calculés selon la structure résolue par DRX sur synchrotron. R-factor 4,5 %, * valeur fixée, # valeur moyennée, $S_o^2 = 1,0$, NC : nombre de coordination, σ^2 : facteur de Debye-Waller, $\Delta E_0 = 4,8$ eV. O_s , O_m et O_l représentent les distances courtes, moyennes et longues, respectivement, pour la sphère oxygène.

Chemins	NC*	σ^2 (Å ²)	R (Å)
O_s	2	0,010 (3)	2,29 (2) [#]
O_m	6	0,010 (3)	2,41 (2) [#]
O_l	3	0,010 (3)	2,55 (2) [#]
S_{bid}	1	0,003 (2)	3,13 (3)
S_{mono}	1	0,003 (2)	3,23 (3)
Th_1	2	0,014 (5)	3,91 (10)
Th_2	2	0,014 (5)	4,17 (10)

Les atomes de Th localisés dans la troisième sphère de coordination (deux à 3,997 Å et deux autres à 4,270 Å) sont à peine observés dans les spectres EXAFS expérimental et simulé (**Figure 62**). Ce phénomène a déjà été observé lors de la caractérisation de nanoparticules de $ThSiO_4$ et est attribué à des interférences destructrices générées par la contribution de différentes distances Th-Th.[326] Cet effet est illustré en **Figure 67** où les phases des chemins de diffusion Th-Th obtenus à partir de la structure résolue sont opposées sur le signal EXAFS. Ce phénomène empêche une extraction correcte des paramètres structuraux à partir de la contribution de diffusion de Th. L'observation expérimentale des distances Th-Th peut être résolue en utilisant la diffusion des rayons X. Avec l'analyse RDF, toutes les contributions individuelles des paires d'atome sont additionnées en un signal de diffusion global, avec les paires impliquant Th qui sont accentuées (**Figure 63**). Le bon accord global entre les deux RDF

expérimentale et simulée confirme également sa validité. Etant donné que le fort bruit de fond amorphe (observé sur les données DRX non-corrigées, **Figure 64**) contribue totalement à la RDF, cet accord est également une preuve que le composé étudié inclue une seule phase structurale, avec différents degrés de cristallisation cependant.

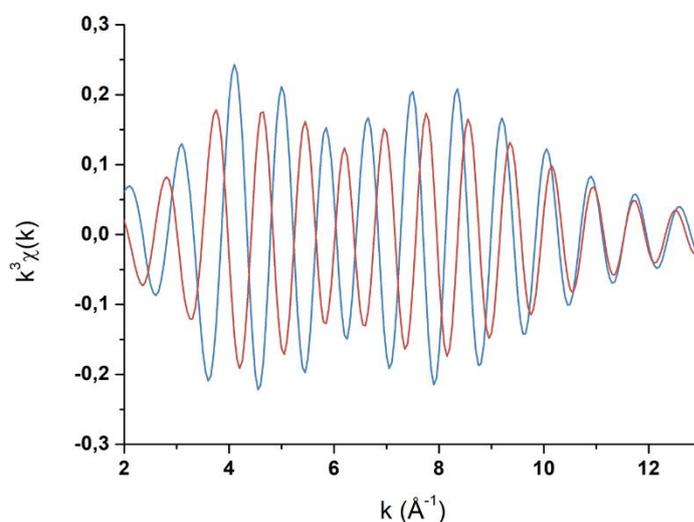


Figure 67 : Chemins de diffusion Th-Th obtenus à partir de la structure résolue par DRX sur synchrotron mettant en évidence les signaux de phase opposés pour ces distances conduisant à des interférences destructrices et à un signal perturbé pour les interactions Th-Th. La courbe bleue est pour les distances Th-Th courtes (3,91 Å) tandis que la courbe rouge représente les distances Th-Th longues (4,17 Å).

III. Traitement thermique

III.1. Identification des composés intermédiaires

Suite à la résolution de la structure cristalline du peroxy sulfate de thorium, une étude supplémentaire est menée portant sur le traitement thermique de ce composé. Cette étude a pour objectif d'identifier les différents composés intermédiaires formés lors de la décomposition thermique du peroxy sulfate de thorium et de les caractériser. Dans un premier temps, le peroxy sulfate de thorium est analysé par DRX à Haute Température (DRX-HT). Cette technique d'analyse permet d'étudier les transformations de phase en faisant varier la température de l'échantillon in-situ jusqu'à 1200 °C. Les diagrammes DRX sélectionnés sont représentés en **Figure 68**. La formation de deux composés intermédiaires peut ainsi être notée à 400 °C et à 600 °C lors de la décomposition thermique du peroxy sulfate de thorium. Par ailleurs, la formation d'un composé intermédiaire stable a été observée autour de 600 °C lors de l'analyse thermogravimétrique du peroxy sulfate de thorium (**Figure 61**). Un oxo sulfate de thorium, $\text{ThO}(\text{SO}_4)$, est suggéré dans la littérature pour ce composé.[314] Le diagramme DRX de ce composé intermédiaire formé à 600 °C est différent de celui du peroxy sulfate de thorium avec la présence de pics bien définis qui indiquent une bonne cristallinité du produit.

Ce diffractogramme ne peut cependant pas être comparé avec les données DRX de la littérature qui sont jugées trop complexes pour être indexées.[314] Le peroxy sulfate de thorium est totalement transformé en oxyde de thorium à partir de 660 °C. Le composé intermédiaire formé à 600 °C ainsi que l'oxyde final sont ensuite préparés séparément par calcination du peroxy sulfate de thorium dans un four à moufle sous air à 600 °C et 1000 °C, respectivement. Une rampe de température de 2 °C.min⁻¹ est choisie et la température finale de calcination est maintenue pendant 2 heures.

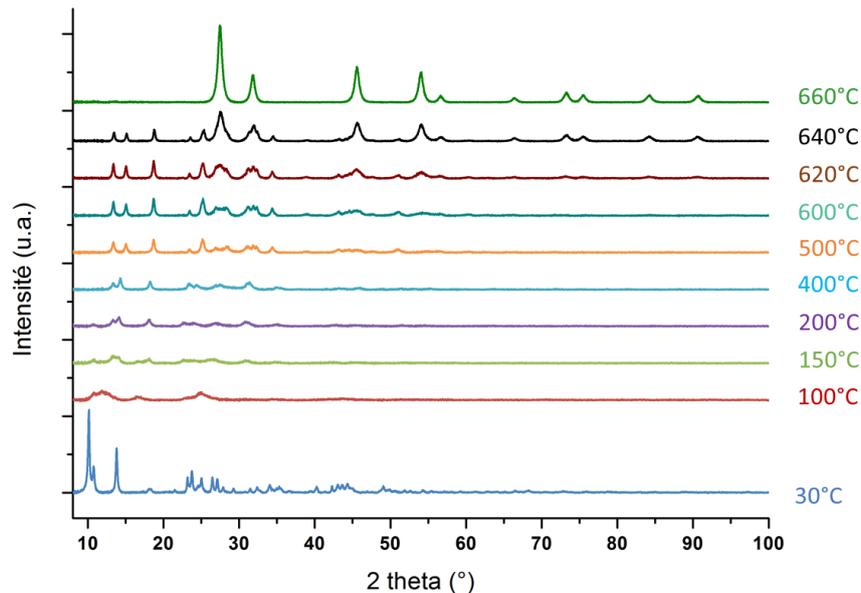


Figure 68 : Diagrammes DRX-HT sélectionnés lors de la décomposition thermique du peroxy sulfate de thorium.

III.2. Caractérisation des composés intermédiaires et finaux

Le composé intermédiaire et l'oxyde final (préparés à 600 °C et 1000 °C, respectivement) ont été caractérisés par analyses MEB, MET et AFM (**Figure 69**). Les images MEB de ces deux composés montrent une morphologie en fibres qui reste identique à celle du peroxy sulfate de thorium au cours du traitement thermique. Une diminution du diamètre des fibres peut cependant être notée pour l'oxyde final calciné à 1000 °C. L'analyse AFM indique que le composé intermédiaire est constitué de fibres formées de cristaux en une dimension tandis que l'oxyde de thorium final est constitué de fibres formées d'un assemblage de particules. L'analyse MET-HR du composé intermédiaire est à considérer avec précaution en raison de sa décomposition probable sous le faisceau d'électrons. En effet, l'image MET-HR de ce composé présente une fibre composée de nanoparticules de 7 nm de diamètre tandis que cette structuration n'est pas observée sur l'image AFM. En revanche, l'analyse MET-HR de l'oxyde final révèle la présence d'une fibre constituée de particules de 20 nm de diamètre ce qui est en accord avec l'analyse AFM.

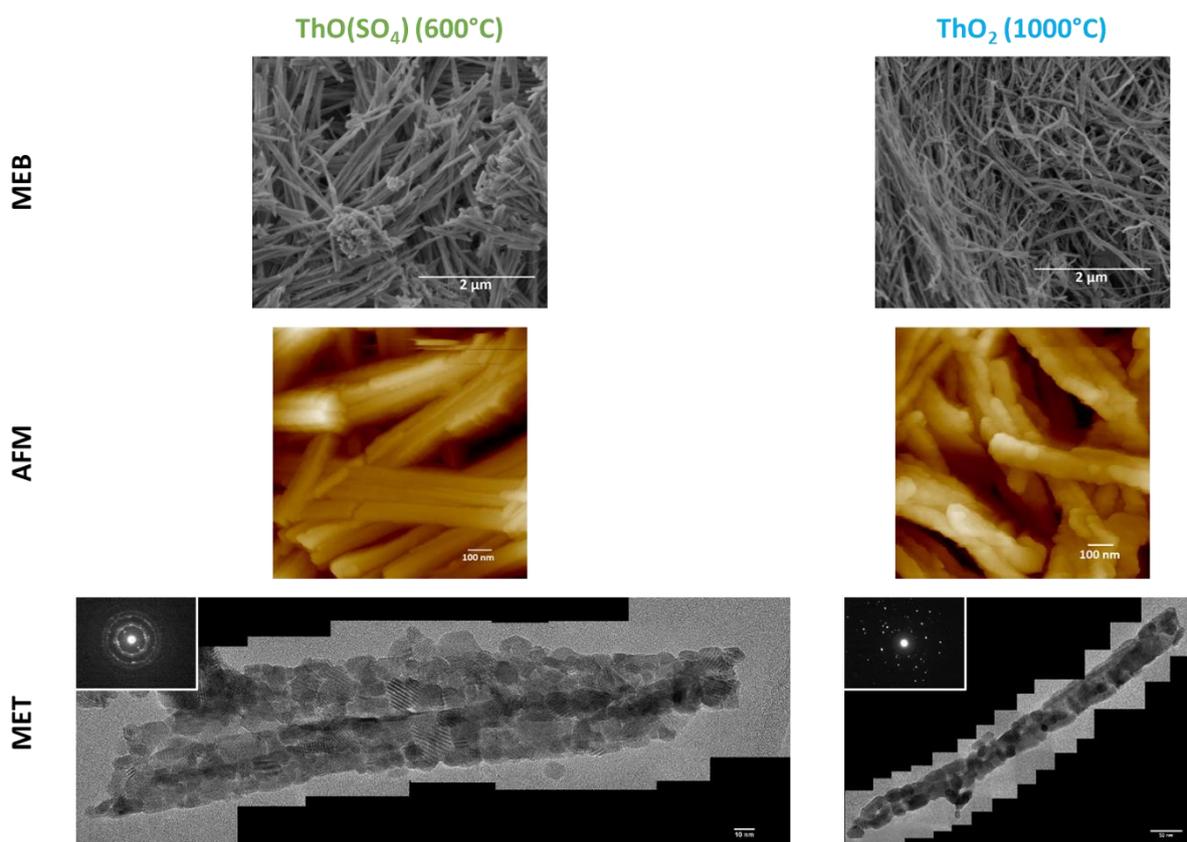


Figure 69 : Images MEB (en haut), AFM (au milieu) et MET-HR (en bas, la barre d'échelle correspond à 10 nm à gauche et 50 nm à droite) du composé intermédiaire $\text{ThO}(\text{SO}_4)$ préparé à 600°C (à gauche) et du composé final ThO_2 préparé à 1000°C (à droite).

Le composé intermédiaire (obtenu à 600 °C) est également caractérisé par spectroscopies Raman et infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) (**Figure 70**). Les bandes Raman situées à 1122 et 1091 cm^{-1} (ν_3) ; 1037 cm^{-1} (ν_1) ; 647 et 619 cm^{-1} (ν_4) ; et 513 cm^{-1} (ν_2) peuvent être attribuées au ligand sulfate en accord avec la littérature.[283,304,311] Le spectre IRTF du composé intermédiaire confirme la présence de sulfate avec l'observation des bandes de vibration à 1162, 1115 et 1089 cm^{-1} (ν_3) ; 1023 cm^{-1} (ν_1) ; 640 et 602 cm^{-1} (ν_4) ; et 448 cm^{-1} (ν_2).[282,283,311–315] La présence des bandes ν_1 et ν_2 ainsi que de l'éclatement des bandes ν_3 et ν_4 en plusieurs bandes suggère que le ligand sulfate est coordonné dans un mode pontant dans le composé, comme cela a déjà été observé pour le peroxy sulfate de thorium. De plus, les déplacements Raman et les fréquences I.R. du groupement sulfate dans le peroxy sulfate de thorium sont en très bon accord avec les valeurs observées dans le composé intermédiaire ce qui indique une coordination similaire des sulfates dans les deux composés. Les bandes $\nu(\text{O-O})$ situées à 859 cm^{-1} sur le spectre Raman du peroxy sulfate de thorium et à 818 cm^{-1} sur le spectre IRTF ne sont pas présentes pour le composé intermédiaire ce qui indique l'absence de ligand peroxyde dans ce composé en accord avec les observations ATD-ATG précédentes. Une bande à 460 cm^{-1} est observée sur le spectre Raman du composé intermédiaire qui correspond au mode T_{2g} caractéristique de l'oxyde de thorium. Cette observation indique une conversion partielle du composé intermédiaire en l'oxyde final. Cela peut s'expliquer par un écart entre la température du four lors de la préparation de l'échantillon et la température

mesurée in-situ lors de l'analyse DRX-HT. Les bandes de vibration caractéristiques des molécules d'eau interstitielles et/ou coordonnées, qui sont observées pour le peroxy sulfate de thorium, ne sont pas présentes sur le spectre IRTF du composé intermédiaire. En revanche, les données infra-rouge de l'oxo sulfate de thorium décrit dans la littérature indiquent des bandes de vibration à 770, 725 et 675 cm^{-1} qui correspondent à l'étirement Th-O d'une structure formée d'un pont dioxo.[314] Ces bandes de vibration ne sont pas observées sur le spectre IRTF du composé intermédiaire indiquant probablement un autre mode de coordination pour le ligand oxo dans ce composé. L'ensemble de ces observations semblent confirmer la formation d'un oxo sulfate de thorium $\text{ThO}(\text{SO}_4)$ lors du traitement thermique du peroxy sulfate de thorium à 600 °C. Cependant, la formation d'hydroxydes de sulfate $\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ ne peut pas être écartée pour ce composé intermédiaire. Des analyses supplémentaires (notamment sur synchrotron ou par RDF) sont donc nécessaires afin de déterminer la structure exacte de ce composé.

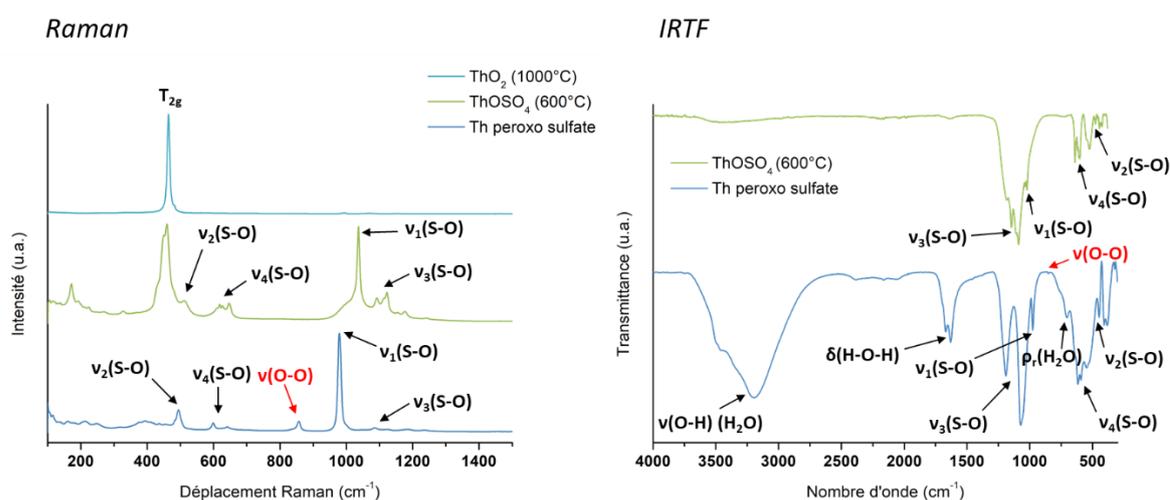


Figure 70 : Spectres Raman normalisés (à gauche) et IRTF (à droite) du peroxy sulfate de thorium $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (en bleu foncé), du composé intermédiaire $\text{ThO}(\text{SO}_4)$ préparé à 600°C (en vert) et du composé final ThO_2 préparé à 1000°C (en bleu clair).

IV. Conclusions

La synthèse et la caractérisation structurale d'un peroxy sulfate de thorium ont été décrites dans ce chapitre. Cette nouvelle phase cristalline, rarement décrite dans la littérature, a été observée initialement lors de la dissolution sonochimique à 20 kHz de ThO_2 nanocristallin en milieu sulfurique (voir Chapitre 4). Ce composé cristallise à température ambiante sous la forme de microfibrilles polymériques 1D stables. Une combinaison de techniques de laboratoire et sur synchrotron a permis de résoudre la structure de ce composé, de formule $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$, qui cristallise dans un nouveau type de structure dans le groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ du système orthorhombique. Dans cette structure, les ligands peroxydes sont coordonnés aux cations Th dans un mode pontant $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ inhabituel formant une chaîne 1D infinie

(Figure 71). Cette chaîne polymérique est décorée avec des ligands sulfates qui présentent des modes de coordination bidentate et monodentate simultanément.

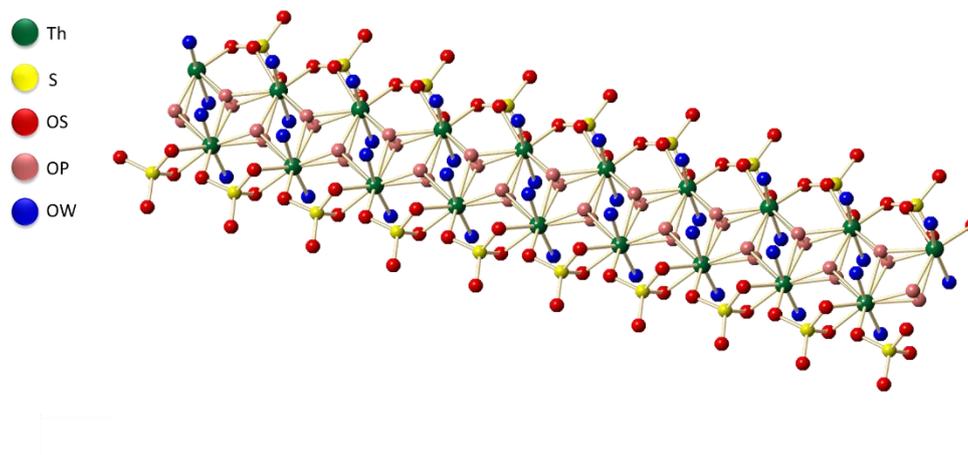


Figure 71 : Représentation de la structure cristalline du peroxy sulfate de thorium $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$.

La résolution de la structure cristalline de ce peroxy sulfate de thorium clarifie les anciennes discussions et permet d'apporter des connaissances manquantes sur les composés peroxy d'actinides tétravalents également très rares dans la littérature. En particulier, la structure cristalline de $\text{Th}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ a entraîné des interrogations chez plusieurs scientifiques d'actinide depuis plus d'un siècle et sa caractérisation peut être considérée comme une réalisation marquante. La coordination rare des cations Th par 11 atomes d'oxygène observée dans cette structure révèle une différence remarquable avec les géométries de coordination d'actinide connues. Cette étude ouvre donc de nouvelles voies d'investigation pour la synthèse et la compréhension d'autres peroxydes d'actinide, et notamment concernant le peroxy nitrate de thorium (Annexe 5). Une étude plus approfondie concernant le composé intermédiaire d'oxo sulfate de thorium doit également être menée avec des analyses sur synchrotron pour déterminer la structure de ce composé.

CHAPITRE 6

Réactivité sonochimique de PuO₂ nanocristallin

L'oxyde de plutonium entre dans la composition du combustible MOX ((U,Pu)O₂) qui est utilisé actuellement dans les réacteurs à eau pressurisée et est envisagé dans les réacteurs de nouvelle génération. Le retraitement du combustible usé se fait à travers un procédé hydrométallurgique qui implique plusieurs étapes de dissolution et de séparation (procédé PUREX).[271,327] Cependant, PuO₂ est un matériau très réfractaire à la dissolution et chimiquement peu réactif, particulièrement lorsqu'il est calciné à haute température. Le retraitement de PuO₂ peut se faire par dissolution complexante en faisant bouillir à reflux une solution aqueuse nitrique concentrée contenant de l'acide fluorhydrique.[270,328,329] Alternativement, la dissolution oxydante peut être réalisée en présence de réactifs présentant des couples redox à potentiels élevés comme Ce(IV)/Ce(III) ou Ag(II)/Ag(I).[330–332] En revanche, la dissolution réductrice de PuO₂ en Pu(III) est possible avec des couples redox tels que V(III)/V(II) ou Ti(III)/Ti(II) qui présentent des potentiels en-dessous de 0,5 V/ESH.[333] Ces méthodes de dissolution (particulièrement oxydante et complexante) présentent cependant des inconvénients tels que la corrosion des équipements, la gestion des effluents, la compatibilité avec l'élimination des déchets nucléaires, etc. L'utilisation des ultrasons lors des étapes de dissolution peut donc apparaître comme une alternative efficace à ces méthodes, notamment par la génération d'espèces réactives in-situ et les effets physiques liés à la cavitation acoustique tels que la dispersion et la fragmentation de particules.[196] Plusieurs études ont montré que la dissolution de matériaux réfractaires (ThO₂, PuO₂, CeO₂) en solutions aqueuses d'acide nitrique peut être facilitée sous irradiation ultrasonore.[217,218,277] La préparation de combustible nucléaire avancé avec un contrôle de sa structure à l'échelle nanométrique peut présenter un intérêt lors de sa préparation ou de l'étape de recyclage ou encore pour la gestion des déchets radioactifs qui en résultent. Ce contrôle structural nanoscopique peut en effet améliorer la réactivité des particules d'oxydes par exemple au moment de leur frittage conduisant ainsi à un combustible oxyde plus homogène.[159,334] Comme nous avons pu le voir tout au long de ce manuscrit, la réactivité (sono-)chimique des nanomatériaux d'oxydes d'actinides est très peu référencée dans la littérature. Celle de PuO₂ l'est encore moins du fait des contraintes inhérentes à la manipulation de cet élément fortement radioactif. Une étude récente démontre cependant que la nanostructuration de l'oxyde de plutonium semble jouer un rôle clé dans la formation sonochimique de colloïdes de Pu en solutions aqueuses.[4]

Ce chapitre vise donc à étudier la réactivité sonochimique d'oxydes de plutonium nanocristallins dans l'eau pure et en solution aqueuse diluée de H₂SO₄ de façon analogue à l'étude réalisée sur ThO₂. Les échantillons d'oxydes de plutonium synthétisés et étudiés précédemment (cf. Chapitre 3) seront utilisés dans cette étude. Il s'agit de PuO₂ nanostructuré (n-STR) préparé à 485 °C par voie oxalique et de la nanopoudre de PuO₂ (n-PWD) préparée à 485 °C en milieu basique. Les effets de la cavitation acoustique sur le matériau solide sont

caractérisés par MEB, MET-HR et spectroscopie de réflectance tandis que le milieu liquide est caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-vis.

I. Etude de la dissolution de PuO_2 nanocristallin sous l'effet des ultrasons

I.1. Effet des différents milieux

Les spectres d'absorption UV-vis obtenus au cours de la sonolyse de PuO_2 dans l'eau pure sous Ar/O_2 (**Figure 72**) témoignent de l'absence de dissolution de PuO_2 dans ces conditions expérimentales. Un comportement similaire est observé quel que soit l'oxyde étudié : PuO_2 n-STR (PuO_2 nanostructuré) ou PuO_2 n-PWD (nanopoudre de PuO_2). Une bande d'absorption à 364 nm augmentant avec le temps de sonolyse est cependant notée lors de l'expérience avec PuO_2 n-STR. Cette bande ne peut pas être attribuée à la formation du complexe $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ti(IV)}$ qui absorbe à 405-410 nm ou à la formation de colloïdes de Pu. L'ajout d'AgO à la solution centrifugée (surnageant) n'a pas permis d'observer d'espèces de plutonium dans ces conditions. De plus, cette bande disparaît après l'arrêt des ultrasons. Des investigations supplémentaires sont donc nécessaires afin d'identifier l'origine de cette bande d'absorption.

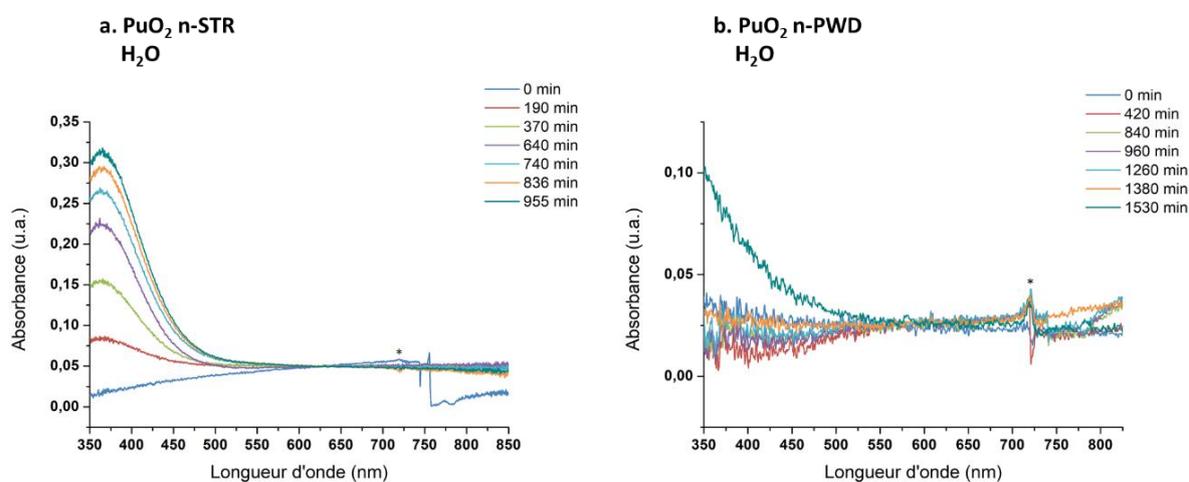
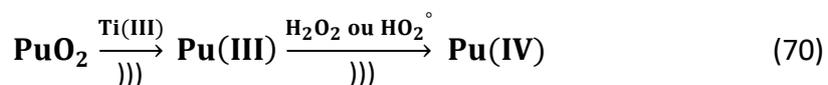


Figure 72 : Spectres d'absorption UV-vis obtenus lors de la dissolution de PuO_2 nanocristallins sous ultrasons à 20 kHz (20°C , $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$) dans H_2O pure pour (a.) PuO_2 n-STR et (b.) PuO_2 n-PWD. *artefact attribué aux fibres optiques du spectrophotomètre.

En milieux sulfuriques (0,05 M et 0,5 M), les sonolyses des échantillons de PuO_2 nanocristallins conduisent à l'accumulation de Pu(IV) en solution ainsi qu'à la formation d'un résidu solide en fin d'expérience, de façon analogue aux résultats obtenus avec ThO_2 (Chapitre 4). L'apparition de bandes d'absorption à 480 nm et 625-700 nm, caractéristiques de l'espèce Pu(IV) , témoignent de la dissolution significative de PuO_2 dans ces conditions expérimentales (**Figure 73**). La bande d'absorption située à 405 nm est attribuée à la formation du complexe $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ti(IV)}$ résultant de la formation sonochimique de H_2O_2 et de l'érosion/dissolution de la

sonotrode en Ti sous l'effet de la cavitation acoustique. Le rendement d'accumulation de Pu(IV) en solution observé lors de la sonolyse de PuO₂ n-STR augmente avec la concentration en H₂SO₄ lorsqu'elle passe de 0,05 M à 0,5 M. En milieu H₂SO₄ 0,5 M, une dissolution plus importante est cependant observée lors de la sonolyse de PuO₂ n-PWD pour un temps de traitement équivalent. La dissolution de cet oxyde a lieu en plusieurs étapes. Dans un premier temps, une période d'induction est observée avec peu ou pas d'accumulation de Pu en solution. Après arrêt des ultrasons (pour la nuit), le spectre d'absorption UV-vis réalisé le lendemain présente des bandes d'absorption situées entre 525 et 625 nm et à 665 nm qui témoignent de l'accumulation de Pu(III) en solution. L'hypothèse permettant d'expliquer ce phénomène consiste en une activation de surface de PuO₂ sous l'effet des ultrasons suivi d'une dissolution réductrice de PuO₂ en Pu(III) après arrêt des ultrasons (le potentiel du couple Pu(IV)/Pu(III) est d'environ 0,5 V en milieu sulfurique [335,336]), probablement par des espèces réductrices produites lors de la sonolyse telles que les espèces dissoutes de Ti (par exemple Ti³⁺, Ti²⁺). En effet, la réduction de PuO₂ par les particules de Ti métallique est très peu probable en raison de la couche d'oxyde passivante qui recouvre la surface du titane. De plus, la réaction entre deux surfaces solides telles que PuO₂ et Ti n'est pas efficace dans les conditions habituelles de dissolution. Lors de la reprise des ultrasons, la signature spectrale caractéristique de Pu(III) disparaît en faveur de celle de Pu(IV) ; cette réoxydation peut être expliquée par la réaction de Pu(III) avec H₂O₂ et HO₂[°] générés de façon sonochimique. Un comportement similaire a été rapporté lors de l'étude du comportement sonochimique de Pu(V) par le laboratoire.[214] Notons que H₂O₂ peut faire intervenir différents couples rédox le rendant à la fois réducteur de Pu(IV) et oxydant de Pu(III) (potentiels standards des couples H₂O₂/H₂O : 1,77 V/ESH et O₂/H₂O₂ : 0,68 V/ESH).[202] Cependant, l'espèce dissoute Ti(III) (E ~ 0 V/ESH) produite au cours de la sonolyse réagit très rapidement avec H₂O₂ ce qui écarte l'implication de H₂O₂ dans la réduction de PuO₂ après l'arrêt des ultrasons. Notons enfin qu'il n'est pas observé d'autres degrés d'oxydation du plutonium dans ces conditions (Pu(V) ou Pu(VI)). Un des mécanismes de réaction probables implique donc la dissolution sonochimique et réductrice de PuO₂ en milieu sulfurique suivie par la réoxydation de Pu(III) en Pu(IV) sous ultrasons (réaction 70, le symbole ")))" représente l'irradiation ultrasonore à 20 kHz).



Ce mécanisme de dissolution peut être proposé pour les deux oxydes de plutonium étudiés dans ce travail avec une cinétique de dissolution plus faible pour PuO₂ nanostructuré (n-STR).

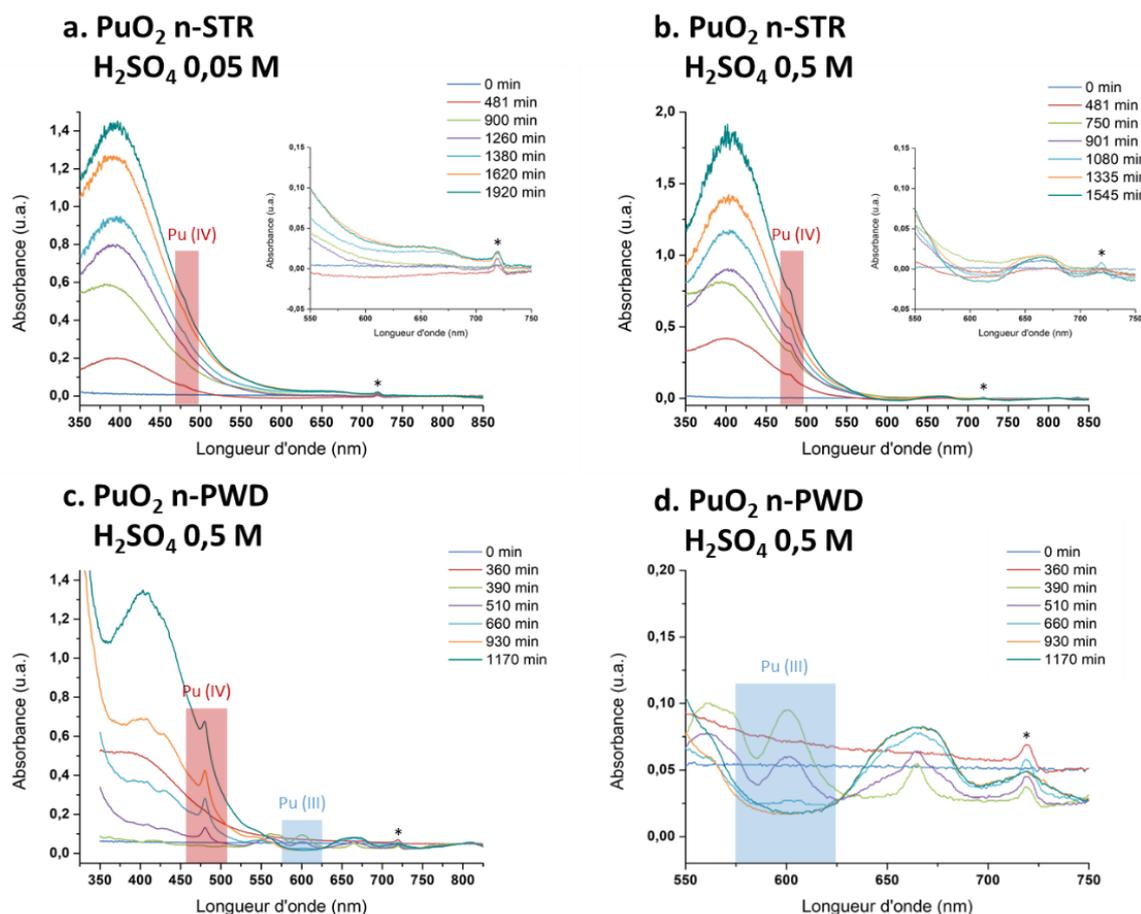


Figure 73 : Spectres d'absorption UV-vis observés lors des études de dissolution sonochimique de PuO_2 nanocristallins à 20 kHz (20°C, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, $0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) pour (a.) PuO_2 n-STR dans H_2SO_4 0,05 M, (b.) PuO_2 n-STR dans H_2SO_4 0,5 M et (c. et d.) PuO_2 n-PWD dans H_2SO_4 0,5 M. *artefact attribué aux fibres optiques du spectrophotomètre.

La cinétique de dissolution sonochimique de la nanopoudre de PuO_2 (n-PWD) dans H_2SO_4 0,5 M est illustrée en **Figure 74.a**. Une première période est observée avec une cinétique initiale d'accumulation de Pu(IV) dans H_2SO_4 0,5 M quasi-nulle. Après environ 400 min de traitement, une seconde période est notée où la cinétique d'accumulation de Pu(IV) est pratiquement linéaire et conduit à observer environ 31 % de Pu dissous après 1170 min de traitement ultrasonore. Les études précédentes portant sur la dissolution sonochimique de PuO_2 en milieu nitrique rapportent un taux de dissolution d'environ 40 % après 10 min de traitement ultrasonore en présence d'AgO (20 kHz, HNO_3 4 M, air, 40°C) et d'environ 20 % après 330 min de traitement ultrasonore en présence de particules de Ti et après ajout de fluorures (10 mM) à 180 min (20 kHz, HNO_3 0,5 M / HCOOH 2 M / HN 0,1 M, Ar, 33°C).[217,218] Les cinétiques de dissolution sonochimique de PuO_2 nanostructuré (obtenu par voie oxalique) en milieu sulfurique n'ont pas pu être tracées en raison de la trop faible quantité de Pu(IV) accumulé. Des taux de dissolution de 6 % et 9 % dans H_2SO_4 0,05 M et H_2SO_4 0,5 M, respectivement, ont cependant pu être calculés pour cet oxyde après 1920 min et 1545 min de traitement ultrasonore, respectivement. Ces différences de comportement à la dissolution observées entre les deux oxydes peuvent être liées à leur morphologie et à leur surface spécifique (voir

Chapitre 3). En effet, et de façon analogue aux résultats obtenus lors des essais de dissolution sonochimique de ThO_2 (Chapitre 4), PuO_2 n-STR est composé de plaquettes carrées constituées de nanoparticules frittées tandis que PuO_2 n-PWD est composé d'agrégats de nanoparticules pouvant ainsi faciliter sa dissolution. La nanopoudre de PuO_2 (n-PWD) peut en effet présenter une réactivité plus importante que son homologue nanostructuré (n-STR) du fait de sa surface spécifique plus élevée, du nombre de sites actifs plus important et de leur accès, qui peut être facilité sous cette forme. Cette morphologie suppose également une meilleure dispersion dans le milieu sous l'effet des ultrasons avec une activation de surface facilitée. Cependant, il est important de constater une différence importante entre les résultats de sonolyse de nanopoudres de ThO_2 et PuO_2 . En effet, une cinétique de dissolution quasi-linéaire est observée pour la nanopoudre de ThO_2 dans H_2SO_4 0,5 M tandis que la nanopoudre de PuO_2 présente une période d'induction au début de sa dissolution. Cette différence est liée à un comportement différent du plutonium et peut être attribuée à une activation de surface des nanoparticules de PuO_2 sous l'effet des ultrasons.

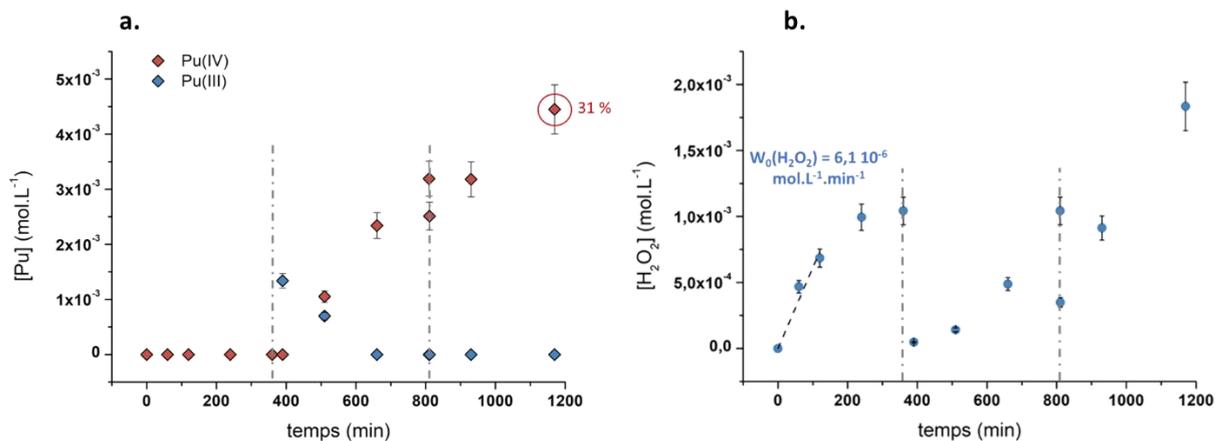


Figure 74 : (a.) Cinétiques d'accumulation de Pu(IV) (en rouge) et de Pu(III) (en bleu) observées lors de la sonolyse de PuO_2 n-PWD dans H_2SO_4 0,5 M à 20 kHz (20°C, Ar/(20%)O₂, 0,34 W.mL⁻¹). (b.) Vitesse de formation de H_2O_2 observée lors de la sonolyse de PuO_2 n-PWD dans H_2SO_4 0,5 M à 20 kHz (20°C, Ar/(20%)O₂, 0,34 W.mL⁻¹). Note : les lignes en pointillés correspondent à l'arrêt des ultrasons pendant la nuit.

1.2. Effet de la formation de H_2O_2

La sonolyse des échantillons de PuO_2 en solutions aqueuses (H_2O pure, H_2SO_4 0,05 M et H_2SO_4 0,5 M) permet d'observer l'accumulation sonochimique de H_2O_2 en solution. La vitesse de formation sonochimique de H_2O_2 mesurée au cours de la sonolyse de la nanopoudre de PuO_2 (n-PWD) dans H_2SO_4 0,5 M est illustrée en **Figure 74.b**. Une vitesse initiale de formation de H_2O_2 de $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ est observée suivi de la consommation de H_2O_2 après l'arrêt des ultrasons qui est probablement liée à la réaction rapide de H_2O_2 avec Ti(III) produit au cours de la sonolyse. A la reprise des ultrasons (après environ 400 min de traitement), une période d'induction est observée qui correspond à la réoxydation de Pu(III) en Pu(IV) par H_2O_2 (ou OH° ou HO_2°). Par la suite, la génération sonochimique de H_2O_2 est plus rapide que sa

consommation par Ti(III) ce qui se traduit par une cinétique d'accumulation pratiquement linéaire. Les cinétiques de formation initiales ($W_0(\text{H}_2\text{O}_2)$), mesurées en présence ou en absence de PuO_2 pour les différents milieux, sont représentées sous la forme d'un histogramme sur la **Figure 75.b**. Le **Tableau 21** rassemble les valeurs de ces cinétiques initiales liées à la formation de peroxyde d'hydrogène.

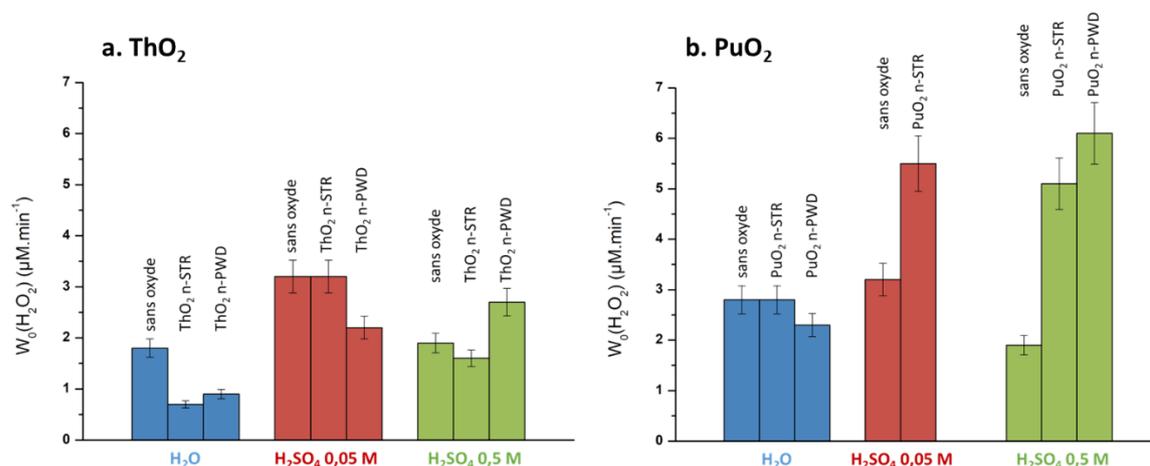


Figure 75 : Représentation des vitesses initiales de formation sonochimique de H_2O_2 observées dans les différents milieux ($\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C) à 20 kHz ($0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) pour (a.) ThO_2 n-STR et ThO_2 n-PWD calcinés à 485°C et (b.) PuO_2 n-STR et PuO_2 n-PWD calcinés à 485°C .

Tableau 21 : Valeurs des vitesses de formation de H_2O_2 initiales observées dans les différents milieux ($\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C) à 20 kHz ($0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) pour ThO_2 et PuO_2 .

		H ₂ O ($\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$)	H ₂ SO ₄ 0,05 M ($\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$)	H ₂ SO ₄ 0,5 M ($\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$)
ThO₂	W₀(H₂O₂)	1,8 ± 0,2	3,2 ± 0,3	1,9 ± 0,2
	W_{ThO2 n-STR}(H₂O₂)	0,7 ± 0,1	3,2 ± 0,3	1,6 ± 0,2
	W_{ThO2 n-PWD}(H₂O₂)	0,9 ± 0,1	2,2 ± 0,2	2,7 ± 0,3
PuO₂	W₀(H₂O₂)	2,8 ± 0,3	3,2 ± 0,3*	1,9 ± 0,2*
	W_{PuO2 n-STR}(H₂O₂)	2,8 ± 0,3	5,5 ± 0,6	5,1 ± 0,5
	W_{PuO2 n-PWD}(H₂O₂)	2,3 ± 0,2	-	6,1 ± 0,6

*valeurs issues des expériences sonochimiques réalisées sur l'installation ICSM

Les vitesses initiales de formation de H_2O_2 observées dans l'eau pure en l'absence et en présence de PuO_2 n-STR sont équivalentes ($2,8 \mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$). Cette vitesse initiale diminue légèrement en présence de PuO_2 n-PWD ($2,3 \mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$), ce qui peut se traduire principalement par la complexation ou la décomposition catalytique de H_2O_2 à la surface de l'oxyde.[231] Ces vitesses initiales de formation de H_2O_2 sont plus élevées que celles obtenues dans l'eau pure en présence de ThO_2 (**Figure 75.a**) avec cependant une tendance similaire. Ceci peut s'expliquer par une différence d'activité catalytique entre PuO_2 et ThO_2 . A l'inverse, une forte augmentation de la vitesse de formation de H_2O_2 initiale est observée en milieu sulfurique en présence des deux oxydes de plutonium. Une augmentation similaire de la vitesse initiale de formation de H_2O_2 en présence de ThO_2 n-PWD dans H_2SO_4 0,5 M est observée (**Figure 75.a**). Des travaux complémentaires doivent être effectués afin d'expliquer

les différences de vitesses de formation initiales de H_2O_2 observées en milieux sulfuriques. En effet, l'étude du comportement de H_2O_2 est très complexe dans ce milieu en raison de la superposition de plusieurs réactions qui peuvent se produire : (i) la présence de particules solides en solution peut modifier le champ acoustique ce qui a une influence sur la formation sonochimique de H_2O_2 [231], (ii) la complexation ou la décomposition catalytique de H_2O_2 à la surface de l'oxyde [231], (iii) des réactions de complexation ou redox entre H_2O_2 et PuO_2 ou les produits de Ti issus de l'érosion de la sonotrode (Ti(III) par exemple). A ce stade, il apparaît pertinent de conduire une expérience sonochimique supplémentaire en milieu sulfurique sous atmosphère d'Ar/CO afin de comprendre l'effet de H_2O_2 sur la dissolution sonochimique de PuO_2 . En effet, le choix d'une atmosphère Ar/CO permet d'inhiber la formation sonochimique de H_2O_2 et ainsi de discriminer l'effet de sa formation sur la cinétique de dissolution de PuO_2 .

II. Caractérisation de la phase solide résiduelle

Les résidus de sonolyse obtenus après traitement ultrasonore des échantillons de PuO_2 nanostructuré (n-STR) dans H_2O pure et dans H_2SO_4 0,05 M ont été caractérisés par analyse DRX (**Figure 76**). Les résidus solides issus des sonolyses de PuO_2 nanostructuré dans H_2SO_4 0,5 M et de la nanopoudre de PuO_2 dans H_2O pure et dans H_2SO_4 0,5 M n'ont pu être caractérisés par DRX et le seront prochainement. Les diffractogrammes de ces résidus présentent les pics caractéristiques de la structure cubique à faces centrées (groupe d'espace Fm-3m) propre à PuO_2 (JCPDS 00-041-1170). Certains pics de diffraction correspondant à Ti (JCPDS 00-044-1294) sont observés et sont attribués à la présence de particules de Ti issues de l'érosion de la sonotrode au cours du traitement ultrasonore prolongé à 20 kHz. Les pics de diffraction de Au (JCPDS 00-004-0784) sont également présents et sont liés à la calibration du diffractomètre (étalon interne). Le traitement de ces diffractogrammes n'a pas révélé la présence d'autres phases cristallines. Cependant, la résine époxy utilisée lors de la préparation des échantillons (afin d'éviter la dispersion de poussières radioactives) peut altérer le diffractogramme notamment aux petits angles.

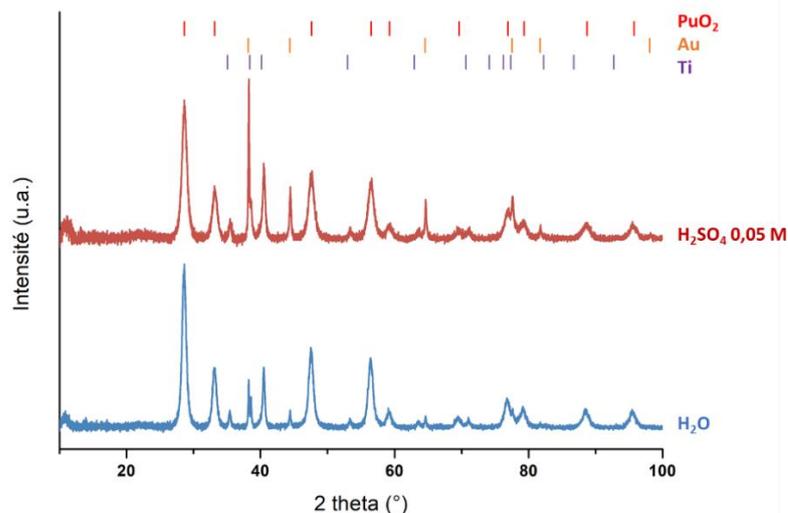


Figure 76 : Diagrammes DRX normalisés (bruit de fond corrigé) enregistrés sur les résidus de sonolyse obtenus dans différents milieux (20 kHz, Ar/(20%)O₂, 20°C, 0,34 W.mL⁻¹) pour PuO₂ nanostructuré (n-STR).

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues sur les résidus de sonolyse de PuO₂ nanostructuré traité dans l'eau pure et en milieu sulfurique à 0,05 M démontrent la fragmentation importante ainsi que la réduction de taille des plaquettes (**Figure 77**). Ces observations sont attribuées aux effets physiques issus de l'implosion des bulles de cavitation (microjets, ondes de chocs, collision de particules, etc.). Les résidus de sonolyse dans H₂O et dans H₂SO₄ 0,05 M présentent cependant une morphologie différente avec des particules fragmentées beaucoup plus agglomérées pour le résidu obtenu dans l'eau pure. Malgré ces effets physiques importants observés sur les résidus de sonolyse, la dissolution de PuO₂ dans l'eau pure n'est pas observée (**Figure 72**) ce qui indique que le mécanisme de dissolution de PuO₂ ne résulte pas seulement des effets physiques de la cavitation acoustique mais dépend également des effets chimiques des ultrasons avec la génération d'espèces réactives in-situ (H₂O₂ et Ti) qui permettent la dissolution réductrice de PuO₂ en Pu(III) suivi de sa réoxydation en Pu(IV) (**Figure 74.a**). D'autres paramètres peuvent influencer la dissolution de PuO₂ comme la nature complexante du milieu ou encore son acidité. Les caractérisations par MEB sur les résidus de sonolyse de PuO₂ nanostructuré traité dans H₂SO₄ 0,5 M et de la nanopoudre de PuO₂ traitée dans H₂O et dans H₂SO₄ 0,5 M seront réalisées prochainement.

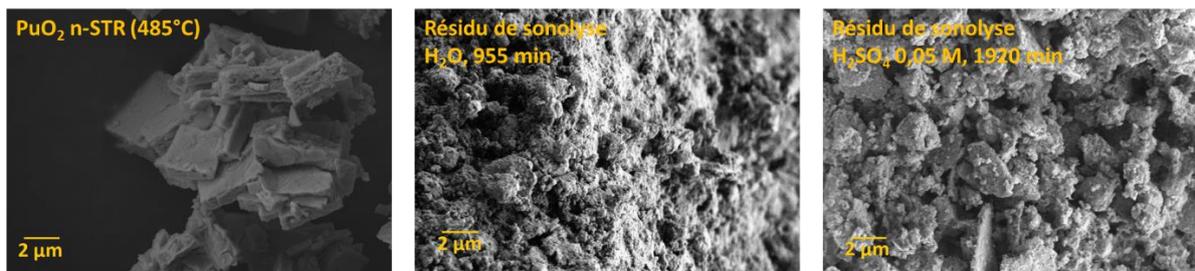


Figure 77 : Images MEB acquises sur PuO₂ nanostructuré (n-STR) de départ (485°C) et ses résidus de sonolyse correspondants obtenus dans H₂O pure et dans H₂SO₄ 0,05 M (20 kHz, Ar/(20%)O₂, 20°C, 0,34 W.mL⁻¹).

Les résidus de dissolution obtenus lors de la sonolyse des deux oxydes de plutonium nanocristallins en milieu sulfurique ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) (**Figure 78**). Les images MET-HR mettent en évidence les effets de la cavitation acoustique sur l'oxyde avec une réduction importante de la taille des plaquettes pour PuO₂ n-STR et une dispersion des particules pour PuO₂ n-PWD. Cependant, les mesures de taille de particules réalisées sur plusieurs images MET-HR n'indiquent pas de modification significative de la taille des cristallites après traitement ultrasonore des oxydes pour l'ensemble des expériences réalisées (**Tableau 22**). Ces résultats sont en accord avec les mesures de taille de particules réalisées précédemment lors de l'étude de la dissolution sonochimique de ThO₂ nanocristallin (voir Chapitre 4).

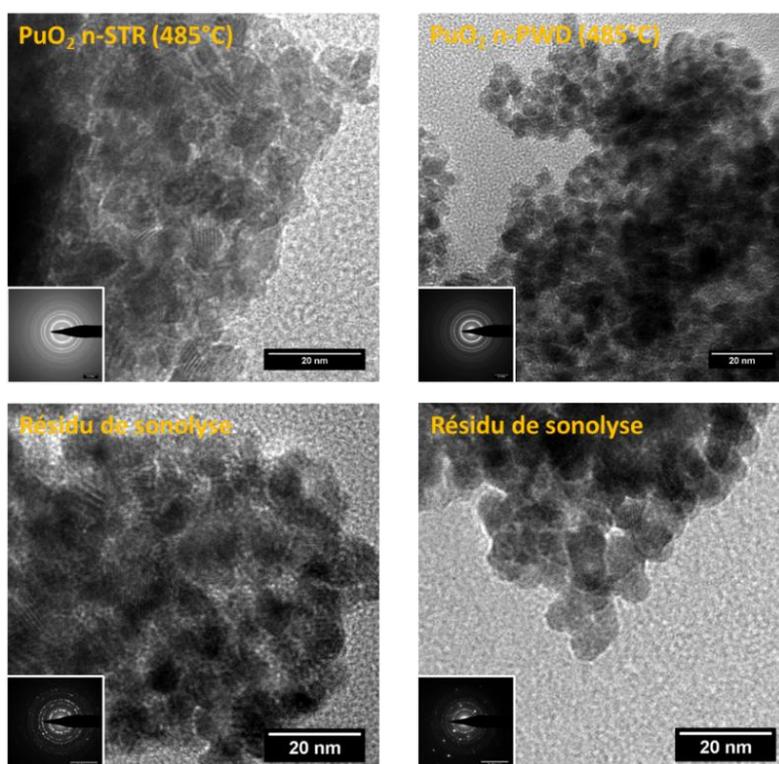


Figure 78 : Images MET-HR des échantillons de PuO₂ de départ (n-STR et n-PWD) et de leurs résidus de sonolyse correspondants observés dans H₂SO₄ 0,5 M (20 kHz, Ar/(20%)O₂, 20°C, 0,34 W.mL⁻¹). Les inserts représentent les diagrammes de diffraction d'électrons correspondants.

Tableau 22 : Tailles des particules qui composent les échantillons de PuO₂ ainsi que leurs résidus de sonolyse dans les différents milieux (20 kHz, Ar/(20%)O₂, 20°C, 0,34 W.mL⁻¹) déterminées par mesures MET-HR.

	PuO ₂ nanostructuré (n-STR)	Nanopoudre de PuO ₂ (n-PWD)
Méthode de synthèse (conditions)	Voie oxalique (485 °C, 2 h)	Conditions basiques (485 °C, 2 h)
Taille de particules (nm)	5,2 ± 1,1	4,6 ± 1,0
Taille de particules pour le résidu de sonolyse (nm)		
<i>Eau</i>	5,6 ± 0,6	-
H ₂ SO ₄ 0,05 M	5,6 ± 0,4	-
H ₂ SO ₄ 0,5 M	5,5 ± 0,4	5,6 ± 0,5

Les caractérisations réalisées sur les résidus de sonolyse obtenus dans les différents milieux n'ont pas permis de mettre en évidence l'apparition d'une nouvelle phase cristalline comme cela a pu être observé pour la dissolution de ThO₂. Malgré la dissolution importante de PuO₂ n-PWD dans H₂SO₄ 0,5 M, les analyses n'ont pas permis d'observer de différence significative entre l'oxyde de départ et le résidu de sonolyse. De façon analogue aux résultats obtenus avec ThO₂ (Chapitre 4), la formation de peroxydes de Pu(IV) peut cependant être envisagée dans nos conditions. L'absence de formation d'un peroxyde de Pu(IV) en phase solide dans les résidus de sonolyse peut être liée à la limite de solubilité du complexe. Par ailleurs, deux complexes peroxy de Pu(IV) en solutions aqueuses ont été décrits dans la littérature avec des structures supposées (non résolues).[337] Il s'agit du complexe marron [Pu(O₂)PuOH]⁵⁺ qui est formé à des concentrations de H₂O₂ faibles et qui absorbe à 495 nm et du complexe rouge [Pu(O₂)₂Pu]⁴⁺ qui est formé à des concentrations de H₂O₂ plus élevées et qui absorbe à 510 nm. Il a été rapporté que ces complexes sont instables en conditions acides et se dégradent pour conduire à la formation de Pu(III).[219] Ainsi, une précipitation surfacique peut également être envisagée suivie de la décomposition du composé par l'acidité du milieu.

Les spectres de réflectance diffuse des échantillons de PuO₂ de départ et de leurs résidus de sonolyse correspondants obtenus dans les différents milieux sont rassemblés en **Figure 79**. Un renversement des bandes d'absorption est observé autour de 575 nm pour les résidus de sonolyse de PuO₂ n-STR obtenus dans H₂O et dans H₂SO₄ 0,05 M et autour de 775 nm pour les résidus de sonolyse de PuO₂ n-STR traité dans H₂SO₄ 0,5 M et de PuO₂ n-PWD traité dans H₂O. Ce renversement des bandes peut être attribué à un changement de symétrie autour du Pu à la surface de l'oxyde. Pour les résidus de sonolyse de PuO₂ n-STR traité dans H₂O et dans H₂SO₄ 0,05 M, une bande d'absorption est observée à 471 nm qui n'est pas présente sur le spectre de l'oxyde de départ. Cette bande laisse supposer la formation d'une espèce de Pu(IV) à la surface de PuO₂ au cours du traitement ultrasonore quel que soit le milieu utilisé. Le spectre de réflectance obtenu sur le résidu de sonolyse de PuO₂ n-PWD traité dans H₂SO₄ 0,5 M est similaire à celui de la nanopoudre de départ (n-PWD). Ce résultat est surprenant étant donné que la nanopoudre est très réactive et qu'une dissolution importante de PuO₂ n-PWD est observée dans ce milieu. Cependant, la formation d'un peroxyde de Pu(IV) en surface peut être envisagée dans ces conditions suivie de sa décomposition par l'acidité du milieu. Notons que des difficultés ont été rencontrées lors de l'enregistrement des spectres de réflectance en raison de l'utilisation de fibres optiques et de la faible quantité de poudre disponible pour les résidus de sonolyse. Ces résultats sont donc à considérer avec précaution et des caractérisations supplémentaires (par spectroscopies Raman ou EXAFS) sont à prévoir afin de confirmer la formation d'une nouvelle espèce à la surface de PuO₂ lors du traitement ultrasonore en solutions aqueuses.

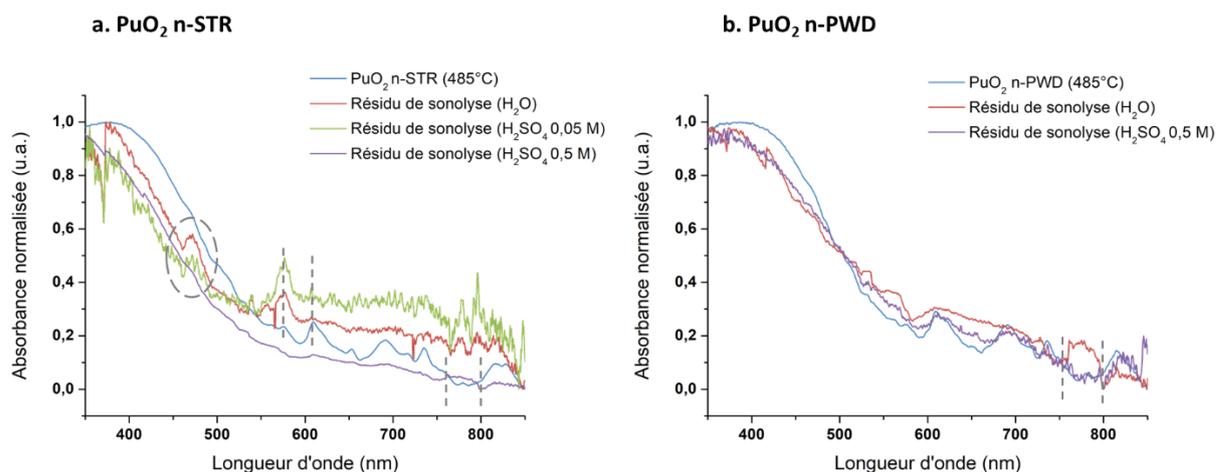


Figure 79 : Spectres de réflectance diffuse enregistrés sur les échantillons de PuO_2 de départ ((a.) *n*-STR et (b.) *n*-PWD) et leurs résidus de sonolyse correspondants obtenus dans les différents milieux (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$).

Ces premiers travaux témoignent de la dissolution significative de PuO_2 nanocristallin en milieu sulfurique dilué à basse fréquence ultrasonore (20 kHz). Cette dissolution peut résulter de la combinaison des effets physiques (fragmentation et dispersion des particules d'oxyde) et chimiques (génération sonochimique de H_2O_2) issus du phénomène de cavitation acoustique, de la nature complexante du milieu (sulfates) et de la présence d'espèces réactives (produits de Ti). L'observation d'étapes d'induction indique probablement un phénomène d'activation des particules de PuO_2 en surface. Un mécanisme de dissolution peut ensuite être proposé ; il se traduit par la dissolution sonochimique et réductrice de PuO_2 en milieu sulfurique suivie par la réoxydation de Pu(III) en Pu(IV) sous l'effet des ultrasons (réaction 70). Les caractérisations effectuées sur la phase solide résiduelle, notamment par spectroscopie de réflectance, semblent indiquer des modifications à la surface de l'oxyde de plutonium au cours du traitement ultrasonore. Ainsi, la formation d'un peroxyde de Pu(IV) à la surface peut également être envisagée. La formation potentielle de cette espèce reste cependant difficile à prouver du fait de son instabilité en conditions acides.

III. Préparation d'un peroxyde de Pu(IV)

Une étude supplémentaire concernant la préparation d'un peroxyde de Pu(IV) en milieu sulfurique en conditions silencieuses a été réalisée de façon analogue à la préparation du peroxy sulfate de thorium décrit au Chapitre 5. Cette étude vise à préparer un complexe peroxy de Pu(IV) qui pourrait être formé au cours de la sonolyse des échantillons de PuO_2 nanocristallins en milieu sulfurique. Pour cela, une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 0,1 M a été préparée. 200 μL d'une solution de Pu à 0,05 M en milieu sulfurique (0,5 M) ont été ajoutés aux 2 mL de la solution de peroxyde d'hydrogène sous agitation et à température ambiante. Le spectre d'absorption UV-vis de la solution verte ainsi obtenue présente des bandes d'absorption à 455 nm et 657 nm (**Figure 80**) qui correspondent à une espèce de Pu(IV)

formée au cours de la sonolyse d'une solution de Pu(III) à 1 mM et pH = 2 lors d'une étude réalisée précédemment au laboratoire.[219] Cette espèce n'a jamais été reportée dans la littérature et des caractérisations sont actuellement en cours afin d'identifier le complexe formé ainsi que sa structure. La présence de Pu(IV) dans cette espèce a déjà été confirmée par mesures XAFS au seuil L_{III} du Pu. Ces mesures ont également mis en évidence la formation d'un complexe polynucléaire de Pu(IV) composé d'au moins 4 atomes de Pu et possédant plusieurs contributions Pu-O (oxo, hydroxo, peroxy, μ^3).

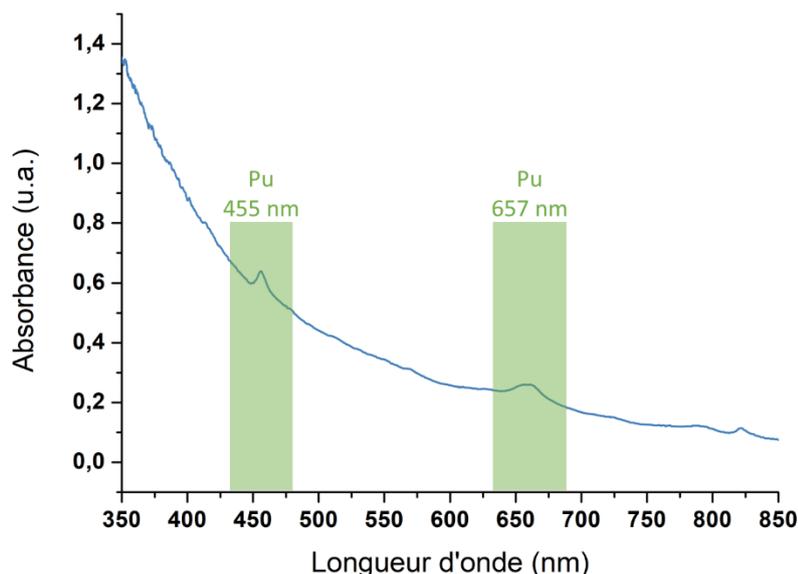


Figure 80 : Spectre d'absorption UV-vis de la solution de Pu(IV) mise en contact avec du peroxyde d'hydrogène en milieu sulfurique.

Cette espèce de Pu(IV) a également été caractérisée par microscopie électronique en transmission au cours de cette thèse (**Figure 81**). Les images MET-HR montrent une morphologie très différente de celle du peroxy sulfate de thorium (probablement lié au séchage) avec un arrangement ramifié de la structure qui est composée de nanoparticules mesurant environ 4 nm. Les clichés de diffraction des électrons n'ont pas permis de mieux caractériser ce composé en raison de sa dégradation sous la forme oxyde sous le faisceau d'électrons. Des essais de cristallisation et des caractérisations supplémentaires sont en cours afin de mettre en évidence la présence de groupements peroxy dans cette espèce, par spectroscopies Raman et infra-rouge notamment.

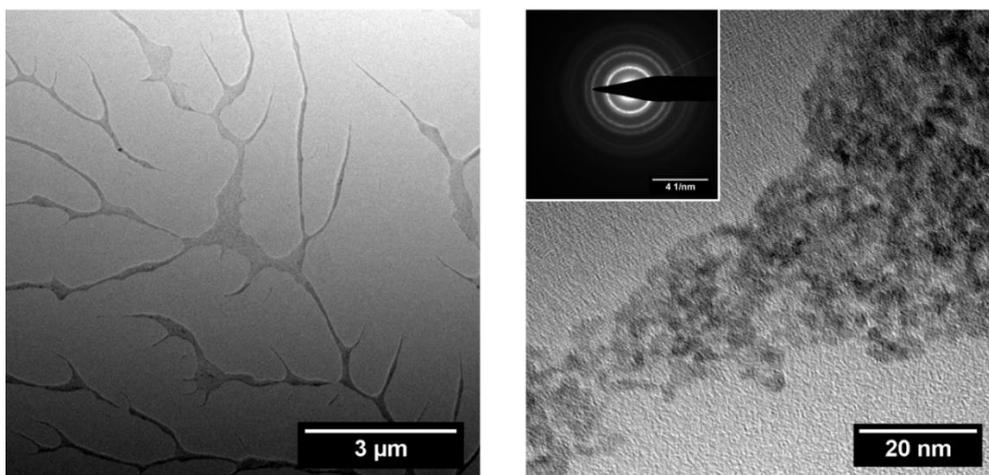


Figure 81 : Images MET-HR de la solution de Pu(IV) mise en contact avec du peroxyde d'hydrogène. L'insert représente le diagramme de diffraction d'électrons correspondant.

IV. Conclusions

Ce chapitre décrit la réactivité sonochimique d'oxydes de plutonium nanocristallins en solutions aqueuses. Bien que l'oxyde de plutonium soit un matériau très réfractaire à la dissolution, une dissolution importante de PuO_2 a pu être obtenue en solution d'acide sulfurique diluée sous irradiation ultrasonore (20 kHz). De façon analogue aux résultats obtenus sur ThO_2 nanocristallin (Chapitre 4), les cinétiques ainsi que les rendements de dissolution semblent être liés aux conditions expérimentales ainsi qu'à la morphologie de l'oxyde. Ainsi, les rendements de dissolution les plus élevés sont observés avec la nanopoudre de PuO_2 traitée dans H_2SO_4 0,5 M à 20 kHz et sous atmosphère d'Ar/(20%) O_2 . Cette étude montre que la dissolution de PuO_2 est influencée par les effets physiques des ultrasons (dispersion/fragmentation des plaquettes ou agrégats de particules), la génération sonochimique de peroxyde d'hydrogène, l'affinité complexante du milieu (sulfates) et la formation d'espèces réactives (Ti^{3+} , Ti^{2+} , etc.). Le mécanisme de réaction probable résulte en une dissolution sonochimique réductrice par Ti(III) formé en milieu sulfurique suivie par la réoxydation de Pu(III) en Pu(IV) grâce au peroxyde d'hydrogène généré par cavitation acoustique. Une expérience sonochimique supplémentaire en milieu sulfurique sous atmosphère d'Ar/CO est cependant nécessaire afin de déterminer précisément l'effet du peroxyde d'hydrogène sur la dissolution sonochimique de PuO_2 . Par ailleurs, une étude plus approfondie concernant l'influence des conditions expérimentales sur la dissolution de PuO_2 doit être menée avec notamment des sonolyses à haute fréquence ultrasonore et des expériences de dissolution en conditions silencieuses.

En plus de l'accumulation de Pu(IV) en solution observée par spectroscopie d'absorption UV-vis, un résidu solide est obtenu à la fin des expériences sonochimiques. Les caractérisations par MEB et MET-HR effectuées sur ces résidus de sonolyse mettent en évidence les effets physiques de la cavitation acoustique mais ne permettent pas d'observer de nouvelle phase

cristalline. Les spectres de réflectance diffuse enregistrés sur les résidus de sonolyse et l'oxyde de départ présentent cependant des différences entre les deux échantillons qui peuvent être attribuées à la formation d'une espèce de Pu(IV) à la surface de l'oxyde au cours du traitement ultrasonore. Des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour confirmer la présence de cette nouvelle espèce ainsi que sa nature. Par ailleurs, la formation d'un peroxyde de Pu(IV) à la surface peut être envisagée en milieu sulfurique et qui est probablement dégradé par l'acidité du milieu. Dans ce cas, il peut être intéressant d'effectuer une sonolyse de PuO₂ dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ afin de mettre en évidence cette précipitation surfacique de peroxyde de Pu(IV) sans l'influence de l'acidité du milieu.

La préparation d'un peroxyde de Pu(IV) a également été effectuée en l'absence d'ultrasons de façon analogue à la synthèse du peroxy sulfate de thorium. Ce composé absorbe à 455 nm et 657 nm et correspond à une espèce de Pu(IV) obtenue précédemment lors de la sonolyse d'une solution de Pu(III) à 1 mM et à pH = 2. La caractérisation de cette espèce est actuellement en cours afin d'identifier sa structure.

Conclusions et Perspectives

Ces travaux de thèse avaient pour objectif principal d'étudier la relation entre la taille des particules qui composent les oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins et leur structure locale correspondante d'une part, et d'autre part d'étudier la réactivité de ces oxydes d'actinides dans différentes solutions aqueuses soumises à une irradiation ultrasonore.

La première partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude bibliographique des oxydes nanocristallins et plus particulièrement des oxydes d'actinides. Leurs propriétés physico-chimiques particulières liées à l'effet de la taille des particules y sont présentées ainsi que les différentes voies de synthèse existantes et leurs applications potentielles. Les effets de la cavitation acoustique sur les nanomatériaux sont peu décrits dans la littérature, il apparaît donc pertinent d'investiguer le comportement des oxydes d'actinides nanocristallins sous irradiation ultrasonore. De plus, la génération sonochimique d'espèces réactives (radicaux) sans ajout de réactifs et sans dilution des milieux peut faciliter la dissolution de ces matériaux. En milieu hétérogène (solide/liquide), les effets physiques issus du phénomène de cavitation acoustique permettent l'érosion et la fracturation de grains ainsi qu'une augmentation du transfert de masse ce qui améliore également la réactivité des solides.

La première étude expérimentale a été consacrée à la synthèse et à la caractérisation d'oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins. Ces oxydes ont été préparés sous la forme d'oxydes nanostructurés par voie oxalique et de nanopoudres par précipitation en milieu basique en présence d'un polymère. Différentes températures de calcination ont été choisies afin d'obtenir des oxydes nanocristallins présentant différentes tailles de particules. Particulièrement, une taille de particules inférieure à 10 nm a été mise en évidence par analyses MET-HR et DRX pour les oxydes de thorium et de plutonium obtenus à 485 °C. L'effet de la taille des particules sur la structure locale de ces oxydes a ensuite été étudié par spectroscopie EXAFS. Les échantillons de ThO₂ présentent un comportement similaire à celui des échantillons de PuO₂ ce qui permet d'écarter l'hypothèse de la contribution d'autres états d'oxydation pour l'oxyde de plutonium. Une diminution de la cristallinité et une modification importante de la sphère An-O sur les spectres EXAFS ont été observés avec la diminution de la taille des particules des échantillons de ThO₂ et PuO₂. Cet effet de la taille des particules sur la structure locale des oxydes a été attribué à un désordre structural entraîné par un effet de surface des nanoparticules d'oxyde. Il est apparu que cet effet est d'autant plus important pour des particules d'oxyde ayant une taille inférieure à environ 10 nm. Cette première étude a permis d'apporter une meilleure compréhension de l'effet de la taille des nanoparticules qui composent les oxydes de thorium et de plutonium sur leurs propriétés structurales à l'échelle

locale. Particulièrement, la comparaison de ThO₂ à PuO₂ a permis d'écarter la présence potentielle de PuO_{2+x} qui fait l'objet de nombreux débats.

A l'issue de cette première étude, le comportement sonochimique de ces oxydes de thorium et de plutonium a été considéré dans différentes solutions aqueuses dans le but d'étudier l'effet de la nanocristallinité de ces oxydes sur leur réactivité.

Ainsi, la deuxième étude expérimentale de ce travail a traité de la dissolution sonochimique de ThO₂ nanocristallin. Une dissolution importante de cet oxyde, pourtant très réfractaire à la dissolution, a été observée en milieu sulfurique dilué sous irradiation ultrasonore à 20 kHz. La dissolution de ThO₂ est influencée par son organisation à l'échelle nanoscopique, la nature complexante du milieu envers la surface de l'oxyde, les effets physiques (fragmentation de grains et activation de surface) et chimiques (génération sonochimique de H₂O₂) de la cavitation acoustique. La caractérisation du résidu de sonolyse a également mis en évidence la conversion partielle de ThO₂ en un peroxy sulfate de thorium dont la structure n'a jamais été décrite dans la littérature. La formation de ce complexe à travers la dissolution de ThO₂ en milieu sulfurique est liée à la formation sonochimique de H₂O₂ et peut être expliquée par plusieurs mécanismes tels que la dissolution de ThO₂ suivi de la précipitation du peroxy sulfate de Th en solution, la complexation en surface de l'oxyde ou encore une combinaison des deux processus.

Le cinquième chapitre de ce manuscrit décrit la synthèse et la caractérisation structurale du peroxy sulfate de thorium. Ce composé, qui a été observé lors de la dissolution sonochimique de ThO₂ en milieu sulfurique, a été peu décrit dans la littérature et sa structure, seulement postulée. Sa structure cristalline a été résolue au cours de ce travail de thèse grâce à une combinaison de techniques de laboratoire et sur synchrotron. Ce composé, de formule Th(O₂)(SO₄)(H₂O)₂, cristallise donc sous forme de fibres dans le groupe d'espace Pna2₁ du système orthorhombique. La structure est formée d'une chaîne polymérique 1D infinie qui est constituée de ligands peroxydes coordonnés aux cations Th dans un mode pontant $\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2$ et de ligands sulfates avec des modes de coordination à la fois bidentate et monodentate.

Le dernier chapitre a porté sur la réactivité sonochimique de PuO₂ nanocristallin. Une accumulation significative de Pu(IV) a pu être observée au cours de la sonolyse de PuO₂ en milieu sulfurique dilué à 20 kHz. De façon analogue à l'étude réalisée sur l'oxyde de thorium, la nature du milieu (acide sulfurique), les effets physiques (fragmentation de grains) et chimiques (génération sonochimique de H₂O₂) des ultrasons ainsi que la présence d'espèces réactives en solution (Ti³⁺, Ti²⁺...) influencent la dissolution de l'oxyde de plutonium. Le mécanisme de dissolution résulte probablement en une dissolution sonochimique et réductrice par Ti(III) formé en solution suivie de la réoxydation de Pu(III) en Pu(IV) par H₂O₂ (ou HO[•], HO₂[•]) généré de façon sonochimique. Les caractérisations effectuées sur les résidus de sonolyse n'ont pas permis d'observer de nouvelle phase cristalline. Cependant, des différences ont été mises en évidence entre les spectres de réflectance diffuse obtenus sur les résidus de sonolyse et sur l'oxyde de départ pouvant être attribuées à la modification de la

surface de PuO_2 au cours du traitement ultrasonore. Une précipitation surfacique de peroxyde de Pu(IV) peut ainsi être envisagée en milieu sulfurique. L'instabilité de cette espèce en conditions acides pourrait expliquer l'absence de preuves de sa formation dans nos conditions expérimentales. Par la suite, la préparation d'un peroxyde de Pu(IV) a été réalisée en milieu sulfurique de façon analogue à celle du peroxy sulfate de thorium. Le complexe ainsi formé en solution correspond à une espèce de Pu(IV) obtenue au cours de la sonolyse d'une solution de Pu(III) en solution aqueuse (1mM, pH = 2) lors d'une étude précédente. Des caractérisations sont actuellement en cours afin d'identifier le complexe formé et résoudre sa structure cristalline.

De façon plus générale, ces travaux ont permis une meilleure compréhension et caractérisation des oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins. Particulièrement, l'effet de la taille des particules qui composent les oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins sur leurs propriétés structurales à l'échelle locale a pu être mis en évidence. La comparaison de ThO_2 et PuO_2 a permis de mettre en évidence un désordre structural conduit par un effet de surface en lien avec la diminution de la taille des particules, tout en écartant la présence potentielle de PuO_{2+x} . Il apparaît intéressant d'étudier cet effet de taille sur la structure locale d'autres oxydes d'actinides comme l'uranium par exemple. De manière plus générale, cette meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques des oxydes d'actinides nanocristallins peut permettre d'envisager la préparation d'un combustible nucléaire nouveau à base d'oxydes mixtes avec une organisation à l'échelle nanoscopique. La nanocristallinité des matériaux peut en effet conduire à une meilleure homogénéité du combustible et peut permettre d'accéder à des propriétés de frittage intéressantes. Il est également intéressant de noter que la voie oxalique utilisée dans le cadre de ce travail est la voie de référence pour la synthèse de précurseurs d'oxyde nécessaires à la préparation de combustible nucléaire. Les caractérisations réalisées sur les oxydes d'actinides préparés dans le cadre de ce travail démontrent la nanostructuration d'oxydes obtenus à des températures relativement faibles suggérant leur possible formation à l'échelle industrielle. L'étude de l'influence de ces paramètres et de leur contribution lors de la préparation de combustible nucléaire semble pertinente. Par la suite, il apparaît également intéressant d'étudier la préparation d'oxydes mixtes (U,Pu ou U,Th) avec une structuration à l'échelle nanométrique.

Ces travaux ont également permis d'apporter de nouvelles connaissances sur la réactivité sonochimique des oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins. Ces deux oxydes, réputés pour être très réfractaires à la dissolution, présentent un comportement similaire avec une absence de dissolution dans l'eau pure mais une accumulation significative de Th(IV) et de Pu(IV) en solution aqueuse d'acide sulfurique dilué. Outre l'effet de la structuration de l'oxyde et de la nature du milieu, les effets physiques et chimiques issus de la cavitation acoustique influencent significativement la dissolution de ThO_2 et PuO_2 . Cependant, l'effet de la formation sonochimique de H_2O_2 sur la dissolution de l'oxyde est beaucoup plus important dans le cas du thorium et se traduit notamment par la formation d'un peroxy sulfate de thorium au cours du traitement ultrasonore. En revanche, la dissolution de PuO_2 est

gouvernée principalement par des effets chimiques à travers une réduction de PuO_2 en Pu(III) suivie de sa réoxydation en Pu(IV) . Ces conditions expérimentales n'ont pas permis d'observer de nouvelle phase cristalline lors de la sonolyse de PuO_2 en milieu sulfurique contrairement à ThO_2 . Néanmoins, les peroxydes de Pu(IV) sont connus pour être instables en milieu acide ; une précipitation surfacique précédant leur dégradation par l'acidité du milieu peut être envisagée. Il apparaît pertinent d'étudier également la réactivité de l'oxyde d'uranium sous irradiation ultrasonore dans des conditions équivalentes. Des études préliminaires effectuées au laboratoire ont récemment permis d'observer la dissolution sonochimique oxydante d' UO_2 en milieu sulfurique ainsi que la formation de métastudtite lors de la sonolyse d' UO_2 dans l'eau pure à 20 kHz ($\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$). Ainsi, il apparaît que les oxydes nanocristallins d'uranium et de thorium présentent une réactivité sonochimique comparable avec la formation de composés peroxy. Il est ainsi intéressant de comprendre plus en détail l'effet de H_2O_2 sur le comportement sonochimique de PuO_2 nanocristallin. De manière plus générale, ces nouvelles connaissances sur la dissolution des oxydes d'actinides en appliquant un traitement ultrasonore peuvent être utiles en vue d'employer les ultrasons dans le procédé de retraitement du combustible nucléaire usé. L'avantage d'utiliser les ultrasons dans ce type de procédé est qu'ils permettent la dissolution de matériaux réfractaires dans des conditions relativement douces, sans ajout de réactif et sans dilution du milieu. Par conséquent, il serait intéressant d'étudier le comportement de ces matériaux nanocristallins en solution aqueuse d'acide nitrique qui est le milieu de référence dans le cycle du combustible nucléaire.

A l'issue de ces travaux, plusieurs pistes d'études paraissent pertinentes notamment pour comprendre les mécanismes qui interviennent dans la dissolution sonochimique de ThO_2 et de PuO_2 . En effet, plusieurs mécanismes réactionnels ont pu être proposés lors de la dissolution de ThO_2 avec notamment une dissolution/reprécipitation ou la formation d'un complexe de Th(IV) à la surface de l'oxyde. Des expériences complémentaires sont donc nécessaires afin d'identifier le mécanisme de dissolution de ThO_2 à travers la formation du peroxy sulfate de thorium. Une étude préliminaire a été réalisée dans le but de précipiter ce peroxy sulfate de thorium à partir d'une solution de nitrate de thorium sous ultrasons. Il apparaît pertinent de poursuivre cette étude afin de déterminer précisément les conditions de formation de ce composé.

De plus, les essais réalisés avec ThO_2 nanocristallin ont démontré la nécessité de l'irradiation ultrasonore à basse fréquence pour permettre sa dissolution. La spectroscopie Raman a notamment permis de mettre en évidence la formation de défauts et de contraintes à la surface de l'oxyde au cours de la sonolyse de ThO_2 . Ces résultats démontrent l'activation des particules d'oxydes sous ultrasons. Une hydrolyse de surface peut être envisagée et ainsi contribuer à augmenter la réactivité de l'interface. Une étude plus approfondie concernant la génération de ces défauts par traitement ultrasonore doit être menée avec notamment la détermination du paramètre de contrainte sur les résidus de sonolyse par analyse DRX.

La résolution de la structure cristalline du peroxy sulfate de thorium a permis d'apporter de nouvelles connaissances sur les composés peroxy à base d'actinides tétravalents qui sont très

peu décrits dans la littérature. La coordination particulière de ce composé, avec 11 atomes d'oxygène coordonnés au cation Th, est assez remarquable en comparaison aux géométries de coordination habituellement observées chez les actinides. Suite à cette étude, il apparaît intéressant d'étudier d'autres peroxydes d'actinides à travers leur synthèse et la compréhension de leur structure. Une étude préliminaire concernant la synthèse et la caractérisation d'un peroxy nitrate de thorium est notamment en cours. L'étude sur le composé intermédiaire formé lors de la décomposition thermique du peroxy sulfate de thorium, et supposé être un oxo-sulfate de thorium, doit également être poursuivie afin de déterminer la structure de ce composé.

Pour finir, l'étude portant sur la dissolution sonochimique de PuO_2 nanocristallin nécessite d'être approfondie avec notamment des expériences sonochimiques supplémentaires afin de déterminer l'effet de la formation de H_2O_2 et du traitement ultrasonore sur la dissolution de PuO_2 . Une expérience sonochimique en milieu sulfurique sous atmosphère d'Ar/CO apparaît primordiale afin de discriminer l'effet du peroxyde d'hydrogène sur la dissolution de PuO_2 . L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans le milieu au cours de la sonolyse, afin de favoriser la formation intermédiaire de peroxydes de Pu(IV), peut également être pertinent. Une expérience sonochimique sous agitation mécanique en l'absence d'ultrasons doit être conduite afin de discriminer les effets physiques des ultrasons du processus de dissolution. Une autre expérience en utilisant les ultrasons à haute fréquence peut être pertinente afin de favoriser les effets chimiques des ultrasons à travers des réactions d'oxydo-réduction avec l'oxyde de plutonium. Le couplage des ultrasons de haute et basse fréquence peut également être intéressant en favorisant à la fois les effets physiques et chimiques lors de la dissolution. Enfin, les caractérisations du complexe polynucléaire de Pu(IV), obtenu après ajout de peroxyde d'hydrogène à une solution de Pu(IV) en milieu sulfurique, ainsi que les essais de cristallisation doivent être poursuivis afin de déterminer sa structure.

Références bibliographiques

- [1] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063–4104.
- [2] H. Goesmann, C. Feldmann, Nanoparticulate functional materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1362–1395.
- [3] G.R. Patzke, Y. Zhou, R. Kotic, F. Conrad, Oxide nanomaterials: Synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 826–859.
- [4] E. Dalodière, M. Viot, V. Morosini, T. Chave, T. Dumas, C. Hennig, T. Wiss, O. Dieste Blanco, D.K. Shuh, T. Tyliszczak, L. Venault, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Insights into the sonochemical synthesis and properties of salt-free intrinsic plutonium colloids, *Sci. Rep.* 7 (2017) 43514.
- [5] W.J. Stark, P.R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, Industrial applications of nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5793–5805.
- [6] H. Gleiter, Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure, *Acta Mater.* 48 (2000) 1–29.
- [7] M.D. Hernandez-Alonso, A.B. Hungria, A. Martinez-Arias, J.M. Coronado, J.C. Conesa, J. Soria, M. Fernandez-Garcia, Confinement effects in quasi-stoichiometric CeO₂ nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 3524–3529.
- [8] F. Zhang, S.-W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman, Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 127–129.
- [9] S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, K. Ishikawa, Lattice relaxation of monosize CeO_{2-x} nanocrystalline particles, *Appl. Surf. Sci.* 152 (1999) 53–56.
- [10] D. Prieur, W. Bonani, K. Popa, O. Walter, K.W. Kriegsman, M.H. Engelhard, X. Guo, R. Eloirdi, T. Gouder, A. Beck, T. Vitova, A.C. Scheinost, K. Kvashnina, P. Martin, Size dependence of lattice parameter and electronic structure in CeO₂ nanoparticles, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 5760–5767.
- [11] P.M. Diehm, P. Agoston, K. Albe, Size-dependant lattice expansion in nanoparticles: Reality or anomaly ?, *ChemPhysChem.* 13 (2012) 2443–2454.
- [12] D. Nafday, S. Sarkar, P. Ayyub, T. Saha-Dasgupta, A reduction in particle size generally causes body-centered-cubic metals to expand but face-centered-cubic metals to contract, *ACS Nano.* 12 (2018) 7246–7252.
- [13] J.-F. Lee, M.-T. Tang, W.C. Shih, R.S. Liu, Ce K-edge EXAFS study of nanocrystalline CeO₂, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 555–562.
- [14] O.D. Neikov, A.Y. Nikolay, Nanopowders, in: *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, 2019: pp. 271–311.
- [15] P. Moriarty, Nanostructured materials, *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001) 297–381.
- [16] T. Albaret, F. Finocchi, C. Noguera, First principles simulations of titanium oxide clusters and surfaces, *Faraday Discuss.* 114 (1999) 285–304.

- [17] P. Ayyub, V.R. Palkar, S. Chattopadhyay, M. Multani, Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties, *Physica Rev. B.* 51 (1995) 6135–6138.
- [18] J.A. Rodriguez, Orbital-band interactions and the reactivity of molecules on oxide surfaces: from explanations to predictions, *Theor. Chemistry Acc.* 107 (2002) 117–129.
- [19] J.A. Rodriguez, S. Chaturvedi, M. Kuhn, J. Hrbek, Reaction of H₂S and S₂ with metal/oxide surfaces: Band-gap size and chemical reactivity, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 5511–5519.
- [20] E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz, S. Fultz, A. Ponce, W. Li, C. Carnes, K.J. Klabunde, Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents, *Chem. - Eur. J.* 7 (2001) 2505–2510.
- [21] J.L. Anchell, A.C. Hess, H₂O dissociation at low-coordinated sites on (MgO)_n clusters, n = 4, 8, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18317–18321.
- [22] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, J. Dvorak, T. Jirsak, A. Maiti, Interaction of sulfur with TiO₂(110): photoemission and density-functional studies, *Chem. Phys. Lett.* 336 (2001) 377–384.
- [23] A.M. Ferrari, G. Pacchioni, Electronic structure of F and V centers on the MgO surface, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17010–17018.
- [24] R. Richards, W. Li, S. Decker, C. Davidson, O. Koper, V. Zaikovski, A. Volodin, T. Rieker, K.J. Klabunde, Consolidation of metal oxide nanocrystals. Reactive pellets with controllable pore structure that represent a new family of porous, inorganic materials., *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 4921–4925.
- [25] T.V. Plakhova, A.Yu. Romanchuk, S.M. Butorin, A.D. Konyukhova, A.V. Egorov, A.A. Shiryayev, A.E. Baranchikov, P.V. Dorovatovskii, T. Huthwelker, E. Gerber, S. Bauters, M.M. Sozarukova, A.C. Scheinost, V.K. Ivanov, S.N. Kalmykov, K.O. Kvashnina, Towards the surface hydroxyl species in CeO₂ nanoparticles, *Nanoscale.* 11 (2019) 18142–18149.
- [26] Z. Wu, S. Yang, W. Wu, Shape control of inorganic nanoparticles from solution, *Nanoscale.* 8 (2016) 1237–1259.
- [27] T.-D. Nguyen, From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles, *Nanoscale.* 5 (2013) 9455–9482.
- [28] D. Zhang, X. Du, L. Shi, R. Gao, Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials, *Dalton Trans.* 41 (2012) 14455–14475.
- [29] M. Zhao, R.M. Crooks, Homogeneous hydrogenation catalysis with monodisperse, dendrimere-encapsulated Pd and Pt nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 364–366.
- [30] W. Pei, S. Kakibe, I. Ohta, M. Takahashi, Controlled monodisperse Fe nanoparticles synthesized by chemical method, *IEEE Trans. Magn.* 41 (2005) 3391–3393.
- [31] Y. Zhang, J. Zhang, Surface modification of monodisperse magnetite nanoparticles for improved intracellular uptake to breast cancer cells, *J. Colloid Interface Sci.* 283 (2005) 352–357.
- [32] T. Tsuzuki, P.G. McCormick, Mechanochemical synthesis of nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5143–5146.
- [33] J. Lu, K.M. Ng, S. Yang, Efficient, one-step mechanochemical process for the synthesis of ZnO nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1095–1101.
- [34] M.T. Swihart, Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 127–133.
- [35] H. Hahn, Gas phase synthesis of nanocrystalline materials, *Nanostructured Mater.* 9 (1997) 3–12.

- [36] B.S. Han, C.K. Rhee, M.K. Lee, Y.R. Uhm, Synthesis of nano crystalline Ni and Fe by levitational gas condensation method, *IEEE Trans. Magn.* 42 (2006) 3779–3781.
- [37] S. Noothongkaew, S. Pukird, W. Sukkabot, K.-S. An, Zinc oxide nano walls synthesized by chemical vapor deposition, *Key Eng. Mater.* 608 (2014) 127–131.
- [38] P.P. Ahonen, J. Joutsensaari, O. Richard, U. Tapper, D.P. Brown, J.K. Jokiniemi, E.I. Kauppinen, Mobility size development and the crystallization path during aerosol decomposition synthesis of TiO₂ particles, *Aerosol Sci.* 32 (2001) 615–630.
- [39] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3893–3946.
- [40] J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, Reactive ceria nanopowders via carbonate precipitation, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2376–2378.
- [41] P.H. Borse, L.S. Kankate, F. Dassenoy, W. Vogel, J. Urban, S.K. Kulkarni, Synthesis and investigations of rutile phase nanoparticles of TiO₂, *J. Mater. Sci.* 13 (2002) 553–559.
- [42] D.S. Yu, J.C. Han, L. Ba, PbTiO₃ nanosized ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 81 (2002) 38–39.
- [43] C.J. O'Connor, C.T. Seip, E.E. Carpenter, S. Li, V.T. John, Synthesis and reactivity of nanophase ferrites in reverse micellar solutions, *Nanostructured Mater.* 12 (1999) 65–70.
- [44] T. Masui, H. Hirai, R. Hamada, N. Imanaka, G.-Y. Adachi, T. Sakata, H. Mori, Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles coated with turbostratic boron nitride, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 622–627.
- [45] U.K. Gautam, M. Gosh, M. Rajamathi, R. Seshadri, Solvothermal routes to capped oxide and chalcogenide nanoparticles, *Pure Appl. Chemistry*. 74 (2002) 1643–1649.
- [46] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: Uses of power ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [47] K.S. Suslick, M.M. Fang, T. Hyeon, M.M. Mdeleleni, Applications of sonochemistry to materials synthesis, in: L.A. Crum, T.J. Mason, J.L. Reisse, K.S. Suslick (Eds.), *Sonochemistry Sonoluminescence*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1999: pp. 291–320.
- [48] A.-L. Morel, S.I. Nikitenko, K. Gionnet, A. Wattiaux, J. Lai-Kee-Him, C. Labrugere, B. Chevalier, G. Deleris, C. Petibois, A. Brisson, M. Simonoff, Sonochemical approach to the synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles with tunable properties, *ACS Nano*. 2 (2008) 847–856.
- [49] S. Mourdikoudis, R.M. Pallares, N.T.K. Thanh, Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementary upon studying nanoparticles properties, *Nanoscale*. 10 (2018) 12871–12934.
- [50] W. Wang, X. Chen, Q. Cai, G. Mo, L.S. Jiang, K. Zhang, Z.J. Chen, Z.H. Wu, W. Pan, In situ SAXS study on size changes of platinum nanoparticles with temperature, *Eur. Phys. J. B.* 65 (2008) 57–64.
- [51] S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, A. Kasuya, Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3440–3443.
- [52] P.J. Kempen, C. Hitzman, L.S. Sasportas, S.S. Gambhir, R. Sinclair, Advanced characterization techniques for nanoparticles for cancer research: Applications of SEM and NanoSIMS for locating Au nanoparticles in cells, *MRS Proc.* 1569 (2013) 157–163.
- [53] A. Pitto-Barry, L. Perdigao, M. Walker, J. Lawrence, G. Costantini, P. Sadler, N. Barry, Synthesis and controlled growth of osmium nanoparticles by electron irradiation, *Dalton Trans.* 44 (2015) 20308–20311.

- [54] F. Hubenthal, D. Blazquez Sanchez, F. Trager, Determination of morphological parameters of supported gold nanoparticles: Comparison of AFM combined with optical spectroscopy and theoretical modeling versus TEM, *Appl. Sci.* 2 (2012) 566–583.
- [55] M. Ocwieja, M. Morga, Z. Adamczyk, Self-assembled silver nanoparticles monolayers on mica-AFM, SEM, and electrokinetic characteristics, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013) 1460–1473.
- [56] J.-M. Teulon, C. Godon, L. Chantalat, C. Moriscot, J. Cambedouzou, M. Odorico, J. Ravaux, R. Podor, A. Gerdil, A. Habert, N. Herlin-Boime, S. Chen, J.-L. Pellequer, On the operational aspects of measuring nanoparticle sizes, *Nanomaterials.* 9 (2018) 18–46.
- [57] K. Bittler, W. Ostertag, Developments in the field of inorganic pigments, *Angew. Chem. Int. Ed.* 19 (1980) 190–196.
- [58] S. Schnittger, M. Sinha, The materials science of cosmetics, *MRS Bull.* 32 (2007) 760–769.
- [59] A. Jaroenworuluck, W. Sunsaneeyametha, N. Kosachan, R. Stevens, Characteristics of silica-coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 473–477.
- [60] Z. Wu, D. Lee, M.F. Rubner, R.E. Cohen, Structural color in porous, superhydrophilic, and self-cleaning SiO₂/TiO₂ Bragg Stacks, *Small.* 3 (2007) 1445–1451.
- [61] K. Busch, S. John, Photonic band gap formation in certain self-organizing systems, *Phys. Rev. E.* 58 (1998) 3896–3908.
- [62] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications, *Adv. Mater.* 12 (2000) 693–713.
- [63] P.V. Braun, S.A. Rinne, F. Garcia-Santamaria, Introducing defects in 3D photonic crystals: State of the art, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2665–2678.
- [64] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nature.* 424 (2003) 824–830.
- [65] C. Feldmann, T. Justel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 511–516.
- [66] H.A. Hoppe, Recent developments in the field of inorganic phosphors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 3572–3582.
- [67] P.K. Sharma, M. Kumar, A.C. Pandey, Green luminescent ZnO:Cu²⁺ nanoparticles for their applications in white-light generation from UV LEDs, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 1629–1637.
- [68] G. Buhler, C. Feldmann, Transparent luminescent layers via ionic liquid-based approach to LaPO₄:RE (RE = Ce, Tb, Eu) dispersions, *Appl. Phys. A.* 87 (2007) 631–636.
- [69] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir, S. Weiss, Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics, *Science.* 307 (2005) 538–544.
- [70] J.M. Klostranec, W.C.W. Chan, Quantum dots in biological and biomedical research: Recent progress and present challenges, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1953–1964.
- [71] H. Zhang, D. Yee, C. Wang, Quantum dots for cancer diagnosis and therapy: Biological and clinical perspectives, *Nanomed.* 3 (2008) 83–91.
- [72] J. Kaszewski, M.M. Godlewski, B.S. Witkowski, A. Slonska, E. Wolska-Kornio, L. Wachnicki, H. Przybylinska, B. Kozankiewicz, A. Szal, M.A. Domino, E. Mijowska, M. Godlewski, Y₂O₃:Eu nanocrystals as biomarkers prepared by a microwave hydrothermal method, *Opt. Mater.* 59 (2016) 157–164.

- [73] B.K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, J.S. Kim, Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 7706–7711.
- [74] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2930–2946.
- [75] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W.V. Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nat. Mater.* 4 (2005) 366–377.
- [76] P. Jood, R. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S. Dou, G. Ramanath, Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties, *Nano Lett.* 11 (2011) 4337–4342.
- [77] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, *Science*. 287 (2000) 1989–1992.
- [78] A. Ethirajan, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, B. Kern, L. Han, A. Klimmer, F. Weigl, G. Kastle, P. Ziemann, K. Fauth, J. Cai, R.J. Behm, A. Romanyuk, P. Oelhafen, P. Walther, J. Biskupek, U. Kaiser, A micellar approach to magnetic ultrahigh-density data-storage media: Extending the limits of current colloidal methods, *Adv. Mater.* 19 (2007) 406–410.
- [79] S. Odenbach, Recent progress in magnetic fluid research, *J. Phys. Condens. Matter*. 16 (2004) R1135–R1150.
- [80] S. Giri, B. Trewyn, M. Stellmaker, V. Lin, Stimuli-responsive controlled-release delivery system based on mesoporous silica nanorods capped with magnetic nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 5038–5044.
- [81] C. Yavuz, J. Mayo, W. Yu, A. Prakash, J. Falkner, S. Yean, L. Cong, H. Shipley, A. Kan, M. Tomson, D. Natelson, V. Colvin, Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals, *Science*. 314 (2006) 964–967.
- [82] F.Q. Hu, L. Wei, Z. Zhou, Y.L. Ran, Z. Li, M.Y. Gao, Preparation of biocompatible magnetite nanocrystals for in vivo magnetic resonance detection of cancer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2553–2556.
- [83] R. Campbell, Battling tumors with magnetic nanotherapeutics and hyperthermia: Turning up the heat, *Nanomed.* 2 (2007) 649–652.
- [84] H.B. Na, J.H. Lee, K. An, Y. Park, M. Park, I.S. Lee, D.-H. Nam, S.T. Kim, S.-H. Kim, S.-W. Kim, K.-H. Kim, K.-S. Kim, S.-O. Kim, T. Hyeon, Development of a T₁ contrast agent for magnetic resonance imaging using MnO nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 5397–5401.
- [85] A.T. Bell, The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis, *Science*. 299 (2003) 1688–1691.
- [86] M.R.S. Castro, E.D. Sam, M. Veith, P.W. Oliveira, Structure, wettability and photocatalytic activity of CO₂ laser sintered TiO₂/multi-walled carbon nanotube coatings, *Nanotechnology*. 19 (2008) 105704 (5pp).
- [87] A. Zhu, Z. Shi, A. Cai, F. Zhao, T. Liao, Synthesis of core-shell PMMA-SiO₂ nanoparticles with suspension-dispersion-polymerization in an aqueous system and its effect on mechanical properties of PVC composites, *Polym. Test.* 27 (2008) 540–547.
- [88] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, C. Estournes, Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review, *Adv. Appl. Ceram.* 107 (2008) 159–169.
- [89] I. Akartuna, A. Studart, E. Tervoort, L. Gauckler, Macroporous ceramics from particle-stabilized emulsions, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4714–4718.

- [90] X.W. Lou, L. Archer, Z. Yang, Hollow micro-/nanostructures: Synthesis and applications, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3987–4019.
- [91] H. Schnockel, Formation, structure and bonding of metalloids Al and Ga clusters. A challenge for chemical efforts in nanosciences, *Dalton Trans.* 33 (2008) 4344–4362.
- [92] J.F. Corrigan, O. Fuhr, D. Fenske, Metal chalcogenide clusters on the border between molecules and materials, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1867–1871.
- [93] D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A.L. Rogach, H. Weller, A new approach to crystallization of CdSe nanoparticles into ordered three-dimensional superlattices, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1868–1871.
- [94] M. Kahn, M. Monge, E. Snoeck, A. Maisonnat, B. Chaudret, Spontaneous formation of ordered 2D and 3D superlattices of ZnO nanocrystals, *Small.* 1 (2005) 221–224.
- [95] T.V. Plakhova, A.Yu. Romanchuk, D.V. Likhosherstova, A.E. Baranchikov, P.V. Dorovatovskii, R.D. Svetogorov, T.B. Shatalova, T.B. Egorova, A.L. Trigub, K.O. Kvashnina, V.K. Ivanov, S.N. Kalmykov, Size effects in nanocrystalline thoria, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 23167–23176.
- [96] L. Amidani, T.V. Plakhova, A.Yu. Romanchuk, E. Gerber, S. Weiss, A. Efimenko, C.J. Sahle, S.M. Butorin, S.N. Kalmykov, K.O. Kvashnina, Understanding the size effects on the electronic structure of ThO₂ nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 10635–10643.
- [97] L. Moreau, A. Herve, M. Straub, D. Russo, R. Abergel, S. Alayoglu, J. Arnold, A. Braun, G. Deblonde, Y. Liu, T. Lohrey, D. Olive, Y. Qiao, J. Rees, D. Shuh, S. Teat, C. Booth, S. Minasian, Structural properties of ultra-small thorium and uranium dioxide nanoparticles embedded in a covalent organic framework, *Chem. Sci.* 11 (2020) 4648–4668.
- [98] B. Ao, R. Qiu, H. Lu, X. Ye, P. Shi, P. Chen, X. Wang, New insights into the formation of hyperstoichiometric plutonium oxides, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 101–108.
- [99] P. Martin, S. Grandjean, M. Ripert, M. Freyss, P. Blanc, T. Petit, Oxidation of plutonium dioxide: an X-ray absorption spectroscopy study, *J. Nucl. Mater.* 320 (2003) 138–141.
- [100] S. Conradson, B. Begg, D. Clark, C. den Auwer, M. Ding, P. Dorhout, F. Espinosa-Faller, P. Gordon, R. Haire, N. Hess, R. Hess, D. Keogh, L. Morales, M. Neu, P. Paviet-Hartmann, W. Runde, C. Tait, D. Veirs, P. Vilella, Local and nanoscale structure and speciation in the PuO_{2+x-y}(OH)_{2y}·zH₂O system, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13443–13458.
- [101] S. Conradson, B. Begg, D. Clark, C. den Auwer, M. Ding, P. Dorhout, F. Espinosa-Faller, P. Gordon, R. Haire, N. Hess, R. Hess, D. Keogh, G. Lander, D. Manara, L. Morales, M. Neu, P. Paviet-Hartmann, J. Rebizant, V. Rondinella, W. Runde, Charge distribution and local structure and speciation in the UO_{2+x} and PuO_{2+x} binary oxides for x<0.25, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 521–535.
- [102] S. Conradson, B. Begg, D. Clark, C. den Auwer, F. Espinosa-Faller, P. Gordon, N. Hess, R. Hess, D. Keogh, L. Morales, M. Neu, W. Runde, C. Tait, D. Veirs, P. Vilella, Speciation and unusual reactivity in PuO_{2+x}, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3715–3717.
- [103] J.M. Haschke, T.H. Allen, L.A. Morales, Reaction of plutonium dioxide with water: Formation and properties of PuO_{2+x}, *Science.* 287 (2000) 285–287.
- [104] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy, Multiparametric dissolution of thorium–cerium dioxide solid solutions, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 11702–11714.

- [105] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, F. Abraham, Preparation, sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 400–406.
- [106] T. Wangle, V. Tyrpekl, S. Cagno, T. Delloye, O. Larcher, T. Cardinaels, J. Vleugels, M. Verwerft, The effect of precipitation and calcination parameters on oxalate derived ThO₂ pellets, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 128–137.
- [107] R.M. Orr, H.E. Sims, R.J. Taylor, A review of plutonium oxalate decomposition reactions and effects of decomposition temperature on the surface area of the plutonium dioxide product, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 756–773.
- [108] V. Tyrpekl, J.-F. Vigier, D. Manara, T. Wiss, O. Dieste Blanco, J. Somers, Low temperature decomposition of U(IV) and Th(IV) oxalates to nanograined oxide powders, *J. Nucl. Mater.* 460 (2015) 200–208.
- [109] N. Clavier, J. Maynadié, A. Mesbah, J. Hidalgo, R. Lauwerier, G.I. Nkou Bouala, S. Parrès-Maynadié, D. Meyer, N. Dacheux, R. Podor, Thorium aspartate tetrahydrate precursor to ThO₂: Comparison of hydrothermal and thermal conversions, *J. Nucl. Mater.* 487 (2017) 331–342.
- [110] A.Yu. Romanchuk, T.V. Plakhova, A.V. Egorov, T.B. Egorova, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, A.A. Shiryaev, S.N. Kalmykov, Redox-mediated formation of plutonium oxide nanoparticles, *Dalton Trans.* 47 (2018) 11239–11244.
- [111] L. Soderholm, P.M. Almond, S. Skanthakumar, R.E. Wilson, P.C. Burns, The structure of the plutonium oxide nanocluster [Pu₃₈O₅₆Cl₅₄(H₂O)₈]¹⁴⁻, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 298–302.
- [112] O.N. Batuk, D.V. Szabó, M.A. Denecke, T. Vitova, S.N. Kalmykov, Synthesis and characterization of thorium, uranium and cerium oxide nanoparticles, *Radiochim. Acta.* 101 (2013) 233–240.
- [113] K. Popa, O. Walter, Actinide dioxide nanoparticles, in: *Comprehensive Nuclear Materials*, 2020.
- [114] O. Walter, K. Popa, O.D. Blanco, Hydrothermal decomposition of actinide(IV) oxalates: a new aqueous route towards reactive actinide oxide nanocrystals, *Open Chem.* 14 (2016) 170–174.
- [115] L. Balice, D. Bouëxière, M. Cologna, A. Cambriani, J.-F. Vigier, E. De Bona, G.D. Sorarù, C. Kübel, O. Walter, K. Popa, Nano and micro U_{1-x}Th_xO₂ solid solutions: From powders to pellets, *J. Nucl. Mater.* 498 (2018) 307–313.
- [116] K. Popa, O. Walter, O.D. Blanco, A. Guiot, D. Bouëxière, J.-Y. Colle, L. Martel, M. Naji, D. Manara, A low-temperature synthesis method for AnO₂ nanocrystals (An = Th, U, Np, and Pu) and associate solid solutions, *CrystEngComm.* 20 (2018) 4614–4622.
- [117] Q. Wang, G.-D. Li, S. Xu, J.-X. Li, J.-S. Chen, Synthesis of uranium oxide nanoparticles and their catalytic performance for benzyl alcohol conversion to benzaldehyde, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1146–1152.
- [118] G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, J. Monnier, Ch. Ricolleau, N. Dacheux, R. Podor, High-temperature electron microscopy study of ThO₂ microspheres sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 727–738.
- [119] G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, R. Podor, J. Cambedouzou, A. Mesbah, H.P. Brau, J. Léchelle, N. Dacheux, Preparation and characterisation of uranium oxides with spherical shapes and hierarchical structures, *CrystEngComm.* 16 (2014) 6944–6954.

- [120] D. Hudry, C. Apostolidis, O. Walter, T. Gouder, E. Courtois, C. Kübel, D. Meyer, Controlled synthesis of thorium and uranium oxide nanocrystals, *Chem. - Eur. J.* 19 (2013) 5297–5305.
- [121] D. Hudry, C. Apostolidis, O. Walter, T. Gouder, A. Janssen, E. Courtois, C. Kübel, D. Meyer, Synthesis of transuranium-based nanocrystals via the thermal decomposition of actinyl nitrates, *RSC Adv.* 3 (2013) 18271–18274.
- [122] H. Wu, Y. Yang, Y.C. Cao, Synthesis of colloidal uranium-dioxide nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16522–16523.
- [123] D. Hudry, C. Apostolidis, O. Walter, A. Janßen, D. Manara, J.-C. Griveau, E. Colineau, T. Vitova, T. Prüßmann, D. Wang, C. Kübel, D. Meyer, Ultra-small plutonium oxide nanocrystals: An innovative material in plutonium science, *Chem. - Eur. J.* 20 (2014) 10431–10438.
- [124] D. Hudry, J.-C. Griveau, C. Apostolidis, O. Walter, E. Colineau, G. Rasmussen, D. Wang, V.S.K. Chakravadhala, E. Courtois, C. Kübel, D. Meyer, Thorium/uranium mixed oxide nanocrystals: Synthesis, structural characterization and magnetic properties, *Nano Res.* 7 (2014) 119–131.
- [125] J. Leduc, J.I. Pacold, D.K. Shuh, C.-L. Dong, S. Mathur, Uranium oxide nanocrystals by microwave-assisted thermal decomposition: Electronic and structural properties, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 644 (2018) 12–18.
- [126] T.M. Nenoff, B.W. Jacobs, D.B. Robinson, P.P. Provencio, J. Huang, S. Ferreira, D.J. Hanson, Synthesis and low temperature in situ sintering of uranium oxide nanoparticles, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5185–5190.
- [127] D. Sanjay Kumar, K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, S. Amirthapandian, A. Dasgupta, Studies on the synthesis of nanocrystalline Y_2O_3 and ThO_2 through volume combustion and their sintering, *J. Nucl. Mater.* 479 (2016) 585–592.
- [128] D. Sanjay Kumar, K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, S. Amirthapandian, A. Dasgupta, Bulk synthesis of nanocrystalline uranium powders by citrate gel-combustion method, *J. Nucl. Mater.* 468 (2016) 178–193.
- [129] D. Jain, V. Sudarsan, A.K. Patra, P.U. Sastry, A.K. Tyagi, Effect of local ordering around Th^{4+} ions in glycine-nitrate precursor gel on the powder characteristic of gel-combusted ThO_2 , *J. Nucl. Mater.* 527 (2019) 151826 (1–8).
- [130] C. Micheau, M. Viot, S. Dourdain, T. Dumas, D. Menut, P.L. Solari, L. Venault, O. Diat, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Relevance of formation conditions to the size, morphology and local structure of intrinsic plutonium colloids, *Environ. Sci. Nano.* 7 (2020) 2252–2266.
- [131] D. Jain, V. Sudarsan, A.K. Tyagi, On the origin of exothermic DSC peak prior to glycine-nitrate gel combustion during ThO_2 synthesis, *Thermochim. Acta.* 674 (2019) 76–81.
- [132] K. Maher, J.R. Bargar, G.E. Brown, Environmental speciation of actinides, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3510–3532.
- [133] C. Walther, M.A. Denecke, Actinide colloids and particles of environmental concern, *Chem. Rev.* 113 (2013) 995–1015.
- [134] A.P. Deditius, V. Pointeau, J.M. Zhang, R.C. Ewing, Formation of nanoscale Th-coffinite, *Am. Mineral.* 97 (2012) 681–693.
- [135] H. Geckeis, T. Rabung, T. Schäfer, Actinide-nanoparticle interaction: Generation, stability and mobility, in: *Actinide Nanoparticle Research*, Springer, 2011: pp. 1–30.
- [136] D.H. Everett, Definitions, Terminology and symbols in colloid and surface chemistry, Part I, *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 579–638.

- [137] K.A. Kraus, F. Nelson, Hydrolytic behavior of metal ions. I. The acid constants of uranium(IV) and plutonium(IV), *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 3901–3906.
- [138] V. Neck, J.I. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta.* 89 (2001) 1–16.
- [139] M. Schmidt, R.E. Wilson, S.S. Lee, L. Soderholm, P. Fenter, Adsorption of plutonium oxide nanoparticles, *Langmuir.* 28 (2012) 2620–2627.
- [140] B.A. Powell, Z. Dai, M. Zavarin, P. Zhao, A.B. Kersting, Stabilization of plutonium nano-colloids by epitaxial distortion on mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 2698–2703.
- [141] A.Yu. Romanchuk, S.N. Kalmykov, A.V. Egorov, Y.V. Zubavichus, A.A. Shiryaev, O.N. Batuk, S.D. Conradson, D.A. Pankratov, I.A. Presnyakov, Formation of crystalline $\text{PuO}_{2+x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles upon sorption of Pu(V,VI) onto hematite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 121 (2013) 29–40.
- [142] A.B. Kersting, D.W. Eford, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson, Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site, *Nature.* 397 (1999) 56–59.
- [143] D.I. Kaplan, P.M. Bertsch, D.C. Adriano, K.A. Orlandini, Actinide association with groundwater colloids in a coastal plain aquifer, *Radiochim. Acta.* 66/67 (1994) 181–187.
- [144] A.P. Novikov, S.N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S.B. Clark, V.V. Tkachev, B.F. Myasoedov, Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia, *Science.* 314 (2006) 638–641.
- [145] J.I. Kim, Significance of actinide chemistry for the long-term safety of waste disposal, *Nucl. Eng. Technol.* 38 (2006) 459–482.
- [146] H. Zänker, S. Weiss, C. Hennig, V. Brendler, A. Ikeda-Ohno, Oxyhydroxy silicate colloids: A new type of waterborne actinide(IV) colloids, *ChemistryOpen.* 5 (2016) 174–182.
- [147] D.A. Costanzo, R.E. Biggers, J.T. Bell, Plutonium polymerization—I A spectrophotometric study of the polymerization of plutonium(IV), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 609–622.
- [148] J. Rothe, M.A. Denecke, V. Neck, R. Müller, J.I. Kim, XAFS investigation of the structure of aqueous thorium(IV) species, colloids, and solid thorium(IV) oxide/hydroxide, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 249–258.
- [149] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer, M.H. Rand, Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium, Elsevier, Issy-Les-Moulineaux, 2003.
- [150] R.J. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M.H. Rand, J. Rydberg, K. Spahiu, J.C. Sullivan, W.J. Ullman, P. Vitorge, H. Wanner, Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium, Elsevier, Issy-Les-Moulineaux, 2001.
- [151] L.M. Toth, H.A. Friedman, M.M. Osborne, Polymerization of Pu(IV) in aqueous nitric acid solutions, *Journal Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 2929–2934.
- [152] J. Rothe, C. Walther, M.A. Denecke, Th. Fanghänel, XAFS and LIBD investigation of the formation and structure of colloidal Pu(IV) hydrolysis products, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 4708–4718.
- [153] G.E. Sigmon, A.E. Hixon, Extension of the plutonium oxide nanocluster family to include $\{\text{Pu}_{16}\}$ and $\{\text{Pu}_{22}\}$, *Chem. - Eur. J.* 25 (2019) 2463–2466.
- [154] P.C. Burns, From extended solids to nano-scale actinide clusters, *Comptes Rendus Chim.* 13 (2010) 737–746.
- [155] S.V. Krivovichev, P.C. Burns, I.G. Tananaev, B.F. Myasoedov, Nanostructured actinide compounds, *J. Alloys Compd.* 444–445 (2007) 457–463.

- [156] V.V. Rondinella, T. Wiss, The high burn-up structure in nuclear fuel, *Mater. Today*. 13 (2010) 24–32.
- [157] J.-P. Hiernaut, T. Wiss, J.-Y. Colle, H. Thiele, C.T. Walker, W. Goll, R.J.M. Konings, Fission product release and microstructure changes during laboratory annealing of a very high burn-up fuel specimen, *J. Nucl. Mater.* 377 (2008) 313–324.
- [158] R. Manzel, C.T. Walker, EPMA and SEM of fuel samples from PWR rods with an average burn-up of around 100 MWd/kgHM, *J. Nucl. Mater.* 301 (2002) 170–182.
- [159] J. Spino, H. Santa Cruz, R. Jovani-Abril, R. Birtcher, C. Ferrero, Bulk-nanocrystalline oxide nuclear fuels – An innovative material option for increasing fission gas retention, plasticity and radiation-tolerance, *J. Nucl. Mater.* 422 (2012) 27–44.
- [160] N. Lozano, L. Desgranges, D. Aymes, J.C. Niepce, High magnification SEM observations for two types of granularity in a high burnup PWR fuel rim, *J. Nucl. Mater.* 257 (1998) 78–87.
- [161] J. Spino, J. Rest, W. Goll, C.T. Walker, Matrix swelling rate and cavity volume balance of UO₂ fuels at high burn-up, *J. Nucl. Mater.* 346 (2005) 131–144.
- [162] J. Spino, J. Cobos-Sabate, F. Rousseau, Room-temperature microindentation behaviour of LWR-fuels, part 1: fuel microhardness, *J. Nucl. Mater.* 322 (2003) 204–216.
- [163] C. Ronchi, M. Sheindlin, D. Staicu, M. Kinoshita, Effect of burn-up on the thermal conductivity of uranium dioxide up to 100.000 MWdt⁻¹, *J. Nucl. Mater.* 327 (2004) 58–76.
- [164] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Sci. Am.* 260 (1989) 80–86.
- [165] T.G. Leighton, *The acoustic bubble*, Academic Press, 1994.
- [166] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039–1059.
- [167] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, Sonochemical hot spot, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5641–5642.
- [168] J. Rae, M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. von Sonntag, J. Reisse, F. Grieser, Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 325–329.
- [169] D.J. Flannigan, K.S. Suslick, Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation, *Nature*. 434 (2005) 52–55.
- [170] S.I. Nikitenko, P. Martinez, T. Chave, I. Billy, Sonochemical disproportionation of carbon monoxide in water: Evidence for treanor effect during multibubble cavitation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 9529–9532.
- [171] A.A. Ndiaye, R. Pflieger, B. Siboulet, J. Molina, J.-F. Dufrêche, S.I. Nikitenko, Nonequilibrium vibrational excitation of OH radicals generated during multibubble cavitation in water, *J. Phys. Chem. A*. 116 (2012) 4860–4867.
- [172] A.A. Ndiaye, R. Pflieger, B. Siboulet, S.I. Nikitenko, The origin of isotope effects in sonoluminescence spectra of heavy and light water, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 2478–2481.
- [173] R. Pflieger, A.A. Ndiaye, T. Chave, S.I. Nikitenko, Influence of ultrasonic frequency on swan band sonoluminescence and sonochemical activity in aqueous *tert*-butyl alcohol solutions, *J. Phys. Chem. B*. 119 (2015) 284–290.
- [174] T.J. Mason, *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*, Royal Society of Chemistry, 1990.
- [175] I. Hua, M.R. Hoffmann, Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2237–2243.

- [176] R. Pflieger, T. Chave, G. Vite, L. Jouve, S.I. Nikitenko, Effect of operational conditions on sonoluminescence and kinetics of H₂O₂ formation during the sonolysis of water in the presence of Ar/O₂ gas mixture, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 169–175.
- [177] H. Xu, B.W. Zeiger, K.S. Suslick, Sonochemical synthesis of nanomaterials, *Chem Soc Rev.* 42 (2013) 2555–2567.
- [178] M. Virost, T. Chave, S.I. Nikitenko, D.G. Shchukin, T. Zemb, H. Möhwald, Acoustic cavitation at the water–glass interface, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 13083–13091.
- [179] T.J. Mason, A.J. Cobley, J.E. Graves, D. Morgan, New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 226–230.
- [180] J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, A. Mandroyan, L. Hallez, B.G. Pollet, Respective contribution of cavitation and convective flow to local stirring in sonoreactors, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 881–887.
- [181] P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, *Environ. Health Perspect.* 64 (1985) 233–252.
- [182] P. Riesz, T. Kondo, C.M. Krishna, Sonochemistry of volatile and non-volatile solutes in aqueous solutions: e.p.r. and spin trapping studies, *Ultrasonics.* 28 (1990) 295–303.
- [183] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals ([•]OH and [•]H) by spin trapping, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3537–3539.
- [184] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1369–1377.
- [185] C.H. Fischer, E.J. Hart, A. Henglein, Hydrogen/deuterium isotope exchange in the molecular deuterium-water system under the influence of ultrasound, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 222–224.
- [186] C.H. Fischer, E.J. Hart, A. Henglein, Ultrasonic irradiation of water in the presence of oxygen ^{18,18}O₂: isotope exchange and isotopic distribution of hydrogen peroxide, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1954–1956.
- [187] E.J. Hart, C.H. Fischer, A. Henglein, Isotopic exchange in the sonolysis of aqueous solutions containing nitrogen-14 and nitrogen-15 molecules, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5989–5991.
- [188] E.L. Mead, R.G. Sutherland, R.E. Verrall, The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 1114–1120.
- [189] S. Nikitenko, L. Venault, P. Moisy, Scavenging of OH[•] radicals produced from H₂O sonolysis with nitrate ions, *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 139–142.
- [190] M.H. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) 19–24.
- [191] E.J. Hart, A. Henglein, Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4342–4347.
- [192] C. Petrier, A. Jeunet, J.L. Luche, G. Reverdy, Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3148–3150.
- [193] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y. Zhao, Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor, *Ultrason. Sonochem.* 1 (1994) S91–S95.
- [194] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 3796–3802.

- [195] N.M. Navarro, T. Chave, P. Pochon, I. Bisel, S.I. Nikitenko, Effect of ultrasonic frequency on the mechanism of formic acid sonolysis, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 2024–2029.
- [196] S.I. Nikitenko, L. Venault, R. Pflieger, T. Chave, I. Bisel, P. Moisy, Potential applications of sonochemistry in spent nuclear fuel reprocessing: A short review, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 1033–1040.
- [197] L. Venault, Ph. Moisy, S.I. Nikitenko, C. Madic, Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 4 (1997) 195–204.
- [198] L. Venault, De l'influence des ultrasons sur la réactivité de l'uranium (U(IV)/U(VI)) et du plutonium (Pu(III)/Pu(IV)) en solution aqueuse nitrique, Thèse, Paris XI, 1997.
- [199] P. Moisy, I. Bisel, F. Genvo, F. Rey-Gaurez, L. Venault, P. Blanc, Preliminary results on the effect of power ultrasound on nitrogen oxide and dioxide atmosphere in nitric acid solutions, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 175–181.
- [200] M. Virost, S. Szenknect, T. Chave, N. Dacheux, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Uranium carbide dissolution in nitric solution: Sonication vs. silent conditions, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 421–430.
- [201] S.I. Nikitenko, A.F. Seliverstov, A synergetic effect in nitrous acid formation by sonolysis of nitric acid in the presence of nitrous oxide, *Russ. Chem. Bull.* 49 (2000) 2077–2079.
- [202] M. Virost, L. Venault, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Sonochemical redox reactions of Pu(III) and Pu(IV) in aqueous nitric solutions, *Dalton Trans.* 44 (2015) 2567–2574.
- [203] L. Venault, P. Moisy, P. Blanc, C. Madic, Kinetics of hydrazinium nitrate decomposition in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 359–366.
- [204] E. Dalodière, M. Virost, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Effect of ultrasonic frequency on H₂O₂ sonochemical formation rate in aqueous nitric acid solutions in the presence of oxygen, *Ultrason. Sonochem.* 29 (2016) 198–204.
- [205] M.V. Nikonov, V.P. Shilov, Some sonochemical reactions of Np(IV) and Pu(IV) in acid media, *Radiokhimiya.* 32 (1990) 41–43.
- [206] M.V. Nikonov, V.P. Shilov, N.N. Krot, Effects of ultrasound on oxidation of Np(V) and Pu(IV), *Sov. Radiochem.* 30 (1989) 726–729.
- [207] M.V. Nikonov, Chemical reactions of actinides under the effect of ultrasound, 1991.
- [208] C. Maillard, J.M. Adnet, Plutonium(IV) peroxide formation in nitric medium and kinetics Pu(VI) reduction by hydrogen peroxide, *Radiochim. Acta.* 89 (2001) 485–490.
- [209] V.S. Koltunov, I.A. Kulikov, N.V. Kermanova, L.K. Nikishova, Kinetics of Pu(IV) reduction by hydrogen peroxide in nitric acid solution, *Radiokhimiya.* 23 (1981) 462–465.
- [210] P.V. Balakrishna, A.S.G. Mazumdar, Observations on the action of hydrogen peroxide on trivalent and tetravalent plutonium solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 759–765.
- [211] S.I. Nikitenko, M.V. Nikonov, A.Yu. Garnov, Kinetics and kinetic isotope effect in pentavalent plutonium disproportionation activated by power ultrasound, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 191 (1995) 361–367.
- [212] T. Toraiishi, T. Kimura, M. Arisaka, Toward innovative actinide separation processes: Sequential reduction scheme of uranium, neptunium, and plutonium in 3 M HNO₃ by external ultrasound irradiation, *J. Nucl. Sci. Technol.* 44 (2007) 1220–1226.
- [213] T. Toraiishi, T. Kimura, M. Arisaka, A remote valency control technique: catalytic reduction of uranium(VI) to uranium(IV) by external ultrasound irradiation, *Chem Commun.* (2007) 240–241.

- [214] E. Dalodière, M. Viro, T. Dumas, D. Guillaumont, M.-C. Illy, C. Berthon, L. Guerin, A. Rossberg, L. Venault, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Structural and magnetic susceptibility characterization of Pu(V) aqua ion using sonochemistry as a facile synthesis method, *Inorg. Chem. Front.* 5 (2018) 100–111.
- [215] M.V. Nikonov, V.P. Shilov, Sonochemical dissolution of NpO_2 and PuO_2 in aqueous alkaline media, *Radiokhimiya*. 32 (1990) 43–44.
- [216] S.I. Sinkov, G.J. Lumetta, Sonochemical digestion of high-fired plutonium dioxide samples, PNNL-16035. (2006).
- [217] F. Juillet, J.M. Adnet, M. Gasgnier, Ultrasound effects on the dissolution of refractory oxides (CeO_2 and PuO_2) in nitric acid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 224 (1997) 137–143.
- [218] X. Beaudoux, M. Viro, T. Chave, G. Leturcq, G. Jouan, L. Venault, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Ultrasound-assisted reductive dissolution of CeO_2 and PuO_2 in the presence of Ti particles, *Dalton Trans.* 45 (2016) 8802–8815.
- [219] E. Dalodière, Sonochimie du plutonium: synthèse et spéciation en solution et à l'état colloïdal, Thèse, Université de Montpellier, 2017.
- [220] J. Hidalgo, Préparation et réactivité sonochimique d'oxydes d'actinides nanostructurés (U, Th, Pu), Stage de Master 1, Université de Montpellier, 2016.
- [221] F. Bernard, Réactivité sonochimique de CeO_2 , UO_2 et ThO_2 nanostructurés, Stage de Master 1, Université de Montpellier, 2017.
- [222] L. Claparede, F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, P. Moisy, N. Dacheux, Dissolution of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$: Effects of chemical composition and microstructure, *J. Nucl. Mater.* 457 (2015) 304–316.
- [223] P. Balakrishna, B.P. Varma, T.S. Krishnan, T.R.R. Mohan, P. Ramakrishnan, Thorium oxide: Calcination, compaction and sintering, *J. Nucl. Mater.* 160 (1988) 88–94.
- [224] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan, Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide, *J. Nucl. Mater.* 297 (2001) 206–213.
- [225] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux, Influence of crystallization state and microstructure on the chemical durability of cerium-neodymium mixed oxides, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 9059–9072.
- [226] D. Horlait, N. Clavier, N. Dacheux, R. Cavalier, R. Podor, Synthesis and characterization of $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ mixed-oxides, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 4017–4025.
- [227] V. Trillaud, Dissolution réductrice et sonochimique d'oxyde de plutonium (PuO_2), Stage de Master 1, Université de Montpellier, 2015.
- [228] X. Machuron-Mandard, C. Madic, Plutonium dioxide particle properties as a function of calcination temperature, *J. Alloys Compd.* 235 (1996) 216–224.
- [229] L. De Almeida, S. Grandjean, N. Vigier, F. Patisson, Insights into the thermal decomposition of lanthanide(III) and actinide(III) oxalates - from neodymium and cerium to plutonium, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012 (2012) 4986–4999.
- [230] C. Tamain, B. Arab Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, R. Caraballo, S. Grandjean, Crystal growth and first crystallographic characterization of mixed uranium(IV)-plutonium(III) oxalates, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 4941–4949.
- [231] V. Morosini, T. Chave, M. Viro, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Sonochemical water splitting in the presence of powdered metal oxides, *Ultrason. Sonochem.* 29 (2016) 512–516.
- [232] S.I. Nikitenko, C. Le Naour, P. Moisy, Comparative study of sonochemical reactors with different geometry using thermal and chemical probes, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 330–336.

- [233] D.L. Clark, S.S. Hecker, G.D. Jarvinen, M.P. Neu, Plutonium, in: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer Netherland, 2006: pp. 813–1264.
- [234] D. Cohen, The absorption spectra of plutonium ions in perchloric acid solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18 (1961) 211–218.
- [235] L.V. Lipis, B.G. Pozharskii, V.V. Fomin, Investigation of quadrivalent plutonium complex formation in sulfuric acid solutions, *J. Struct. Chem.* 1 (1960) 417–424.
- [236] C. Frontera, J. Rodriguez-Carvajal, Fullprof as a new tool for flipping ratio analysis, *Phys. B Condens. Matter.* 335 (2003) 219–222.
- [237] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, *Physica Rev. B.* 58 (1998) 7565–7576.
- [238] J.J. Rehr, J.J. Kas, M.P. Prange, A.P. Sorini, Y. Takimoto, Y. Vila, *Comptes Rendus Phys.* 10 (2009) 548–559.
- [239] W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Prokert, T. Reich, J. Claußner, W. Oehme, R. Schlenk, S. Dienel, H. Funke, F. Eichhorn, M. Betzl, D. Pröhl, U. Strauch, G. Hüttig, H. Krug, W. Neumann, V. Brendler, P. Reichel, M.A. Denecke, H. Nitsche, ROBL – a CRG beamline for radiochemistry and materials research at the ESRF, *J. Synchrotron Radiat.* 6 (1999) 1076–1085.
- [240] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *J. Synchrotron Radiat.* 12 (2005) 537–541.
- [241] P. Bordet, Etude de la structure locale par la fonction de distribution de paires, *Collect. SFN.* 9 (2008) 139–147.
- [242] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767.
- [243] L. Bonato, M. Virost, T. Dumas, A. Mesbah, E. Dalodière, O. Dieste, T. Wiss, X.F. Le Goff, M. Odorico, D. Prieur, A. Rossberg, L. Venault, N. Dacheux, P. Moisy, S. Nikitenko, Probing the local structure of nanoscale actinide oxides: A comparison between PuO₂ and ThO₂ nanoparticles rules out PuO_{2+x} hypothesis, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 214–224.
- [244] D.E. Hobart, D.E. Morris, P.D. Palmer, T.W. Newton, Formation, characterization, and stability of plutonium(IV) colloid: A progress report, *Am. Nucl. Soc. Top.* (1989).
- [245] D.E. Hobart, D.S. Peterson, S.A. Kozimor, K.S. Boland, M.P. Wilkerson, J.N. Mitchell, Diffuse reflectance spectroscopy of plutonium metal, alloys and compounds, in: *Keystone*, Colorado, 2010.
- [246] G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, A. Mesbah, N. Dacheux, R. Podor, In situ HT-ESEM study of crystallites growth within CeO₂ microspheres, *Ceram. Int.* 41 (2015) 14703–14711.
- [247] M.J. Sarsfield, R.J. Taylor, C. Puxley, H.M. Steele, Raman spectroscopy of plutonium dioxide and related materials, *J. Nucl. Mater.* 427 (2012) 333–342.
- [248] B.L. Scott, A.L. Pugmire, J.T. Stritzinger, D.K. Veirs, L.E. Wolfsberg, M.P. Wilkerson, Relationships between experimental signatures and processing history for a variety of PuO₂ materials, *J. Nucl. Mater.* 521 (2019) 155–160.
- [249] S. Hubert, J. Purans, G. Heisbourg, P. Moisy, N. Dacheux, Local structure of actinide dioxide solid solutions Th_{1-x}U_xO₂ and Th_{1-x}Pu_xO₂, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 3887–3894.
- [250] A. Kuzmin, J. Chaboy, EXAFS and XANES analysis of oxides at the nanoscale, *IUCrJ.* 1 (2014) 571–589.
- [251] D. Bouexiere, K. Popa, O. Walter, M. Cologna, Kinetic study on the grain growth of PuO₂ nanocrystals, *RSC Adv.* 9 (2019) 6542–6547.

- [252] S. Deshpande, S. Patil, S. Kuchibhatla, S. Seal, Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 133113.
- [253] A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, V. Sivasubramanian, Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials, *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 604–617.
- [254] S. Dash, A. Singh, P.K. Ajikumar, H. Subramanian, M. Rajalakshmi, A.K. Tyagi, A.K. Arora, S.V. Narasimhan, B. Raj, Synthesis and characterization of nanocrystalline thoria obtained from thermally decomposed thorium carbonate, *J. Nucl. Mater.* 303 (2002) 156–168.
- [255] F. Cappia, D. Hudry, E. Courtois, A. Janßen, L. Luzzi, R.J.M. Konings, D. Manara, High-temperature and melting behaviour of nanocrystalline refractory compounds: an experimental approach applied to thorium dioxide, *Mater. Res. Express.* 1 (2014) 025034.
- [256] D. Manara, M. Naji, S. Mastromarino, J.M. Elorrieta, N. Magnani, L. Martel, J.-Y. Colle, The Raman fingerprint of plutonium dioxide: Some example applications for the detection of PuO₂ in host matrices, *J. Nucl. Mater.* 499 (2018) 268–271.
- [257] M. Naji, N. Magnani, L.J. Bonales, S. Mastromarino, J.-Y. Colle, J. Cobos, D. Manara, On the Raman spectrum of plutonium dioxide: vibrational and crystal field modes, *Phys. Rev. B.* 95 (2017) 104307.
- [258] E. Villa-Aleman, N.J. Bridges, T.C. Shehee, A.L. Houk, Raman microspectroscopy of PuO₂ particulate aggregates, *J. Nucl. Mater.* 515 (2019) 140–149.
- [259] T. Vitova, I. Pidchenko, D. Fellhauer, T. Pruessmann, S. Bahl, K. Dardenne, T. Yokosawa, B. Schimmelpfennig, M. Altmaier, M. Denecke, J. Rothe, H. Geickeis, Exploring the electronic structure and speciation of aqueous and colloidal Pu with high energy resolution XANES and computations, *Chem. Commun.* 54 (2018) 12824–12827.
- [260] K. Kvashnina, H.C. Walker, N. Magnani, G.H. Lander, R. Caciuffo, Resonant x-ray spectroscopy of uranium intermetallics at the M_{4,5} edges of uranium, *Phys. Rev. B.* 95 (2017) 245103.
- [261] K. Kvashnina, S.M. Butorin, P. Martin, P. Glatzel, Chemical state of complex uranium oxides, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 253002.
- [262] E. Gerber, A.Y. Romanchuk, I. Pidchenko, L. Amidani, A. Rossberg, C. Hennig, G. Vaughan, A. Trigub, T. Egorova, S. Bauters, T. Plakhova, M. Hunault, S. Weiss, S.M. Butorin, A.C. Scheinost, S.N. Kalmykov, K.O. Kvashnina, The missing pieces of the PuO₂ nanoparticle puzzle, *Nanoscale.* 12 (2020) 18039–18048.
- [263] C. Ekberg, K. Larsson, G. Skarnemark, A. Odegaard-Jensen, I. Persson, The structure of plutonium(IV) oxide as hydrolysed clusters in aqueous suspensions, *Dalton Trans.* 42 (2013) 2035–2040.
- [264] V. Neck, R. Muller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M.A. Denecke, J.I. Kim, Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide - application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation, *Radiochim. Acta.* 90 (2002) 485–494.
- [265] P. Scardi, L. Rebuffi, M. Abdellatif, A. Flor, A. Leonardi, Debye-Waller coefficient of heavily deformed nanocrystalline iron, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 508–518.
- [266] A.I. Frenkel, C.W. Hills, R.G. Nuzzo, A view from the inside: Complexity in the atomic scale ordering of supported metal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 12689–12703.

- [267] M. Ichimiya, Y. Sagayama, A generation IV sodium-cooled fast reactor concept and its R&D program, *Am. Nucl. Soc.* 90 (2004) 46–47.
- [268] W. Hoffelner, Materials for the Very High Temperature Reactor (VHTR): A versatile nuclear power station for combined cycle electricity and heat production, *Chim. Int. J. Chem.* 59 (2005) 977–982.
- [269] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Ritt, The kinetics of dissolution of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ solid solutions in nitric media, *J. Nucl. Mater.* 321 (2003) 141–151.
- [270] H.-D. Greiling, K.H. Lieser, Properties of ThO_2 , UO_2 and PuO_2 as function of pretreatment and their dissolution in HNO_3 , *Radiochim. Acta.* 35 (1984) 79–89.
- [271] N. Desigan, N. Bhatt, M.A. Shetty, G.K.P. Sreekumar, N.K. Pandey, U. Kamachi Mudali, R. Natarajan, J.B. Joshi, Dissolution of nuclear materials in aqueous acid solutions, *Rev. Chem. Eng.* 35 (2019) 707–734.
- [272] M. Akabori, T. Shiratori, Dissolution of ThO_2 based oxides in nitric acid solutions at elevated temperatures, *J. Nucl. Sci. Technol.* 31 (1994) 539–545.
- [273] A.R. Keshtkar, S. Abbaszadeh, Activation energy determination and kinetic modeling of thorium oxide dissolution in nitric acid/ hydrofluoric acid system: Influence of fluoride ion on ThO_2 dissolution, *Prog. Nucl. Energy.* 93 (2016) 362–370.
- [274] T. Takeuchi, C.K. Hanson, M.E. Wadsworth, Kinetics and mechanism of the dissolution of thorium oxide in hydrofluoric acid and nitric acid mixtures, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 1089–1098.
- [275] M. Simonnet, N. Barré, R. Drot, C.L. Naour, V. Sladkov, S. Delpech, Multiparametric study of thorium oxide dissolution in aqueous media, *Radiochim. Acta.* 104 (2016) 691–700.
- [276] M. Simonnet, N. Barré, R. Drot, C. Le Naour, V. Sladkov, S. Delpech, Thorium oxide dissolution in HNO_3 -HF mixture: kinetics and mechanism, *Radiochim. Acta.* 107 (2019) 289–297.
- [277] P. Moisy, S.I. Nikitenko, L. Venault, C. Madic, Sonochemical dissolution of metallic plutonium in a mixture of nitric and formic acid, *Radiochim. Acta.* 75 (1996) 219–225.
- [278] H. Bouyarmane, A. Gouza, S. Masse, S. Saoiabi, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghizil, Nanoscale conversion of chlorapatite into hydroxyapatite using ultrasound irradiation, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 495 (2016) 187–192.
- [279] K. Prasad, D.V. Pinjari, A.B. Pandit, S.T. Mhaske, Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 409–415.
- [280] S. Hubert, G. Heisbourg, N. Dacheux, P. Moisy, Effect of inorganic ligands and hydrogen peroxide on ThO_2 dissolution. Behaviour of $\text{Th}_{0.87}\text{Pu}_{0.13}\text{O}_2$ during leaching test, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2064–2073.
- [281] L. Bonato, M. Viro, X. Le Goff, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Sonochemical dissolution of nanoscale ThO_2 and partial conversion into a thorium peroxo sulfate, *Ultrason. Sonochem.* 69 (2020) 105235.
- [282] V. Raman, G.V. Jere, Physico-chemical studies on thorium peroxosulphate, *Indian J. Chem.* 11 (1973) 31–34.
- [283] C.R. Bhattacharjee, M.K. Chaudhuri, R.N. Dutta Purkayastha, New heteroligand peroxothorates(IV) of the type $\text{A}_2[\text{Th}(\text{O}_2)\text{F}_2(\text{OH})_2].n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{NH}_4$, $n = 3$; $\text{A} = \text{Na}$ or K , $n = 1$) and molecular peroxothorium(IV) complexes of the type $[\text{Th}_2(\text{O}_2)_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_4].5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{O}_4$ or SO_4), *Inorganica Chim. Acta.* 160 (1989) 147–152.

- [284] C.R. Bhattacharjee, Peroxothorium(IV) complexes containing hydroxo and phosphato coligands. Spectroscopic evidence for η^2 and $\sigma:\sigma$ peroxide, *J. Coord. Chem.* 34 (1995) 215–220.
- [285] X. Beaudoux, M. Viro, T. Chave, G. Durand, G. Leturcq, S.I. Nikitenko, Vitamin C boosts ceria-based catalyst recycling, *Green Chem.* 18 (2016) 3656–3668.
- [286] K. Kamali, K. Ananthasivan, T.R. Ravindran, D.S. Kumar, High pressure Raman spectroscopic studies on nanocrystalline ThO_2 , *J. Nucl. Mater.* 493 (2017) 77–83.
- [287] N. Anić, M. Vukomanović, T. Koklič, D. Suvorov, Fewer defects in the surface slows the hydrolysis rate, decreases the ROS generation potential, and improves the non-ROS antimicrobial activity of MgO , *Small.* 14 (2018) 1800205.
- [288] M. Vasiliu, K.A. Peterson, J.K. Gibson, D.A. Dixon, Reliable potential energy surfaces for the reactions of H_2O with ThO_2 , PaO_2^+ , UO_2^{2+} , and UO_2^+ , *J. Phys. Chem. A.* 119 (2015) 11422–11431.
- [289] L. Bonato, M. Viro, T. Dumas, A. Mesbah, P. Lecante, D. Prieur, X. Le Goff, C. Hennig, N. Dacheux, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Deciphering the crystal structure of a scarce 1D polymeric thorium peroxo sulfate, *Chem. – Eur. J.* 25 (2019) 9580–9585.
- [290] C.M. Lousada, A.J. Johansson, T. Brinck, M. Jonsson, Mechanism of H_2O_2 decomposition on transition metal oxide surfaces, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 9533–9543.
- [291] N. Kitadai, K. Nishiuchi, M. Tanaka, A comprehensive predictive model for sulfate adsorption on oxide minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 238 (2018) 150–168.
- [292] G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov, R.Kh. Gainetdinov, Sonoluminescence of aqueous solutions of sulfuric acid and sulfur dioxide, *Russ. Chem. Bull.* 52 (2003) 1966–1968.
- [293] M.V. Nikonov, V.P. Shilov, The destruction of sulfuric acid induced by ultrasonic vibrations, *Russ. Chem. Bull.* 43 (1994) 1087–1088.
- [294] A. Moshaii, Kh. Imani, M. Silatani, Sonoluminescence radiation from different concentrations of sulfuric acid, *Phys. Rev. E.* 80 (2009) 046325 (1–7).
- [295] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 311–318.
- [296] V. Raman, G.V. Jere, IR and Raman studies on thorium peroxide, *Indian J. Chem.* 11 (1973) 1318–1319.
- [297] M. Wickleder, B. Fourest, P. Dorhout, in: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Dordrecht, n.d.: pp. 52–160.
- [298] G.T. Seaborg, *The transuranium elements: research papers. 1. Papers 1.1 to 6.39*, McGraw-Hill. (1949).
- [299] G.L. Johnson, M.J. Kelly, D.R. Cuneo, Reactions of aqueous thorium nitrate solutions with hydrogen peroxide, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 1787–1791.
- [300] G.V. Jere, M.T. Santhamma, Preparation, IR and thermal studies of thorium peroxide species, *J. Common Met.* 55 (1977) 281–284.
- [301] R.A. Hasty, J.E. Boggs, Formation and properties of thorium peroxide, *J. Common Met.* 7 (1964) 447–452.
- [302] S.S. Galley, C.E. Van Alstine, L. Maron, T.E. Albrecht-Schmitt, Understanding the scarcity of thorium peroxide clusters, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 12692–12694.
- [303] L.E. Sweet, J.F. Corbey, F. Gendron, J. Autschbach, B.K. McNamara, K.L. Ziegelgruber, L.M. Arrigo, S.M. Peper, J.M. Schwantes, Structure and bonding investigation of plutonium peroxocarbonate complexes using cerium surrogates and electronic structure modeling, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 791–801.

- [304] K.E. Knope, R.E. Wilson, S. Skanthakumar, L. Soderholm, Synthesis and characterization of thorium(IV) sulfates, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 8621–8629.
- [305] C. Hennig, W. Kraus, F. Emmerling, A. Ikeda, A.C. Scheinost, Coordination of a uranium(IV) sulfate monomer in an aqueous solution and in the solid state, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1634–1638.
- [306] J. Qiu, P.C. Burns, Clusters of actinides with oxide, peroxide, or hydroxide bridges, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1097–1120.
- [307] W.P. Griffith, T.D. Wickins, Studies on transition-metal peroxy-complexes. Part VI. Vibrational spectra and structure, *J. Chem. Soc. A* (1968) 397–400.
- [308] B.T. McGrail, G.E. Sigmon, L.J. Jouffret, C.R. Andrews, P.C. Burns, Raman spectroscopic and ESI-MS characterization of uranyl peroxide cage clusters, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 1562–1569.
- [309] W. Runde, L.F. Brodnax, G.S. Goff, S.M. Peper, F.L. Taw, B.L. Scott, Synthesis and structural characterization of a molecular plutonium(IV) compound constructed from dimeric building blocks, *Chem. Commun.* (2007) 1728–1729.
- [310] A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, A.V. Churakov, D.A. Grishanov, P.V. Prikhodchenko, O. Lev, Peroxide coordination of tellurium in aqueous solutions, *Chem. – Eur. J.* 22 (2016) 2980–2986.
- [311] G.V. Jere, G.D. Gupta, Studies on peroxo sulphato zirconium(IV) complex, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 537–542.
- [312] G.V. Jere, C.C. Patel, Infrared absorption studies on peroxy titanium sulphate, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 1576–1578.
- [313] R. Eskenazi, J. Raskovan, R. Levitus, Sulphato complexes of palladium (II), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 521–526.
- [314] V. Raman, G.V. Jere, Thorium oxide sulphate (ThOSO₄), a new sulphate of thorium, *Indian J. Chem.* 11 (1973) 476–477.
- [315] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry, Fifth, New York, 1997.
- [316] N.-P. Pook, A. Adam, Synthesis, crystal structure, and vibrational spectra of five novel peroxidocerates(IV) and the occurrence of a new complex unit in K₈[Ce₂(O₂)₃(NTA)₂]₂·20H₂O, *J. Inorg. Gen. Chem.* 640 (2014) 2931–2938.
- [317] C. Hennig, K. Schmeide, V. Brendler, H. Moll, S. Tsushima, A.C. Scheinost, EXAFS investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) sulfato complexes in aqueous solution, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5882–5892.
- [318] M.A. Neumann, X-Cell: a novel indexing algorithm for routine tasks and difficult cases, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 356–365.
- [319] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, FOX, “free objects for crystallography”: a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction, *J. Appl. Crystallogr.* 35 (2002) 734–743.
- [320] R. Cerny, V. Favre-Nicolin, FOX: A friendly tool to solve nonmolecular structures from powder diffraction, *Powder Diffr.* 20 (2005) 359–365.
- [321] W.J. Gee, J.G. MacLellan, C.M. Forsyth, B. Moubaraki, K.S. Murray, P.C. Andrews, P.C. Junk, Caging peroxide: Anion-templated synthesis and characterization of a rare-earth cluster, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 8661–8663.

- [322] B. Neumuller, F. Weller, T. Grob, K. Dehnicke, Lanthanoid-peroxo-komplexe mit μ_3 - η^2 : η^2 : η^2 -(O_2^{2-})-Koordination. Die kristallstrukturen von $[Ln_4(O_2)_2Cl_3(Py)_{10}]_n$.Py mit Ln = Sm, Eu, Gd, *J. Inorg. Gen. Chem.* 628 (2002) 2365–2371.
- [323] H. Ke, X. Lu, W. Wei, W. Wang, G. Xie, S. Chen, Unusual undecanuclear heterobimetallic Zn_4Ln_7 (Ln = Gd, Dy) nano-sized clusters encapsulating two peroxide anions through spontaneous intake of dioxygen, *Dalton Trans.* 46 (2017) 8138–8145.
- [324] E.G. Arutyunyan, M.A. Porai-Koshits, The crystal structure of $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$, *J. Struct. Chem.* 4 (1963) 251–252.
- [325] J. Habash, A.J. Smith, Crystal structure of dicesium thorium trisulfate dihydrate, $Cs_2Th(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 22 (1992) 21–24.
- [326] C. Hennig, S. Weiss, D. Banerjee, E. Brendler, V. Honkimaki, G. Cuello, A. Ikeda-Ohno, A.C. Scheinost, H. Zanker, Solid-state properties and colloidal stability of thorium(IV)-silica nanoparticles, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 103 (2013) 197–212.
- [327] J.L. Ryan, L.A. Bray, Dissolution of plutonium dioxide—A critical review, in: *Actinide Separations*, American Chemical Society, 1980: pp. 499–514.
- [328] G. Scott Barney, The kinetics of plutonium oxide dissolution in nitric/hydrofluoric acid mixtures, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 1665–1669.
- [329] O.K. Tallent, J.C. Mailen, Study of the dissolution of refractory PuO_2 in nitric-hydrofluoric acid solvents at 100°C, *Nucl. Technol.* 32 (1977) 167–175.
- [330] Y.E. Ivanov, G.P. Nikitina, Oxidative dissolution of plutonium dioxide in nitric acid in the presence of ozone. I. Reaction of plutonium dioxide with cerium (IV) in nitric acid solutions, *Radiochemistry.* 37 (1995) 197–202.
- [331] V.M. Gelis, Y.B. Shumilova, B.G. Ershov, A.G. Maslennikov, V.V. Milyutin, O.V. Kharitonov, M.V. Logunov, Y.A. Voroshilov, A.V. Bobritskii, Use of ozone for dissolving high-level plutonium dioxide in nitric acid in the presence of Am(V,VI) ions, *Radiochemistry.* 53 (2011) 612–618.
- [332] J. Bourges, C. Madic, G. Koehly, M. Lecomte, Dissolution du bioxyde de plutonium en milieu nitrique par l'argent(II) électrogénéré, *J. Common Met.* 122 (1986) 303–311.
- [333] X. Machuron-Mandard, C. Madic, Basic studies on the kinetics and mechanism of the rapid dissolution reaction of plutonium dioxide under reducing conditions in acidic media, *J. Alloys Compd.* 213–214 (1994) 100–105.
- [334] L.R. Khanal, J.A. Sundarajan, Y. Qiang, Advanced nanomaterials for nuclear energy and nanotechnology, *Energy Technol.* 8 (2020) 1901070.
- [335] R. Agarwal, M.K. Sharma, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) modified glassy carbon electrode for electrocatalysis of Pu(IV)/Pu(III) redox couple in 1 M H_2SO_4 medium, *Electrochimica Acta.* 224 (2017) 496–502.
- [336] R. Agarwal, M.K. Sharma, D.M. Noronha, J.S. Gamare, K. Jayachandran, Influence of sulfuric acid concentration in the simultaneous voltammetric determination of uranium and plutonium in nuclear fuels, *Dalton Trans.* 48 (2019) 7875–7883.
- [337] R.E. Connick, W.H. McVey, The peroxy complexes of plutonium(IV), *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 1534–1542.

ANNEXES

Annexe 1 : Préparation d'une solution purifiée de Pu(IV) en milieu nitrique

Les différentes solutions utilisées au cours des expériences avec le plutonium (en solution ou en phase solide) sont retraitées et purifiées afin de préparer une solution concentrée de plutonium (IV) en milieu nitrique. Une première étape de traitement de la solution est effectuée afin de dissoudre les poudres issues des expériences de sonolyse réalisées en présence d'oxyde de plutonium. Par la suite, la solution est concentrée et purifiée sur résine échangeuse d'anions afin de séparer le plutonium des autres éléments présents en solution (impuretés, accumulation d'Am²⁴¹, etc.).

I. Dissolution

Les solutions contenant des résidus d'oxyde de plutonium à dissoudre sont ajoutées à une solution de HNO₃ concentré dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. De l'acide fluorhydrique est ajouté en quantité catalytique (10⁻² M) et la solution est chauffée à reflux à l'aide d'un chauffe-ballon. Un piège à soude est placé en sortie de réfrigérant afin de neutraliser les NO_x. Suite à ce traitement, la solution est séparée des indissous par filtration. La phase solide restante est traitée par ajout de AgO en milieu nitrique sous agitation et à température ambiante.

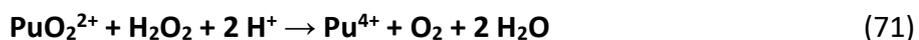
II. Concentration

Après dissolution du solide résiduel, la solution est concentrée à l'aide du montage à distillation. Pour cela, la solution est portée à ébullition jusqu'à ce que son volume soit réduit à environ 200 mL.

III. Ajustement de l'acidité de la solution

L'étape de purification consiste à éluer la solution de plutonium concentrée sur une résine échangeuse d'anions. Le plutonium présent en solution doit être au degré d'oxydation (IV) afin de former le complexe anionique hexa-nitrato (en présence de HNO₃ concentré) qui sera retenu sur la résine pendant que les impuretés seront éluées. La concentration de la solution en acide nitrique doit donc être ajustée à 7 M afin de favoriser la formation du complexe hexa-nitrato.

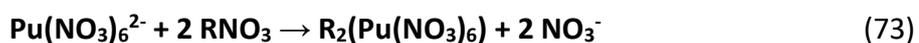
Du peroxyde d'hydrogène (30%) est ajouté progressivement à la solution sous agitation afin de réduire le Pu(VI) formé au cours de l'étape de dissolution en Pu(IV) (réaction 71). La quantité de H₂O₂ à ajouter est déterminée approximativement par mesure UV-visible de la concentration en Pu(VI) dans la solution (avec $\epsilon = 555 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).



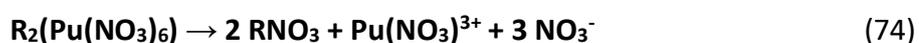
La solution est ensuite caractérisée par spectroscopie d'absorption UV-visible afin de confirmer la présence de Pu au degré d'oxydation (IV) uniquement. La titrimétrie potentiométrique par NaOH 0,1 M est utilisée pour déterminer l'acidité de la solution. De l'oxalate d'ammonium en excès est ajouté à la solution pour complexer le plutonium et ainsi éviter son hydrolyse. L'acidité de la solution est ensuite ajustée à 7 M par ajout de HNO₃ à 0,5 M.

IV. Purification

L'étape de purification consiste donc à éluer la solution de plutonium sur une colonne Temflex remplie d'une résine anionique macroporeuse TEMEX MP1. Dans un premier temps, la colonne est conditionnée avec une solution de HNO₃ à 7 M. La solution de Pu à purifier est ensuite déposée sur la colonne. A cette acidité, le plutonium est stabilisé au degré d'oxydation (IV) et est retenu en tête de colonne suite à la formation de complexes anioniques en milieu nitrique concentré (réactions 72-73).



Par la suite, la colonne est lavée avec une solution de HNO₃ à 7 M (volume équivalent à celui de la solution de Pu déposé) afin d'éliminer l'ensemble des impuretés qui ne sont pas retenues sur la colonne. Environ 400 mL de HNO₃ 0,5 M sont ensuite élués afin de récupérer la solution de Pu purifiée (**Figure 82**). A cette acidité, le complexe cationique décrit en réaction 74 est formé ce qui permet son élution.



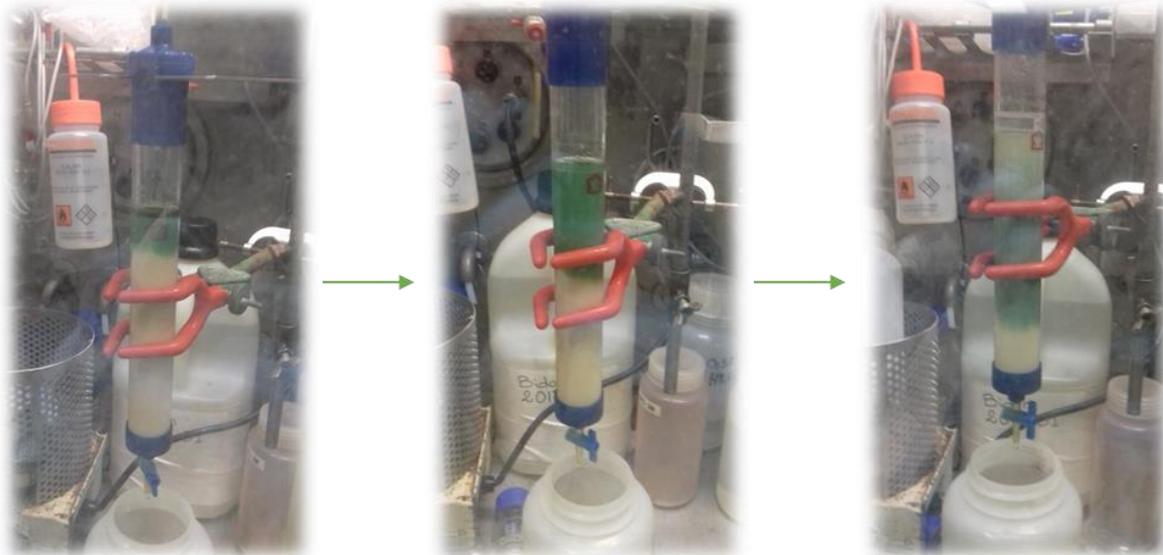


Figure 82 : Purification d'une solution de plutonium par élution sur une résine échangeuse d'anions.

L'évolution de l'élution de la solution de Pu est suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les fractions collectées contenant du plutonium (tête, cœur et queue de colonne) sont séparées de celles contenant les impuretés. La solution de Pu purifiée ainsi obtenue est mise à chauffer afin d'être concentrée (montage à distiller). Du peroxyde d'hydrogène (30%) est ensuite ajouté afin de réduire le Pu(VI) formé dans la solution en Pu(IV). L'acidité de la solution est déterminée par titrimétrie et sa concentration en Pu est évaluée par spectroscopie d'absorption UV-visible (**Figure 83**). La solution ainsi purifiée a une concentration en Pu(IV) de 0,109 M dans HNO₃ 1,5 M.

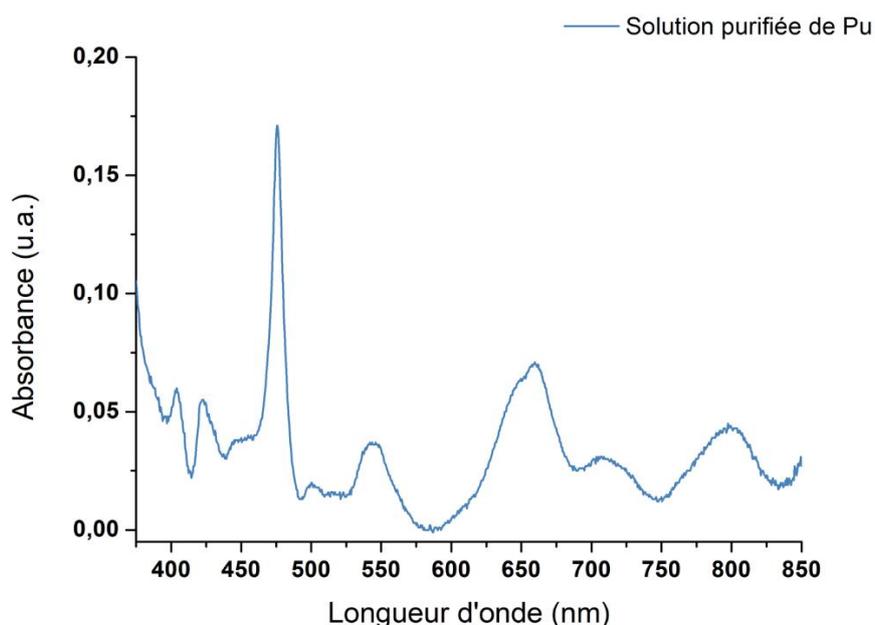


Figure 83 : Exemple de spectre d'absorption UV-visible obtenu lors de la purification d'une solution de Pu (dilution 50).

Annexe 2 : Dosage spectrophotométrique de H₂O₂

I. Principe

Lors de la sonolyse de solutions aqueuses, la formation de H₂O₂ est observée suite à la recombinaison d'espèces radicalaires générées par cavitation acoustique (voir Chapitre 1 : Etude bibliographique). La spectroscopie d'absorption UV-visible est donc utilisée pour doser cette espèce au cours de la sonolyse. Pour cela, les prélèvements de la solution sont dilués avec une solution de TiOSO₄ afin de former un complexe H₂O₂-Ti(IV) de couleur jaune-orange. Ce complexe est stable et absorbe dans l'UV à 410 nm.

II. Préparation des réactifs

- **Solution de Ti(IV) dans H₂SO₄**

0,764 g de TiOSO₄ sont dissous dans 8,75 mL de H₂SO₄ concentré (18 M) en chauffant légèrement. De l'eau distillée est ajoutée lentement à la solution jusqu'à la dissolution totale de la poudre (solution limpide). La solution est ensuite transférée dans une fiole jaugée de 250 mL et le volume est ajusté avec de l'eau distillée. La solution ainsi obtenue a une concentration en Ti(IV) de $1,9 \cdot 10^{-2}$ M.

- **Solutions étalons de H₂O₂**

Une gamme d'étalonnage est préparée à partir de plusieurs solutions étalons de H₂O₂ en présence de TiOSO₄ afin de déterminer le coefficient d'extinction molaire du complexe H₂O₂-Ti(IV) résultant. Pour cela, les solutions étalons de H₂O₂ sont préparées par dilution d'une solution commerciale de peroxyde d'hydrogène à 30% de concentration 9,8 M (**Tableau 23**). La concentration de la solution mère a été vérifiée préalablement par titrage au KMnO₄ en milieu acide.

Tableau 23 : Concentrations des solutions étalons de H₂O₂ préparées pour la gamme d'étalonnage et leur absorbance respective à 410 nm après dilution avec la solution de Ti(IV) dans H₂SO₄.

Solution	Cétalon (mM)	A _{λ_{max}} (u.a.)
0	0	0
1	0,025	0,010
2	0,050	0,020
3	0,1	0,039
4	0,2	0,075
5	0,3	0,117
6	0,4	0,147
7	0,5	0,192

III. Dosage absorptiométrique du peroxyde d'hydrogène

III.1. Etalonnage

L'étalonnage est réalisé avec les solutions étalons de H₂O₂ préparées ci-dessus. Ces solutions étalons sont diluées avec la solution de Ti(IV) dans H₂SO₄ afin de former le complexe H₂O₂-Ti(IV) de couleur jaune-orange. Ce complexe est ensuite analysé par spectroscopie d'absorption UV-visible et l'absorbance maximale ($\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$) est mesurée (**Tableau 23**). La **Figure 84.a** représente les spectres d'absorption UV-visible obtenus pour les différentes concentrations en H₂O₂ et la **Figure 84.b** représente la variation de l'absorbance à λ_{max} en fonction de la concentration en H₂O₂. L'absorbance maximale varie linéairement avec la concentration en H₂O₂ ce qui permet d'obtenir une droite d'étalonnage. Le coefficient d'extinction molaire du complexe H₂O₂-Ti(IV) peut être calculé à partir de la loi de Beer-Lambert (voir Chapitre 2 : Matériels et Méthodes) et correspond à la pente de la droite d'étalonnage. Ainsi, $\epsilon_{(\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ti(IV)})}$ est égal à 760 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

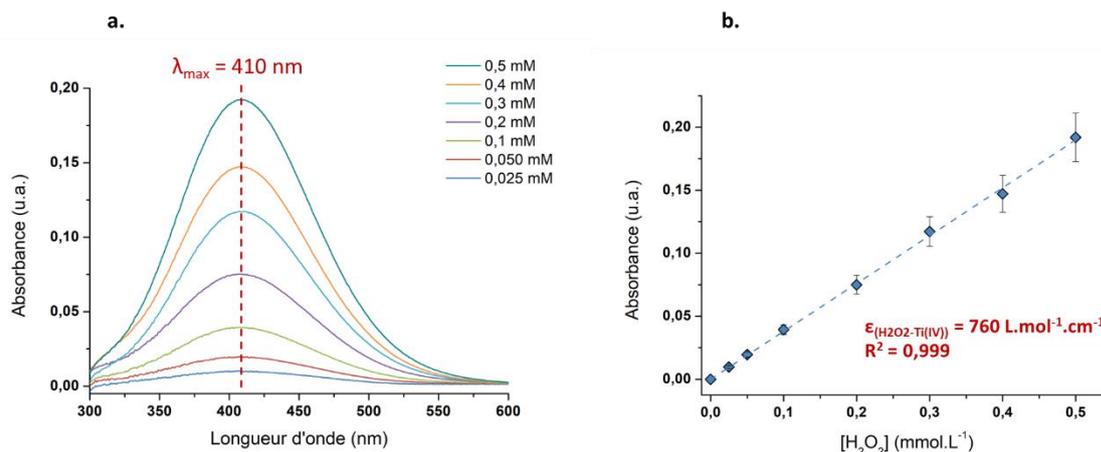


Figure 84 : (a.) Spectres d'absorption UV-visible du complexe $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ti(IV)}$ obtenus pour différentes concentrations en H_2O_2 . (b.) Droite d'étalonnage correspondant la variation de l'absorbance maximale du complexe en fonction de la concentration en H_2O_2 . La pente de la droite permet d'obtenir le coefficient d'extinction molaire du complexe.

III.2. Dosage

Une fois l'étalonnage effectué, la concentration en H_2O_2 d'une solution peut être mesurée par spectroscopie d'absorption UV-visible. Pour cela, 500 μL de solution de Ti(IV) dans H_2SO_4 est ajoutée à 500 μL de la solution contenant du peroxyde d'hydrogène à doser. Le complexe $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ti(IV)}$ ainsi obtenu est analysé par spectroscopie d'absorption UV-visible. L'absorbance maximale est mesurée et la concentration de la solution en H_2O_2 peut être déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert et du coefficient d'extinction molaire du complexe (déterminé lors de l'étalonnage).

Annexe 3 : Analyse des échantillons de ThO₂ par la fonction de distribution de paires

Les échantillons de ThO₂ ont été analysés par la fonction de distribution de paires (**Figure 85**). Des amplitudes et des distances comparables sont observées pour ThO₂ n-STR et ThO₂ n-PWD calcinés à 485 °C. Cette analyse n'a pas mis en évidence de différence notable entre les échantillons calcinés à 1000 °C et 485 °C (nanopoudres) mis à part une cristallinité plus importante pour ThO₂ 1000 °C (amplitude supérieure). Il faut cependant noter que les mesures RDF sont limitées en raison de l'absorption forte des échantillons de ThO₂.

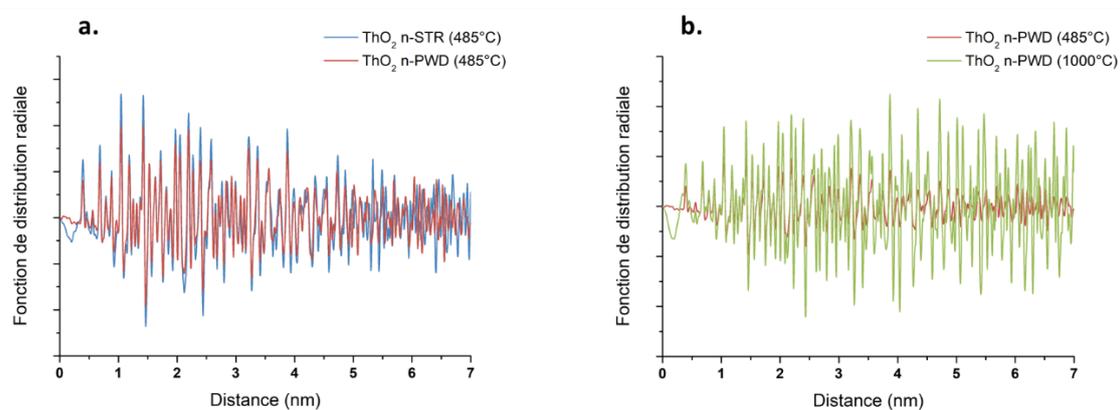


Figure 85 : Comparaison des mesures RDF expérimentales obtenues pour (a.) les échantillons de ThO₂ calcinés à 485°C (voies oxalique et nanopoudre) et (b.) les échantillons de ThO₂ n-PWD calcinés à 485°C et 1000°C.

Annexe 4 : Sonolyses d'une solution de nitrate de thorium en milieu sulfurique

Plusieurs mécanismes sont proposés afin d'expliquer la dissolution importante de l'oxyde de thorium en milieu sulfurique sous irradiation ultrasonore ainsi que sa conversion partielle en un peroxy sulfate de thorium (voir Chapitre 4). Cette nouvelle phase est présente en faible proportion dans le résidu de dissolution avec une mauvaise cristallinité. Des essais préliminaires ont donc été réalisés avec une solution de départ de nitrate de thorium afin de synthétiser directement ce composé sous ultrasons et d'identifier le mécanisme de dissolution exact de ThO_2 . Plusieurs sonolyses ont été effectuées en milieu sulfurique à 0,05 M à basse et haute fréquence ultrasonore en faisant varier la concentration de nitrate de thorium afin d'identifier les conditions de synthèse sonochimique optimales. Du peroxyde d'hydrogène a également été ajouté directement dans le réacteur pour certaines expériences sonochimiques. Pour l'ensemble des expériences, l'accumulation de Th(IV) en solution est observée avec la totalité du nitrate de thorium dissous dès le début de la sonolyse (**Figure 86.a**). Cependant, une consommation de Th(IV) au cours de la sonolyse est mise en évidence pour l'expérience avec $[\text{Th}] = 0,0135 \text{ M}$ et ajout de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,270 \text{ M}$). Les résidus de sonolyse obtenus ont ensuite été caractérisés par DRX (**Figure 86.b**). Pour l'ensemble des expériences sonochimiques, il n'y a pas de formation de peroxy sulfate de thorium observée avec la présence uniquement des pics de diffraction de Ti (pas de résidu solide à récupérer pour l'expérience à haute fréquence). L'expérience qui montrait une consommation de Th(IV) avec le temps de sonolyse présente des pics de diffraction supplémentaires qui correspondent à la formation d'un peroxy nitrate de thorium (voir Annexe 5). Ces expériences préliminaires n'ont donc pas permis de synthétiser le peroxy sulfate de thorium directement sous ultrasons. Cela peut s'expliquer par les cinétiques de précipitation faibles qui ont déjà été observées pour ce composé et par les quantités d'espèces présentes en solution non optimales. De plus, la présence des nitrates dans ces expériences peut avoir une influence sur la synthèse du peroxy sulfate de thorium. Enfin, les ultrasons peuvent altérer cette synthèse en décomposant le composé précipité.

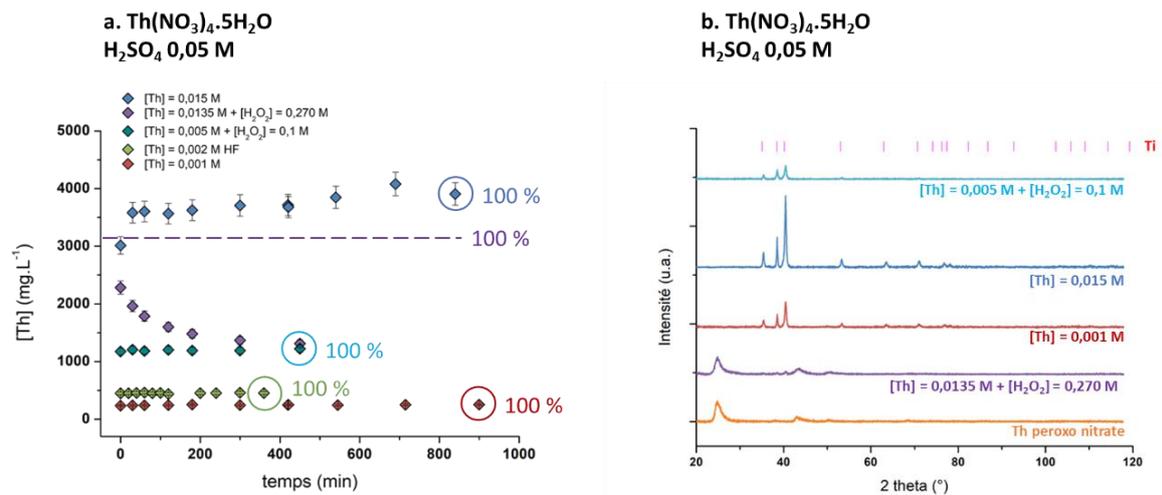


Figure 86 : (a.) Courbes de dissolution sonochimiques ($\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C) observées pour $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dispersé dans H_2SO_4 0,05 M à 20 kHz ($0,34 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$) ou 345 kHz ($0,19 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$). (b.) Diagrammes DRX (bruit de fond corrigé) enregistrés sur les résidus de sonolyse traités dans H_2SO_4 0,05 M (20 kHz, $\text{Ar}/(20\%)\text{O}_2$, 20°C , $0,34 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$) pour $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, et comparés avec celui d'un peroxy nitrate de thorium synthétisé sans ultrasons (diffractogramme orange).

Annexe 5 : Synthèse et caractérisation d'un peroxy nitrate de thorium

Suite à la synthèse et à la caractérisation structurale d'un peroxy sulfate de thorium (voir Chapitre 5), une étude complémentaire a été menée concernant un peroxy nitrate de thorium. Ce composé a été synthétisé en milieu nitrique en l'absence d'ultrasons. Par la suite, le peroxy nitrate de thorium a été caractérisé par différentes techniques utilisées au laboratoire.

I. Synthèse

La synthèse du composé supposé de peroxy nitrate de thorium en conditions silencieuses est réalisée en préparant dans un premier temps une solution de thorium à 0,0135 M en dissolvant 77 mg de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 9 mL de HNO_3 à 0,05 M. 1 mL de H_2O_2 à 2,7 M dilué dans l'acide nitrique à 0,05 M est ajouté rapidement à la solution de thorium à température ambiante sous agitation mécanique. Un précipité blanc est formé 48 heures après l'ajout de peroxyde d'hydrogène à la solution. Ce précipité est séparé du surnageant par centrifugation, lavé deux fois à l'eau pure et séché à température ambiante sous argon avant d'être caractérisé.

II. Caractérisation du composé

Le composé ainsi synthétisé est caractérisé par diffraction des rayons X dans un premier temps (avec un diffractomètre de laboratoire conventionnel utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du Cu). Le diffractogramme obtenu présente des pics de diffraction assez larges et mal définis qui sont caractéristiques d'un matériau mal cristallisé (**Figure 87.a**). Ce composé a également été analysé par diffusion des rayons X aux grands angles (avec un diffractomètre utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du Mo). Le diffractogramme ainsi obtenu présente des pics de diffraction plus fins et mieux définis avec cependant un fort fond amorphe (**Figure 87.b**). Les pics de diffraction de ce composé ne sont pas indexés dans les bases de données de diffraction et le diffractogramme ne correspond pas non plus à celui obtenu pour le peroxy sulfate de thorium. De plus, la qualité du diffractogramme n'est pas suffisante pour déterminer la structure de ce composé par analyse Rietveld.

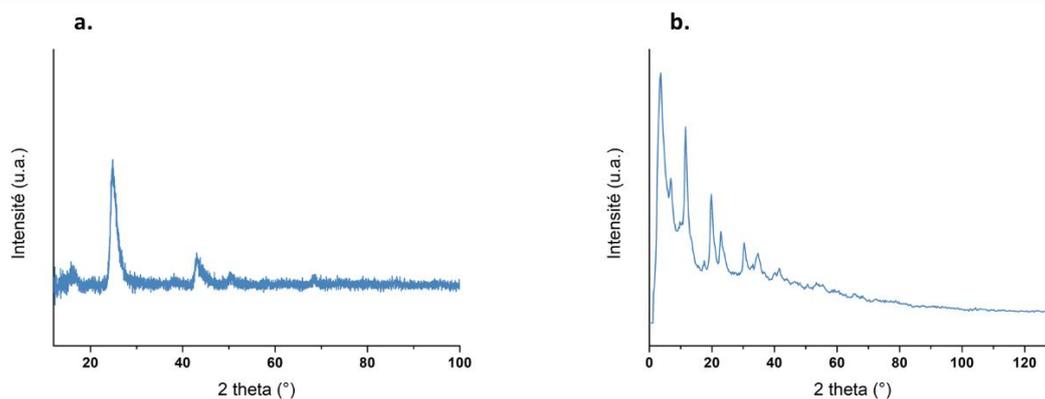


Figure 87 : Diagrammes DRX correspondants au Th peroxy nitrate supposé synthétisé en conditions silencieuses avec (a.) la mesure réalisée au CEA de Marcoule (raie $K\alpha$ du Cu) et (b.) la mesure réalisée au CEMES de Toulouse (raie $K\alpha$ du Mo).

Par la suite, ce peroxy nitrate de thorium a été analysé par la fonction de distribution radiale (RDF) (**Figure 88**). Un large pic centré à 2,5 Å est observé qui correspond aux contributions Th-O dispersées ainsi qu'un plus petit pic à 3,1 Å qui est probablement lié aux contributions Th-N. Un pic plus important est noté à 4,1 Å qui correspond manifestement aux contributions Th-Th non-liantes. La RDF du peroxy nitrate de thorium ressemble fortement à celle du peroxy sulfate de thorium, notamment au niveau des distances courtes.

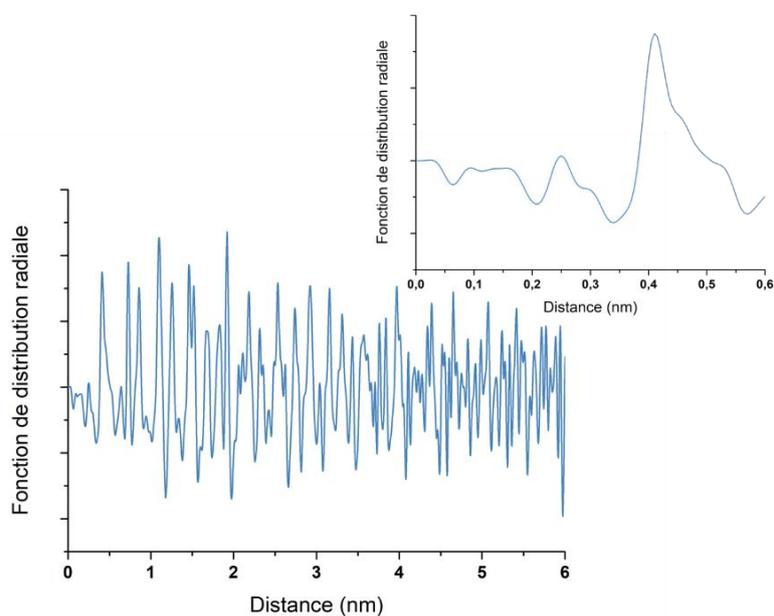


Figure 88 : Fonction de distribution radiale (RDF) expérimentale obtenue pour le peroxy nitrate de thorium. L'insert représente un agrandissement de la Figure pour les distances courtes de la RDF expérimentale.

L'image obtenue après caractérisation par MEB sur ce composé (**Figure 89**) montre une morphologie cotonneuse et mal définie avec des agrégats de petits grains. Cette morphologie est très éloignée des fibres observées pour le peroxy sulfate de thorium. L'analyse par MET-HR (**Figure 89**) permet d'observer un agglomérat de nanoparticules d'environ 4 nm. Cependant, ces observations MET-HR sont à considérer avec précaution. En effet, le

diagramme de diffraction d'électrons obtenu sur ce composé est similaire à ceux obtenus pour ThO_2 tandis que le diffractogramme du peroxy nitrate de thorium supposé est très différent de la structure cubique de type fluorine. De plus, ce diffractogramme présente des pics assez fins qui sont généralement attribués à la présence de domaines cohérents (cristallites) de grande taille tandis que des particules nanométriques sont observées sur l'image MET. Une dégradation probable du composé sous le faisceau d'électrons peut donc être suggérée.

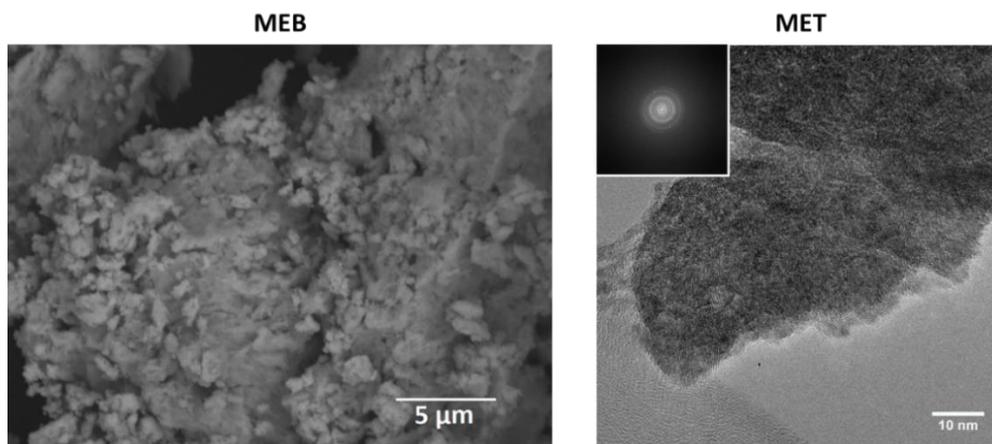


Figure 89 : Images MEB (à gauche) et MET-HR (à droite) du composé supposé de peroxy nitrate de thorium.

Des caractéristiques structurales intéressantes peuvent être mises en évidence par spectroscopies Raman et infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF). Ces deux spectroscopies vibrationnelles montrent les signatures caractéristiques des ligands nitrate et peroxyde coordonnés (**Figure 90**). La bande située à 840 cm^{-1} sur le spectre Raman ainsi que le petit pic observé à 824 cm^{-1} sur le spectre IRTF correspondent au mode de vibration d'étirement symétrique $\nu(\text{O-O})$ du ligand peroxyde. Ce mode de vibration peut être en accord avec le mode de coordination pontant $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ inhabituel qui est observé pour le composé de peroxy sulfate de thorium. Un déplacement de la bande Raman vers les faibles nombres d'onde peut être noté pour le peroxyde en comparaison avec H_2O_2 libre (situé autour de 880 cm^{-1}) et qui peut être attribué à la coordination du cation Th(IV) . La bande Raman positionnée à 1048 cm^{-1} peut être attribuée au ligand nitrate. Le spectre IRTF confirme la présence de nitrate avec l'observation d'une bande de vibration à 1307 cm^{-1} . Les bandes de vibration à 3255 et 1622 cm^{-1} sur le spectre IRTF représentent les modes de vibration $\nu(\text{OH})$ et $\delta(\text{HOH})$, respectivement. Elles sont caractéristiques de molécules d'eau interstitielles et/ou coordonnées. Ces techniques de spectroscopie confirment donc la formation d'un peroxy nitrate de thorium lors de la synthèse en conditions silencieuses.

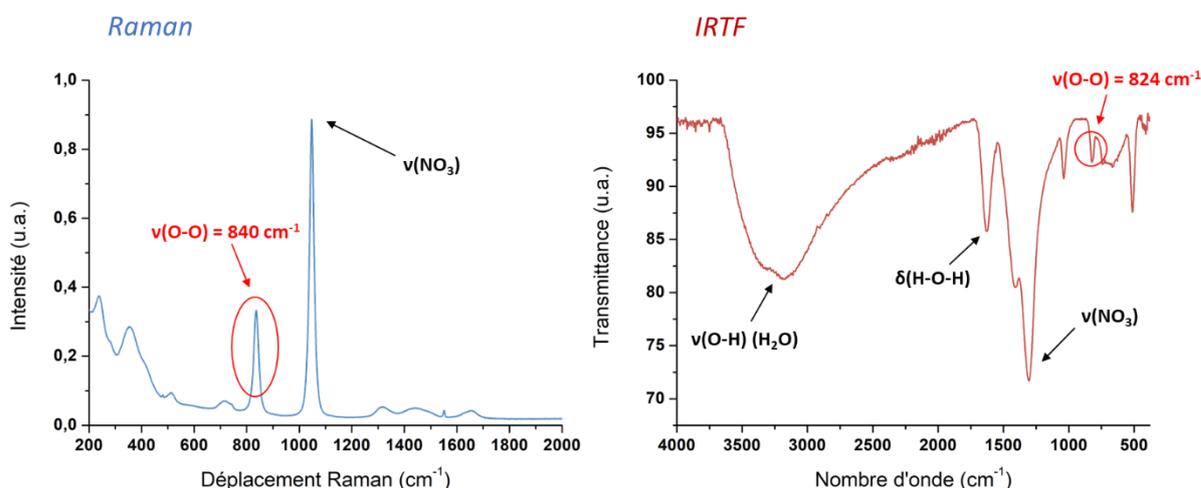


Figure 90 : Spectres Raman normalisé (à gauche, $\lambda = 532 \text{ nm}$, 39 mW) et IRTF (à droite) du peroxy nitrate de thorium.

L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle est réalisée sur le peroxy nitrate de thorium afin de déterminer sa formule chimique (**Figure 91**). Un processus de perte de masse en trois étapes est mis en évidence avec une première perte de masse d'environ 6 % entre 20 °C et 110 °C qui correspond à la présence d'eau interstitielle. Une deuxième perte de masse d'environ 12 % est observée entre 110 °C et 270 °C et peut être attribuée à la perte des molécules d'eau coordonnées et à la décomposition des peroxydes. Ces deux pertes de masse sont corrélées à des pics endothermiques observés à 60 °C et 160 °C (obtenus à partir de l'analyse thermique différentielle). La perte de masse de 8 % observée ensuite entre 270 °C et 510 °C représente probablement la décomposition des nitrates. Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas de formation de composé intermédiaire stable lors de la décomposition thermique du peroxy nitrate de thorium. Nos interprétations issues des analyses ATD/ATG ne permettent pas de proposer une formule chimique avec certitude pour ce composé. Cependant, une masse molaire approximative de 300 g.mol^{-1} peut être déterminée. Les analyses par spectroscopies Raman et IRTF ont confirmé la présence de peroxyde et de nitrate dans ce composé et l'analyse ATG a mis en évidence la présence d'eau interstitielle. Des analyses supplémentaires, notamment sur synchrotron, sont nécessaires afin de déterminer la structure exacte de ce peroxy nitrate de thorium.

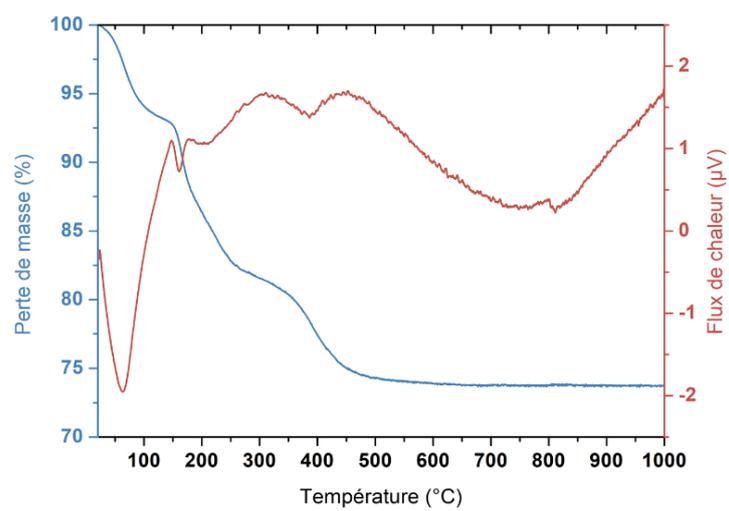


Figure 91 : Courbes ATD-ATG obtenues pour le peroxy nitrate de thorium.

Résumé :

Les matériaux nanocristallins représentent un sujet d'étude important en raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières liées à la taille nanométrique des particules qui les composent. Cependant, la nanocristallinité des oxydes d'actinides et leur réactivité qui en résulte sont peu rapportées dans la littérature. Un intérêt nouveau est porté sur les oxydes d'actinides possédant une organisation à l'échelle nanoscopique en raison de la contribution potentielle des nanoparticules d'actinides dans l'environnement (migration des actinides) ou encore de leur formation potentielle dans les procédés industriels (High Burn-up Structure). Dans ce contexte, la caractérisation des propriétés structurales d'oxydes d'actinides nanocristallins (Th, Pu) est effectuée et l'effet de la nanocristallinité de ces oxydes sur leur réactivité est ensuite étudié dans différents milieux soumis à une irradiation ultrasonore afin d'enrichir les données sur la chimie des actinides. La sonochimie est utilisée ici afin d'améliorer la réactivité des matériaux en solution à travers les effets physiques et chimiques résultant du phénomène de cavitation acoustique. Dans un premier temps, des oxydes de thorium et de plutonium ont été préparés avec une structuration à l'échelle nanométrique afin d'étudier l'effet de la taille des particules sur leur structure locale correspondante. Un désordre structural local conduit par un effet de surface des nanoparticules est mis en évidence avec la diminution de la taille des particules. La réactivité de ces oxydes de thorium et de plutonium nanocristallins a ensuite été étudiée dans différentes solutions aqueuses (H_2O , H_2SO_4 0,05 M et H_2SO_4 0,5 M) soumises à une irradiation ultrasonore. Une dissolution importante de ThO_2 est observée en milieu sulfurique à 20 kHz et conduit notamment à la conversion partielle de ThO_2 en un peroxy sulfate de thorium. Ce composé, rarement décrit dans la littérature, a fait l'objet d'une étude connexe qui a permis de résoudre sa structure cristalline. Enfin, l'étude de la réactivité sonochimique de PuO_2 révèle une dissolution réductrice de PuO_2 en Pu(III) suivie de sa réoxydation en Pu(IV) avec les ultrasons. De façon plus générale, ces travaux de thèse permettent une meilleure compréhension des propriétés structurales des oxydes d'actinides nanocristallins qui peuvent être utiles pour la compréhension de la migration des actinides dans l'environnement ou pour la préparation future d'un combustible nucléaire alternatif. Ces travaux apportent également de nouvelles connaissances sur la réactivité et la chimie des nanoparticules d'actinides dans différents milieux sous irradiation ultrasonore. Ces données seront très utiles dans le cas de l'application potentielle des ultrasons dans le procédé de retraitement du combustible nucléaire usé.

Abstract:

Nanocrystalline materials constitute an important topic because of their specific physico-chemical properties related to the nanometric size of the particles that compose them. However, the nanocrystallinity of actinide oxides and their subsequent reactivity are scarcely reported in the literature. New interest is focused on actinide oxides with nanoscale organisation because of the potential contribution of actinide nanoparticles in the environment (actinide migration) or their potential formation in industrial processes (High Burn-up Structure). In this context, the characterisation of the structural properties of nanocrystalline actinide oxides (Th, Pu) is carried out and the effect of the nanocrystallinity of these oxides on their reactivity is then studied in different media subjected to an ultrasonic irradiation in order to enrich the data on the actinide chemistry. Sonochemistry is used here to improve the reactivity of materials in solution through the physical and chemical effects resulting from the acoustic cavitation phenomenon. As a first step, thorium and plutonium oxides were prepared with nanoscale structuring in order to study the effect of particle size on their corresponding local structure. A local structural disorder driven by a nanoparticle surface effect is highlighted with the decreasing particle size. The reactivity of these nanocrystalline thorium and plutonium oxides was then studied in different aqueous solutions (H_2O , 0.05 M H_2SO_4 , 0.5 M H_2SO_4) subjected to an ultrasonic irradiation. A significant dissolution of ThO_2 is observed in sulfuric medium at 20 kHz and leads in particular to the partial conversion of ThO_2 into a thorium peroxy sulfate. This compound, poorly described in the literature, has been the subject of a related study in which its crystal structure is resolved. Finally, the study of the sonochemical reactivity of PuO_2 reveals a reductive dissolution of PuO_2 into Pu(III) followed by its reoxidation into Pu(IV) with ultrasound. More generally, this thesis provides a better understanding of the structural properties of nanocrystalline actinide oxides that can be useful in the understanding of actinide migration in the environment but also in the preparation of an alternative future nuclear fuel. This work also provides new knowledge on the reactivity and the chemistry of actinide nanoparticles in different media under ultrasonic irradiation. These data will be useful in the case of the potential application of ultrasound in the spent nuclear fuel reprocessing process.