



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de nanoparticules colloïdales d'actinides et étude de leurs mécanisme de formation

Manon Cot-Auriol

## ► To cite this version:

Manon Cot-Auriol. Synthèse et caractérisation de nanoparticules colloïdales d'actinides et étude de leurs mécanisme de formation. Matériaux. Université de Montpellier (UM), FRA, 2023. Français. NNT: . tel-04212009

**HAL Id: tel-04212009**

**<https://hal.science/tel-04212009v1>**

Submitted on 20 Sep 2023

**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 Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

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

## Synthèse et caractérisation de nanoparticules colloïdales d'actinides et étude de leurs mécanismes de formation

Présentée par Manon COT-AURIOL

Le 02 mars 2023

Sous la direction de Sergueï NIKITENKO  
et Philippe MOISY

Devant le jury composé de

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

M Thierry LOISEAU, DR, CNRS Université de Lille

M Julien CAMBEDOUZOU, Pr, Université de Montpellier

Mme Kristina KVASHNINA, DR, HZDR ESRF Grenoble

M Matthieu VIROT, Dr, CEA Marcoule

M Thomas DUMAS, Dr, CEA Marcoule

M Sergueï NIKITENKO, DR, CNRS Montpellier

M Philippe MOISY, DR, CEA Marcoule

Rapporteur

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Encadrant de thèse

Co-encadrant de thèse

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



# Avant-propos

---

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

## Publications

- **Ultrasonically-controlled synthesis of  $\text{UO}_{2+x}$  colloidal nanoparticles**, M. Cot-Auriol, M. Viro, T. Dumas, O. Diat, X. Le Goff, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Dalton Transactions*, Accepted manuscript (2023).
- **First observation of  $[\text{Pu}_6(\text{OH})_4\text{O}_4]^{12+}$  cluster during the hydrolytic formation of  $\text{PuO}_2$  nanoparticles using H/D kinetic isotope effect**, M. Cot-Auriol, M. Viro, T. Dumas, O. Diat, D. Menut, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Chemical Communication*, 58 (2022) 13147-13150.
- **Synthesis and multi-scale properties of  $\text{PuO}_2$  nanoparticles: recent advances and open questions**, M. Viro, T. Dumas, M. Cot-Auriol, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Nanoscale Advances*, 4 (2022) 4938-4971.
- **Ultrasonically assisted conversion of uranium trioxide into uranium (VI) intrinsic colloids**, M. Cot-Auriol, M. Viro, C. Micheau, T. Dumas, X. Le Goff, C. Den Auwer, O. Diat, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Dalton Transactions*, 50 (2021) 11498-11511.

## Communications orales

- **"Isotopic effect on the formation kinetics of Pu(IV) intrinsic colloids"**, *Plutonium Futures – The Science 2022*, Avignon (France), 26-29 Septembre 2022.
- **"Effet isotopique cinétique H/D pour décrypter le mécanisme de formation de nanoparticules colloïdales de  $\text{PuO}_2$ "**, *Journées Scientifiques de l'ISEC*, Bagnols-sur-Cèze (France), 22-23 Septembre 2022.
- **"Effet isotopique cinétique et formation de nanoparticules colloïdales de  $\text{PuO}_2$ "**, *2<sup>èmes</sup> Rencontres Rayonnement Radio-Chimie*, Nice (France), 31 Août-02 Septembre 2022.
- **"Préparation de colloïdes intrinsèques d'U(VI) par sonolyse à 20 kHz d' $\text{UO}_3$  dans l'eau pure"**, *6<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Ultrasons et Procédés*, Lille (France), 05-07 Juillet 2021.
- **"Sonochemical conversion of  $\text{UO}_3$  into U(VI) intrinsic colloids in near-neutral conditions"**, *Nuclear Fuel Cycle: A Chemistry Conference*, conférence en ligne, 04-05 Mai 2021.

- **“Preparation of uranium(VI) intrinsic colloids by 20 kHz sonication of uranium trioxide in pure water”**, 50<sup>èmes</sup> *Journées des Actinides*, conférence en ligne, 22-25 Mars 2021.

#### Communications par affiche

- **“Apport des ultrasons de puissance pour la préparation de nanoparticules colloïdales de  $\text{UO}_{2+x}$ ”**, 2<sup>èmes</sup> *Rencontres Rayonnement Radio-Chimie*, Nice (France), 31 Août-02 Septembre 2022.
- **“Preparation of uranium(VI) and uranium(IV) colloidal nanoparticles by 20 kHz sonication in pure water”**, *ESS-JSS-AOSS 1<sup>st</sup> Joint Sonochemistry Conference*, conférence en ligne, 08-10 Novembre 2021.

# Remerciements

---

Après ces trois années de thèse, je tiens à remercier toutes les personnes sans qui ces travaux de recherche n'auraient pu être réalisés.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à Sergueï Nikitenko et Philippe Moisy, mes directeurs de thèse, pour avoir encadré cette thèse, pour s'être toujours rendus disponible, et pour le partage de leurs connaissances scientifiques et de leurs expériences sur le sujet.

Je voudrais également remercier mes encadrants de thèse, Matthieu Virot et Thomas Dumas, pour leur confiance, leur soutien constant et leurs conseils, ce qui m'a permis de découvrir le monde de la chimie des actinides et des colloïdes de Pu. Un grand merci à Matthieu d'avoir été présent pendant ces trois années tant sur le plan professionnel que personnel, et pour ta bonne humeur au quotidien.

Merci également à l'équipe du LSFC (Sergueï, Matthieu, Tony et Rachel) qui m'a accueillie et accompagnée durant cette thèse. Merci pour votre aide au labo et pour nos discussions sur des sujets divers et variés, pas toujours scientifiques, et souvent autour d'un goûter. Je remercie aussi les thésards, post-docs et stagiaires pour avoir mis une bonne ambiance dans notre bureau partagé, et pour leurs conseils et leurs encouragements pendant ces trois années.

Je souhaite également remercier les membres du laboratoire LILA pour leur accueil. Jackie, Emilie et Myriam, un grand merci pour votre aide lors de mes premiers pas au L18 et pour les manipes en boîte à gants.

Mes remerciements vont également aux personnes avec qui j'ai pu collaborer durant mes travaux de thèse. Je remercie particulièrement toute l'équipe de la ligne MARS au synchrotron SOLEIL pour leur aide lors des analyses EXAFS des échantillons de Pu. Merci aussi à mes collègues de l'ICSM pour le partage de leur expertise sur les différentes techniques de caractérisation que j'ai eu la chance et l'opportunité d'utiliser. Sans oublier la DIR et le bureau des secrétaires, toujours disponibles pour régler les petits soucis administratifs.

Merci à la team des thésards de Bagnols (Julien, Amandine, Anna, Lucas, Quentin, Alison) pour les pauses café et tous les moments partagés ensemble. Comme quoi ce n'est pas si mal d'habiter là. Je vous souhaite bon courage pour la suite.

Enfin, je veux exprimer toute ma gratitude envers ma famille, et en particulier mes parents qui ont été une source constante de soutien et d'encouragement tout au long de mes études.



# Table des matières

---

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux .....	ix
Liste des abréviations .....	xiii
Introduction .....	1
Chapitre I .....	3
Etude bibliographique.....	3
<b>I. Les nanoparticules colloïdales d'actinides.....</b>	<b>5</b>
I.1. Définition.....	5
I.2. Généralités sur la chimie en solution de l'uranium et du plutonium .....	7
I.3. Pseudo-colloïdes d'actinides.....	8
I.4. Colloïdes intrinsèques d'actinides .....	11
<b>II. Analyses et caractérisations de colloïdes d'actinides .....</b>	<b>20</b>
II.1. Analyses par spectrophotométrie d'absorption UV/Vis/NIR.....	20
II.2. Caractérisation de la morphologie, structure et taille des particules colloïdales .....	21
II.3. Effet de la taille des particules colloïdales sur leur structure locale .....	24
II.4. Etude du degré d'oxydation des nanoparticules colloïdales .....	27
<b>III. Sonochimie des actinides .....</b>	<b>28</b>
III.1. Généralités sur la sonochimie.....	29
III.2. Application de la sonochimie aux actinides .....	34
<b>IV. Conclusions de l'étude bibliographique .....</b>	<b>37</b>
Chapitre II.....	39
Matériels et méthodes.....	39
<b>I. Réactifs et solutions .....</b>	<b>41</b>
I.1. Solutions d'uranium .....	41
I.2. Solutions de plutonium .....	41
<b>II. Préparation et caractérisation des oxydes d'actinides.....</b>	<b>42</b>
II.1. Oxydes d'uranium .....	42
II.2. Nanopoudre d'oxyde de plutonium.....	44
<b>III. Dispositifs expérimentaux de sonochimie.....</b>	<b>45</b>
III.1. Description des montages expérimentaux .....	45
III.2. Caractérisation des réacteurs .....	46
<b>IV. Techniques d'analyse .....</b>	<b>48</b>
IV.1. Spectroscopie d'absorption UV/visible/proche-infrarouge (UV/Vis/NIR).....	48
IV.2. Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	49
IV.3. Microscopie électronique .....	50
IV.4. Spectroscopie Raman.....	50
IV.5. Techniques utilisant des rayons X.....	51

<b>Chapitre III</b> .....	<b>59</b>
<b>Etude du mécanisme de formation des nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub></b> .....	<b>59</b>
<b>I. Observation d'un effet isotopique cinétique lors de la formation des colloïdes de Pu(IV)</b> .....	<b>61</b>
I.1. Synthèse hydrolytique des colloïdes de Pu(IV) dans H <sub>2</sub> O et D <sub>2</sub> O .....	61
I.2. Détermination des cinétiques des espèces en solution .....	63
I.3. Origine de l'effet isotopique cinétique .....	66
<b>II. Caractérisations des nanoparticules de Pu(IV) formées dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O</b> .....	<b>66</b>
II.1. Etude de la taille et de la morphologie .....	66
II.2. Etude du degré d'oxydation et de la structure locale .....	68
<b>III. Caractérisation d'un cluster oxo-hydroxo de Pu(IV)</b> .....	<b>71</b>
III.1. Stabilisation du cluster oxo-hydroxo en solution .....	71
III.2. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles .....	72
III.3. Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X .....	76
<b>IV. Mécanisme de formation des colloïdes intrinsèques de Pu(IV)</b> .....	<b>79</b>
<b>V. Conclusion</b> .....	<b>80</b>
<b>Chapitre IV</b> .....	<b>81</b>
<b>Formation de nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub> en présence d'ions</b> .....	<b>81</b>
<b>I. Cinétique de formation des colloïdes de Pu(IV) dans les solutions électrolytiques</b> ...	<b>83</b>
I.1. Suivi cinétique par spectroscopie d'absorption Vis-NIR .....	83
I.2. Détermination des cinétiques des espèces en solution .....	85
<b>II. Caractérisation des nanoparticules de Pu(IV) formées dans les différents électrolytes</b> ....	<b>88</b>
II.1. Etude de la taille et de la morphologie .....	88
II.2. Etude du degré d'oxydation et de la structure locale .....	91
<b>III. Mécanisme de formation des colloïdes intrinsèques de Pu(IV)</b> .....	<b>94</b>
<b>IV. Conclusion</b> .....	<b>95</b>
<b>Chapitre V</b> .....	<b>97</b>
<b>Synthèse contrôlée sous ultrasons de nanoparticules colloïdales d'UO<sub>2+x</sub></b> .....	<b>97</b>
<b>I. Suivi cinétique de la formation de nanoparticules d'U(IV)</b> .....	<b>100</b>
I.1. Synthèse de suspensions colloïdales d'U(IV) sous irradiations ultrasonores .....	100
I.2. Effet des ultrasons sur la taille des nanoparticules d'U(IV) .....	103
<b>II. Stabilité des suspensions colloïdales d'U(IV)</b> .....	<b>105</b>
<b>III. Caractérisation des nanoparticules d'U(IV) après précipitation</b> .....	<b>107</b>
III.1. Etude de la structure cristalline et de la morphologie .....	107
III.2. Etude de la structure locale par spectroscopie d'absorption X.....	110
<b>IV. Mécanisme de formation des colloïdes intrinsèques d'U(IV)</b> .....	<b>110</b>
<b>V. Conclusion</b> .....	<b>111</b>
<b>Chapitre VI</b> .....	<b>113</b>
<b>Synthèse sonochimique de colloïdes intrinsèques d'U(VI) à partir d'UO<sub>3</sub></b> .....	<b>113</b>
<b>I. Préparation de colloïdes d'U(VI) sous irradiation ultrasonore</b> .....	<b>116</b>
I.1. Suivi cinétique par spectroscopie d'absorption UV-Vis.....	116
I.2. Evolution de la concentration de l'uranium en solution .....	118

---

<b>II. Caractérisation de la phase solide .....</b>	<b>119</b>
II.1. Détermination de la structure cristalline par DRX.....	119
II.2. Etude de la morphologie et de la structure par microscopie électronique .....	121
<b>III. Caractérisation des suspensions colloïdales d'U(VI) .....</b>	<b>123</b>
III.1. Concentration par chauffage des suspensions colloïdales .....	123
III.2. Etude de la taille et de la morphologie .....	124
III.3. Etude de la structure locale par spectroscopie d'absorption des rayons X .....	126
<b>IV. Mécanisme de formation des colloïdes d'U(VI) .....</b>	<b>130</b>
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>131</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>133</b>
<b>Perspectives .....</b>	<b>137</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>141</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>151</b>
Annexe 1 : Préparation d'une solution purifiée de Pu(IV) en milieu nitrique .....	153
Annexe 2 : Dosage de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par spectroscopie d'absorption UV-Vis .....	155
Annexe 3 : Méthode de déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR des solutions de plutonium .....	157
Annexe 4 : Déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans H <sub>2</sub> O et D <sub>2</sub> O .....	161
Annexe 5 : Spectres d'absorption Vis-NIR des ions plutonyle en présence de chlorures .....	165
Annexe 6 : Déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans les sels .....	167
Annexe 7 : Mesures de susceptibilité magnétique – méthodologie et préparation des échantillons .....	171



# Liste des figures

---

Figure I.1 : Schéma illustrant la variation du rapport surface sur volume (S/V) des particules en fonction de leur rayon (R). Les NPs (Pu en vert et O en rouge) ont été générées avec le logiciel Crystal Maker, à partir de PuO <sub>2</sub> « bulk » et de Pu <sub>38</sub> . <sup>[9]</sup> .....	6
Figure I.2 : Diagramme de Latimer indiquant les potentiels des couples du plutonium dans l'acide perchlorique 1 M à 25 °C (en V/ESH). <sup>[16]</sup> .....	8
Figure I.3 : Distributions de taille de différents types de particules et colloïdes naturels. D'après Lead et Wilkinson. <sup>[36]</sup> .....	9
Figure I.4 : Représentation schématique du transport des contaminants dans les systèmes (a) di- et (b) tri-phasiques. Les contaminants dissous sont représentés par des sphères rouges, ceux adsorbés par des sphères oranges et les colloïdes naturels par des sphères noires. D'après A. Kersting. <sup>[11]</sup> .....	10
Figure I.5 : Représentation schématique du mécanisme de condensation de [Pu(OH) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> proposé par Rothe <i>et al.</i> <sup>[30]</sup> .....	16
Figure I.6 : Longueurs des liaisons Pu-O, Pu-OH, Pu-H <sub>2</sub> O et Pu-Cl déterminées dans différents clusters de Pu (Pu <sub>16</sub> , Pu <sub>22</sub> et Pu <sub>38</sub> ). D'après Sigmon et Hixon. <sup>[9]</sup> .....	17
Figure I.7 : Spectre d'absorption vis-NIR d'une solution colloïdale de Pu(IV) préparée par dilution dans l'eau pure d'une solution concentrée de Pu(IV) en milieu acide nitrique ([Pu] = 5 mM). .....	20
Figure I.8 : Images MET-HR de particules colloïdales d'U(VI) synthétisées dans de l'eau naturelle souterraine à (a,b) pH = 6,5 et (c, d) pH = 9,8. D'après Shi <i>et al.</i> <sup>[65]</sup> .....	21
Figure I.9 : (A, B) Images MET-HR acquises sur des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) déposés sur un film de carbone à différents grossissements. (C) Spectre EDX. (D) FFT d'un colloïde de plutonium. (E) Image d'une nanoparticule permettant d'observer le réseau cristallin. D'après Powell <i>et al.</i> <sup>[106]</sup> .....	23
Figure I.10 : (a) Diagramme SANS acquis sur une solution de colloïdes de Pu ([Pu] = 0,12 M). D'après Thiyagarajan <i>et al.</i> <sup>[80]</sup> (b) Diagrammes SAXS acquis sur des colloïdes hydrolytiques (en bleu) et sonolytiques (en rouge). D'après Micheau <i>et al.</i> <sup>[74]</sup> .....	24
Figure I.11 : (a) Transformées de Fourier pondérées en k <sup>3</sup> des spectres EXAFS (seuil L <sub>3</sub> de U) acquis sur des colloïdes d'U(IV) (en noir) et sur les ions U(IV) (en vert) et U(VI) (en jaune). D'après Ikeda-Ohno <i>et al.</i> <sup>[57]</sup> (b) Transformée de Fourier des spectres EXAFS acquis au seuil L <sub>3</sub> de l'uranium sur les nanoparticules d'U(VI). D'après Bots <i>et al.</i> <sup>[67]</sup> .....	25
Figure I.12 : (a) Spectres EXAFS (seuil L <sub>3</sub> du Pu) pondérés en k <sup>3</sup> acquis sur des colloïdes hydrolytiques (HC) et sonolytiques (SC). (b) Transformées de Fourier correspondantes. D'après Micheau <i>et al.</i> <sup>[74]</sup> .....	25
Figure I.13 : Evolution du nombre de coordination pour les liaisons Pu-Pu (N <sub>Pu</sub> ), Pu-O <sub>medium</sub> (N <sub>Om</sub> ) et Pu-O <sub>court</sub> (N <sub>Os</sub> ) en fonction du rapport surface sur volume des particules de plutonium. D'après Dalodière <i>et al.</i> <sup>[75]</sup> .....	26
Figure I.14 : (a) Spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> du Pu acquis sur les espèces aquo Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI). <sup>[114]</sup> (b) Spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> de U acquis sur les espèces aquo U(IV) et U(VI), ainsi que sur une suspension colloïdale d'U(IV) obtenue par électrolyse. <sup>[57]</sup> .....	27
Figure I.15 : Représentation schématique du phénomène de cavitation acoustique. ....	29
Figure I.16 : Représentation schématique de la formation d'un micro-jet. <sup>[130]</sup> .....	32

Figure I.17 : (a) Spectres d'absorption vis-NIR de colloïdes hydrolytiques (en bleu,  $[Pu] = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) et sonolytiques (en rouge,  $[Pu] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) de Pu(IV). L'insert montre des photographies correspondant aux solutions analysées. D'après Dalodière *et al.*<sup>[75]</sup> (b) Schéma du mécanisme de formation des colloïdes sonolytiques proposé par E. Dalodière.<sup>[86]</sup> ..... 37

Figure II.1 : (a) Protocole de calcination des oxalates d'uranium pour obtenir de l' $UO_2$ . (b) Diffractogramme des rayons X sur poudre normalisé obtenu pour  $UO_2$ . ..... 43

Figure II.2 : Protocole de calcination des diuranates d'uranium pour obtenir de l' $UO_3$  (a) amorphe ou (b)  $\beta$  cristallin. .... 43

Figure II.3 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre normalisés obtenus pour les oxydes d'uranium  $UO_3$  (rouge et orange) et leur précurseur ADU (bleu). Les photographie des poudres ADU, A- $UO_3$  et  $\beta$ - $UO_3$  correspondantes sont fournies. .... 44

Figure II.4 : Images MET-HR et diagrammes de diffraction d'électrons correspondants (inserts) obtenus pour les échantillons (a) A- $UO_3$  et (b)  $\beta$ - $UO_3$ . .... 44

Figure II.5 : Protocole de calcination des hydroxydes de plutonium. .... 44

Figure II.6 : Schéma et photographie du montage sonochimique à basse fréquence ultrasonore (20 kHz) utilisé dans l'installation ICSM. .... 45

Figure II.7 : Schéma et photographie du montage sonochimique à haute fréquence ultrasonore (345 kHz). .... 46

Figure II.8 : (a) Exemple de la variation de la température de 50 mL d'eau pure en fonction du temps de sonolyse ( $f = 20 \text{ kHz}$ ,  $P_{ac} = 0,37 \text{ W.mL}^{-1}$ ). (b) Puissance acoustique absorbée par l'eau en fonction de l'amplitude du générateur ( $f = 20 \text{ kHz}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ). D'après la thèse d'E. Dalodière.<sup>[86]</sup> ..... 47

Figure II.9 : Schéma et photographie du montage SAXS utilisé dans l'installation ICSM. .... 52

Figure II.10 : Schéma du conditionnement en cellule des échantillons de plutonium pour une analyse sur synchrotron SOLEIL. .... 54

Figure II.11 : Spectre XAS théorique permettant d'observer les principales régions. .... 56

Figure II.12 : Schéma et photographie du montage XAS (couplé au montage SAXS) en mode fluorescence de la ligne MARS (synchrotron SOLEIL). .... 57

Figure II.13 : Schéma du montage HERFD en mode fluorescence de la ligne MARS (synchrotron SOLEIL). .... 58

Figure III.1 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) dans (a)  $H_2O$  et (b)  $D_2O$ , sur une durée de 60 minutes. .... 62

Figure III.2 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) dans (a)  $H_2O$  et (b)  $D_2O$ , sur une durée d'un mois. .... 63

Figure III.3 : Cinétiques des espèces de plutonium en solution (Pu(III), Pu(IV), Pu(VI),  $Pu_{coll}$ ,  $Pu_{cluster}$ ) obtenues après déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR acquis dans (a)  $H_2O$  et (b)  $D_2O$ . L'erreur est estimée à 10%. .... 64

Figure III.4 : (a) Evolution de la concentration des colloïdes de Pu(IV) en fonction du temps, après déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR. (b) Tracé du logarithme naturel de la concentration des colloïdes en fonction du temps. (c) Evolution de la concentration de Pu(VI) pendant la synthèse des colloïdes dans  $H_2O$  et  $D_2O$ . L'erreur est estimée à 10%. Une attention particulière doit être donnée à la différence d'échelles. (d) Tracé du logarithme naturel de la concentration en Pu(VI) en fonction du temps. .... 65

Figure III.5 : Diagrammes SAXS normalisés des colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) synthétisés dans H <sub>2</sub> O (en rouge) et D <sub>2</sub> O (en bleu), et les modèles de particules sphériques avec 15% de polydispersité correspondants.....	67
Figure III. 6 : Spectres d'absorption Vis-NIR des suspensions colloïdales ([Pu] = 5 mM) acquis avant et après analyses sur synchrotron. ....	68
Figure III.7 : (a) Spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> du Pu mesurés sur les colloïdes de Pu(IV) formés dans H <sub>2</sub> O (en rouge) et D <sub>2</sub> O (en bleu). Le spectre XANES en vert correspond au spectre XANES expérimental obtenu dans D <sub>2</sub> O après soustraction de la contribution de Pu(VI). (b) Dérivées correspondantes des spectres XANES.....	69
Figure III.8 : (a) Spectres EXAFS pondérés en k <sup>3</sup> acquis pour les colloïdes de Pu(IV) formés dans H <sub>2</sub> O (en rouge) et D <sub>2</sub> O (en bleu). Le spectre EXAFS en vert correspond au spectre EXAFS expérimental obtenu dans D <sub>2</sub> O après soustraction de la contribution de Pu(VI). (b) Transformées de Fourier pondérées en k <sup>3</sup> des spectres EXAFS (2,7 < k < 13 Å <sup>-1</sup> ) des colloïdes de Pu(IV). (c, d) Transformées de Fourier des spectres EXAFS pondérés en k <sup>3</sup> (2,7 < k < 13 Å <sup>-1</sup> ) des colloïdes de Pu(IV) dans H <sub>2</sub> O et D <sub>2</sub> O (après soustraction du Pu(VI)), et des modèles à 4 couches correspondants (1,3 < R-φ < 5 Å). En complément, les parties imaginaires sont tracées. ....	70
Figure III.9 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis directement après dilution de Pu(IV) concentré dans H <sub>2</sub> O. Données expérimentales en rouge, données traitées par déconvolution (soustraction des contributions de Pu(III), Pu(VI), Pu(IV) et Pu <sub>coll</sub> ) en violet. Pour comparaison, le spectre du cluster oxo-hydroxo hexanucléaire de Pu(IV) en milieu acétate est fourni (en orange). <sup>[201]</sup> .....	72
Figure III.10 : Spectres Vis-NIR normalisés acquis avant (en rouge) et après dilution du cluster oxo-hydroxo dans les différentes solutions de ligands. Les structures des ligands sont également représentées. ....	72
Figure III.11 : (a, c, e) Données SAXS normalisées obtenues après soustraction de la contribution de la cellule vide pour les échantillons de cluster et leur solvant correspondant (en noir). (b, d, f) Diagrammes SAXS normalisés des différents clusters obtenus après soustraction de la contribution du solvant et le modèle de sphère monodisperse correspondant (en rouge). Les pics à Q = 4 nm <sup>-1</sup> sont attribués au signal du Kapton®.....	73
Figure III.12 : Spectres d'absorption Vis-NIR du cluster oxo-hydroxo stabilisé dans différents milieux ([Pu] = 0,5 mM) acquis avant et après analyses sur synchrotron. ....	74
Figure III.13 : (a) Spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> du Pu mesurés sur les clusters de Pu(IV) stabilisés dans l'acide acétique 1 M (en orange), le DOTA (en vert) et la glycine 0,1 M (en violet). (b) Spectres HERFD-XANES au seuil M <sub>4</sub> du Pu mesurés sur les clusters de Pu(IV) stabilisés dans l'acide acétique 1 M (en orange), le DOTA (en vert) et la glycine 0,1 M (en violet).....	76
Figure III.14 : Spectres EXAFS (Pu L <sub>3</sub> ) pondérés en k <sup>3</sup> du cluster de Pu(IV) stabilisé dans différents ligands et les transformées de Fourier correspondantes (2,5 < k < 11 Å <sup>-1</sup> ). Le modèle à 5 couches utilisé pour la simulation des données (1,2 < R-φ < 6 Å) est représenté en rouge. Les parties imaginaires sont tracées en complément.....	77
Figure III.15 : Schéma du mécanisme de formation des nanoparticules colloïdales de PuO <sub>2</sub> . 79	79
Figure IV.1 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes intrinsèques de Pu(IV) dans différentes solutions électrolytiques ([Cl <sup>-</sup> ] ou [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 1 M) sur une durée de deux semaines. (a, b, c) NaCl, LiCl, MgCl <sub>2</sub> . (d, e, f) NaNO <sub>3</sub> , LiNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> .....	84

Figure IV.2 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) dans (a) NaCl 1 M et (b) NaNO <sub>3</sub> 1 M, sur une durée de 60 minutes. Pu <sub>mélange</sub> désigne un ensemble d'espèces de Pu en solution (Pu(IV), Pu(III), Pu <sub>cluster</sub> ). .....	85
Figure IV.3 : Spectres d'absorption Vis-NIR résultant du traitement par déconvolution des spectres expérimentaux acquis directement après dilution de Pu(IV) concentré dans NaCl 1 M (en rouge) et NaNO <sub>3</sub> 1 M (en bleu). Pour comparaison, les spectres d'absorption Vis-NIR des clusters hexanucléaires de Pu(IV) formés dans H <sub>2</sub> O (en violet) et en milieu acétate (en orange) sont donnés. <sup>[201]</sup> .....	86
Figure IV.4 : Cinétiques des espèces de plutonium en solution (Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), Pu <sub>coll</sub> , Pu <sub>cluster</sub> ) obtenues après déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR acquis dans (a) NaCl 1 M et (b) NaNO <sub>3</sub> 1 M. L'erreur est estimée à 10%. .....	87
Figure IV.5 : (a) Evolution de la concentration des colloïdes de Pu(IV) dans NaCl et NaNO <sub>3</sub> 1 M après déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR. (b) Tracé du logarithme naturel de la concentration des colloïdes en fonction du temps.....	88
Figure IV.6 : Diagrammes SAXS normalisés des colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) (âgés de plus de deux semaines) formés dans différents électrolytes concentrés à 1 M en chlorure ou en nitrate.....	89
Figure IV.7 : Diagrammes SAXS normalisés acquis sur les colloïdes intrinsèques de Pu(IV) formés dans (a) NaNO <sub>3</sub> 1 M et (b) NaCl 1 M. Les différents modèles utilisés pour simuler les données sont représentés.....	90
Figure IV.8 : Diagrammes SAXS normalisés des colloïdes hydrolytiques formés de Pu(IV) dans NaCl 1 M. Les modèles de sphère et de cœur-coquille utilisés pour simuler les données sont représentés. ....	91
Figure IV.9 : Spectres XANES acquis au seuil L <sub>3</sub> du Pu pour les colloïdes de Pu(IV) ([Pu] = 5 mM) formés dans différents électrolytes concentrés ([Cl <sup>-</sup> ] ou [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 1 M). En insert : dérivées correspondantes des spectres XANES.....	92
Figure IV.10 : (a) Spectres EXAFS pondérés en k <sup>3</sup> acquis sur les colloïdes de Pu(IV) ([Pu] = 5 mM) formés dans différents électrolytes concentrés à 1 M. (b) Transformées de Fourier pondérées en k <sup>3</sup> des spectres EXAFS (2,8 < k < 15 Å <sup>-1</sup> ) des colloïdes de Pu(IV).....	93
Figure IV.11 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) dans NaCl 1 M (en rouge) et NaNO <sub>3</sub> 1 M (en bleu) après deux semaines de vieillissement.....	95
Figure V.1 : Spectre d'absorption UV-visible observé pour la solution d'U(IV) ([U] = 0,16 ± 0,01 M) en milieu HCl 1 M (dilution 10).....	100
Figure V.2 : Spectres d'absorption UV-Vis acquis durant le traitement d'une solution d'U(IV) 5 mM (32 mM HCl) par (a) sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL <sup>-1</sup> , pH = 1,5) ou (b) par agitation magnétique (20 °C, Ar, pH = 1,5). .....	101
Figure V.3 : Spectres d'absorption UV-Vis acquis durant le traitement d'une solution d'U(IV) 5 mM (32 mM HCl) par (a) sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL <sup>-1</sup> , pH = 1,5) ou (b) par agitation magnétique (65 °C, Ar, pH = 1,5). .....	101
Figure V.4 : Spectres d'absorption UV-Vis mesurés directement après dilution de la solution d'U(IV) concentré dans H <sub>2</sub> O (en rouge) et avant traitement (a) sous ultrasons ou (b) sous agitation magnétique. Les spectres obtenus après soustraction d'une référence d'U(IV) sont présentés en vert. Le spectre d'U(VI) obtenu en milieu chlorhydrique similaire est fourni pour comparaison (en violet). ....	102

Figure V.5 : Photographies du réacteur sonochimique prises durant la sonolyse d'une solution d'U(IV) 5 mM (32 mM HCl) à 20 °C et 65 °C. ....	102
Figure V.6 : Diagrammes SAXS normalisés acquis en fonction du temps sous (a) sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL <sup>-1</sup> , pH = 1,5) et (b) agitation mécanique (conditions silencieuses, 65 °C, Ar, pH = 1,5). ....	103
Figure V.7 : Diagrammes SAXS normalisés des suspensions colloïdales formées après 120 min de sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL <sup>-1</sup> , en rouge, pH = 1,5) ou d'agitation magnétique (65 °C, Ar, pH = 1,5, en bleu foncé), et leurs simulations respectives obtenues avec un modèle de sphère monodisperse. ....	104
Figure V.8 : Schéma du protocole expérimental appliqué pour une solution d'U(IV) (5 mM, 32 mM HCl) sous ultrasons (2 h, 20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL <sup>-1</sup> ) ou agitation magnétique (2 h, 65 °C, Ar). ....	105
Figure V.9 : Diagrammes SAXS normalisés des suspensions colloïdales après la fin de traitement par (a) sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL <sup>-1</sup> , pH = 1,5) ou (b) agitation magnétique (65 °C, Ar, pH = 1,5). Le temps indiqué correspond à la durée entre l'arrêt du traitement et l'analyse par SAXS. ....	106
Figure V.10 : Suivi du vieillissement des suspensions colloïdales d'U(IV) par spectroscopie d'absorption UV-Vis après traitements par (a) sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL <sup>-1</sup> , en rouge) ou (b) agitation magnétique (65 °C, Ar, en bleu). ....	107
Figure V.11 : Diagrammes DRX normalisés (bruit de fond corrigé) mesurés sur les précipités d'uranium obtenus par addition de NaOH 0,1 M (9,5 < pH < 9,8) après 120 min de traitement (sonolyse ou agitation magnétique) d'une solution d'U(IV) 5 mM. ....	108
Figure V.12 : Analyses MET-HR des précipités d'uranium obtenus par addition de NaOH 0,1 M après 120 min de traitement (sonolyse ou agitation magnétique) d'une solution d'U(IV) 5 mM. Les carrés en pointillés représentent les zones analysées par diffraction électronique (SAED). Les nanoparticules individuelles sont localisées par des cercles en pointillés dans l'image (e). (a, b) Précipité obtenu après sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL <sup>-1</sup> ) à différents grossissements. (c) Cliché de diffraction correspondant. (d, e) Précipité obtenu après agitation magnétique à différents grossissements. (f) Cliché de diffraction correspondant. Dans les clichés (c) et (f), les cercles en pointillé correspondent aux anneaux de diffraction d'UO <sub>2</sub> . <sup>[230]</sup> ....	109
Figure V.13 : Données XAS mesurées au seuil L <sub>3</sub> de l'uranium sur les NPs obtenues après sonolyse d'une solution d'U(IV) (en rouge). (a) Spectre XANES expérimental. Les spectres XANES des espèces U(IV) et U(VI) sont donnés pour comparaison (en vert et violet, respectivement). <sup>[57,246]</sup> Insert : dérivées des différents spectres XANES. (b) Spectre EXAFS expérimental pondéré en k <sup>3</sup> (insert) et transformée de Fourier correspondante (2 < k < 12 Å <sup>-1</sup> ). ....	110
Figure VI.1 : Photographies du réacteur prises durant les traitements d'UO <sub>3</sub> par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ) et agitation mécanique (sans ultrasons). Note : la solution finale plus foncée, observée dans le case des sonolyses est attribuée à la présence de particules de Ti métallique issues de l'érosion de la sonotrode. ....	116
Figure VI.2 : Spectres d'absorption UV-Vis acquis en fonction du temps lors des différents traitements d'UO <sub>3</sub> . (a, b) Sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ) et agitation mécanique de A-UO <sub>3</sub> , respectivement. (c, d) Sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ) et agitation mécanique de β-UO <sub>3</sub> , respectivement. ....	117

Figure VI.3 : Cinétiques d'accumulation de l'uranium en solution mesurées dans l'eau pure lors du traitement d'A-UO <sub>3</sub> et β-UO <sub>3</sub> par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ) ou agitation mécanique (sans ultrasons). .....	119
Figure VI.4 : Diagrammes DRX normalisés des poudres (a) A-UO <sub>3</sub> et (b) β-UO <sub>3</sub> , et des solides correspondants obtenus après traitement par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ) et agitation mécanique (sans ultrasons). Seuls les pics les plus importants des fiches ICSD sont représentés. ....	120
Figure VI.5 : Spectres Raman normalisés des poudres d'UO <sub>3</sub> et des solides correspondants obtenus après traitement par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ) et agitation mécanique (sans ultrasons). ....	120
Figure VI.6 : Images MEB des poudres d'UO <sub>3</sub> et des solides correspondants obtenus après traitement par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ) et agitation mécanique (sans ultrasons). ....	121
Figure VI.7 : Analyses MET-HR du solide néoformé après traitement d'A-UO <sub>3</sub> . Les carrés en pointillés représentent les zones analysées par diffraction électronique (SAED). Les NPs individuelles sont localisées par des cercles en pointillé dans l'image (d). (a) Solide néoformé après sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ). (b) Cliché de diffraction d'un agrégat de NPs formé durant la sonolyse. (c, d) Solide néoformé après agitation mécanique à différents grossissements. (e) Cliché de diffraction d'un agrégat de NPs formé sous agitation mécanique. Dans les clichés (b) et (e), les cercles en pointillé correspondent aux anneaux de diffraction d'UO <sub>2</sub> . <sup>[230]</sup> .....	122
Figure VI.8 : Analyses MET-HR du solide néoformé après traitement de β-UO <sub>3</sub> . Les carrés en pointillés représentent les zones analysées par diffraction électronique (SAED). Les NPs individuelles sont localisées par des cercles en pointillés dans l'image (d). (a) Solide néoformé après sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ). (b) Cliché de diffraction d'un agrégat de NPs formé durant la sonolyse. (c, d) Solide néoformé après agitation mécanique à différents grossissements. (e) Cliché de diffraction d'un agrégat de NPs formé sous agitation mécanique. Dans les clichés (b) et (e), les cercles en pointillés correspondent aux anneaux de diffraction d'UO <sub>2</sub> . <sup>[230]</sup> .....	122
Figure VI.9 : Spectres d'absorption UV-Vis du surnageant obtenu après sonolyse d'A-UO <sub>3</sub> . Les spectres sont mesurés avant et après concentration par évaporation. L'insert montre le spectre initial (en vert) avec un facteur multiplicatif de 10 pour comparaison. ....	124
Figure VI.10 : (a, b) Images MET-HR à différents grossissements du surnageant obtenu après sonolyse d'A-UO <sub>3</sub> . Le carré en pointillés représente la zone analysée par diffraction électronique (SAED). Les NPs individuelles sont localisées par des cercles en pointillés dans l'image (b). (c) Cliché de diffraction des colloïdes sonolytiques. Les cercles en pointillés correspondent aux anneaux de diffraction d'UO <sub>2</sub> . <sup>[230]</sup> .....	124
Figure VI.11 : Diagramme SAXS normalisé des colloïdes sonolytiques obtenus à partir d'A-UO <sub>3</sub> (en bleu) et le modèle Guinier associé (en rouge). L'insert représente le logarithme naturel de I/I <sub>0</sub> tracé en fonction de (-Q <sup>2</sup> /3), avec I <sub>0</sub> = 3,43 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> (pour QR <sub>G</sub> < 1). La droite en bleu représente la régression linéaire associée (R <sup>2</sup> = 0,95). ....	125
Figure VI.12 : Spectre XANES au seuil L <sub>3</sub> de l'uranium mesurés sur les colloïdes sonolytiques d'U(VI) obtenus à partir de A-UO <sub>3</sub> (en bleu). Le spectre XANES d'UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (forme aquo dans l'eau pure) est donné pour comparaison (en rouge). Insert : dérivées correspondantes des spectres XANES des colloïdes sonolytiques et de l'ion UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> .....	127
Figure VI.13 : (a) Spectres EXAFS pondérés en k <sup>3</sup> des colloïdes sonolytiques obtenus à partir d'A-UO <sub>3</sub> (en bleu) et du modèle à 3 couches correspondant (2,5 < k < 11,2 Å <sup>-1</sup> , 1,1 < R-φ < 5 Å,	

en rouge). En complément, la transformée de Fourier inverse de la couche U-U ( $3,2 < R-\phi < 4,4 \text{ \AA}$ ) est donnée (en vert). (b) Transformée de Fourier pondérée en $k^3$ du spectre EXAFS ( $2,5 < k < 11,2 \text{ \AA}^{-1}$ ) des colloïdes sonolytiques obtenus à partir d'A-UO <sub>3</sub> (en bleu). En complément, des modèles de schoepite obtenus avec le logiciel FEFF9 (en vert) ou reconstitués à partir des paramètres de simulation d'Allen <i>et al.</i> (en rouge) sont tracés pour comparaison. <sup>[273]</sup> .....	128
Figure VI.14 : (a) Transformées de Fourier pondérées en $k^3$ du spectre EXAFS ( $2,5 < k < 11,2 \text{ \AA}^{-1}$ ) des colloïdes sonolytiques (en bleu) et du modèle à 3 couches (en rouge). (b) Transformées de Fourier pondérées en $k^3$ du spectre EXAFS ( $2,5 < k < 11,2 \text{ \AA}^{-1}$ ) des colloïdes sonolytiques obtenus à partir d'A-UO <sub>3</sub> (en bleu) et du modèle à 4 couches correspondant ( $1,1 < R-\phi < 5 \text{ \AA}$ , en rouge). Pour les deux modèles, les parties imaginaires, ainsi que les chemins de diffusion principaux, sont tracés en complément.....	128
Figure VI.15 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution d'U(VI) à 1 mM avant (bleu) et après (rouge) traitement hydrothermal (200 °C, 3 h).....	131
Figure 1 : (a) Spectres d'absorption Vis-NIR des colloïdes hydrolytiques (en vert) et sonolytiques (en bleu) de Pu(IV). (b) Spectres HERFD acquis au seuil M <sub>4</sub> du plutonium pour les colloïdes hydrolytiques ([Pu] = 5 mM, en vert), les colloïdes sonolytiques ([Pu] = 1 mM, en bleu) et le cluster oxo-hydroxo stabilisé avec la DOTA (rapport 1:5, [Pu] = 0,5 mM, en rouge). .....	138
Figure 2 : (a) Susceptibilités magnétiques molaires $\chi_M$ en fonction de $1/T$ pour les colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) ([Pu] = 9 mM, en vert) et le cluster oxo-hydroxo stabilisé avec la DOTA (rapport 1:5, [Pu] = 30 mM, en rouge). Les données pour Pu(IV) aquo (HClO <sub>4</sub> 1 M) <sup>[285]</sup> sont fournies pour comparaison. (b) $\chi_M$ mesuré à 25 °C en fonction du rayon de particule (R) des différents échantillons. ....	139
Figure 3 : (a) Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la sonolyse d'UO <sub>2</sub> en présence de Pu (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL <sup>-1</sup> ). (b) Evolution des concentrations en Pu(III) et colloïdes de Pu du milieu après traitement des spectres d'absorption par déconvolution..	140
Figure 4 : Photographies de la colonne échangeuse d'anions prises lors de la purification d'une solution de plutonium. ....	154
Figure 5 : Spectre d'absorption Vis-NIR de la solution concentrée de Pu(IV) en milieu nitrique et obtenue lors de la purification (dilution 100). ....	154
Figure 6 : (a) Spectres d'absorption UV-visible du complexe H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ti(IV) obtenus pour différentes concentrations en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (b) Droite d'étalonnage correspondante représentant la variation de l'absorbance à $\lambda = 410 \text{ nm}$ en fonction de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	156
Figure 7 : Exemple de déconvolution d'un spectre d'absorption Vis-NIR. En noir le spectre expérimental et en pointillés rouges, le spectre simulé par la déconvolution. Pour information, la contribution de chaque espèce, ainsi que le spectre résiduel (en rouge), sont représentés. ....	157
Figure 8 : Spectres d'absorption Vis-NIR mesurés en milieu nitrique pour Pu(IV), Pu(VI) et Pu(III). Les concentrations des différentes solutions de Pu sont données dans le Tableau 3. ....	158
Figure 9 : Spectres d'absorption Vis-NIR de référence pour (a) les colloïdes de Pu(IV) et (b) le cluster hexanucléaire de Pu(IV), en milieu nitrique. Les concentrations des différentes solutions de Pu sont données dans le Tableau 3. ....	159
Figure 10 : Spectres d'absorption Vis-NIR expérimentaux acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans H <sub>2</sub> O (en noir) et leur reproduction obtenue par déconvolution (en pointillés rouges). ....	162

Figure 11 : Spectres d'absorption Vis-NIR expérimentaux acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans D <sub>2</sub> O (en noir) et leur reproduction obtenue par déconvolution (en pointillés bleus). .....	163
Figure 12 : Spectres d'absorption Vis-NIR du plutonium (VI) ([Pu] = 2 mM) en présence d'ions chlorure à différentes concentrations. ....	165
Figure 13 : Spectres d'absorption Vis-NIR expérimentaux acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans NaCl 1 M (en noir) et leur reproduction obtenue par déconvolution (en pointillés rouges).....	168
Figure 14 : Spectres d'absorption Vis-NIR expérimentaux acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans NaNO <sub>3</sub> 1 M (en noir) et leur reproduction obtenue par déconvolution (en pointillés bleus). ....	169
Figure 15 : Schéma du système de double-tube utilisé pour les mesures de susceptibilité magnétique. ....	171
Figure 16 : Spectres d'absorption Vis-NIR du colloïde hydrolytique et du cluster oxo-hydroxo de Pu(IV) analysés par RMN. ....	172

# Liste des tableaux

---

Tableau I.1 : Sélection de méthodes de synthèse de nanoparticules d'U(IV) et U(VI) décrites dans la littérature. ....	13
Tableau I.2 : Sélection de méthodes de synthèse de nanoparticules de Pu(IV) décrites dans la littérature. ....	18
Tableau I.3 : Constantes de solubilité d'U(IV) et de Pu(IV) rapportées dans la littérature. <sup>[28,29,88]</sup> .....	19
Tableau II.1 : Puissances acoustiques absorbées mesurées par calorimétrie dans 250 mL d'eau pure en fonction de la puissance électrique transmise au transducteur (LP). D'après la thèse d'E. Dalodière. <sup>[86]</sup> .....	47
Tableau II.2 : Vitesse de formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (w <sub>0</sub> ) mesurées lors de la sonolyse de H <sub>2</sub> O à 20 kHz (0,36 W.mL <sup>-1</sup> ) et 345 kHz (0,19 W.mL <sup>-1</sup> ) sous Ar et Ar/(20%)O <sub>2</sub> . ....	48
Tableau II.3 : Longueurs d'onde caractéristiques et coefficients d'extinction molaire correspondants pour différents degrés d'oxydation du plutonium en milieu nitrique 1,5 M. <sup>[195]</sup> .....	49
Tableau II.4 : Principaux paramètres des montages de mesure SAXS utilisés. Avec, e <sub>éch</sub> l'épaisseur de l'échantillon, d la distance échantillon-détecteur et t <sub>éch</sub> le temps d'acquisition. ....	53
Tableau III.1 : Volumes moléculaires (V <sub>m</sub> ), densités de longueur de diffusion (ρ <sub>c</sub> ) et contrastes électroniques (Δρ) utilisés pour la simulation des données SAXS, en fonction des différents solvants. Les valeurs calculées pour PuO <sub>2</sub> sont basées sur la densité de l'oxyde (d = 11,5)...	67
Tableau III.2 : Paramètres d'ajustement des données SAXS avec le modèle de sphère homogène (PD = 15%). R <sub>0</sub> le rayon principal, φ la fraction volumique et Δρ le contraste électronique entre les particules et le solvant.....	68
Tableau III.3 : Paramètres d'ajustement utilisés pour simuler les spectres EXAFS acquis sur les colloïdes de Pu(IV) formés dans H <sub>2</sub> O et D <sub>2</sub> O (NC : nombre de coordination, R : distance interatomique, σ <sup>2</sup> : facteur de Debye-Waller). S <sub>0</sub> <sup>2</sup> = 0,9. ΔE <sub>0</sub> = 2,97-3,74 eV. R-factor < 5%. La déviation standard mesurée avec le logiciel IFFEFIT est donnée entre parenthèses.....	71
Tableau III.4 : Volumes moléculaires (V <sub>m</sub> ) et densités de longueur de diffusion (ρ) du cluster seul et des différents ligands utilisés pour le calcul des densités de longueur de diffusion du cluster décoré de ligands. ....	75
Tableau III.5 : Rayon moyen (r) et volume total (V <sub>tot</sub> ) du cluster décoré de ligands, fractions volumiques du cœur et des ligands (φ <sub>cœur</sub> et φ <sub>ligand</sub> ), densité de longueur de diffusion totale (ρ <sub>tot</sub> ) et contraste électronique correspondant utilisés pour la simulation des données SAXS expérimentales.....	75
Tableau III.6 : Résultats de la simulation des données SAXS en appliquant un modèle de sphère monodisperse. I <sub>0</sub> l'intensité pour Q → 0, φ <sub>p</sub> la fraction volumique et R le rayon de la particule. ....	75
Tableau III.7 : Paramètres d'ajustement utilisés pour simuler les spectres EXAFS acquis sur les clusters de Pu(IV) stabilisés en présence de différents ligands (NC : nombre de coordination, R : distance interatomique, σ <sup>2</sup> : facteur de Debye-Waller). S <sub>0</sub> <sup>2</sup> = 1. Tous les NC et σ <sup>2</sup> <sub>Pu-Pu<sub>opp</sub></sub> =	

0,004 Å<sup>2</sup> ont été fixés (paramètres avec \*).  $\Delta E_0 = 4,2-6,7$  eV. La déviation standard mesurée avec le logiciel IFFEFIT est donnée entre parenthèses. .... 78

Tableau IV.1 : Volumes moléculaires ( $V_m$ ), densités de longueur de diffusion ( $\rho_c$ ) et contrastes électroniques ( $\Delta\rho$ ) utilisés pour la simulation des données SAXS en fonction des différents solvants. Les valeurs calculées pour PuO<sub>2</sub> sont basées sur la densité de l'oxyde ( $d = 11,5$ )... 89

Tableau IV.2 : Paramètres d'ajustement des données SAXS obtenus pour les colloïdes de Pu(IV) avec les différents modèles. R le rayon,  $R_G$  le rayon de giration,  $\phi$  la fraction volumique. L'erreur est estimée à 10%..... 90

Tableau IV.3 : Paramètres d'ajustement utilisés pour simuler les spectres EXAFS acquis sur les colloïdes de Pu(IV) formés dans différents électrolytes (NC : nombre de coordination, R : distance interatomique,  $\sigma^2$  : facteur de Debye-Weller).  $S_0^2 = 0,9$  a été fixé.  $\Delta E_0 = 0,17-0,98$  eV. R-factor compris entre 5% et 10%. La déviation standard mesurée avec le logiciel IFFEFIT est donnée entre parenthèses..... 94

Tableau V.1 : Valeurs de pH des solutions d'U(IV) 5 mM avant et après traitement par sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>) ou agitation mécanique. .... 103

Tableau V.2 : Volume molaire ( $V_m$ ), densité de longueur de diffusion ( $\rho$ ) et contraste électronique ( $\Delta\rho^2$ ) utilisés pour la simulation des données SAXS. Les valeurs pour UO<sub>2</sub> sont basées sur la densité de l'oxyde ( $d = 10,96$ ). .... 104

Tableau V.3 : Résultats de la simulation des données SAXS en appliquant un modèle de sphère avec  $I_0$  l'intensité pour  $Q \rightarrow 0$ ,  $\phi_p$  la fraction volumique et R le rayon de la particule. .... 105

Tableau V.4 : Résultats de l'ajustement des données SAXS en appliquant un modèle de sphère.  $I_0$  décrit l'intensité du signal pour  $Q \rightarrow 0$ ,  $\phi_p$  la fraction volumique et R le rayon de la particule. La dénomination « final » est utilisée pour décrire les suspensions colloïdales obtenues après 120 min de traitement (sonolyse ou agitation). Le temps additionnel indiqué représente le temps de vieillissement de l'échantillon en l'absence d'ultrasons ou d'agitation. .... 106

Tableau V.5 : Valeurs des espaces interréticulaires  $d_n$  (pour  $1 \leq n \leq 4$ ) pour UO<sub>2</sub><sup>[230]</sup> et les précipités d'uranium obtenus par addition de NaOH 0,1 M après 2 h de traitement (sonolyse ou agitation) d'une solution d'U(IV) 5 mM ( $d_n$  mesurés sur les clichés de diffraction, avec une erreur de  $\pm 0,2$  Å). .... 109

Tableau VI.1 : Valeurs de pH mesurées avant et après traitement d'UO<sub>3</sub> par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) ou agitation mécanique (conditions silencieuses)..... 118

Tableau VI.2 : Valeurs des espaces interréticulaires  $d_n$  (pour  $1 \leq n \leq 4$ ) pour les structures cristallines de référence (UO<sub>2</sub>, schoepite, *mé*ta-schoepite)<sup>[230]</sup> et les solides néoformés obtenus après traitements d'UO<sub>3</sub> ( $d_n$  mesurés sur les clichés de diffraction, avec une erreur de  $\pm 0,2$  Å). Pour la schoepite et la *mé*ta-schoepite, les  $d_n$  ont été calculés à partir des fiches ICSD correspondantes (ICSD 00-013-0241 and ICSD 01-070-4765, respectivement)..... 123

Tableau VI.3 : Valeurs des espaces interréticulaires  $d_n$  (pour  $1 \leq n \leq 4$ ) pour UO<sub>2</sub><sup>[230]</sup> et le surnageant obtenu après sonolyse d'A-UO<sub>3</sub> ( $d_n$  mesurés sur les clichés de diffraction, avec une erreur de  $\pm 0,2$  Å). .... 125

Tableau VI.4 : Volume moléculaire ( $V_m$ ), densité de longueur de diffusion ( $\rho$ ) et contraste électronique ( $\Delta\rho$ ) utilisés pour la simulation des données SAXS. Les valeurs pour [(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O(OH)<sub>6</sub>].6H<sub>2</sub>O sont basées sur la densité de l'oxyde ( $d = 4,8$ )..... 125

Tableau VI.5 : Résultats de la simulation des données SAXS en appliquant un modèle de Guinier et un modèle de sphère monodisperse. $I_0$ l'intensité pour $Q \rightarrow 0$ , $\phi_p$ la fraction volumique, $R_G$ le rayon de giration et $R$ le rayon de la particule. ....	126
Tableau VI.6 : Paramètres d'ajustement utilisés pour simuler les spectres EXAFS acquis sur les colloïdes d'U(VI) (NC : nombre de coordination, $R$ : distance interatomique, $\sigma^2$ : facteur de Debye-Waller). $S_0^2 = 0,8$ , $NC_{Oyl} = 2,0$ , $R_{Oyl} = 1,79 \text{ \AA}$ et $\sigma^2 = 0,0016 \text{ \AA}^2$ ont été fixés (paramètres avec *). $\Delta E_0 = 1,17 \text{ eV}$ . La déviation standard mesurée avec le logiciel IFFEFIT est donnée entre parenthèses. Pour comparaison, les paramètres structuraux rapportés pour la schoepite par Allen <i>et al.</i> sont fournis. <sup>[273]</sup> .....	130
Tableau 1 : Susceptibilités magnétiques molaires $\chi_M$ à 25 °C pour les colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) ([Pu] = 9 mM, en vert) et le cluster oxo-hydroxo stabilisé avec la DOTA (rapport 1:5, [Pu] = 30 mM, en rouge). Les valeurs pour Pu(IV) aquo (HClO <sub>4</sub> 1 M) et PuO <sub>2</sub> sont données pour comparaison. ....	139
Tableau 2 : Concentration des solutions de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de la gamme d'étalonnage et leur absorbance correspondante à $\lambda = 410 \text{ nm}$ , après dilution avec la solution de TiOSO <sub>4</sub> . ....	155
Tableau 3 : Coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) et concentrations (C) des solution de référence pour les espèces de Pu en milieu nitrique. <sup>[195]</sup> .....	159
Tableau 4 : Composition de la solution de Pu (5mM) lors de la synthèse de colloïdes de Pu(IV) dans H <sub>2</sub> O obtenue par déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR. ....	161
Tableau 5 : Composition de la solution de Pu (5mM) lors de la synthèse de colloïdes de Pu(IV) dans D <sub>2</sub> O obtenue par déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR. ....	161
Tableau 6 : Composition de la solution de Pu (5mM) lors de la synthèse de colloïdes de Pu(IV) dans NaCl 1 M obtenue par déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR. ....	167
Tableau 7 : Composition de la solution de Pu (5mM) lors de la synthèse de colloïdes de Pu(IV) dans NaNO <sub>3</sub> 1 M obtenue par déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR. ....	167



# Liste des abréviations

---

An	Actinide
APS	Spectroscopie de corrélation de photon
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives
COT	Carbone Organique Total
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DRX	Diffraction des Rayons X
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FTIR	Spectroscopie Infrarouge ( <i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i> )
HERFD	<i>High Energy Resolution Fluorescence Detected</i>
ICP-OES	Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ( <i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy</i> )
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
ICSM	Institut de Chimie Séparative de Marcoule
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LIBD	Détection de rupture induite par laser ( <i>Laser Induced Break Down</i> )
LSFC	Laboratoire de Sonochimie dans les Fluides Complexes
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET-HR	Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution
NPs	Nanoparticules
PUREX	<i>Plutonium and Uranium Reduction and EXtraction</i>
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SANS	Diffusion des neutrons aux petits angles ( <i>Small Angle Neutron Scattering</i> )
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles ( <i>Small Angle X-ray Scattering</i> )
UV/Vis/NIR	Ultraviolet/Visible/Proche infrarouge
Vis-NIR	Visible-proche infrarouge
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAS	Spectroscopie d'absorption des rayons X ( <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> )



# Introduction

---

L'uranium et le plutonium sont les éléments radioactifs principaux du cycle du combustible nucléaire. Ces éléments peuvent exister sous différents degrés d'oxydation en milieu aqueux, et le plutonium présente la capacité de pouvoir coexister en solution sous plusieurs degrés d'oxydation différents. Ces radionucléides (U, Pu) peuvent être détectés dans l'environnement suite à des incidents ou des accidents nucléaires, des tests militaires, etc. Le stockage du combustible nucléaire utilisé en surface ou en profondeur impose également une bonne connaissance des conséquences de possibles phénomènes de corrosion et de lixiviation des radionucléides. Une attention particulière est accordée à la formation éventuelle de nanoparticules colloïdales d'actinides, dont le rôle dans la migration des radioéléments fait aujourd'hui l'objet de débats. Cependant, il existe peu de données fondamentales sur ces espèces, que ce soit sur leurs propriétés (morphologie, taille, structure, etc.) ou sur leurs mécanismes de formation. Ces connaissances sont nécessaires pour mieux prédire les conditions de formation de ces colloïdes, ainsi que leur réactivité et leurs propriétés physico-chimiques.

D'un autre côté, les nanomatériaux d'actinides présentent un intérêt grandissant pour l'industrie nucléaire du fait de leurs propriétés qui pourraient améliorer la préparation, la combustion ou encore le retraitement du combustible nucléaire. Par rapport à leurs analogues massifs, la diminution de taille des nanoparticules entraîne une contribution de leur surface plus importante (augmentation du rapport surface sur volume), pouvant se traduire par des modifications des propriétés physico-chimiques du matériau. De ce fait, les colloïdes (nanoparticules d'actinides en suspension) pourraient aussi présenter des propriétés intéressantes grâce à leur structure d'oxyde similaire aux analogues massifs.

La sonochimie, qui étudie l'effet des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques, s'est avérée très efficace pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes en conditions douces. La propagation d'ondes ultrasonores dans un milieu fluide conduit à l'observation du phénomène de cavitation acoustique qui comprend la nucléation, la croissance et l'implosion rapide de micro-bulles remplies de gaz et de vapeurs de solvant. Ce phénomène entraîne la génération de conditions extrêmes locales (pression, température), et est responsable de la formation d'espèces excitées et radicalaires pouvant conduire à l'observation de réactions spécifiques dans le milieu. En milieu hétérogène solide/liquide, des effets physiques peuvent également être observés comme la fragmentation de particules ou l'érosion de surface. Depuis plusieurs années, la sonochimie est étudiée dans le domaine du nucléaire, pour le rôle qu'elle peut jouer dans les réactions d'oxydo-réduction des actinides ou pour son influence sur la dissolution de matériaux réfractaires. Elle a également été utilisée dans la synthèse de nanoparticules colloïdales de plutonium, en combinant les effets physiques et chimiques des ultrasons. C'est pourquoi la sonochimie peut être envisagée comme une méthode originale de préparation de suspensions colloïdales.

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont pour objectif d'approfondir la connaissance sur les colloïdes intrinsèques d'uranium et de plutonium, notamment en apportant une meilleure

compréhension de leurs mécanismes de formation et de leurs propriétés structurales. Ces informations ont pour but une meilleure description fondamentale et pourront permettre de mieux prédire le comportement de ces espèces en conditions environnementales ou industrielles et de maîtriser leur formation dans le but de préparer, par exemple, des matériaux présentant des propriétés physico-chimiques contrôlées.

La première partie de ce manuscrit de thèse (**Chapitre I**) présente un état de l'art décrivant les connaissances sur les colloïdes d'uranium et de plutonium, ainsi que sur la sonochimie et son application dans les domaines de la chimie des actinides et de la synthèse de nanomatériaux. Les protocoles expérimentaux et les différentes techniques analytiques et de caractérisation utilisées au cours de ces travaux sont décrits dans une deuxième partie (**Chapitre II**). Les quatre chapitres suivants sont dédiés aux résultats expérimentaux acquis dans le cadre de ce travail. Les deux premiers chapitres (**Chapitres III et IV**) sont consacrés à l'étude du mécanisme de formation des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) et à leur caractérisation. Pour cela, les colloïdes ont été préparés par dilution d'une solution concentrée de Pu(IV) dans différents milieux (H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, solutions aqueuses électrolytiques), ce qui a permis l'observation de différentes cinétiques de formation. Ces travaux ont également permis la mise en évidence, pour la première fois, de la participation d'un intermédiaire réactionnel dans le mécanisme de formation des colloïdes intrinsèques de Pu(IV). L'influence du milieu de formation sur les propriétés structurales des colloïdes ainsi formés a également été étudiée. Les deux derniers chapitres de ce manuscrit (**Chapitres V et VI**) décrivent la synthèse de nanoparticules colloïdales d'uranium (IV) et d'uranium (VI) sous irradiation ultrasonore. Ces travaux permettent de démontrer que la sonochimie offre une alternative originale aux méthodes de préparation existantes. Les espèces d'uranium ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques dans le but de proposer un mécanisme de formation et apporter des informations sur leurs structures et morphologies. Une discussion générale, ainsi que les perspectives associées à ce travail, sont présentées à la fin de ce manuscrit.

# Chapitre I

## Etude bibliographique



# I.

Ce premier chapitre a pour but d'établir un état de l'art non exhaustif au sujet des nanoparticules colloïdales d'actinides (An) et de la sonochimie, qui est une technique de préparation de nanoparticules (NPs) utilisée dans une partie de ces travaux de thèse. La première partie de ce chapitre est centrée sur les colloïdes d'actinides, en se focalisant principalement sur les cas de l'uranium et du plutonium, qui sont les deux éléments étudiés dans ces travaux de thèse. Une deuxième partie décrit les propriétés structurales (taille, morphologie, structure locale, structure cristalline) des colloïdes intrinsèques d'actinides (*i.e.* ceux résultant des propriétés d'hydrolyse des actinides), en détaillant les méthodes de caractérisation associées et décrites dans la littérature. La dernière partie de ce chapitre cible la sonochimie (*i.e.* l'étude des réactions chimiques induites sous l'effet d'une onde ultrasonore) et résume les travaux décrits dans la littérature au sujet de l'application d'ultrasons de puissance dans la synthèse de nanoparticules. De manière générale, cette étude bibliographique permet d'introduire les chapitres suivants qui sont destinés à la description de la préparation de nanoparticules colloïdales d'uranium et de plutonium, de leurs caractérisations physico-chimiques et de l'étude de leurs mécanismes de formation.

## I. Les nanoparticules colloïdales d'actinides

### I.1. Définition

Depuis plusieurs années, une attention particulière est portée sur les nanomatériaux du fait de leur possible application dans de nombreux domaines technologiques tels que la catalyse ou la bio-imagerie.<sup>[1-3]</sup> Les nanoparticules sont généralement définies comme étant des objets ayant une taille comprise entre 1 et 100 nm.<sup>[4,5]</sup> La taille nanométrique de ces objets implique une contribution plus importante de leurs atomes de surface (rapport atomique surface sur volume) par rapport à leurs homologues massifs (ou « bulk ») (**Figure I.1**). En conséquence, la surface spécifique augmente de façon significative et la formation de défauts de surface peut également être plus importante. Les défauts structurels (déformation, distorsion) peuvent ainsi participer à la modification des propriétés physico-chimiques (structure, coordination, réactivité) des NPs.

Les nanomatériaux à base d'oxydes d'actinides sont peu rapportés dans la littérature, en comparaison à ceux composés d'oxydes de métaux de transition-d.<sup>[6,7]</sup> Cependant, une attention grandissante leur est portée du fait de l'intérêt technologique que leur taille nanométrique représente pour la préparation du combustible nucléaire ou son recyclage, par exemple.<sup>[6]</sup> Récemment, Kauric *et al.* ont décrit la première synthèse d'oxyde mixte (MOX) nanocristallin de formule  $U_{1-x}Pu_xO_{2(+y)}$ .<sup>[8]</sup> Ce dernier présente des propriétés intéressantes

pouvant être destinées à pour la préparation d'un combustible MOX plus homogène que celui obtenu par la voie industrielle (précipitation oxalique). L'augmentation de l'homogénéité du combustible nucléaire permettrait d'améliorer sa performance lors de son passage en réacteur, tout en limitant certains phénomènes comme le gonflement ou la fracturation des pastilles de combustible.

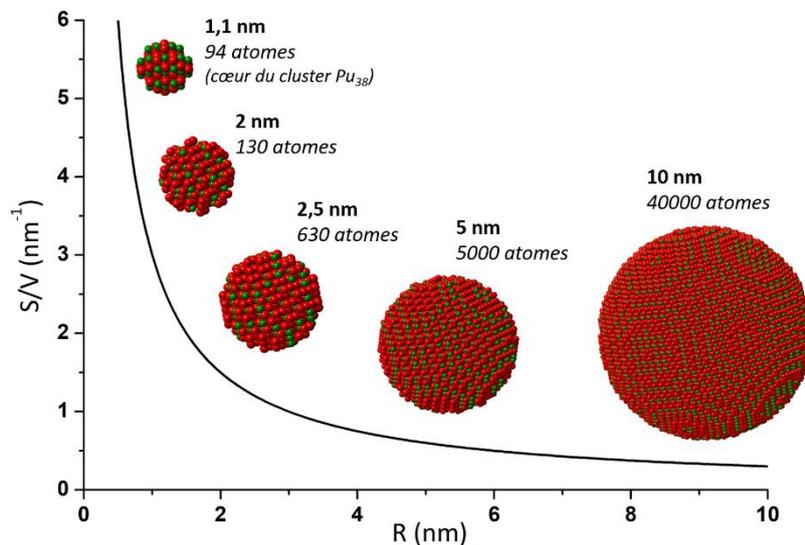


Figure I.1 : Schéma illustrant la variation du rapport surface sur volume (S/V) des particules en fonction de leur rayon (R). Les NPs (Pu en vert et O en rouge) ont été générées avec le logiciel Crystal Maker, à partir de PuO<sub>2</sub> « bulk » et de Pu<sub>38</sub>.<sup>[9]</sup>

D'un autre côté, des études ont montré que les NPs d'actinides sont présentes dans l'environnement et peuvent participer à la migration de la radioactivité.<sup>[10–12]</sup> Les actinides peuvent être présents naturellement dans l'environnement au niveau de la croûte terrestre ou des océans, à l'instar du thorium (10-15 ppm dans les sols, 0,0007 ppm dans l'océan) et de l'uranium (2-4 ppm dans les sols, 0,003 ppm dans l'océan).<sup>[13]</sup> L'activité anthropique a également contribué à leur dissémination dans la géosphère, à travers l'exploitation de mines pour la préparation de combustible nucléaire, du stockage de déchets radioactifs, d'accidents nucléaires ou encore du fait du développement d'armes nucléaires.<sup>[14,15]</sup> Les eaux souterraines peuvent ainsi présenter une contamination radioactive pouvant se présenter sous la forme de particules de petite taille (entre 1 nm et 1 µm). La question des mécanismes de dissémination de ces particules en fonction de leur taille et composition chimique (colloïdes, aérosols, particules d'oxyde, etc.) représente aujourd'hui un enjeu sanitaire important.<sup>[11,12]</sup> Depuis les années 40, une quantité non-négligeable de plutonium a été dispersée dans l'environnement, principalement du fait d'essais nucléaires et d'accidents nucléaires (Fukushima, Tchernobyl, Three Miles Island), mais également des déchets nucléaires relâchés en mer.<sup>[16]</sup> De récentes études menées par Kersting *et al.* ont mis en évidence le transport du plutonium dans l'environnement sur plusieurs kilomètres, la sous forme d'espèces colloïdales.<sup>[11]</sup>

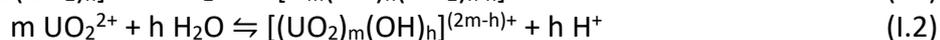
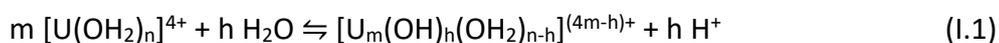
Les particules colloïdales peuvent être définies d'après l'IUPAC comme étant des molécules ou particules polymoléculaires dispersées dans un milieu et présentant, dans au moins une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1 µm.<sup>[17]</sup> Deux catégories de colloïdes peuvent être définies, en accord avec la littérature. Les colloïdes extrinsèques ou pseudo-colloïdes regroupe des particules de nature variée (organique, inorganique, microbienne, minérale) sur lesquelles des An ont pu être adsorbés. Les colloïdes intrinsèques sont, quant à

eux, liés aux propriétés d'hydrolyse de certains cations An et à la formation d'oligomères pouvant polymériser et condenser sous la forme de nanoparticules colloïdales. De manière générale, les propriétés physico-chimiques des NPs (cristallinité, réactivité, adsorption, solubilité, etc.) dépendent de leur taille, morphologie, composition chimique et propriétés de surface.<sup>[5]</sup> Ces dernières peuvent particulièrement influencer les interactions entre les NPs et leur environnement. Ainsi, il apparaît important de distinguer les NPs (précipitées ou agglomérées) des particules à l'état colloïdal. Des études ont confirmé l'implication des pseudo-colloïdes de plutonium dans sa migration<sup>[11]</sup>, mais la participation des colloïdes intrinsèques dans ce phénomène fait aujourd'hui encore débat. Néanmoins, l'étude fondamentale de ces objets apparaît pertinente au regard de la complexité chimique du plutonium. Dans la suite de ce chapitre ne seront considérés que les colloïdes présentant des liaisons oxo ou hydroxo.

## 1.2. Généralités sur la chimie en solution de l'uranium et du plutonium

### 1.2.1. Uranium

Dans les conditions environnementales, l'uranium peut être présent sous deux états d'oxydation, U(IV) et U(VI). Le degré d'oxydation (VI) prédomine en milieu aqueux sous la forme d'ions uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  du fait de sa meilleure stabilité et de sa solubilité plus élevée.<sup>[13,14]</sup> En général, l'observation de la forme U(VI) résulte de l'oxydation de l'uranium (IV) qui est instable en conditions oxydantes. Ce phénomène peut cependant être limité en conditions anoxiques pour lesquelles la stabilité de l'U au degré (IV) a pu être observée, comme par exemple dans le cas du stockage géologique profond en présence de micro-organismes permettant une bio-réduction de l'uranium.<sup>[14,18]</sup> Notons que l'uranium est stabilisé au degré d'oxydation (IV) sous la forme oxyde dans l'uraninite, qui constitue le minerai principal de l'uranium.<sup>[13,14,19]</sup> C'est sous cette forme qu'il est également utilisé dans le combustible nucléaire après plusieurs étapes de purification et d'enrichissement.<sup>[20]</sup> En fonction des conditions de température et de pH du milieu, les ions uranium (IV) et (VI) ont tendance à s'hydrolyser en accord avec les équations (I.1) et (I.2), respectivement.<sup>[21,22]</sup> Les cations An sont des acides de Lewis durs qui ont tendance à s'hydrolyser et à éventuellement condenser sous la forme de complexes polynucléaires. Le degré d'hydrolyse des cations dépend de leur potentiel ionique, c'est-à-dire du ratio de leur charge par rapport à leur rayon ionique. L'hydrolyse sera d'autant plus prononcée que la charge effective de l'ion sera importante en accord avec l'ordre suivant :  $\text{An}^{4+} > \text{AnO}_2^{2+} > \text{An}^{3+} > \text{AnO}_2^+$ .<sup>[23]</sup>



De nombreuses espèces résultant de l'hydrolyse de l'uranium (VI) ont été rapportées dans la littérature. Les formes  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH}_2)^{2+}$  et  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  prédominent en solution aqueuse pour des pH faiblement acides ( $2 < \text{pH} < 5$ ).<sup>[22,24,25]</sup> Ces complexes hydroxo se trouvent en compétition avec d'autres ligands organiques ou inorganiques en solution (carbonate, phosphate, acide humique, etc.).<sup>[26,27]</sup> Dans le cas d'U(IV), l'espèce majoritaire observée après hydrolyse pour des pH acides est  $\text{U}(\text{OH})^{3+}$ .<sup>[28,29]</sup> Cependant, peu de travaux traitent des produits d'hydrolyse d'U(IV).

### I.2.2. Plutonium

Contrairement à l'uranium, le plutonium peut exister en solution aqueuse sous cinq degrés d'oxydation allant de (III) à (VII). La proximité des valeurs de potentiels d'oxydo-réduction pour les couples qui concernent les degrés (III), (IV), (V) et (VI) confère au plutonium la propriété de pouvoir coexister en milieu aqueux acide non-complexant sous ces quatre degrés d'oxydation (**Figure I.2**).<sup>[16]</sup> Les ions plutonium correspondants ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) présentent une sphère d'hydratation en milieu acide non complexant, et les ions Pu(V) et Pu(VI) se présentent sous la forme d'ions moléculaires formés par des liaisons *trans*-dioxo ( $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$ ). Le Pu(IV) est l'espèce la plus étudiée dans la littérature du fait de son importance dans le cycle du combustible nucléaire (combustible usé, stockage, recyclage, préparation du MOX).

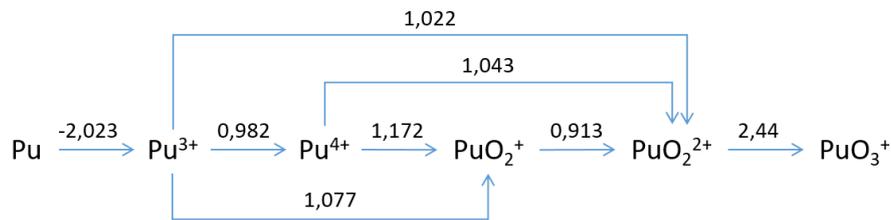
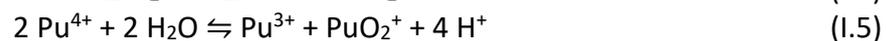
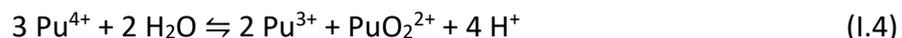


Figure I.2 : Diagramme de Latimer indiquant les potentiels des couples du plutonium dans l'acide perchlorique 1 M à 25 °C (en V/ESH).<sup>[16]</sup>

L'hydrolyse du plutonium (IV) peut être décrite avec l'équation (I.3).<sup>[16]</sup> D'après Rothe *et al.*, les formes hydrolysées  $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$  et  $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$  sont majoritaires (80% du plutonium en solution) pour une force ionique comprise entre 0,5 et 0,6 M (pH = 0,6).<sup>[30]</sup>



Le phénomène d'hydrolyse de Pu(IV) dépend des paramètres du milieu (pH, température, composition, etc.) et entre en compétition avec sa réaction de dismutation qui conduit à l'accumulation des degrés d'oxydation (III) et (VI) (équation I.4).<sup>[31-33]</sup> La dismutation de Pu(IV) dépend de l'acidité de la solution et n'est pas observée en milieu acide complexant.<sup>[32,34]</sup> Il a été montré que la constante d'équilibre de la réaction est plus importante dans  $\text{HClO}_4$  1 M ( $K = 0,0084$ ) que dans  $\text{HCl}$  1 M ( $K = 0,00192$ ).<sup>[32]</sup> D'après Connick *et al.*, elle se déroule en deux étapes décrites par les équations I.5 et I.6.<sup>[35]</sup> La première réaction est lente (équation I.5), du fait de la cinétique de réaction chimique nécessaire à la formation des liaisons *trans*-dioxo de l'ion moléculaire Pu(V)O<sub>2</sub><sup>+</sup>. La seconde étape (équation I.6) est beaucoup plus rapide car elle implique simplement un transfert de charge.



### I.3. Pseudo-colloïdes d'actinides

#### I.3.1. Généralités sur la formation des pseudo-colloïdes d'actinides

Dans l'environnement, des colloïdes naturels peuvent se former à partir de matière d'origine organique, inorganique, minérale ou encore microbienne. Leur faible taille permet une

dispersion en solution de ces espèces, ainsi qu'une faible vitesse de sédimentation. Aussi, l'important rapport surface sur volume que présente ces particules, du fait de leur taille nanométrique, implique une grande interface qui leur permet d'adsorber des quantités importantes de contaminants.<sup>[23]</sup> Lead et Wilkinson ont répertorié les différents types de colloïdes naturels existants dans l'environnement (**Figure I.3**).<sup>[36]</sup>

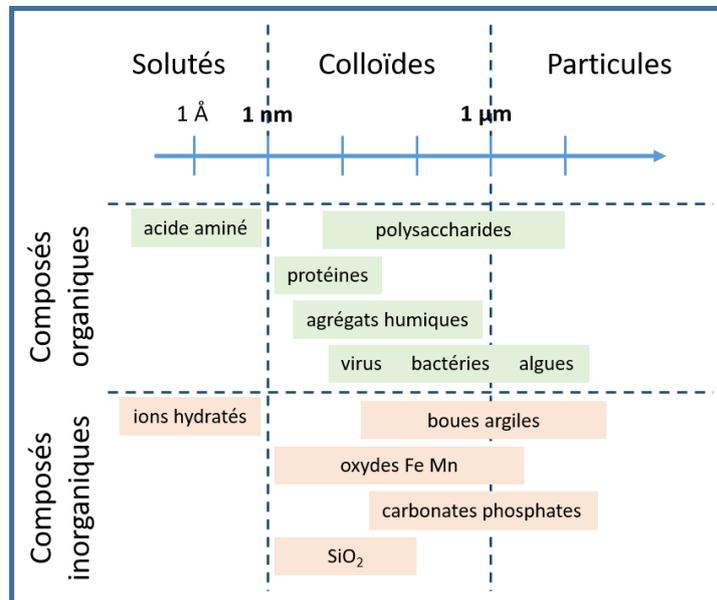


Figure I.3 : Distributions de taille de différents types de particules et colloïdes naturels. D'après Lead et Wilkinson.<sup>[36]</sup>

Lorsque des espèces d'actinides en solution s'adsorbent sur ces colloïdes naturels déjà existants, les nouvelles espèces formées sont appelées pseudo-colloïdes. Plusieurs auteurs ont rapporté dans la littérature la formation de ces espèces du fait de la sorption des actinides sur des composés inorganiques (argiles, carbonates, silicates, etc.).<sup>[10,37-40]</sup> Cette association peut augmenter la solubilité apparente des An et également leur mobilité.<sup>[26,37,38]</sup> De nombreuses études décrivent la formation de complexes An(IV)-argile dans le cadre des zones de stockage du combustible nucléaire usé.<sup>[10,40]</sup> La bentonite est une argile utilisée dans le stockage géologique profond comme barrière chimique. Son érosion peut conduire à la formation de colloïdes naturels dans les eaux souterraines. Il a été montré que l'adsorption d'actinides sur de telles phases minérales (bentonite, smectite) dans les eaux souterraines peut faciliter leur migration à travers des roches poreuses.<sup>[41,42]</sup> Aussi, le phénomène de désorption est difficile, du fait des forces de liaison importantes ainsi obtenues.<sup>[42]</sup>

En ce qui concerne l'association des actinides avec des composés organiques, le cas de l'acide humique est largement rapporté dans la littérature.<sup>[37,39,43]</sup> La complexation des An avec cette molécule organique permet d'augmenter leur stabilité en solution aqueuse, grâce à la formation d'un complexe de sphère interne entre les radionucléides et les fonctions carboxyliques et phénoliques de l'acide humique.<sup>[44]</sup> Dans certains cas, les actinides peuvent également être fixés à de la biomasse, d'origine microbienne par exemple. Certaines bactéries ont la propriété de pouvoir réduire les An en conditions anoxiques, et ainsi de pouvoir les stabiliser au degré d'oxydation (IV) sous la forme de nanoparticules d'oxydes AnO<sub>2</sub> qui vont s'accumuler dans la biomasse.<sup>[10,45,46]</sup>

### I.3.2. Transport et stabilité dans l'environnement

Le transport des radionucléides sous la forme de pseudo-colloïdes dans l'environnement dépend de nombreux paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique ou encore la composition du milieu. Le flux des eaux souterraines joue également un rôle. De ce fait, en fonction des conditions rencontrées, la stabilité et la mobilité des colloïdes peut évoluer, rendant la proposition d'un modèle prédictif général difficile. La **Figure I.4** schématise le rôle que peuvent avoir les colloïdes naturels lorsqu'ils sont présents en solution. Dans un système diphasique exempt de colloïdes, les contaminants dissous, tels que les radionucléides, peuvent migrer alors que ceux adsorbés en surface de la roche sont immobiles (**Figure I.4a.**). Dans le cas d'un système à trois phases impliquant des colloïdes naturels, la formation de pseudo-colloïdes issus de l'adsorption de radionucléides sur leur surface rend possible la migration de ces espèces dans les eaux souterraines (**Figure I.4b.**). Notons cependant que les pseudo-colloïdes peuvent être impliqués dans différents processus empêchant leur migration dans l'environnement, tels que l'agrégation ou l'immobilisation à l'interface eau/roche.<sup>[12,47,48]</sup>

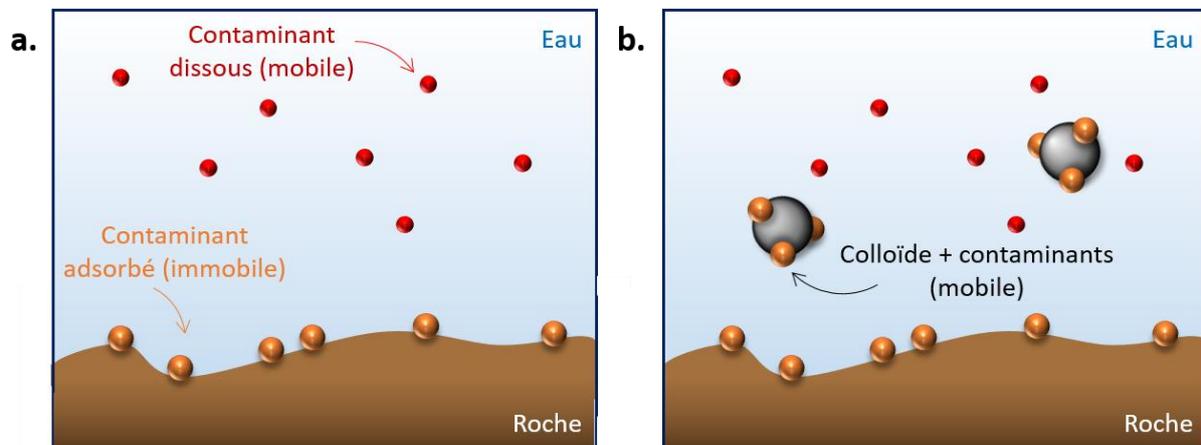


Figure I.4 : Représentation schématique du transport des contaminants dans les systèmes (a) di- et (b) triphasiques. Les contaminants dissous sont représentés par des sphères rouges, ceux adsorbés par des sphères oranges et les colloïdes naturels par des sphères noires. D'après A. Kersting.<sup>[11]</sup>

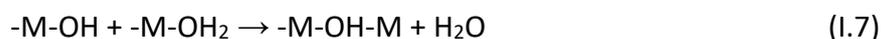
Des études menées sur le site de tests nucléaires du Nevada (USA) par Kersting *et al.* ont révélé l'importance de la présence de phases colloïdales naturelles dans la migration du plutonium dans les eaux souterraines.<sup>[49]</sup> Dans ce cas, le plutonium issu des essais nucléaires conduit dans les années 1956-1992 est majoritairement contenu dans du verre fondu formé lors des explosions. La lixiviation naturelle de ce verre par des eaux souterraines (pH = 8,4) conduit au relâchement du Pu et de produits de fission dans l'environnement. Les auteurs ont mis en évidence qu'une grande quantité du Pu ayant migré ne se présente pas sous la forme d'espèces dissoutes, mais est plutôt liée à la fraction colloïdale présente dans le milieu. Ces travaux ont permis de montrer pour la première fois que du plutonium, jusqu'alors considéré comme fortement immobile du fait de sa forte insolubilité en phase aqueuse et de sa forte sorption sur les roches, pouvait migrer sur plusieurs kilomètres.<sup>[49]</sup> D'autres travaux, réalisés sur différents sites aux Etats-Unis, ont également démontré la migration du Pu dans les eaux de surface sur quelques dizaines de mètres, pour des pH compris entre 7,5 et 10.<sup>[50-52]</sup> Des études analogues ont également été réalisées par Novikov *et al.* sur le site de production de Maïak (Russie).<sup>[53]</sup> Dans ce cas, le plutonium a été disséminé en milieu aqueux (lac, eaux

souterraines) et les auteurs ont montré la participation de la fraction colloïdale de Pu dans le transport des radionucléides.

## 1.4. Colloïdes intrinsèques d'actinides

### 1.4.1. Formation et structure

En milieu aqueux, la formation de colloïdes intrinsèques résulte de la condensation des produits d'hydrolyse des ions An, pendant laquelle des ponts oxo (réaction d'oxolation) ou hydroxo (réaction d'olation) se forment entre les cations métalliques. La réaction d'olation a lieu entre une espèce hydrolysée et un cation hydraté, avec libération d'une molécule d'eau (équation 1.7). Un pont hydroxo -OH est ainsi formé entre les atomes métalliques. Cette réaction est rapide, du fait de la forte labilité de la molécule d'eau.<sup>[54]</sup> Si les deux espèces réagissant sont hydrolysées, une réaction d'oxolation peut avoir lieu, avec la formation d'un pont oxo entre les deux atomes métalliques (équation 1.8). Elle se déroule en deux étapes : l'attaque du groupe hydroxo sur l'atome métallique de l'espèce hydrolysée voisine et ensuite, le transfert du proton de l'oxygène pontant avec élimination d'une molécule d'eau.



#### 1.4.1.1 Cas de l'uranium

La formation de colloïdes intrinsèques d'uranium (IV) et (VI) a été peu étudiée dans la littérature. Les techniques de synthèse rapportées sont résumées dans le **Tableau 1.1**. Priyadarshini *et al.* ont étudié la formation de colloïdes d'U(IV) par dilution dans l'eau pure d'une solution d'U(IV) en milieu HNO<sub>3</sub>.<sup>[55]</sup> Les auteurs ont fait varier la concentration en uranium et le pH des différentes solutions. Pour des concentrations en U comprises entre 2,5 mM et 9,1 mM, il est nécessaire que le pH soit ajusté à 2,4-3,4 par ajout de NaOH afin d'observer la formation d'espèces colloïdales. L'augmentation de la concentration en uranium implique une acidification du milieu et une diminution de la taille moyenne des particules composant le milieu (de 20 nm à 5 nm, mesurées par diffusion de la lumière, DLS).<sup>[55]</sup> Une large polydispersité a pu aussi être notée, quelles que soient les conditions de synthèse. Opel *et al.* ont synthétisé des nanoparticules colloïdales d'U(IV) en réduisant une solution d'U(VI) en milieu HClO<sub>4</sub>, par électrochimie.<sup>[56]</sup> Les particules ainsi obtenues sont de taille variable, allant de 10 nm à 150 nm. Plusieurs auteurs ont rapporté le changement de couleur de la solution qui devient noire lors de la formation de particules en suspension.<sup>[55,57]</sup> Il est important de noter que la taille des particules dépend beaucoup de la technique de synthèse utilisée. De manière générale, les colloïdes d'U(IV) sont considérés comme étant des particules d'oxyde hydraté amorphe (UO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O).

Cependant, des travaux récents ont rapporté la synthèse de complexes polynucléaires cristallins composés de 38 atomes d'uranium, avec un cœur correspondant à UO<sub>2</sub>, en partant d'une solution d'U(IV) en milieu HCl traitée par voie solvothermale (36 h, 130 °C, Ar) en présence d'acide benzoïque (bz) et de THF.<sup>[58]</sup> Cet oxo-cluster, de formule [U<sub>38</sub>O<sub>56</sub>Cl<sub>18</sub>(THF)<sub>8</sub>(bz)<sub>24</sub>].8THF, peut servir de base pour étudier le mécanisme de formation des colloïdes d'U(IV). Comme il ne présente pas de ponts -OH, il peut être supposé que les nanoparticules colloïdales d'U(IV) sont le résultat de réactions d'oxolation. Par contre, le fait que ce composé soit cristallin est en désaccord avec la forme amorphe rapportée pour les

colloïdes d'U(IV). La complexation des ions U(IV) avec des espèces en solution, en conditions anoxiques, peut également faciliter la formation de colloïdes contenant de l'uranium.<sup>[10,59]</sup> Dreissig *et al.* ont étudié la formation de colloïdes de silicates contenant de l'uranium au degré (IV), sous atmosphère N<sub>2</sub> (< 10 ppm O<sub>2</sub>).<sup>[59]</sup> Ces particules présentent une structure similaire à celle de la coffinite (USiO<sub>4</sub>), avec une taille inférieure à 20 nm. Contrairement aux pseudo-colloïdes composés de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> sur lesquelles se sont adsorbées des espèces d'U(IV), ces colloïdes U(IV)-silicate peuvent être qualifiés d'intrinsèques.

En comparaison aux colloïdes d'U(IV), la préparation de NPs d'UO<sub>2</sub> a été largement rapportée dans la littérature (**Tableau I.1**).<sup>[60-62]</sup> La méthode la plus utilisée est la décomposition thermique de précurseurs d'oxalates d'uranium sous atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation des particules.<sup>[60]</sup> Cela permet l'obtention de plaquettes micrométriques carrées composées d'un agglomérat de nanoparticules mesurant entre 9 nm et 52 nm. Récemment, Walter *et al.* ont obtenu des NPs d'UO<sub>2</sub> par décomposition de ces mêmes précurseurs oxalates en conditions hydrothermales.<sup>[61]</sup> Cette voie de synthèse permet d'obtenir des particules sphériques de 100-200 nm, constituées d'agglomérat de particules plus petites (2-7 nm). Des auteurs ont rapporté l'utilisation de solvants organiques pour former des nanoparticules d'UO<sub>2</sub> sphériques quasi-monodisperses de 5 nm.<sup>[62]</sup> Une autre étude réalisée par Gerber *et al.* a présenté l'obtention de NPs d'U(IV) par précipitation basique, sans nécessité de calcination.<sup>[63]</sup> Une caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) confirme la structure d'UO<sub>2</sub> de ce solide qui apparaît cependant moins bien cristallisé que ceux préparés par décomposition thermique. De manière générale, la méthode de synthèse utilisée pour les nanoparticules d'U(IV) influence la taille et la forme des NPs, mais aussi leurs propriétés structurales comme la cristallinité, le désordre structurel ou la structure locale.

Des colloïdes d'U(VI) ont quant à eux été synthétisés par Priyadarshini *et al.* en diluant avec du NaOH une solution de nitrate d'uranyle initialement préparée dans de l'acide nitrique 1 M (**Tableau I.1**).<sup>[64]</sup> Le diamètre moyen des particules ainsi obtenues est compris entre 32 nm et 37 nm et reste constant avec la variation de la concentration en uranium ou du pH de la solution. Cependant, la distribution de taille a tendance à beaucoup varier, avec une polydispersité supérieure à 10%. Notons que les auteurs n'ont pas rapporté d'informations sur la structure ou la nature chimique de ces espèces. Récemment, Shi *et al.* ont étudié l'effet du pH sur la formation de particules colloïdales d'U(VI) en conditions environnementales en utilisant de l'eau naturelle souterraine afin de diluer une solution mère d'U(VI).<sup>[65]</sup> Pour des pH quasi-neutres et alcalins, les particules observées présentent des diamètres nettement supérieurs (> 900 nm) à ceux observés dans les autres études avec des pH acides. D'un autre côté, Finn *et al.* ont observé des suspensions colloïdales correspondant à des phases de schoepite (20-50 nm) et de soddyite (50-100 nm) dans des solutions de lixiviation ayant un pH compris entre 4 et 7.<sup>[66]</sup> De même, la formation potentielle de colloïdes d'U(VI) en conditions de stockage a été démontrée par Bots *et al.* en étudiant la lixiviation d'une solution d'U(VI) au contact d'un ciment synthétique de composition connue.<sup>[67]</sup> Les colloïdes ainsi obtenus sont composés de nanoparticules de 1,5-1,8 nm, avec une structure similaire à la clarkéite [Na(UO<sub>2</sub>)O(OH).H<sub>2</sub>O<sub>0-1</sub>]. Tout comme les colloïdes d'U(IV), la taille des nanoparticules d'U(VI) est très variable en fonction de la méthode de préparation utilisée.

Tableau I.1 : Sélection de méthodes de synthèse de nanoparticules d'U(IV) et U(VI) décrites dans la littérature.

Nanoparticules		Méthode de synthèse (caractéristiques des particules)	Précurseurs utilisés (conditions expérimentales)	Taille des particules	Références
U(IV)	Colloïdes intrinsèques	Hydrolyse contrôlée par dilution	U(IV) en milieu HNO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O, 25 °C, [U] = 2,5-19 mM)	5-20 nm (DLS)	[55]
		Réduction d'U(VI) par électrolyse	U(VI) en milieu HClO <sub>4</sub> (HClO <sub>4</sub> 0,1 M, [U] = 0,05 M)	10-150 nm (LIBD)	[56,57]
	Oxyde nanostructuré	Décomposition thermique (agglomérat sous forme de plaquettes micrométriques)	(N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> U <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O (600-800 °C, 1-2 h, N <sub>2</sub> )	9-52 nm (MET)	[60]
	Nanoparticules d'UO <sub>2+x</sub>	Décomposition hydrothermale (agglomérats sphériques de 100-200 nm)	U(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (170-250 °C, 3-4 h, atmosphère inerte)	2-7 nm (MET)	[61]
		Décomposition solvothermale (nanoparticules monodisperses)	Acétylacétionate d'uranyle (OA/OAm/ODE, 295 °C, 5 min, Ar)	5,4 nm (MET)	[62]
	Neutralisation en milieu basique (nanoparticules monodisperses)	U(IV) en milieu HClO <sub>4</sub> 0,5 M (NH <sub>3</sub> 3 M rapport 1:10, [U] = 0,01-0,1 M)	2,7-3,8 nm (MET-HR)	[63]	
U(VI)	Colloïdes intrinsèques	Hydrolyse contrôlée par ajout de NaOH	U(VI) en milieu HNO <sub>3</sub> 1 M (NaOH 0,1 M, 25 °C, [U] = 4-24 mM)	32-37 nm (DLS)	[64]
		Hydrolyse contrôlée par dilution	U(VI) 0,1 M (eau souterraine naturelle, [U] = 1,2 10 <sup>-4</sup> M)	> 900 nm (DLS)	[65]
		Lixiviation à travers une matrice cimentaire	U(VI) 2,52 mM (dépôt sur une matrice cimentaire, [U] = 4,2-252 µM)	1,5-1,8 nm (SAXS)	[67]

OA : acide oléique, OAm : oléylamine, ODE : octadécène, DLS : Diffusion dynamique de la lumière, LIBD : Détection de rupture induite par laser, MET-HR : Microscopie électronique en transmission à haute résolution, SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles.

### 1.4.1.2 Cas du plutonium (IV)

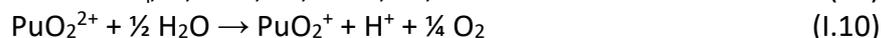
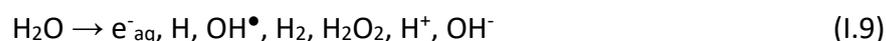
Depuis plus de 70 ans, il a été rapporté que des suspensions colloïdales de Pu(IV) peuvent se former en solution aqueuse et en conditions faiblement acides. Dans le cadre du projet Manhattan, Kraus décrivait déjà le comportement à l'hydrolyse du Pu(IV) et l'observation d'une solution verte opalescente lorsque des solutions de soude ou d'ammoniaque étaient ajoutées à des solutions de Pu(IV) en milieu acide nitrique ou sulfurique.<sup>[68,69]</sup> La forte densité de charge du Pu au degré d'oxydation (IV) facilite son hydrolyse et la condensation des produits formés, et ce même en conditions acides et à faible concentration en plutonium ( $10^{-6}$  M).<sup>[33,70]</sup> Ce phénomène indésirable du point de vue industriel a souvent été évité en se plaçant en milieu fortement acide et complexant (principalement l'acide nitrique dans le cadre du procédé PUREX). Néanmoins, la formation de nanoparticules colloïdales lors de procédés hydrométallurgiques peut contribuer à des problèmes de bilan massique et entraver certaines étapes liées à la préparation ou au recyclage du combustible nucléaire, mais aussi au démantèlement des installations nucléaires (sûreté, criticité, séparation, bilan massique, etc.). La formation de mousse a été rapportée suite à la formation de colloïdes lors d'étapes de concentration de solutions de Pu par évaporation ainsi que la formation d'émulsions lors d'étapes d'extraction par solvant.<sup>[68,71]</sup>

Plusieurs méthodes de synthèse de suspensions colloïdales de Pu(IV) rapportées dans la littérature sont résumées dans le **Tableau I.2**. La première technique consiste en la dilution dans l'eau pure d'une solution de Pu(IV) préalablement stabilisé en milieu acide faiblement complexant ( $\text{HNO}_3$ ).<sup>[72-75]</sup> Dans ces conditions, il est important de rappeler que du point de vue chimique, la formation d'espèces colloïdales issues de l'hydrolyse du Pu entre également en compétition avec la réaction de dismutation de Pu(IV) décrite précédemment, ce qui rend complexe la compréhension des mécanismes mis en jeu.<sup>[16,29,30,70]</sup> La formation d'une suspension colloïdale de couleur verte caractéristique apparaît plus ou moins rapidement en fonction de la concentration en plutonium, de la nature du milieu et du pH.<sup>[76,77]</sup> Bitea *et al.* ont montré que lorsque la concentration en Pu(IV) diminue, le pH de seuil d'hydrolyse augmente.<sup>[76]</sup> Les nanoparticules ainsi formées sont cristallines et présentent un diamètre de 2,9 nm (mesuré par microscopie électronique en transmission à haute résolution, MET-HR).<sup>[75]</sup> Une autre technique consiste à ajouter une base ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à une solution de Pu(IV) en milieu acide concentré.<sup>[31,41,70,78]</sup> Il en résulte une précipitation de particules de couleur verte, qui sont ensuite lavées avant une étape de peptisation. Les particules sont ainsi dispersées dans une solution acide diluée ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ). Dans certains cas, la peptisation peut être précédée par une étape de chauffage ou de calcination du précipité préalablement obtenu.

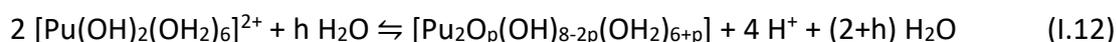
Dans d'autres cas, un solvant organique tel que le n-hexanol, a été utilisé pour extraire la fraction de  $\text{HNO}_3$  de la solution de Pu(IV) en milieu acide nitrique.<sup>[31,79]</sup> Le plutonium (IV) a tendance à se complexer avec les nitrates en solution pour former des complexes de formule  $[\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_n]^{(4-n)}$ , avec n compris entre 1 et 6. L'extraction permet de diminuer le rapport  $\text{HNO}_3/\text{Pu}$  et lorsqu'il atteint une valeur proche de 1, une suspension colloïdale peut être observée avec des particules ayant un diamètre inférieur à 10 nm (mesuré par MET).<sup>[31]</sup> La formation de colloïdes de 4,6 nm a été rapportée par plusieurs auteurs en chauffant à 85-95 °C une solution de Pu(IV) en milieu acide nitrique (pH = 1,3-1,4).<sup>[80,81]</sup> Plus récemment, Zhao *et al.* ont préparé des nanoparticules colloïdales de Pu en chauffant une solution de Pu(IV)  $1,6 \cdot 10^{-3}$  M à 60-80 °C pendant 30 min.<sup>[82]</sup> Leur formation est accompagnée d'un

changement de couleur de la solution de Pu(IV), qui passe d'un marron foncé à un vert émeraude typique.

L'auto-radiolyse du plutonium en solution aqueuse peut également conduire à la formation de nanoparticules colloïdales de Pu(IV).<sup>[83-85]</sup> La radiolyse de l'eau génère des espèces ioniques et radicalaires ainsi que des électrons solvatés tel qu'indiqué dans l'équation (I.9). Ces espèces peuvent se recombinaison en H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par exemple, ou intervenir dans les réactions d'oxydo-réduction du plutonium en solution.<sup>[83]</sup> Newton *et al.* ont étudié la formation de colloïdes intrinsèques de Pu(IV) par auto-radiolyse d'une solution de Pu(VI) à 10<sup>-4</sup> M et pour un pH compris entre 1,3 et 2,2.<sup>[84]</sup> Le mécanisme proposé repose sur la réduction par alpha-radiolyse de Pu(VI) en Pu(V). La dismutation de ce dernier permet d'accumuler Pu(IV) qui entre alors dans un processus d'hydrolyse conduisant à la formation de colloïdes (équations I.10 et I.11). Aussi, il a été montré que le stockage sur le long terme (atmosphère de boîte à gants) d'une solution de Pu(VI) diluée, obtenue à partir de l'oxydation de Pu(IV) sous traitement thermique, conduit à la génération lente d'une suspension colloïdale. Cette transformation est accompagnée d'un changement de couleur, passant de l'orange caractéristique de solutions de Pu(VI) au vert typique des colloïdes.<sup>[86]</sup> Des analyses par MET-HR ont confirmé la présence de nanoparticules de 2,9 nm. Dans certaines conditions, l'auto-radiolyse de Pu(III) a également été rapportée comme source de formation de colloïdes intrinsèques de Pu(IV).<sup>[85]</sup> Contrairement aux autres méthodes de synthèse décrites dans le **Tableau I.2**, les particules obtenues après auto-radiolyse de Pu(III) et caractérisées par spectroscopie de corrélation de photon (APS) sont nettement plus grandes (31,6 nm).



Récemment une voie de synthèse originale a été décrite par Dalodière *et al.*, en appliquant une onde ultrasonore de 20 kHz sur un échantillon pulvérulent de PuO<sub>2</sub> dispersé dans de l'eau pure et sous atmosphère réductrice Ar/(10%)CO.<sup>[75]</sup> Le mécanisme de formation sera détaillé dans la suite de ce chapitre. D'autres voies de synthèse ont été rapportées par Clark *et al.*, comme la réduction de solutions de Pu(V) ou l'oxydation de solutions de Pu(III) par O<sub>2</sub>.<sup>[16]</sup> Plusieurs études ont proposé des mécanismes de formation pour les colloïdes intrinsèques de plutonium. Certains auteurs ont proposé le complexe Pu(OH)<sub>n</sub><sup>(4-n)</sup> comme entité de départ pour la formation des colloïdes de Pu(IV).<sup>[87,88]</sup> D'un autre côté, Toth *et al.* ont suggéré un mécanisme en deux étapes impliquant une étape de nucléation (formation de dimères ou trimères), suivie d'une étape de croissance rapide.<sup>[89]</sup> Rothe *et al.* ont rapporté que la forme hydrolysée [Pu(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>2n+</sup> est le principal réactif dans la formation des colloïdes qu'ils décrivent comme des complexes oxo-hydroxo hydratés de formule Pu<sub>n</sub>O<sub>p</sub>(OH)<sub>4n-2p</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub> (0 < p < 2n) augmentant en taille suivant l'équation (I.12).<sup>[30]</sup> Les auteurs ont proposé un mécanisme reposant sur l'assemblage de sous-unités cubiques polymérisant tout en formant un squelette Pu-O-Pu (**Figure I.5**).



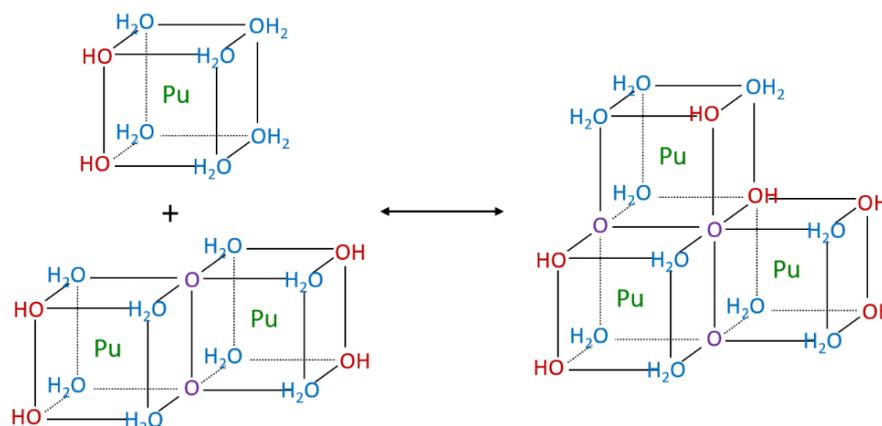


Figure I.5 : Représentation schématique du mécanisme de condensation de  $[\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  proposé par Rothe *et al.*<sup>[30]</sup>

Pendant longtemps, les colloïdes intrinsèques de Pu(IV) ont été considérés comme des espèces polymériques oxo-hydroxo amorphes et hydratées, jusqu'à ce que la caractérisation d'un monocristal d'un cluster oxo-hydroxo de Pu(IV) conduise à l'observation d'un spectre d'absorption vis-NIR similaire à celui classiquement observé pour les colloïdes de Pu(IV) en solution.<sup>[33,70,90]</sup> Soderholm *et al.* ont ainsi synthétisé des oxo-clusters de Pu(IV) par neutralisation d'une solution acide de Pu(IV) en utilisant divers hydroxydes alcalins et du peroxyde de dihydrogène.<sup>[90]</sup> Les cristaux obtenus se sont révélés correspondre à un complexe polynucléaire composé de 38 atomes de Pu(IV) ayant pour formule  $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8]^{14-}$ . Cet oxo-cluster s'est avéré être constitué d'un cœur de  $\text{PuO}_2$  déformé contredisant l'hypothèse d'un polymère de Pu hydraté pour le colloïde de Pu(IV). La présence de liaisons Pu-OH n'a pas été observée dans l'oxo-cluster  $\{\text{Pu}_{38}\}$  tendant à favoriser un mécanisme de formation reposant uniquement sur des réactions d'oxolation.<sup>[33,90]</sup> De récents travaux menés par Sigmon et Hixon ont conduit à la synthèse de plus petits clusters oxo-hydroxo de plutonium formés de 16 et 22 atomes de Pu au degré d'oxydation (IV).<sup>[9]</sup> Par analogie avec le cluster  $\text{Pu}_{38}$ , ces nouvelles entités possèdent également un cœur ayant une structure similaire à celle de  $\text{PuO}_2$  déformé, mais présentent cependant des groupements hydroxyles en surface. La longueur de liaison de ces derniers a tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille du cluster (**Figure I.6**). L'observation de complexes polynucléaires composés de 6 atomes de Pu(IV) reliés par des ponts oxo et hydroxo a permis de confirmer cette tendance et suggère finalement que les nanoparticules colloïdales de Pu(IV) peuvent résulter d'une succession de réactions d'olation et d'oxolation.<sup>[91]</sup>

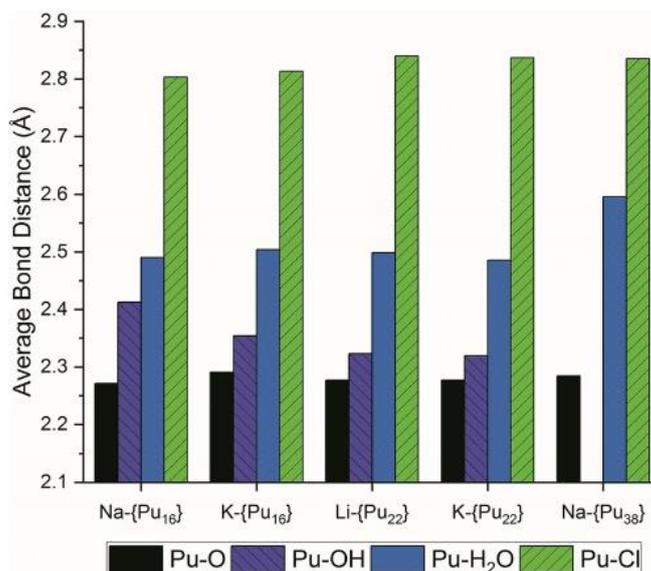


Figure I.6 : Longueurs des liaisons Pu-O, Pu-OH, Pu-H<sub>2</sub>O et Pu-Cl déterminées dans différents clusters de Pu (Pu<sub>16</sub>, Pu<sub>22</sub> et Pu<sub>38</sub>). D'après Sigmon et Hixon.<sup>[9]</sup>

Dans la littérature, les nanoparticules de PuO<sub>2</sub> sont généralement synthétisées à partir de la décomposition d'un précurseur sous haute température (**Tableau I.2**).<sup>[60,61,92,93]</sup> Plusieurs méthodes ont été rapportées, en utilisant notamment les oxalates de plutonium. Leur décomposition thermique a permis d'obtenir des plaquettes micrométriques constituées de nanoparticules de PuO<sub>2</sub> (échantillon nanostructuré), alors qu'un traitement hydrothermal a permis la formation d'agglomérats sphériques.<sup>[61,92]</sup> Hudry *et al.* ont étudié la formation de nanoparticules de Pu par décomposition solvothermale de nitrate de plutonyl.<sup>[93]</sup> Cette approche a permis d'obtenir des NPs de PuO<sub>2</sub> non-agglomérées avec une morphologie de sphère ou de bâtonnets. Des études ont montré la précipitation rapide de nanoparticules de PuO<sub>2</sub> par ajout d'une solution alcaline concentrée (NaOH, NH<sub>4</sub>OH) à une solution de plutonium.<sup>[94-97]</sup> Ne nécessitant pas de traitement thermique, cette méthode peut être comparée avec la préparation des colloïdes de Pu(IV). Le précipité vert obtenu est composé de NPs de PuO<sub>2</sub> cristallines et monodisperses, quel que soit le degré d'oxydation du Pu avant ajout de la base.<sup>[96]</sup> Récemment, Gerber *et al.* ont caractérisé les NPs de Pu(IV) précipitées, obtenues par ajout d'ammoniaque à une solution acide de Pu(IV).<sup>[94]</sup> Les auteurs ont conclu que des nanoparticules cristallines de PuO<sub>2</sub> de 2 nm pouvaient être observées pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 10. Aussi, la présence de Pu(III) et Pu(VI) en solution a été observée pour les échantillons à pH = 1 et cela a été attribué à la dissolution des NPs en conditions acides.

Tableau I.2 : Sélection de méthodes de synthèse de nanoparticules de Pu(IV) décrites dans la littérature.

Nanoparticules	Méthode de synthèse	Précurseurs utilisés (conditions expérimentales)	Taille des particules	Références
Colloïdes intrinsèques	Hydrolyse contrôlée par dilution	Pu(IV) en milieu acide nitrique (H <sub>2</sub> O, 25 °C, [Pu] = 1-10 mM)	2,6 nm (SAXS) 2,9 nm (MET-HR)	[74,75]
	Concentration par chauffage	Pu(IV) en milieu acide nitrique (60-95 °C, [Pu] = 1,6 mM)	2-3 nm (MET) 4,6 nm (SANS)	[80-82]
	Neutralisation en milieu basique	Pu(IV) en milieu HCl (NaOH, [Pu] = 0,2 mM)	5 nm (LIBD)	[70,78]
	Extraction liquide-liquide	Pu(IV) en milieu acide nitrique (n-hexanol, rapport molaire NO <sub>3</sub> /Pu = 1)	< 10 nm (MET)	[31]
	Ultrafiltration d'une solution de Pu(IV)	Pu(IV) en milieu HClO <sub>4</sub> 1 M (ultrafiltration 10 kD)	< 5 nm (MET)	[98]
	Auto-radiolyse d'une solution de Pu(VI)	Solution de Pu(VI)	2,9 nm (MET-HR)	[83,84,86]
	Auto-radiolyse d'une solution de Pu(III)	Solution de Pu(III)	32 nm (APS)	[85]
	Sonochimie	Nanopoudre de PuO <sub>2</sub> (sonolyse à 20 kHz, H <sub>2</sub> O, Ar/(10%)CO, 30 h)	7,1 nm (MET-HR) 5,7 x > 30 nm <sup>2</sup> (SAXS)	[74,75]
Oxyde nanostructuré	Décomposition thermique (agglomérat sous forme de plaquettes micrométriques)	Oxalate de Pu(IV) ou Pu(III) (485 °C, 2-12 h)	5,2-200 nm (MET-HR)	[99]
Nanoparticules de PuO <sub>2</sub>	Décomposition hydrothermale (agglomérats sphériques de 100-300 nm)	Pu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (95 °C, 120 h)	2,6 nm (MET)	[61,92]
	Décomposition solvothermale (nano-sphères et nano-bâtonnets)	[PuO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O (BnOBn/OA/OAm, 280 °C, 30 min, N <sub>2</sub> )	3,2 nm (MET)	[93]
	Neutralisation en milieu basique (nanoparticules monodisperses)	Pu en milieu acide (degré III, IV, V ou VI) (NaOH ou NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O, [Pu] = 0,6 mM)	2,3-3,2 nm (MET)	[94-97]

BnOBn : éther benzylique, OA : acide oléique, OAm : oléylamine, APS : Spectroscopie de corrélation de photon, LIBD : Détection de rupture induite par laser, MET-HR : Microscope électronique en transmission à haute résolution, SANS : Diffusion des neutrons aux petits angles, SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles.

#### I.4.2. Stabilité et solubilité des nanoparticules colloïdales dans l'environnement

En solution aqueuse, les colloïdes peuvent interagir, s'adsorber ou se dissoudre, selon les propriétés du milieu de dispersion. Priyadarshini *et al.* ont étudié la stabilité de suspensions colloïdales d'U(IV) et ont observé une augmentation rapide du diamètre moyen (agrégation des particules) dans les premières heures suivant la synthèse.<sup>[55]</sup> L'ajout d'électrolytes dans une solution colloïdale peut également faciliter l'agrégation des particules et leur précipitation. D'après Yariv *et al.*, les colloïdes de plutonium voient leur charge de surface passer de positive à négative avec une augmentation du pH vers des valeurs alcalines et avec un point de charge nulle autour de pH = 8.<sup>[100]</sup> Cela signifie que ces espèces sont extrêmement stables pour des valeurs de pH faibles, du fait d'une charge de surface importante défavorisant le phénomène de coagulation. D'autres études rapportent des observations similaires, avec une forte stabilité à pH = 2 et une précipitation quasi-totale pour des pH supérieurs à 5.<sup>[101]</sup> Le comportement de phases colloïdales peut être aussi dépendant de la taille des nanoparticules qui les compose et de leur concentration en solution. Certaines études ont montré que les colloïdes de Pu(IV) voient leur comportement changer lors de leur vieillissement avec la précipitation et le grossissement des nanoparticules.<sup>[73]</sup>

De manière générale, les composés d'An(IV), comme les oxydes, sont peu solubles et sont donc supposés peu mobiles en conditions environnementales. De même, les espèces ioniques d'An(IV) peuvent être immobilisées par adsorption à la surface de matrices solides, comme la roche par exemple.<sup>[12]</sup> Cependant, des études ont montré que la formation de colloïdes intrinsèques résultants de l'hydrolyse et de la condensation des An(IV) peut modifier la solubilité apparente du Pu et favoriser la migration de ces espèces.<sup>[10-12]</sup> Afin de déterminer les constantes de solubilité des An(IV), les études existantes considèrent une phase solide correspondant à un mélange de deux phases, un hydroxyde amorphe  $[\text{An}(\text{OH})_{4(s)}]$  et un oxyde hydraté partiellement microcristallin  $\text{AnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Lors de sa dissolution, ce mélange de phases se retrouve en équilibre avec les espèces ioniques d'An(IV) (équations **I.13** et **I.14**).<sup>[29]</sup>



Dans le cas de l'uranium (IV), Manfredi *et al.* ont déterminé le produit de solubilité des phases cristallines de  $\text{UO}_2(\text{cr})$  (pH = 1) et d'oxydes amorphes hydratés  $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (pH = 3) par titration coulométrique.<sup>[28]</sup> Neck *et al.* ont référencé les différentes valeurs de solubilité pour  $\text{Pu}(\text{OH})_{4(s)}$  et  $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[29]</sup> Les constantes de solubilité référencées pour U(IV) et Pu(IV) sont présentées dans le **Tableau I.3**. En comparaison avec U(IV), les espèces uranyle en phase solide comme les oxo-hydroxydes ou carbonates d'uranyle présentent une solubilité nettement plus importante en milieu aqueux que l'oxyde hydraté d'U(IV).<sup>[18,102]</sup>

Tableau I.3 : Constantes de solubilité d'U(IV) et de Pu(IV) rapportées dans la littérature.<sup>[28,29,88]</sup>

log( $K_s$ )	U(IV)		Pu(IV)	
	$\text{UO}_2(\text{cr})$	$\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{PuO}_2(\text{cr})$	$\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	$-59,6 \pm 1,0$	$-54,1 \pm 1,0$	$-64,0 \pm 0,5$	$-58,5 \pm 0,7$

Bitea *et al.* ont étudié la formation des colloïdes de Pu en fonction du pH du milieu en couplant deux techniques de spectroscopie laser.<sup>[76]</sup> La formation de colloïdes est observée par LIBD lorsque la concentration en Pu(IV) diminue et que le pH augmente. Cela signifie que la limite

de solubilité est atteinte dans les conditions correspondantes. En réalisant différents points de formation de colloïdes en fonction du pH et de la concentration en Pu, une droite de solubilité de pente (-2) a pu être tracée. Sachant que le complexe dihydroxo  $[\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}]$  est prédominant et participe à la formation des colloïdes, la constante de solubilité de ces derniers a pu être estimée à  $\log(K_s) = -59 \pm 0,3$  à  $I = 0$ .<sup>[29,76]</sup>

## II. Analyses et caractérisations de colloïdes d'actinides

Dans la littérature, de nombreuses techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser les nanoparticules d'oxydes d'actinides et obtenir des informations sur leur taille, morphologie, structure et degré de cristallinité. La majorité de ces techniques sont décrites de façon plus détaillée dans le **Chapitre II** (matériels et méthodes). De manière générale, les colloïdes intrinsèques de plutonium (IV) ont été beaucoup plus étudiés que ceux formés à partir d'uranium (IV) ou d'uranium (VI).

### II.1. Analyses par spectrophotométrie d'absorption UV/Vis/NIR

Les espèces ioniques du plutonium possèdent un signal spectral en absorption Vis-NIR qui est caractéristique de leur degré d'oxydation et de leur structure en solution.<sup>[16]</sup> Les suspensions colloïdales de Pu(IV) (de couleur vert émeraude) présentent des bandes d'absorption spécifiques qui permettent de les distinguer des autres espèces de plutonium en solution (**Figure I.7**).<sup>[16,31]</sup> Ces bandes peu intenses sont observées à 578, 615, 688 et 735 nm. Les réactions de dismutation (équations **I.4** à **I.6**) présentées précédemment conduisent à l'accumulation de Pu(VI) observé à  $\lambda = 830$  nm et de Pu(III) moins visible sur la figure du fait de son plus faible coefficient d'extinction molaire et de la superposition des bandes d'absorption avec celles du colloïde (notamment entre 550 et 700 nm). De plus, le spectre du colloïde présente une forte absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 550 nm, généralement attribuée à un phénomène de diffusion de Mie, et qui témoigne de la présence de particules en suspension.

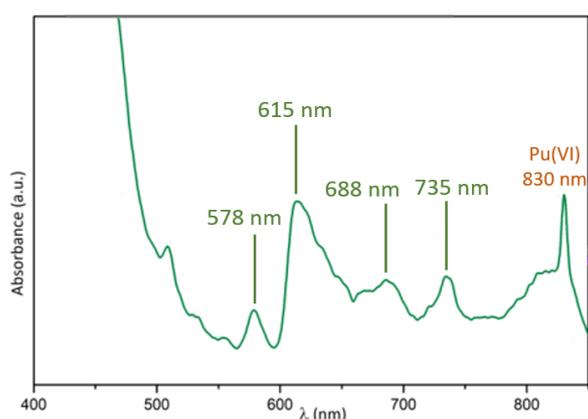


Figure I.7 : Spectre d'absorption vis-NIR d'une solution colloïdale de Pu(IV) préparée par dilution dans l'eau pure d'une solution concentrée de Pu(IV) en milieu acide nitrique ( $[\text{Pu}] = 5$  mM).

Tout comme le plutonium, les espèces d'uranium (IV) et (VI) en solution présentent des spectres d'absorption dans l'UV-visible-NIR caractéristiques.<sup>[103,104]</sup> Certaines études décrivent la variation des bandes d'absorption en fonction du niveau d'hydrolyse ou de complexation

des ions uranium en solution aqueuse.<sup>[104]</sup> Cependant, et à notre connaissance, il n'a pas été rapporté de spectres d'absorption spécifiques pour les colloïdes intrinsèques correspondants.<sup>[56]</sup>

## II.2. Caractérisation de la morphologie, structure et taille des particules colloïdales

La morphologie, la structure et la taille des particules colloïdales ont été étudiées dans la littérature avec différentes techniques d'analyse, dont les principales sont la microscopie électronique en transmission (MET) et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, pour *Small Angle X-ray Scattering*). Le MET est basé sur l'analyse de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière, et permet d'obtenir une image de l'échantillon préalablement déposé sur un support après séchage. D'un autre côté, le SAXS repose sur la mesure de la variation de l'intensité diffusée, en fonction d'un angle de diffusion, lors de l'exposition de l'échantillon à un faisceau de rayons X. Contrairement au MET, le SAXS permet une analyse des particules dans leur milieu d'origine, sans préparation préalable. Ces techniques sont détaillées dans le **Chapitre II**.

### II.2.1. Cas des nanoparticules d'uranium

La cristallinité des colloïdes intrinsèques d'uranium (VI) varie selon la méthode de synthèse et le pH du milieu alors que les particules d'U(IV) ont été rapportées comme étant amorphes.<sup>[56,57,65,67]</sup> La cristallinité des particules d'U(VI) a été étudiée par MET par Shi *et al.*, qui ont préparé des suspensions colloïdales d'U(VI) en diluant une solution de nitrate d'uranyle dans de l'eau naturelle souterraine et en ajustant le pH pour atteindre des valeurs neutres ou alcalines.<sup>[65]</sup> Pour un pH de 6,5, il apparaît que les particules sont amorphes, alors que pour un pH alcalin, il a été constaté que les échantillons sont composés de particules polycristallines (**Figure I.8**). La diffraction électronique réalisée suggère une similarité avec la structure de la Na-boltwoodite [Na(HSiUO<sub>6</sub>).H<sub>2</sub>O].

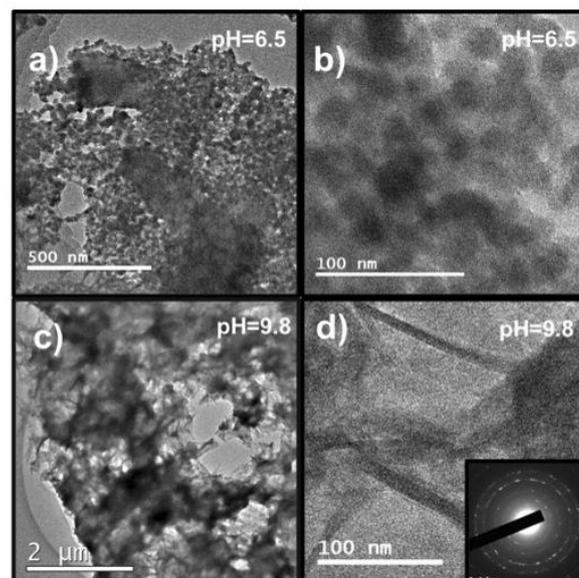


Figure I.8 : Images MET-HR de particules colloïdales d'U(VI) synthétisées dans de l'eau naturelle souterraine à (a, b) pH = 6,5 et (c, d) pH = 9,8. D'après Shi *et al.*<sup>[65]</sup>

Différentes études ont utilisé la diffusion dynamique de la lumière (DLS) dans le but de définir une distribution de taille de particules (**Tableau I.1**).<sup>[55,64,65]</sup> D'autres auteurs ont décrit l'utilisation de LIBD (*Laser Induced Breakdown Detection*) qui permet d'obtenir des informations sur la taille et la concentration des particules en solution. Cette technique est basée sur l'interaction non-linéaire des colloïdes avec un faisceau laser focalisé et qui conduit à la formation d'un plasma, accompagné d'une émission de lumière. Cette dernière est détectée par spectroscopie optique, et comparée à des références pour attribuer les différentes longueurs d'onde à des espèces connues. Des suspensions colloïdales faiblement concentrées ( $10^{-8}$  M) ont ainsi pu être analysées avec cette approche. Opel *et al.* ont obtenu des diamètres allant de 10 à 150 nm pour des particules d'U(IV) préparées par réduction électrochimique d'une solution d'U(VI).<sup>[56]</sup> Les auteurs ont rapporté que les particules ont tendance à être plus petites pour des concentrations en uranium plus importantes.

Plus récemment, la technique de SAXS a été appliquée dans le but de décrire la taille, la morphologie et la nature des interactions entre les nanoparticules, en les analysant directement dans leur milieu de synthèse.<sup>[67]</sup> Bots *et al.* ont ainsi pu suivre l'évolution d'une suspension colloïdale d'U(VI) et ont observé l'agrégation progressive des particules.<sup>[67]</sup> Les analyses SAXS ont ainsi démontré que les particules préparées par lixiviation d'une solution d'U(VI) sur une matrice cimentaire présentaient un diamètre d'environ 1,8 nm. Par ailleurs, il a été observé que les agrégats formés après seulement quelques heures de vieillissement évoluaient vers des tailles comprises entre 22 nm et 60 nm après plusieurs mois.

### II.2.2. Cas des nanoparticules de plutonium (IV)

Lloyd et Haire ont caractérisé par diffraction électronique des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) obtenus par extraction de l'acide nitrique de solutions aqueuses de Pu(IV) par un solvant organique et ont suivi leur évolution après stockage dans la boîte à gants.<sup>[31]</sup> Les auteurs ont décrit l'observation de particules nanométriques principalement amorphes ayant tendance à devenir plus cristallines et à grossir avec une structure similaire à PuO<sub>2</sub> et un diamètre de 2 nm. Thiyagarajan *et al.* ont obtenu aux grands angles un diagramme de diffraction de rayons X (DRX) similaire à celui observé pour PuO<sub>2</sub> confirmant la similarité des structures.<sup>[80]</sup> Une analyse réalisée par spectroscopie infrarouge (FTIR) a également confirmé ces résultats, en comparant des données acquises sur PuO<sub>2</sub> et des polymères (*i.e.* des colloïdes) de Pu(IV).<sup>[105]</sup>

Des suspensions colloïdales de Pu(IV) ont également été caractérisées par LIBD.<sup>[30,70]</sup> Walther *et al.* ont fait varier le pH de différentes suspensions colloïdales (concentration en Pu d'environ  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M) préparées par ajout de solutions aqueuses ou de NaOH à des solutions de Pu(IV).<sup>[70]</sup> Les caractérisations réalisées par LIBD ont permis de décrire des suspensions colloïdales composées de particules de 5 nm pour des pH compris entre 0,9 et 1,4, alors que pour des pH plus faibles aucune particule n'a été détectée. Cependant, il est important de noter que la limite de détection de cette technique est de 5 nm pour la taille des particules.

De nombreux travaux ont utilisé le MET pour déterminer la taille et la structure des colloïdes de Pu(IV).<sup>[31,75,98,106]</sup> Powell *et al.* ont caractérisé des colloïdes de Pu formés par dilution d'une solution de Pu(IV) (1  $\mu$ M) et ajout de NaOH pour atteindre une valeur de pH égale à 7.<sup>[106]</sup> L'analyse par MET-HR a permis d'illustrer la structure cubique face centrée (groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m) des particules avec un espace interréticulaire de 3,08 Å, en accord avec la structure de PuO<sub>2</sub> (**Figure I.9**). De récentes études utilisant la même technique de caractérisation pour

l'étude de colloïdes préparés par dilution dans l'eau pure d'une solution concentrée de Pu(IV) initialement en milieu acide nitrique, ont permis de confirmer ces résultats avec l'observation de particules nanométriques quasi-sphériques de 2-3 nm de diamètre.<sup>[75,99]</sup>

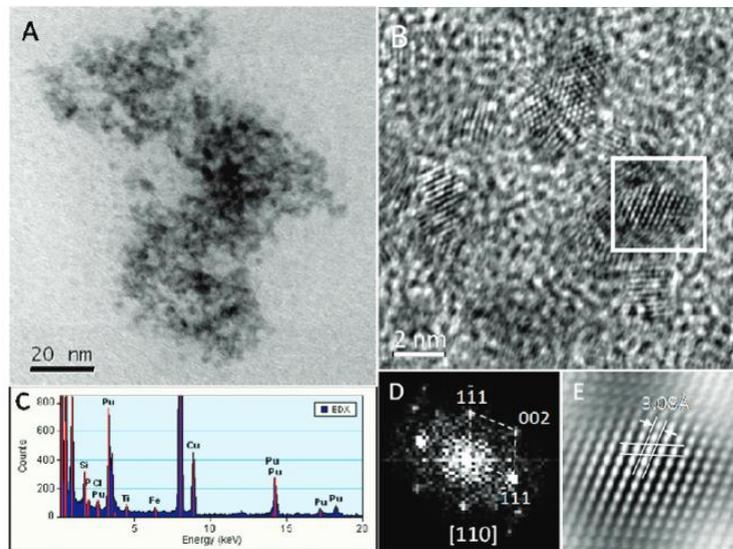


Figure I.9 : (A, B) Images MET-HR acquises sur des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) déposés sur un film de carbone à différents grossissements. (C) Spectre EDX. (D) FFT d'un colloïde de plutonium. (E) Image d'une nanoparticule permettant d'observer le réseau cristallin. D'après Powell *et al.*<sup>[106]</sup>

Différents auteurs ont utilisé des techniques de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ou de rayons X aux petits angles (SAXS) pour étudier les particules colloïdales en solution.<sup>[74,80]</sup> Le SANS est une technique analogue au SAXS, reposant sur la mesure d'une différence entre faisceaux incident et diffusé de neutrons, après passage à travers l'échantillon. Thiyagarajan *et al.* ont mesuré par SANS des tailles de particules colloïdales de Pu préparées par évaporation (chauffage).<sup>[80]</sup> Le traitement des données a indiqué la présence de formes allongées avec une longueur de 190 nm et un diamètre de 4,7 nm, ainsi qu'une certaine polydispersité (**Figure I.10a.**). Les auteurs ont également souligné l'influence de la méthode de synthèse, ainsi que celle de la température, sur les propriétés structurales des colloïdes formés.<sup>[80]</sup> Plus récemment, Micheau *et al.* ont caractérisé des colloïdes synthétisés par dilution de Pu(IV) dans l'eau pure ou par voie sonochimique en couplant le SAXS avec de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).<sup>[74]</sup> Les diagrammes obtenus (**Figure I.10b.**) ont démontré de réelles différences attribuées à la variation de morphologie et de taille entre les particules des deux échantillons. Dans le cas des colloïdes préparés par hydrolyse classique, les auteurs ont appliqué un modèle basé sur une structure analogue à PuO<sub>2</sub>, conduisant à l'observation de nanoparticules de forme sphérique ayant un diamètre de 2,6 nm, et se trouvant être en accord avec les mesures MET rapportées dans la littérature.<sup>[74,75,99]</sup> Les particules obtenues sous ultrasons ont plutôt été décrites par des formes plus allongées (lamelle ou disque) ayant une taille plus importante (5,7 nm d'épaisseur et plus de 30 nm de long). Cette différence peut être due à un phénomène d'agrégation ayant lieu durant le vieillissement de l'échantillon préparé en l'absence de contre-ions ou d'agents complexants.<sup>[74]</sup> En confrontant les données XAS aux données SAXS, les suspensions colloïdales de Pu(IV) ont été plus généralement décrites comme étant composées de nanoparticules composées d'un cœur de PuO<sub>2</sub>, entouré d'une couche de Pu-O désordonnée et potentiellement solvatée par les nitrates présents en solution.<sup>[74]</sup>

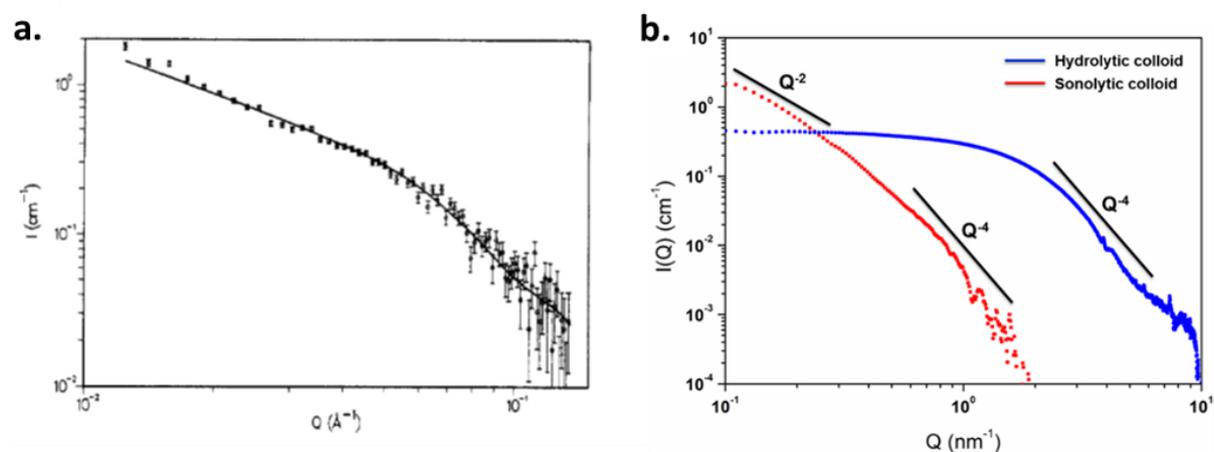


Figure I.10 : (a) Diagramme SANS acquis sur une solution de colloïdes de Pu ( $[\text{Pu}] = 0,12 \text{ M}$ ). D'après Thiyagarajan *et al.*<sup>[80]</sup> (b) Diagrammes SAXS acquis sur des colloïdes hydrolytiques (en bleu) et sonolytiques (en rouge). D'après Micheau *et al.*<sup>[74]</sup>

### II.3. Effet de la taille des particules colloïdales sur leur structure locale

De nombreux travaux décrivent l'étude de la structure locale des nanoparticules d'actinides par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, pour *X-ray Absorption Spectroscopy*).<sup>[56,57,74,75,78,98]</sup> Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'environnement électronique et atomique d'un atome absorbeur, grâce à l'analyse des interactions des électrons excités issus de l'atome absorbeur avec les atomes voisins, suite à des transitions électroniques spécifiques induites lors de l'exposition de l'échantillon sous le faisceau de rayons X. Sont ainsi obtenus des spectres EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Cette technique est détaillée dans le **Chapitre II**.

#### II.3.1. Cas des nanoparticules d'uranium

Des spectres EXAFS mesurés au seuil  $L_3$  de l'uranium ont permis de sonder la structure locale de colloïdes intrinsèques d'U(IV) préparés par réduction électrochimique d'U(VI).<sup>[56,57]</sup> Il a été montré que ces nanoparticules ont une structure similaire à celle de l'oxyde hydraté amorphe  $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . L'observation d'une sphère de coordination U-U illustre bien la présence d'une espèce polynucléaire en solution, différente des espèces ioniques d'U(IV) (**Figure I.11a.**)<sup>[57]</sup> Les colloïdes obtenus par électrolyse en milieu acide présentent des longueurs de 1,94 Å et 2,37 Å pour les liaisons U-O, et de 3,82 Å pour U-U, ce qui est bien en accord avec la structure d' $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Bots *et al.* ont utilisé cette technique pour la caractérisation de particules d'U(VI) issues de la lixiviation d'une solution d'U(VI) sur une matrice cimentaire.<sup>[67]</sup> Après ajustement des données EXAFS avec un modèle prenant en compte des liaisons U-O, U-Na et U-U, les auteurs ont suggéré que la structure des nanoparticules étudiées est similaire à celle de la clarkéite (**Figure I.11b.**).

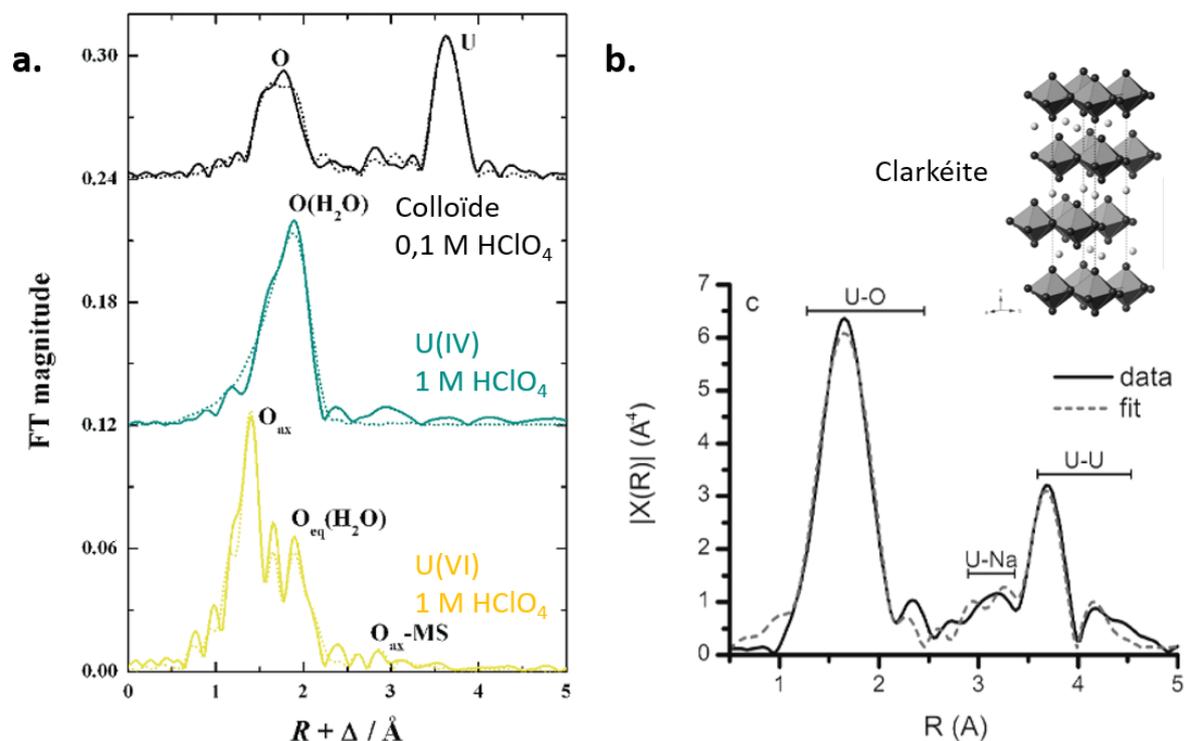


Figure I.11 : (a) Transformées de Fourier pondérées en  $k^3$  des spectres EXAFS (seuil  $L_3$  de U) acquis sur des colloïdes d'U(IV) (en noir) et sur les ions U(IV) (en vert) et U(VI) (en jaune). D'après Ikeda-Ohno *et al.*<sup>[57]</sup> (b) Transformée de Fourier des spectres EXAFS acquis au seuil  $L_3$  de l'uranium sur les nanoparticules d'U(VI). D'après Bots *et al.*<sup>[67]</sup>

### II.3.2. Cas des nanoparticules de plutonium (IV)

De manière générale pour les nanoparticules colloïdales de Pu(IV), les spectres EXAFS acquis au seuil  $L_3$  du Pu présentent des oscillations de faible amplitude correspondant à la liaison Pu-O, pour des valeurs de  $k$  faibles ( $2-10 \text{ \AA}^{-1}$ ). Pour des  $k$  plus grands ( $8-16 \text{ \AA}^{-1}$ ), les oscillations ont une amplitude plus importante et correspondent aux interactions Pu-Pu à plus longue distance (**Figure I.12a.**)<sup>[74,98]</sup> Les transformées de Fourier des spectres EXAFS correspondantes rendent compte des deux sphères de coordination Pu-O et Pu-Pu, ce qui est en accord avec la structure de  $\text{PuO}_2$  (**Figure I.12b.**).

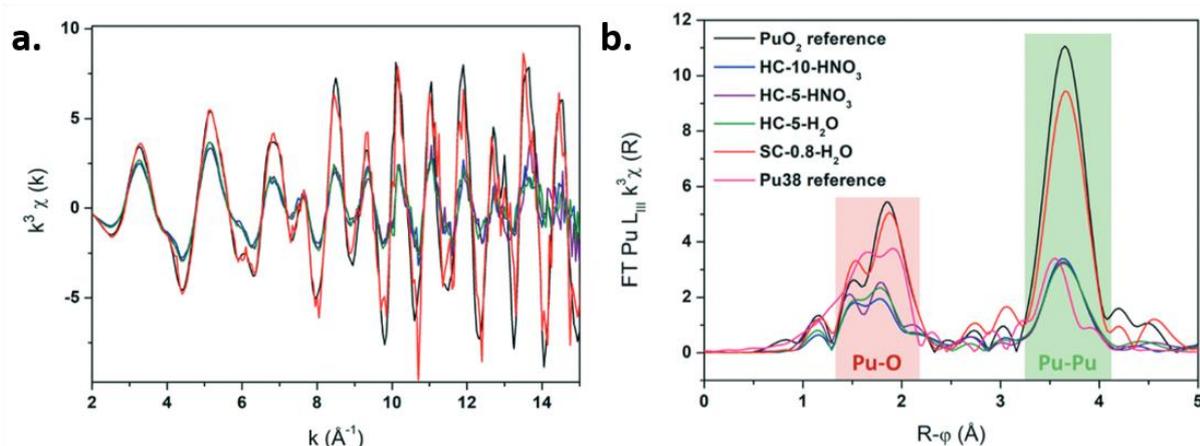


Figure I.12 : (a) Spectres EXAFS (seuil  $L_3$  du Pu) pondérés en  $k^3$  acquis sur des colloïdes hydrolytiques (HC) et sonolytiques (SC). (b) Transformées de Fourier correspondantes. D'après Micheau *et al.*<sup>[74]</sup>

Ekberg *et al.* ont caractérisé des colloïdes obtenus par ajout de NaOH à une solution de Pu(IV) en milieu acide.<sup>[78]</sup> Les auteurs ont décrit des particules correspondant à des assemblages polynucléaires à 5 ou 6 atomes de Pu, avec des distances de liaisons Pu-O et Pu-Pu égales à 2,29 Å et 3,79 Å, respectivement. La comparaison avec un spectre EXAFS acquis avec du PuO<sub>2</sub> « bulk » a permis de confirmer la similitude des structures locales pour ces échantillons. Micheau *et al.* ont étudié l'influence des conditions de synthèse des colloïdes intrinsèques sur leur structure locale.<sup>[74]</sup> Pour cela, ils ont analysé des particules formées par sonolyse de PuO<sub>2</sub>, ou par dilution d'une solution de Pu(IV) dans différents milieux (**Figure I.12**). Les paramètres structuraux obtenus sont assez similaires pour toutes les suspensions colloïdales en termes de sphères de coordination et distances associées. Un nombre de coordination Pu-Pu plus important a cependant été souligné dans le cas des colloïdes sonochimiques. La différence d'amplitude observable entre les transformées de Fourier des colloïdes et des références (PuO<sub>2</sub> et cluster Pu<sub>38</sub>), ainsi que les déformations des pics des liaisons Pu-O, ont été attribuées à la taille nanométrique des particules composant les échantillons et à la présence de rapport atomique surface/volume différents (effet de taille de particule). La variation des longueurs de liaisons Pu-O pourrait être attribuée à différents groupements présents en surface des particules tels que  $\mu_3$ -O, -OH ou -OH<sub>2</sub>.<sup>[30,74]</sup>

Dalodière *et al.* ont également caractérisé des colloïdes de Pu synthétisés par différentes approches.<sup>[75]</sup> L'analyse des données EXAFS a été effectuée en utilisant un modèle à trois couches pour la sphère de l'oxygène (distances courte, moyenne et longue de l'oxygène par rapport à l'atome absorbeur). Cette étude a mis en évidence la diminution du nombre d'interactions Pu-O<sub>medium</sub> dans la première sphère de coordination, ainsi que dans la deuxième sphère Pu-Pu, en lien avec la diminution de la taille des particules (**Figure I.13**). En revanche, il a été montré que le nombre d'interactions Pu-O<sub>court</sub> a tendance à augmenter lorsque la taille des particules diminue. Ces observations ont été attribuées aux effets de taille de particules pouvant être décrite au regard de leur structure locale comme étant des particules de PuO<sub>2</sub> présentant un désordre structural dépendant de la taille des particules.

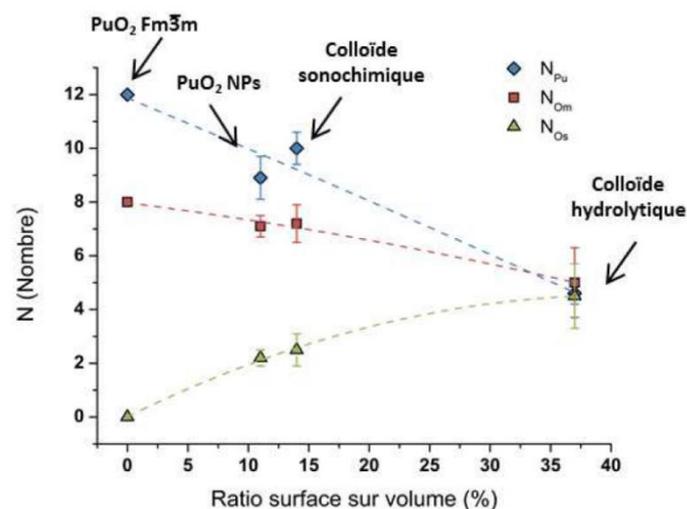


Figure I.13 : Evolution du nombre de coordination pour les liaisons Pu-Pu ( $N_{Pu}$ ), Pu-O<sub>medium</sub> ( $N_{Om}$ ) et Pu-O<sub>court</sub> ( $N_{Os}$ ) en fonction du rapport surface sur volume des particules de plutonium. D'après Dalodière *et al.*<sup>[75]</sup>

Les oxydes d'uranium (IV) et de plutonium (IV) cristallisent tous deux dans une structure cubique face centrée, de type fluorite. Récemment, Gerber *et al.* ont montré que l'importante

contribution des atomes de surface (rapport surface sur volume important) des nanoparticules d' $\text{UO}_2$  a tendance à augmenter leur réactivité.<sup>[63]</sup> Il a été ainsi observé que la vitesse d'oxydation est plus rapide et cette oxydation comprend une incorporation d'oxygène en excès dans leur structure formant  $\text{UO}_{2+x}$  ( $0 < x < 0,25$ ).<sup>[63,107,108]</sup> Plusieurs études ont rapporté que la structure cristalline ne change pas tant que le rapport O/U n'excède pas 2,25.<sup>[63,109,110]</sup> En comparaison,  $\text{PuO}_2$  est considéré comme la phase la plus stable des oxydes de Pu. Cependant, Haschke *et al.* ont démontré la formation de  $\text{PuO}_{2+x}$  ( $0 < x < 0,27$ ) suite à l'oxydation de  $\text{PuO}_2$  sous atmosphère humide.<sup>[111]</sup> L'existence de  $\text{PuO}_{2+x}$  reste controversée et la présence de cette phase dans les colloïdes intrinsèques de Pu(IV) (analyses EXAFS) n'a pas été réellement démontrée.

#### II.4. Etude du degré d'oxydation des nanoparticules colloïdales

La spectroscopie XAS permet également d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation et la géométrie locale de l'atome absorbeur, en analysant le spectre autour du seuil d'absorption. Cette zone correspond au XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). En général, les mesures sont réalisées au seuil  $L_3$  de l'uranium et du plutonium (transitions 2p-6d). La position de la raie blanche (saut de seuil) et la forme du spectre après-seuil sont caractéristiques du degré d'oxydation de l'atome absorbeur (**Figure I.14**).<sup>[63,98,112–114]</sup>

Pour l'uranium (IV) et (VI) en solution aqueuse, les positions en énergie des raies blanches au seuil  $L_3$  sont respectivement de 17166 eV et 17178 eV (**Figure I.14a**).<sup>[112,113]</sup> Pour le plutonium, les espèces aqueuses de Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI) mesurées au seuil  $L_3$  ont une raie blanche située à 18060, 18063, 18063 et 18065 eV, respectivement (**Figure I.14b**).<sup>[98,114]</sup> Contrairement à l'uranium, les énergies de saut de seuil des différentes espèces ioniques sont très proches, ce qui rend difficile la détermination de leur contribution potentielle dans les nanoparticules de  $\text{PuO}_2$  étudiées.<sup>[114]</sup> Pour les ions pentavalents et hexavalents (U(VI), Pu(V), Pu(VI)), l'apparition d'épaulements peut être notée dans la région d'après-seuil. Cela est dû aux liaisons *trans*-dioxo linéaires  $\text{An}=\text{O}$  et aux atomes présents dans le plan équatorial.<sup>[113,114]</sup>

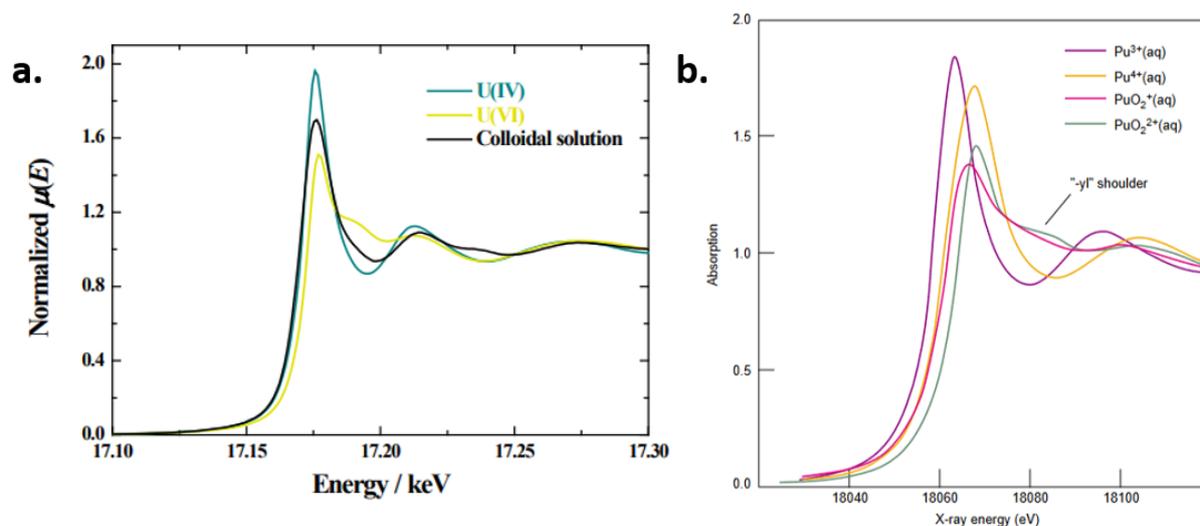


Figure I.14 : (a) Spectres XANES au seuil  $L_3$  du Pu acquis sur les espèces aquo Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI).<sup>[114]</sup> (b) Spectres XANES au seuil  $L_3$  de U acquis sur les espèces aquo U(IV) et U(VI), ainsi que sur une suspension colloïdale d'U(IV) obtenue par électrolyse.<sup>[57]</sup>

Les particules colloïdales d'U(IV) obtenues par réduction électrochimique d'une solution d'U(VI) ont montré une position de la raie blanche (seuil  $L_3$ ) identique à celle des ions U(IV) en solution (**Figure I.14a.**)<sup>[57]</sup> La prédominance du degré (IV) a ainsi pu être confirmée pour l'uranium dans les espèces colloïdales analysées. De plus, l'épaule caractéristique d'U(VI) n'est pas visible sur le spectre XANES de ces colloïdes, ce qui signifie que la réduction du degré (VI) au degré (IV) a été totale et qu'il n'y a, a priori, pas d'espèces uranyle dans le système.

De nombreuses études ont rapporté l'analyse de colloïdes intrinsèques de Pu(IV) par spectroscopie XANES au seuil  $L_3$  du plutonium. Les spectres XANES des colloïdes obtenus par Ekberg *et al.* après ajout de NaOH à une solution de Pu(IV) en milieu acide présentent une forte similarité avec le spectre XANES de Pu(IV) en solution aqueuse.<sup>[78]</sup> Rothe *et al.* ont étudié des suspensions colloïdales obtenues par dilution d'une solution de Pu(IV) acide dans de l'eau pure et les spectres XANES collectés ont montré un profil similaire ainsi qu'une même position de la raie blanche.<sup>[30]</sup> Ces différents résultats sont en accord avec la structure locale observée pour PuO<sub>2</sub> « bulk ». Aucune trace significative témoignant de la présence d'espèces plutonyle dans les particules étudiées n'a été notée.

Afin d'obtenir des informations plus précises sur les degrés d'oxydation, des mesures aux seuils  $M_{4,5}$  (transitions 3d-5f) peuvent être également réalisées. Ces seuils ciblent la couche électronique 5f (observation de la perte/gain d'électrons dans cette couche) qui est impliquée dans la sphère de coordination des An, ce qui permet d'étudier plus précisément leurs degrés d'oxydation.<sup>[95,115,116]</sup> De récents travaux ont décrit l'utilisation du XANES en mode de détection de fluorescence à haute résolution en énergie (HERFD, pour *High-Energy Resolution Fluorescence Detection*). Cette approche a permis d'améliorer significativement la résolution spectrale des données et d'avoir des informations plus précises sur les degrés d'oxydation et la structure électronique au sein des nanoparticules.<sup>[94,98,115]</sup> Vitova *et al.* ont réalisé des analyses HERFD au seuil  $L_3$  et  $M_5$  du Pu.<sup>[98]</sup> Après comparaison avec les différents degrés d'oxydation du plutonium présents en solution aqueuse, il est apparu que la raie blanche des colloïdes présente une position similaire à celle de Pu(IV)<sub>aq</sub>, confirmant ainsi la prédominance de ce degré d'oxydation dans les échantillons. Gerber *et al.* ont également caractérisé par HERFD (seuil  $M_4$  du Pu) des nanoparticules de Pu(IV) synthétisées par précipitation basique.<sup>[94]</sup> Cette analyse confirme la structure des NPs similaire à celle de PuO<sub>2</sub>, avec deux pics caractéristiques de Pu(IV) à environ 3969 eV et 3971 eV.

### III. Sonochimie des actinides

La sonochimie consiste en l'étude des réactions chimiques induites par l'effet d'une onde ultrasonore se propageant dans un milieu fluide. Depuis les années 1980, elle est devenue un domaine de recherche important dans plusieurs secteurs (énergie, médical, environnement, etc.). Aujourd'hui, elle peut être utilisée autant dans la dégradation de polluants que pour le traitement de surface, en passant par des réactions de polymérisation ou de synthèse de nanoparticules.<sup>[117-120]</sup> Son application dans le domaine des actinides est peu référencée dans la littérature. Cependant, les réactions sonochimiques en milieu aqueux peuvent être considérées comme une alternative intéressante pour la synthèse de composés ou le retraitement du combustible nucléaire, du fait des conditions de réaction douces qu'elle implique (température ambiante, pression atmosphérique, etc.). Des études montrent également l'influence des ultrasons sur le contrôle et la stabilisation de degrés d'oxydation

des ions actinide en solution, ainsi que sur la dissolution de composés d'actinides réfractaires tels que les oxydes.<sup>[121]</sup> Dans le cadre de ces travaux de thèse, la sonochimie n'a pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants dans le cas de la synthèse de nanoparticules de plutonium. Ainsi, l'emploi des ultrasons n'a été fait que dans le cas de l'uranium.

### III.1. Généralités sur la sonochimie

#### III.1.1. La cavitation acoustique

##### III.1.1.1 Description du phénomène

Les ultrasons peuvent être transmis dans tous les milieux possédant des propriétés élastiques. Leur propagation peut faciliter la rupture de liaisons moléculaires et participer à la formation d'espèces excitées et de radicaux libres hautement réactifs, ce qui permet d'augmenter de manière significative la réactivité du système. Cependant, leurs longueurs d'ondes étant beaucoup plus grandes que la taille des ions ou molécules, il n'y a pas de lien direct entre l'action des ultrasons sur les molécules et les effets observés. La sonochimie prend son origine dans le phénomène de cavitation acoustique qui comprend trois étapes successives : la nucléation, la croissance et l'implosion de micro-bulles remplies de gaz et de vapeur de solvant (**Figure I.15**).<sup>[122,123]</sup>

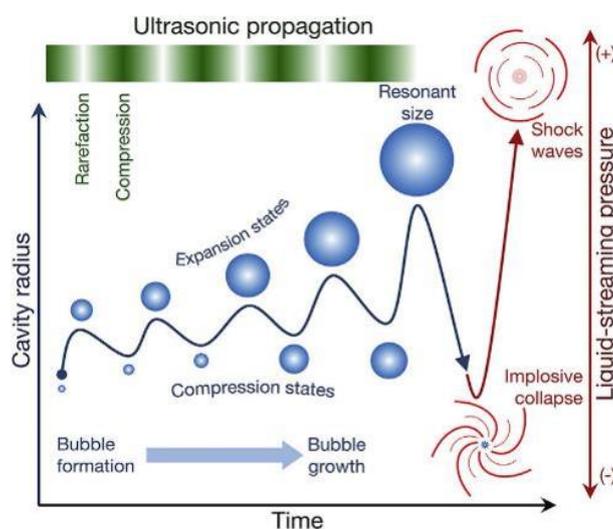


Figure I.15 : Représentation schématique du phénomène de cavitation acoustique.

De façon plus détaillée, l'étape de nucléation consiste en la formation de cavités lorsque des ultrasons sont propagés dans un milieu fluide. Elle peut être facilitée par l'existence préalable de nucléii, qui constituent des zones de faiblesse dans l'homogénéité du liquide. La nucléation peut avoir lieu en solution ou à la surface de surfaces solides éventuellement présentes dans le milieu. Ces bulles pourront entrer dans les étapes successives du processus de cavitation acoustique mais la coalescence de bulles de petites tailles mobiles dans le milieu peut favoriser leur disparition. Deux types de cavitation ont été décrits en fonction de l'intensité des ultrasons appliqués dans le milieu : la cavitation stable quand l'intensité est d'environ  $1 \text{ W.cm}^{-2}$ , et la cavitation transitoire lorsque l'intensité est supérieure à  $10 \text{ W.cm}^{-2}$ .<sup>[124]</sup>

L'étape de croissance des bulles préalablement formées résulte d'une succession de phases de compression (haute pression) et de raréfaction (basse pression) de l'onde acoustique. Lors

de la compression, la bulle se contracte et voit sa taille diminuer, puis croître lors de la phase de raréfaction. L'augmentation du volume moyen de la bulle est due au transfert de gaz dissous résultant d'un échange à l'interface bulle/solution, qui est favorisé par l'augmentation de la surface de la bulle lors de l'expansion (*i.e.* diffusion rectifiée). Lorsque la bulle atteint un diamètre critique (environ 150  $\mu\text{m}$  à 20 kHz), elle entre en résonance avec l'onde ultrasonore provoquant alors son implosion rapide et violente.<sup>[125,126]</sup> Les bulles formées lors d'une cavitation stable durent de nombreux cycles et leur taille oscille autour d'un diamètre moyen. Au contraire, celles produites pendant la cavitation transitoire durent rarement plus d'un cycle. Elles ont tendance à grandir rapidement (environ deux fois leur taille initiale), ce qui limite la diffusion de gaz à l'intérieur de la bulle. Lorsqu'elles ne peuvent plus absorber l'énergie des ultrasons, elles implosent de manière plus violente que dans le cas d'une cavitation stable.<sup>[127]</sup> A la suite de l'implosion, de nouvelles bulles plus petites sont formées, elles sont destinées à croître ou à se dissoudre si leur volume est trop faible.

Les conditions extrêmes (haute température et haute pression) générées dans la bulle au moment de son implosion entraînent une modification de son environnement proche.<sup>[128]</sup> Deux zones de réactivité peuvent être observées : l'intérieur de la bulle et son interface. Au sein de la bulle, la phase gaz est soumise à des températures et pressions très élevées, qui facilitent la formation d'espèces excitées et radicalaires. A l'interface de la bulle, une fine couche de liquide surchauffé entoure la zone d'implosion. Des réactions radicalaires ou des décompositions thermiques pourront avoir lieu dans cette région restreinte.<sup>[129]</sup> Les espèces ainsi générées dans le cœur de la bulle ou à l'interface pourront alors diffuser vers le reste de la solution et réagir. Il a également été rapporté que des conditions hydrothermales peuvent être atteintes localement à l'interface des bulles lors de leur implosion, du fait des conditions extrêmes générées.<sup>[130]</sup>

### *III.1.1.2 Théorie du point chaud et formation de plasma*

La théorie du point chaud permet d'expliquer les effets sonochimiques observés dans certaines conditions. Elle est basée sur l'hypothèse d'une croissance de bulle isotherme et de son implosion quasi-adiabatique. En effet, il est considéré que l'augmentation de la température du gaz dans la bulle est trop rapide pour un possible transfert de chaleur. Cela explique les conditions extrêmes atteintes localement pendant une durée de l'ordre de la microseconde.<sup>[131]</sup> Cependant, ce modèle repose sur une approximation importante et ne permet pas de justifier tous les phénomènes observés en sonochimie.

Plus récemment, l'étude de la sonoluminescence a permis une meilleure compréhension des conditions issues du phénomène de cavitation acoustique et que la théorie du point chaud ne peut pas expliquer. Ce phénomène consiste en l'émission de lumière se propageant de l'UV au proche infrarouge et ayant lieu au moment de l'implosion de bulles de cavitation. Cela a mis en évidence la formation d'un plasma hors-équilibre dans les bulles de cavitation. Des études basées sur ce phénomène ont ainsi été réalisées dans l'eau pure sous atmosphère saturée en gaz noble, ce qui a permis de mieux caractériser les bulles de cavitation, les conditions extrêmes (température et pression) atteintes en leur sein, ainsi que la nature des espèces excitées et ionisées qui y sont générées.<sup>[132-135]</sup>

### III.1.1.3 Paramètres influençant la cavitation acoustique

La cavitation acoustique est sensible aux propriétés des ultrasons propagés dans le milieu (fréquence, intensité, puissance acoustique).<sup>[136,137]</sup> De manière générale, à haute fréquence, les bulles vont imploser plus rapidement qu'à basse fréquence, ce qui signifie que les bulles de cavitation vont être plus nombreuses avec un diamètre moyen plus petit.<sup>[136]</sup> De ce fait, le rapport surface sur volume des cavités est plus important, ce qui se traduit par une amélioration des transferts au niveau de l'interface bulle/liquide.<sup>[130,132]</sup> Les propriétés du milieu réactionnel (température du milieu, viscosité, gaz dissous) peuvent également avoir une influence sur le phénomène de cavitation acoustique.<sup>[136,137]</sup> Par exemple, les variations de température du milieu peuvent affecter la tension de surface ou la viscosité du liquide, et ainsi modifier les conditions de nucléation ou de croissance des bulles. La géométrie du réacteur est un paramètre important à considérer afin d'anticiper la répartition des ondes dans le milieu.<sup>[138,139]</sup> De plus, le type de source ainsi que la taille de la surface émettrice d'ultrasons (sonotrode, transducteur) peut influencer de manière significative les conditions de cavitation.<sup>[137]</sup>

Des effets secondaires peuvent également diminuer l'efficacité de la cavitation acoustique, comme par exemple, l'augmentation de la température du milieu réactionnel, l'atténuation du champ acoustique par la présence de solides ou encore de l'érosion de la sonde émettrice.<sup>[130]</sup>

## III.1.2. Les effets physiques et chimiques des ultrasons

### III.1.2.1 Effets physiques

L'implosion des bulles de cavitation peut être influencée en fonction du milieu dans lequel a lieu ce phénomène. Dans le cas d'un milieu liquide homogène, les bulles implosent de manière symétrique ou quasi-symétrique. A l'opposé, si le milieu est hétérogène (solide/liquide) et si la cavitation acoustique se produit à proximité d'une surface solide étendue, l'implosion pourra devenir asymétrique et impliquer la formation de micro-jet ayant une vitesse pouvant atteindre  $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  à 20 kHz (**Figure I.16**).<sup>[140,141]</sup> Ce phénomène est utilisé pour le nettoyage de surface à l'aide d'ultrasons. Par ailleurs, l'implosion de bulles de cavitation sphériques conduit à la formation d'ondes de choc caractérisées par une vitesse très élevée et une pression locale importante. Combinés aux micro-jets, ces effets peuvent impliquer un changement de l'état de surface des solides présents dans le milieu, la dépassivation de métaux, la fracturation de particules, ou encore leur collision violente, pouvant alors modifier leur réactivité ou leur composition.<sup>[142,143]</sup> Il a été montré qu'à basse fréquence (20 kHz), l'érosion est plus importante du fait de la taille de résonance plus élevée des bulles de cavitation.<sup>[144]</sup> Des courants acoustiques peuvent également être observés, suite à l'apparition d'un gradient de pression dû à l'atténuation des ondes acoustiques dans le milieu. Ils se traduisent par un mouvement régulier du fluide et permettent d'augmenter les transferts de chaleur ou de matière.<sup>[145,146]</sup> La formation locale d'ondes de choc issues de l'implosion des bulles de cavitation peut également provoquer des micro-courants acoustiques.<sup>[147]</sup>

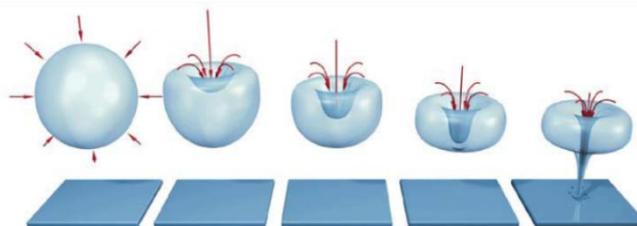


Figure I.16 : Représentation schématique de la formation d'un micro-jet.<sup>[130]</sup>

### III.1.2.2 Effets chimiques

Les effets chimiques résultant du phénomène de cavitation acoustique sont directement liés aux conditions extrêmes obtenues au sein des bulles lors de leur implosion. En effet, ces conditions peuvent permettre la rupture homolytique de liaisons covalentes de certaines molécules et conduire à la formation d'espèces radicalaires en solution. Ces radicaux hautement réactifs peuvent se recombinaison ou réagir avec les solutés présents en solution.

#### - Sonolyse de l'eau

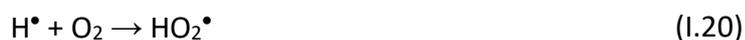
La rupture des molécules d'eau en présence d'un gaz noble sous ultrasons conduit à la formation de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ . Cette réaction est présentée en (I.15) (avec « ))) » représentant l'effet des ultrasons sur le milieu), et a été largement étudiée dans la littérature.<sup>[148-150]</sup>



Les réactions concernant les radicaux formés dépendent de l'atmosphère gazeuse du milieu. Sous atmosphère d'argon, les radicaux  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$  hautement réactifs se recombinaison à l'intérieur de la bulle pour former principalement  $\text{H}_2\text{O}$  (équation I.16). Cependant, du peroxyde de dihydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) peut également être obtenu, suite à la diffusion de quelques radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (environ 20 %) à l'interface de la bulle, où la température est plus faible (équations I.17 et I.18).<sup>[151,152]</sup> Les radicaux  $\text{H}^\bullet$  peuvent se recombinaison en phase gaz dans la bulle de cavitation pour former du dihydrogène (équation I.19).<sup>[153,154]</sup> Les radicaux formés ayant une durée de vie très courte, la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  formée est considérée comme un indicateur permettant d'évaluer l'activité sonochimique dans un milieu aqueux.<sup>[155]</sup>

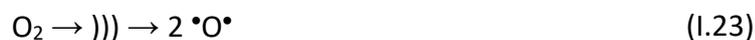


En présence d'oxygène dans un mélange de gaz, de nouvelles réactions sont observables impliquant les molécules d' $\text{O}_2$ , comme le piégeage des radicaux  $\text{H}^\bullet$  dans les bulles de cavitation (équation I.20) qui empêche leur recombinaison avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Aussi, il a été montré dans la littérature que la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est favorisée dans ces conditions, avec la présence de radicaux hydroperoxydes (équations I.21 et I.22).<sup>[156,157]</sup>

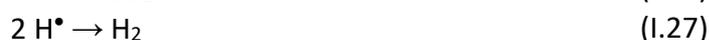




A haute fréquence ultrasonore, les molécules d'O<sub>2</sub> peuvent se dissocier à l'intérieur des bulles de cavitation, ce qui favorise la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu, comme le montrent les équations **I.23** à **I.25**.<sup>[158]</sup>

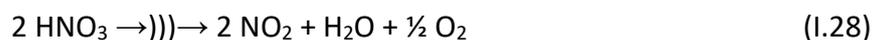


En présence de monoxyde de carbone, le piégeage des radicaux OH<sup>•</sup> observé, augmentant la quantité de radicaux H<sup>•</sup> présents au sein de la bulle de cavitation. La génération de H<sub>2</sub> en phase gaz est favorisée dans ces conditions (équations **I.26** et **I.27**).<sup>[159,160]</sup>



#### - Sonolyse en milieu nitrique

L'application d'ultrasons en milieu nitrique présente un intérêt important pour la recherche, en lien avec le retraitement du combustible nucléaire.<sup>[121]</sup> La sonolyse de solutions aqueuses d'acide nitrique conduit à l'accumulation d'acide nitreux en solution et de NO<sub>x</sub> en phase gaz (équation **I.28**). Dans le cas de solutions plus concentrées, l'acide nitreux peut être obtenu via la dégradation de HNO<sub>3</sub> dans la bulle, ainsi que par des réactions avec les NO<sub>x</sub> dans le milieu (équations **I.29** à **I.31**).<sup>[161,162]</sup>



Les molécules de HNO<sub>2</sub> sont également le résultat de la thermolyse des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> à l'interface bulle-solution (équation **I.32**).<sup>[163]</sup> L'acide nitreux peut ensuite être consommé, sous ultrasons, pour former des NO<sub>x</sub> (équation **I.33**).



Dans ces conditions, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagit rapidement avec l'acide nitreux, ce qui empêche son accumulation dans le milieu (équation **I.34**).<sup>[164]</sup> Cette réaction peut être contrôlée grâce à l'utilisation d'agents anti-nitreux comme le nitrate d'hydrazinium ou l'acide sulfamique. Ces composés vont réagir avec HNO<sub>2</sub> et permettre l'accumulation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui présente, par ailleurs, un rendement plus élevé que celui observé dans l'eau pure.<sup>[165]</sup> Ceci est la conséquence du piégeage des radicaux OH<sup>•</sup> par les ions nitrates, comme le montre l'équation (**I.35**). Les radicaux NO<sub>3</sub><sup>•</sup> ainsi formés conduisent à l'accumulation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (équation **I.36**) en utilisant un seul radical OH<sup>•</sup> alors que Deux sont nécessaires dans l'eau pure.<sup>[166,167]</sup>



## III.2. Application de la sonochimie aux actinides

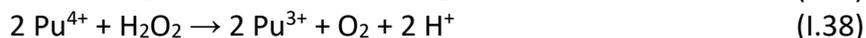
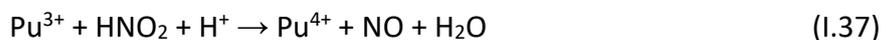
### III.2.1. Réactivité des actinides sous ultrasons

#### III.2.1.1 En solution homogène

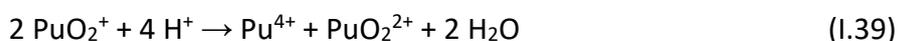
L'application du champ ultrasonore dans une solution d'actinides peut influencer les réactions d'oxydo-réduction.<sup>[168]</sup> La cavitation acoustique n'a pas d'effets directs sur ces réactions chimiques. Par contre la modification sonochimique de la composition du milieu (*e.g.* formation de  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ , etc.) pourra permettre d'orienter le caractère réducteur ou oxydant du milieu dans lesquels les ions actinide sont présents. La majorité des études rapportées dans la littérature ont été réalisées en milieu acide nitrique. Cela présente un intérêt par rapport aux procédés du cycle du combustible nucléaire (particulièrement, le procédé PUREX), où la connaissance de la chimie des actinides en milieu nitrique et le contrôle des degrés d'oxydation de l'uranium et du plutonium sont importants.

Dans le cas de l'uranium, il a été montré que l'oxydation d'U(IV) en U(VI) dans  $\text{HNO}_3$  (0,1-1 M) est auto-catalytique du fait de la génération de  $\text{HNO}_2$  et de  $\text{NO}_x$  sous ultrasons à basse fréquence (44 kHz, 1 W.cm<sup>-2</sup>, Ar, 25 °C).<sup>[169]</sup> Cette réaction a également été observée en milieu acide chlorhydrique dans les mêmes conditions, mais en appliquant une intensité acoustique plus élevée (> 3 W.cm<sup>-2</sup>). Toraishi *et al.* ont étudié la réduction de l'uranium du degré (VI) à (IV) en présence d'un catalyseur à base de platine dispersé dans différentes solutions acides, sous atmosphère inerte et à haute fréquence ultrasonore (600 kHz, 3 W.cm<sup>-2</sup>, Ar, 25 °C).<sup>[170]</sup> Les auteurs obtiennent une conversion d'environ 40% dans HCl 1 M après 4 heures de traitement.

Tout comme pour l'uranium, plusieurs études ont montré que l'oxydation sonochimique à basse fréquence ultrasonore de Pu(III) en Pu(IV) peut être observée du fait de la formation auto-catalytique de  $\text{HNO}_2$  en milieu acide nitrique (équation **I.37**).<sup>[168,171]</sup> Par ailleurs, la réduction de Pu(IV) peut être observée en présence d'agents anti-nitieux (nitrate d'hydrazinium, acide sulfamique) qui permettent d'inhiber la formation de  $\text{HNO}_2$  en favorisant l'accumulation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et sa réaction avec Pu(IV) (équation **I.38**).<sup>[171]</sup>



La dismutation de Pu(V) en Pu(IV) et Pu(VI) dans l'acide nitrique (0,25-1 M) a été étudiée par Nikitenko *et al.* sous irradiation ultrasonore (22 kHz, 0,9 W.cm<sup>-2</sup>, Ar, 20 °C).<sup>[172]</sup> Dans ce travail, les auteurs ont décrit l'utilisation d'acide oxalique pour stabiliser le Pu(IV) et éviter sa réduction en Pu(III). La réaction de dismutation peut être décrite par l'équation (**I.39**).



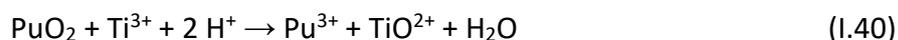
Récemment, Dalodière *et al.* ont préparé une solution de Pu(V) par réduction de Pu(VI) sous atmosphère oxydante (Ar/(20%)O<sub>2</sub>) en appliquant différentes fréquences ultrasonores.<sup>[173]</sup> Ce

phénomène a été attribué à la génération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de la sonolyse. Les auteurs ont montré que la réaction de réduction dépend de la fréquence ultrasonore utilisée et que la cinétique est plus rapide à 203 kHz (quelques heures contre plusieurs jours à 20 kHz), pour une concentration en plutonium de 1,2 mM et un pH égal à 2,8.

### III.2.1.2 En milieu hétérogène solide/liquide

Plusieurs études décrivent la sonolyse de matériaux d'actinides en solution aqueuse diluée.<sup>[168,174,175]</sup> L'application de la sonochimie dans ce domaine permet une combinaison des effets chimiques (génération d'espèces rédox) et physiques (fragmentation, érosion du solide, etc.) issus du phénomène de cavitation acoustique. De manière générale, il a été observé une fragmentation importante des solides traités (division du solide, augmentation de la surface spécifique), la dissolution facilitée de matériaux réfractaires ainsi qu'une amélioration de leur réactivité. Ces propriétés présentent un intérêt pour les procédés de dissolution industriels utilisés pour le recyclage du combustible nucléaire usé. Il est important de rappeler que la dissolution de PuO<sub>2</sub> est actuellement réalisée dans de l'acide nitrique concentré, en présence d'Ag ; des approches alternatives pourraient faciliter certaines étapes que ce soit à l'échelle du laboratoire ou de l'industrie.

Nikonov et Shilov ont étudié l'influence des ultrasons sur la dissolution de NpO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> en solution basique, sous atmosphère d'ozone.<sup>[176]</sup> Juillet *et al.* ont étudié la dissolution de PuO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> en milieu nitrique, tout en faisant varier le gaz saturant utilisé et la composition du milieu.<sup>[174]</sup> Ces études ont montré que l'application d'ultrasons dans le milieu améliorait la dissolution des oxydes réfractaires mais la vitesse de dissolution observée ne présentait pas une grande différence par rapport à celle obtenue dans les conditions industrielles. Plus récemment, la dissolution sonochimique de ces mêmes oxydes a été étudiée en conditions réductrices par Beaudoux *et al.* en milieu acide nitrique dilué et en présence de particules de titane.<sup>[175]</sup> Dans cette approche, les particules de titane métallique sont dépassivées par les ultrasons, puis sont dissoutes sous la forme de Ti<sup>3+</sup> et Ti<sup>2+</sup>. Les ions titane servent alors d'agents réducteurs de PuO<sub>2</sub> en suivant l'équation (I.40). Cependant, la dissolution complète n'est atteinte que lorsque la température de calcination de l'oxyde est diminuée, et elle nécessite également l'ajout d'acide fluorhydrique pour faciliter la dépassivation du titane.



Moisy *et al.* ont montré que la dissolution du plutonium métallique pouvait être nettement accélérée (17 fois plus importante) en appliquant des ultrasons (20 kHz, 1 W.cm<sup>-2</sup>, Ar, 22 °C) en milieu nitrique dilué (0,5-1 M).<sup>[177]</sup> L'accumulation de Pu(III) en solution a pu être attribuée à la dépassivation de la surface de Pu métallique (effets physiques des ultrasons) et à un transfert de masse plus rapide à l'interface solide/liquide.

Différents travaux ont également traité de la dissolution de composés d'uranium.<sup>[178-180]</sup> Il a été rapporté que la dissolution d'un film d'UO<sub>2</sub> déposé par voie électrochimique est plus rapide sous ultrasons (40 kHz) et en présence d'une solution de peroxyde de dihydrogène.<sup>[178]</sup> Cela est dû à l'élimination plus efficace de la couche de passivation (studtite) formée en surface d'UO<sub>2</sub>. Une autre étude a décrit la dissolution de carbures d'uranium (UC) à 20 kHz et dans HNO<sub>3</sub> (3 M).<sup>[179]</sup> Il a été montré que la période d'induction permettant d'observer l'accumulation d'uranium en solution est nettement réduite sous ultrasons grâce à la

génération sonochimique de  $\text{HNO}_2$ . Une meilleure décarbonation du milieu a pu être observée en comparaison aux traitements réalisés en l'absence d'ultrasons. Lahiri *et al.* ont étudié l'extraction de l'uranium (ions  $\text{UO}_2^{2+}$ ) contenu dans des nanoparticules de silice ( $\text{SiO}_2$ ) sous ultrasons, en étudiant leur dissolution.<sup>[180]</sup> Un traitement à basse fréquence (20-40 kHz) a permis d'accélérer la dissolution et d'obtenir une cinétique de décontamination deux fois plus rapide.

### III.2.2. Synthèse de nanoparticules d'actinides sous ultrasons

La sonochimie est utilisée depuis plusieurs années pour la synthèse de nanomatériaux, et plus spécifiquement, il a été rapporté dans la littérature la synthèse de nanoparticules colloïdales sous irradiation ultrasonore.<sup>[181-183]</sup> Okitsu *et al.* ont synthétisé des nanoparticules colloïdales d'Au(III) sous atmosphère inerte (Ar) et en faisant varier la fréquence ultrasonore.<sup>[182]</sup> La cinétique la plus rapide a été observée à 213 kHz et les particules obtenues présentaient une taille d'environ 15 nm. D'autres études ont porté sur l'obtention de nanoparticules d'oxydes métalliques comme ZnO ou FeO.<sup>[184,185]</sup>

Cependant, l'application de la sonochimie pour la préparation de nanoparticules d'actinides est plus récente. Des études ont rapporté la formation de matériaux de taille nanométrique par dégradation de  $\beta$ -dicétonates d'An(IV) dans une solution d'hexadécane sous irradiation ultrasonore (20 kHz, 0,4 W.cm<sup>-2</sup>, Ar, 92-103 °C).<sup>[186,187]</sup> Le solide ainsi obtenu correspond à un mélange de carbures d'actinides et de produits de dégradation. Cela pourrait être expliqué par une formation des carbures métalliques dans le plasma des bulles de cavitation, alors que celle des produits de dégradation aurait lieu dans le liquide surchauffé entourant la bulle. D'autres travaux ont rapporté l'influence des ultrasons dans la synthèse de nanoparticules d'oxydes d'actinides (Ce, U, Th) intégrés dans une matrice mésoporeuse.<sup>[188]</sup> Les auteurs ont montré que l'utilisation des ultrasons permet d'obtenir une distribution homogène des ions actinide dans les pores de la structure étudiée, avant traitement thermique de celle-ci.

Récemment, Dalodière *et al.* ont rapporté la possibilité de synthétiser des nanoparticules colloïdales de Pu(IV) à partir de  $\text{PuO}_2$ , malgré le fait que cet oxyde soit très réfractaire à la dissolution.<sup>[75]</sup> L'oxyde dispersé dans l'eau pure a été traité par sonolyse à 20 kHz durant 30 heures sous atmosphère réductrice Ar/(10%)CO pour éviter la formation de peroxyde de dihydrogène dans le milieu. Les suspensions colloïdales ainsi formées sont stables dans le temps et ne nécessitent pas l'ajout d'agent stabilisant ou d'espèces ioniques. La comparaison des spectres d'absorption vis-NIR mesurés sur des colloïdes obtenus par hydrolyse et par sonolyse présentent de fortes similarités (**Figure I.17a.**). L'absorbance plus intense pour les faibles longueurs d'onde dans le cas des colloïdes sonolytiques de Pu a été attribuée à la présence de particules de taille plus importante en suspension dans le milieu. Cette hypothèse a été vérifiée par analyse MET-HR, avec un diamètre de 7,1 nm contre 2,9 nm pour les colloïdes hydrolytiques (**Tableau I.2.**)<sup>[75]</sup> De plus, l'absence de la bande d'absorption de Pu(VI) à 830 nm peut être notée dans le cas de la sonolyse, ce qui pourrait être dû à un mécanisme de formation différent.

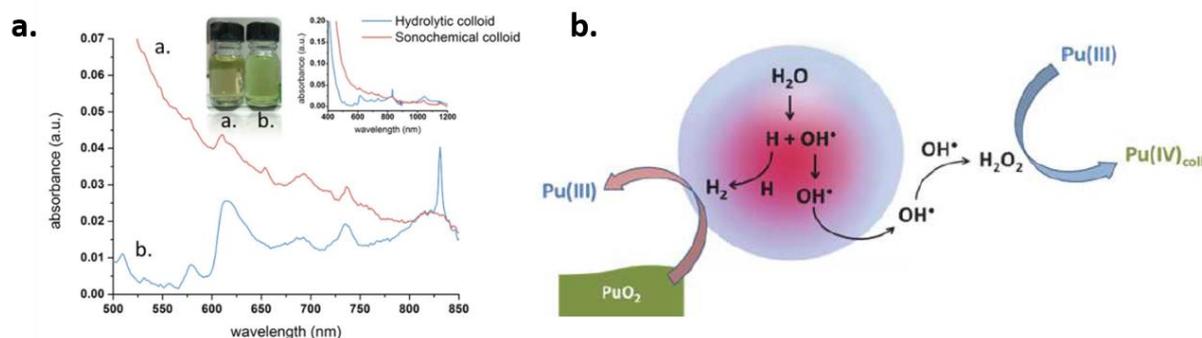
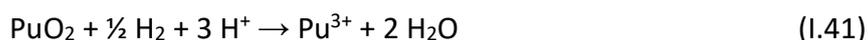


Figure 1.17 : (a) Spectres d'absorption vis-NIR de colloïdes hydrolytiques (en bleu,  $[Pu] = 2,3 \cdot 10^{-3} M$ ) et sonolytiques (en rouge,  $[Pu] = 1,7 \cdot 10^{-3} M$ ) de Pu(IV). L'insert montre des photographies correspondant aux solutions analysées. D'après Dalodière *et al.*<sup>[75]</sup> (b) Schéma du mécanisme de formation des colloïdes sonolytiques proposé par E. Dalodière.<sup>[86]</sup>

Le mécanisme de formation proposé pour les colloïdes intrinsèques de Pu(IV) préparés par voie sonochimique est composé de plusieurs étapes (**Figure 1.17b.**). Tout d'abord, une période d'induction est observée durant laquelle se produit une fragmentation des particules de PuO<sub>2</sub> sous l'effet de la cavitation acoustique. Cela a pour conséquence d'augmenter l'interface solide/liquide et le phénomène d'hydrolyse de surface. Cette première étape est suivie de réactions d'oxydo-réduction impliquant des espèces formées lors de la cavitation acoustique. Le PuO<sub>2</sub> serait alors réduit en Pu(III) par du dihydrogène généré dans la bulle de cavitation (équation **I.41**). Ce dernier serait ensuite ré-oxydé en Pu(IV) par des espèces formées à l'interface bulle/solution (équation **I.42**). Finalement, le Pu(IV) lentement accumulé en solution ainsi obtenu pourrait alors être sujet à des réactions d'hydrolyse et de condensation conduisant à la formation de colloïdes. La cinétique de formation de ces espèces est dépendante de la nature de PuO<sub>2</sub> utilisé, et leur vitesse d'accumulation augmente si la surface spécifique de l'oxyde est plus importante.<sup>[86]</sup> Aussi, il a été observé que la nanostructuration de la poudre de PuO<sub>2</sub> utilisée comme précurseur du colloïde dans la sonolyse pouvait jouer un rôle important.



#### IV. Conclusions de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique a permis de souligner l'importance des colloïdes d'actinides du point de vue fondamental, mais aussi industriel ou environnemental. La chimie des actinides est complexe, notamment celle du plutonium, et bien référencée dans la littérature. Cependant, il existe peu de données sur les colloïdes d'actinides et en particulier sur les mécanismes de formation mis en jeu et leurs propriétés physico-chimiques. Du fait de leur taille nanométrique et des propriétés physico-chimiques qui en résultent, les nanoparticules colloïdales peuvent également présenter un intérêt technologique pour la préparation du combustible nucléaire. Des études ont également illustré le rôle de ces espèces dans le transport de la radioactivité dans l'environnement. Il existe deux types de nanoparticules colloïdales : les pseudo-colloïdes et les colloïdes intrinsèques. Les colloïdes d'uranium (IV) et (VI) sont peu étudiés dans la littérature, malgré leur potentielle formation dans les zones de

stockage du combustible nucléaire usé. A l'opposé, les études récentes permettent une meilleure caractérisation des colloïdes de plutonium (IV) préparés de différentes manières. Du fait de la chimie rédox complexe du plutonium, la formation de ces espèces est le résultat d'une compétition entre réactions d'hydrolyse et de dismutation de Pu(IV) dans des solutions faiblement acides. Cependant, il existe encore des lacunes dans la compréhension des mécanismes de formation de ces nanoparticules colloïdales et de leur comportement en solution.

La sonochimie a été largement utilisée en dehors de la sphère du nucléaire pour la synthèse de nanomatériaux présentant des caractéristiques variées. Elle permet la création d'espèces radicalaires fortement réactives, dont les proportions varient en fonction des paramètres expérimentaux (nature de la solution, gaz dissous, fréquence ultrasonore, etc.). Le traitement de solutions homogènes d'actinides par sonochimie permet de contrôler le degré d'oxydation des espèces présentes (U, Pu) grâce à l'implication dans les réactions d'oxydo-réduction des espèces formées par cavitation acoustique ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , etc.). En milieu hétérogène solide/liquide, des effets physiques peuvent se combiner aux effets chimiques. Une meilleure dispersion des solides en solution peut être observée, ainsi qu'une fragmentation des particules solides ou encore leur dépassivation, ce qui permet par exemple une meilleure dissolution des composés réfractaires. Grâce à ces différents phénomènes chimiques et physiques, la sonochimie peut être envisagée comme une voie de synthèse originale pour la préparation de nanoparticules colloïdales d'actinides.

# Chapitre II

## Matériels et méthodes



# II.

## I. Réactifs et solutions

Les réactifs utilisés au cours de ces travaux ont été fournis par Sigma-Aldrich, avec un niveau de pureté analytique, et l'eau ultra-pure a une résistivité supérieure à 18,2 MΩ.cm à 25 °C. Les mélanges de gaz utilisés ont été fournis par Air Liquide (pureté supérieure à 99,9%). Les différentes expériences portant sur l'uranium ont été effectuées dans l'installation ICSM (Marcoule) et celles concernant le plutonium ont été réalisées dans l'installation Atalante (Marcoule) en boîte à gants dédiée à l'étude des transuraniens.

### I.1. Solutions d'uranium

#### I.1.1. Uranium (IV)

Des copeaux d'uranium métallique fournis par la CETAMA ont été lavés successivement dans du dichlorométhane, de l'acétone et de l'eau, avant d'être plongés rapidement dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 M pour retirer les possibles traces d'oxydation présentes à la surface. Ils ont été ensuite dissous dans une solution de HCl 6 M. La solution obtenue a été centrifugée afin d'éliminer les résidus solides, puis elle a été diluée avec de l'eau pure pour obtenir une concentration finale en HCl égale à 1 M. Cette concentration élevée en chlorures permet de stabiliser l'uranium en solution aqueuse au degré d'oxydation (IV) pendant plusieurs mois, sous la forme du complexe  $UCl_4$ .<sup>[189]</sup> La solution finale a été analysée par spectroscopie d'absorption UV-visible, afin de confirmer le degré d'oxydation de l'uranium en solution.<sup>[103]</sup> La concentration en uranium de  $0,16 \pm 0,01$  M a été déterminée par ICP-OES.

#### I.1.2. Uranium (VI)

Les solutions de nitrate d'uranyle (U(VI)) utilisées dans ces travaux ont été préparées par dissolution des sels correspondants ( $[UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ), dans de l'eau pure et à température ambiante, afin d'obtenir une concentration en uranium égale à 0,1 M.

### I.2. Solutions de plutonium

#### I.2.1. Plutonium (IV)

La solution de Pu(IV) en milieu nitrique a été purifiée sur résine échangeuse d'anions selon le protocole décrit en **Annexe 1**. Cette solution mère de Pu(IV) présentait une concentration finale de 0,575 M en plutonium avec une concentration en  $HNO_3$  de 2,43 M. Son isotopie est la suivante : 96,9%  $^{239}Pu$ , 2,9%  $^{240}Pu$ , 0,1%  $^{242}Pu$ , 0,05%  $^{241}Pu$  et 0,05%  $^{238}Pu$ .

### I.2.2. Plutonium (VI)

Une solution purifiée de Pu(IV) en milieu nitrique a tout d'abord été diluée dans du HNO<sub>3</sub> 1 M, avant d'y ajouter de l'oxyde d'argent pour oxyder le plutonium au degré (VI). Les ions Ag<sup>+</sup> ont ensuite été neutralisés par ajout de HCl concentré provoquant la précipitation d'AgCl. La solution finale de Pu(VI) a été centrifugée pour éliminer le solide formé, avant d'être utilisée pour différentes expériences. La conversion complète de Pu(IV) en Pu(VI) a été suivie par spectroscopie d'absorption visible-proche infrarouge (Vis-NIR).

### I.2.3. Plutonium (III)

Une solution de Pu(IV) en milieu nitrique a été réduite en Pu(III) par une solution de nitrate d'hydroxylammonium (NHA) à 1 M. Pour cela, une solution d'hydroxylamine préalablement neutralisée par HNO<sub>3</sub> concentré dans les conditions stœchiométriques a été ajoutée goutte à goutte à la solution de Pu(IV). La réduction complète de Pu(IV) en Pu(III) a été suivie par spectroscopie d'absorption Vis-NIR.

## II. Préparation et caractérisation des oxydes d'actinides

### II.1. Oxydes d'uranium

#### II.1.1. UO<sub>2</sub>

Le dioxyde d'uranium (UO<sub>2</sub>) a été synthétisé par la voie oxalique. Pour ce faire, une solution concentrée d'U(IV) en milieu HCl a été ajoutée lentement à une solution d'acide oxalique 0,5 M, sous agitation et à température ambiante. La formation d'un précipité d'oxalate d'U(IV) est observé, en accord avec l'équation (II.1). Après une heure de maturation, le précipité a été séparé du surnageant par centrifugation (9000 tr.min<sup>-1</sup>, 10 min), lavé trois fois à l'eau et séché sous vide à température ambiante.



L'oxalate d'uranium a ensuite été calciné dans un four tubulaire à 800 °C pendant 4 heures et sous atmosphère réductrice Ar/(4%)H<sub>2</sub> (**Figure II.1a.**). Une rampe de 10 °C.min<sup>-1</sup> a été utilisée jusqu'à atteindre la température désirée. L'oxyde d'uranium ainsi obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX). L'UO<sub>2</sub> cristallise dans le système cubique face centré (groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m) en accord avec la fiche ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) 01-071-4823 (**Figure II.1b.**).

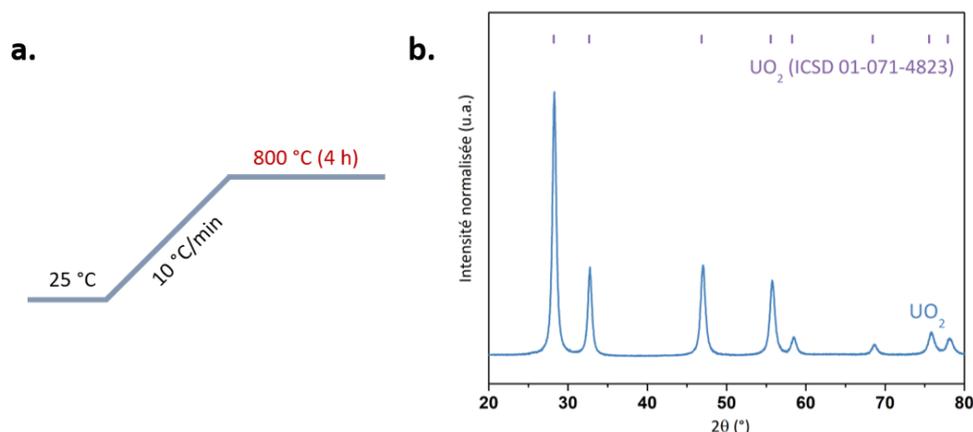
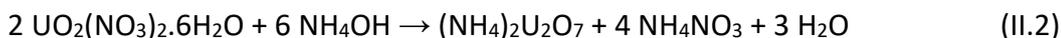


Figure II.1 : (a) Protocole de calcination des oxalates d'uranium pour obtenir de l'UO<sub>2</sub>. (b) Diffractogramme des rayons X sur poudre normalisé obtenu pour UO<sub>2</sub>.

### II.1.2. UO<sub>3</sub>

Les trioxydes d'uranium (UO<sub>3</sub>) ont été synthétisés par la voie des diuranates d'ammonium (ADU). L'ADU a été préparé en ajoutant goutte à goutte, sous agitation et à 80 °C, une solution de NH<sub>4</sub>OH 30% à une solution de nitrate d'uranyle 0,015 M, jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 9 (équation II.2).<sup>[190]</sup> Après une maturation d'une heure sous agitation, le précipité formé a été séparé du surnageant par centrifugation (9000 tr.min<sup>-1</sup>, 10 min), lavé trois fois à l'eau et séché sous vide à température ambiante.



Pour obtenir l'oxyde amorphe (A-UO<sub>3</sub>), l'ADU a été calciné sous air à 390 °C pendant 3 heures (**Figure II.2a.**). Pour la forme cristalline β-UO<sub>3</sub>, la calcination du précurseur a été réalisée à 490 °C pendant 5 heures (**Figure II.2b.**).<sup>[190–192]</sup> Dans les deux cas, une rampe de 10 °C.min<sup>-1</sup> a été utilisée jusqu'à atteindre la température désirée. De plus, un palier d'une heure à 100 °C a été maintenu en début de calcination afin d'éliminer les molécules d'eau résiduelles.

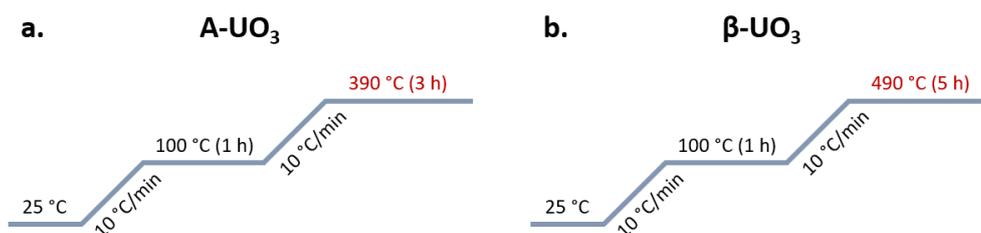


Figure II.2 : Protocole de calcination des diuranates d'uranium pour obtenir de l'UO<sub>3</sub> (a) amorphe ou (b) β cristallin.

Les oxydes d'uranium ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). Le β-UO<sub>3</sub> cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace P2<sub>1</sub>) en accord avec la fiche ICSD 01-071-2124 (**Figure II.3**).<sup>[193]</sup> Ces oxydes ont également été analysés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR), ce qui a permis de confirmer la formation des phases amorphe d'UO<sub>3</sub> et β-cristalline pour les deux échantillons (**Figure II.4**).

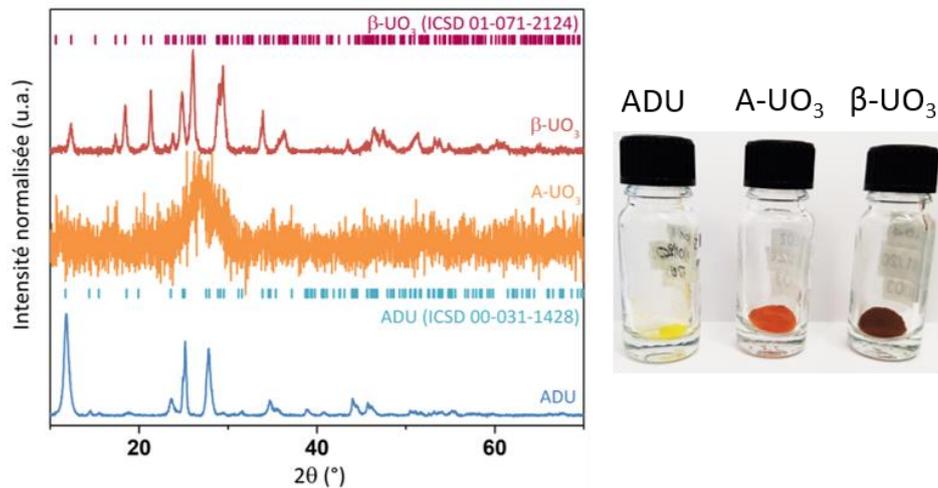


Figure II.3 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre normalisés obtenus pour les oxydes d'uranium  $\text{UO}_3$  (rouge et orange) et leur précurseur ADU (bleu). Les photographie des poudres ADU,  $\text{A-UO}_3$  et  $\beta\text{-UO}_3$  correspondantes sont fournies.

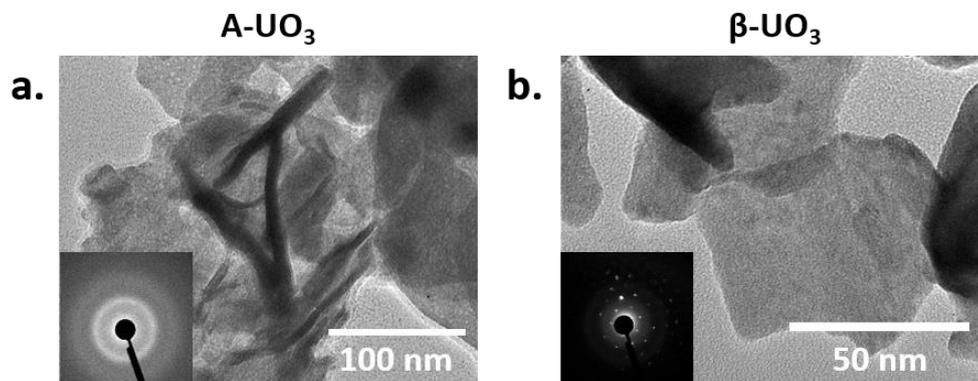


Figure II.4 : Images MET-HR et diagrammes de diffraction d'électrons correspondants (inserts) obtenus pour les échantillons (a)  $\text{A-UO}_3$  et (b)  $\beta\text{-UO}_3$ .

## II.2. Nanopoudre d'oxyde de plutonium

La nanopoudre de dioxyde de plutonium a été obtenue par conversion thermique d'un précurseur préparé en milieu basique en présence d'un polymère. Brièvement, une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% a été ajoutée lentement à une solution purifiée de  $\text{Pu(IV)}$  en milieu nitrique contenant du polyéthylène glycol (PEG, 2.5%<sub>m</sub>,  $M = 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), sous agitation et à température ambiante, jusqu'à atteindre un pH de 10. Après une heure de maturation, le précipité a été séparé du surnageant par centrifugation ( $9000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , 10 min), lavé deux fois à l'eau et séché à température ambiante sous l'atmosphère de la boîte à gants. Le précurseur a ensuite été calciné à  $485 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air pendant 2 heures, avec une rampe de température de  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et un pallier d'une heure à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure II.5).

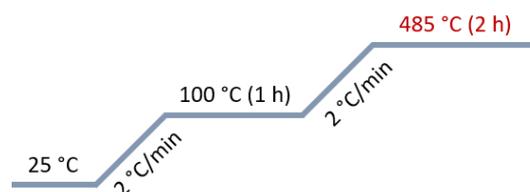


Figure II.5 : Protocole de calcination des hydroxydes de plutonium.

### III. Dispositifs expérimentaux de sonochimie

Les expériences sonochimiques en inactif ou en présence d'uranium ont été réalisées dans l'installation ICSM (Marcoule), et celles en présence de plutonium ont été réalisées dans l'installation Atalante (Marcoule) dans une boîte à gants dédiée. Les montages utilisés dans les deux installations sont similaires, ce qui permet la comparaison des résultats expérimentaux. Les expériences ont été réalisées en milieu homogène (solutions aqueuses d'actinides) ou hétérogène solide/liquide (dispersions de poudres d'oxydes en milieu aqueux). Durant les sonolyses, des prélèvements (1 mL) de la solution traitée ont été effectués à travers un septum à l'aide d'une seringue avant d'être séparés sur filtre PTFE (0,2  $\mu\text{m}$ ). La solution ainsi prélevée a ensuite été analysée avec différentes techniques analytiques (spectroscopie d'absorption UV-visible, ICP-OES, SAXS, etc.).

#### III.1. Description des montages expérimentaux

##### III.1.1. Montage basse fréquence (20 kHz)

Les expériences à basse fréquence ultrasonore (20 kHz, amplitude 30%) ont été réalisées dans un réacteur en verre thermostaté à double-enveloppe. Les ultrasons sont propagés à l'aide d'une sonde équipée d'un embout en titane de 1 cm<sup>2</sup> de surface. La sonde est immergée directement dans le milieu réactionnel (50 mL) au travers d'un joint étanche en Téflon®. Un générateur de 750 W (Sonics & Materials, Vibracell VCX 750) connecté à la sonde permet de fournir la puissance acoustique demandée dans le milieu grâce à un transducteur piézoélectrique dont l'amplitude est variable. Le réacteur possède quatre piquages permettant le contrôle de la température à l'aide d'un thermocouple, la réalisation de prélèvements au cours de l'expérience et la circulation d'un gaz saturant (**Figure II.6**). A basse fréquence ultrasonore, les effets physiques liés au champ acoustique permettent une auto-agitation suffisante du milieu réactionnel. La solution traitée est maintenue à température constante à l'aide d'un cryostat (Lauda Eco RE 150) permettant la circulation d'un fluide caloporteur dans la double-enveloppe du réacteur. Le bullage de gaz saturant (Ar, Ar/(20%)O<sub>2</sub>, Ar/(10%)CO) dans le milieu a été réalisé pendant 20 minutes avant l'application des ultrasons et a été maintenu pendant toute l'expérience à un débit de 110 mL.min<sup>-1</sup>. Tous les éléments constituant ce montage ont été placés de façon reproductible pour permettre une meilleure comparaison des différents résultats expérimentaux.

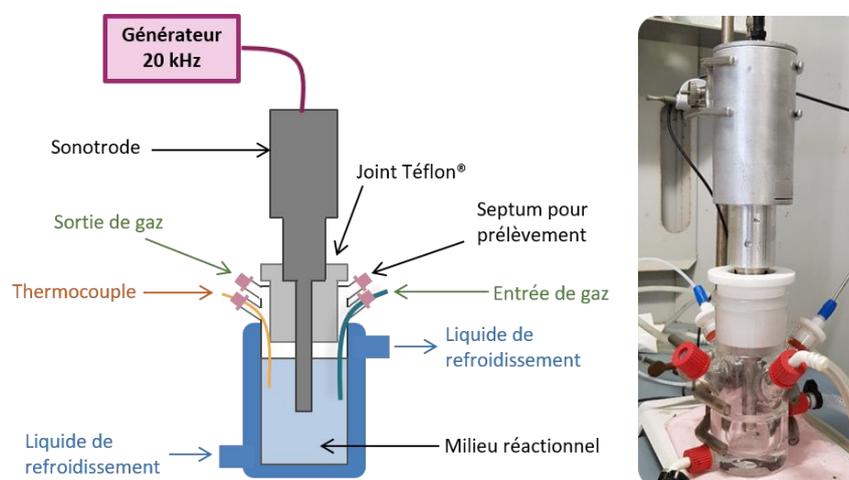


Figure II.6 : Schéma et photographie du montage sonochimique à basse fréquence ultrasonore (20 kHz) utilisé dans l'installation ICSM.

Les expériences sonochimiques nécessitant l'utilisation de plutonium (élément fortement radioactif) ont été réalisées dans l'installation Atalante (laboratoire L18, Marcoule) en boîte à gants afin de limiter le risque de contamination. Dans ces travaux, seul le montage basse fréquence a été utilisé. Le réacteur, la sonotrode et le générateur sont identiques à ceux utilisés dans l'installation ICSM. Cependant, le générateur, les bouteilles de gaz et le cryostat (Lauda proline RP 855) sont positionnés à l'extérieur de la boîte à gants et reliés au montage par des raccords étanches permettant le maintien du confinement de la matière.

### III.1.2. Montage haute fréquence (345 kHz)

Les expériences à haute fréquence ultrasonore (345 kHz) ont été réalisées dans un réacteur cylindrique en verre de 250 mL à double-enveloppe et thermostaté. Il est monté sur un transducteur (ELAC Nautik, 25 cm<sup>2</sup>) permettant d'appliquer une fréquence de 345 kHz, qui est connecté à un générateur multi-fréquence de 125 W. Comme pour le montage basse fréquence, ce réacteur comprend quatre piquages pour le contrôle de la température à l'aide d'un thermocouple, le prélèvement d'échantillons et la circulation d'un gaz saturant. Une agitation mécanique est appliquée avec une pale en verre (100 tr.min<sup>-1</sup>) afin d'homogénéiser la solution. Le gaz saturant (Ar, Ar/(20%)O<sub>2</sub>, Ar/(10%)CO) a été mis à buller dans le milieu pendant 20 minutes avant l'application des ultrasons et pendant toute l'expérience, à un débit de 110 mL.min<sup>-1</sup>. La température du milieu réactionnel est contrôlée grâce à un cryostat (Hubber ministat 240-NR), qui permet la circulation d'un fluide caloporteur dans la double-enveloppe du réacteur. Tous les éléments constituant le montage (représenté **Figure II.7**) ont été positionnés de manière reproductible.

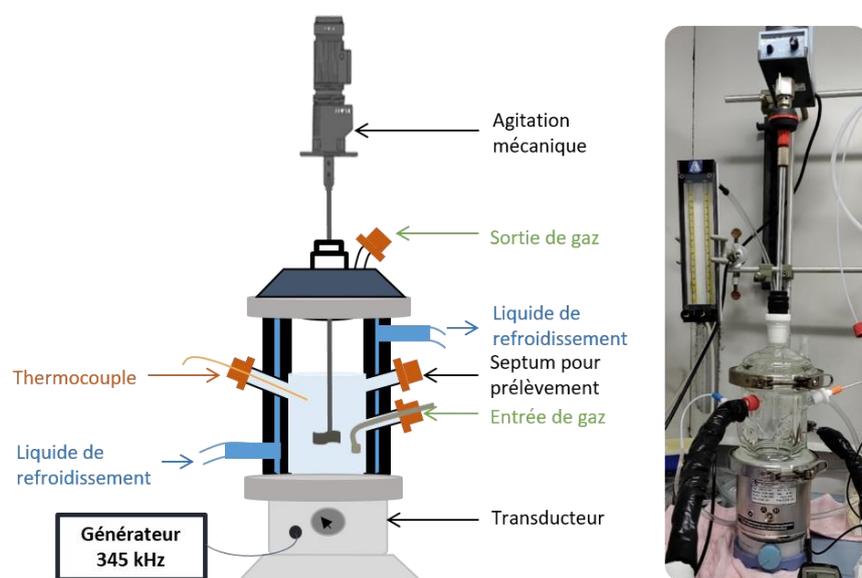


Figure II.7 : Schéma et photographie du montage sonochimique à haute fréquence ultrasonore (345 kHz).

## III.2. Caractérisation des réacteurs

### III.2.1. Par la méthode calorimétrique

Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux, la caractérisation des réacteurs sonochimiques est nécessaire.<sup>[139]</sup> Lors de la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu fluide, une partie de l'énergie fournie par le système est dissipée dans le milieu sous forme de chaleur, entraînant une augmentation de la température dans le réacteur. La mesure

de cette élévation de température en fonction du temps permet de déterminer la puissance absorbée par le milieu (méthode calorimétrique, équation II.3). La puissance acoustique  $P_{ac}$  exprimée en  $W.mL^{-1}$  peut alors être déterminée (équation II.4).

$$P = m C_p \left( \frac{dT}{dt} \right)_0 \quad (II.3)$$

$$P_{ac} = \frac{P}{V} \quad (II.4)$$

Avec,  $P$  la puissance acoustique (W),  $m$  la masse d'eau traitée (kg)

$C_p$  la capacité calorifique de l'eau à température ambiante et pression atmosphérique ( $4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$ )

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

$V$  le volume réactionnel (mL)

La méthode calorimétrique a été appliquée à 20 kHz sans bullage de gaz dans la solution et en l'absence de fluide caloporteur dans la double-enveloppe du réacteur. Pour chaque amplitude réglée sur le générateur, trois mesures ont été réalisées et moyennées. La **Figure II.8** présente un exemple d'évolution de température d'un volume d'eau pure sous traitement ultrasonore, ainsi que la variation de la puissance acoustique ( $P_{ac}$ ) déterminée par méthode calorimétrique dans l'eau pure en fonction de l'amplitude réglée sur le générateur.

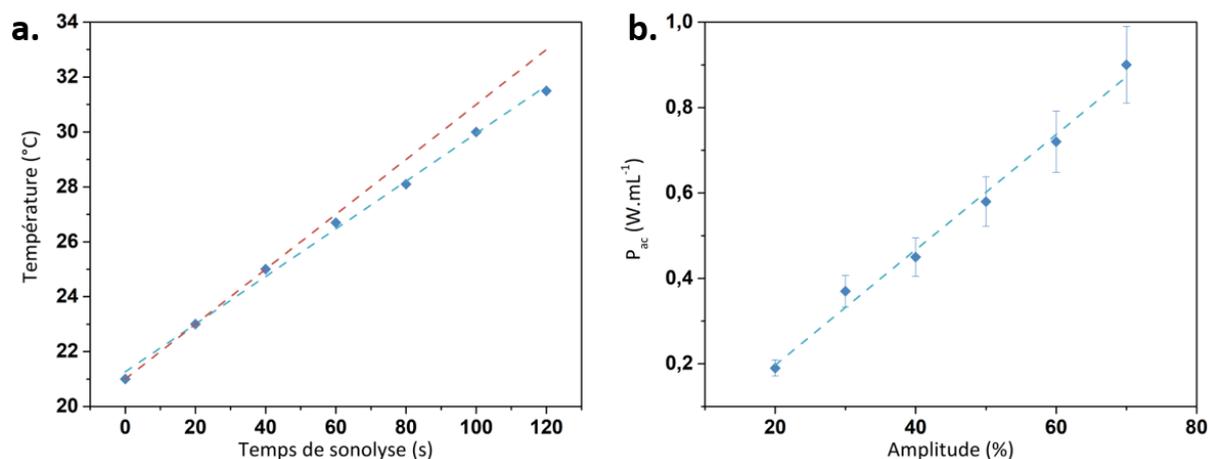


Figure II.8 : (a) Exemple de la variation de la température de 50 mL d'eau pure en fonction du temps de sonolyse ( $f = 20 \text{ kHz}$ ,  $P_{ac} = 0,37 \text{ W.mL}^{-1}$ ). (b) Puissance acoustique absorbée par l'eau en fonction de l'amplitude du générateur ( $f = 20 \text{ kHz}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ). D'après la thèse d'E. Dalodière.<sup>[86]</sup>

Le réacteur à haute fréquence ultrasonore (345 kHz) a été caractérisé en appliquant la même méthode, en présence d'une pale d'agitation pour homogénéiser la solution. La variation de  $P_{ac}$ , en fonction de la puissance électrique transmise au transducteur et déterminée par calorimétrie, est présentée dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Puissances acoustiques absorbées mesurées par calorimétrie dans 250 mL d'eau pure en fonction de la puissance électrique transmise au transducteur (LP). D'après la thèse d'E. Dalodière.<sup>[86]</sup>

Fréquence (kHz)	$P_{ac} \text{ (W.mL}^{-1}\text{)}$		
	LP = 36 W	LP = 55 W	LP = 73 W
345	0,12	0,19	0,22

### III.2.2. Par le dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit par sonolyse de H<sub>2</sub>O

L'irradiation ultrasonore de solutions aqueuses peut entraîner la coupure homolytique des liaisons O-H des molécules d'eau et la formation de radicaux H• et OH• (voir **Chapitre I**). Dans l'eau pure, ces espèces instables peuvent se recombinaison pour former des molécules d'eau, ainsi que du peroxyde de dihydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et du dihydrogène en phase gaz. La cinétique de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pendant la sonolyse dépend de plusieurs paramètres incluant la puissance acoustique et la fréquence ultrasonore ; mais également la géométrie du montage utilisé, la nature du milieu (viscosité), le gaz saturant, etc. Le suivi de la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut donc être utilisé pour caractériser les réacteurs sonochimiques.<sup>[139]</sup>

Dans ces travaux de thèse, la vitesse de formation sonochimique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solution aqueuse a été déterminée par spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette méthode repose sur le dosage d'un complexe acide stable H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ti(IV) de couleur jaune, formé lors de l'ajout d'une solution de Ti(IV) aux différents prélèvements effectués lors de la sonolyse. Le protocole est détaillé en **Annexe 2**. Les vitesses de formation sont déterminées dans l'eau pure, à différentes fréquences ultrasonores et sous différentes atmosphères (**Tableau II.2**). En présence d'Ar/(20%)O<sub>2</sub>, la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus importante grâce à la formation de radicaux hydroperoxydes HO<sub>2</sub>• mais également grâce à la dissociation du dioxygène qui peut être observé à haute fréquence ultrasonore (voir **Chapitre I**).

Tableau II.2 : Vitesse de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (w<sub>0</sub>) mesurées lors de la sonolyse de H<sub>2</sub>O à 20 kHz (0,36 W.mL<sup>-1</sup>) et 345 kHz (0,19 W.mL<sup>-1</sup>) sous Ar et Ar/(20%)O<sub>2</sub>.

Fréquence (kHz)	Gaz	w <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (μM.min <sup>-1</sup> )
20	Ar	1,5 ± 0,1
	Ar/(20%)O <sub>2</sub>	2,5 ± 0,1
345	Ar/(20%)O <sub>2</sub>	18,2 ± 1,8

## IV. Techniques d'analyse

### IV.1. Spectroscopie d'absorption UV/visible/proche-infrarouge (UV/Vis/NIR)

Cette technique permet de déterminer la concentration d'une espèce en solution grâce à son absorbance pour une longueur d'onde donnée. Le principe repose sur l'absorption du faisceau lumineux, compris entre 250 et 900 nm, à certaines longueurs d'onde par l'espèce d'intérêt (ion, complexe, molécule, etc.). L'absorbance A d'une espèce en solution peut être définie par l'équation (II.5).

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{II.5})$$

Avec I<sub>0</sub> et I représentant respectivement l'intensité du faisceau lumineux avant et après passage au travers de l'échantillon.

La concentration C (mol.L<sup>-1</sup>) d'une espèce en solution peut être déterminée en appliquant la loi de Beer-Lambert. Elle exprime l'absorbance (A) de la solution analysée à une longueur d'onde donnée en fonction de l'épaisseur du milieu (l), de la concentration C d'une espèce en solution et de son coefficient d'extinction molaire ε (équation II.6). Notons que le spectre

expérimental est le résultat de l'addition des différentes absorbances propres à chaque espèce présente en solution.

$$A = \varepsilon.l.C \quad (II.6)$$

Avec,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ )

$l$  le parcours optique du faisceau (cm)

Cette technique a été utilisée pour déterminer la concentration en plutonium et en peroxyde de dihydrogène formé dans les solutions, mais également d'un point de vue qualitatif concernant les expériences réalisées avec de l'uranium. L'appareil utilisé dans l'installation ICSM est un Thermo Evolution 220 et les cuves sont en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Dans le cas de l'installation Atalante, la boîte à gants est connectée à un spectrophotomètre Shimadzu UV3600 par l'intermédiaire de fibres optiques, ce qui peut se traduire par un signal bruité et par une diminution de la qualité des spectres mesurés pour des solutions faiblement concentrées. Les cuves utilisées dans ces conditions sont en PMMA (polyacrylate de méthyle) avec un trajet optique de 1 cm ou de 0,5 cm.

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire correspondants aux différents degrés d'oxydation du plutonium en solution dépendent fortement de la nature du milieu et de son acidité.<sup>[16,194,195]</sup> Les coefficients utilisés dans ce travail sont résumés dans le **Tableau II.3**. Dans certains cas, les spectres d'absorption obtenus ont été traités par déconvolution afin d'en extraire la participation de chaque espèce présente dans le milieu. La méthode appliquée est détaillée en **Annexe 3**.

Tableau II.3 : Longueurs d'onde caractéristiques et coefficients d'extinction molaire correspondants pour différents degrés d'oxydation du plutonium en milieu nitrique 1,5 M.<sup>[195]</sup>

Espèce	$\lambda$ (nm)	$\varepsilon$ ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ )
Pu(III)	601	39
Pu(IV)	475	54
Pu(VI)	830	370

#### IV.2. Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES, pour *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*) permet de déterminer la concentration d'éléments en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire repose sur l'ionisation d'un échantillon liquide injecté dans un plasma d'argon grâce à sa température très élevée ( $T = 6000 - 10000$  K), ce qui entraîne le passage de l'atome de son état fondamental vers un état excité. Le retour à l'état fondamental est accompagné par l'émission d'un photon dont l'énergie, caractéristique d'un élément, est détectée et mesurée par un système optique muni d'un semi-conducteur. L'appareil utilisé (Spectro Arcos, Spectro Analytical Instruments GmbH) est équipé pour une observation axiale du plasma. Les échantillons sont préparés dans une matrice de  $HNO_3$  0,3 M. Avant chaque série d'analyse, une courbe d'étalonnage externe est réalisée sur une gamme de concentrations allant de 0,5 à 15 ppm en U et Ti, préparées avec des solutions étalons certifiées de  $1 g.L^{-1}$  (SCP science). Cette technique a été utilisée dans

l'installation ICSM afin de mesurer la concentration en uranium en solution lors de différentes expériences, ainsi que celle en titane issue de l'érosion de la sonotrode durant les sonolyses.

### IV.3. Microscopie électronique

#### IV.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la topologie de surface d'échantillons solides. Cette technique est basée sur la détection des électrons émis lors du balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons (interaction électrons-matière). La topographie de surface (ou morphologie) peut être visualisée grâce à la détection des électrons secondaires, issus des interactions inélastiques des électrons du faisceau avec la surface du solide analysé. Au préalable, les échantillons solides ont été déposés sur un support en carbone adhésif fixé sur un porte-échantillon en inox. Les analyses réalisées dans l'installation ICSM pour les échantillons d'uranium utilisent un microscope électronique FEI Quanta 200 ESEM FEG.

#### IV.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est également basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, extrait d'un filament par chauffage, est accéléré et focalisé grâce à une forte tension et des champs magnétiques. Une image électronique de l'échantillon est obtenue à l'aide d'un système de lentilles. Des données sur la géométrie du solide (imagerie, diffraction) sont obtenues grâce aux interactions élastiques ayant lieu entre les électrons et l'échantillon. En haute résolution, cette technique peut atteindre une résolution de l'ordre du dixième de nanomètre dans le meilleur des cas.

Pour les échantillons liquides, une goutte de solution (suspension colloïdale) a été déposée sur une grille MET (film carbone déposé sur une grille en cuivre à 400 mailles, Agar Scientific) et séchée à l'air libre sous cloche. En ce qui concerne les échantillons solides, quelques milligrammes de poudre ont été préalablement dispersés dans de l'éthanol absolu en utilisant un bain à ultrasons (10 min, 25 kHz), avant d'être déposés et séchés de la même manière que les échantillons liquides. Les échantillons d'uranium ont été analysés à l'Université de Montpellier (France) à l'aide d'un microscope électronique Jeol 2200 FS (200 kV). Le traitement des images MET-HR a été réalisé avec le logiciel Image J. Les valeurs moyennes de taille de particule sont déterminées sur au moins 50 mesures parallèles.

### IV.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'étude des modes vibrationnels des molécules. Cette technique d'analyse non-destructive permet de caractériser la composition chimique et la structure locale d'un matériau. Elle utilise une source laser qui, en étant focalisée sur l'échantillon, va provoquer l'émission de photons à travers le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Les déplacements en fréquence sur le spectre Raman sont dus à une différence d'énergie entre les photons émis et les photons incidents. Cette différence d'énergie est liée aux niveaux vibrationnels de la molécule étudiée et se traduit par l'observation de bandes Raman sur un spectre.

Les spectres Raman ont été enregistrés dans l'installation ICSM avec un appareil Horiba-Jobin Yvon Aramis, équipé d'un filtre à fentes et de deux lasers (Nd:YAG,  $\lambda = 532$  nm ou He-Ne,  $\lambda = 633$  nm). La calibration de l'appareil a été réalisée avec un morceau de silicium cristallin, en utilisant la bande caractéristique à  $\lambda = 520,7$   $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons étudiés dans le cadre de ce travail ont été déposés sur une lame de verre avant analyse.

## IV.5. Techniques utilisant des rayons X

### IV.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les matériaux pulvérulents ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique non-destructive permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des solides, ainsi que sur leur degré de cristallinité. Son principe est basé sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Pour cela, un faisceau monochromatique de rayons X est focalisé sur un échantillon. Puis, il est diffracté selon un angle  $2\theta$ , suite à son interaction avec les plans réticulaires du solide ordonné. La distance interréticulaire du réseau cristallin peut être déterminée par la loi de Bragg (équation II.7). Le diffractogramme obtenu est caractéristique de la phase cristalline de l'échantillon. Sa comparaison (position des pics et intensité) avec ceux proposés par les bases de données (fiches ICSD) permet d'identifier la structure cristalline des échantillons analysés.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.7})$$

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

$\theta$  l'angle d'incidence du faisceau (degrés)

$n$  l'ordre de diffraction

$\lambda$  la longueur d'onde du faisceau (nm)

Dans l'installation ICSM, les poudres à analyser ont été préalablement déposées sur des supports « bas bruit de fond » (Si monocristallin) et confinées dans des dômes, afin d'éviter la dissémination de la matière radioactive. Le diffractomètre est un Bruker D8 Advance X-ray, utilisant la raie  $K\alpha_{1,2}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54184$  Å) et équipé d'un détecteur Lynx Eye. Les données ont été collectées à température ambiante, entre  $5^\circ$  et  $120^\circ$  (mode  $\theta$ - $2\theta$ ) avec un pas de  $0,012^\circ$  et un temps de comptage de 1,8 s par pas.

### IV.5.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, pour *Small Angle X-ray Scattering*) permet de d'obtenir des informations sur les propriétés structurales (taille, forme, densité, etc.) et la dynamique de particules nanométriques en solution. Cette technique est basée sur la mesure de la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion, lors de l'interaction élastique entre le faisceau de rayons X incident et le nuage électronique des objets composant les échantillons étudiés. Cet angle de diffusion est compris entre  $0,1^\circ$  et  $10^\circ$ . Cette intensité va être exprimée en fonction d'un vecteur d'onde de diffusion  $Q$ , qui peut se définir comme la différence entre le vecteur de diffusion incident et le vecteur diffusé (équation II.8). En général, les valeurs du vecteur d'onde sont comprises entre  $10^{-2}$   $\text{nm}^{-1}$  et  $10^1$   $\text{nm}^{-1}$  dans l'espace réciproque. La **Figure II.9** résume le schéma classique de diffusion, avec le montage expérimental correspondant.

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II.8})$$

Avec,  $\vec{Q}$  le vecteur d'onde de diffusion ( $\text{nm}^{-1}$ )  
 $\vec{k}_i$  le vecteur de diffusion incident ( $\text{nm}^{-1}$ )  
 $\vec{k}_d$  le vecteur diffusé ( $\text{nm}^{-1}$ )  
 $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident (nm)  
 $\theta$  l'angle de diffusion (radians)

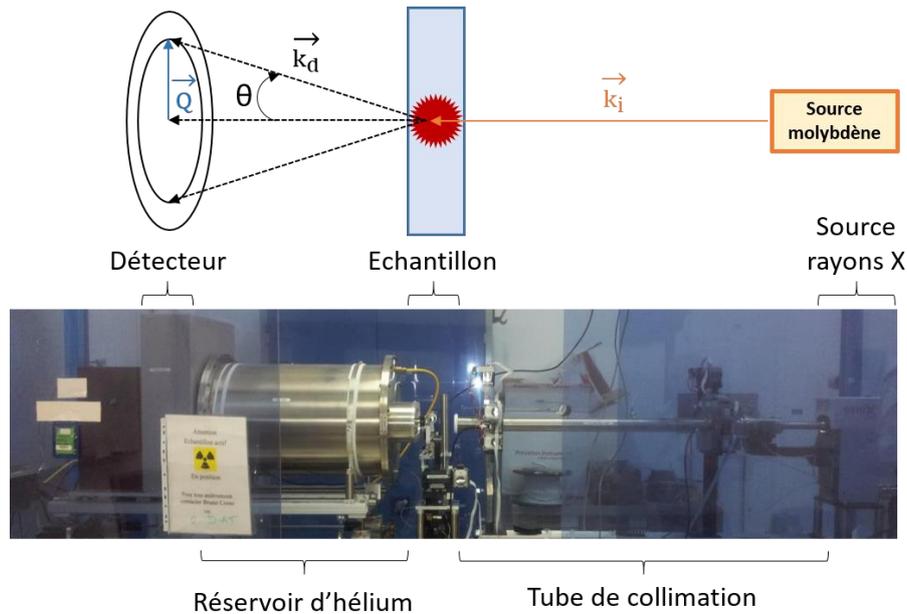


Figure II.9 : Schéma et photographie du montage SAXS utilisé dans l'installation ICSM.

L'intensité de diffusion  $I(Q)$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , dépend du contraste électronique ( $\Delta\bar{\rho}$ ) entre la particule (ou l'objet étudié) et son milieu. Pour un système dilué, elle peut se définir en suivant les équations (II.9) et (II.10).

$$I(Q) = I_0 S(Q) P(Q) \quad (\text{II.9})$$

$$I_0 = \Phi V_p \Delta\bar{\rho}^2 \quad (\text{II.10})$$

Avec,  $I_0$  l'intensité de diffusion initiale (en  $\text{cm}^{-1}$ )  
 $S(Q)$  le facteur de structure (interactions entre les objets/particules du milieu)  
 $P(Q)$  le facteur de forme  
 $\phi$  la fraction volumique de la particule qui diffuse  
 $V_p$  son volume (en  $\text{cm}^3$ )  
 $\Delta\bar{\rho}^2$  le contraste électronique entre la particule et le solvant au carré (en  $\text{cm}^{-4}$ )

Dans ces travaux de thèse, les systèmes étudiés sont peu concentrés, ce qui signifie que l'interaction entre les particules en solution est négligeable ; le facteur de structure  $S(Q)$  est en conséquence considéré égal à 1 ce qui permet de simplifier l'équation. Le contraste entre la particule qui diffuse et le solvant correspond à la différence de densité de longueur de diffusion  $\bar{\rho}$ . Cette dernière peut se calculer en suivant l'équation (II.11).

$$\bar{\rho} = N_A \frac{\rho}{M} \sum_i b_i \quad (\text{II.11})$$

Avec,  $N_A$  la constante d'Avogadro ( $6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$\rho$  la masse volumique de la particule ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$M$  sa masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$b_i$  la longueur de diffusion de chaque élément  $i$  composant la particule (en m)

Les échantillons inactifs ou contenant de l'uranium ont été étudiés par SAXS dans l'installation ICSM. Ceux contenant du plutonium ont été analysés sur le synchrotron SOLEIL dans le cadre d'une collaboration avec la ligne MARS (France, 2,75 GeV à 500 mA). Dans l'installation ICSM (**Figure II.9**), la première partie du banc SAXS est constituée d'une source au molybdène (faisceau de 1 mm de large) et d'un tube de collimation muni de miroirs concaves et de fentes qui permettent la monochromatization et le réglage de la taille du faisceau. Après passage au travers de l'échantillon, le faisceau diffusé passe dans un réservoir d'hélium permettant de limiter les interactions avec l'air, avant d'être analysé par un détecteur 2D. Le banc SAXS utilisé sur la ligne MARS (synchrotron SOLEIL, France) présente des caractéristiques similaires à celui présent dans l'installation ICSM, à l'exception du faisceau de rayons X qui provient du rayonnement synchrotron. Deux séries d'analyses sur synchrotron ont été effectuées durant ces travaux de thèse. Quelle que soit l'installation, le faisceau de rayons X utilisé présente une énergie de 17 keV. Les différents paramètres de mesure sont résumés dans le **Tableau II.4**.

Tableau II.4 : Principaux paramètres des montages de mesure SAXS utilisés. Avec,  $e_{\text{éch}}$  l'épaisseur de l'échantillon,  $d$  la distance échantillon-détecteur et  $t_{\text{éch}}$  le temps d'acquisition.

Installation	$\lambda$ faisceau (nm)	Détecteur	$e_{\text{éch}}$ (cm)	$d$ (cm)	$t_{\text{éch}}$ (s)
ICSM	0,7092	mar345	0,198	102	900-1800
SOLEIL	0,7277	mar345	0,524	76,9	2-5
SOLEIL	0,7294	Pilatus	0,524	76,2	2-5

Dans l'installation ICSM, les échantillons liquides ou solides ont été conditionnés directement dans des capillaires en verre de 2 mm d'épaisseur (parois de 2  $\mu\text{m}$ ), qui ont été ensuite scellés à l'aide d'une résine à séchage rapide. Dans le cas des échantillons liquides contenant du plutonium, ils ont été conditionnés dans des cellules en Téflon<sup>®</sup>, avec un double confinement pour éviter toute contamination (**Figure II.10**). Pour ce faire, 250  $\mu\text{L}$  de solution à analyser ont été introduits dans une alvéole en Téflon<sup>®</sup>, fermée de chaque côté par une feuille en Kapton<sup>®</sup>. Une cellule est composée de trois alvéoles. Pour respecter le double confinement, quatre cellules (12 échantillons) ont été ensuite insérées dans un cadre en Téflon<sup>®</sup> fermé par une feuille de Kapton<sup>®</sup> de part et d'autre.

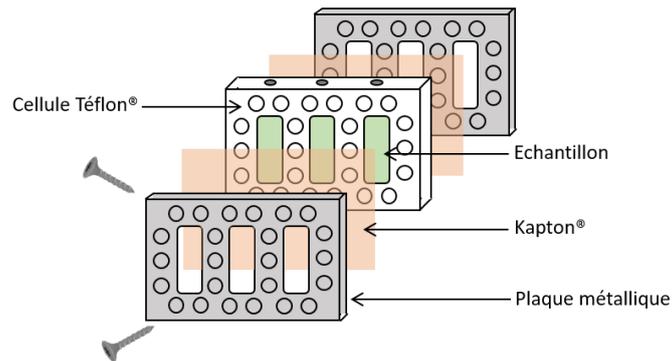


Figure II.10 : Schéma du conditionnement en cellule des échantillons de plutonium pour une analyse sur synchrotron SOLEIL.

Lors de l'acquisition des spectres de diffusion, une carte d'intensité bidimensionnelle en fonction des coordonnées  $(X,Y)$  est imagée sur le détecteur. Ensuite, un regroupement isotrope centré sur le faisceau direct est réalisé afin d'obtenir l'intensité de diffusion  $I(Q)$  en fonction du vecteur d'onde de diffusion  $Q$ . Du bécénate d'argent est utilisé comme référence pour calibrer le centre du faisceau sur la carte et pour connaître la distance exacte entre l'échantillon et le détecteur. Ce premier traitement des données brutes est effectué avec le logiciel Fit2D.

Afin d'extraire la contribution des objets en solution (particules dans notre cas) exprimée en intensité absolue, différents traitements sont effectués sur le diagramme de diffusion expérimental ( $I_{ech} = f(Q)$ ) avant d'appliquer un modèle permettant de simuler les données expérimentales (équations II.12 à II.14). Tout d'abord,  $I_{ech}$  est normalisée par le temps d'acquisition ( $t_{ech}$ ), l'épaisseur de l'échantillon ( $e_{ech}$ ) et son coefficient de transmission ( $T_{r\ ech}$ ). Puis, sont soustraites les contributions de la cuve vide ( $I_{CV}$ ) et du solvant ( $I_{solv}$ ), préalablement normalisées par le temps d'acquisition ( $t_{CV}$  et  $t_{solv}$ ), leur épaisseur ( $e_{CV}$ ,  $e_{solv}$ ) et leur coefficient de transmission ( $T_{r\ CV}$ ,  $T_{r\ solv}$ ) respectifs. Enfin, un facteur de correction ( $K_{PE}$ ) est appliqué pour obtenir l'intensité des particules seules ( $I_{p\ abs}$ , en  $cm^{-1}$ ) en unité absolue. Ce facteur est déterminé grâce à une référence de lupolène™ (polyéthylène haute densité) de 2,9 mm d'épaisseur ( $Q = 5,9\ cm^{-1}$  pour  $I(Q) = 0,35\ nm^{-1}$ ).

$$I_{p\ abs} = K_{PE}[I_{ech-CV} - (1 - \Phi)I_{solv-CV}] \quad (II.12)$$

$$I_{ech-CV} = \left( \frac{I_{ech}}{T_{r\ ech}t_{ech}e_{ech}} - \frac{I_{CV}}{T_{r\ CV}t_{CV}e_{CV}} \right) \quad (II.13)$$

$$I_{solv-CV} = \left( \frac{I_{solv}}{T_{r\ solv}t_{solv}e_{solv}} - \frac{I_{CV}}{T_{r\ CV}t_{CV}e_{CV}} \right) \quad (II.14)$$

Avec,  $I_{p\ abs}$  l'intensité absolue des particules seules ( $cm^{-1}$ )

$I_{ech-CV}$  l'intensité de l'échantillon sans la cuve vide

$I_{solv-CV\ abs}$  l'intensité du solvant sans la cuve vide

$\Phi$  la fraction volumique des particules dans le solvant

$K_{PE}$  le facteur de correction (en  $cm^{-1}$ )

Dans ces travaux de thèse, deux modèles principaux de calcul du facteur de forme  $P(Q)$  ont été utilisés pour simuler les diagrammes de diffusion après leur normalisation : le modèle de Guinier et le modèle de sphère homogène. Ils sont basés sur les équations suivantes.

$$P(Q)_{\text{Guinier}} = \exp\left(\frac{-(QR_G)^2}{3}\right) \quad (\text{II.15})$$

$$R_G = R\sqrt{3/5} \quad (\text{II.16})$$

$$P(Q)_{\text{sphère}} = \left[ \frac{3(\sin(QR) - QR\cos(QR))}{(QR)^3} \right]^2 \quad (\text{II.17})$$

Avec,  $P(Q)$  le facteur de forme

$Q$  le vecteur d'onde de diffusion ( $\text{nm}^{-1}$ )

$R_G$  le rayon de giration de la particule (en nm)

$R$  le rayon de la particule (en nm)

#### IV.5.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, pour *X-ray Absorption Spectroscopy*) est basée sur l'étude de l'interaction de la structure électronique des atomes avec les rayons X. La technique consiste à mesurer le coefficient d'absorption X d'un élément soumis à un rayonnement X variant en énergie. Les variations du coefficient d'absorption correspondent à des transitions électroniques impliquant des électrons de niveau de cœur d'un atome, suite à l'absorption d'un photon X. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'environnement électronique d'un atome absorbeur, en étudiant l'énergie et la forme des seuils d'absorption dans le domaine des rayons X. Plusieurs spectres et différentes données peuvent être ainsi obtenus en fonction de l'énergie incidente des rayons X.

Un spectre XAS présente deux régions principales comme présentées sur la **Figure II.11**: le XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) et l'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Lorsque l'énergie d'un photon est suffisante, une transition d'un électron de l'atome absorbeur se produit, de son état fondamental vers les premiers niveaux inoccupés en suivant les règles de transition de Laporte. Cette région correspond au pré-seuil d'absorption. Le seuil d'absorption est observé lorsque l'énergie du photon augmente (de quelques eV à 50 eV), ce qui se traduit par une forte augmentation du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie devient supérieure à l'énergie d'ionisation, des transitions électroniques vers les états électroniques moins localisés se produisent. Cela correspond à la partie XANES, qui se traduit par l'émission d'un photoélectron ayant une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen important. Le XANES permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation de l'atome absorbeur, ainsi que sur sa densité électronique. On considère généralement que la partie EXAFS commence à partir de 50 eV, au-delà du seuil d'absorption. Elle est le résultat de l'éjection d'un électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. L'onde ainsi créée est rétrodiffusée par les atomes voisins, ce qui produit des interférences entre onde sortantes et ondes rétrodiffusées. Ce phénomène est à l'origine des oscillations observées expérimentalement sur le signal EXAFS. Le traitement de ces données permet d'obtenir des informations relatives à la structure locale autour de l'atome absorbeur (distances interatomiques, nombre et nature des voisins).

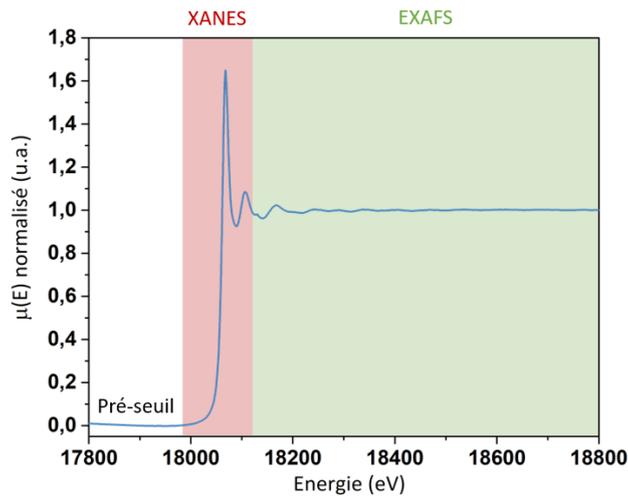


Figure II.11 : Spectre XAS théorique permettant d'observer les principales régions.

Pour un élément absorbeur donné, le signal expérimental EXAFS peut être exprimé par l'équation (II.18).

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (\text{II.18})$$

Avec,  $\mu(E)$  le coefficient d'absorption (après seuil)  
 $\mu_0(E)$  le coefficient d'absorption atomique

L'équation du signal EXAFS peut être formulée de manière simplifiée selon le vecteur d'onde du photo électron noté  $k$  en suivant l'équation (II.19). Elle correspond à la somme des interférences appelées chemins de diffusion entre l'atome absorbeur et les  $N_j$  atomes voisins, à une distance  $R_j$ . Le facteur de Debye-Waller (noté sous la forme  $\sigma^2$ ) permet de rendre compte de la distribution des distances autour de la valeur  $R_j$ , qui peut être due à une agitation thermique (vibration de la liaison) ou à un désordre statique (par exemple une distribution de plusieurs espèces en solution présentant différentes distances pour un même type de liaison). Enfin, le facteur de réduction d'amplitude  $S_0^2$  tient compte des effets multiélectroniques.

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(\pi)| \sin(2kR_j + \varphi) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \quad (\text{II.19})$$

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 (Å)

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

$\varphi$  le déphasage produit par la rétrodiffusion du photoélectron

$\sigma_j^2$  le facteur de Debye-Waller (Å<sup>2</sup>)

$\lambda$  le libre parcours moyen du photoélectron (Å)

$S_0^2$  le facteur de réduction d'amplitude

Les analyses d'absorption X (XANES, EXAFS) ont été réalisées en collaboration avec les scientifiques de la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (France, 6 GeV à 200 mA).<sup>[196,197]</sup> Deux

séries d'analyses ont été effectuées durant ces travaux de thèse. Les mesures ont été effectuées en mode fluorescence aux seuils  $L_3$  (transitions 2p-6d) de l'uranium et du plutonium, en utilisant un monochromateur à double cristal Si [111] et un détecteur au Ge à 13 éléments (température et pression ambiante). L'énergie a été calibrée en utilisant une feuille de zirconium (seuil à 17988 eV, référence pour le Pu) ou d'yttrium (seuil à 17038 eV, référence pour l'U). La **Figure II.12** représente le montage XAS en mode fluorescence (échantillons orientés à  $45^\circ$  par rapport au faisceau incident). Les données XAS ont été traitées à l'aide des logiciels Athena et Artemis avec les extensions IFFEFIT.<sup>[198]</sup> La stabilité des échantillons a été vérifiée par spectroscopie d'absorption Vis-NIR, avant et après exposition au rayonnement synchrotron.

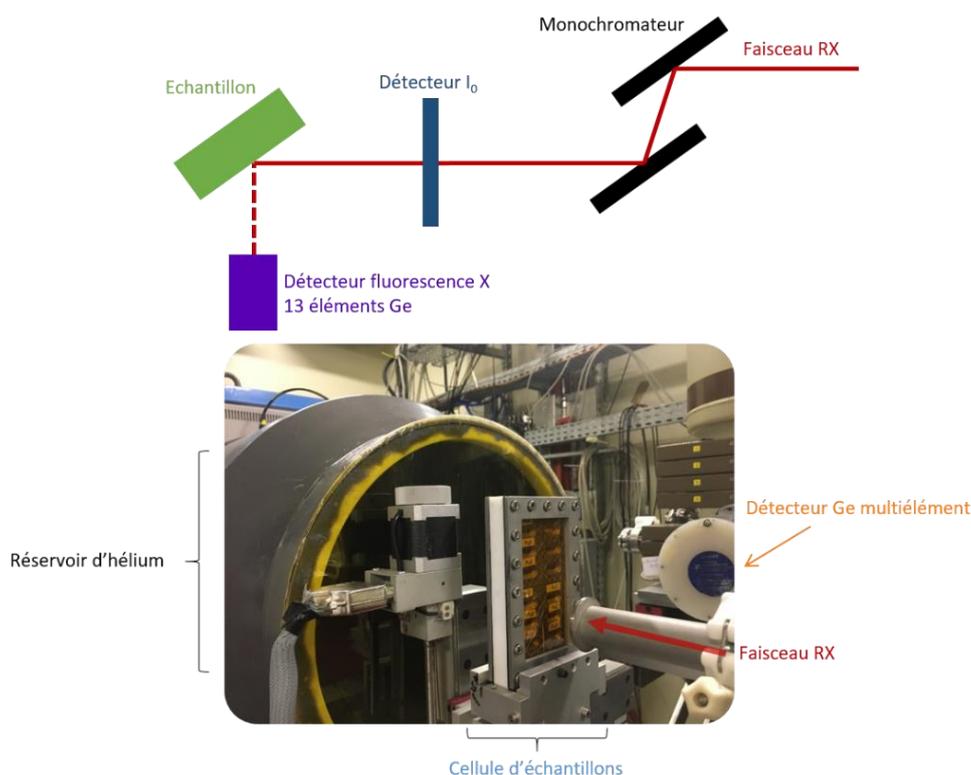


Figure II.12 : Schéma et photographie du montage XAS (couplé au montage SAXS) en mode fluorescence de la ligne MARS (synchrotron SOLEIL).

Des mesures HERFD (pour *High-Energy Resolution Fluorescence Detection*) ont également été réalisées au seuil  $M_4$  (seuil à 3,97 keV) du Pu sur la ligne MARS (synchrotron SOLEIL). Cela permet d'obtenir des informations plus précises sur les degrés d'oxydation des échantillons analysés. La **Figure II.13** représente le montage HERFD couplé au montage SAXS. Les spectres ont été collectés en utilisant un monochromateur à double cristal Si [111] pour sélectionner l'énergie incidente et un détecteur avec un seul élément silicium (KETEK). Les échantillons ont été orientés à  $45^\circ$  par rapport au faisceau incident. Les données ont été mesurées en enregistrant l'intensité maximum de la raie d'émission  $M_\beta$  du Pu (3 534 eV) en fonction de l'énergie incidente. Cette énergie spécifique d'émission a été sélectionnée grâce à la réflexion [220] d'un cristal analyseur Si à courbure sphérique (1 m de rayon). Les trajets des rayons X incidents émis à travers l'air ont été minimisés en utilisant un sac rempli d'He afin d'éviter les pertes d'intensité dues à l'absorption. Pour chaque échantillon, plusieurs spectres ont été réalisés, puis moyennés. Contrairement au XANES, les mesures HERFD-XANES reposent sur

l'analyse d'une seule énergie d'émission. Cela permet d'obtenir des informations plus précises sur le degré d'oxydation de l'atome étudié. Cette technique est appliquée au seuil  $M_4$  du plutonium car les orbitales électroniques concernées (transitions 3d-5f) sont plus sensibles aux degrés d'oxydation des actinides.<sup>[115]</sup>

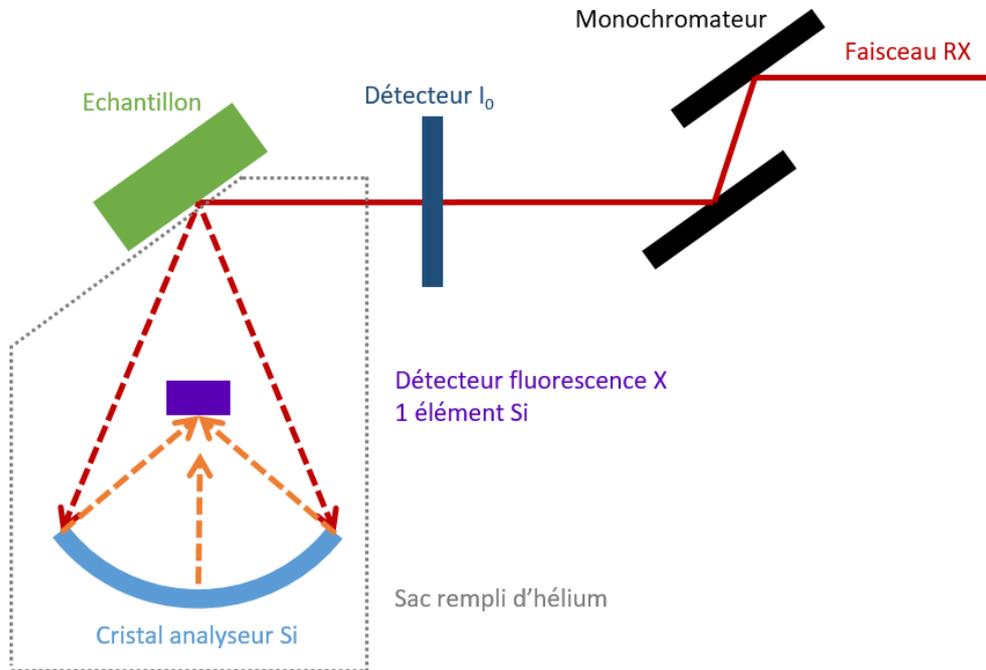


Figure II.13 : Schéma du montage HERFD en mode fluorescence de la ligne MARS (synchrotron SOLEIL).

Les échantillons, qu'ils soient actifs (U, Pu) ou non, ont été préparés comme pour les analyses SAXS sur synchrotron (**Figure II.10**). Cela signifie que les échantillons liquides ont été conditionnés directement dans des cellules en Téflon® fermées avec des feuilles en Kapton®, elles-mêmes enfermées dans un cadre pour assurer un double confinement. Dans le cas d'échantillons solides, ils ont été préalablement mélangés avec du nitrure de bore et pressés sous forme de pastille. Pour évaluer l'évolution des échantillons liquides dans le temps lors de l'analyse, un suivi par spectroscopie UV/Vis/NIR a été réalisé avant, pendant et après exposition au faisceau X du synchrotron.

# Chapitre III

Etude du mécanisme de formation  
des nanoparticules colloïdales  
de PuO<sub>2</sub>



# III.

Les activités anthropogéniques ont contribué de manière significative à la dissémination du plutonium dans l'environnement, et le rôle potentiel des colloïdes de plutonium dans la migration de la radioactivité en milieu aqueux suscite actuellement l'intérêt de nombreuses études.<sup>[11,14,15,199]</sup> La chimie du plutonium en solution aqueuse implique des réactions complexes d'hydrolyse, d'oxydo-réduction et de complexation, qui concernent principalement le degré d'oxydation (IV).<sup>[90,200]</sup> De récentes études ont rapporté que les suspensions de colloïdes intrinsèques de Pu(IV) sont composées de nanoparticules sphériques d'environ 2 nm ayant une structure similaire à PuO<sub>2</sub>.<sup>[75,94,95]</sup> Cependant, le mécanisme de formation de ces espèces reste sujet à débat dans la littérature. La récente description structurale de clusters oxo-hydroxo de Pu, dont la taille est comprise entre celles des espèces ionique et colloïdale de Pu(IV), a mis en évidence des similitudes entre leur structure de cœur et PuO<sub>2</sub>. Cela suggère que ces entités peuvent s'assembler pour former des espèces polynucléaires plus grandes.<sup>[9,90,91,201,202]</sup> Une meilleure connaissance de ce mécanisme pourrait faciliter la compréhension du comportement des colloïdes de Pu dans l'environnement et aussi, permettre de nouvelles approches ciblant par exemple un meilleur contrôle des propriétés liées à la taille des nanomatériaux à base de PuO<sub>2</sub>.<sup>[94]</sup>

Ce chapitre décrit l'étude du mécanisme de formation des nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub> grâce à l'observation d'un effet isotopique cinétique (KIE, pour *Kinetic Isotope Effect*) lors de la synthèse de ces espèces dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O. La cinétique de formation des colloïdes a été suivie par spectroscopie d'absorption Vis-NIR et par un travail de déconvolution de ces spectres accumulés au cours du temps. L'effet de la cinétique dans les deux milieux étudiés sur les propriétés structurales des colloïdes a été évalué sur une ligne synchrotron par absorption et diffusion des rayons X. Comme nous le verrons au cours de ce chapitre, ces travaux ont permis de mettre en évidence la formation d'une espèce intermédiaire dans le mécanisme de formation des nanoparticules de PuO<sub>2</sub> en milieu aqueux. Une partie de ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans *Chemical Communications* en 2022.<sup>[203]</sup>

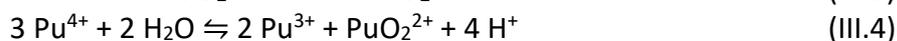
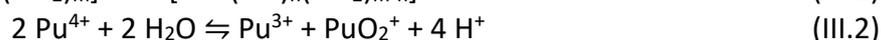
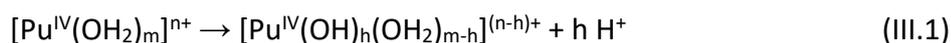
## I. Observation d'un effet isotopique cinétique lors de la formation des colloïdes de Pu(IV)

### I.1. Synthèse hydrolytique des colloïdes de Pu(IV) dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O

Les suspensions colloïdales (5 mM) de Pu(IV) ont été préparées par ajout d'un petit volume (26 µL) d'une solution concentrée de Pu(IV) (0,575 M/2,4 M HNO<sub>3</sub>) dans H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O, sous agitation mécanique pour obtenir un volume final de 3 mL. La formation d'une suspension colloïdale est observable par la couleur verte des solutions, caractéristique des colloïdes

hydrolytiques de Pu(IV). Il est important de mentionner que le pH de H<sub>2</sub>O pure et le pD de D<sub>2</sub>O pure avant ajout de Pu diffèrent légèrement (5,5 et 5,9, respectivement). Des essais préliminaires n'ont pas montré d'effet significatif du pH/pD du solvant de dilution envers la cinétique de formation des colloïdes observée pour les milieux respectifs. En effet, le pH (pD) de la suspension colloïdale (pH = 2,2) est imposé par la forte acidité de l'aliquote de plutonium ajouté à H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O. Dans la suite de ces travaux, les pH (pD) des milieux ne seront pas modifiés avant ajout de la solution concentrée de Pu(IV).

Après quelques minutes dans H<sub>2</sub>O, la signature électronique caractéristique des colloïdes de Pu(IV) peut être observée, avec une bande d'absorption principale autour de 616 nm (**Figure III.1a.**). D'autres bandes caractéristiques sont également visibles à 578 nm, 688 nm et 735 nm.<sup>[31]</sup> La bande d'absorption étroite située à 830 nm est attribuée à la présence de Pu(VI) en solution (PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, < 3% du Pu total), résultant de la dismutation de Pu(IV).<sup>[16,195]</sup> Cette observation confirme que les colloïdes de Pu(IV) sont le résultat d'une compétition entre réactions d'hydrolyse et de dismutation du plutonium(IV) en solution (équation III.1).<sup>[16,30,70]</sup> La présence de Pu(III), dont la concentration doit correspondre à deux fois celle de Pu(VI) selon les réactions III.2 à III.4, est difficile à observer, du fait de son faible coefficient d'extinction molaire (33 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et de la superposition de plusieurs transitions électroniques dans l'intervalle 600-700 nm.



Une signature électronique originale avec deux bandes d'absorption principales situées à 645 nm et 680 nm peut être observée directement après dilution de Pu(IV) concentré dans H<sub>2</sub>O (**Figure III.1a.**). Ce spectre a été attribué à une espèce intermédiaire dont la concentration diminue tandis que la signature caractéristique des colloïdes apparaît. La caractérisation de cette espèce intermédiaire (un cluster oxo-hydroxo de Pu(IV)) est détaillée dans la suite de ce chapitre.

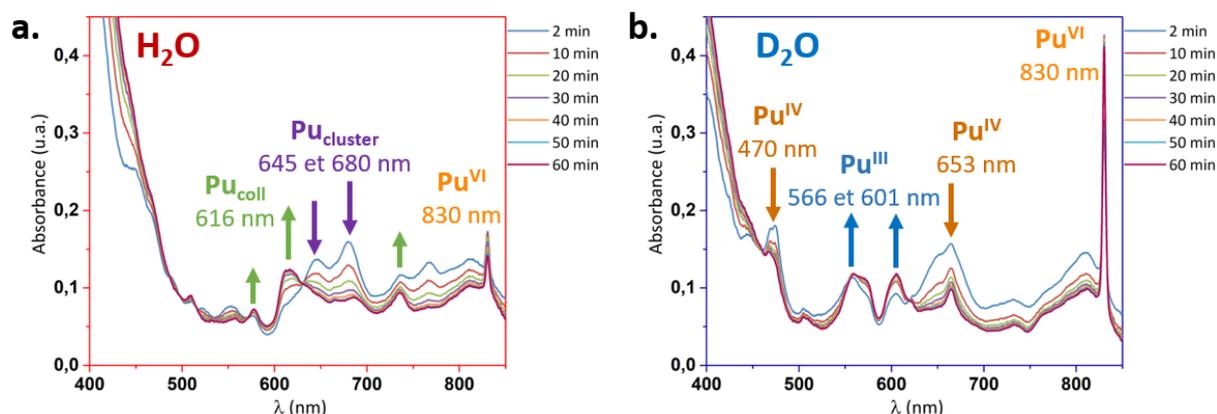


Figure III.1 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) dans (a) H<sub>2</sub>O et (b) D<sub>2</sub>O, sur une durée de 60 minutes.

Les spectres d'absorption Vis-NIR acquis dans D<sub>2</sub>O évoluent différemment (**Figure III.1b.**). Après 1 heure de suivi, les bandes d'absorption caractéristiques des colloïdes de Pu(IV) ne

sont pas visibles dans l'eau lourde ce qui témoigne de la formation plus rapide des colloïdes dans H<sub>2</sub>O. D'un autre côté, les signatures spectrales de Pu(IV) hydrolysé (470 nm et 653 nm) et de Pu(III) (Pu<sup>3+</sup>, 566 nm et 601 nm) sont nettement observables, ce qui n'est pas le cas dans H<sub>2</sub>O.<sup>[16,195]</sup> Ainsi, les bandes de Pu(III) ont tendance à augmenter progressivement en intensité, tandis que celles de Pu(IV) diminuent dans le temps. Enfin, la quantité de Pu(VI) est beaucoup plus grande dans D<sub>2</sub>O (environ 15% du Pu total) témoignant d'une dismutation de Pu(IV) plus importante dans ce milieu par rapport à H<sub>2</sub>O.

Malgré ces différences de cinétique, les deux systèmes (H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O) convergent après plusieurs semaines vers la formation de colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) stables, comme le montre la **Figure III.2**. Toutes ces observations mettent en évidence la présence d'un effet isotopique cinétique ayant lieu lors de l'hydrolyse de Pu(IV) et conduisant à la formation plus lente des colloïdes de plutonium dans l'eau lourde.<sup>[32,204]</sup>

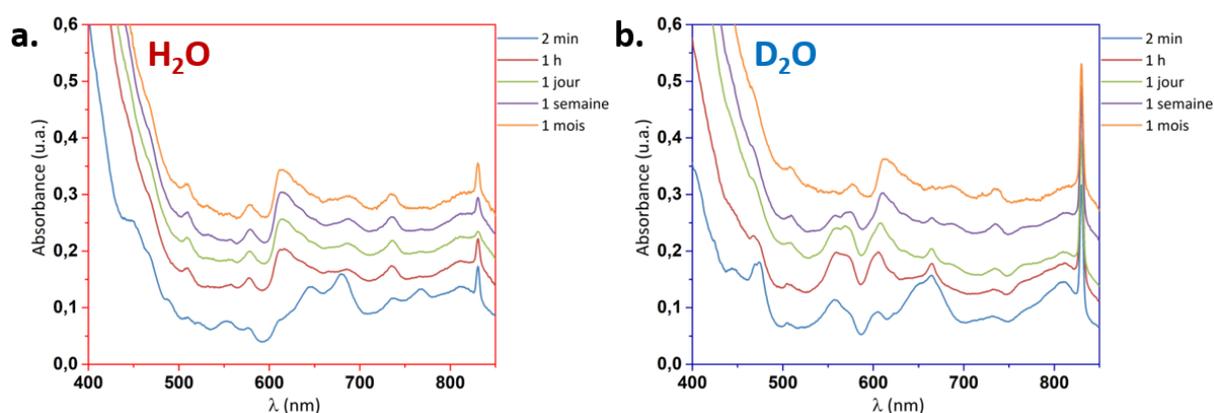


Figure III.2 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) dans (a) H<sub>2</sub>O et (b) D<sub>2</sub>O, sur une durée d'un mois.

## 1.2. Détermination des cinétiques des espèces en solution

Les spectres d'absorption Vis-NIR obtenus lors des synthèses de colloïdes dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O ont été traités par déconvolution afin d'exprimer l'évolution de la concentration de chaque espèce présente en solution. La méthode utilisée est détaillée en **Annexe 3**. Les compositions des systèmes dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O, ainsi que les spectres simulés correspondants obtenus par déconvolution, sont présentés dans les **Annexe 4**. De manière générale dans le cas de H<sub>2</sub>O, la comparaison entre les spectres simulés et les données expérimentales présente une bonne corrélation avec une faible erreur (carré de la différence entre spectres expérimental et simulé < 1, voir **Annexe 3**). A l'opposé, l'ajustement des données obtenues dans D<sub>2</sub>O est plus difficile, surtout pour les spectres d'absorption acquis sur les 30 premières minutes. Cela peut être dû au fait que le comportement rédox du plutonium dans ce milieu est plus complexe et fait intervenir de nombreuses espèces plus concentrées que dans l'eau légère. Aussi, il est important de noter que les solutions de référence (Pu(III), Pu(IV), Pu(VI)) utilisées pour la déconvolution ont été préparées dans H<sub>2</sub>O, et non dans un milieu analogue aux échantillons analysés (voir **Annexe 3**).

La **Figure III.3** présente les cinétiques des différentes espèces de plutonium présentes en solution et obtenues par déconvolution. Cette figure témoigne d'une formation de colloïdes plus rapide dans H<sub>2</sub>O et d'une dismutation plus importante dans D<sub>2</sub>O. Également, la

consommation de Pu(IV), plus rapide dans H<sub>2</sub>O (**Figure III.3a.**), semble être corrélée avec une formation plus rapide de l'espèce intermédiaire (un oxo-cluster de Pu(IV)). Ce dernier voit ensuite sa concentration diminuer, tandis que celle du colloïde augmente dans un même temps, comme cela a été observé précédemment sur les spectres Vis-NIR (**Figure III.3a.**). Dans D<sub>2</sub>O, l'accumulation de Pu(III) et Pu(VI) dans le milieu est plus importante, et la concentration en espèce intermédiaire est nettement plus faible que dans H<sub>2</sub>O (**Figure III.3b.**). Il est important de noter que Pu(V) n'est pas pris en compte durant la déconvolution, mais sa présence ne peut pas être totalement exclue. Dans les deux systèmes, le rapport [Pu(VI)]/[Pu(III)] respecte la stœchiométrie de la réaction de dismutation de Pu(IV) (équation III.4).

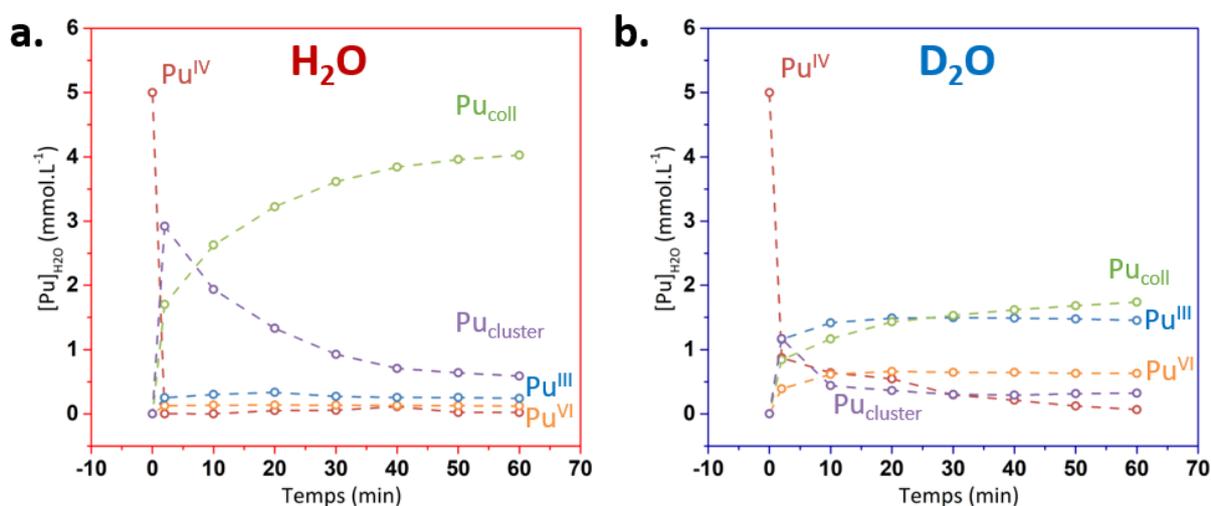


Figure III.3 : Cinétiques des espèces de plutonium en solution (Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), Pu<sub>coll</sub>, Pu<sub>cluster</sub>) obtenues après déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR acquis dans (a) H<sub>2</sub>O et (b) D<sub>2</sub>O. L'erreur est estimée à 10%.

Des constantes cinétiques ont été calculées dans le cas des colloïdes de Pu(IV) et de Pu(VI) en solution. Les concentrations déterminées pour les colloïdes sont issues du traitement par déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR. Une loi cinétique d'ordre 1 a été appliquée sur la première heure en suivant l'équation (III.5) et en considérant la consommation de l'espèce intermédiaire conduisant aux colloïdes. Dans le cas de Pu(VI), l'évolution de cette espèce étant rapide durant les premières minutes suivant la dilution de Pu(IV) dans H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O, un suivi cinétique par spectroscopie d'absorption Vis-NIR a été réalisé en ciblant la bande principale de Pu(VI) à 830 nm afin de compléter les données déjà acquises. La concentration en Pu(VI) a été calculée en appliquant la loi de Beer-Lambert, avec un coefficient d'extinction molaire de 370 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> pour  $\lambda = 830$  nm (voir **Chapitre II**). Une loi cinétique d'ordre 1 a également été appliquée pour estimer la consommation de Pu(VI) en suivant l'équation (III.6), en accord avec les travaux de Rabideau et Kline.<sup>[205]</sup>

$$\ln\left(1 - \frac{[\text{Pu}_{\text{coll}}]_t}{[\text{Pu}_{\text{coll}}]_{\text{max}}}\right) = -kt \quad (\text{III.5})$$

$$\ln\left(\frac{[\text{Pu(VI)}]_t}{[\text{Pu(VI)}]_{\text{max}}}\right) = -kt \quad (\text{III.6})$$

Avec, [Pu<sub>coll</sub>]<sub>t</sub> la concentration en colloïdes de Pu(IV) à un instant t (mM)

[Pu<sub>coll</sub>]<sub>max</sub> la concentration maximale en colloïdes de Pu(IV) (mM)

$[Pu(VI)]_t$  la concentration en Pu(VI) à un instant  $t$  (mM)  
 $[Pu(VI)]_{max}$  la concentration maximale en Pu(VI) (mM)  
 $k$  la constante cinétique ( $h^{-1}$ )  
 $t$  le temps (h)

L'évolution de la concentration des colloïdes sur les temps longs est présentée en **Figure III.4a**. Une conversion quasi-complète est atteinte rapidement dans le système H<sub>2</sub>O, contrairement à D<sub>2</sub>O. L'estimation des constantes cinétiques sur la première heure en appliquant une loi cinétique d'ordre 1 illustre bien cette différence de vitesse avec un rapport  $k^H(Pu_{coll})/k^D(Pu_{coll})$  égal à 7,4 (**Figure III.4b**). Dans le cas de Pu(VI), l'évolution de sa concentration confirme les observations précédentes avec une valeur maximale d'environ 75 mM dans D<sub>2</sub>O contre 15 mM dans H<sub>2</sub>O (**Figure III.4c**).

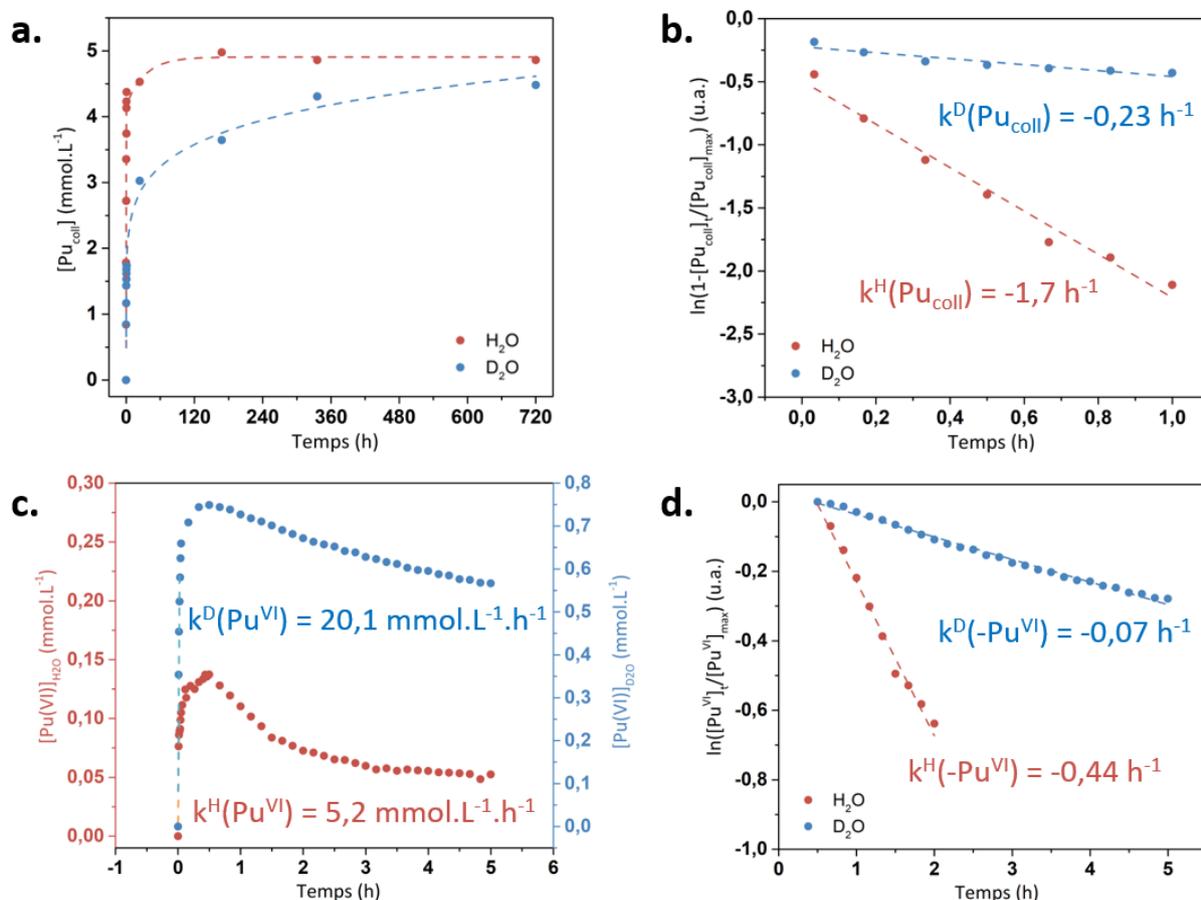


Figure III.4 : (a) Evolution de la concentration des colloïdes de Pu(IV) en fonction du temps, après déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR. (b) Tracé du logarithme naturel de la concentration des colloïdes en fonction du temps. (c) Evolution de la concentration de Pu(VI) pendant la synthèse des colloïdes dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O. L'erreur est estimée à 10%. Une attention particulière doit être donnée à la différence d'échelles. (d) Tracé du logarithme naturel de la concentration en Pu(VI) en fonction du temps.

Dans les deux cas, la concentration maximale en Pu(VI) est atteinte 30 minutes après dilution de Pu(IV) concentré dans H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O, avant de décroître lentement dans le temps. Les vitesses initiales ont été calculées par régression linéaire : elles sont de 5,2  $mM.h^{-1}$  et de 20,1  $mM.h^{-1}$ , dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O, respectivement. Après environ 30 minutes, la disparition de Pu(VI) peut être attribuée à sa réaction avec Pu(III) présent en solution pour reformer Pu(IV) (médiامتutation). Une loi cinétique d'ordre 1 a été appliquée pour comparer les cinétiques de

consommation de cette espèce (**Figure III.4d.**), en accord avec les travaux de Rabideau et Kline.<sup>[205]</sup> Les constantes cinétiques ainsi obtenues ont pour valeur  $-0,44 \text{ h}^{-1}$  et  $-0,07 \text{ h}^{-1}$  pour  $k^{\text{H}}(-\text{Pu}^{\text{VI}})$  et  $k^{\text{D}}(-\text{Pu}^{\text{VI}})$ , respectivement, avec un rapport  $k^{\text{H}}(-\text{Pu}^{\text{VI}})/k^{\text{D}}(-\text{Pu}^{\text{VI}})$  égal à 6,8. Il est intéressant de noter que dans le cas de  $\text{H}_2\text{O}$ , cette loi n'est respectée que dans l'intervalle de 30-120 minutes. Cela peut être attribué à l'évolution des espèces de plutonium en solution lors de la médiamutation de  $\text{Pu}(\text{IV})$ , et à un changement du mécanisme réactionnel lorsque les concentrations en  $\text{Pu}(\text{III})$  et  $\text{Pu}(\text{VI})$  atteignent de faibles valeurs.<sup>[16]</sup>

### I.3. Origine de l'effet isotopique cinétique

Trois hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer l'effet isotopique cinétique (KIE) observé dans ce travail. Tout d'abord, il a été rapporté dans la littérature que la différence entre les propriétés physico-chimiques des solvants  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{D}_2\text{O}$  (pK<sub>e</sub>, polarité, viscosité, etc.) peut se traduire par un effet isotopique du solvant.<sup>[206,207]</sup> Cependant, cet effet estimé à 5-10% n'est pas suffisant pour justifier de l'important KIE observé dans cette étude. D'un autre côté, il a été montré que le tunneling quantique d'électrons est plus important dans  $\text{H}_2\text{O}$  que dans  $\text{D}_2\text{O}$ .<sup>[208]</sup> Le transfert d'électrons ayant lieu lors de la dismutation de  $\text{Pu}(\text{IV})$  devrait donc être facilité dans  $\text{H}_2\text{O}$ . En accord avec nos observations précédentes, cette hypothèse apparaît peu convaincante au regard de l'accumulation de  $\text{Pu}(\text{VI})$  défavorisée dans  $\text{H}_2\text{O}$  (**Figure III.4c.**).

En revanche, l'origine du KIE observé peut être attribuée à la différence d'énergie au point zéro entre les liaisons OH et OD ( $\Delta E = 5,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).<sup>[206,209]</sup> La quantité d'énergie nécessaire pour rompre les liaisons OD est ainsi plus importante que pour les liaisons OH, favorisant la dismutation de  $\text{Pu}(\text{IV})$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  au détriment de la formation des colloïdes. Le facteur de séparation isotopique théorique est calculé en suivant l'équation (III.7). Pour une température de 300 K, il est égal à 10,6, ce qui est très proche des rapports  $k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$  déterminés pour la réduction de  $\text{Pu}(\text{VI})$  et la formation des colloïdes de  $\text{Pu}(\text{IV})$ . Étonnamment, il existe peu d'études dans la littérature, dédiées aux phénomènes d'hydrolyse dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Cependant, Pettinger *et al.* ont récemment rapporté que l'hydrolyse de  $\text{Ce}(\text{IV})$  conduit à la formation de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  dont la cinétique de formation peut être modifiée en présence de  $\text{D}_2\text{O}$ . Les auteurs ont mis en évidence un rapport  $k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$  égal à 10 qui est en accord avec nos observations.<sup>[210]</sup>

$$\alpha_{(\text{H/D})} = e^{\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} \quad (\text{III.7})$$

Avec,  $\Delta E$  la différence d'énergie au point zéro entre les liaisons OH et OD ( $\Delta E = 5,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )  
 R la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
 T la température (K)

## II. Caractérisations des nanoparticules de $\text{Pu}(\text{IV})$ formées dans $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{D}_2\text{O}$

### II.1. Etude de la taille et de la morphologie

Les propriétés structurales (taille, morphologie, structures locale et atomique) des suspensions colloïdales de  $\text{Pu}(\text{IV})$  ainsi préparées ( $\text{H}_2\text{O}$  vs.  $\text{D}_2\text{O}$ ) ont été caractérisées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Les diagrammes de diffusion normalisés aux petits angles

(SAXS) présentent un profil caractéristique des objets tridimensionnels sphériques et compacts, avec un plateau en  $Q^0$  pour les faibles valeurs de  $Q$  qui tend vers une pente en  $Q^{-4}$  pour les plus grandes valeurs de  $Q$  (**Figure III.5**). Cette figure de diffusion est en accord avec l'étude réalisée par Micheau *et al.* sur les colloïdes de plutonium.<sup>[74]</sup> Une légère différence d'intensité peut être notée entre les courbes, ce qui peut être dû à une concentration plus faible en particules dans D<sub>2</sub>O.

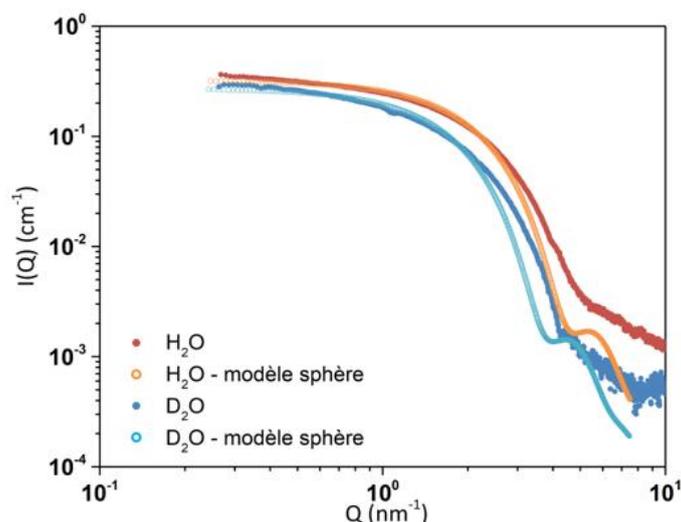


Figure III.5 : Diagrammes SAXS normalisés des colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) synthétisés dans H<sub>2</sub>O (en rouge) et D<sub>2</sub>O (en bleu), et les modèles de particules sphériques avec 15% de polydispersité correspondants.

L'ajustement des données a été réalisé avec le logiciel SasView en appliquant un modèle basé sur des particules sphériques homogènes (voir **Chapitre II**) avec une faible polydispersité (PD = 0,15, distribution gaussienne). Le paramètre polydispersité est calculé en considérant le rapport entre la largeur à mi-hauteur de la fonction de distribution de taille et le rayon de particule maximum ( $R_0$ ). En accord avec la littérature, les paramètres utilisés dans les modèles (volume molaire et densité de longueur de diffusion) ont été calculés en faisant l'hypothèse de particules ayant une structure en accord avec PuO<sub>2</sub> (**Tableau III.1**).<sup>[74]</sup>

Tableau III.1 : Volumes moléculaires ( $V_m$ ), densités de longueur de diffusion ( $\rho_c$ ) et contrastes électroniques ( $\Delta\rho$ ) utilisés pour la simulation des données SAXS, en fonction des différents solvants. Les valeurs calculées pour PuO<sub>2</sub> sont basées sur la densité de l'oxyde ( $d = 11,5$ ).

	$V_m$ ( $10^{-23} \text{ cm}^3$ )	$\rho_c$ ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )	$\Delta\rho$ ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )
PuO <sub>2</sub>	3,99	77,78	
H <sub>2</sub> O	2,99	9,42	PuO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 68,36
D <sub>2</sub> O	3,00	9,41	PuO <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> O 68,37

Le modèle de sphère permet de bien ajuster les données expérimentales avec PD = 0,15 (**Figure III.5**) jusqu'à des valeurs de  $Q = 2$ . Les paramètres issus de la simulation sont consignés dans le **Tableau III.2**. Les rayons ainsi obtenus sont de  $0,9 \pm 0,1$  nm et  $1,1 \pm 0,1$  nm pour les colloïdes préparés dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O, respectivement. Les contrastes électroniques issus de l'ajustement de  $I_0$  sont en bon accord avec les valeurs théoriques (**Tableau III.1**). De même, les fractions volumiques sont du même ordre de grandeur que la valeur théorique ( $\phi_{th} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ ). En d'autres termes, ce modèle simple, comprenant peu de paramètres

variables mais cohérents, permet de simuler correctement la variation des diagrammes de diffusion normalisés acquis dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O.

Tableau III.2 : Paramètres d'ajustement des données SAXS avec le modèle de sphère homogène (PD = 15%). R<sub>0</sub> le rayon principal,  $\phi$  la fraction volumique et  $\Delta\rho$  le contraste électronique entre les particules et le solvant.

Sphère				
	R <sub>0</sub> (nm)	PD	$\phi$	$\Delta\rho$ (10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> )
H <sub>2</sub> O	0,9 ± 0,1	0,15	1,5 10 <sup>-4</sup>	69,2
D <sub>2</sub> O	1,1 ± 0,1	0,15	0,75 10 <sup>-4</sup>	69,0

De manière plus générale, ces observations démontrent que les deux milieux réactionnels conduisent à la formation de particules colloïdales présentant une morphologie et une taille similaires malgré leur cinétique de formation significativement différente. Nous pouvons noter aussi qu'il n'y a pas eu d'altération des échantillons suite à l'exposition au faisceau X du synchrotron (**Figure III. 6**). Cependant, l'analyse des données consignées dans le **Tableau III.2** laisse supposer que les particules formées dans D<sub>2</sub>O puissent avoir une taille moyenne légèrement plus grande que celles formées dans H<sub>2</sub>O. Cette différence n'est pas significative, mais il est probable que la faible concentration de l'espèce intermédiaire observée dans D<sub>2</sub>O puisse favoriser la croissance des particules au détriment de leur nucléation et ainsi conduire à des particules plus grosses. Des analyses complémentaires notamment par MET-HR pourraient permettre de mieux conclure quant à cette différence, compte-tenu des incertitudes expérimentales sur le calcul de la taille par SAXS.

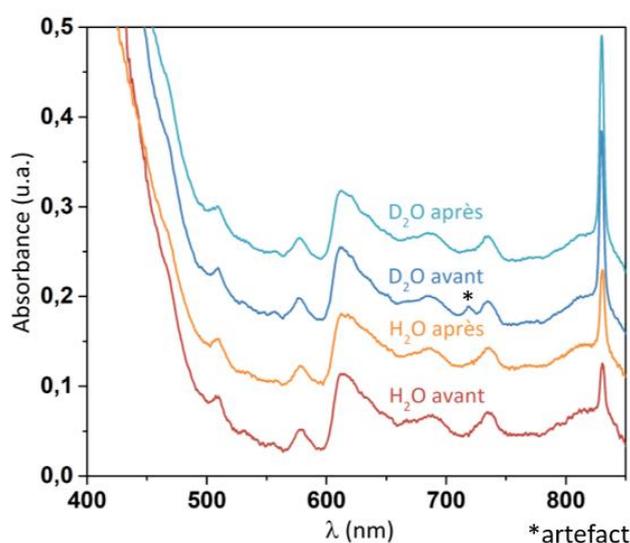


Figure III. 6 : Spectres d'absorption Vis-NIR des suspensions colloïdales ([Pu] = 5 mM) acquis avant et après analyses sur synchrotron.

## II.2. Etude du degré d'oxydation et de la structure locale

La **Figure III.7** présente les spectres XANES (et leur dérivée) acquis au seuil L<sub>3</sub> du Pu sur les suspensions colloïdales préparées dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O. Dans les deux cas, la raie blanche se situe à une énergie de 18067 eV, ce qui est en accord avec la position rapportée pour le Pu(IV) en solution dans la littérature.<sup>[98,114]</sup> Cette observation confirme la prédominance du degré d'oxydation (IV) du plutonium dans les suspensions analysées. Une légère différence a

cependant pu être observée à 18080 eV et a été attribuée à la quantité plus importante de Pu(VI) en solution dans D<sub>2</sub>O (résultant de la dismutation de Pu(IV) favorisée dans ce milieu).

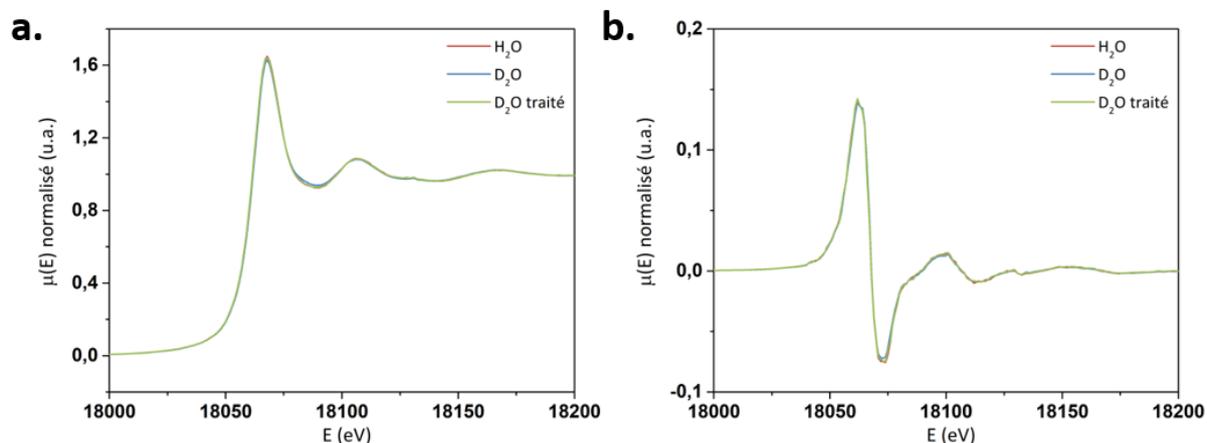


Figure III.7 : (a) Spectres XANES au seuil L<sub>3</sub> du Pu mesurés sur les colloïdes de Pu(IV) formés dans H<sub>2</sub>O (en rouge) et D<sub>2</sub>O (en bleu). Le spectre XANES en vert correspond au spectre XANES expérimental obtenu dans D<sub>2</sub>O après soustraction de la contribution de Pu(VI). (b) Dérivées correspondantes des spectres XANES.

Les spectres EXAFS pondérés en  $k^3$  et leur transformées de Fourier correspondantes sont présentés en **Figure III.8**. Les spectres EXAFS présentent des oscillations assez similaires, quel que soit le milieu de synthèse. Cependant, une légère déformation du pic à  $R-\phi = 1,84 \text{ \AA}$  peut être notée aux niveaux des transformées de Fourier dans le cas de D<sub>2</sub>O (**Figure III.8b.**, rouge et bleu). En accord avec les observations faites sur les spectres XANES, cette observation a été attribuée à la quantité de Pu(VI) non négligeable dans ce milieu (environ 8,8% du Pu total). Afin de comparer les données obtenues dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O, la contribution de Pu(VI) a été soustraite aux spectres XANES et EXAFS expérimentaux acquis sur l'échantillon préparé dans D<sub>2</sub>O. Les spectres obtenus après soustraction sont présentés en vert sur les **Figure III.7** et **III.8** et témoignent d'une certaine similarité au regard de la structure locale des échantillons préparés dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O.

Les transformées de Fourier ( $2,7 < k < 13 \text{ \AA}^{-1}$ ) des signaux EXAFS correspondant aux colloïdes formés dans H<sub>2</sub>O (en rouge) et D<sub>2</sub>O (après soustraction de Pu(VI), en vert) présentent deux pics principaux à  $R-\phi = 1,84 \text{ \AA}$  et  $3,68 \text{ \AA}$ . Ces contributions peuvent être attribuées respectivement à la coordination du plutonium avec les atomes d'oxygène en première sphère et les autres atomes de plutonium en seconde sphère. Ces caractéristiques sont en accord avec la littérature, en ce qui concerne les colloïdes de Pu(IV) et le dioxyde de plutonium cristallin (PuO<sub>2</sub> dit « bulk »).<sup>[30,74,75,78,211]</sup> Les contributions observées à  $R-\phi < 1,1 \text{ \AA}$  sont considérées comme des artefacts résultant du traitement des données. Pour ajuster les données expérimentales, un modèle à quatre couches (O<sub>s</sub>, O<sub>m</sub>, Pu-Pu, O<sub>2</sub>) présentant deux sphères d'oxygène (O<sub>s</sub> et O<sub>m</sub> pour les oxygènes court et moyen, respectivement) dans la première sphère de coordination a été appliqué. Les sphères de coordination Pu-Pu et Pu-O<sub>2</sub> représentent respectivement les atomes de plutonium et d'oxygène situés dans la seconde sphère de coordination. Les modèles ont été ajustés pour des valeurs de  $R-\phi$  comprises entre  $1,3 \text{ \AA}$  et  $5 \text{ \AA}$  en se basant sur la structure cristallographique de PuO<sub>2</sub> « bulk ».<sup>[30,211]</sup> En accord avec la littérature, le facteur de réduction d'amplitude ( $S_0^2$ ) et la distance Pu-O<sub>2</sub> ont été fixés à 0,9 et  $4,46 \text{ \AA}$ , respectivement (**Tableau III.3**).<sup>[30,75]</sup> Les autres paramètres structuraux n'ont pas été contraints. Les résultats obtenus lors de l'ajustement des données sont satisfaisants

comme en témoigne la bonne concordance entre les transformées de Fourier expérimentales et simulées (**Figure III.8c. et 8d.**).

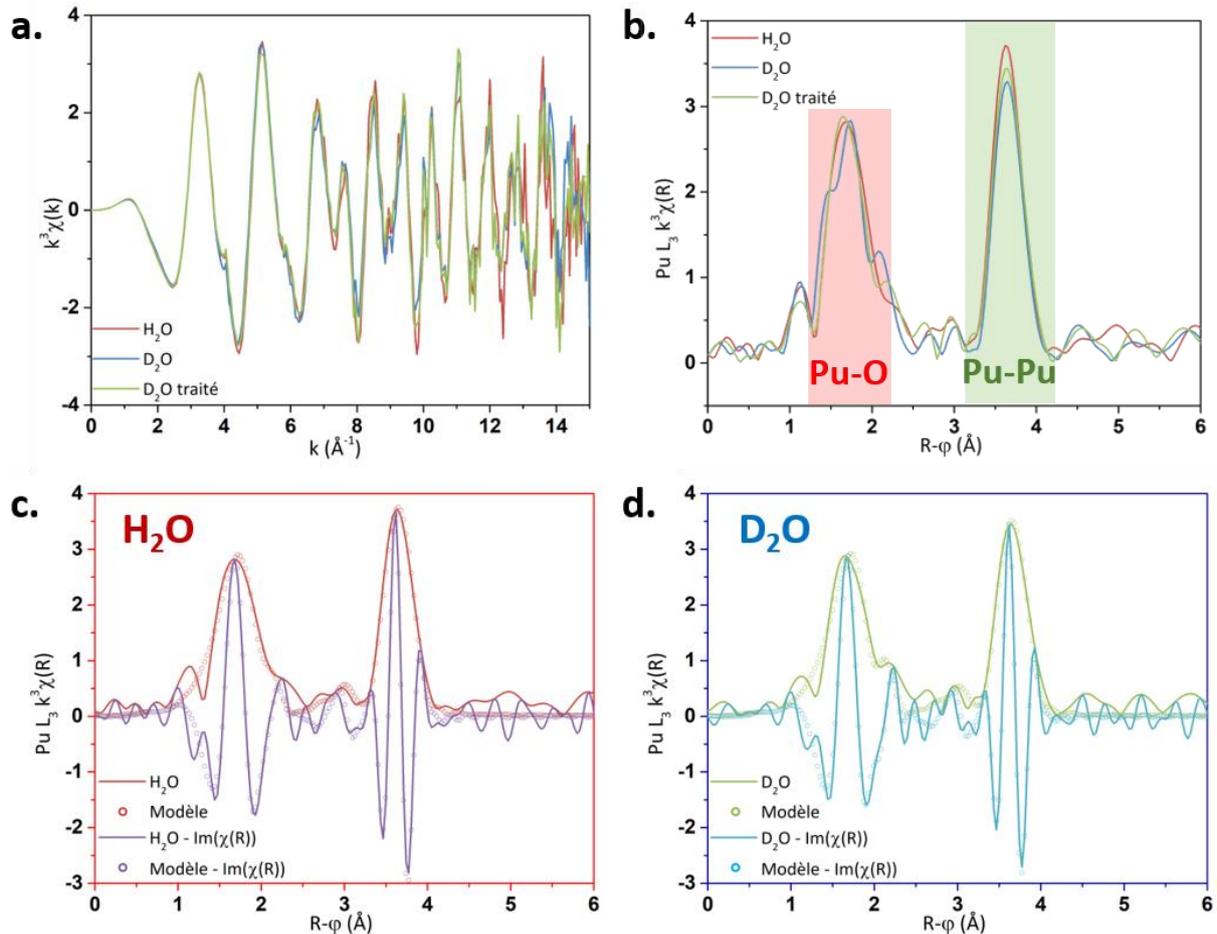


Figure III.8 : (a) Spectres EXAFS pondérés en  $k^3$  acquis pour les colloïdes de Pu(IV) formés dans H<sub>2</sub>O (en rouge) et D<sub>2</sub>O (en bleu). Le spectre EXAFS en vert correspond au spectre EXAFS expérimental obtenu dans D<sub>2</sub>O après soustraction de la contribution de Pu(VI). (b) Transformées de Fourier pondérées en  $k^3$  des spectres EXAFS ( $2,7 < k < 13 \text{ \AA}^{-1}$ ) des colloïdes de Pu(IV). (c, d) Transformées de Fourier des spectres EXAFS pondérés en  $k^3$  ( $2,7 < k < 13 \text{ \AA}^{-1}$ ) des colloïdes de Pu(IV) dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O (après soustraction du Pu(VI)), et des modèles à 4 couches correspondants ( $1,3 < R-\phi < 5 \text{ \AA}$ ). En complément, les parties imaginaires sont tracées.

Les paramètres structuraux obtenus pour les colloïdes de Pu(IV) formés dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O sont présentés dans le **Tableau III.3**. Les distances Pu-O<sub>s</sub> sont égales à 2,26 Å et 2,27 Å, pour H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O respectivement, avec des facteurs de Debye-Weller compris entre 0,008 Å<sup>2</sup> et 0,009 Å<sup>2</sup>. Concernant la distance Pu-Pu, sa valeur estimée est de 3,80 Å ( $\sigma^2 = 0,006 \text{ \AA}^2$ ) et de 3,81 Å pour D<sub>2</sub>O ( $\sigma^2 = 0,007 \text{ \AA}^2$ ). Quel que soit l'échantillon analysé, les distances interatomiques et les facteurs de Debye-Weller sont similaires pour les sphères de coordination Pu-O<sub>s</sub> (oxygènes à courte distance), Pu-O<sub>m</sub> (oxygènes à distance moyenne) et Pu-Pu. Les valeurs extraites des ajustements de données sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour des colloïdes hydrolytiques de Pu(IV).<sup>[30,74,75]</sup> Les nombres de coordination (NC) obtenus pour les couches d'oxygènes courts et moyens ne présentent pas de différence significative selon le milieu de synthèse. La somme des deux NC donne une valeur proche de 8 quel que soit le solvant (8,8 pour H<sub>2</sub>O et 8,6 pour D<sub>2</sub>O), ce qui est en accord avec la littérature.<sup>[30,74,75]</sup> Le NC observé pour la sphère Pu-Pu est également similaire pour les deux échantillons et est en accord avec les différentes études réalisées sur les colloïdes de

Pu(IV).<sup>[30,74,75]</sup> La diminution du nombre de coordination Pu-Pu par rapport au NC théorique de PuO<sub>2</sub> « bulk » a été attribuée à un effet de taille de particule (rapport S/V) comme rapporté dans la littérature.<sup>[74,75]</sup> De manière générale, ces observations démontrent que les nanoparticules colloïdales synthétisées dans H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O dans le cadre de ce travail présentent une structure locale similaire à celle de PuO<sub>2</sub> cristallin, quel que soit le solvant de synthèse.

Tableau III.3 : Paramètres d'ajustement utilisés pour simuler les spectres EXAFS acquis sur les colloïdes de Pu(IV) formés dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O (NC : nombre de coordination, R : distance interatomique,  $\sigma^2$  : facteur de Debye-Waller).  $S_0^2 = 0,9$ .  $\Delta E_0 = 2,97-3,74$  eV. R-factor < 5%. La déviation standard mesurée avec le logiciel IFFEFIT est donnée entre parenthèses.

PuO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O après soustraction de Pu(VI)			
	Couche	NC	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	NC	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
Pu-O <sub>s</sub>		5,4(62)	2,26(8)	0,008(6)	6,3(26)	2,27(3)	0,009(4)
Pu-O <sub>m</sub>		3,4(64)	2,42(11)	0,008(10)	2,3(24)	2,44(4)	0,004(4)
Pu-Pu		5,6(9)	3,80(1)	0,006(1)	5,6(10)	3,81(1)	0,007(1)

### III. Caractérisation d'un cluster oxo-hydroxo de Pu(IV)

#### III.1. Stabilisation du cluster oxo-hydroxo en solution

Directement après l'ajout de la solution concentrée de Pu(IV) dans H<sub>2</sub>O, la présence d'une espèce intermédiaire a été mise en évidence, avec l'observation d'un spectre d'absorption original (**Figure III.9**, en rouge). Ce spectre expérimental a été traité par déconvolution (voir **Annexe 3**) afin de retirer les contributions spectrales du plutonium en solution sous forme ionique (Pu(III), Pu(IV) et Pu(VI)) et colloïdale. Le spectre obtenu après soustractions (**Figure III.9**, en violet) présente de fortes similarités avec celui d'un cluster hexanucléaire oxo-hydroxo de Pu(IV), récemment rapporté par Chupin *et al.*<sup>[201]</sup> Les auteurs ont montré que ce composé a un cœur composé de six atomes de plutonium(IV) liés par des liaisons oxo ou hydroxo ([Pu<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>12+</sup>), décoré par des ligands acétate (Ac). Le spectre Vis-NIR correspondant est présenté sur la **Figure III.9** en orange. Les légères différences entre le spectre traité (déconvolution) et celui du cluster oxo-hydroxo de référence (littérature) sont faibles et peuvent être attribuées à la complexation de ce dernier par les ligands acétate. L'observation de cette espèce intermédiaire a été plus compliquée dans D<sub>2</sub>O du fait de sa plus faible concentration et de la forte contribution des espèces ioniques de Pu dans le système, issues de la dismutation et de l'hydrolyse de Pu(IV).

En considérant l'étude cinétique réalisée sur la formation des colloïdes de Pu (**Figure III.1a.**), le cluster oxo-hydroxo formé dans H<sub>2</sub>O n'est stable que quelques minutes. Il a donc été nécessaire de le stabiliser afin de pouvoir le caractériser sur la ligne synchrotron. Pour cela, le mélange réactionnel contenant le Pu (après ajout dans H<sub>2</sub>O) a été dilué rapidement dans différentes solutions contenant des ligands, avec une concentration finale en Pu de 0,5 mM. Les ligands utilisés possèdent des fonctions carboxyliques complexantes en accord avec les travaux réalisés par Tamain *et al.* et Chupin *et al.* sur les clusters oxo-hydroxo de Pu(IV).<sup>[91,201]</sup> Dans notre cas, l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH, 1 M), la DOTA ((CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH)<sub>4</sub>, rapport Pu:DOTA, 1:5) et la glycine (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 0,1 M dans HNO<sub>3</sub> 0,1 M) ont été choisis.

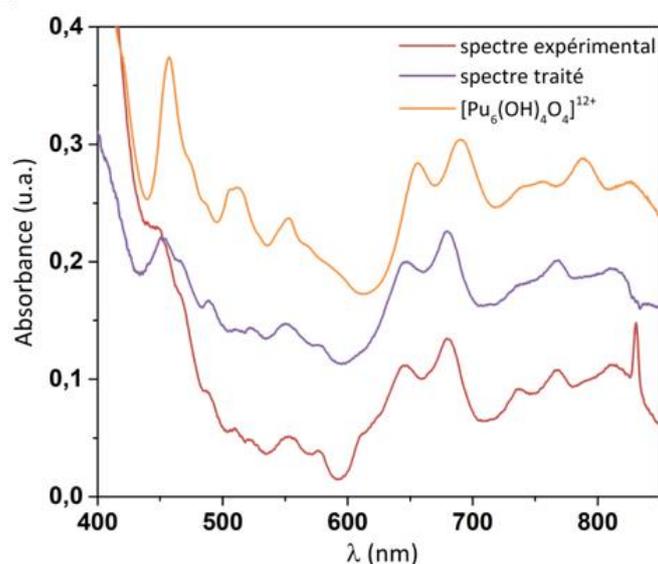


Figure III.9 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis directement après dilution de Pu(IV) concentré dans H<sub>2</sub>O. Données expérimentales en rouge, données traitées par déconvolution (soustraction des contributions de Pu(III), Pu(VI), Pu(IV) et Pu<sub>coll</sub>) en violet. Pour comparaison, le spectre du cluster oxo-hydroxo hexanucléaire de Pu(IV) en milieu acétate est fourni (en orange).<sup>[201]</sup>

Les spectres Vis-NIR obtenus après dilution du cluster oxo-hydroxo dans ces milieux sont présentés en **Figure III.10**. De manière générale, les principales bandes d'absorption de l'espèce étudiée (645 nm et 680 nm) sont légèrement décalées après mélange dans les différentes solutions de ligands, ce qui peut être dû à la complexation du cluster oxo-hydroxo par ces molécules. Après dilution dans ces différents milieux, l'espèce ainsi formée s'est avérée être stable pendant plusieurs semaines.

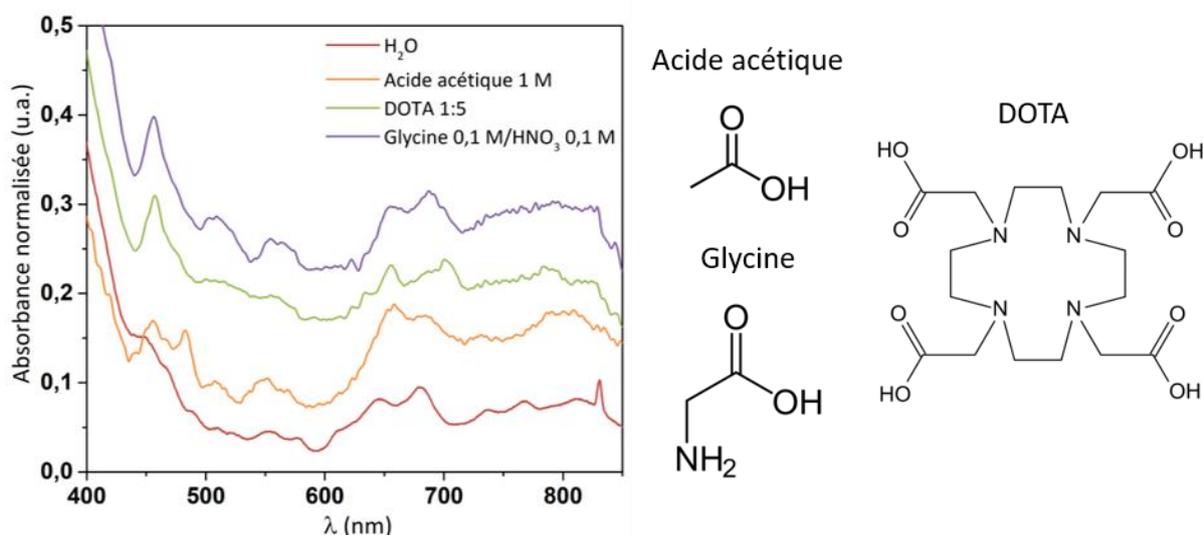


Figure III.10 : Spectres Vis-NIR normalisés acquis avant (en rouge) et après dilution du cluster oxo-hydroxo dans les différentes solutions de ligands. Les structures des ligands sont également représentées.

### III.2. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles

Les solutions de cluster oxo-hydroxo stabilisé par les différents ligands ont été caractérisées par SAXS sur synchrotron. Pour comparaison, les diagrammes de diffusion normalisés des échantillons sont présentés avec les digrammes de leur solvant correspondant (**Figure III.11a**,

III.12c. et III.12e.). Le pic situé à  $4 \text{ nm}^{-1}$  est attribué à la diffusion des fenêtres en Kapton® présentes sur la cellule contenant les échantillons, ainsi que sur la ligne synchrotron. Notre expérience sur ces caractérisations a démontré qu'il est difficile de soustraire totalement cette contribution, malgré la mesure de références (cuve vide et solvant, voir **Chapitre II**). Dans le cas de la DOTA et de la glycine, une différence d'intensité peut être notée entre l'échantillon et le solvant, particulièrement pour  $Q < 1 \text{ nm}^{-1}$ . Pour le ligand acétate, la différence est moins significative. Malgré la faible concentration en cluster oxo-hydroxo dans les échantillons étudiés, une taille de particule a pu être extraite des données SAXS obtenues.

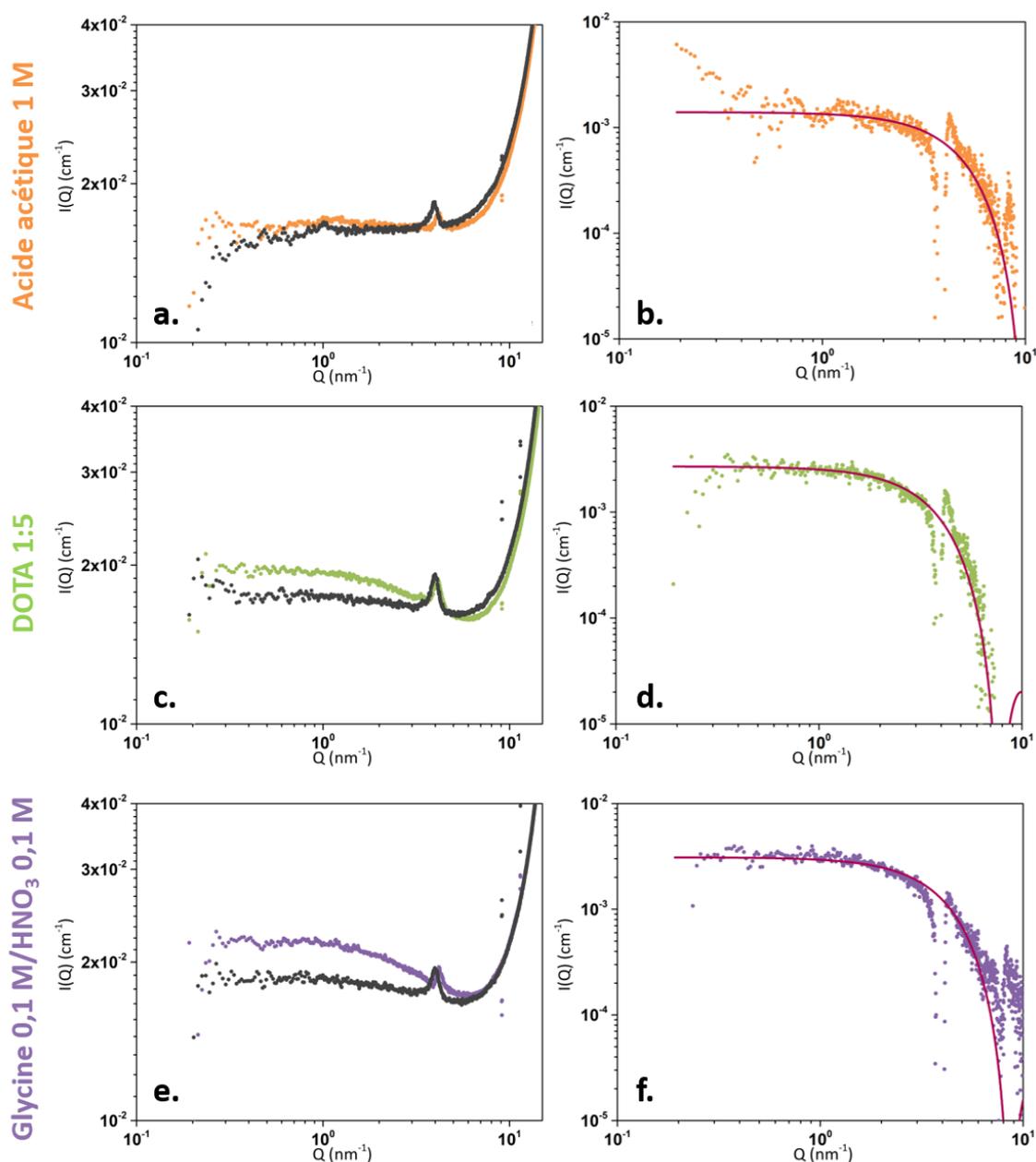


Figure III.11 : (a, c, e) Données SAXS normalisées obtenues après soustraction de la contribution de la cellule vide pour les échantillons de cluster et leur solvant correspondant (en noir). (b, d, f) Diagrammes SAXS normalisés des différents clusters obtenus après soustraction de la contribution du solvant et le modèle de sphère monodisperse correspondant (en rouge). Les pics à  $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$  sont attribués au signal du Kapton®.

Les intensités de diffusion absolue obtenues pour chaque échantillon après soustraction du solvant sont présentées en **Figure III.11b.**, **III.12d.** et **III.12f.** Pour les très faibles valeurs de  $Q$ , de petites variations d'intensité peuvent être attribuées à l'apparition d'un artefact lors du traitement des données. De manière générale, les diagrammes SAXS normalisés obtenus présentent tous un profil de diffusion similaire avec une pente en  $Q^0$  pour les faibles valeurs de vecteurs d'onde et qui tend vers une pente en  $Q^{-4}$  pour de valeurs de  $Q$  plus grandes. Cela est caractéristique des objets denses et sphériques et en accord avec les travaux de Dumas *et al.* réalisés sur un cluster hexanucléaire de Pu décoré avec des molécules de DOTA.<sup>[74,212]</sup>

Après exposition sous le faisceau X du synchrotron, la stabilité des échantillons a été vérifiée par spectroscopie d'absorption Vis-NIR (**Figure III.12**). La mauvaise qualité des spectres Vis-NIR acquis après analyse sur synchrotron peut être due au faible volume analysé, ainsi qu'à la faible concentration des échantillons et l'utilisation de fibres optiques sur le spectrophotomètre. Les bandes à 645 nm et 680 nm principales des clusters sont observables et notons qu'aucune autre signature électronique d'espèces de Pu en solution n'est visible.

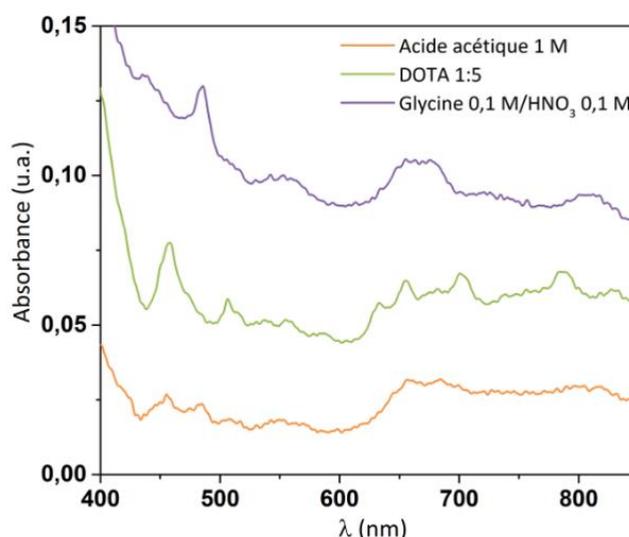


Figure III.12 : Spectres d'absorption Vis-NIR du cluster oxo-hydroxo stabilisé dans différents milieux ( $[Pu] = 0,5 \text{ mM}$ ) acquis avant et après analyses sur synchrotron.

Un modèle de sphère monodisperse a été appliqué afin de simuler les données expérimentales (voir **Chapitre II**). Du fait de la stabilisation du cluster oxo-hydroxo par les ligands, il est important de considérer une couche de solvation autour de l'espèce, ce qui implique de la prendre en considération dans la densité de longueur de diffusion de la particule. Pour cela, un volume total de particule a été calculé en prenant en compte les ligands complexés autour de celle-ci et en se basant sur une forme ellipsoïdale. Les volumes des différents échantillons comprenant un cœur  $[Pu_6O_4(OH)_4]^{12+}$  complexé par des ligands organiques ont été calculés à partir des données structurales analogues publiées par Tamain *et al.*, Chupin *et al.*, et Knope *et al.*<sup>[91,201,202,213]</sup> Ce travail a permis de déduire la fraction volumique du cœur (le cluster) et de la couche de ligands le complexant autour, et de déterminer une densité de longueur de diffusion totale en suivant les équations (III.8) à (III.10).<sup>[212]</sup> Les paramètres utilisés pour le modèle de sphère sont présentés dans les **Tableau III.4** et **III.5**.

$$\phi_{\text{cœur}} = \frac{V_{\text{cœur}}}{V_{\text{tot}}} \quad (\text{III.8})$$

$$\phi_{\text{ligand}} = 1 - \phi_{\text{cœur}} \quad (\text{III.9})$$

$$\rho_{\text{tot}} = \phi_{\text{cœur}}\rho_{\text{cœur}} + \phi_{\text{ligand}}\rho_{\text{ligand}} \quad (\text{III.10})$$

Avec,  $\phi_{\text{cœur}}$  la fraction volumique du cœur

$\phi_{\text{ligand}}$  la fraction volumique de la couche de ligands entourant le cœur

$V_{\text{cœur}}$  et  $V_{\text{tot}}$  les volumes du cœur et total du composé, respectivement (nm<sup>3</sup>)

$\rho_{\text{cœur}}$  la densité de longueur de diffusion du cœur (cm<sup>-2</sup>)

$\rho_{\text{ligand}}$  la densité de longueur de diffusion du ligand (cm<sup>-2</sup>)

$\rho_{\text{tot}}$  la densité de longueur de diffusion totale du composé (cm<sup>-2</sup>)

Tableau III.4 : Volumes moléculaires ( $V_m$ ) et densités de longueur de diffusion ( $\rho$ ) du cluster seul et des différents ligands utilisés pour le calcul des densités de longueur de diffusion du cluster décoré de ligands.

	$V_m$ (10 <sup>-23</sup> cm <sup>3</sup> )	$\rho$ (10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> )
[Pu <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ] <sup>12+</sup>	22,3	79,71
Acide acétique 1 M	9,50	9,42
DOTA 1:5	50,8	9,42
Glycine 0,1 M/HNO <sub>3</sub> 0,1 M	7,74	9,46

Tableau III.5 : Rayon moyen ( $r$ ) et volume total ( $V_{\text{tot}}$ ) du cluster décoré de ligands, fractions volumiques du cœur et des ligands ( $\phi_{\text{cœur}}$  et  $\phi_{\text{ligand}}$ ), densité de longueur de diffusion totale ( $\rho_{\text{tot}}$ ) et contraste électronique correspondant utilisés pour la simulation des données SAXS expérimentales.

Ligand stabilisant le cluster oxo-hydroxo	$r$ (nm)	$V_{\text{tot}}$ (nm <sup>3</sup> )	$\phi_{\text{cœur}}$	$\rho_{\text{tot}}$ (10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> )	$\Delta\rho$ (10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> )
Acide acétique 1 M	0,64	1,07	0,07	14,60	5,17
DOTA 1:5	0,63	1,21	0,07	14,01	4,59
Glycine 0,1 M/HNO <sub>3</sub> 0,1 M	0,69	1,41	0,06	13,40	3,94

Les rayons ( $R$ ) obtenus par ajustement des données SAXS sont donnés dans le **Tableau III.6**. Les rayons ainsi obtenus sont du même ordre de grandeur, quel que soit le ligand utilisé. La variation de  $R$  est en bonne adéquation avec les différences de volume moléculaire des différents ligands organiques et la valeur obtenue pour le ligand DOTA est en accord avec les données de la littérature.<sup>[212]</sup> Aussi, les rayons obtenus sont assez proches des valeurs théoriques utilisées pour déterminer la densité de longueur de diffusion des particules (**Tableau III.5**), ce qui signifie que l'approximation faite sur la forme et la structure cristalline des espèces analysées est correcte. Dans cette étude, la qualité des données SAXS expérimentales acquises pour des solutions de Pu à 0,5 mM ne permet pas une description plus précise de la géométrie du cluster oxo-hydroxo en solution. Des essais complémentaires à plus forte concentration devraient permettre d'améliorer la qualité des données.

Tableau III.6 : Résultats de la simulation des données SAXS en appliquant un modèle de sphère monodisperse.  $I_0$  l'intensité pour  $Q \rightarrow 0$ ,  $\phi_p$  la fraction volumique et  $R$  le rayon de la particule.

Ligand	Sphère		
	$I_0$ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\phi_p$	$R$ (nm)
Acide acétique 1 M	0,001	1,4 10 <sup>-3</sup>	0,45 ± 0,1
DOTA 1:5	0,003	1,6 10 <sup>-3</sup>	0,58 ± 0,1
Glycine 0,1 M/HNO <sub>3</sub> 0,1 M	0,003	3,4 10 <sup>-3</sup>	0,52 ± 0,1

### III.3. Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X

Les solutions de cluster oxo-hydroxo stabilisé dans différents milieux ont également été analysées par XAS. Les spectres XANES acquis aux seuils  $L_3$  sont présentés en **Figure III.13a**. La raie blanche se situe à une énergie de 18067 eV, ce qui confirme la prédominance du degré d'oxydation (IV) du plutonium quel que soit l'échantillon analysé.<sup>[98,114]</sup> En complément, les échantillons ont été analysés par HERFD au seuil  $M_4$  du plutonium (**Figure III.13b**). Cette technique permet d'acquérir des spectres XANES de meilleure qualité et le seuil  $M_4$  (transition 3d-5f) permet d'obtenir des informations plus précises sur les degrés d'oxydation du Pu. Deux pics situés à 3971 eV et 3973 eV peuvent être observés sur les spectres acquis au seuil  $M_4$ . Cette signature est caractéristique de Pu(IV) et permet d'exclure la contribution d'autres degrés d'oxydation dans les solutions étudiées en accord avec la littérature.<sup>[95,116]</sup>

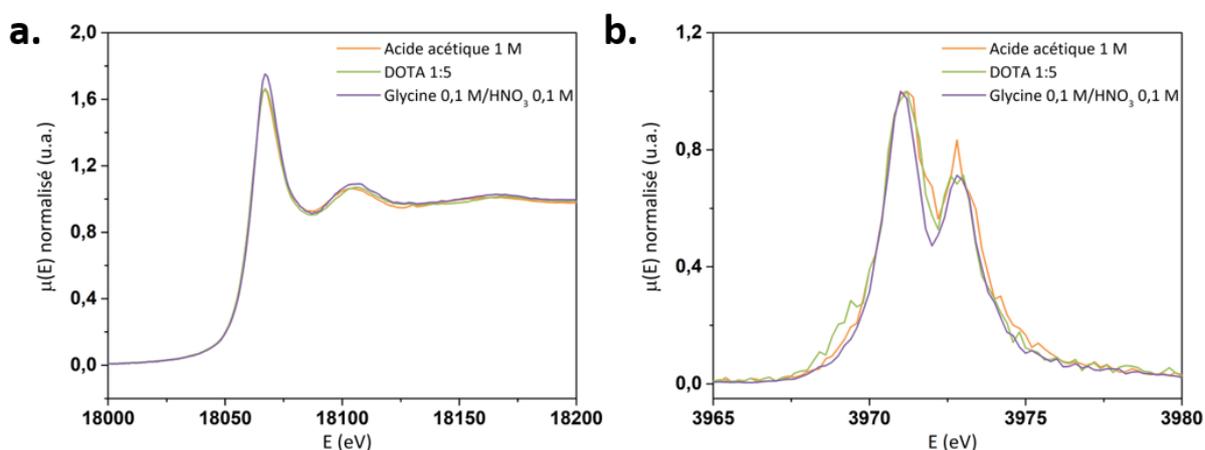


Figure III.13 : (a) Spectres XANES au seuil  $L_3$  du Pu mesurés sur les clusters de Pu(IV) stabilisés dans l'acide acétique 1 M (en orange), le DOTA (en vert) et la glycine 0,1 M (en violet). (b) Spectres HERFD-XANES au seuil  $M_4$  du Pu mesurés sur les clusters de Pu(IV) stabilisés dans l'acide acétique 1 M (en orange), le DOTA (en vert) et la glycine 0,1 M (en violet).

Les spectres EXAFS acquis au seuil  $L_3$  du Pu acquis sur le cluster oxo-hydroxo stabilisé dans différents ligands (acide acétique, DOTA, glycine), ainsi que les transformées de Fourier correspondantes, sont présentés en **Figure III.14**. Quel que soit le ligand utilisé, les oscillations observées sur les spectres EXAFS sont similaires et présentent un signal bruité pour  $k > 7 \text{ \AA}^{-1}$  du fait de la faible concentration en espèces polynucléaires dans les échantillons. Dans tous les cas, les transformées de Fourier ont un profil en accord avec la littérature et présentent une large bande à  $1 \text{ \AA} < R-\phi < 2,2 \text{ \AA}$  attribuée à une sphère de coordination Pu-O.<sup>[91,201]</sup> Un second pic important situé autour de  $3,5 \text{ \AA}$  peut être attribué à une sphère de coordination Pu-Pu témoignant de la forme polynucléaire de l'espèce étudiée. Une autre contribution beaucoup plus faible autour de  $R-\phi = 4,8 \text{ \AA}$  peut être distinguée ; elle correspond à une seconde sphère de coordination Pu-Pu située à plus grande distance. En comparaison aux travaux de Tamain *et al.*, cette contribution est beaucoup moins visible du fait de la faible concentration en plutonium dans les échantillons étudiés.<sup>[91]</sup> La contribution visible pour  $R-\phi$  compris entre  $2,2 \text{ \AA}$  et  $3,2 \text{ \AA}$  correspond aux carbones des fonctions carboxyliques des ligands complexant le cluster oxo-hydroxo. En accord avec la littérature, un modèle à cinq couches ( $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ,  $\mu_3\text{-OH}$ , C,  $\text{Pu}_{\text{adj}}$ ,  $\text{Pu}_{\text{opp}}$ ) a été utilisé pour ajuster les données expérimentales et déterminer les différents paramètres structuraux. Ce modèle comprend notamment deux types de liaisons oxygène (ponts oxo- et hydroxo-) et deux couches de Pu (atomes adjacents

et opposés).<sup>[91]</sup> Les modèles ont été calculés sur l'intervalle de  $R-\phi$  compris entre 1,2 Å et 6 Å en se basant sur la structure cristallographique publiée pour le cluster hexanucléaire de Pu(IV) décoré par la DOTA,  $[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{DOTA})_4(\text{H}_2\text{O})_8]$ .<sup>[91]</sup> Le facteur de réduction d'amplitude ( $S_0^2$ ) a été fixé à 1, ainsi que tous les nombres de coordination et le facteur de Debye-Waller de la couche  $\text{Pu}_{\text{opp}}$ .<sup>[91,201]</sup> Les résultats obtenus pour la simulation des données sont consignés dans le **Tableau III.7** et sont de bonne qualité, comme en atteste la bonne concordance entre les transformées de Fourier expérimentales et simulées-(**Figure III.14**).

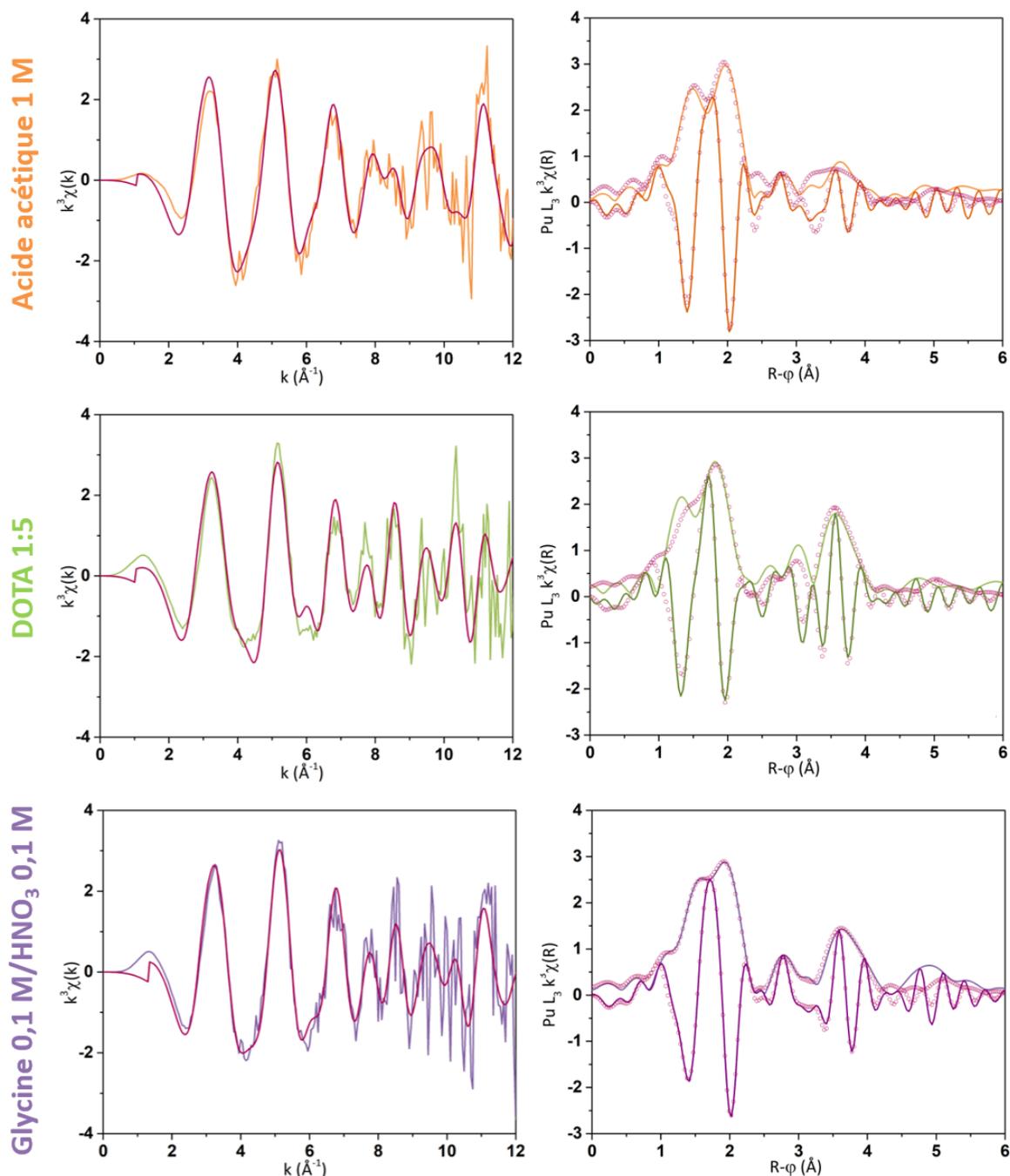


Figure III.14 : Spectres EXAFS ( $\text{Pu L}_3$ ) pondérés en  $k^3$  du cluster de Pu(IV) stabilisé dans différents ligands et les transformées de Fourier correspondantes ( $2,5 < k < 11 \text{\AA}^{-1}$ ). Le modèle à 5 couches utilisé pour la simulation des données ( $1,2 < R-\phi < 6 \text{\AA}$ ) est représenté en rouge. Les parties imaginaires sont tracées en complément.

Tableau III.7 : Paramètres d'ajustement utilisés pour simuler les spectres EXAFS acquis sur les clusters de Pu(IV) stabilisés en présence de différents ligands (NC : nombre de coordination, R : distance interatomique,  $\sigma^2$  : facteur de Debye-Waller).  $S_0^2 = 1$ . Tous les NC et  $\sigma^2_{\text{Pu-Pu}_{\text{opp}}} = 0,004 \text{ \AA}^2$  ont été fixés (paramètres avec \*).  $\Delta E_0 = 4,2-6,7 \text{ eV}$ . La déviation standard mesurée avec le logiciel IFFEFIT est donnée entre parenthèses.

Ligand	Couche	NC	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
Acide acétique 1 M (R-factor = 2,9%)	Pu- $\mu_3$ -O <sup>2-</sup>	2*	2,20(1)	0,002(1)
	Pu- $\mu_3$ -OH (O <sub>Ac</sub> , OH <sub>2</sub> )	6*	2,40(1)	0,005(1)
	Pu-C	2*	3,26(2)	0,003(2)
	Pu-Pu <sub>adj</sub>	4*	3,76(2)	0,013(2)
	Pu-Pu <sub>opp</sub>	1*	5,22(3)	0,004*
DOTA 1:5 (R-factor = 4,9%)	Pu- $\mu_3$ -O <sup>2-</sup>	2*	2,15(3)	0,010(5)
	Pu- $\mu_3$ -OH (O <sub>DOTA</sub> , OH <sub>2</sub> )	6*	2,35(1)	0,010(3)
	Pu-C	2*	3,28(8)	0,012(9)
	Pu-Pu <sub>adj</sub>	4*	3,76(1)	0,007(2)
	Pu-Pu <sub>opp</sub>	1*	5,22(5)	0,004*
Glycine 0,1 M (R-factor = 2,3%)	Pu- $\mu_3$ -O <sup>2-</sup>	2*	2,21(1)	0,004(2)
	Pu- $\mu_3$ -OH (O <sub>glycine</sub> , OH <sub>2</sub> )	6*	2,40(1)	0,007(2)
	Pu-C	2*	3,33(2)	0,002(2)
	Pu-Pu <sub>adj</sub>	4*	3,80(1)	0,008(1)
	Pu-Pu <sub>opp</sub>	1*	5,29(3)	0,004*

Les paramètres structuraux extraits des simulations pour les différents échantillons sont consignés dans le **Tableau III.7**. Les valeurs obtenues pour le ligand acétate sont similaires à celles rapportées par Chupin *et al.* pour un cluster hexanucléaire stabilisé dans le même milieu.<sup>[201]</sup> Notons que les auteurs ont confirmé la structure cristalline de leur cluster en couplant les données EXAFS et des calculs de chimie quantique (DFT). La différence de distance interatomique entre le Pu et les oxygènes  $\mu_3$ -O<sup>2-</sup> et  $\mu_3$ -OH (2,20 Å et 2,40 Å, respectivement) confirme l'existence de deux types de liaisons Pu-O dans l'espèce étudiée. De plus, la distance obtenue pour le Pu adjacent est égale à 3,76 Å, ce qui permet de différencier cette espèce des colloïdes de Pu(IV) qui possèdent une distance Pu-Pu de 3,80 Å.<sup>[74,75]</sup> Les paramètres structuraux obtenus pour le cluster oxo-hydroxo en présence de glycine sont assez similaires à ceux obtenus en milieu acétate, à l'exception de la distance interatomique Pu-Pu<sub>adj</sub> située à 3,80 Å (pour le système glycine). Il est important de considérer que les échantillons analysés ne sont pas purs, comparés à ceux rapportés dans la littérature. La différence observée avec le ligand glycine peut donc résulter de la présence additionnelle de colloïdes de Pu(IV) en solution, pouvant être légèrement plus importante que dans les autres milieux. Concernant les résultats obtenus pour le ligand DOTA, ils sont similaires à ceux rapportés par Tamain *et al.*<sup>[91]</sup> qui ont décrit la structure de ce composé à partir de monocristaux. Tout comme avec le ligand acétate, les deux distances Pu-O sont bien différenciables (2,15 Å et 2,35 Å) et la distance Pu-Pu<sub>adj</sub> (3,76 Å) reste également différente de celle des colloïdes de Pu(IV). De manière générale, les paramètres structuraux sont similaires quel que soit le ligand utilisé et sont en accord avec la littérature.<sup>[91,201]</sup> Ces résultats sont donc en accord avec les observations préliminaires faites par spectroscopie d'absorption Vis-NIR

sur la nature de l'espèce analysée et qui pourrait correspondre à un cluster hexanucléaire oxo-hydroxo de Pu(IV) de formule brute [Pu<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>12+</sup>].

#### IV. Mécanisme de formation des colloïdes intrinsèques de Pu(IV)

Ces différentes caractérisations permettent de proposer un premier mécanisme de formation pour les nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub> (**Figure III.15**). Au moment de l'ajout de Pu(IV) dans l'eau légère ou dans l'eau lourde, l'augmentation locale du pH(pD) provoque son hydrolyse quel que soit le milieu, pour former des complexes [Pu<sup>IV</sup>(OX)<sub>h</sub>(OX<sub>2</sub>)<sub>m-h</sub>]<sup>(n-h)+</sup>, avec X = H ou D. Haschke *et al.* ont suggéré que la dismutation de Pu(IV) est précédée de l'hydrolyse de l'ion Pu(IV) et de la génération de complexes hydroxo polynucléaires.<sup>[214]</sup> Notons que les vitesses d'accumulation de Pu(VI) observées dans D<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O sont du même ordre de grandeur malgré les concentrations finales différentes observées. Cette observation suggère donc que l'hydrolyse de Pu(IV) est peu affectée par l'effet isotopique cinétique.

Dans un deuxième temps, les espèces hydrolysées de Pu(IV) forment un cluster hexanucléaire oxo-hydroxo de Pu(IV). La formation de ce cluster est défavorisée dans D<sub>2</sub>O au profit de la dismutation de Pu(IV). La formation de cet hexamère de plutonium à partir de complexes hydroxo de Pu(IV) nécessite la conversion de ponts hydroxo en ponts oxo, en mettant en œuvre des réactions d'oxolation (voir **Chapitre I**). L'observation du KIE attribuée aux différences d'énergie de point zéro suggère que l'étape de conversion de ponts hydroxo en ponts oxo est cinétiquement déterminante dans le mécanisme de formation des colloïdes.

Nous pouvons ensuite suggérer que la formation des nanoparticules (NPs) colloïdales de PuO<sub>2</sub> est issue de l'agrégation des clusters hexanucléaires de Pu(IV). La présence de ponts hydroxo dans ces clusters et leur absence dans les particules d'oxydes finales démontrent que la formation des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) est le résultat d'une succession de réactions d'olation et d'oxolation. De façon plus générale, ces observations démontrent que la formation des nanoparticules de PuO<sub>2</sub> est limitée par les réactions de transfert des atomes H qui ont lieu au moment de la formation des clusters et lors de la conversion de ces dernières en nanoparticules de PuO<sub>2</sub>.<sup>[9,200]</sup>

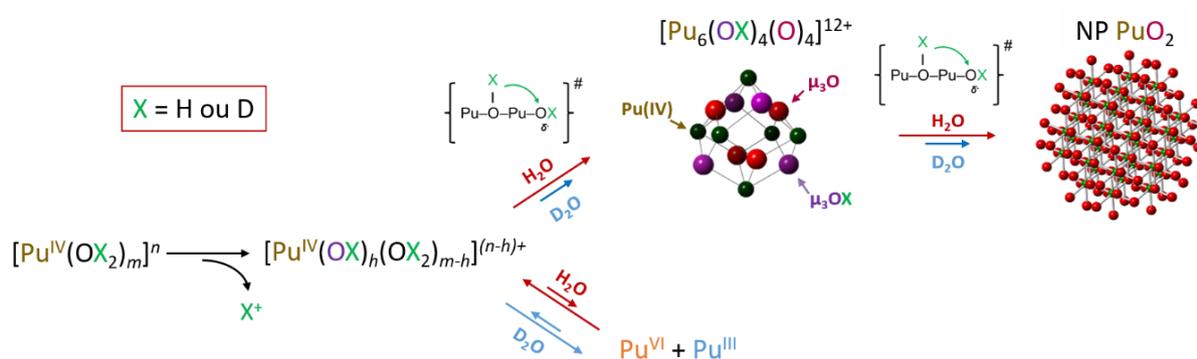


Figure III.15 : Schéma du mécanisme de formation des nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub>.

## V. Conclusion

Ce chapitre est centré sur l'étude du mécanisme de formation des nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub>. Des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) ont été synthétisés par voie hydrolytique dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O, ce qui a permis de mettre en évidence un effet isotopique cinétique lors de la formation de ces espèces. Grâce à des suivis cinétiques par spectroscopie d'absorption Vis-NIR aidés d'un travail de déconvolution, il a été mis en évidence que la formation des colloïdes est plus rapide dans H<sub>2</sub>O, alors que le phénomène de dismutation du Pu(IV) est favorisé dans D<sub>2</sub>O. Cet effet isotopique a été attribué à la différence d'énergie au point zéro des liaisons OH et OD.

Les suspensions colloïdales ont été caractérisées sur la ligne MARS (dédiée à la caractérisation d'échantillons radioactifs) du synchrotron SOLEIL par diffusion (SAXS) et absorption (XAS) des rayons X. Les résultats obtenus ont démontré que le KIE observé au moment de leur formation n'a pas d'influence significative sur les propriétés structurales multi-échelle (taille, morphologie, structure atomique et locale) des nanoparticules de PuO<sub>2</sub> formées dans ces conditions. Ainsi, quel que soit le milieu de synthèse (H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O), les colloïdes intrinsèques de Pu(IV) peuvent être décrits comme des nanoparticules sphériques d'environ 2 nm, avec une structure locale similaire à celle de PuO<sub>2</sub>.

Pour la première fois, la participation d'un cluster oxo-hydroxo de Pu(IV) a pu être identifiée comme espèce intermédiaire dans le mécanisme de formation des colloïdes. Une première étude en utilisant différents complexants organiques a permis de stabiliser cette espèce transitoire en solution, avant de la caractériser sur synchrotron par SAXS et XAS. Les données structurales ont permis d'identifier un cluster hexanucléaire oxo-hydroxo de Pu(IV), [Pu<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>12+</sup>, avec une taille d'environ 1 nm de diamètre. Ces observations viennent alimenter la compréhension du mécanisme de formation des nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub> et suggèrent que l'empilement de ces petits clusters permettrait de conduire à l'accumulation de NPs de PuO<sub>2</sub> colloïdales, comme il a été suggéré pour les clusters similaires d'U(IV).<sup>[215,216]</sup> Ces observations démontrent par ailleurs que la formation des nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub> en milieu aqueux s'écarte des modèles proposés dans la littérature, basés sur l'agglomération d'unités monomériques.<sup>[30,217]</sup>

Notons qu'une étude complémentaire serait nécessaire afin de mieux considérer la cinétique de formation du cluster oxo-hydroxo après dilution de Pu(IV) dans H<sub>2</sub>O. Cela permettrait de confirmer la bonne stabilisation par des ligands organiques de cette espèce transitoire une fois sa formation en milieu aqueux terminée (concentration maximale). Et également, cela permettrait de limiter de la possible formation de ces mêmes clusters à partir de Pu(IV) présent dans le milieu lors de l'ajout des molécules organiques, comme cela a été fait dans la littérature.<sup>[91,201]</sup>

# Chapitre IV

Formation de nanoparticules  
colloïdales de  $\text{PuO}_2$  en présence  
d'ions



# IV.

La majorité des synthèses de nanoparticules (NPs) colloïdales de Pu rapportées dans la littérature ont été réalisées dans l'eau pure en présence d'une faible concentration en ions nitrate imposée par la solution de Pu(IV) concentré utilisé (voir **Chapitre I**).<sup>[70,75,80]</sup> A notre connaissance, il existe peu d'études décrivant la formation de nanoparticules colloïdales intrinsèques de PuO<sub>2</sub> en fonction de la composition du milieu aqueux (eaux souterraines, océans, etc.). Des études ont montré que les ions présents en solution avaient un effet sur la chimie rédox du plutonium, du fait de la formation de complexes qui déplacent les équilibres rédox.<sup>[218,219]</sup> C'est pourquoi il apparaît intéressant de mieux comprendre l'influence de ces ions sur le mécanisme de formation des colloïdes de Pu(IV).

Ce chapitre décrit l'étude de la formation des nanoparticules colloïdales de Pu(IV) dans des électrolytes ayant une concentration constante en chlorures ou en nitrates (1 M). De façon analogue aux travaux décrits dans le chapitre précédent, des suivis cinétiques ont été réalisés par spectroscopie d'absorption Vis-NIR et les suspensions colloïdales de Pu(IV) ainsi préparées ont été analysées sur synchrotron (ligne MARS) afin de caractériser les propriétés structurales des nanoparticules composant ces différents milieux. Ces travaux viennent compléter les premiers essais réalisés par Cyril Micheau dans le cadre de son stage postdoctoral réalisé au laboratoire de sonochimie (LSFC) de l'ICSM en 2019-2020.

## I. Cinétique de formation des colloïdes de Pu(IV) dans les solutions électrolytiques

### I.1. Suivi cinétique par spectroscopie d'absorption Vis-NIR

Les suspensions colloïdales (5 mM) ont été préparées par dilution d'une solution concentrée de Pu(IV) (0,575 M dans HNO<sub>3</sub> 2,4 M) dans différentes solutions électrolytiques avec une concentration constante en Cl<sup>-</sup> ou NO<sub>3</sub><sup>-</sup> égale à 1 M (pour NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>), en suivant le protocole décrit dans le **Chapitre III**. Les solutions ainsi obtenues présentent une couleur verte caractéristique et une valeur de pH = 2,0(2) similaires à celles observées pour des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) préparés précédemment dans l'eau pure (voir **Chapitre III**). Les spectres d'absorption Vis-NIR réalisés au cours de plusieurs semaines sont consignés en **Figure IV.1**. Des profils d'évolution similaires peuvent être observés pour les systèmes préparés en présence d'ions chlorure, quel que soit le contre-ion associé (**Figure IV.1a.** à **IV.1c.**). Les spectres observés à t = 2 min témoignent de la dismutation significative de Pu(IV) attestée par l'observation de bandes caractéristiques de Pu(III) (566 nm et 601 nm) et de Pu(VI) à 830 nm (équations **IV.1** à **IV.3**). L'épaule observé sur la bande de Pu(VI) à 837 nm a été attribué au complexe PuO<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> (voir **Annexe 5**).<sup>[16,220]</sup> Les systèmes colloïdaux préparés en présence d'ions nitrate présentent une évolution différente (**Figure IV.1d.** à

**IV.1.f).** La signature électronique caractéristique des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) apparaît plus rapidement (1 h après ajout de Pu(IV)) et la dismutation de Pu(IV) semble moins prononcée (bandes de Pu(III) et Pu(VI) moins intenses). Malgré ces différences cinétiques, les bandes caractéristiques des colloïdes de Pu(IV) sont visibles après plusieurs semaines, que ce soit en présence de chlorures ou de nitrates (**Figure IV.1**).

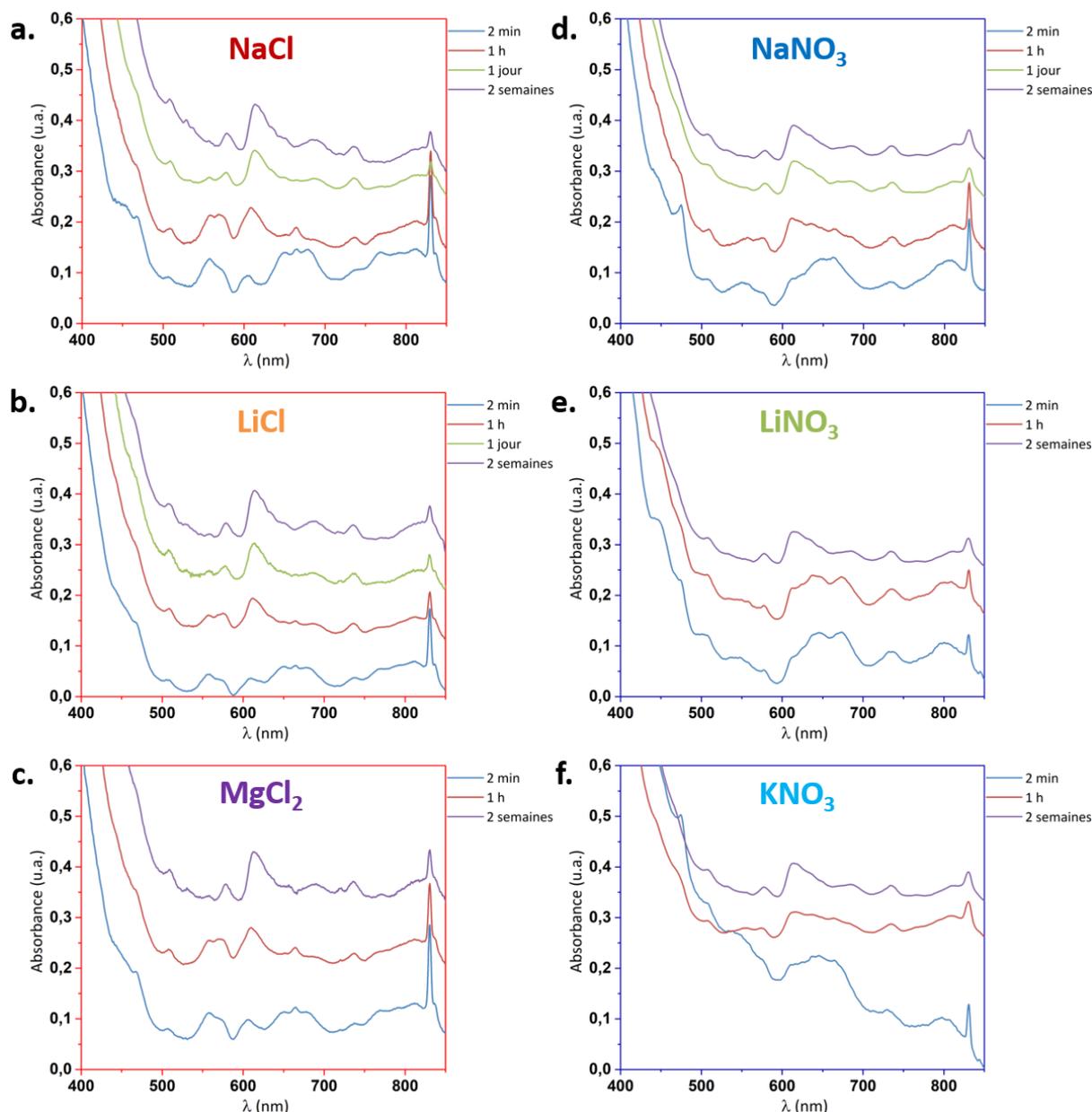
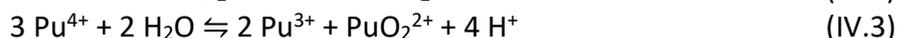


Figure IV.1 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes intrinsèques de Pu(IV) dans différentes solutions électrolytiques ( $[\text{Cl}^-]$  ou  $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$ ) sur une durée de deux semaines. (a, b, c) NaCl, LiCl,  $\text{MgCl}_2$ . (d, e, f)  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ .

De façon analogue aux travaux précédents (voir **Chapitre III**), les cinétiques de formation des colloïdes après ajout de Pu(IV) dans NaCl 1 M et  $\text{NaNO}_3$  1 M ont été étudiées plus précisément

sur une durée d'une heure (**Figure IV.2**). Pour la solution de Pu(IV) préparée dans NaCl, la signature électronique caractéristique des colloïdes n'est pas visible durant la première heure (**Figure IV.2a.**). Les bandes d'absorption de Pu(III) (566 nm et 601 nm) augmentent progressivement, en même temps que celles attribuées à Pu(VI), alors que les bandes de Pu(IV) diminuent.<sup>[16]</sup> Ces observations confirment la forte dismutation de Pu(IV) dans ces conditions. Le profil déformé de la bande de Pu(III) par rapport au spectre de Pu(III) en solution (**Figure 8, Annexe 3**), ainsi que le décalage de son maximum d'absorbance vers des longueurs d'onde plus grande au cours du temps suggèrent la contribution additionnelle des colloïdes dans le signal (bande principale autour de 616 nm).<sup>[31]</sup> Une large bande (Pu<sub>mélange</sub>), présentant deux maximums d'absorption autour de 648 nm et 680 nm, est visible directement après dilution de Pu(IV) concentré dans NaCl 1 M (**Figure IV.2a.**). Cette bande pourrait être attribuée aux différentes contributions de Pu(III) et Pu(IV), mais aussi à la présence d'une espèce intermédiaire dans le milieu de façon analogue à ce que nous avons décrit dans le **Chapitre III**. Notons que dans la littérature, il a été rapporté que la signature électronique de Pu(IV) en milieu chlorure ou nitrate à 1 M ne montre pas de modifications significatives par rapport au spectre de Pu(IV) en milieu acide nitrique.<sup>[221,222]</sup>

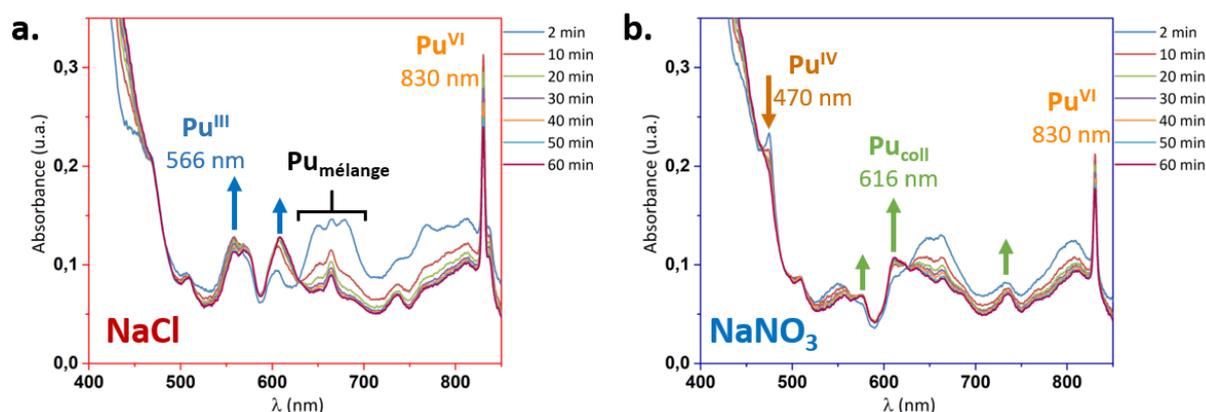


Figure IV.2 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) dans (a) NaCl 1 M et (b) NaNO<sub>3</sub> 1 M, sur une durée de 60 minutes. Pu<sub>mélange</sub> désigne un ensemble d'espèces de Pu en solution (Pu(IV), Pu(III), Pu<sub>cluster</sub>).

En comparaison, les spectres acquis dans NaNO<sub>3</sub> évoluent différemment (**Figure IV.2b.**), avec l'apparition progressive des bandes d'absorption caractéristiques des colloïdes de Pu(IV) situées principalement à 616 nm, 578 nm et 735 nm.<sup>[31]</sup> L'accumulation de colloïdes dans ce milieu est plus rapide que celle observée dans NaCl. La bande attribuée à Pu(VI) à 830 nm est moins intense (environ 5% du Pu total) que celle observée dans le milieu NaCl (> 15% du Pu total).<sup>[16,195]</sup> Un point isobestique est également observable à 630 nm en présence de nitrates, suggérant encore une fois, la contribution d'une espèce intermédiaire dans ce milieu. De manière générale, les observations faites dans les milieux NaCl et NaNO<sub>3</sub> sont en accord avec le constat général dressé pour les différentes solutions électrolytiques étudiées.

## 1.2. Détermination des cinétiques des espèces en solution

Les spectres d'absorption Vis-NIR enregistrés lors de la préparation des colloïdes de Pu(IV) dans NaCl 1 M et NaNO<sub>3</sub> 1 M ont été traités par déconvolution en suivant la méthode présentée en **Annexe 3**. Ces deux systèmes sont considérés comme représentatifs des autres solutions électrolytiques. Les compositions des deux systèmes étudiés, ainsi que les spectres

simulés correspondants sont donnés en **Annexe 6**. La comparaison entre les spectres expérimentaux et simulés présente une bonne corrélation avec une faible erreur (carré de la différence entre les spectres expérimental et simulé  $< 1$ , voir **Annexe 3**).

La **Figure IV.3** présente les spectres Vis-NIR obtenus par déconvolution des espèces intermédiaires présumées dans les milieux NaCl et NaNO<sub>3</sub>. Les spectres sont très bruités du fait de la faible concentration de ces espèces dans leur milieu respectif et du nombre d'espèces contribuant au spectre total. Le spectre (en rouge) observé dans le milieu NaCl 1 M présente de fortes similarités avec ceux correspondants aux clusters hexanucléaires de Pu(IV) formés dans H<sub>2</sub>O (en violet) ou en milieu acétate (en orange). En particulier, deux bandes d'absorption caractéristiques situées à 645 et 680 nm suggèrent la présence de cette espèce.<sup>[201,203]</sup> En présence de nitrate de sodium (1 M), le spectre d'absorption est plus bruité mais présente également une double bosse légèrement décalée vers des longueurs plus faibles. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces différences : (i) concentration moins importante de cette espèce intermédiaire en milieu NaNO<sub>3</sub>, (ii) complexation d'un complexe polynucléaire (hexamère) en présence de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> qui provoquerait le décalage des bandes et la modification de leur intensité, (iii) formation d'espèces intermédiaires différentes dans les deux milieux. Des analyses complémentaires sont nécessaires afin de confirmer la nature de ces espèces intermédiaires.

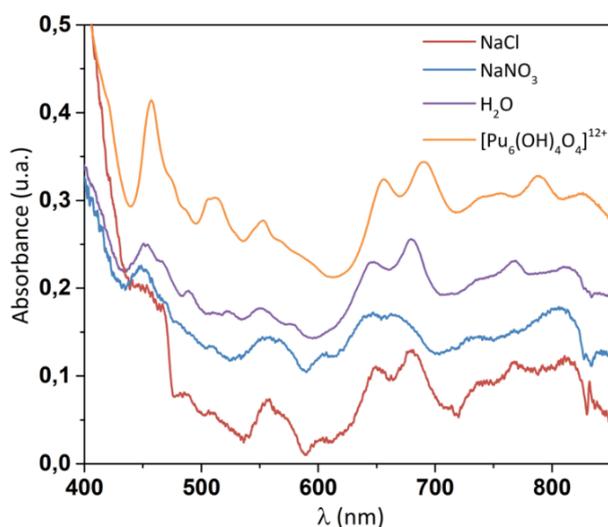


Figure IV.3 : Spectres d'absorption Vis-NIR résultant du traitement par déconvolution des spectres expérimentaux acquis directement après dilution de Pu(IV) concentré dans NaCl 1 M (en rouge) et NaNO<sub>3</sub> 1 M (en bleu). Pour comparaison, les spectres d'absorption Vis-NIR des clusters hexanucléaires de Pu(IV) formés dans H<sub>2</sub>O (en violet) et en milieu acétate (en orange) sont donnés.<sup>[201]</sup>

Les cinétiques relatives aux différentes espèces de Pu en solution intervenant lors de la formation des colloïdes sont présentées en **Figure IV.4** après déconvolution. Les colloïdes de Pu(IV) se forment plus rapidement dans le système NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, alors que les concentrations en Pu(III) et Pu(VI) sont plus importantes dans NaCl du fait de la dismutation plus importante de Pu(IV) dans ce milieu. Cependant, la consommation du plutonium (IV) est légèrement moins rapide dans NaNO<sub>3</sub> (**Figure IV.4b.**), ce qui pourrait être dû à la complexation de cette espèce par les ions nitrate.<sup>[16,223]</sup> Ce phénomène a été rapporté dans la littérature comme étant plus important en présence de nitrates ( $\log\beta_1 = 0,5 \pm 0,1$ ), en comparaison avec les chlorures ( $\log\beta_1 = -0,2 \pm 0,1$ ).<sup>[16,224-226]</sup> Dans le cas du milieu NaCl (**Figure IV.4a.**), la consommation rapide

de Pu(IV) semble corrélée à l'accumulation plus rapide de l'espèce intermédiaire avec comme hypothèse qu'il s'agit d'un cluster oxo-hydroxo de Pu(IV) (en accord avec nos travaux précédents). La disparition de cette dernière espèce est en revanche liée à l'accumulation des colloïdes. D'un autre côté, il semble que Pu(III) s'accumule rapidement et atteigne un état stationnaire, avec un rapport Pu(III)/Pu(VI) beaucoup plus important et en présence de chlorures. Cette observation peut être la conséquence de la complexation de Pu(VI) par les ions Cl<sup>-</sup> ( $\log\beta_1 = 0,1 \pm 0,1$ ), ce qui pourrait ralentir le phénomène de médiamutation en Pu(IV).<sup>[220,225]</sup> De plus, la présence d'un complexe Pu(VI)-Cl a pu être observée par spectroscopie d'absorption Vis-NIR (**Figure IV.2a.**).

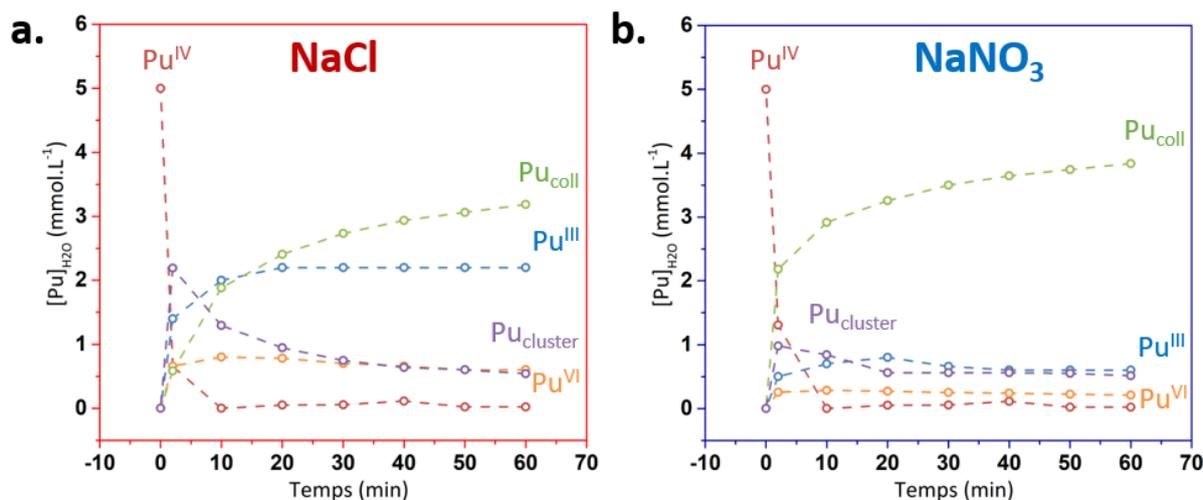


Figure IV.4 : Cinétiques des espèces de plutonium en solution (Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), Pu<sub>coll</sub>, Pu<sub>cluster</sub>) obtenues après déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR acquis dans (a) NaCl 1 M et (b) NaNO<sub>3</sub> 1 M. L'erreur est estimée à 10%.

L'évolution de la concentration en colloïdes sur des temps plus longs permet d'observer l'apparition d'un état quasi-stationnaire au bout de quelques heures, quel que soit le milieu de synthèse (**Figure IV.5a.**). Malgré une vitesse initiale d'accumulation en colloïdes plus importante dans NaNO<sub>3</sub>, la conversion du plutonium (IV) apparaît presque totale (5 mM) dans NaCl alors que le milieu NaNO<sub>3</sub> suggère un mélange de plusieurs espèces. Suite aux résultats obtenus par déconvolution, des constantes cinétiques ont été calculées pour les colloïdes en suivant une méthode similaire à celle décrite dans le **Chapitre III** (équation III.5). Ainsi, une loi cinétique d'ordre 1 a été appliquée sur la première heure, en considérant la transformation de l'espèce intermédiaire (cluster) en colloïdes (**Figure IV.5b.**). Comme observé précédemment, la constante de vitesse déterminée dans NaNO<sub>3</sub> montre bien une consommation plus rapide du précurseur et donc une formation plus rapide des colloïdes par rapport à NaCl, avec un rapport  $k^{\text{NaNO}_3}(\text{Pu}_{\text{coll}})/k^{\text{NaCl}}(\text{Pu}_{\text{coll}}) = 1,7$ . Notons également que les colloïdes se forment plus lentement en milieu nitrate concentré que ceux préparés dans H<sub>2</sub>O ( $k^{\text{NaNO}_3}(\text{Pu}_{\text{coll}})/k^{\text{H}_2\text{O}}(\text{Pu}_{\text{coll}}) = 0,8$ , voir **Chapitre III**).

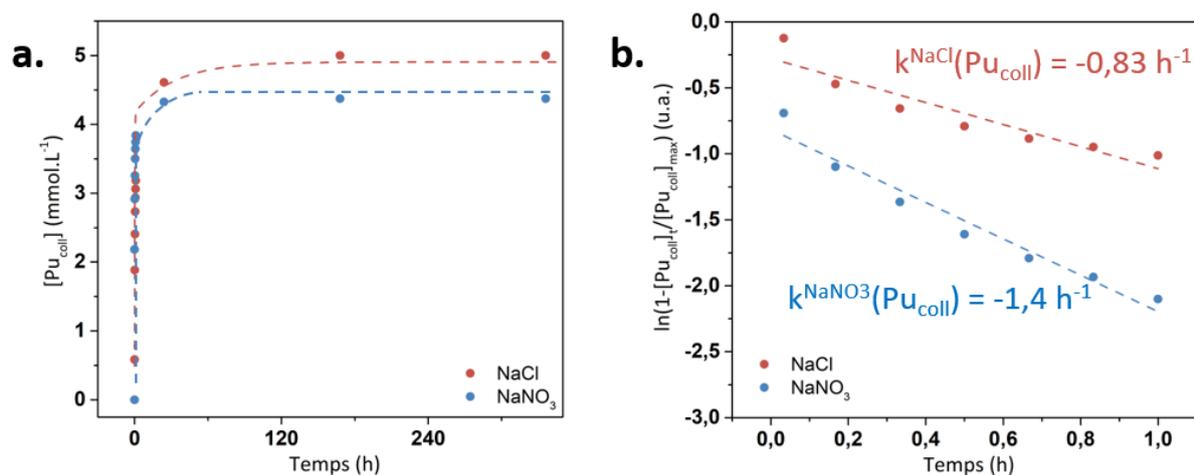


Figure IV.5 : (a) Evolution de la concentration des colloïdes de Pu(IV) dans NaCl et NaNO<sub>3</sub> 1 M après déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR. (b) Tracé du logarithme naturel de la concentration des colloïdes en fonction du temps.

## II. Caractérisation des nanoparticules de Pu(IV) formées dans les différents électrolytes

### II.1. Etude de la taille et de la morphologie

Les diagrammes de diffusion normalisés acquis sur les colloïdes formés en présence d'électrolytes sont présentés en **Figure IV.6** (ligne MARS du synchrotron SOLEIL). Quel que soit le milieu, les profils de courbes présentant un plateau ( $Q^0$ ) qui évolue en  $Q^{-4}$  pour les plus grandes valeurs de vecteurs d'onde, sont caractéristiques d'objets tridimensionnels compacts. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus pour les colloïdes formés dans H<sub>2</sub>O présentés dans la littérature et dans le **Chapitre III**.<sup>[74]</sup> Des différences significatives peuvent cependant être notées entre les différents diagrammes, au niveau de leur intensité ou de l'inflexion de la courbe. De manière générale, les suspensions colloïdales préparées en présence de chlorures (figures de diffusion rouge, orange et violette) présentent un signal diffusé plus important que celles formées en présence de nitrates (figures bleue, verte et turquoise). Le rayon de courbure des diagrammes mesurés en présence de chlorures est localisé vers des valeurs de  $Q$  plus petites, ce qui signifie que les objets colloïdaux ont une taille plus importante dans les milieux NaCl, LiCl et MgCl<sub>2</sub>. Pour comparaison, le diagramme normalisé des colloïdes de Pu(IV) formés dans H<sub>2</sub>O est également tracé sur la **Figure IV.6** (en noir). Nous pouvons voir que l'inflexion de la courbe est similaire à celle des données mesurées dans les nitrates.

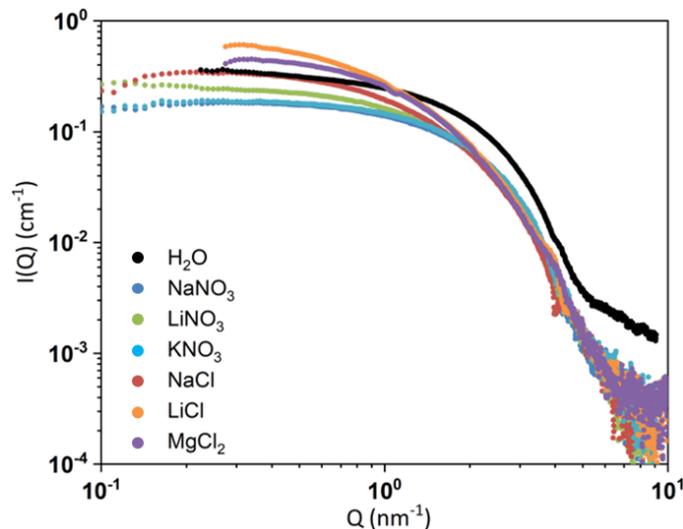


Figure IV.6 : Diagrammes SAXS normalisés des colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) (âgés de plus de deux semaines) formés dans différents électrolytes concentrés à 1 M en chlorure ou en nitrate.

Une analyse de Guinier a été appliquée pour estimer le rayon de giration des objets (équations (II.15) et (II.16), Chapitre II), et un ajustement basé sur un modèle de sphères homogènes et polydisperses a été réalisé (équation (II.17), Chapitres II ou en utilisant le logiciel SasView). Les paramètres utilisés dans les différents modèles (volume molaire et densité de longueur de diffusion) ont été calculés en faisant l'hypothèse que la structure des particules est similaire à PuO<sub>2</sub>, en accord avec la littérature (Tableau IV.1).<sup>[74]</sup> Nous pouvons noter que les contrastes de densité de longueur de diffusion entre PuO<sub>2</sub> et les différentes solutions salines sont proches de la valeur obtenue avec l'eau.

Tableau IV.1 : Volumes moléculaires ( $V_m$ ), densités de longueur de diffusion ( $\rho_c$ ) et contrastes électroniques ( $\Delta\rho$ ) utilisés pour la simulation des données SAXS en fonction des différents solvants. Les valeurs calculées pour PuO<sub>2</sub> sont basées sur la densité de l'oxyde ( $d = 11,5$ ).

	$V_m$ ( $10^{-23} \text{ cm}^3$ )	$\rho_c$ ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )		$\Delta\rho$ ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )
PuO <sub>2</sub>	3,99	77,78		
H <sub>2</sub> O	2,99	9,42	PuO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	68,36
NaCl 1 M	4,47	9,64	PuO <sub>2</sub> /NaCl	68,14
LiCl 1 M	3,40	9,57	PuO <sub>2</sub> /LiCl	68,16
MgCl <sub>2</sub> 0,5 M	6,81	9,62	PuO <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub>	68,21
NaNO <sub>3</sub> 1 M	6,14	9,78	PuO <sub>2</sub> /NaNO <sub>3</sub>	68,00
LiNO <sub>3</sub> 1 M	4,85	9,72	PuO <sub>2</sub> /LiNO <sub>3</sub>	68,06
KNO <sub>3</sub> 1 M	7,99	10,36	PuO <sub>2</sub> /KNO <sub>3</sub>	67,42

Les ajustements obtenus par les différents modèles testés sont présentés en Figure IV.7 avec les milieux NaCl et NaNO<sub>3</sub>, à titre d'exemple. Dans les deux cas, l'analyse de Guinier permet une bonne reproduction de l'inflexion des courbes expérimentales dans le régime de Guinier, en respectant la limite de  $QR_G < 1$ . Pour l'ajustement par un modèle de sphère, un paramètre de polydispersité (PD) a été appliqué, avec différentes valeurs (0, 0,15, 0,50) et en se basant sur une distribution gaussienne des tailles de particules. De manière générale, l'augmentation de la polydispersité permet d'améliorer l'ajustement des données expérimentales et

simulées. Dans le cas de  $\text{NaNO}_3$  (**Figure IV.7a.**), c'est le modèle de sphère avec  $\text{PD} = 0,50$  qui permet d'obtenir la meilleure simulation des données expérimentales. Pour le milieu  $\text{NaCl}$  (**Figure IV.7b.**), l'ajustement ne permet pas d'obtenir une simulation optimale des données expérimentales malgré la polydispersité en taille de 50%. Cette différence peut signifier que les particules formées en présence de chlorures sont plus polydisperses que celles formées dans les nitrates. La présence additionnelle de structures polynucléaires de petites tailles stabilisées dans le milieu  $\text{NaCl}$  pourrait également expliquer cette différence. Notons également que les fractions volumiques d'objets obtenues par simulation ont tendance à être plus faibles pour les chlorures (**Tableau IV.2**). Les simulations SAXS réalisées dans les milieux  $\text{NaCl}$  et  $\text{NaNO}_3$  sont représentatives des autres suspensions colloïdales préparées en présence de chlorures ou de nitrates, quel que soit le contre-ion associé.

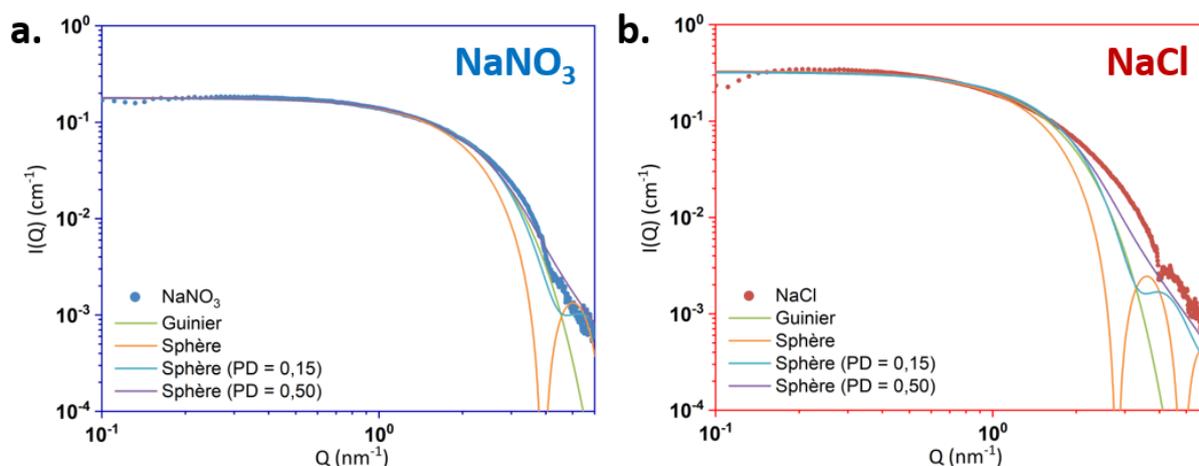


Figure IV.7 : Diagrammes SAXS normalisés acquis sur les colloïdes intrinsèques de Pu(IV) formés dans (a)  $\text{NaNO}_3$  1 M et (b)  $\text{NaCl}$  1 M. Les différents modèles utilisés pour simuler les données sont représentés.

Tableau IV.2 : Paramètres d'ajustement des données SAXS obtenus pour les colloïdes de Pu(IV) avec les différents modèles. R le rayon,  $R_G$  le rayon de giration,  $\phi$  la fraction volumique. L'erreur est estimée à 10%.

Modèle		Echantillons						
		Milieu nitrate				Milieu chlorure		
		H <sub>2</sub> O	NaNO <sub>3</sub>	LiNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	NaCl	LiCl	MgCl <sub>2</sub>
Guinier	$R_G$ (nm)	0,88	0,87	1,1	0,84	1,2	1,6	1,3
	R (nm)	1,1	1,1	1,4	1,1	1,6	2,0	1,6
	$\phi$ ( $10^{-4}$ )	1,1	0,65	0,45	0,74	0,46	0,39	0,55
Sphère (PD = 0)	R (nm)	1,2	1,2	1,5	1,1	1,6	2,1	1,7
	$\phi$ ( $10^{-4}$ )	1,1	0,61	0,38	0,71	0,41	0,34	0,53
Sphère (PD = 15%)	R (nm)	0,9	1,0	1,1	0,93	1,3	1,6	1,3
	$\phi$ ( $10^{-4}$ )	1,5	0,84	0,74	0,94	0,63	0,52	0,74
Sphère (PD = 50%)	R (nm)	0,61	0,61	0,70	0,60	0,81	0,98	0,85
	$\phi$ ( $10^{-4}$ )	1,8	0,97	0,85	1,1	0,74	0,68	0,85

Les rayons de particules formées en présence de chlorures et obtenus avec les différents modèles (**Tableau IV.2**) sont plus grands que ceux obtenus en présence de nitrates, quel que soit le modèle appliqué ou l'électrolyte étudié. Aussi, les particules colloïdales formées en présence de nitrates présentent des rayons similaires à ceux observés pour les espèces

analogues formées dans H<sub>2</sub>O (*i.e.* 42 mM HNO<sub>3</sub>) suggérant une faible influence de la concentration en nitrates sur la taille particule dans le domaine expérimental étudié.

Afin de mieux comprendre l'origine de cette différence de taille observée en présence d'ions chlorure, un modèle cœur-coquille a été appliqué avec le logiciel SasView (**Figure IV.8**). En comparaison avec le modèle de sphère, les densités de longueur de diffusion pour le cœur (PuO<sub>2</sub>,  $\rho_c = 77,78 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) et le solvant ont été fixées. Nous avons ensuite considéré une coquille uniquement composée d'atomes de chlore ( $\rho_c = 1,27 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) avec une épaisseur équivalente à un atome de chlore (0,4 nm), afin d'extrapoler l'hypothèse de la présence d'une couche de solvation. La **Figure IV.8** présente les simulations obtenues pour les colloïdes formés dans NaCl. La taille de rayon de particule obtenue avec le modèle cœur-coquille (1,7 nm) est légèrement plus grande que celle calculée avec le modèle de sphère (1,3 nm). Cependant, l'absence de différence significative entre les courbes simulées en l'absence ou en présence d'une couche dense d'atomes de chlores en surface des particules suggère que la différence de tailles observée en fonction du milieu (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup>) ne peut être attribuée à la présence d'une couche de solvation autour des NPs de PuO<sub>2</sub>.

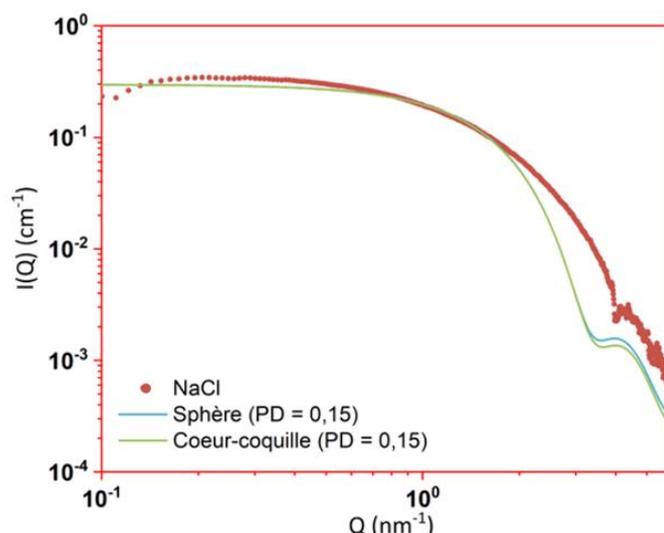


Figure IV.8 : Diagrammes SAXS normalisés des colloïdes hydrolytiques formés de Pu(IV) dans NaCl 1 M. Les modèles de sphère et de cœur-coquille utilisés pour simuler les données sont représentés.

Ces observations sont valables pour tous les échantillons formés dans les chlorures et suggèrent donc que la différence de rayons observée dans les deux milieux concerne bien la particule elle-même. Des caractérisations complémentaires par MET apparaissent nécessaires afin de confirmer ces hypothèses. Un proposal permettant de réaliser ces caractérisations au JRC Karlsruhe a été accepté mais les analyses n'ont pas pu être réalisées faute de temps et de retards administratifs.

## II.2. Etude du degré d'oxydation et de la structure locale

La **Figure IV.9** présente les spectres XANES mesurés au seuil L<sub>3</sub> du Pu sur les différentes suspensions colloïdales. Une raie blanche située à E = 18067 eV peut être observée, quel que soit le milieu de synthèse des colloïdes. En accord avec la littérature, la prédominance du degré d'oxydation (IV) du Pu peut être avancée pour les solutions étudiées.<sup>[98,114]</sup>

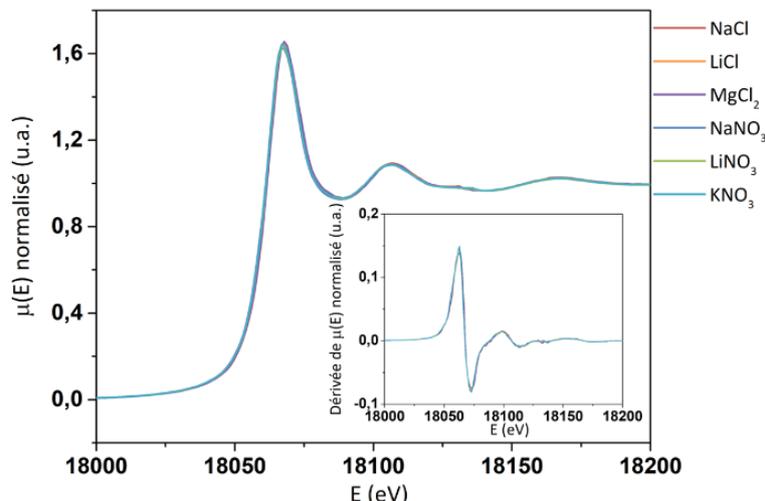


Figure IV.9 : Spectres XANES acquis au seuil  $L_3$  du Pu pour les colloïdes de Pu(IV) ( $[Pu] = 5$  mM) formés dans différents électrolytes concentrés ( $[Cl^-]$  ou  $[NO_3^-] = 1$  M). En insert : dérivées correspondantes des spectres XANES.

Les spectres EXAFS pondérés en  $k^3$  et mesurés au seuil  $L_3$  du Pu sont présentés en **Figure IV.10a**. Des oscillations similaires peuvent être notées, quel que soit le milieu de synthèse. De même, les transformées de Fourier correspondantes ( $2,8 < k < 15 \text{ \AA}^{-1}$ ) ont des profils similaires quel que soit l'échantillon (**Figure IV.10b**), avec deux pics principaux situés à  $R-\phi = 1,84 \text{ \AA}$  et  $3,68 \text{ \AA}$ . Ces derniers peuvent être respectivement attribués aux sphères de coordination Pu-O et Pu-Pu en accord avec la littérature.<sup>[30,74,75,78,211]</sup> De légères différences peuvent cependant être observées au niveau de la sphère Pu-O. La présence en surface des particules de liaisons Pu-O de nature différente ( $-O$ ,  $-OH$ ,  $-OH_2$ ) ou de défauts structuraux pourraient expliquer ces différences.<sup>[74]</sup> Cependant, leur contribution dans le signal EXAFS est difficile à discriminer. Notons enfin que les contributions observées à  $R-\phi < 1 \text{ \AA}$  sont considérées comme des artefacts résultant du traitement des données et ne sont donc pas associées à une sphère de coordination de l'atome de Pu sondé.

Afin d'étudier l'effet des différents milieux de synthèse sur la structure locale des NPs colloïdales, un modèle à trois couches (O, Pu,  $O_2$ ) a été appliqué pour ajuster les données expérimentales. Les modèles sont basés sur la structure cristallographique de  $PuO_2$  « bulk », en se situant sur un intervalle de  $R-\phi$  compris entre  $1,2 \text{ \AA}$  et  $6 \text{ \AA}$ .<sup>[30,211]</sup> La première couche correspond à l'oxygène dans la première sphère de coordination supposé à  $R = 2,33 \text{ \AA}$  et avec un nombre de coordination (NC) égal à 8, en accord avec la structure théorique de  $PuO_2$ . La deuxième couche représente la sphère de coordination Pu-Pu ( $R = 3,81 \text{ \AA}$ , CN = 12 pour  $PuO_2$  théorique) et la dernière correspond aux atomes d'oxygène dans la seconde sphère de coordination. Le facteur de réduction d'amplitude ( $S_0^2$ ) a été fixé à 0,9, ainsi que la distance Pu- $O_2$  ( $4,47 \text{ \AA}$ ), en accord avec la littérature.<sup>[30,74,75]</sup>

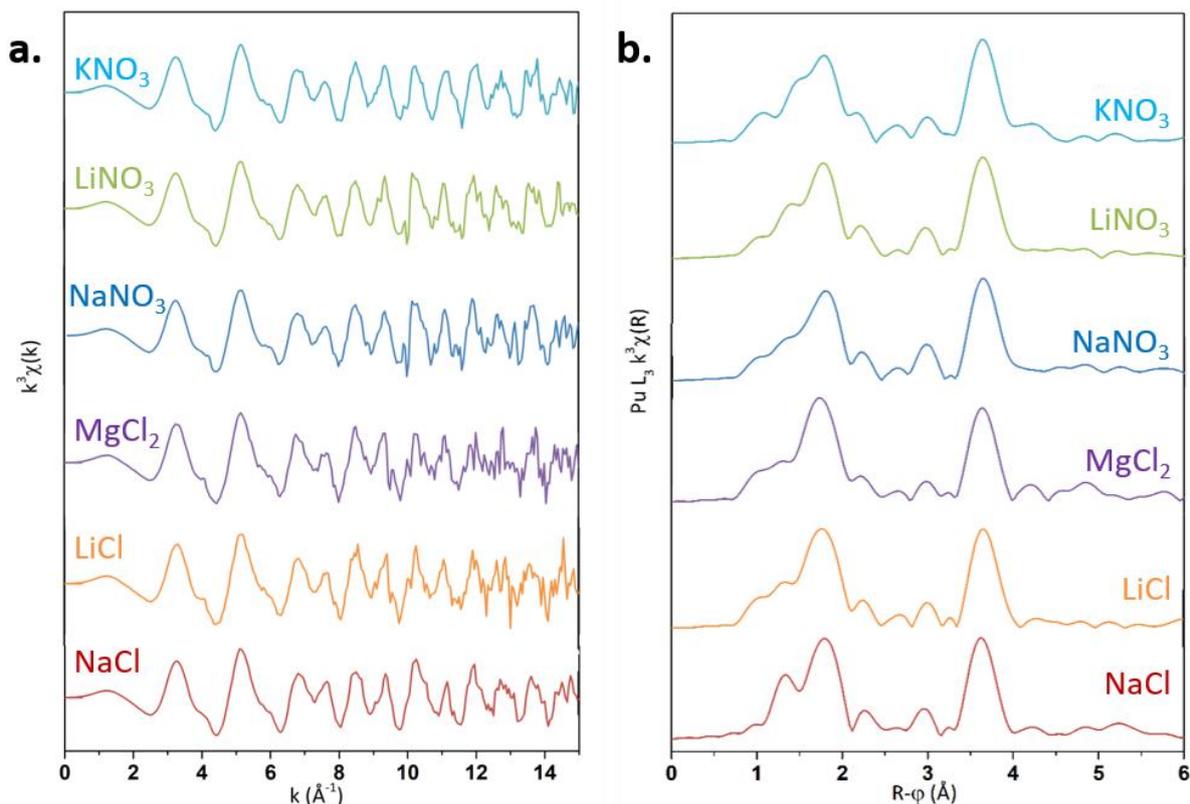


Figure IV.10 : (a) Spectres EXAFS pondérés en  $k^3$  acquis sur les colloïdes de Pu(IV) ( $[\text{Pu}] = 5 \text{ mM}$ ) formés dans différents électrolytes concentrés à 1 M. (b) Transformées de Fourier pondérées en  $k^3$  des spectres EXAFS ( $2,8 < k < 15 \text{ \AA}^{-1}$ ) des colloïdes de Pu(IV).

Les paramètres structuraux obtenus après simulation des données expérimentales sont consignés dans le **Tableau IV.3**. Pour la première sphère de coordination Pu-O, le nombre d'oxygènes voisins est similaire à la valeur rapportée dans différentes études ( $\text{CN}_{\text{Pu-O}} = 8$ ), en considérant l'incertitude du modèle et quel que soit l'échantillon.<sup>[74,78]</sup> La distance Pu-O (2,30-2,31  $\text{\AA}$ ) est également en accord avec la littérature et avec PuO<sub>2</sub> bulk.<sup>[74]</sup> Pour des colloïdes synthétisés de façon analogue dans l'eau pure, Micheau *et al.* ont rapporté une distance Pu-O de 2,33  $\text{\AA}$  en appliquant un modèle avec une seule couche d'oxygène.<sup>[74]</sup> D'autre part, les facteurs de Debye-Weller ( $\sigma^2$ ) sont assez similaires et correspondent à celles données dans la littérature (environ 0,015  $\text{\AA}^2$ ).<sup>[74,78]</sup> La forte valeur notée pour ce paramètre suggère un fort désordre structural pour ces échantillons pouvant être attribué à la taille nanométrique des nanoparticules qui les composent.

Concernant la couche de coordination Pu-Pu (**Tableau IV.3**), les valeurs obtenues sont similaires, que ce soit pour le nombre d'atomes plutonium voisins (5,2-5,7), la distance interatomique Pu-Pu (3,80-3,81  $\text{\AA}$ ) ou le facteur de Debye-Weller (0,006-0,007  $\text{\AA}^2$ ). Aussi, ces paramètres sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature pour des colloïdes synthétisés par hydrolyse dans l'eau et simulés avec un modèle similaire.<sup>[74]</sup> De manière générale, ces résultats indiquent que la différence de cinétique observée lors de la formation des colloïdes n'a pas d'influence significative sur la structure locale des colloïdes, qui reste analogue avec celle de PuO<sub>2</sub> cristallin (bulk) quel que soit l'électrolyte utilisé.

Tableau IV.3 : Paramètres d'ajustement utilisés pour simuler les spectres EXAFS acquis sur les colloïdes de Pu(IV) formés dans différents électrolytes (NC : nombre de coordination, R : distance interatomique,  $\sigma^2$  : facteur de Debye-Weller).  $S_0^2 = 0,9$  a été fixé.  $\Delta E_0 = 0,17-0,98$  eV. R-factor compris entre 5% et 10%. La déviation standard mesurée avec le logiciel IFFEFIT est donnée entre parenthèses.

Couche		Echantillon					
		NaCl	LiCl	MgCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	LiNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>
Pu-O	NC	9,5(11)	8,0(9)	7,8(11)	7,6(14)	8,7(13)	9,2(15)
	R (Å)	2,30(1)	2,31(1)	2,30(1)	2,31(1)	2,30(1)	2,31(1)
	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	0,016(2)	0,013(1)	0,012(2)	0,014(2)	0,015(2)	0,016(2)
Pu-Pu	NC	5,5(7)	5,7(10)	5,5(12)	5,2(13)	5,3(12)	5,2(10)
	R (Å)	3,80(1)	3,81(1)	3,80(1)	3,80(1)	3,80(1)	3,80(1)
	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	0,006(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,006(1)	0,006(1)	0,006(1)

### III. Mécanisme de formation des colloïdes intrinsèques de Pu(IV)

Le mécanisme de formation des nanoparticules colloïdales de Pu(IV) en présence d'ions chlorure ou nitrate peut être comparé à celui proposé précédemment lors de l'étude réalisée dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O (**Chapitre III**). Dans un premier temps, l'hydrolyse de Pu(IV) conduit à l'accumulation de complexes  $[\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)^{m-h}]^{(n-h)+}$  dont la formation entre en compétition avec la formation des complexes de Pu(IV) par les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup>. En accord avec la littérature, la complexation avec les chlorures est défavorisée par rapport à l'hydrolyse, du fait de la faible concentration en Cl<sup>-</sup> dans les milieux étudiés.<sup>[224,225]</sup> Dans le cas des nitrates, les constantes de complexation ( $\log\beta_1 = 0,5 \pm 0,1$ ) sont du même ordre de grandeur que celle de la réaction d'hydrolyse de Pu(IV) ( $\log\beta_1 = 0,6 \pm 0,2$ ) expliquant par ailleurs la plus faible dismutation de Pu(IV) en présence de nitrates.<sup>[16,29]</sup>

Ensuite, les espèces hydrolysées conduisent à l'accumulation d'espèces intermédiaires (« cluster ») qui pourront ensuite s'assembler et former des nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub>. Dans les milieux chlorures, la formation de ce cluster entre en compétition avec la forte dismutation de Pu(IV), ce qui conduit à une concentration de l'espèce intermédiaire (directement après dilution de Pu(IV) dans les chlorures) moins importante que dans l'eau pure. Dans le cas des nitrates, nous avons pu observer que la dismutation de Pu(IV) est nettement moins importante. Cependant, la concentration maximale en cluster déterminée par déconvolution est plus faible que celle observée dans NaCl. Cette observation peut être due à la stabilisation de Pu(IV) par les nitrates mais également à une formation et une consommation plus rapide de l'espèce intermédiaire dans NaNO<sub>3</sub>. Cette hypothèse serait en accord avec l'observation d'une formation des colloïdes plus rapide dans les nitrates.

En comparaison à l'effet cinétique isotopique important observé dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O (voir **Chapitre III**) et qui n'a pas eu d'influence significative sur la taille finale des NPs, la différence de cinétiques observée dans les solutions électrolytiques est beaucoup moins importante. Cependant, la différence de tailles mesurées par SAXS est significative (plus de 4 nm de diamètre pour la plus grosse taille observée dans LiCl contre un peu plus de 2 nm en présence de nitrates) et pourrait être attribuée à une influence des ions chlorure ou nitrate lors de la formation des nanoparticules en solution. Les ions nitrate peuvent s'adsorber en surface des

espèces polynucléaires et ainsi ralentir la croissance des colloïdes au profit d'un phénomène de nucléation (formation du « cluster »). Cette hypothèse peut être appuyée par les résultats obtenus par SAXS (**Tableau IV.2**) où les tailles des NPs sont plus petites en milieu nitrate avec une fraction volumique plus élevée correspondant à une concentration plus importante en particules dans la solution. Les spectres d'absorption Vis-NIR observés pour des concentrations équivalentes en Pu dans NaCl ou NaNO<sub>3</sub> (**Figure IV.11**) présentent une diffusion de Mie légèrement plus faible dans le cas des nitrates, ce qui pourrait être dû à la présence de particules plus petites en solution. Notons enfin que le spectre d'absorption Vis-NIR des colloïdes formés en présence d'ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> présente une bande principale à 616 nm plus large et moins intense que celle observée dans les milieux chlorés. Il est possible que la déformation de cette bande soit une indication de la complexation des nitrates en surface des colloïdes, ce qui pourrait contribuer à l'explication des tailles plus petites observées dans ce milieu (ralentissement du phénomène de croissance au profit de la nucléation d'autres particules). Nos essais préliminaires n'ont pas permis de conclure sur cette possibilité et la question reste ouverte.

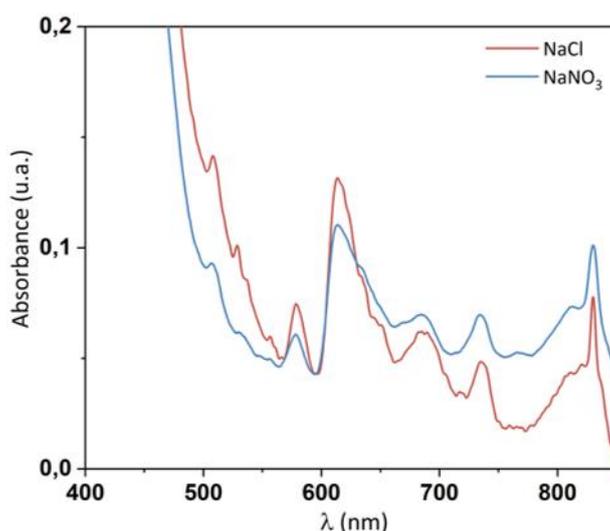


Figure IV.11 : Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la préparation de colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) dans NaCl 1 M (en rouge) et NaNO<sub>3</sub> 1 M (en bleu) après deux semaines de vieillissement.

## IV. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier l'influence de la composition du milieu sur la formation par voie hydrolytique de nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub>. Différentes solutions électrolytiques aqueuses et concentrées en chlorures ([Cl<sup>-</sup>] = 1 M) ou en ions nitrate ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 1 M) ont été étudiées. Nous avons pu observer une différence cinétique en fonction du milieu, qui a été attribuée à la modification des cinétiques de dismutation de Pu(IV) et des équilibres de complexation et d'hydrolyse des espèces de Pu en présence de Cl<sup>-</sup> ou NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ainsi, la formation des colloïdes présente une vitesse de formation initiale plus rapide dans les nitrates, alors que la dismutation de Pu(IV) est favorisée dans les milieux chlorures.

Les suspensions colloïdales observées après plusieurs semaines ont été étudiées sur la ligne MARS (synchrotron SOLEIL) par diffusion (SAXS) et absorption (XAS) des rayons X. Cela a mis en évidence un effet significatif du milieu de formation sur la taille des nanoparticules

colloïdales. Une taille plus importante a ainsi pu être observée en présence de chlorures avec un diamètre supérieur à 4 nm pour les plus grosses particules contre environ 2 nm de diamètre en présence de nitrates. Cette différence apparaît importante au regard des travaux décrits dans la littérature qui relatent presque exclusivement des nanoparticules de  $\text{PuO}_2$  mesurant 2 nm. Néanmoins, les colloïdes de Pu(IV) peuvent être décrits comme des nanoparticules sphériques avec une structure locale similaire à celle de  $\text{PuO}_2$ , quel que soit le milieu électrolytique ( $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ ). Cette différence de taille pourrait être expliquée par une adsorption des ions  $\text{NO}_3^-$  en surface des colloïdes ralentissant leur croissance et favorisant leur nucléation. Le mécanisme réactionnel pourrait donc avoir un rôle important sur la taille finale des particules. A ce titre, la formation des nanoparticules dans les milieux nitrates ou chlorures a pu être comparée avec des espèces analogues formées dans  $\text{H}_2\text{O}$  (**Chapitre III**). Un mécanisme de formation identique peut être envisagé avec l'intervention d'une espèce intermédiaire qui présente par ailleurs un spectre d'absorption Vis-NIR proche de celui d'un cluster oxo-hydroxo de Pu(IV). Des analyses complémentaires seront nécessaires afin de mieux caractériser les espèces intermédiaires formées dans ces milieux concentrés en chlorures ou en nitrates.

# Chapitre V

Synthèse contrôlée sous ultrasons  
de nanoparticules colloïdales  
d' $\text{UO}_{2+x}$



# V.

De nombreux efforts sont actuellement dédiés à l'optimisation ou au développement technologique de procédés qui pourraient améliorer la durabilité et la sûreté du cycle du combustible nucléaire. Une attention particulière est accordée aux nanomatériaux actinides dont les propriétés à l'échelle nanométrique pourraient améliorer la préparation, la combustion ou encore le retraitement du combustible nucléaire.<sup>[6,227]</sup> D'un autre côté, le stockage du combustible usé en surface ou en profondeur requiert une bonne connaissance des possibles phénomènes pouvant survenir dans le temps comme la corrosion ou la lixiviation des radionucléides.<sup>[14,18]</sup> La formation éventuelle de colloïdes d'actinides dont les caractéristiques peuvent faciliter le transport de la radioactivité en conditions environnementales est à prendre en considération.<sup>[10,12]</sup> Ainsi, une meilleure connaissance de la spéciation et de la réactivité des oxydes d'actinides nanométriques apparaît indispensable.

Le dioxyde d'uranium est le principal composant du combustible nucléaire.<sup>[20]</sup> Peu de travaux rapportent la synthèse de nanoparticules colloïdales d' $\text{UO}_2$ . L'étude de voies sol-gel ou de décomposition thermique de précurseurs d' $\text{U(IV)}$ <sup>[60,62,228,229]</sup> ont cependant démontré que la voie de synthèse peut directement influencer les propriétés physico-chimiques des matériaux, telles que la distribution de taille, la forme, la cristallinité ou la réactivité.<sup>[56,60,230,231]</sup> Récemment, le traitement hydrothermal d'oxalates d' $\text{U(IV)}$  à 250 °C a permis d'obtenir des agglomérats sphériques d'oxydes hyper-stœchiométriques  $\text{UO}_{2+x}$ .<sup>[61,92,232]</sup> En utilisant cette dernière approche, Popa *et al.* ont obtenu un matériau qui ne présentait pas une morphologie en plaquette, caractéristique des précurseurs oxalates.<sup>[60,62]</sup> Dans cette étude, la sonochimie a été utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'uranium, comme une solution alternative aux méthodes décrites dans la littérature. Cette technique a récemment permis la synthèse de nanoparticules colloïdales de  $\text{Pu(IV)}$  à partir de  $\text{PuO}_2$ .<sup>[74,75]</sup>

Ce chapitre décrit l'utilisation d'ultrasons de puissance pour la préparation de suspensions colloïdales d' $\text{UO}_2$ . Le protocole est basé sur la sonolyse d'une solution d' $\text{U(IV)}$  en milieu acide chlorhydrique. La caractérisation de ces suspensions a été réalisée en utilisant différentes techniques, afin d'étudier leur morphologie, leur taille et leur structure locale. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication acceptée dans Dalton Transactions en 2023.<sup>[233]</sup>

## I. Suivi cinétique de la formation de nanoparticules d'U(IV)

### I.1. Synthèse de suspensions colloïdales d'U(IV) sous irradiations ultrasonores

Les nanoparticules (NPs) colloïdales d'U(IV) ont été préparées à partir d'une solution concentrée d'uranium(IV) ( $0,16 \pm 0,01$  M) en milieu acide chlorhydrique 1 M (**Figure V.1**, préparation détaillée dans le **Chapitre II**). La formation des nanoparticules a été étudiée sous irradiation ultrasonore (20 kHz) ou sous agitation magnétique (en l'absence d'ultrasons) en tant qu'expérience de référence. Dans chaque cas, un volume de solution mère d'uranium a été dilué dans de l'eau pure stabilisée à 20 °C ou 65 °C afin d'obtenir une concentration finale en uranium de 5 mM (32 mM HCl, pH = 1,8). Un mélange de gaz Ar/(10%)CO a été utilisé lors des expériences sous ultrasons (Ar pour les expériences sous agitation pour éviter la présence d'O<sub>2</sub>) afin d'inhiber la formation sonochimique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la capture des radicaux OH• avec le CO dans les bulles de cavitation (**Chapitre I**)<sup>[135]</sup> et ainsi éviter l'oxydation du degré (IV) en (VI).<sup>[13,103,234]</sup>

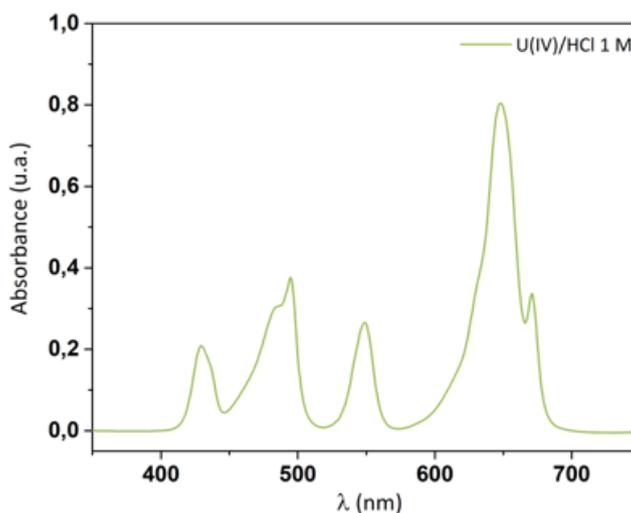


Figure V.1 : Spectre d'absorption UV-visible observé pour la solution d'U(IV) ( $[U] = 0,16 \pm 0,01$  M) en milieu HCl 1 M (dilution 10).

Les spectres d'absorption UV-Vis acquis pendant le traitement de la solution d'U(IV) sous ultrasons ou agitation magnétique à 20 °C sont présentés en **Figure V.2**. A  $t = 0$  min, les bandes d'absorption caractéristiques d'U(IV) peuvent être observées à  $\lambda = 650$  nm, 550 nm, 500 nm et 430 nm.<sup>[103]</sup> En comparaison avec le spectre de la solution concentrée d'U(IV) (**Figure V.1**), quelques modifications peuvent être attribuées à la présence d'espèces hydrolysées d'U(IV) du fait de l'augmentation du pH lors de la dilution de ce dernier dans l'eau pure. Certaines études ont montré que les principales formes hydrolysées d'U(IV) en milieu aqueux et à température ambiante sont U<sup>4+</sup>, U(OH)<sup>3+</sup> et U(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> pour un pH inférieur à 2.<sup>[56,235]</sup> En accord avec les travaux de Cha *et al.*, les bandes d'absorption situées à  $\lambda = 621$  nm, 529 nm, 471 nm et 405 nm ont été attribuées aux espèces U(OH)<sup>3+</sup>. L'examen de la **Figure V.2** ne permet pas de conclure en l'évolution significative des spectres d'absorption UV-Vis pendant les différents traitements à 20 °C.

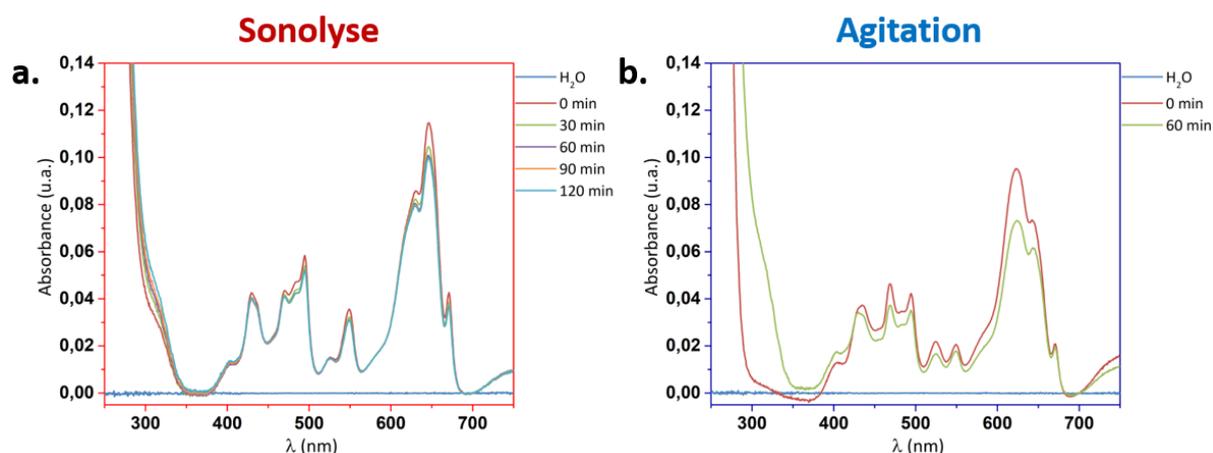


Figure V.2 : Spectres d'absorption UV-Vis acquis durant le traitement d'une solution d'U(IV) 5 mM (32 mM HCl) par (a) sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>, pH = 1,5) ou (b) par agitation magnétique (20 °C, Ar, pH = 1,5).

Un comportement différent a été observé lorsque les expériences ont été réalisées à 65 °C. Le **Figure V.3a.** témoigne de la rapide évolution des spectres d'absorption UV-Vis observée après 30 minutes de sonolyse. Les spectres présentent une forte absorption dans le domaine du proche UV et qui a été attribuée à la présence de particules en suspension dans la solution (diffusion de Mie).<sup>[236]</sup> La solution placée sous agitation magnétique (sans ultrasons) à 65 °C et sous atmosphère d'Ar (**Figure V.3b.**) a montré un comportement similaire, confirmant l'effet significatif de la température sur le comportement d'U(IV) en solution dans ces conditions expérimentales. Notons que plusieurs études ont rapporté un effet favorable de la température sur la cinétique d'hydrolyse d'U(IV).<sup>[237,238]</sup>

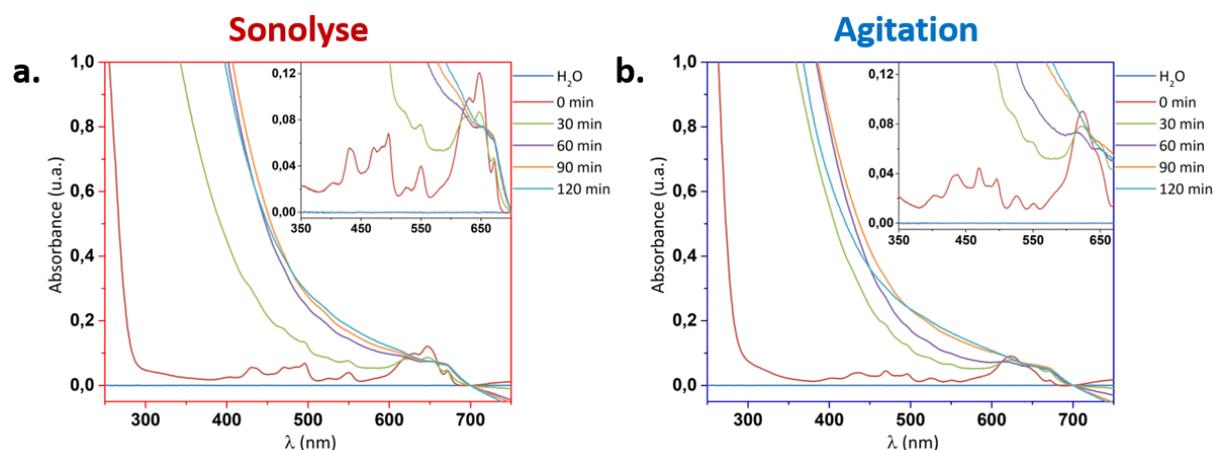


Figure V.3 : Spectres d'absorption UV-Vis acquis durant le traitement d'une solution d'U(IV) 5 mM (32 mM HCl) par (a) sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>, pH = 1,5) ou (b) par agitation magnétique (65 °C, Ar, pH = 1,5).

Afin de confirmer la présence d'espèces hydrolysées d'U(IV) en solution pour les expériences réalisées à 65 °C, le spectre de la solution d'U(IV) concentré a été soustrait à ceux mesurés à t = 0 min (**Figure V.4**). Quel que soit le traitement (ultrasons ou agitation), les spectres ainsi obtenus présentent un profil similaire aux données rapportées par Cha *et al.* concernant l'espèce U(OH)<sup>3+</sup>.<sup>[235]</sup> Il est également important de mentionner l'absence d'U(VI) en solution dans ces conditions.

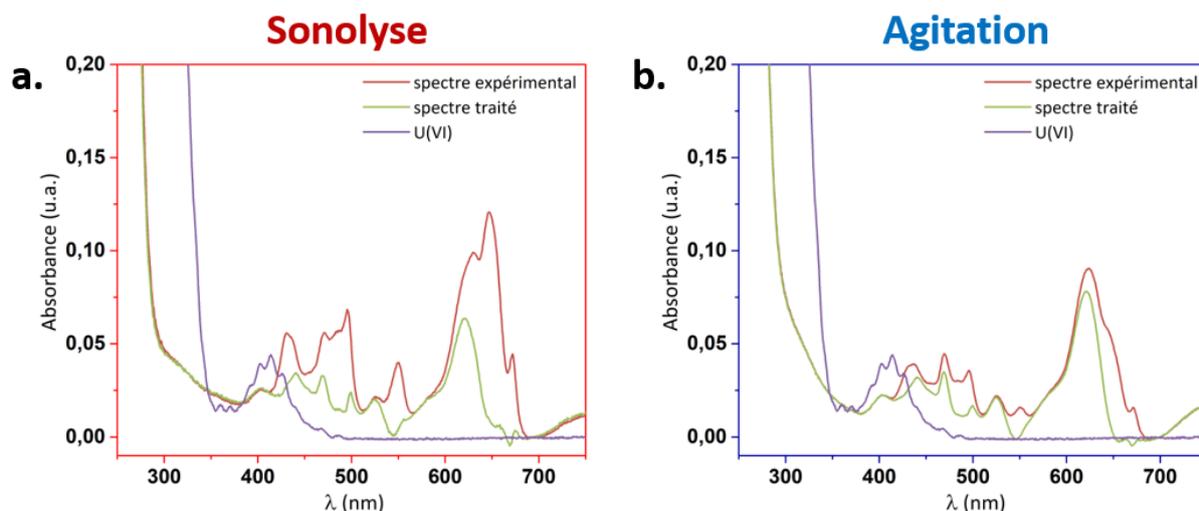


Figure V.4 : Spectres d'absorption UV-Vis mesurés directement après dilution de la solution d'U(IV) concentré dans H<sub>2</sub>O (en rouge) et avant traitement (a) sous ultrasons ou (b) sous agitation magnétique. Les spectres obtenus après soustraction d'une référence d'U(IV) sont présentés en vert. Le spectre d'U(VI) obtenu en milieu chlorhydrique similaire est fourni pour comparaison (en violet).

Que ce soit sous ultrasons ou sous agitation mécanique, l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis présentés en **Figure V.3** s'accompagne d'un changement de couleur du milieu réactionnel, passant d'un vert turquoise caractéristique d'U(IV) à une solution noire après 120 minutes de traitement (**Figure V.5**). Un tel comportement n'a pas été observé lors de la sonolyse réalisée à 20 °C (20 kHz, Ar/(10%)CO), ce qui illustre l'effet de la température sur l'évolution de la solution d'U(IV). L'évolution du pH des solutions traitées avec ou sans ultrasons est présentée dans le **Tableau V.1**. Une faible acidification du milieu peut être notée dans les deux cas à la fin du traitement. Cette diminution de pH peut être attribuée aux réactions d'hydrolyse d'U(IV) qui s'accompagnent de la libération de protons en solution.

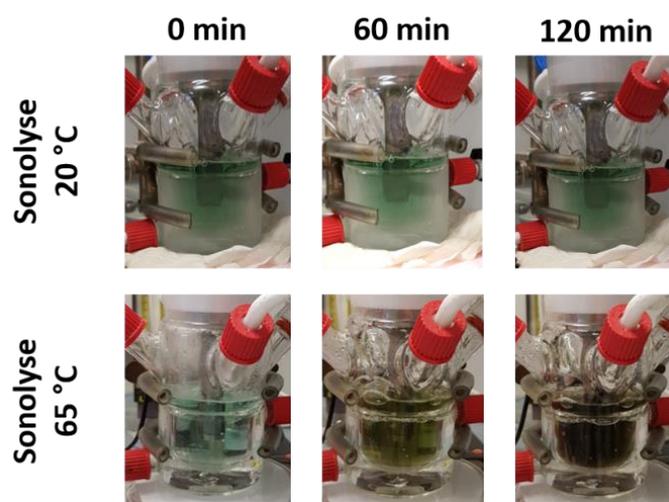


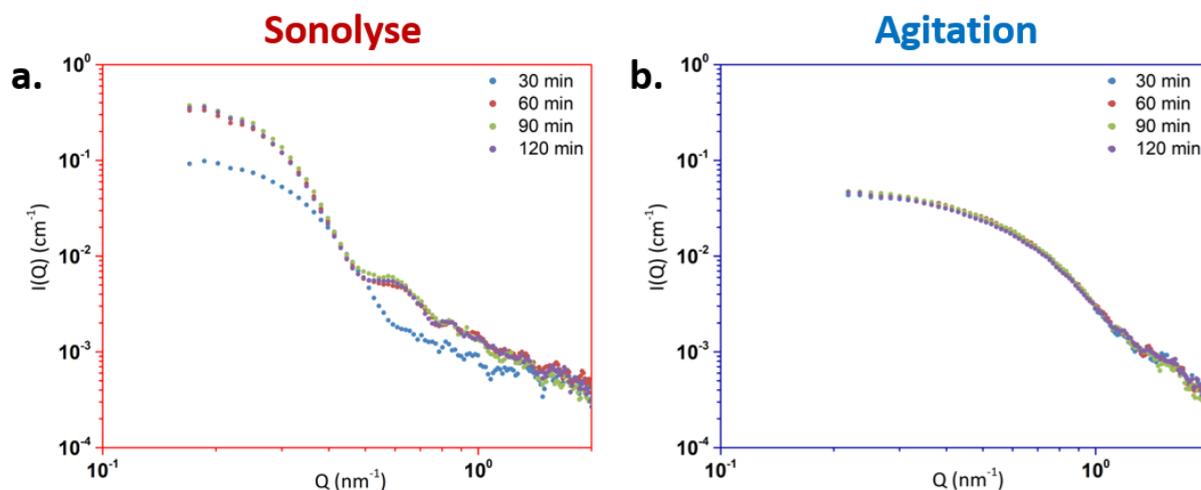
Figure V.5 : Photographies du réacteur sonochimique prises durant la sonolyse d'une solution d'U(IV) 5 mM (32 mM HCl) à 20 °C et 65 °C.

Tableau V.1 : Valeurs de pH des solutions d'U(IV) 5 mM avant et après traitement par sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>) ou agitation mécanique.

Conditions		pH
Avant traitement	-	1,8
Après sonolyse	-	1,5
	Après ajout de NaOH 0,1 M	9,5
Après agitation mécanique	-	1,5
	Après ajout de NaOH 0,1 M	9,8

## 1.2. Effet des ultrasons sur la taille des nanoparticules d'U(IV)

La formation de nanoparticules colloïdales d'U(IV) à 65 °C, en l'absence ou en présence d'ultrasons, a pu être démontrée à l'aide d'analyses SAXS (**Figure V.6**). L'absence de signal à  $t = 0$  min a mis en évidence un contraste électronique trop faible dans la solution d'U(IV) de départ, témoignant de l'absence d'entités polynucléaires détectables avec cette technique d'analyse. Cependant, une évolution significative des signaux de diffusion SAXS a pu être observée pour les deux approches étudiées. Lors de la sonolyse (**Figure V.6a.**), cette évolution est caractérisée par une augmentation de l'intensité du signal diffusé  $I(Q)$  entre 30 et 60 minutes de traitement avant de se stabiliser, et par un décalage du point d'inflexion de la courbe vers les vecteurs d'onde plus faibles. Ces caractéristiques peuvent être attribuées à une augmentation de la concentration et de la taille des particules en solution.

Figure V.6 : Diagrammes SAXS normalisés acquis en fonction du temps sous (a) sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>, pH = 1,5) et (b) agitation mécanique (conditions silencieuses, 65 °C, Ar, pH = 1,5).

Par comparaison, les diagrammes de diffusion normalisés obtenus sous agitation magnétique présentent une signature stable pendant toute la durée du traitement, avec une inflexion de courbe située vers des vecteurs d'onde  $Q$  plus grands que ceux observés dans le cas de la sonolyse (**Figure V.6b.**). Cette différence signifie que les particules préparées sous agitation magnétique (colloïdes hydrolytiques) sont moins concentrées et présentent une taille plus petite. De plus, l'observation d'un deuxième épaulement à  $Q = 0,6$  nm<sup>-1</sup> sur les diagrammes SAXS acquis lors de la sonolyse d'U(IV) après 30 minutes de traitement (colloïdes sonolytiques, **Figure V.6a.**) témoigne d'une distribution de taille de particules plus faible dans la suspension colloïdale préparée sous ultrasons.<sup>[239,240]</sup> Cet épaulement n'a pas été observé en l'absence d'ultrasons. De manière générale, les données acquises par analyses SAXS confirment la

nature colloïdale des solutions en accord avec les spectres d'absorption UV-Vis, quel que soit le traitement appliqué.

Les différents diagrammes de diffusion (**Figure V.6**) présentent un plateau en  $Q^0$  pour les faibles valeurs de vecteurs d'onde, qui tend vers un signal décroissant en intensité avec une pente en  $Q^{-4}$  pour des plus grandes valeurs de vecteurs d'onde. Ce profil est caractéristique des objets tridimensionnels compacts présentant une interface nette telles que les particules sphériques.<sup>[241]</sup> Un modèle de sphère a été utilisé pour simuler les données expérimentales (voir **Chapitre II**, équation **II.17**) en faisant l'hypothèse que les particules en suspension ont une composition chimique en accord avec  $UO_2$ . Les paramètres basés sur ce composé et utilisé pour la simulation des données sont donnés dans le **Tableau V.2**. La fraction volumique théorique est basée sur l'hypothèse que tout l'uranium en solution est converti en nanoparticules colloïdales. Sur la **Figure V.7**, nous pouvons observer la bonne adéquation entre les données expérimentales et le modèle appliqué, confirmant la forme sphérique des particules colloïdales dans les deux cas.

Tableau V.2 : Volume molaire ( $V_m$ ), densité de longueur de diffusion ( $\rho$ ) et contraste électronique ( $\Delta\rho^2$ ) utilisés pour la simulation des données SAXS. Les valeurs pour  $UO_2$  sont basées sur la densité de l'oxyde ( $d = 10,96$ ).

	$V_m$ ( $10^{-23} \text{ cm}^3$ )	$\rho$ ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )	$\Delta\rho^2_{UO_2/H_2O}$ ( $10^{22} \text{ cm}^{-4}$ )	$\phi_{th}$
$UO_2$	4,09	74,40	4,22	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$H_2O$	2,99	9,43	-	-

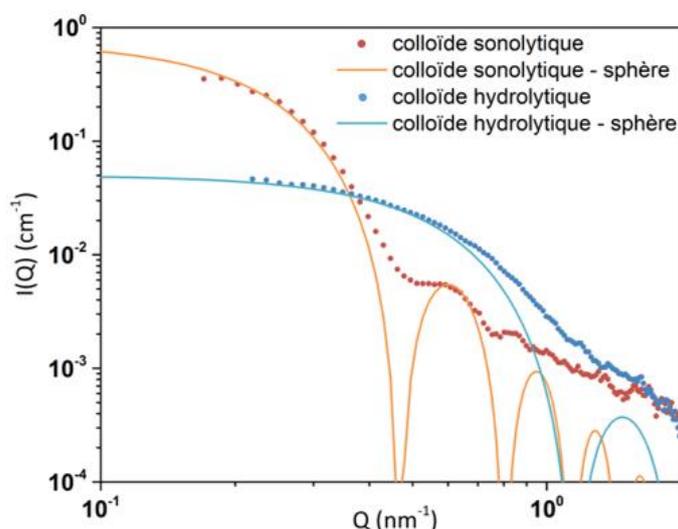


Figure V.7 : Diagrammes SAXS normalisés des suspensions colloïdales formées après 120 min de sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>, en rouge, pH = 1,5) ou d'agitation magnétique (65 °C, Ar, pH = 1,5, en bleu foncé), et leurs simulations respectives obtenues avec un modèle de sphère monodisperse.

L'évolution des rayons de particules observés au cours des différents traitements et obtenus après ajustement des données sont présentés dans le **Tableau V.3**. Dans le cas de la sonolyse, le rayon des particules augmente entre 30 et 60 minutes de traitement, passant de  $7,2 \pm 0,1$  nm à  $9,4 \pm 0,1$  nm avant de se stabiliser. Les particules formées sous agitation présentent un rayon plus faible qui augmente légèrement au cours du traitement et qui atteint une valeur finale de  $3,9 \pm 0,1$  nm après 120 minutes de traitement. Ainsi, les colloïdes sonolytiques présentent en fin de traitement un rayon deux fois plus important que celui observé pour les colloïdes hydrolytiques. Il est intéressant de noter que les fractions

volumiques calculées avec le modèle (**Tableau V.3**) sont nettement inférieures à la valeur théorique ( $1,2 \cdot 10^{-4}$ ). Cette différence peut être attribuée à la conversion partielle de l'uranium en particules colloïdales et à la présence additionnelle d'espèces solubles d'U(IV) tels que des oligomères.

Tableau V.3 : Résultats de la simulation des données SAXS en appliquant un modèle de sphère avec  $I_0$  l'intensité pour  $Q \rightarrow 0$ ,  $\phi_p$  la fraction volumique et R le rayon de la particule.

SAXS – modèle de sphère monodisperse				
	Time (min)	$I_0$ ( $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ )	$\phi_p$ ( $10^{-7}$ )	R (nm)
Sonolyse	0	-	-	-
	30	14	2,2	$7,2 \pm 0,1$
	60	64	4,4	$9,4 \pm 0,1$
	90	83	5,1	$9,7 \pm 0,1$
	120	74	4,6	$9,6 \pm 0,1$
Agitation	0	-	-	-
	30	4,7	5,9	$3,6 \pm 0,1$
	60	5,1	5,9	$3,7 \pm 0,1$
	90	5,3	5,8	$3,7 \pm 0,1$
	120	5,0	4,8	$3,9 \pm 0,1$

## II. Stabilité des suspensions colloïdales d'U(IV)

Après arrêt du traitement (120 min de sonolyse ou d'agitation), la stabilité des suspensions colloïdales a été suivie par analyses SAXS (**Figure V.8**). Dans le cas des colloïdes sonolytiques (**Figure V.9a.**), aucune évolution d'intensité ou de profil de courbe n'a été observée sur les diagrammes de diffusion correspondants pendant les 150 min suivant l'arrêt des ultrasons. En comparaison, les nanoparticules colloïdales formées sous agitation se sont révélées moins stables, comme l'atteste la disparition du signal diffusé 90 min après avoir arrêté l'agitation (**Figure V.9b.**).

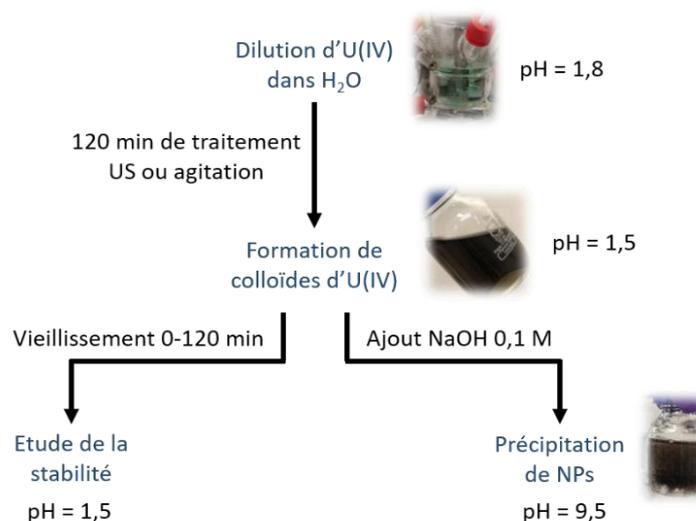


Figure V.8 : Schéma du protocole expérimental appliqué pour une solution d'U(IV) (5 mM, 32 mM HCl) sous ultrasons (2 h, 20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>) ou agitation magnétique (2 h, 65 °C, Ar).

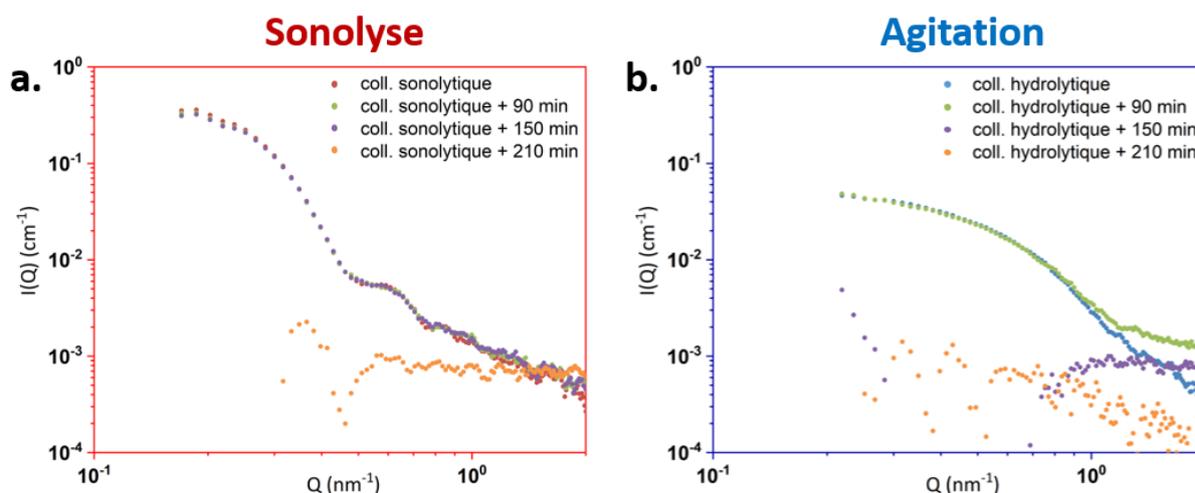


Figure V.9 : Diagrammes SAXS normalisés des suspensions colloïdales après la fin de traitement par (a) sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>, pH = 1,5) ou (b) agitation magnétique (65 °C, Ar, pH = 1,5). Le temps indiqué correspond à la durée entre l'arrêt du traitement et l'analyse par SAXS.

L'ajustement des diagrammes de diffusion SAXS acquis pendant cette période de vieillissement (avec un modèle similaire à celui décrit précédemment) a confirmé l'absence de variation significative de la taille des particules pour les deux approches étudiées (**Tableau V.4**). Un suivi par spectroscopie d'absorption UV-Vis (**Figure V.10**) a permis de confirmer l'instabilité de ces nanoparticules en accord avec les observations SAXS. Les spectres obtenus illustrent la dissolution des colloïdes et l'oxydation d'U(IV) en U(VI). Les spectres mesurés après un jour de vieillissement sont caractéristiques d'U(VI) aquo rapporté dans la littérature pour un pH < 2.<sup>[242,243]</sup>

Tableau V.4 : Résultats de l'ajustement des données SAXS en appliquant un modèle de sphère.  $I_0$  décrit l'intensité du signal pour  $Q \rightarrow 0$ ,  $\phi_p$  la fraction volumique et R le rayon de la particule. La dénomination « final » est utilisée pour décrire les suspensions colloïdales obtenues après 120 min de traitement (sonolyse ou agitation). Le temps additionnel indiqué représente le temps de vieillissement de l'échantillon en l'absence d'ultrasons ou d'agitation.

SAXS – Modèle de sphère monodisperse				
	Echantillon	$I_0$ ( $10^{-2}$ cm <sup>-1</sup> )	$\phi_p$ ( $10^{-7}$ )	R (nm)
Sonolyse	Final	74	4,6	$9,7 \pm 0,1$
	Final + 90 min	70	4,4	$9,7 \pm 0,1$
	Final + 150 min	65	4,3	$9,5 \pm 0,1$
	Final + 210 min	-	-	-
Agitation	Final	5,0	4,8	$3,9 \pm 0,1$
	Final + 90 min	5,2	4,8	$4,0 \pm 0,1$
	Final + 150 min	-	-	-
	Final + 210 min	-	-	-

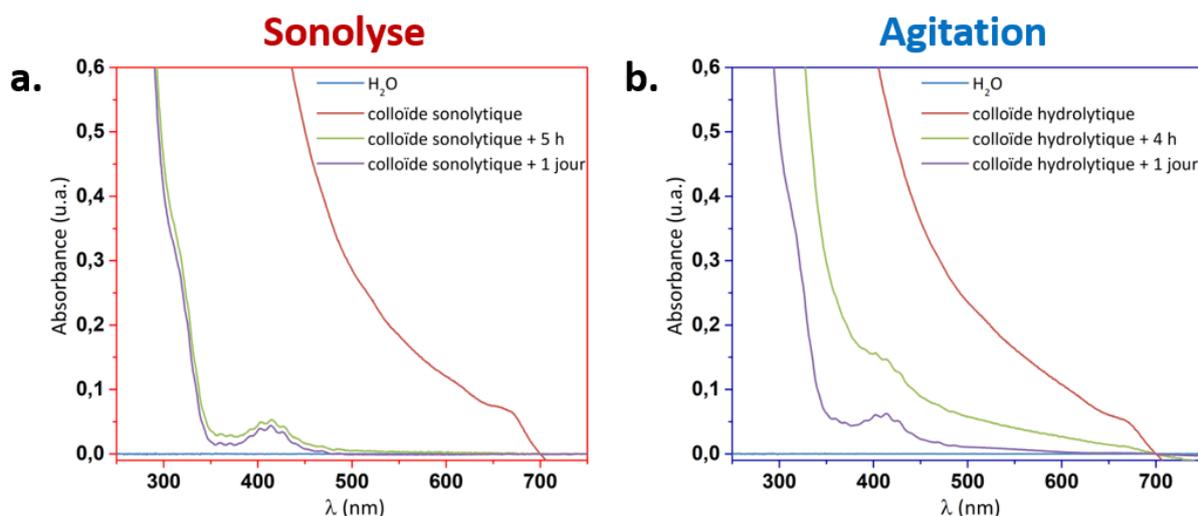


Figure V.10 : Suivi du vieillissement des suspensions colloïdales d'U(IV) par spectroscopie d'absorption UV-Vis après traitements par (a) sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>, en rouge) ou (b) agitation magnétique (65 °C, Ar, en bleu).

### III. Caractérisation des nanoparticules d'U(IV) après précipitation

Pour pallier l'instabilité rédox des nanoparticules colloïdales d'U(IV), ces dernières ont été précipitées par ajout de NaOH 0,1 M après 120 min de traitement par sonolyse ou agitation (**Figure V.8**). L'augmentation du pH jusqu'à une valeur comprise entre 9 et 10 provoque la précipitation instantanée des nanoparticules (**Tableau V.1**). La phase solide ainsi obtenue a été séparée par centrifugation (9000 rpm, 15 min), séchée sous vide à température ambiante et stockée en boîte à gants inerte pour éviter son oxydation. L'analyse des surnageants par spectroscopie d'absorption UV-Vis a confirmé l'absence d'uranium en solution. La formation du précipité peut être due à une modification des charges de surface des particules provoquant ainsi leur agglomération. Des études ont rapporté la précipitation de nanoparticules d'An(IV) en augmentant le pH vers des valeurs alcalines.<sup>[63,95,100]</sup>

#### III.1. Etude de la structure cristalline et de la morphologie

Les phases solides ainsi précipitées ont été caractérisées par DRX (**Figure V.11**). Les particules issues de la sonolyse ont présenté des diagrammes de diffraction en accord avec la fiche ICSD de UO<sub>2,2</sub> (ICSD 00-047-1879).<sup>[63,108]</sup> L'observation de UO<sub>2+x</sub> hyper-stœchiométrique résulte en la forte sensibilité des NPs envers l'oxydation qui se produit préférentiellement en surface lors de leur exposition à l'air pendant l'analyse.<sup>[63]</sup> Le solide obtenu sous agitation magnétique a présenté des pics de diffraction beaucoup moins intenses et plus bruités, témoignant de la présence de particules plus petites et moins bien cristallisées dans ce cas.

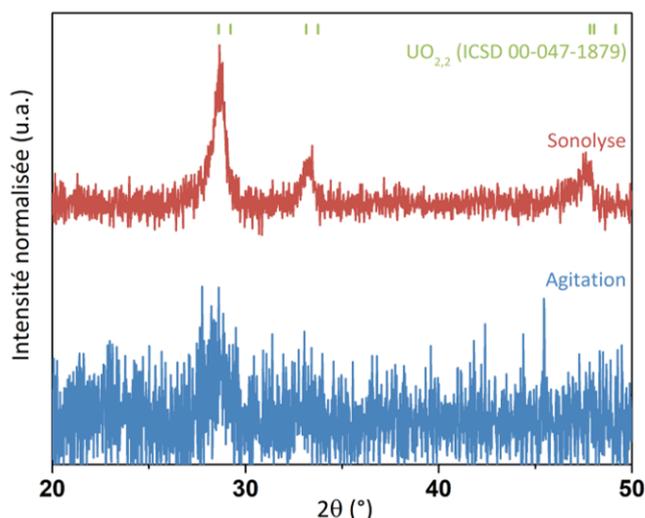


Figure V.11 : Diagrammes DRX normalisés (bruit de fond corrigé) mesurés sur les précipités d'uranium obtenus par addition de NaOH 0,1 M ( $9,5 < \text{pH} < 9,8$ ) après 120 min de traitement (sonolyse ou agitation magnétique) d'une solution d'U(IV) 5 mM.

Les clichés MET obtenus pour le solide formé après sonolyse montrent qu'il est composé de nanoparticules quasi-sphériques et monodisperses mesurant environ  $25 \pm 0,7$  nm de diamètre (**Figure V.12a.**). Les clichés obtenus en mode « haute résolution » ont permis de mettre en évidence la présence additionnelle de nanoparticules cristallines plus petites mesurant environ 5 nm. Ces nanoparticules peuvent résulter de la précipitation d'espèces hydrolysées d'U(IV) lors de l'ajout de NaOH (**Figure V.12b.**). Ainsi, les nanoparticules caractérisées par MET-HR (25 nm) présentent une taille plus importante que celle obtenue par SAXS (19 nm). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence : (i) précipitation des plus petites particules en surface des plus grosses ; (ii) la présence d'une couche amorphe en surface des nanoparticules.<sup>[244]</sup> Des auteurs ont également rapporté que l'hypothèse de particules sphériques monodisperses utilisée pour la simulation SAXS pouvait participer à la différence de taille déterminée par MET et par SAXS.<sup>[245]</sup> L'échantillon analogue obtenu après agitation magnétique est moins bien défini et présente de gros agglomérats de nanoparticules polydisperses (**Figure V.12d.**). Les différents grossissements correspondants témoignent de la présence de différentes populations de nanoparticules cristallines mesurant approximativement  $7,5 \pm 0,8$  nm et  $4,6 \pm 0,5$  nm de diamètre, ce qui est en accord avec les résultats SAXS (**Figure V.12e.**). L'agrégation des nanoparticules résulte certainement de la neutralisation des charges de surface lors de l'ajout de NaOH, mais aussi de l'étape de séchage requise pour la préparation des échantillons avant analyse. De manière générale, la dispersion de taille des particules composant les échantillons est en accord avec les résultats SAXS. Cependant, une importante différence de taille peut être notée entre les colloïdes sonolytiques et hydrolytiques.

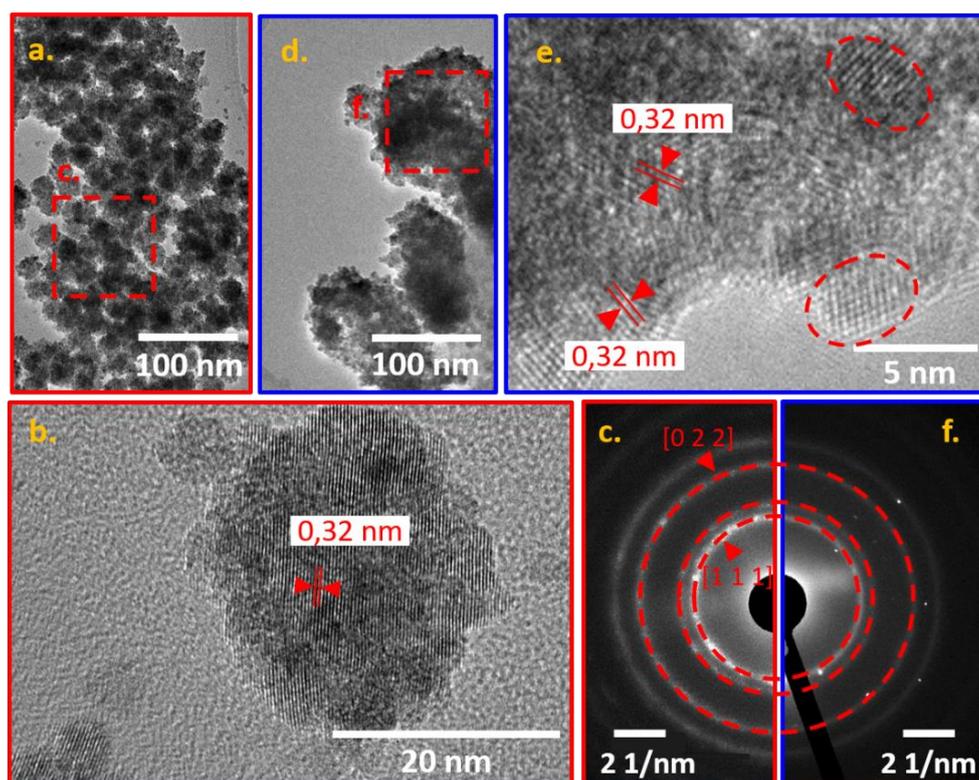


Figure V.12 : Analyses MET-HR des précipités d'uranium obtenus par addition de NaOH 0,1 M après 120 min de traitement (sonolyse ou agitation magnétique) d'une solution d'U(IV) 5 mM. Les carrés en pointillés représentent les zones analysées par diffraction électronique (SAED). Les nanoparticules individuelles sont localisées par des cercles en pointillés dans l'image (e). (a, b) Précipité obtenu après sonolyse (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,36 W.mL<sup>-1</sup>) à différents grossissements. (c) Cliché de diffraction correspondant. (d, e) Précipité obtenu après agitation magnétique à différents grossissements. (f) Cliché de diffraction correspondant. Dans les clichés (c) et (f), les cercles en pointillé correspondent aux anneaux de diffraction d'UO<sub>2</sub>.<sup>[230]</sup>

Les clichés de diffraction présentent une distribution d'anneaux de diffraction similaire quel que soit le solide analysé et confirment la cristallinité des nanoparticules (**Figure V.12c.** et **IV.12f.**). Les distances mesurées sur les clichés sont données dans le **Tableau V.5** et sont caractéristiques d'UO<sub>2</sub>, en accord avec la littérature.<sup>[230]</sup> Les rapports  $d_1/d_n$  confirment la structure cubique face centrée ( $Fm\bar{3}m$ ) en accord avec les composés d'UO<sub>2</sub>. Par ailleurs, les distances interréticulaires mesurées sur les nanoparticules (**Figure V.12**) correspondent au plan cristallin [1 1 1] d'UO<sub>2</sub>. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX.

Tableau V.5 : Valeurs des espaces interréticulaires  $d_n$  (pour  $1 \leq n \leq 4$ ) pour UO<sub>2</sub><sup>[230]</sup> et les précipités d'uranium obtenus par addition de NaOH 0,1 M après 2 h de traitement (sonolyse ou agitation) d'une solution d'U(IV) 5 mM ( $d_n$  mesurés sur les clichés de diffraction, avec une erreur de  $\pm 0,2$  Å).

	UO <sub>2</sub>	$d_n$ (Å)	3,15	2,73	1,93	1,65
		$d_1/d_n$	-	1,15	1,63	1,91
MET-HR	Sonolyse	$d_n$ (Å)	3,21	2,79	1,95	1,67
		$d_1/d_n$	-	1,15	1,64	1,91
	Agitation	$d_n$ (Å)	3,22	2,78	1,96	1,67
		$d_1/d_n$	-	1,16	1,64	1,92

### III.2. Etude de la structure locale par spectroscopie d'absorption X

La phase solide obtenue après sonolyse d'une solution d'U(IV) a été caractérisée par XAS sur synchrotron afin d'étudier sa structure locale. Le spectre XANES mesuré au seuil  $L_3$  de l'uranium présente une raie blanche située à 17178 eV (**Figure V.13a.**). Cette valeur est similaire à celle rapportée pour le degré (VI) de l'uranium dans la littérature.<sup>[113,246]</sup> Cette observation est en désaccord avec les conclusions issues des caractérisations DRX et MET-HR, ce qui montre une oxydation importante de l'échantillon, du degré (IV) au degré (VI). La comparaison du spectre XANES expérimental avec des spectres de référence pour les espèces U(IV) et U(VI) confirme la prédominance du degré (VI) dans le solide analysé.<sup>[57,246]</sup> La transformée de Fourier expérimentale du signal EXAFS ( $2 < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$ ) présente un pic principal à  $R-\phi = 1,5 \text{ \AA}$  pouvant être attribué à la contribution des liaisons *trans*-dioxo U=O des ions uranyle (**Figure V.13b.**), en accord avec la littérature.<sup>[113]</sup> Les autres contributions visibles peuvent être attribuées à la présence d'U(IV) peu ou partiellement oxydé.<sup>[63]</sup> Aucun modèle n'a été appliqué pour simuler les données expérimentales, du fait de la présence d'un mélange de degrés d'oxydation dans des proportions inconnues.

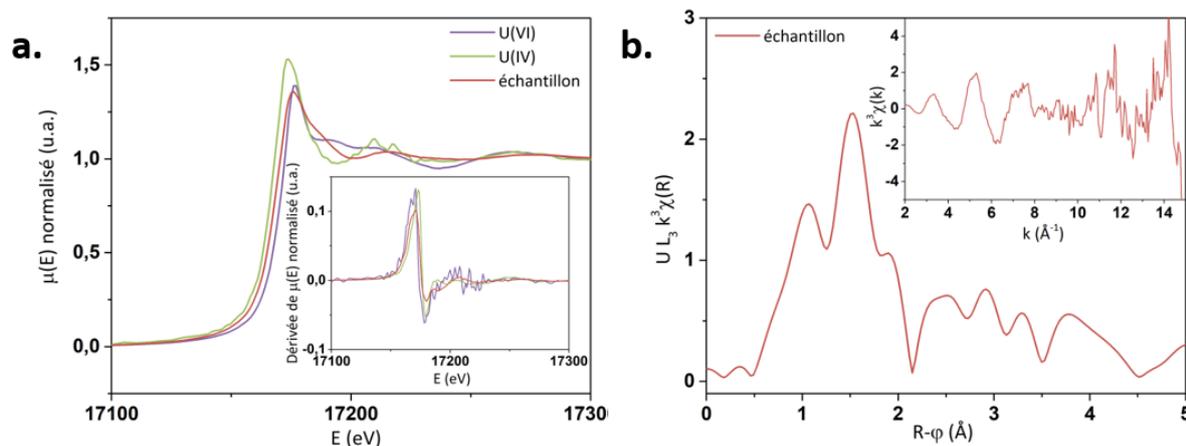


Figure V.13 : Données XAS mesurées au seuil  $L_3$  de l'uranium sur les NPs obtenues après sonolyse d'une solution d'U(IV) (en rouge). (a) Spectre XANES expérimental. Les spectres XANES des espèces U(IV) et U(VI) sont donnés pour comparaison (en vert et violet, respectivement).<sup>[57,246]</sup> Insert : dérivées des différents spectres XANES. (b) Spectre EXAFS expérimental pondéré en  $k^3$  (insert) et transformée de Fourier correspondante ( $2 < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Dans cette étude, la cinétique rapide d'oxydation peut être attribuée à une possible altération de l'échantillon sous le faisceau X du synchrotron.<sup>[63]</sup> Le phénomène d'oxydation peut également être lié à la taille nanométrique des particules d'U(IV) solides analysées. De ce fait, elles ont tendance à s'oxyder plus facilement, comme l'ont rapporté Gerber *et al.*<sup>[63]</sup> Ce phénomène a pu se produire avant analyse, du fait d'un temps d'exposition à l'atmosphère ambiante de plusieurs jours (préparation de la pastille, conditionnement dans le porte-échantillon, transport).

## IV. Mécanisme de formation des colloïdes intrinsèques d'U(IV)

La synthèse et la caractérisation de nanomatériaux d' $UO_{2+x}$  ont beaucoup été rapportées dans la littérature en comparaison aux nanoparticules colloïdales d'U(IV).<sup>[60,247]</sup> Néanmoins, Priyardashini *et al.* ont étudié la formation de colloïdes intrinsèques d'U(IV) en faisant varier la concentration en uranium et la valeur de pH du milieu.<sup>[55]</sup> Pour une concentration de 5 mM

en uranium, les auteurs ont observé des nanoparticules de 15,5 nm de diamètre (mesures DLS) à pH = 2,74. Dans notre cas (pH = 1,5), les colloïdes sonolytiques ont un rayon deux fois plus importante ( $9,6 \pm 0,1$  nm) que celle des colloïdes hydrolytiques ( $3,9 \pm$  nm) et sont plus concentrés dans le milieu. Cette différence peut être attribuée à un effet des ultrasons qui améliorent la réactivité des ions U(IV) et leur capacité à s'hydrolyser.<sup>[248]</sup>

Récemment, Cha *et al.* ont synthétisé des particules d'U(IV) ayant une morphologie similaire (sphérique, 20 nm de diamètre) à celles obtenues sous ultrasons dans notre étude, en appliquant une voie hydrothermale à pH = 2.<sup>[235]</sup> Les auteurs ont également observé la présence additionnelle de particules cristallines plus petites (2-3 nm) ayant une structure similaire à l'uraninite.<sup>[235]</sup> Il a été rapporté dans la littérature que des conditions hydrothermales peuvent être obtenues localement sous irradiation ultrasonore grâce à la présence d'une couche de liquide surchauffé autour des bulles de cavitation.<sup>[130,249]</sup> Dans notre cas, de telles conditions peuvent être invoquées pour expliquer la morphologie originale et la cristallinité des nanoparticules synthétisées sous irradiation ultrasonore. De plus, il est intéressant de noter que Cha *et al.* ont proposé un mécanisme de formation en deux étapes pour les nanoparticules d'UO<sub>2</sub> (équation V.1).<sup>[235]</sup> Ce dernier, résultant des propriétés d'hydrolyse de U(IV), est basé sur la capacité des ions U(IV) à former des ponts oxo/hydroxo et à condenser sous la forme d'une espèce intermédiaire (notée I).<sup>[33,235]</sup>



Ce mécanisme de formation est similaire à celui proposé pour la formation des nanoparticules colloïdales de PuO<sub>2</sub> (voir **Chapitre III**). En effet, dans le cas du plutonium, une espèce intermédiaire a pu être identifiée comme étant un cluster oxo-hydroxo hexanucléaire de Pu(IV). Ainsi, une espèce analogue pourrait être envisagé comme espèce intermédiaire dans le mécanisme de formation des NPs d'UO<sub>2</sub>. Récemment, Falaise *et al.* ont synthétisé des hexamères oxo-hydroxo d'U(IV) cristallins en présence de glycine, qui mesuraient 0,5 nm de rayon (analyses SAXS).<sup>[250]</sup> De plus, les auteurs ont observé la formation de nanoparticules d'UO<sub>2</sub> en chauffant à 110 °C une solution contenant en majorité des hexamères d'U(IV).

Dans ces travaux, les données obtenues ne permettent pas de proposer un mécanisme de formation plus précis pour les nanoparticules colloïdales d'UO<sub>2+x</sub>. Pour comparaison, la solution d'U(IV) (5 mM, 32 mM HCl) a également été traitée par irradiation ultrasonore à haute fréquence (345 kHz), dans les mêmes conditions qu'à basse fréquence ultrasonore (2 h, 65 °C, Ar/(10%)CO). Les nanoparticules colloïdales obtenues sont sphériques et quasi-monodisperses, avec un diamètre de  $14,4 \pm 0,1$  nm (SAXS) et une structure similaire à UO<sub>2+x</sub> (DRX), ce qui est assez similaire aux NPs formées à basse fréquence ultrasonore. Des expériences complémentaires sont à envisager afin d'identifier quels sont les paramètres (fréquence ultrasonore, température, temps de traitement) qui influencent les propriétés des nanoparticules (taille, morphologie, cristallinité) et leurs mécanismes de formation.

## V. Conclusion

Ce chapitre décrit la préparation de nanoparticules colloïdales d'U(IV) par traitement sonochimique (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO) d'une solution d'U(IV) en milieu acide chlorhydrique dilué (5 mM U/32 mM HCl). Ces espèces, caractérisées en solution par SAXS, se

présentent sous la forme de particules sphériques et monodisperses d'environ  $19 \pm 0,1$  nm de diamètre. Du fait de leur instabilité dans le temps, ces NPs ont été précipitées par ajout de NaOH pour pouvoir étudier leur structure cristalline par DRX et MET-HR. Ces caractérisations ont permis de confirmer la prédominance du degré d'oxydation (IV) dans ces NPs qui présentent une structure similaire à celle d' $\text{UO}_{2+x}$ . Pour comparaison, une même solution d'U(IV) a été traitée sous agitation magnétique en l'absence d'ultrasons. Les nanoparticules ainsi obtenues présentent une moins bonne cristallinité et une taille moyenne plus petite ( $7,8 \pm 0,1$  nm) avec une distribution de taille plus importante. Cette observation permet d'illustrer l'effet des ultrasons sur les propriétés (taille, dispersion, cristallinité) des nanoparticules d' $\text{UO}_{2+x}$  synthétisées par voie sonochimique. Cette nouvelle approche offre une alternative originale pour la préparation de matériaux de référence d'intérêt industriel ou pour des études à caractère environnemental (études de solubilité, réactivité, etc.).

# Chapitre VI

Synthèse sonochimique de  
colloïdes intrinsèques d'U(VI)  
à partir d'UO<sub>3</sub>



## VI.

Dans la littérature, les données traitant des colloïdes d'U(VI) issus de la polymérisation des espèces hydrolysées sont rares<sup>[27,67]</sup>, par rapport à l'étude de la formation de pseudo-colloïdes d'uranium (sorption des ions uranyle sur des colloïdes naturels).<sup>[37,38,43]</sup> La potentielle formation de colloïdes d'U(VI) dans des conditions de stockage géologique a été démontré en mettant une solution d'U(VI) au contact d'une matrice cimentaire.<sup>[67]</sup> De manière générale, les colloïdes intrinsèques d'U(VI) décrits dans la littérature présentent tous des propriétés différentes (taille, morphologie, structure cristalline) qui dépendent fortement de la méthode de préparation de ces espèces.<sup>[64,66,67,251]</sup>

Le trioxyde d'uranium (UO<sub>3</sub>) est un matériau d'intérêt dans le cycle du combustible nucléaire, principalement lors des étapes de traitement du minerai ayant lieu avant l'enrichissement, mais aussi dans le cadre du retraitement du combustible nucléaire usé.<sup>[191,252,253]</sup> Dans la littérature, six phases cristallines polymorphiques et une phase amorphe ont été décrites, et leur nature est fortement dépendante de la méthode de préparation utilisée (précurseur, conditions de calcination).<sup>[27,191,252,253]</sup> Etant présent naturellement dans l'environnement, l'uranium peut également se présenter sous la forme de matière radioactive naturelle (NORM).<sup>[12]</sup> Il s'agit de phases minérales contenant des particules d'actinides, qui se trouvent dans les sols ou les sédiments. Ces minerais peuvent être à l'origine de la présence de nanoparticules d'uranium dans l'environnement.<sup>[12]</sup> La famille des oxydes hydroxydes d'uranyle hydratés, de formule  $[(UO_2)_mO_n(OH)_p]^{(2m-2n-p)}$ , est le groupe de minerais d'U(VI) le plus répandu.<sup>[254]</sup> Ces minerais résultent de l'altération de gisements d'uraninite (UO<sub>2</sub>) sous conditions oxydantes, mais sont également représentatifs de l'altération du combustible nucléaire usé.<sup>[255]</sup> Leur structure est composée de feuillets polyédriques formés par des groupes uranyle reliés entre eux par des ponts oxo et hydroxo. L'espace inter-feuillets peut contenir des molécules d'eau ou des espèces cationiques.<sup>[255,256]</sup> Les formes prédominantes de ce groupe sont la schoepite et la *méta*-schoepite. Toutes deux sont souvent décrites comme une forme hydratées d'UO<sub>3</sub>, UO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (x = 2,25 et 2 pour la schoepite et la *méta*-schoepite, respectivement).<sup>[256-259]</sup> La *méta*-schoepite résulte de la déshydratation partielle de la schoepite, qui est accompagnée d'une réorientation des atomes d'uranium avec le départ des molécules d'eau.<sup>[256-259]</sup>

Ce chapitre décrit la préparation de suspensions colloïdales d'uranium (VI) par traitement ultrasonore d'échantillons pulvérulents d'UO<sub>3</sub> amorphe ou cristallin en solution aqueuse. La caractérisation de ces espèces a été réalisée en utilisant différentes techniques, afin d'étudier leur morphologie, taille et structure locale. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans Dalton Transaction en 2021.<sup>[260]</sup>

## I. Préparation de colloïdes d'U(VI) sous irradiation ultrasonore

### I.1. Suivi cinétique par spectroscopie d'absorption UV-Vis

Les suspensions colloïdales d'U(VI) ont été synthétisées à partir de trioxydes d'uranium amorphe (A-UO<sub>3</sub>) ou cristallin (β-UO<sub>3</sub>). La préparation de ces oxydes est détaillée dans le **Chapitre II**. Les poudres d'UO<sub>3</sub> ont été traitées par sonolyse à basse fréquence (20 kHz), pendant 8 h (20 °C) dans de l'eau pure (50 mL, 0,012 M) saturée avec un mélange de gaz Ar/(10%)CO. Le monoxyde de carbone est utilisé pour éviter la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durant la sonolyse en piégeant les radicaux OH• formés lors du phénomène de cavitation acoustique (voir **Chapitre I**).<sup>[135]</sup> La formation de peroxydes d'uranium (studtite) est ainsi évitée par cette approche.<sup>[261,262]</sup> Pour comparaison, des expériences de référence ont été réalisées sous agitation mécanique en l'absence d'ultrasons, à température ambiante et pression atmosphérique. A la fin de chaque traitement (avec ou sans ultrasons), la solution contenue dans le réacteur a été centrifugée (9000 trm, 10 min). La phase solide ainsi récupérée a été séchée sous vide à température ambiante, avant d'être caractérisée. Le surnageant a été directement analysé après centrifugation. La **Figure VI.1** illustre l'évolution des milieux réactionnels observée en fonction des différents traitements appliqués aux oxydes d'uranium (VI). Quelle que soit la poudre utilisée (amorphe ou cristalline), la couleur orange du milieu réactionnel, caractéristique d'UO<sub>3</sub>,<sup>[191]</sup> devient progressivement jaune, attestant de la modification chimique du solide dans ces conditions.<sup>[263]</sup>

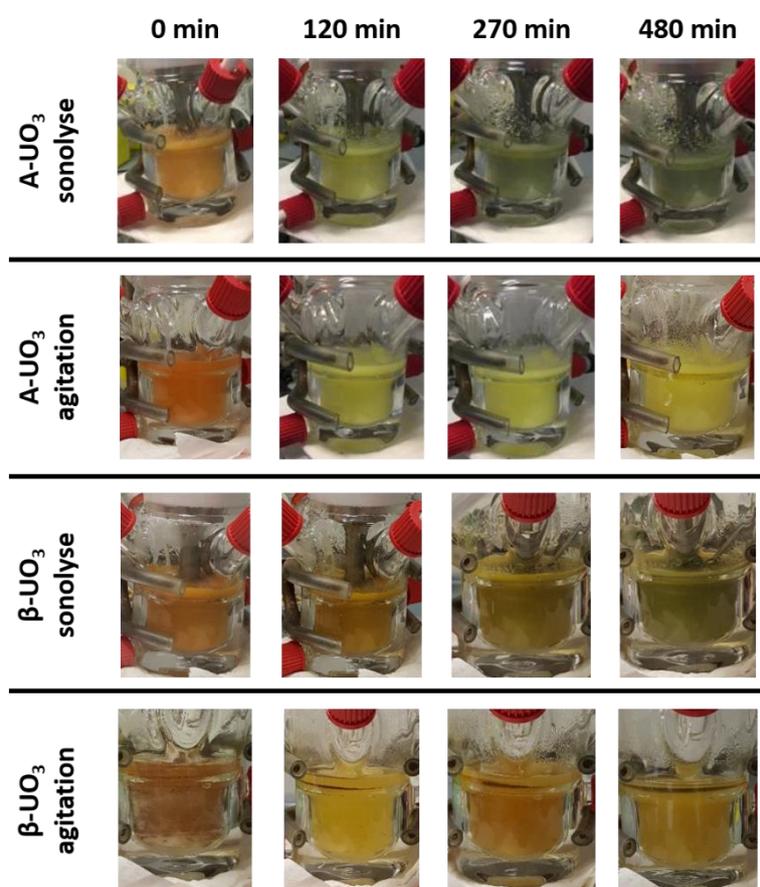


Figure VI.1 : Photographies du réacteur prises durant les traitements d'UO<sub>3</sub> par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) et agitation mécanique (sans ultrasons). Note : la solution finale plus foncée, observée dans le cas des sonolyses est attribuée à la présence de particules de Ti métallique issues de l'érosion de la sonotrode.

La **Figure VI.2** présente les spectres d'absorption UV-Vis observés sur les prélèvements liquides (après filtration) réalisés lors des différents traitements, en présence ou en l'absence d'ultrasons. L'accumulation d'ions uranyle en solution lors de la sonolyse d'A-UO<sub>3</sub> (**Figure VI.2a.**) peut être suivie par l'observation de bandes d'absorption caractéristiques situées à  $\lambda = 419$  nm et 428 nm.<sup>[64,242]</sup> Dans la littérature, ces bandes d'absorption ont été attribuées aux oligomères (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> et (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>, respectivement, qui résultaient de l'hydrolyse d'U(VI) dans des conditions similaires.<sup>[64]</sup> Ces espèces ont été observées dans une solution de nitrate d'uranyle avec un pH compris entre 4,4 et 5,5. Dans une autre étude utilisant de la spectroscopie infrarouge, Müller *et al.* ont rapporté la présence de ces mêmes espèces pour une gamme de pH similaire (entre 4 et 6).<sup>[243]</sup> Ces bandes d'absorption sont présentes quel que soit l'oxyde d'uranium utilisé ou le traitement appliqué (**Figure VI.2**). Cependant, l'absorbance maximale observée à  $\lambda = 419$  nm et 428 nm est deux fois plus importante dans le cas des expériences réalisées sous irradiation ultrasonore, que ce soit pour A-UO<sub>3</sub> (**Figure VI.2a.**) ou  $\beta$ -UO<sub>3</sub> (**Figure VI.2c.**), par opposition aux résultats acquis sous agitation mécanique seule (**Figure VI.2b.** et **VI. 2d.**). Ces observations illustrent l'effet des ultrasons sur la réactivité d'UO<sub>3</sub>, dans ces conditions expérimentales. Par ailleurs, les valeurs d'absorbance mesurées pour les suspensions d'UO<sub>3</sub> traitées par irradiation ultrasonore (**Figure VI.2a.** et **VI. 2c.**) augmentent rapidement pendant la première heure avant de décroître. Cette évolution diffère de celle observée sous agitation mécanique (**Figure VI.2b.** et **VI. 2d.**). Dans ce dernier cas, une valeur maximale en absorbance est en effet atteinte dès le début du traitement, avant de diminuer progressivement avec le temps.

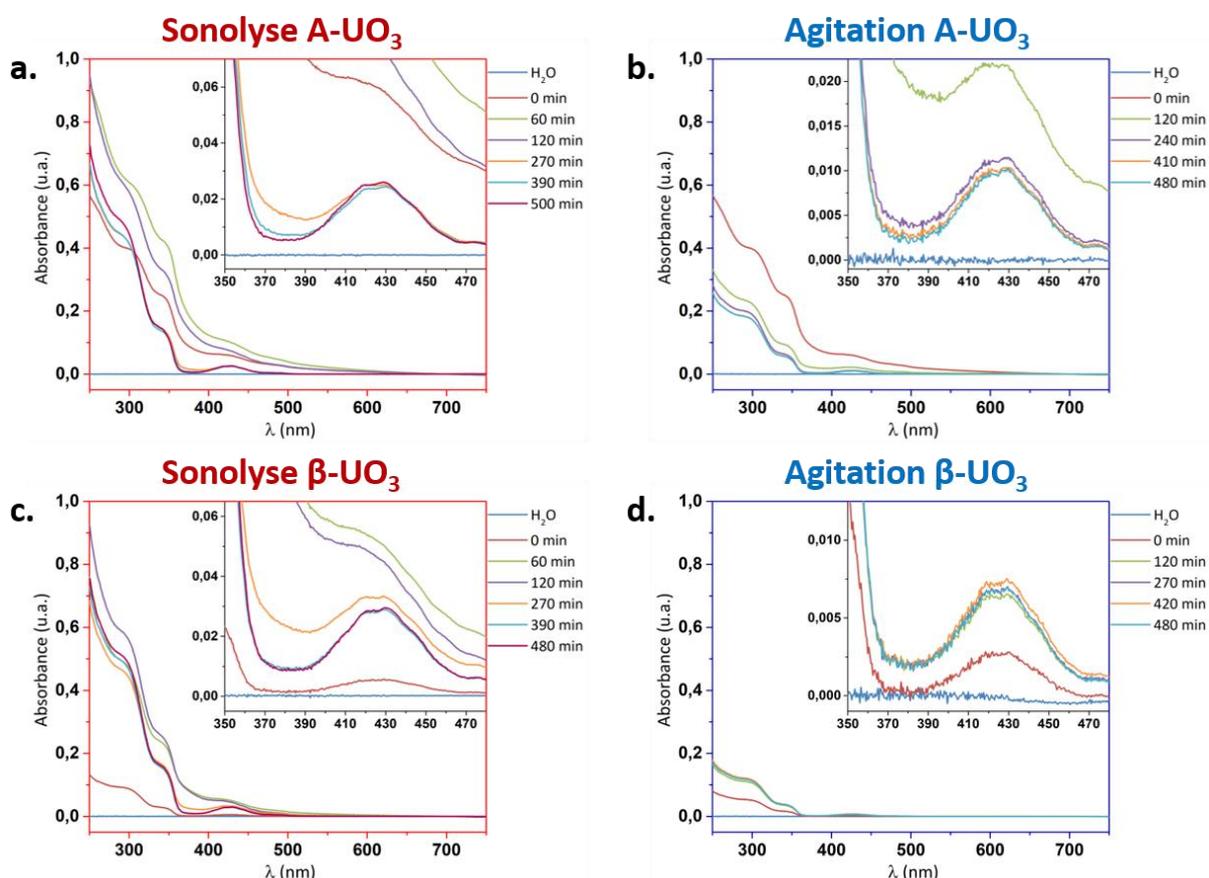


Figure VI.2 : Spectres d'absorption UV-Vis acquis en fonction du temps lors des différents traitements d'UO<sub>3</sub>. (a, b) Sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) et agitation mécanique de A-UO<sub>3</sub>, respectivement. (c, d) Sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) et agitation mécanique de  $\beta$ -UO<sub>3</sub>, respectivement.

D'autre part, les spectres d'absorption UV-Vis présentent une forte absorbance dans le proche-UV, avec une amplitude plus importante dans le cas des sonolyse (**Figure VI.2a.** et **VI.2c.**). Ce phénomène peut être attribué à la diffusion de Mie se traduisant par la possible présence de particules en suspension dans la solution analysée.<sup>[236]</sup> Les études existantes démontrent bien la formation d'oligomères d'U(VI) en solution, mais discutent peu de leur possible agrégation sous la forme de nanoparticules (NPs) colloïdales. Priyadarshini *et al.* ont analysé par diffusion de la lumière la présence de colloïdes d'U(VI) formés à partir d'une solution de nitrate d'uranyle ( $\text{HNO}_3$  1 M) dont le pH a été augmenté par ajout de NaOH. Ces derniers se sont révélés être instables mais les auteurs ont aussi montré qu'U(VI) existait uniquement sous la forme d'oligomères en conditions quasi-neutres.<sup>[64]</sup> D'un autre côté, Park *et al.* ont décrit la précipitation d'une phase néoformée de schoepite après avoir augmenté le pH d'une solution d'uranyle vers des valeurs de pH basiques.<sup>[242,251]</sup>

Dans nos expériences, les valeurs de pH mesurées (pH= 5,1-6,1) correspondent aux conditions décrites dans la littérature lors de l'observation d'espèces oligomériques d'uranyle en solution ou lors de la précipitation de (*méta*-)schoepite (**Tableau VI.1**).<sup>[242,251]</sup> Notons que le pH des milieux réactionnels diminue avec les traitements, avec une tendance à être plus acide après application des ultrasons. Pour comparaison,  $\beta\text{-UO}_3$  a également été soumis à une agitation mécanique (sans ultrasons) sous atmosphère Ar/(10%)CO et il a été montré que la présence de CO dans le milieu n'avait pas d'influence sur la valeur de pH (résultats non présentés). D'autre part, l'acidification du milieu lors de la sonolyse pourrait s'expliquer par la formation de dioxyde de carbone en solution lors de la capture des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par le  $\text{CO}$ .<sup>[135]</sup> Le  $\text{CO}_2$  ainsi formé pourrait ensuite se convertir en acide carbonique. Cependant, la mesure de la concentration en carbone inorganique total (0,2 ppm) avec un COT-mètre dans une solution d'eau pure traitée par sonolyse dans les mêmes conditions en l'absence de solide (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) n'a pas montré de différence significative avec la concentration initiale en carbone observée dans l'eau (0,15 ppm). Une autre explication résiderait dans la possible augmentation du phénomène d'hydrolyse de surface du fait d'une fragmentation (ou érosion) plus importante des particules solides sous irradiation ultrasonore.<sup>[177,264]</sup>

Tableau VI.1 : Valeurs de pH mesurées avant et après traitement d' $\text{UO}_3$  par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) ou agitation mécanique (conditions silencieuses).

	A- $\text{UO}_3$	$\beta\text{-UO}_3$
pH avant traitement	6,6	6,8
pH après sonolyse	5,1	5,7
pH après agitation	6,0	6,1

Globalement, les différences notées au niveau du pH, de l'amplitude de la diffusion de Mie et des bandes d'absorption d'U(VI) en fonction du traitement appliqué peuvent être attribuées à la variation des concentrations en oligomères d'U(VI) et/ou de nanoparticules en suspension. Une différence de vitesse de condensation des produits d'hydrolyse d'U(VI) peut également être suggérée.

## 1.2. Evolution de la concentration de l'uranium en solution

Les cinétiques d'accumulation de l'uranium en solution lors des différents traitements des trioxydes d'uranium (VI) amorphe et cristallin ont été mesurées par ICP-OES et sont

présentées en **Figure VI.3**. Du fait de sa nature cristalline,  $\beta$ -UO<sub>3</sub> montre un comportement plus réfractaire à la dissolution dans l'eau pure, en accord avec les spectres d'absorption UV-Vis acquis à  $t = 0$  min. L'effet du degré de cristallinité de  $\beta$ -UO<sub>3</sub> sur sa vitesse de dissolution a été rapporté par Scott *et al.*<sup>[265]</sup> Cela se traduit par une diminution de la vitesse de dissolution lorsque la cristallinité du composé augmente. De plus, la concentration initiale en uranium est égale à 0,19 mM et 0,05 mM, pour A-UO<sub>3</sub> et  $\beta$ -UO<sub>3</sub> respectivement. Le fait qu'elle ne soit pas nulle à  $t = 0$  min peut être dû à la présence de particules en surface des grains d'UO<sub>3</sub> qui passent directement en solution, mais aussi à la présence de faibles quantités de poudres plus réactives, comme indiqué par Dalger *et al.*<sup>[266]</sup>

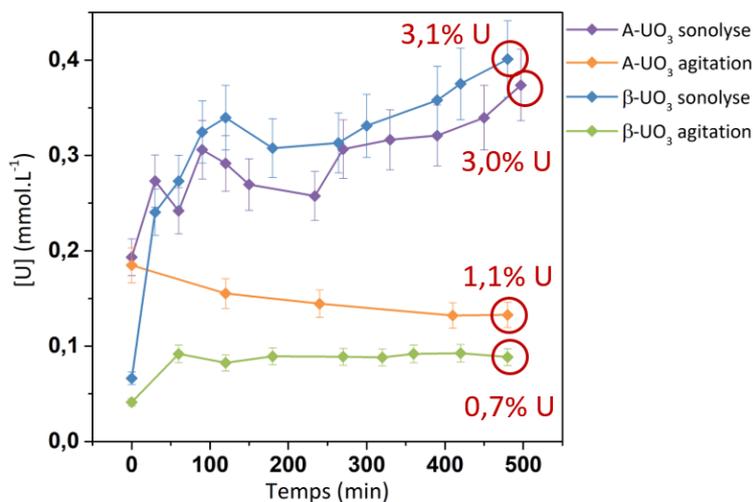


Figure VI.3 : Cinétiques d'accumulation de l'uranium en solution mesurées dans l'eau pure lors du traitement d'A-UO<sub>3</sub> et  $\beta$ -UO<sub>3</sub> par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) ou agitation mécanique (sans ultrasons).

Durant la sonolyse, la concentration d'uranium en solution (**Figure VI.3**) augmente rapidement durant la première heure, quel que soit l'oxyde et en accord avec les observations faites par spectroscopie d'absorption UV-Vis (**Figure VI.2**). Après environ 500 min de traitement, la concentration en uranium dissous atteint 3,0-3,1% de la masse initiale d'uranium traitée, soit 0,37-0,40 mM, pour les poudres d'A-UO<sub>3</sub> et  $\beta$ -UO<sub>3</sub>. Sous agitation mécanique, la concentration en U atteint un état quasi-stationnaire, avec des valeurs de 0,09-0,13 mM (0,7-1,1%<sub>m</sub>), qui sont trois fois plus faibles que celles déterminées après sonolyse. La quantité d'uranium en solution sous ultrasons est nettement plus élevée que la limite de solubilité rapportée pour la schoepite en conditions similaires (1 10<sup>-2</sup> mM à pH = 6).<sup>[18,267]</sup> En effet, Jang *et al.* ont étudié la solubilité de la schoepite en faisant varier le pH (5,9-7,8) et ils ont démontré que la solubilité la plus faible était observée pour des valeurs de pH neutres.<sup>[267]</sup> Cela signifie que dans notre cas, les espèces présentes en solution sont différentes des espèces résultant de la dissolution d'une phase solide de (*méta*-)schoepite.

## II. Caractérisation de la phase solide

### II.1. Détermination de la structure cristalline par DRX

A la fin de chaque traitement (avec ou sans ultrasons), la phase solide isolée après centrifugation de la solution finale a été séchée et caractérisée par DRX (**Figure VI.4**). Les diagrammes de diffraction acquis sur les phases solides obtenues après sonolyse ou agitation

sont en accord avec les fiches ICSD de la schoepite  $[(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (ICSDC 00-013-0241) et de la *méta*-schoepite  $[(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  (ICSDC 01-070-4765), quel que soit l'oxyde utilisé.<sup>[258]</sup> La distinction entre les deux phases sur les diagrammes DRX est difficile. La présence de *méta*-schoepite résulte probablement de la déshydratation de la schoepite lors du séchage sous vide, avant analyse.<sup>[257]</sup> Par ailleurs, certains pics de diffraction peuvent être attribués à une contamination au titane métallique (ICSD 00-044-1294) issu de l'érosion de la sonotrode durant la sonolyse. Les diagrammes DRX obtenus ne montrent pas de pics caractéristiques de carbonates d'uranium dans les différentes phases solides analysées. Néanmoins, il est intéressant de noter que la conversion d'A- $\text{UO}_3$  et  $\beta$ - $\text{UO}_3$  est complète dans les conditions de traitement appliquées.

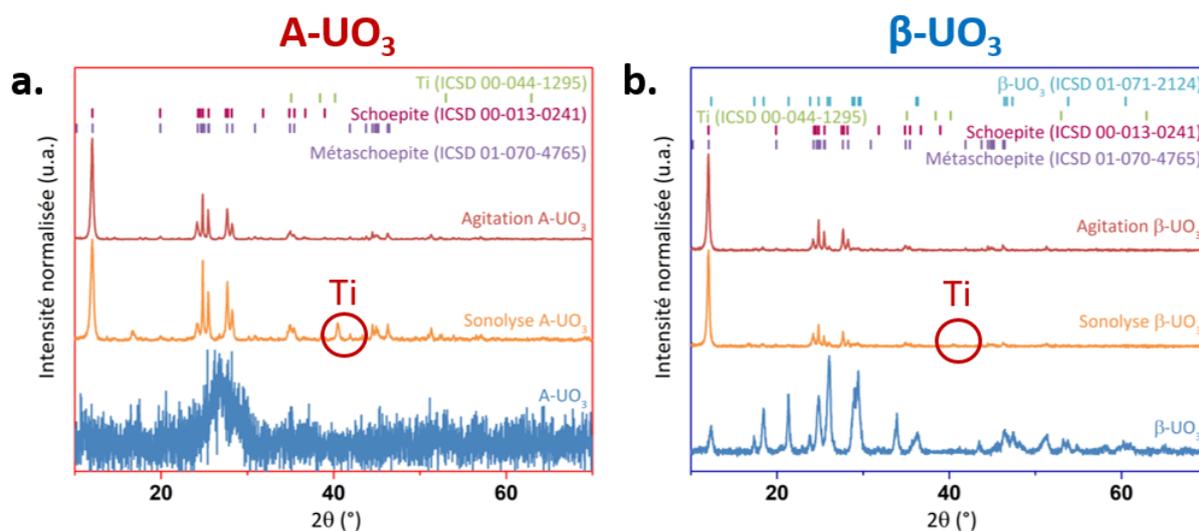


Figure VI.4 : Diagrammes DRX normalisés des poudres (a) A- $\text{UO}_3$  et (b)  $\beta$ - $\text{UO}_3$ , et des solides correspondants obtenus après traitement par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) et agitation mécanique (sans ultrasons). Seuls les pics les plus importants des fiches ICSD sont représentés.

Les résultats obtenus par DRX ont été confirmés par analyse Raman (**Figure VI.5**) avec l'observation de spectres caractéristiques d'une phase *méta*-schoepite néoformée.<sup>[258]</sup> La conversion complète des oxydes de départ est également confirmée et la présence de carbonates d'uranyle  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  n'est pas observée.<sup>[268]</sup>

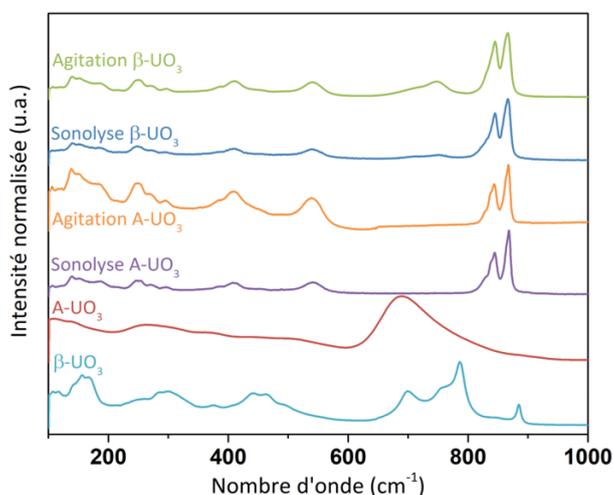


Figure VI.5 : Spectres Raman normalisés des poudres d' $\text{UO}_3$  et des solides correspondants obtenus après traitement par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) et agitation mécanique (sans ultrasons).

## II.2. Etude de la morphologie et de la structure par microscopie électronique

Quel que soit le traitement appliqué, les images obtenues par MEB sur les phases néoformées ont permis de confirmer la formation d'une phase cristalline (**Figure VI.6a.** à **VI. 6c.**). Alors que le trioxyde amorphe présente une morphologie mal définie, les solides obtenus après sonolyse ou agitation sont constitués de plaquettes ovales. Des observations similaires peuvent être faites dans le cas de  $\beta$ -UO<sub>3</sub>, avec une différence notable entre la morphologie de l'oxyde de départ (**Figure VI.6d.**) et celle des solides néoformés après traitement (**Figure VI.6e.** et **III. 6f.**). De plus, ces derniers présentent les mêmes caractéristiques que celles observées avec A-UO<sub>3</sub>. Dans la littérature, la schoepite et la *mé*ta-schoepite ont été décrites comme étant composés de cristallites de forme pseudo-hexagonales.<sup>[263,269]</sup> Dans le cas de nos échantillons, la morphologie observée est moins bien définie, ce qui peut être dû aux conditions de formation du composé. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par DRX et spectroscopie Raman.

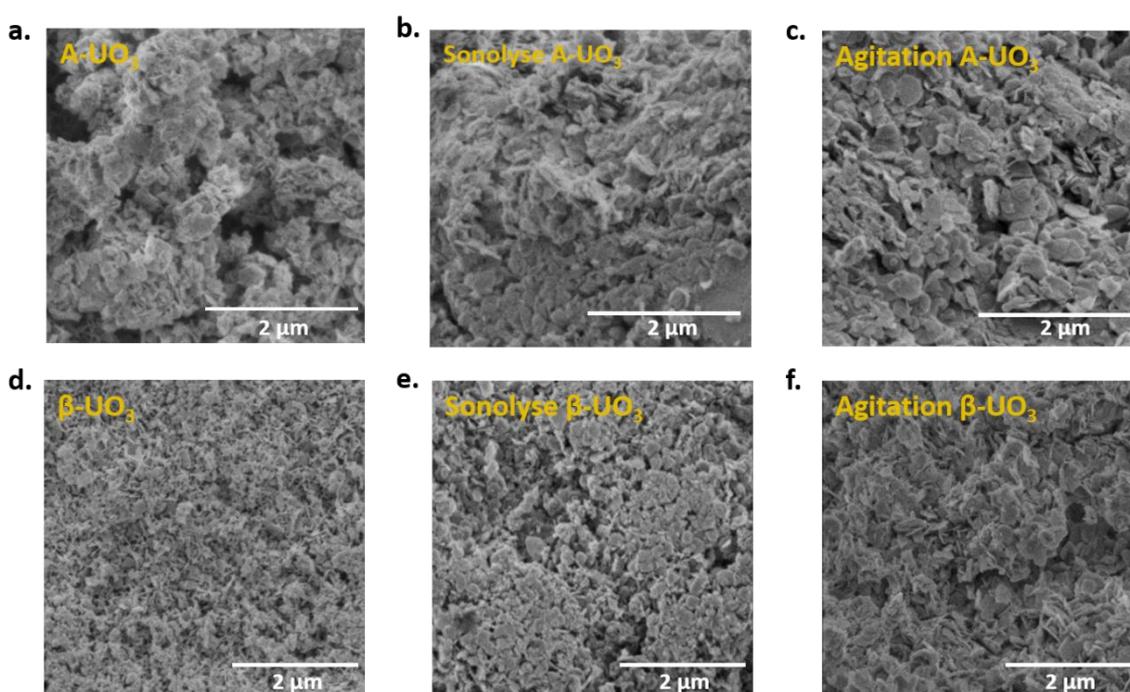


Figure VI.6 : Images MEB des poudres d'UO<sub>3</sub> et des solides correspondants obtenus après traitement par sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) et agitation mécanique (sans ultrasons).

Dans le cas de A-UO<sub>3</sub>, les images obtenues par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) et acquises sur les solides néoformés correspondants sont présentés en **Figure VI.7**. Le solide obtenu après sonolyse présente deux types de population, par opposition à celui formé après agitation mécanique. En effet, l'application des ultrasons conduit à la formation de monocristaux d'environ 100 nm et d'agrégats constitués de nanoparticules polycristallines de  $3,9 \pm 0,3$  nm de diamètre. Après agitation mécanique, la phase solide analysée est composée uniquement de nanoparticules agglomérées, présentant une taille légèrement plus grande d'environ  $4,9 \pm 0,4$  nm. Les analyses MET-HR réalisées sur les solides néoformés suite aux différents traitements de  $\beta$ -UO<sub>3</sub> (**Figure VI.8**) conduisent à l'observation de caractéristiques similaires à celles obtenues après traitement de l'oxyde amorphe. En effet, deux populations de NPs sont observées sous ultrasons alors que l'expérience réalisée sous agitation conduit à la formation de NPs agglomérées.

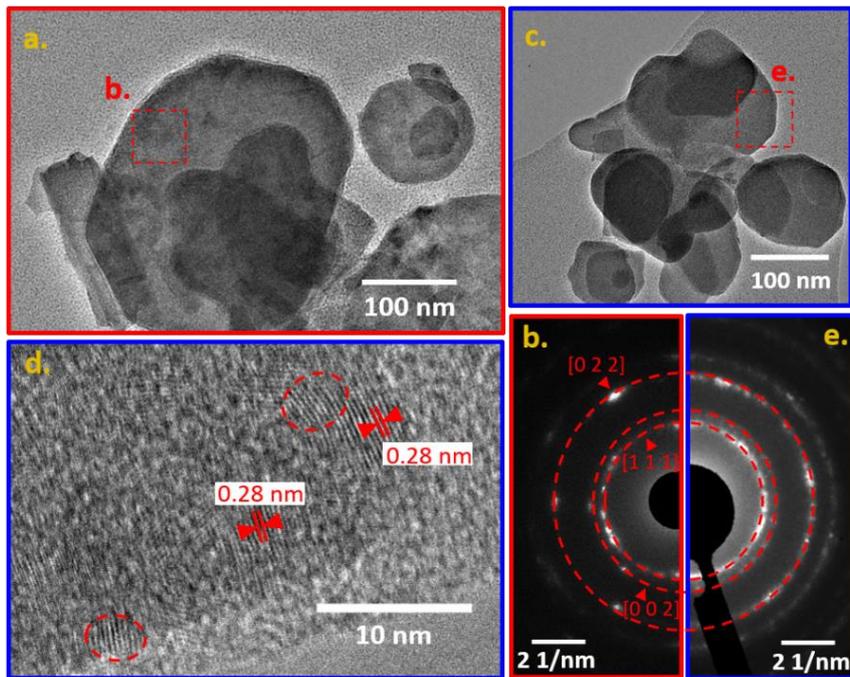


Figure VI.7 : Analyses MET-HR du solide néoformé après traitement d'A-UO<sub>3</sub>. Les carrés en pointillés représentent les zones analysées par diffraction électronique (SAED). Les NPs individuelles sont localisées par des cercles en pointillé dans l'image (d). (a) Solide néoformé après sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>). (b) Cliché de diffraction d'un agrégat de NPs formé durant la sonolyse. (c, d) Solide néoformé après agitation mécanique à différents grossissements. (e) Cliché de diffraction d'un agrégat de NPs formé sous agitation mécanique. Dans les clichés (b) et (e), les cercles en pointillé correspondent aux anneaux de diffraction d'UO<sub>2</sub>.<sup>[230]</sup>

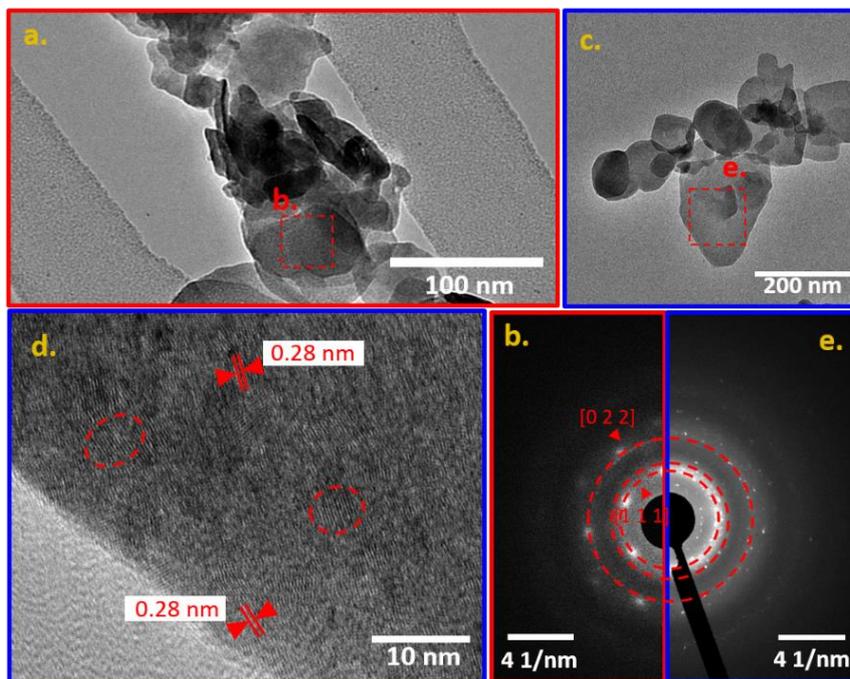


Figure VI.8 : Analyses MET-HR du solide néoformé après traitement de  $\beta$ -UO<sub>3</sub>. Les carrés en pointillés représentent les zones analysées par diffraction électronique (SAED). Les NPs individuelles sont localisées par des cercles en pointillés dans l'image (d). (a) Solide néoformé après sonolyse (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>). (b) Cliché de diffraction d'un agrégat de NPs formé durant la sonolyse. (c, d) Solide néoformé après agitation mécanique à différents grossissements. (e) Cliché de diffraction d'un agrégat de NPs formé sous agitation mécanique. Dans les clichés (b) et (e), les cercles en pointillés correspondent aux anneaux de diffraction d'UO<sub>2</sub>.<sup>[230]</sup>

Les clichés de diffraction électronique acquis sur les différents échantillons solides présentent la même distribution d'anneaux de diffraction (**Figure VI.7** et **VI.8**). En accord avec la littérature, les différentes distances interréticulaires ( $d_n$ ) mesurées sur ces clichés de diffraction (**Tableau VI.2**) sont similaires à celles d'UO<sub>2</sub>.<sup>[230]</sup> De plus, le calcul des ratios  $d_1/d_n$  conduit à des valeurs caractéristiques d'une structure cubique face centrée (cfc, groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ).<sup>[27]</sup> Les valeurs interréticulaires de 0,28 nm mesurées sur les images MET-HR (**Figure VI.7d.** et **VI.8d.**) correspondent aux plans cristallins [0 0 2] d'UO<sub>2</sub>.<sup>[230]</sup> A titre de comparaison, les  $d_n$  et  $d_1/d_n$  correspondants à la (*mé*ta)-schoepite (structure orthorhombique)<sup>[256,257]</sup> sont également fournis dans le **Tableau VI.2**. Ces résultats obtenus par MET-HR ne sont pas en accord avec les analyses DRX (**Figure VI.4**). Les conditions de mesure dans la chambre du microscope (sous-vide) peuvent être à l'origine de ces altérations structurales, se traduisant par l'observation de NPs similaires à UO<sub>2</sub>. Schindler *et al.* ont démontré que les composés d'hydroxyde d'uranyle hydraté étaient sensibles aux conditions sous ultravide.<sup>[270]</sup> Aussi, il a été rapporté que l'exposition d'échantillons d'U(VI) sous un faisceau de rayons X pouvait provoquer une réduction du degré d'oxydation (VI) vers les degrés (IV) et (V).<sup>[271]</sup>

Tableau VI.2 : Valeurs des espaces interréticulaires  $d_n$  (pour  $1 \leq n \leq 4$ ) pour les structures cristallines de référence (UO<sub>2</sub>, schoepite, *mé*ta-schoepite)<sup>[230]</sup> et les solides néoformés obtenus après traitements d'UO<sub>3</sub> ( $d_n$  mesurés sur les clichés de diffraction, avec une erreur de  $\pm 0,2$  Å). Pour la schoepite et la *mé*ta-schoepite, les  $d_n$  ont été calculés à partir des fiches ICSD correspondantes (ICSD 00-013-0241 and ICSD 01-070-4765, respectivement).

Références	UO <sub>2</sub>	$d_n$ (Å)	3,15	2,73	1,93	1,65
	Schoepite	$d_n$ (Å)	7,21	4,38	3,59	3,55
	<i>Mé</i> ta-schoepite	$d_n$ (Å)	8,48	8,17	7,19	6,32
MET-HR	A-UO <sub>3</sub> après sonolyse	$d_n$ (Å)	3,41	2,95	2,09	1,78
		$d_1/d_n$ (Å)	-	1,16	1,63	1,92
	A-UO <sub>3</sub> après agitation	$d_n$ (Å)	3,33	2,90	2,06	1,75
		$d_1/d_n$ (Å)	-	1,15	1,62	1,91
	$\beta$ -UO <sub>3</sub> après sonolyse	$d_n$ (Å)	3,36	2,90	2,03	1,74
		$d_1/d_n$ (Å)	-	1,16	1,66	1,93
	$\beta$ -UO <sub>3</sub> après agitation	$d_n$ (Å)	3,31	2,90	2,00	1,71
		$d_1/d_n$ (Å)	-	1,14	1,65	1,94

### III. Caractérisation des suspensions colloïdales d'U(VI)

#### III.1. Concentration par chauffage des suspensions colloïdales

Les surnageants obtenus à la fin des différents traitements d'UO<sub>3</sub> (avec ou sans ultrasons) et après centrifugation sont très peu concentrés en uranium, comme l'a montré l'analyse par ICP-OES. Pour pouvoir poursuivre les caractérisations, il a été nécessaire de les concentrer par évaporation douce sur plaque chauffante. Leur stabilité chimique respective a été contrôlée par spectroscopie d'absorption UV-Vis, avant et après chauffage. Seul le surnageant obtenu après sonolyse d'UO<sub>3</sub> amorphe est resté stable après cette étape de concentration (**Figure VI.9**). La concentration finale de la solution autour de 3 mM nous a permis de caractériser ces colloïdes sonolytiques par SAXS et XAS.

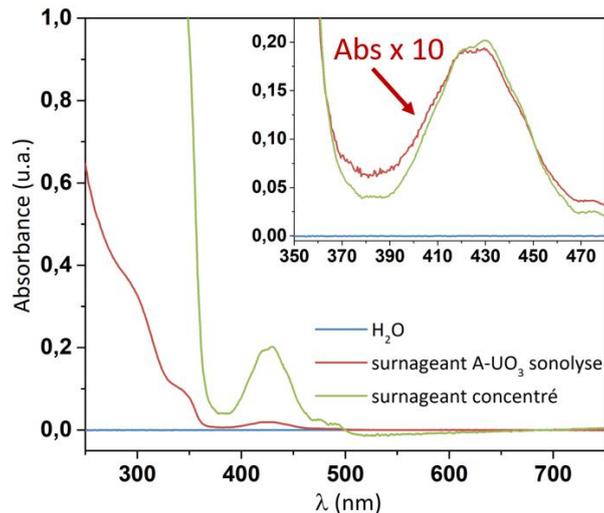


Figure VI.9 : Spectres d'absorption UV-Vis du surnageant obtenu après sonolyse d'A-UO<sub>3</sub>. Les spectres sont mesurés avant et après concentration par évaporation. L'insert montre le spectre initial (en vert) avec un facteur multiplicatif de 10 pour comparaison.

### III.2. Etude de la taille et de la morphologie

L'analyse MET-HR du surnageant ainsi concentré (**Figure VI.10**) confirme la nature colloïdale de la solution du fait de l'observation de NPs polycristallines mesurant  $3,8 \pm 0,3$  nm de diamètre. L'aggrégation visible de certaines NPs (**Figure VI.10a.**) est attribuée à l'étape de séchage sur le support lors de la préparation de l'échantillon (voir **Chapitre II**). Le cliché de diffraction obtenu par MET-HR confirme l'observation de la présence de nanoparticules agglomérées et monodisperses (**Figure VI.10c.**). Cependant, le MET ne permet pas de caractériser cet échantillon sans l'altérer, comme dans le cas des solides néoformés analysés précédemment. Le cliché de diffraction présente des anneaux de diffraction caractéristiques d'un composé similaire à UO<sub>2</sub> (**Figure VI.10c.** et **Tableau VI.3**).

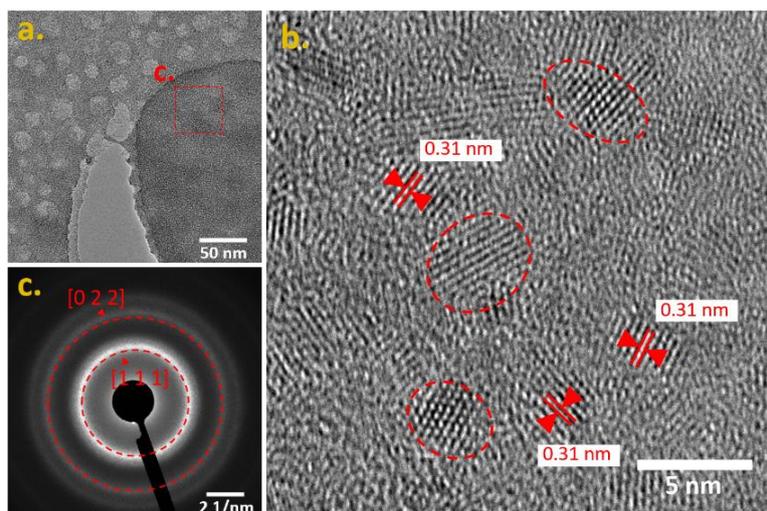


Figure VI.10 : (a, b) Images MET-HR à différents grossissements du surnageant obtenu après sonolyse d'A-UO<sub>3</sub>. Le carré en pointillés représente la zone analysée par diffraction électronique (SAED). Les NPs individuelles sont localisées par des cercles en pointillés dans l'image (b). (c) Cliché de diffraction des colloïdes sonolytiques. Les cercles en pointillés correspondent aux anneaux de diffraction d'UO<sub>2</sub>.<sup>[230]</sup>

Tableau VI.3 : Valeurs des espaces interréticulaires  $d_n$  (pour  $1 \leq n \leq 4$ ) pour UO<sub>2</sub><sup>[230]</sup> et le surnageant obtenu après sonolyse d'A-UO<sub>3</sub> ( $d_n$  mesurés sur les clichés de diffraction, avec une erreur de  $\pm 0,2 \text{ \AA}$ ).

Référence	UO <sub>2</sub>	$d_n$ (Å)	3,15	2,73	1,93	1,65
MET-HR	Surnageant après sonolyse d'A-UO <sub>3</sub>	$d_n$ (Å)	3,14	2,74	1,89	1,66
		$d_1/d_n$ (Å)	-	1,15	1,66	1,90

La suspension colloïdale concentrée a été également analysée par SAXS, ce qui a permis d'obtenir des informations sur les nanoparticules directement en solution, dans le milieu natif et sans altération possible de l'échantillon. Le diagramme SAXS normalisé est présenté en **Figure VI.11**. Pour des faibles valeurs de vecteur d'onde ( $Q$ ), la pente de la courbe est caractérisée par un plateau ( $Q^0$ ), qui va ensuite tendre vers une pente en  $Q^{-4}$  pour des valeurs de  $Q$  plus élevées. Ce profil de courbe est caractéristique des objets tridimensionnels sphériques et compacts.<sup>[241]</sup> Une étude récente sur des colloïdes hydrolytiques de plutonium a présenté des caractéristiques similaires par analyse SAXS.<sup>[74]</sup>

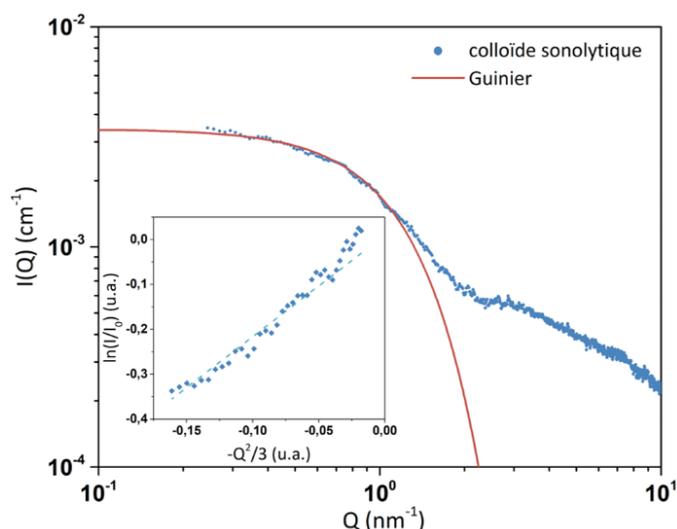


Figure VI.11 : Diagramme SAXS normalisé des colloïdes sonolytiques obtenus à partir d'A-UO<sub>3</sub> (en bleu) et le modèle Guinier associé (en rouge). L'insert représente le logarithme naturel de  $I/I_0$  tracé en fonction de  $(-Q^2/3)$ , avec  $I_0 = 3,43 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  (pour  $QR_G < 1$ ). La droite en bleu représente la régression linéaire associée ( $R^2 = 0,95$ ).

Pour simuler les données expérimentales, il a été supposé que les particules étudiées avaient une structure similaire à celle de la schoepite  $[(UO_2)_4O(OH)_6] \cdot 6H_2O$ , en accord avec les résultats DRX. Ainsi, le volume molaire ( $V_m$ ), la fraction volumique théorique des particules ( $\phi_{th}$ ), la densité de longueur de diffusion ( $\rho$ ) et le contraste électronique ( $\Delta\rho^2$ ) correspondants ont pu être calculés en se basant sur ce composé (**Tableau VI.4**). La fraction volumique théorique est calculée en supposant que tout l'uranium en solution est entièrement converti en nanoparticules colloïdales. Ces paramètres sont nécessaires pour calculer l'intensité  $I(Q)$  (voir **Chapitre II**).

Tableau VI.4 : Volume moléculaire ( $V_m$ ), densité de longueur de diffusion ( $\rho$ ) et contraste électronique ( $\Delta\rho$ ) utilisés pour la simulation des données SAXS. Les valeurs pour  $[(UO_2)_4O(OH)_6] \cdot 6H_2O$  sont basées sur la densité de l'oxyde ( $d = 4,8$ ).

	$V_m$ ( $10^{-23} \text{ cm}^3$ )	$\rho$ ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )	$\Delta\rho_{\text{schoepite}/H_2O}$ ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )	$\phi_{th}$
$[(UO_2)_4O(OH)_6] \cdot 6H_2O$	11,3	34,55	25,12	$2 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> O	2,99	9,43	-	-

En accord avec la morphologie sphérique des nanoparticules analysées, un modèle de Guinier a été appliqué pour simuler les données expérimentales (voir **Chapitre II**, équations **II.15** et **II.16**).<sup>[240,241]</sup> L'ajustement du modèle pour simuler le plateau  $Q^0$  et l'inflexion de la courbe a permis de donner une valeur de  $R_G$  en première approche ( $R_G = 1,45$  nm, **Tableau VI.5**). Cependant, la simulation limitée pour les données acquises pour  $Q > 1$  nm<sup>-1</sup> du fait de la faible concentration en NPs, nous a conduit à tracer le logarithme naturel de  $(I/I_0)$  en fonction de  $(-Q^2/3)$ . Ainsi, la pente de la régression linéaire ( $R^2 = 0,95$ ) égale à 2,26 et correspondant à  $R_G^2$  nous a permis de confirmer la qualité de la simulation. Un modèle de sphère monodisperse a également été appliqué (voir **Chapitre II**, équation **II.17**), mais cela n'a pas permis d'améliorer les paramètres obtenus avec le modèle de Guinier (**Tableau VI.5**). La différence entre la fraction volumique théorique ( $2 \cdot 10^{-4}$ ) et celle obtenue avec les modèles ( $2 \cdot 10^{-6}$ ) peut être due à la conversion partielle de l'uranium en solution et donc, à la présence d'un mélange de colloïdes d'U(VI) et d'oligomères. Notons enfin que les deux modèles nous ont permis d'obtenir une valeur similaire de  $R$  ( $1,9 \pm 0,1$  nm), qui proche de la taille mesurée par MET-HR malgré l'altération des particules observées.

Tableau VI.5 : Résultats de la simulation des données SAXS en appliquant un modèle de Guinier et un modèle de sphère monodisperse.  $I_0$  l'intensité pour  $Q \rightarrow 0$ ,  $\phi_p$  la fraction volumique,  $R_G$  le rayon de giration et  $R$  le rayon de la particule.

SAXS							
Guinier				Sphère			
$I_0$ ( $10^{-3}$ cm <sup>-1</sup> )	$\phi_p$	$R_G$ (nm)	$R$ (nm)	$I_0$ ( $10^{-3}$ cm <sup>-1</sup> )	$\phi_p$	$R$ (nm)	
3,43	$2 \cdot 10^{-6}$	1,45	1,87	3,36	$2 \cdot 10^{-6}$	1,86	

### III.3. Etude de la structure locale par spectroscopie d'absorption des rayons X

La suspension colloïdale obtenue par sonolyse d'A-UO<sub>3</sub> a été caractérisée par spectroscopie des rayons X (XAS) sur synchrotron SOLEIL (ligne MARS). Ces caractérisations ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec les scientifiques de la ligne et avec C. Den Auwer de l'université de Nice (ICN, France).

Le spectre XANES mesuré au seuil  $L_3$  de l'uranium est présenté, avec sa dérivée, en **Figure VI.12**. La raie blanche se situe à une énergie de 17178 eV, ce qui est en accord avec la position rapportée pour les ions uranyle hydratés dans la littérature et qui exclue la présence significative d'uranium (IV).<sup>[113,246]</sup> Le spectre de l'ion uranyle UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> est également fourni pour comparaison et présente la même position de la raie blanche que le spectre expérimental. De plus, deux épaulements caractéristiques à 17190 eV et 17210 eV sont visibles sur le spectre XANES expérimental, ce qui prouve la présence d'espèces uranyle dans la solution.<sup>[113,246]</sup> Cela suggère également l'absence d'autres degrés d'oxydation de l'uranium dans l'échantillon. Comme il a été montré dans la littérature, ces épaulements sont dus à la vibration des liaisons linéaires *trans*-dioxo U-O et aux atomes situés dans le plan équatorial.<sup>[246,272]</sup> La différence d'intensité de la raie blanche entre la suspension colloïdale et la référence UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> pourrait être due à de légers changements de coordination de l'uranium.

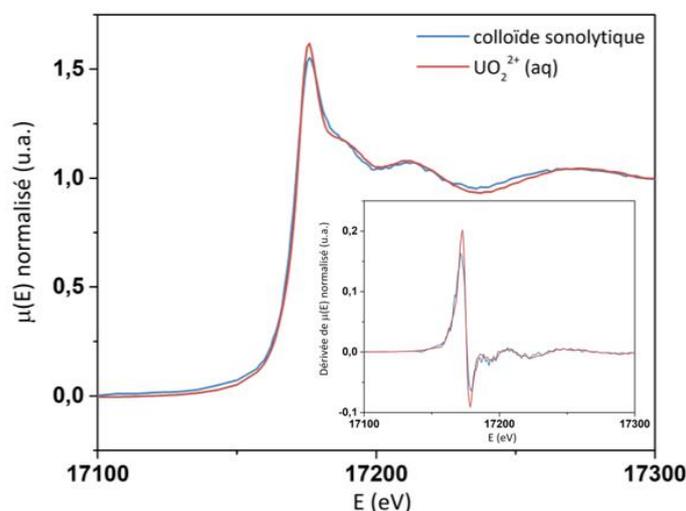


Figure VI.12 : Spectre XANES au seuil L<sub>3</sub> de l'uranium mesurés sur les colloïdes sonolytiques d'U(VI) obtenus à partir de A-UO<sub>3</sub> (en bleu). Le spectre XANES d'UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (forme aquo dans l'eau pure) est donné pour comparaison (en rouge). Insert : dérivées correspondantes des spectres XANES des colloïdes sonolytiques et de l'ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Le spectre EXAFS (pondéré en  $k^3$ ) mesuré au seuil L<sub>3</sub> de l'uranium pour la suspension colloïdale préparée sous ultrasons est présenté en **Figure VI.13a**. La transformée de Fourier (TF) correspondante ( $2,5 < k < 11,2 \text{ \AA}^{-1}$ ) est présentée en bleu dans la **Figure VI.13b**. ; elle illustre la distribution pseudo-radiale des atomes voisins de l'uranium. Les contributions observées à  $R-\phi < 1 \text{ \AA}$  sont considérées comme des artefacts résultant du traitement des données, et ne sont donc associées à aucun atome de la sphère de coordination de l'uranium sondé. Les principales contributions à  $R-\phi = 1,38 \text{ \AA}$ ,  $1,93 \text{ \AA}$  et  $3,86 \text{ \AA}$  peuvent être attribuées à la coordination de l'uranium avec des atomes d'oxygène (axiaux et équatoriaux) en première sphère et d'uranium en seconde sphère, en accord avec la transformée de Fourier de la schoepite reportée dans la littérature.<sup>[273,274]</sup> La contribution du chemin de diffusion U-U a pu être extraite du signal en calculant une transformée de Fourier inverse pour les valeurs de  $R-\phi$  comprises entre  $3,2 \text{ \AA}$  et  $4,4 \text{ \AA}$  (**Figure VI.13a.**, en vert). Cette opération a permis d'illustrer la participation de cette couche U-U dans le spectre EXAFS et de montrer qu'elle est uniquement présente pour des valeurs de  $k$  élevées.<sup>[274]</sup> Pour confirmer ces observations, la TF des données EXAFS expérimentales a pu être comparée à deux références de schoepite construites soit à partir des données cristallographiques de la schoepite (fichier CIF) en utilisant les paramètres structuraux rapportés par Allen *et al.*<sup>[273]</sup>, soit en la calculant à partir d'un modèle de diffusion multiple (« modèle théorique », **Figure VI.13b.**)<sup>[257]</sup> De manière générale, le profil des trois transformées de Fourier est similaire, même si certaines différences au niveau de l'amplitude peuvent être observées dans la région des liaisons U-O<sub>eq</sub> et U-U ( $3,0 \text{ \AA} < R-\phi < 4,5 \text{ \AA}$ ). Cela peut venir du fait que le modèle FEFF9 utilisé (en vert) correspond à une phase cristalline « parfaite » de la schoepite, alors que le modèle d'Allen (en rouge) ne correspond qu'à une sélection de chemins de diffusion. Les différences sont plus importantes au niveau de la sphère de coordination U-U, ce qui semble signifier que cette région est sensible aux paramètres du modèle appliqué. La différence avec la TF expérimentale peut résulter de légers changements au niveau de l'organisation atomique entre les colloïdes sonolytiques et la structure cristallographique de la schoepite.

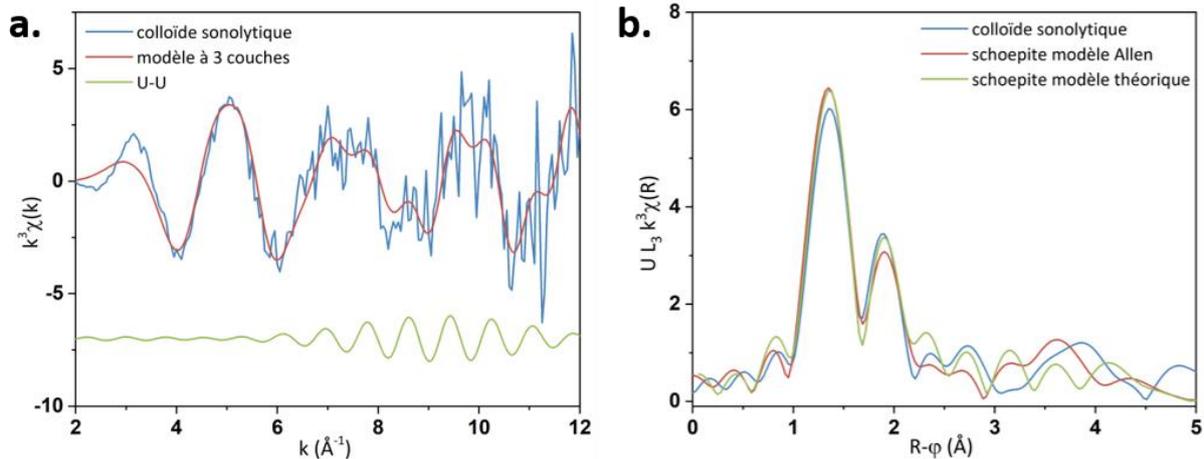


Figure VI.13 : (a) Spectres EXAFS pondérés en  $k^3$  des colloïdes sonolytiques obtenus à partir d'A- $\text{UO}_3$  (en bleu) et du modèle à 3 couches correspondant ( $2,5 < k < 11,2 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $1,1 < R-\phi < 5 \text{ \AA}$ , en rouge). En complément, la transformée de Fourier inverse de la couche U-U ( $3,2 < R-\phi < 4,4 \text{ \AA}$ ) est donnée (en vert). (b) Transformée de Fourier pondérée en  $k^3$  du spectre EXAFS ( $2,5 < k < 11,2 \text{ \AA}^{-1}$ ) des colloïdes sonolytiques obtenus à partir d'A- $\text{UO}_3$  (en bleu). En complément, des modèles de schoepite obtenus avec le logiciel FEFF9 (en vert) ou reconstitués à partir des paramètres de simulation d'Allen *et al.* (en rouge) sont tracés pour comparaison.<sup>[273]</sup>

Pour ajuster les données expérimentales et déterminer les différents paramètres structuraux, un modèle à trois couches ( $O_{yl}$ ,  $O_{eq}$ , U-U) et un modèle à quatre couches ( $O_{yl}$ ,  $O_{eq1}$ ,  $O_{eq2}$ , U-U) ont été appliqués (Figure VI.14).<sup>[113,274]</sup> Un modèle à cinq couches, envisagé en accord avec Allen *et al.*<sup>[273]</sup>, n'a pas permis d'améliorer la qualité de la simulation des données. Les modèles à trois ou quatre couches ont été calculés pour des valeurs de  $R-\phi$  comprises entre  $1,1 \text{ \AA}$  et  $5 \text{ \AA}$  en se basant sur la structure cristallographique de la schoepite  $[(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ .<sup>[257]</sup> Le facteur de réduction d'amplitude ( $S_0^2$ ) a été fixé à 0,8 et les paramètres de la couche U- $O_{yl}$  ont également été fixés (Tableau VI.6), en accord avec la littérature.<sup>[274]</sup> Les résultats de la simulation des données, ainsi que les parties imaginaires correspondantes, sont illustrés en Figure VI.14. La qualité des modèles est confirmée par une bonne concordance entre les transformées de Fourier expérimentale et simulée, et aussi entre leur partie imaginaire respective.

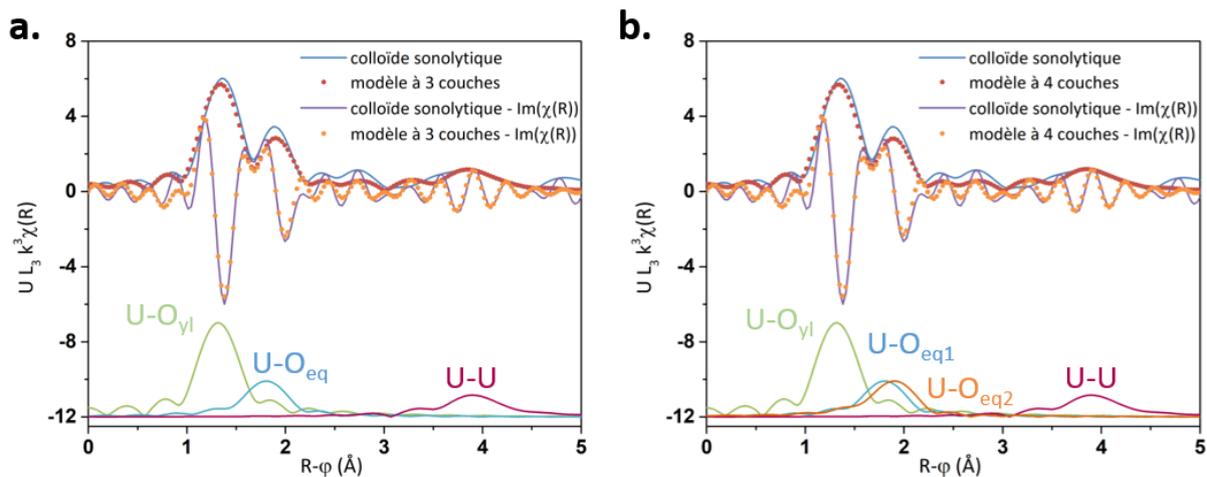


Figure VI.14 : (a) Transformées de Fourier pondérées en  $k^3$  du spectre EXAFS ( $2,5 < k < 11,2 \text{ \AA}^{-1}$ ) des colloïdes sonolytiques (en bleu) et du modèle à 3 couches (en rouge). (b) Transformées de Fourier pondérées en  $k^3$  du spectre EXAFS ( $2,5 < k < 11,2 \text{ \AA}^{-1}$ ) des colloïdes sonolytiques obtenus à partir d'A- $\text{UO}_3$  (en bleu) et du modèle à 4 couches correspondant ( $1,1 < R-\phi < 5 \text{ \AA}$ , en rouge). Pour les deux modèles, les parties imaginaires, ainsi que les chemins de diffusion principaux, sont tracés en complément.

Les paramètres structuraux obtenus avec les deux modèles sont donnés dans le **Tableau VI.6**. Quel que soit le modèle utilisé, les paramètres structuraux de la couche U-O<sub>yl</sub> (fixés en accord avec la littérature<sup>[274]</sup>) permettent un bon ajustement du modèle au niveau des oxygènes axiaux des espèces uranyle étudiées. D'un autre côté, la distance U-O<sub>eq</sub> obtenue avec le modèle à trois couches (2,38 Å) ont des valeurs comprises dans l'intervalle des valeurs rapportées par Moll *et al.* (2,23 Å et 2,41 Å) et Allen *et al.* (2,26 Å et 2,47 Å).<sup>[273,274]</sup> Cependant, la valeur élevée du facteur de Debye-Waller (0,009 Å<sup>2</sup>) suggère un désordre plus important dans la couche équatoriale. L'application d'un modèle à quatre couches permet de simuler des valeurs de Debye-Waller plus faibles (0,004-0,006 Å<sup>2</sup>) pour les oxygènes équatoriaux. La moyenne des distances R<sub>Oeq1</sub> et R<sub>Oeq2</sub>, pondérée par leur nombre de coordination correspondant, est égale à 2,37 Å, ce qui est en accord avec la valeur de la distance R<sub>Oeq</sub> (2,38 Å) obtenue avec le modèle à trois couches. Finalement, le nombre total de coordination pour les atomes d'oxygènes équatoriaux est proche de 5, dans tous les cas, ce qui est plus élevé que dans le cas de la schoepite (4 oxygènes équatoriaux).<sup>[274]</sup> Cette différence peut être due à la présence supplémentaire de molécules d'eau dans les nanoparticules en suspension, ce qui pourrait expliquer la distance plus longue observée pour O<sub>eq1</sub>.

Deux atomes d'uranium sont localisés à 4,10 Å, quel que soit le modèle (**Tableau VI.6**). Cette distance est plus grande que celle obtenue pour une phase solide de schoepite (3,84 Å pour Allen *et al.* et 3,87 Å pour Moll *et al.*).<sup>[273,274]</sup> Néanmoins, il est important de noter que ces valeurs ont été acquises sur un échantillon solide. La différence observée peut résulter d'une distorsion du réseau cristallin due à la taille nanométrique des colloïdes étudiés, comme cela a déjà été observé pour des colloïdes intrinsèques de Pu.<sup>[99]</sup> Pour comparaison, Moll *et al.* ont analysé par XAS des oligomères d'uranyle, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> et (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>.<sup>[274]</sup> Ces espèces sont caractérisées par une distance U-U égale à 3,80 Å, qui est fortement inférieure à celle observée pour les colloïdes d'U(VI) dans ce travail. Cependant, la contribution d'oligomères d'U(VI) se trouvant en équilibre avec les colloïdes ne peut pas être exclue. Pour montrer la nécessité de considérer la couche U-U, une simulation des données EXAFS expérimentale a été réalisée en conservant uniquement trois couches d'oxygène (O<sub>yl</sub>, O<sub>eq1</sub> et O<sub>eq2</sub>). La transformée de Fourier correspondante (non présentée) ne montre pas un ajustement satisfaisant des données dans la région de R-φ entre 3,2 Å et 4,4 Å. Le χ<sup>2</sup> réduit obtenu dans ce cas (6,9) est nettement plus élevé que celui du modèle à quatre couches (2,4) où la liaison U-U est incluse. Cela confirme la meilleure qualité du modèle prenant en compte la couche U-U.

La contribution potentielle de phases solides carbonate (ou de complexes solubles), suite à l'utilisation de CO<sub>2</sub>, peut être envisagée. Mais cela apparaît peu pertinent en considérant les conditions appliquées dans cette étude (pH, concentration en uranium). Les diagrammes de spéciation de l'ion uranyle ne favorise pas l'apparition de phase carbonate dans ces conditions expérimentales.<sup>[275]</sup> De plus, la distance U-U pour les espèces carbonate a été estimée autour de 4,9 Å<sup>[276-278]</sup>, ce qui est beaucoup plus long que la valeur obtenue pour les colloïdes d'U(VI) dans ce travail (**Tableau VI.6**).

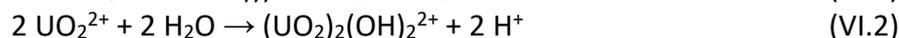
Tableau VI.6 : Paramètres d'ajustement utilisés pour simuler les spectres EXAFS acquis sur les colloïdes d'U(VI) (NC : nombre de coordination, R : distance interatomique,  $\sigma^2$  : facteur de Debye-Waller).  $S_0^2 = 0,8$ ,  $NC_{Oyl} = 2,0$ ,  $R_{Oyl} = 1,79 \text{ \AA}$  et  $\sigma^2 = 0,0016 \text{ \AA}^2$  ont été fixés (paramètres avec \*).  $\Delta E_0 = 1,17 \text{ eV}$ . La déviation standard mesurée avec le logiciel IFFEFIT est donnée entre parenthèses. Pour comparaison, les paramètres structuraux rapportés pour la schoepite par Allen *et al.* sont fournis.<sup>[273]</sup>

Modèle	Couche	NC	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
Référence schoepite (Allen <i>et al.</i> <sup>[273]</sup> ) <i>Quatre couches</i>	U-O <sub>yl</sub>	1,8	1,80	0,002
	U-O <sub>eq1</sub>	2,7	2,27	0,007
	U-O <sub>eq2</sub>	1,5	2,49	0,006
	U-U	1,4	3,87	0,005
Colloïdes d'U(VI) <i>Trois couches</i> (R-factor = 5.3%)	U-O <sub>yl</sub>	2,0*	1,79*	0,0016*
	U-O <sub>eq</sub>	5,0(1)	2,38(1)	0,009(1)
	U-U	1,6(7)	4,10(2)	0,002(1)
Colloïdes d'U(VI) <i>Quatre couches</i> (R-factor = 4.9%)	U-O <sub>yl</sub>	2,0*	1,79*	0,0016*
	U-O <sub>eq1</sub>	3,0(1)	2,32(4)	0,004(3)
	U-O <sub>eq2</sub>	2,0(1)	2,44(2)	0,006(5)
	U-U	1,7(8)	4,10(2)	0,002(1)

#### IV. Mécanisme de formation des colloïdes d'U(VI)

De manière générale, les différentes caractérisations réalisées dans ce travail (spectroscopie UV-Vis, SAXS, MET-HR, XAS) confirment la formation de nanoparticules colloïdales d'U(VI) lors de la sonolyse d'échantillons pulvérulents d'UO<sub>3</sub> dispersés dans de l'eau pure. Un premier mécanisme de formation de ces espèces colloïdales peut être proposé.

Tout d'abord, l'application d'ultrasons de puissance augmente la dispersion des phases solides d'UO<sub>3</sub> dans l'eau. Une augmentation de sa vitesse de dissolution peut en résulter comme en atteste l'accumulation d'U(VI) plus importante observée en solution (équation VI.1). Plusieurs études ont rapporté les effets mécaniques des ultrasons, et plus précisément du phénomène de cavitation acoustique, sur les surfaces solides en milieu hétérogène (solide/liquide).<sup>[121,279]</sup> Ce phénomène peut conduire à la fragmentation des particules solides résultant en une augmentation de leur surface de contact. Dans les conditions de cette étude (pH = 5-6), il a été rapporté que les ions uranyle en solution ont tendance à s'hydrolyser pour former des espèces polynucléaires, qui à leur tour peuvent former une phase (*méta*-)schoepite, en suivant les équations VI.2 et VI.3.<sup>[242,280]</sup>



Plusieurs auteurs ont démontré que les réactions d'hydrolyse sont améliorées sous irradiation ultrasonore.<sup>[168,248]</sup> Les observations décrites dans ce chapitre suggèrent que la réactivité des espèces uranyle peut être renforcée lors de la sonolyse. Ce phénomène peut résulter de l'augmentation de la température de la couche de liquide entourant les bulles de cavitation et de l'apparition locale de conditions hydrothermales (voir **Chapitre I**).<sup>[130,249]</sup> Pour confirmer cette hypothèse, 50 mL d'une solution d'U(VI) à 1 mM ont été traités par voie hydrothermale à 200 °C pendant 3 h. Des spectres d'absorption UV-Vis ont été mesurés avant et après

traitement hydrothermal et sont présentés en **Figure VI.15**. Leur évolution est similaire à celle observée durant les sonolyses d'UO<sub>3</sub> (**Figure VI.2**), avec une importante diminution de l'absorbance et une acidification du pH (pH<sub>i</sub> = 5,2 et pH<sub>f</sub> = 4,7). Ces observations soutiennent l'idée que des conditions hydrothermales peuvent être générées localement par voie sonochimique dans ces conditions et conduire à la formation d'espèces colloïdales. De plus, le phénomène de cavitation acoustique peut expliquer la formation de particules plus petites sous ultrasons. Plusieurs publications ont rapporté une formation similaire de NPs colloïdales pendant la sonolyse de poudres.<sup>[75,183,281]</sup>

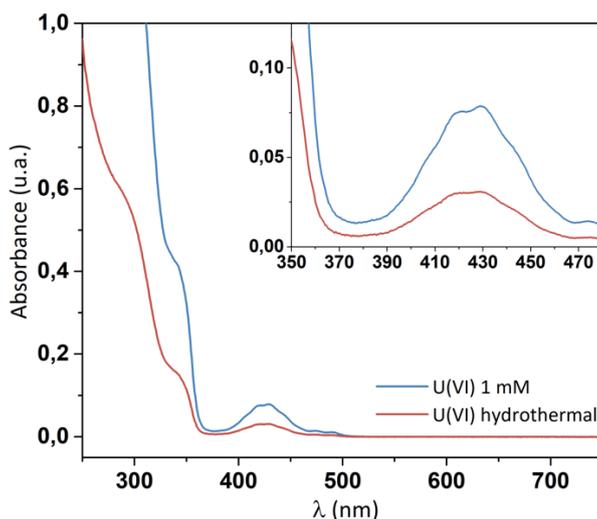


Figure VI.15 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution d'U(VI) à 1 mM avant (bleu) et après (rouge) traitement hydrothermal (200 °C, 3 h).

## V. Conclusion

Ce chapitre décrit la préparation de suspensions colloïdales d'uranium(VI) dans l'eau pure par traitement sonochimique (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) d'UO<sub>3</sub> amorphe et β-cristallin. L'application d'ultrasons dans le milieu permet d'augmenter la dissolution de ces solides, et donc d'augmenter la concentration d'uranium en solution. Cette observation résulte de la fragmentation plus importante des grains solides en solution sous ultrasons conduisant à l'augmentation de leur surface de contact. Dans ces conditions expérimentales, il a également pu être noté que l'oxyde d'uranium(VI) se convertit complètement en un précipité solide correspondant à une phase (*méta*-)schoepite, alors que le surnageant se présente sous la forme d'une suspension colloïdale composée de nanoparticules d'U(VI) très stables (ou colloïdes intrinsèques d'U(VI)).

La formation de ces espèces peut être décrite en différentes étapes. Après passage de l'uranium en solution sous forme d'ions uranyle, ces derniers vont avoir tendance à s'hydrolyser pour former des oligomères, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> et (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>, grâce aux conditions du milieu (pH = 5-6). Ces entités vont ensuite pouvoir polymériser sous la forme d'espèces colloïdales sous l'effet des ultrasons qui permettent de générer des conditions hydrothermales locales lors de l'implosion des bulles de cavitation. Ces espèces colloïdales d'U(VI) ont été caractérisées par différentes techniques (SAXS, XAS, MET-HR). Elles sont

composées de nanoparticules sphériques et cristallines mesurant  $3,8 \pm 0,3$  nm, et présentant une structure locale similaire à celle de la schoepite.

De manière plus générale, la méthode décrite dans cette étude peut être considérée comme une nouvelle voie de synthèse pour la préparation de solutions colloïdales stables d'U(VI) de référence, en conditions quasi-neutres et dans l'eau pure, sans ajout de réactifs chimiques, d'électrolytes ou d'agents stabilisants. Cette approche s'avère enfin originale pour les études dédiées au comportement d'U(VI) en conditions environnementales.

# Conclusion générale

---

Ces travaux de thèse avaient pour objectif principal la synthèse et la caractérisation de nanoparticules colloïdales d'actinides (U, Pu), ainsi que l'étude de leurs mécanismes de formation. Ces travaux se sont organisés en deux axes : un premier consacré aux colloïdes de plutonium (IV) (installation Atalante), et un second centré sur les colloïdes d'uranium (installation ICSM).

L'étude bibliographique a permis d'illustrer l'intérêt actuel porté aux nanoparticules d'actinides, que ce soit d'un point de vue fondamental, environnemental ou industriel. Les colloïdes sont définis comme étant des nanoparticules en suspension dans un milieu ; deux catégories ont été décrites: les pseudo-colloïdes et les colloïdes intrinsèques. Dans la littérature, la participation des pseudo-colloïdes dans la dissémination des radionucléides dans l'environnement a été rapportée. Cependant, la participation de colloïdes intrinsèques dans ces phénomènes de migration fait encore débat. L'obtention de suspensions colloïdales « intrinsèques » est le résultat d'une succession de réactions impliquant la formation de produits d'hydrolyse et la condensation de ces derniers en espèces polynucléaires (olation et oxolation). Une meilleure compréhension des mécanismes de formation de ces espèces pourrait permettre de mieux prédire le comportement des radionucléides en solution. Cependant, les données existantes dans la littérature sont peu abondantes et restent controversées. Dans ces travaux de thèse, les colloïdes d'actinides ont été formés par voie hydrolytique en l'absence ou avec l'assistance d'ultrasons de puissance. La sonochimie peut être envisagée comme alternative originale pour la préparation de nanoparticules colloïdales d'actinides. La combinaison d'effets physiques (fragmentation, érosion de grains) et chimiques (formation d'espèces radicalaires) induits par le phénomène de cavitation acoustique peut en effet permettre « d'activer » la surface de matériaux d'actinides très réfractaires.

La première étude expérimentale (**Chapitre III**) visait l'étude des mécanismes de formation des nanoparticules colloïdales de  $\text{PuO}_2$ . Ces espèces ont été préparées par dilution d'une solution de Pu(IV) dans  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{D}_2\text{O}$ , respectivement. La comparaison des cinétiques de formation (suivies par spectroscopie d'absorption Vis-NIR) dans ces deux milieux a permis de mettre en évidence un effet isotopique cinétique important, qui a été attribué à la différence d'énergie au point zéro des liaisons OH et OD. La caractérisation des suspensions colloïdales de Pu(IV) sur la ligne MARS (synchrotron SOLEIL) par diffusion et absorption des rayons X n'a pas montré d'influence significative de cet effet isotopique sur les propriétés structurales multi-échelle (taille, morphologie, structure atomique et locale) des nanoparticules composant ces échantillons. Les colloïdes de Pu(IV) peuvent être décrits comme des nanoparticules sphériques d'environ 2 nm, ayant une structure locale proche de celle de  $\text{PuO}_2$ , quel que soit le milieu de synthèse ( $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{D}_2\text{O}$ ). Cette étude a également permis de montrer pour la première fois la participation d'un cluster oxo-hydroxo de Pu(IV) dans le mécanisme de formation des colloïdes. Cet intermédiaire réactionnel a pu être caractérisé sur synchrotron, après avoir été stabilisé par différents ligands organiques. Les données obtenues ont permis de décrire cette espèce comme étant un cluster hexanucléaire oxo-hydroxo de

Pu(IV) mesurant environ 1 nm de diamètre. Ces nouvelles observations suggèrent que la formation des nanoparticules de Pu(IV) résulte de l'assemblage de ces petites entités polynucléaires.

Une seconde étude expérimentale (**Chapitre IV**) décrit la formation de ces nanoparticules colloïdales de Pu par dilution de Pu(IV) dans différentes solutions électrolytiques aqueuses et concentrées ( $[\text{Cl}^-]$  ou  $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$ ). Une différence de cinétique de formation a pu être observée en fonction du milieu et a été attribuée à la modification des équilibres de complexation et d'hydrolyse des espèces de Pu en présence de  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ . La caractérisation des suspensions colloïdales sur synchrotron a montré que les colloïdes présentent tous une morphologie sphérique avec une structure locale en accord avec celle de  $\text{PuO}_2$  (XAS), quel que soit le milieu électrolytique ( $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ ). Cependant, une différence de taille significative (SAXS) a été mise en évidence pour les particules préparées en milieu chlorures (environ 3-4 nm contre environ 2 nm en présence de nitrates). Ce comportement semble pouvoir être expliqué par l'adsorption des ions  $\text{NO}_3^-$  en surface des colloïdes, ralentissant leur croissance au profit de leur nucléation. La participation d'une espèce intermédiaire (cluster hexanucléaire de Pu(IV)) analogue à celle observée dans  $\text{H}_2\text{O}$  quasi-pure semble pertinente. Des analyses complémentaires seront nécessaires afin de caractériser les espèces intermédiaires formées dans ces milieux concentrés en chlorures ou en nitrates.

La chimie du plutonium en solution est très complexe et bien décrite dans la littérature. Cependant, la formation et le comportement des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) est beaucoup moins connu. Dans le cadre de ces travaux, des avancées significatives ont été obtenues, notamment dans la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu. La participation d'espèces intermédiaires (cluster oxo-hydroxo de Pu) a été mise en évidence dans certains cas et nous avons pu voir que la composition du milieu joue un rôle important dans la formation de ces nanoparticules colloïdales de  $\text{PuO}_2$ , et notamment un effet sur la taille et la distribution de taille.

Les études expérimentales dédiées à la préparation de nanoparticules d'uranium sont décrites dans les deux derniers chapitres de ce manuscrit. La préparation de nanoparticules colloïdales d'U(IV) a été décrite dans le **Chapitre V** à partir d'une solution d'U(IV) en milieu acide chlorhydrique dilué (5 mM U/32 mM HCl), sous irradiation ultrasonore (20 kHz, 65 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>). Ces espèces peuvent être décrites comme des nanoparticules sphériques et monodisperses d'environ  $19 \pm 0,1$  nm de diamètre (SAXS) avec une structure cristalline similaire à  $\text{UO}_{2+x}$  (DRX). Pour comparaison, des suspensions colloïdales ont été préparées sous agitation magnétique et les particules ainsi formées se sont révélées moins bien cristallisées, plus petites et avec une distribution de taille plus importante. L'utilisation des ultrasons de puissance a permis d'influencer les propriétés (taille, dispersion, cristallinité) des nanoparticules d'U(IV). Cette approche offre une alternative originale pour la préparation de matériaux d' $\text{UO}_2$  de référence d'intérêt industriel ou pour des études à caractère environnemental (études de solubilité, réactivité, etc.).

Le dernier chapitre de ce manuscrit décrit la synthèse sonochimique (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>) de suspensions colloïdales d'uranium (VI) dans l'eau pure, à partir d' $\text{UO}_3$  amorphe et  $\beta$ -cristallin. Les suspensions colloïdales d'U(VI) obtenues sont composées de nanoparticules sphériques mesurant  $3,8 \pm 0,3$  nm (SAXS), et présentant une

structure locale similaire à celle de la schoepite (XAS). Un premier mécanisme de formation de ces espèces a pu être proposé, avec comme première étape l'hydrolyse des ions uranyle suivie de leur condensation. Cette dernière a pu être facilitée sous irradiation ultrasonore, permettant de générer des conditions hydrothermales locales lors de l'implosion des bulles de cavitation. Les effets physiques véhiculés par l'implosion des bulles de cavitation permettent d'augmenter la dissolution des solides traités et préparer des suspensions colloïdales concentrées. La méthode décrite dans cette étude peut être considérée comme une nouvelle voie de synthèse pour la préparation de solutions colloïdales stables d'U(VI) de référence, en conditions proches de la neutralité et dans l'eau pure, sans ajout de réactifs chimiques, d'électrolytes ou d'agents stabilisants.

Les colloïdes intrinsèques d'uranium (IV) et (VI) sont peu étudiés dans la littérature. Dans ces travaux, l'utilisation des ultrasons pour préparer des suspensions colloïdales d'uranium s'est révélée être une méthode originale de synthèse avec des conditions « douces » ( $H_2O$  ou acide faiblement concentré). Les nanoparticules ainsi obtenues peuvent être utilisées comme référence dans des études à caractère fondamental, environnemental ou industriel. Dans ce manuscrit de thèse, nous avons pu également voir l'existence d'une analogie dans les mécanismes de formation des colloïdes de Pu(IV) et d'U(IV), avec la possible participation d'espèces intermédiaires polynucléaires. Des études complémentaires sont nécessaires afin d'identifier et de mieux caractériser ces espèces.



# Perspectives

---

De manière générale, ces travaux de thèse ont permis d'apporter de nouvelles informations cruciales pour la compréhension des mécanismes de formation des colloïdes intrinsèques d'actinides. Dans la continuité de ces résultats, des études complémentaires peuvent être envisagées afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu dans l'assemblage des clusters oxo-hydroxo de Pu(IV), en essayant d'identifier d'autres espèces polynucléaires de Pu(IV). En effet, certains travaux ont décrit l'existence de complexes polynucléaires de taille plus importante ( $\{Pu_6\}$ ,  $\{Pu_{12}\}$ ,  $\{Pu_{22}\}$ ,  $\{Pu_{38}\}$ ).<sup>[9,90]</sup> Le lien structural commun entre ces espèces a été démontré avec un cœur présentant une structure similaire à  $PuO_2$ , mais il apparaît important de comprendre les réactions impliquées dans la croissance de ces espèces. Aussi, il serait intéressant d'approfondir les connaissances sur la cinétique de formation des clusters oxo-hydroxo de Pu(IV) et sur les mécanismes impliqués lors de leur complexation par des ligands organiques. Nous avons pu voir que les nanoparticules d'U(IV) pouvaient suivre un schéma réactionnel similaire. Il serait intéressant d'identifier les possibles espèces intermédiaires impliquées dans le mécanisme de formation. Aussi, l'étude de l'influence des conditions de synthèse (temps de sonolyse, température, fréquence) sur les propriétés des colloïdes d'U(IV) (taille, morphologie, structure, cristallinité, etc.) pourrait être envisagée.

L'effet des ions en solution sur la formation des colloïdes de Pu(IV) a pu être mis en évidence dans le deuxième chapitre, se traduisant par un effet significatif sur la taille des particules. D'autres expériences sont nécessaires afin de confirmer l'origine de cet effet, notamment en faisant varier la force ionique des milieux étudiés. Des essais préliminaires ont été réalisés en augmentant la concentration en chlorures ou en nitrates dans le milieu, avant ajout de la solution de Pu(IV). Les premières observations montrent que l'augmentation de la force ionique ralentit dans les deux cas la formation des colloïdes, avec une dismutation plus importante en présence de chlorures, en accord avec la littérature. Des analyses complémentaires (SAXS, XAS, MET) sont nécessaires afin d'étudier la taille, la morphologie et la structure de ces particules.

Dans un deuxième temps, il apparaît très intéressant d'étudier l'effet de la taille nanométrique des particules sur leurs propriétés physico-chimiques. Des travaux préliminaires nous ont conduit à préparer des suspensions colloïdales de Pu(IV) par hydrolyse et par voie sonochimique (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>, 20 h) à partir de  $PuO_2$  sous forme de nanopoudre (voir **Chapitre II**). Les spectres d'absorption Vis-NIR, présentés en **Figure 1a.**, présentent les bandes caractéristiques des colloïdes de Pu(IV) pour les deux échantillons ainsi préparés. Dans la littérature, les colloïdes sonolytiques de Pu(IV) ont été décrits comme des particules allongées ayant une taille plus importante que celle des colloïdes formés par hydrolyse.<sup>[74]</sup> Cette différence explique notamment la plus forte absorbance du colloïde sonochimique dans le proche UV. La caractérisation de ces espèces par HERFD au seuil  $M_4$  du Pu a permis de confirmer la prédominance du degré d'oxydation (IV) dans ces échantillons (**Figure 1b.**) quelle que soit la taille des particules considérées. Ces résultats obtenus pour la première fois présentent un intérêt du fait de leur meilleure précision, en comparaison avec

les spectres XANES mesurés au seuil  $L_3$  du Pu.<sup>[74,95]</sup> Pour comparaison, le spectre HERFD du cluster oxo-hydroxo de Pu(IV) (voir **Chapitre III**) est également représenté.

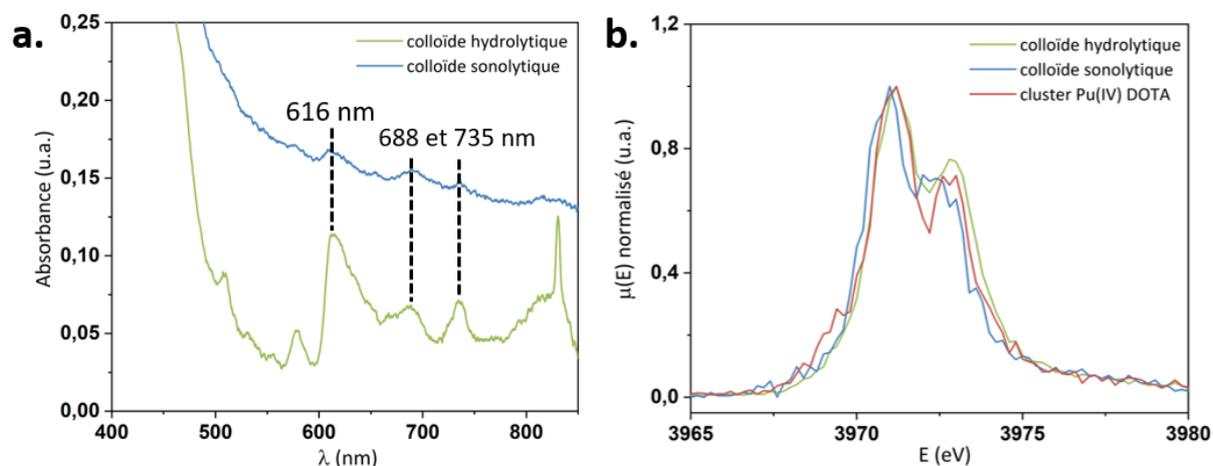


Figure 1 : (a) Spectres d'absorption Vis-NIR des colloïdes hydrolytiques (en vert) et sonolytiques (en bleu) de Pu(IV). (b) Spectres HERFD acquis au seuil  $M_4$  du plutonium pour les colloïdes hydrolytiques ([Pu] = 5 mM, en vert), les colloïdes sonolytiques ([Pu] = 1 mM, en bleu) et le cluster oxo-hydroxo stabilisé avec la DOTA (rapport 1:5, [Pu] = 0,5 mM, en rouge).

Par ailleurs, des mesures de susceptibilité magnétique par RMN ont été réalisées en collaboration avec C. Berthon (LILA, CEA Marcoule). La méthode de mesure (méthode d'Evans) ainsi que la préparation des échantillons sont détaillées en **Annexe 7**.<sup>[282]</sup> Ces essais consistaient à faire varier la taille des échantillons nanométriques de  $PuO_2$  sous forme colloïdale et à mesurer leur susceptibilité magnétique. En plus des colloïdes décrits précédemment, un cluster oxo-hydroxo de Pu(IV) a été étudié après synthèse sous forme de cristaux en présence de DOTA et re-dissolution dans de l'acide nitrique 0,01 M en accord avec les travaux de Tamain et *al.*<sup>[91]</sup> (voir **Annexe 7**). Le point commun entre ces échantillons est le cœur de  $PuO_2$  des nanoparticules qui constituent les différents milieux. Il est important de savoir que le  $PuO_2$  massif a été rapporté dans la littérature comme étant très faiblement paramagnétique ( $\chi_M(298\text{ K}) = 0,674 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>[283,284]</sup> La **Figure 2** présente l'évolution de la susceptibilité magnétique molaire ( $\chi_M$ ) des différents échantillons en fonction de la température, ainsi que l'évolution de  $\chi_M$  (mesuré à 25 °C) en fonction de la taille des espèces analysées. Le colloïde hydrolytique et le cluster oxo-hydroxo sont paramagnétiques, tout comme la référence de Pu(IV) aquo ( $HClO_4$  1 M).<sup>[285,286]</sup> Nous n'avons pas été en mesure de sonder le magnétisme du colloïde sonochimique. Cependant, il est intéressant de constater que la susceptibilité magnétique a tendance à augmenter avec la diminution de la taille des espèces analysées (**Figure 2a.**). L'absence de signal noté pour le colloïde sonolytique de Pu(IV) peut alors être attribué aux particules plus grosses qui composent le système et qui sont probablement faiblement paramagnétiques, comme le  $PuO_2$  massif. La faible concentration de Pu dans cet échantillon peut également contribuer à ce résultat. De plus, la **Figure 2b.** et le **Tableau 1** présentent la variation de la susceptibilité magnétique des échantillons à 25 °C en fonction des échantillons étudiés. L'examen de cette figure démontre la corrélation existant entre la susceptibilité magnétique sondée et la taille des particules composant les échantillons.

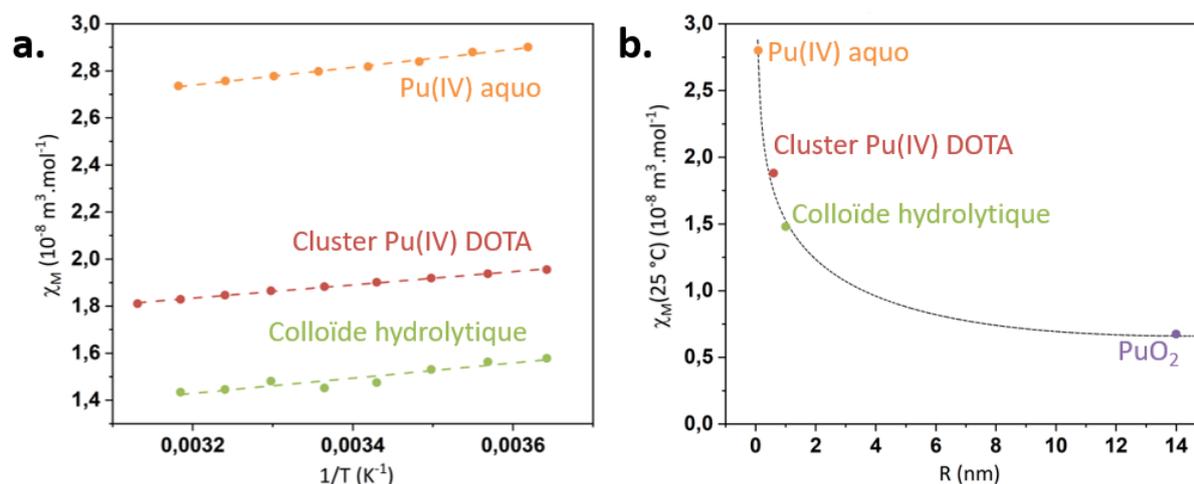


Figure 2 : (a) Susceptibilités magnétiques molaires  $\chi_M$  en fonction de  $1/T$  pour les colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) ( $[\text{Pu}] = 9 \text{ mM}$ , en vert) et le cluster oxo-hydroxo stabilisé avec la DOTA (rapport 1:5,  $[\text{Pu}] = 30 \text{ mM}$ , en rouge). Les données pour Pu(IV) aquo ( $\text{HClO}_4 \text{ 1 M}$ )<sup>[285]</sup> sont fournies pour comparaison. (b)  $\chi_M$  mesuré à 25 °C en fonction du rayon de particule ( $R$ ) des différents échantillons.

Tableau 1 : Susceptibilités magnétiques molaires  $\chi_M$  à 25 °C pour les colloïdes hydrolytiques de Pu(IV) ( $[\text{Pu}] = 9 \text{ mM}$ , en vert) et le cluster oxo-hydroxo stabilisé avec la DOTA (rapport 1:5,  $[\text{Pu}] = 30 \text{ mM}$ , en rouge). Les valeurs pour Pu(IV) aquo ( $\text{HClO}_4 \text{ 1 M}$ ) et PuO<sub>2</sub> sont données pour comparaison.

$\chi_M$ à 25 °C ( $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )			
PuO <sub>2</sub>	Pu(IV) aquo	Cluster oxo-hydroxo (DOTA 1:5)	Colloïde hydrolytique
0,674	2,80	1,88	1,48

Les valeurs observées de  $\chi_M$  pour les colloïdes hydrolytiques et le cluster de Pu(IV) sont encadrées par les valeurs de Pu(IV) ionique et de PuO<sub>2</sub> témoignant ainsi du lien existant entre la taille des particules et le magnétisme mesuré (**Figure 2b.** et **Tableau 1**). En sachant que les colloïdes et les clusters de Pu présentent un cœur basé sur la structure cristalline de PuO<sub>2</sub>, la différence de comportement magnétique par rapport au PuO<sub>2</sub> massif peut être attribuée à la contribution des atomes de Pu présents en surface des nanoparticules qui présentent un environnement chimique différent du cœur. L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction du rayon de particule a tendance à diminuer en même temps que le rapport surface sur volume des particules. Il apparaît intéressant de poursuivre cette étude en mesurant différentes espèces polynucléaires de Pu(IV) décrites dans la littérature afin de mieux décrire et comprendre cet effet.

La réactivité des nanoparticules colloïdales d'actinides pourrait également être étudiée. Des expériences préliminaires ont été réalisées en traitant par irradiation ultrasonore (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>, 8 h) un oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> (synthèse détaillée dans le **Chapitre II**) en présence de Pu(IV) (rapport massique U:Pu 90:10), avec pour objectif d'adsorber du Pu en surface des particules d'UO<sub>2</sub>. Dans le cadre de ces essais préliminaires, la réduction des colloïdes de Pu(IV) en Pu(III) a été observée comme nous pouvons le voir sur la **Figure 3**. Les spectres d'absorption Vis-NIR montrent une évolution avec la disparition de la bande caractéristique des colloïdes de Pu(IV) et l'apparition de la signature électronique de Pu(III). Notons également l'absence de Pu(VI) dans ce système. Des analyses par MET sont

nécessaires afin de caractériser la phase solide obtenue à la fin du traitement et de mieux comprendre les mécanismes d'oxydo-réduction mis en jeu.

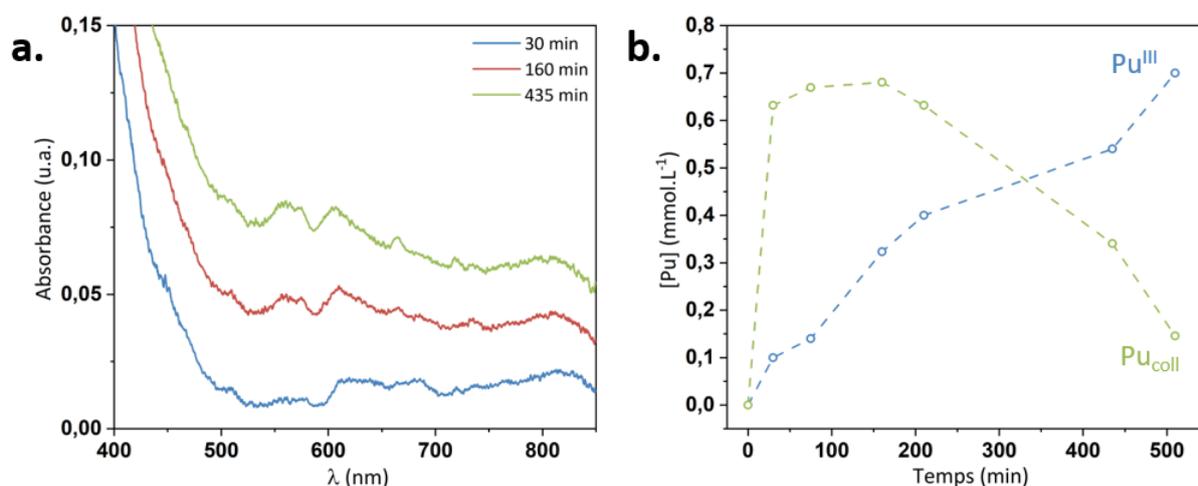


Figure 3 : (a) Spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la sonolyse d' $\text{UO}_2$  en présence de Pu (20 kHz, 20 °C, Ar/(10%)CO, 0,35 W.mL<sup>-1</sup>). (b) Evolution des concentrations en Pu(III) et colloïdes de Pu du milieu après traitement des spectres d'absorption par déconvolution.

Les études préliminaires présentées dans ces perspectives générales s'intéressent à la réactivité et à la caractérisation des propriétés physico-chimiques des nanoparticules colloïdales, en lien avec leur taille et leur structure, tout en faisant suite aux travaux de thèse décrits dans ce manuscrit. En effet, nous avons pu mettre en évidence certains mécanismes réactionnels intervenant dans la formation des colloïdes, et qui pouvaient avoir un effet sur les propriétés structurales (taille, distribution de taille). C'est pourquoi il peut se révéler intéressant de considérer l'effet de la variation de ces dernières sur d'autres propriétés des nanoparticules colloïdales.

# Références bibliographiques

---

- [1] W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5793–5805.
- [2] H. E. Rudel, M. K. M. Lane, C. L. Muhich, J. B. Zimmerman, *ACS Nano* **2020**, *14*, 16472–16501.
- [3] R. M. Pallares, R. J. Abergel, *Nanoscale* **2020**, *12*, 1339–1348.
- [4] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, M. K. Danquah, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1050–1074.
- [5] S. E. Lohse, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15607–15620.
- [6] S. N. Kalmykov, M. A. Denecke, *Actinide Nanoparticle Research*, Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [7] L. M. Moreau, A. Herve, M. D. Straub, D. R. Russo, R. J. Abergel, S. Alayoglu, J. Arnold, A. Braun, G. J. P. Deblonde, Y. Liu, T. D. Lohrey, D. T. Olive, Y. Qiao, J. A. Rees, D. K. Shuh, S. J. Teat, C. H. Booth, S. G. Minasian, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4648–4668.
- [8] G. Kauric, O. Walter, A. Beck, B. Schacherl, O. Dieste Blanco, J.-F. Vigier, E. Zuleger, T. Vitova, K. Popa, *Mater. Today Adv.* **2020**, *8*, 100105.
- [9] G. E. Sigmon, A. E. Hixon, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2463–2466.
- [10] H. Zänker, C. Hennig, *J. Contam. Hydrol.* **2014**, *157*, 87–105.
- [11] A. B. Kersting, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3533–3546.
- [12] C. Walther, M. A. Denecke, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 995–1015.
- [13] K. Maher, J. R. Bargar, G. E. Brown, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3510–3532.
- [14] A. Yu. Romanchuk, I. E. Vlasova, S. N. Kalmykov, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 630.
- [15] G. J.-P. Deblonde, A. B. Kersting, M. Zavarin, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 167.
- [16] D. L. Clark, S. S. Hecker, G. D. Jarvinen, M. P. Neu, in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer Netherland, Dordrecht, **2006**, pp. 813–1264.
- [17] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 579–638.
- [18] H. Zänker, K.-U. Ulrich, K. Opel, V. Brendler, F. Dresden-Rosendorf, in *IMWA Symposium 2007: Water in Mining Environments*, Cagliari, Italy, **2007**.
- [19] J. Janeczek, R. C. Ewing, V. M. Oversby, L. O. Werme, *J. Nucl. Mater.* **1996**, *238*, 121–130.
- [20] R. C. Ewing, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 252–257.
- [21] I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [22] N. Priyadarshini, K. B. Rakesh, P. Ilaiyaraja, in *Handbook of Environmental Materials Management* (Ed.: C.M. Hussain), Springer International Publishing, Cham, **2019**, pp. 771–817.
- [23] J. I. Kim, *Radiochim. Acta* **1991**, *52/53*, 71–81.
- [24] M. Steppert, C. Walther, M. Fuss, S. Büchner, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2012**, *26*, 583–591.
- [25] F. Quilès, C. Nguyen-Trung, C. Carteret, B. Humbert, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2811–2823.
- [26] P. C. Burns, R. J. Finch, *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment*, Walter De Gruyter GmbH & Co KG, Washington DC, **2018**.
- [27] L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz, Eds., *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Dordrecht, **2006**.

- [28] C. Manfredi, V. Caruso, E. Vasca, S. Vero, E. Ventimiglia, G. Palladino, D. Ferri, *J. Solution Chem.* **2006**, *35*, 927–937.
- [29] V. Neck, J. I. Kim, *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 1–16.
- [30] J. Rothe, C. Walther, M. A. Denecke, Th. Fanghänel, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4708–4718.
- [31] M. H. Lloyd, R. G. Haire, *Radiochim. Acta* **1978**, *25*, 139–148.
- [32] S. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 798–801.
- [33] K. E. Knope, L. Soderholm, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 944–994.
- [34] G. L. Silver, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *308*, 759–763.
- [35] R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1528–1533.
- [36] J. R. Lead, K. J. Wilkinson, in *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2007**, pp. 1–15.
- [37] J. Yang, Z. Zhang, Z. Chen, M. Ge, W. Wu, Z. Guo, *Sci. Total Environ.* **2019**, *688*, 450–461.
- [38] M. Baik, P. Hahn, *J. Korean Nucl. Soc.* **2001**, *33*, 261–269.
- [39] P. E. Reiller, N. D. M. Evans, G. Szabó, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 345–358.
- [40] M. D. Kaminski, N. M. Dimitrijevic, C. J. Mertz, M. M. Goldberg, *J. Nucl. Mater.* **2005**, *347*, 77–87.
- [41] A. I. Abdel-Fattah, D. Zhou, H. Boukhalifa, S. Tarimala, S. D. Ware, A. A. Keller, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 5626–5634.
- [42] H. Geckeis, T. Schäfer, W. Hauser, T. Rabung, T. Missana, C. Degueldre, A. Möri, J. Eikenberg, Th. Fierz, W. R. Alexander, *Radiochim. Acta* **2004**, *92*, 765–774.
- [43] Q. Wang, T. Cheng, Y. Wu, *J. Contam. Hydrol.* **2014**, *170*, 76–85.
- [44] K. Schmeide, T. Reich, S. Sachs, V. Brendler, K. H. Heise, G. Bernhard, *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 187–196.
- [45] T. Behrends, E. Krawczyk-Bärsch, T. Arnold, *Appl. Geochem.* **2012**, *27*, 453–462.
- [46] J. D. Wall, L. R. Krumholz, *Annu. Rev. Microbiol.* **2006**, *60*, 149–166.
- [47] T. Schäfer, H. Geckeis, M. Bouby, T. Fanghänel, *Radiochim. Acta* **2004**, *92*, 731–737.
- [48] J. N. Ryan, M. Elimelech, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1996**, *107*, 1–56.
- [49] A. B. Kersting, D. W. Efurud, D. L. Finnegan, D. J. Rokop, D. K. Smith, J. L. Thompson, *Nature* **1999**, *397*, 56–59.
- [50] R. A. Harnish, D. M. McKnight, J. F. Ranville, V. C. Stephens, W. H. Orem, **1996**, p. 47.
- [51] C. Xu, P. H. Santschi, J. Y. Zhong, P. G. Hatcher, A. J. Francis, C. J. Dodge, K. A. Roberts, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 8211–8217.
- [52] P. H. Santschi, K. A. Roberts, L. Guo, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3711–3719.
- [53] A. P. Novikov, S. N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S. B. Clark, V. V. Tkachev, B. F. Myasoedov, *Science* **2006**, *314*, 638–641.
- [54] J. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solide State*, Wiley-Blackwell, New York, USA, **2000**.
- [55] N. Priyadarshini, M. Sampath, S. Kumar, U. K. Mudali, R. Natarajan, *J. Nucl. Chem.* **2014**, *2014*, 1–10.
- [56] K. Opel, S. Weiß, S. Hübener, H. Zänker, G. Bernhard, *Radiochim. Acta* **2007**, *95*, 143–149.
- [57] A. Ikeda-Ohno, C. Hennig, S. Tsushima, A. C. Scheinost, G. Bernhard, T. Yaita, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7201–7210.
- [58] C. Falaise, C. Volklinger, J.-F. Vigier, A. Beaurain, P. Roussel, P. Rabu, T. Loiseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15678–15681.

- [59] I. Dreissig, S. Weiss, C. Hennig, G. Bernhard, H. Zänker, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 352–367.
- [60] K. Popa, O. Walter, in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, **2020**, pp. 579–592.
- [61] O. Walter, K. Popa, O. D. Blanco, *Open Chem. J.* **2016**, *14*, 170–174.
- [62] H. Wu, Y. Yang, Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16522–16523.
- [63] E. Gerber, A. Yu. Romanchuk, S. Weiss, S. Bauters, B. Schacherl, T. Vitova, R. Hübner, S. Shams Aldin Azzam, D. Detollenaere, D. Banerjee, S. M. Butorin, S. N. Kalmykov, K. O. Kvashnina, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1102–1110.
- [64] N. Priyadarshini, M. Sampath, S. Kumar, U. K. Mudali, R. Natarajan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2013**, *298*, 1923–1931.
- [65] Y. Shi, W. Zhou, J. Wang, D. Xian, Z. Tan, L. Du, X. Li, D. Pan, Z. Chen, W. Wu, C. Liu, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2021**, *328*, 785–794.
- [66] P. A. Finn, E. C. Buck, M. Gong, J. C. Hoh, J. W. Emery, L. D. Hafenrichter, J. K. Bates, *Radiochim. Acta* **1994**, *66*, 189–195.
- [67] P. Bots, K. Morris, R. Hibberd, G. T. W. Law, J. F. W. Mosselmans, A. P. Brown, J. Douth, A. J. Smith, S. Shaw, *Langmuir* **2014**, *30*, 14396–14405.
- [68] K. A. Kraus, F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3901–3906.
- [69] G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning, *The Transuranium Elements: Research Papers. 1. Papers 1.1 to 6.39, Ed.*, N. Y.: McGraw-Hill, USA, **1949**.
- [70] C. Walther, J. Rothe, B. Brendebach, M. Fuss, M. Altmaier, C. M. Marquardt, S. Büchner, H.-R. Cho, J.-I. Yun, A. Seibert, *Radiochim. Acta* **2009**, *97*, 199–207.
- [71] G. L. Silver, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* **1988**, *126*, 429–433.
- [72] Arthur. Brunstad, *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 38–40.
- [73] D. W. Ockenden, G. A. Welch, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3358–3363.
- [74] C. Micheau, M. Viro, S. Dourdain, T. Dumas, D. Menut, P. L. Solari, L. Venault, O. Diat, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Environ. Sci.: Nano* **2020**, *7*, 2252–2266.
- [75] E. Dalodière, M. Viro, V. Morosini, T. Chave, T. Dumas, C. Hennig, T. Wiss, O. Dieste Blanco, D. K. Shuh, T. Tyliczack, L. Venault, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 43514.
- [76] C. Bitea, C. Walther, J.-I. Yun, C. M. Marquardt, A. Seibert, V. Neck, T. Fanghaenel, J. I. Kim, *AIP Conference Proceedings* **2003**, *673*, 26.
- [77] C. Walther, H. R. Cho, C. M. Marquardt, V. Neck, A. Seibert, J. I. Yun, T. Fanghänel, *Radiochim. Acta* **2007**, *95*, 7–16.
- [78] C. Ekberg, K. Larsson, G. Skarnemark, A. Ödegaard-Jensen, I. Persson, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2035–2040.
- [79] M. H. Lloyd, O. K. Tallent, *Nucl. Technol.* **1973**, *18*, 205–215.
- [80] P. Thiyagarajan, H. Diamond, L. Soderholm, E. P. Horwitz, L. M. Toth, L. K. Felker, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1902–1907.
- [81] R. G. Haire, M. H. Lloyd, M. L. Beasley, W. O. Milligan, *J. Electron Microsc.* **1971**, *20*, 8–16.
- [82] P. Zhao, M. Zavarin, Z. Dai, A. B. Kersting, *Appl. Geochem.* **2020**, *122*, 104725.
- [83] A. K. Pikaev, V. P. Shilov, A. V. Gogolev, *Russ. Chem. Rev.* **1997**, *66*, 763–788.
- [84] T. W. Newton, D. E. Hobart, P. D. Palmer, *Radiochim. Acta* **1986**, *39*, 139–148.
- [85] I. R. Triay, D. E. Hobart, A. J. Mitchell, T. W. Newton, M. A. Ott, P. D. Palmer, R. S. Rundberg, J. L. Thompson, *Radiochim. Acta* **1991**, *52–53*, 127–132.
- [86] E. Dalodière, Sonochimie du plutonium : synthèse et spéciation en solution et à l'état colloïdal, Université de Montpellier, **2017**.

- [87] R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. A. Palmer, I. Grenthe, M. H. Rand, *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, Elsevier, Issy-Les-Moulineux, France, **2003**.
- [88] 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-Moulineux, France, **2001**.
- [89] L. M. Toth, H. A. Friedman, M. M. Osborne, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2929–2934.
- [90] L. Soderholm, P. M. Almond, S. Skanthakumar, R. E. Wilson, P. C. Burns, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 298–302.
- [91] C. Tamain, T. Dumas, D. Guillaumont, C. Hennig, P. Guilbaud, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3536–3540.
- [92] K. Popa, O. Walter, O. D. Blanco, A. Guiot, D. Bouëxière, J.-Y. Colle, L. Martel, M. Najji, D. Manara, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 4614–4622.
- [93] D. Hudry, C. Apostolidis, O. Walter, A. Janßen, D. Manara, C. Griveau, E. Colineau, T. Vitova, T. Prüßmann, D. Wang, C. Kübel, D. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8.
- [94] E. Gerber, A. Yu. Romanchuk, S. Weiss, A. Kuzenkova, M. O. J. Y. Hunault, S. Bauters, A. Egorov, S. M. Butorin, S. N. Kalmykov, K. O. Kvashnina, *Environ. Sci.: Nano* **2022**, *9*, 1509–1518.
- [95] E. Gerber, A. Yu. Romanchuk, I. Pidchenko, L. Amidani, A. Rossberg, C. Hennig, G. B. M. Vaughan, A. Trigub, T. Egorova, S. Bauters, T. Plakhova, M. O. J. Y. Hunault, S. Weiss, S. M. Butorin, A. C. Scheinost, S. N. Kalmykov, K. O. Kvashnina, *Nanoscale* **2020**, *12*, 18039–18048.
- [96] A. Yu. Romanchuk, T. V. Plakhova, A. V. Egorov, T. B. Egorova, P. V. Dorovatovskii, Y. V. Zubavichus, A. A. Shiryaev, S. N. Kalmykov, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11239–11244.
- [97] K. O. Kvashnina, A. Yu. Romanchuk, I. Pidchenko, L. Amidani, E. Gerber, A. Trigub, A. Rossberg, S. Weiss, K. Popa, O. Walter, R. Caciuffo, A. C. Scheinost, S. M. Butorin, S. N. Kalmykov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17558–17562.
- [98] T. Vitova, I. Pidchenko, D. Fellhauer, T. Pruessmann, S. Bahl, K. Dardenne, T. Yokosawa, B. Schimmelpfennig, M. Altmaier, M. Denecke, J. Rothe, H. Geckeis, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12824–12827.
- [99] L. Bonato, M. Viroth, 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 Adv.* **2020**, *2*, 214–224.
- [100] S. Yariv, H. Cross, in *Geochemistry of Colloid Systems*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1979**, pp. 335–377.
- [101] D. Rai, J. L. Swanson, *Nucl. Technol.* **1981**, *54*, 107–112.
- [102] D. Gorman-Lewis, J. B. Fein, P. C. Burns, J. E. S. Szymanowski, J. Converse, *J. Chem. Thermodynamics* **2008**, *40*, 980–990.
- [103] J. J. Katz, E. Rabinowitch, *Chemistry of Uranium: Collected Papers*, United States Atomic Energy Commission, Technical Information Service Extension, **1958**.
- [104] G. Meinrath, *J. Alloys Compd.* **1998**, *275–277*, 777–781.
- [105] L. M. Toth, H. A. Friedman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 807–810.
- [106] B. A. Powell, Z. Dai, M. Zavarin, P. Zhao, A. B. Kersting, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 2698–2703.
- [107] J. M. Roach, K. V. Manukyan, A. Majumdar, S. Dede, A. G. Oliver, P. C. Burns, A. Aprahamian, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 18938–18949.

- [108] J. M. Elorrieta, L. J. Bonales, N. Rodríguez-Villagra, V. G. Baonza, J. Cobos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28209–28216.
- [109] G. C. Allen, P. A. Tempest, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2673–2677.
- [110] T. Gouder, R. Eloirdi, R. Caciuffo, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 8306.
- [111] J. M. Haschke, T. H. Allen, L. A. Morales, *Science* **2000**, *287*, 285–287.
- [112] B. Brendebach, N. L. Banik, C. M. Marquardt, J. Rothe, M. Denecke, H. Geckeis, *Radiochim. Acta* **2009**, *97*, 701–708.
- [113] M. Duvail, T. Dumas, A. Paquet, A. Coste, L. Berthon, P. Guilbaud, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 7894–7906.
- [114] S. D. Conradson, D. L. Clark, M. P. Neu, W. Runde, C. D. Tait, *Los Alamos Sci.* **2000**, *26*, 418–421.
- [115] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, P. Glatzel, *PRL* **2013**, *111*, 253002.
- [116] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 327–342.
- [117] M. A. Margulis, *High Energy Chem.* **2004**, *38*, 135–142.
- [118] C. Pétrier, E. Combet, T. Mason, *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 117–121.
- [119] H. Xu, B. W. Zeiger, K. S. Suslick, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2555–2567.
- [120] B. Verhaagen, D. Fernández Rivas, *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *29*, 619–628.
- [121] S. I. Nikitenko, L. Venault, R. Pflieger, T. Chave, I. Bisel, P. Moisy, *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17*, 1033–1040.
- [122] D. Chen, S. K. Sharma, A. Mudhoo, *Handbook on Applications of Ultrasound - Sonochemistry for Sustainability*, Taylor & Francis Group, **2012**.
- [123] M. Ashokkumar, J. Lee, S. Kentish, F. Grieser, *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 470–475.
- [124] J. P. Lorimer, T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 239–274.
- [125] M. Ashokkumar, *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 864–872.
- [126] M. L. Calvisi, O. Lindau, J. R. Blake, A. J. Szeri, *Phys. Fluids* **2007**, *19*, 047101 (1–15).
- [127] J. M. Pestman, J. B. F. N. Engberts, F. de Jong, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **2010**, *113*, 533–542.
- [128] J.-L. Laborde, C. Bouyer, J.-P. Caltagirone, A. Gérard, *Ultrasonics* **1998**, *36*, 581–587.
- [129] K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. McNamara, M. M. Mdleleni, M. Wong, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1999**, *357*, 335–353.
- [130] T. J. Mason, T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley, Ann Arbor, Michigan, **2002**.
- [131] K. S. Suslick, D. A. Hammerton, R. E. Cline, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5641–5642.
- [132] J. Lee, M. Ashokkumar, S. Kentish, F. Grieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16810–16811.
- [133] A. A. Ndiaye, R. Pflieger, B. Siboulet, S. I. Nikitenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2478–2481.
- [134] R. Pflieger, A. A. Ndiaye, T. Chave, S. I. Nikitenko, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 284–290.
- [135] S. I. Nikitenko, P. Martinez, T. Chave, I. Billy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9529–9532.
- [136] M. H. Entezari, P. Kruus, *Ultrason. Sonochem.* **1996**, *3*, 19–24.
- [137] R. J. Wood, J. Lee, M. J. Bussemaker, *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *38*, 351–370.
- [138] P. R. Gogate, A. M. Wilhelm, A. B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 325–330.
- [139] S. I. Nikitenko, C. Le Naour, P. Moisy, *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 330–336.
- [140] S. Zhang, J. H. Duncan, G. L. Chahine, *J. Fluid Mech.* **1993**, *257*, 147–181.
- [141] Y. Sugimoto, Y. Yamanishi, K. Sato, M. Moriyama, *JFCMV* **2015**, *03*, 135–143.
- [142] E. A. Brujan, T. Ikeda, Y. Matsumoto, *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2008**, *32*, 1188–1191.
- [143] O. Supponen, D. Obreschkow, P. Kobel, M. Tinguely, N. Dorsaz, M. Farhat, *Phys. Rev. Fluids* **2017**, *2*, 1–31.

- [144] T. J. Mason, A. J. Cobley, J. E. Graves, D. Morgan, *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 226–230.
- [145] B. Tajik, A. Abbassi, M. Saffar-Avval, A. Abdullah, H. Mohammad-Abadi, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2013**, *60*, 230–235.
- [146] J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, A. Mandroyan, L. Hallez, B. G. Pollet, *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 881–887.
- [147] A. A. Doinikov, A. Bouakaz, *J. Acoust. Soc. Am.* **2010**, *127*, 703–709.
- [148] E. L. Mead, R. G. Sutherland, R. E. Verrall, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1114–1120.
- [149] K. Makino, M. M. Mossoba, P. Riesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3537–3539.
- [150] K. Makino, M. M. Mossoba, P. Riesz, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1369–1377.
- [151] C. H. Fischer, E. J. Hart, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1954–1956.
- [152] D. N. Rassokhin, M. B. Gokzhaev, L. T. Bugaenko, G. V. Kovalev, *Mendeleev Commun.* **1994**, *4*, 25–27.
- [153] E. J. Hart, C. H. Fischer, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5989–5991.
- [154] C. H. Fischer, E. J. Hart, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 222–224.
- [155] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *22*, 51–58.
- [156] S. I. Nikitenko, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 649–653.
- [157] R. Pflieger, T. Chave, G. Vite, L. Jouve, S. I. Nikitenko, *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *26*, 169–175.
- [158] E. J. Hart, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4342–4347.
- [159] H. Harada, *Ultrason. Sonochem.* **1998**, *5*, 73–77.
- [160] S. I. Nikitenko, T. Chave, M. Viro, R. Pflieger, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 42–48.
- [161] E. J. Hart, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5992–5995.
- [162] Supeno, P. Kruus, *Ultrason. Sonochem.* **2000**, *7*, 109–113.
- [163] L. Venault, Ph. Moisy, S. I. Nikitenko, C. Madic, *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4*, 195–204.
- [164] P. Moisy, I. Bisel, F. Genvo, F. Rey-Gaurez, L. Venault, P. Blanc, *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8*, 175–181.
- [165] E. Dalodière, M. Viro, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *29*, 198–204.
- [166] L. Venault, P. Moisy, P. Blanc, C. Madic, *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8*, 359–366.
- [167] S. I. Nikitenko, *Ultrason. Sonochem.* **2004**, *11*, 139–142.
- [168] S. I. Nikitenko, M. Viro, P. Moisy, *Radiochim. Acta* **2022**, *110*, 453–470.
- [169] M. V. Nikonov, V. P. Shilov, *Radiochim. Acta* **1990**, *32*, 57–60.
- [170] T. Toraiishi, T. Kimura, M. Arisaka, *Chem. Commun.* **2007**, 240–241.
- [171] M. Viro, L. Venault, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2567–2574.
- [172] S. I. Nikitenko, M. V. Nikonov, A. Yu. Garnov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, *191*, 361–367.
- [173] E. Dalodière, M. Viro, T. Dumas, D. Guillaumont, M.-C. Illy, C. Berthon, L. Guerin, A. Rossberg, L. Venault, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 100–111.
- [174] F. Juillet, J. M. Adnet, M. Gasgnier, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, *224*, 137–143.
- [175] X. Beaudoux, M. Viro, T. Chave, G. Leturcq, G. Jouan, L. Venault, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8802–8815.
- [176] M. V. Nikonov, V. P. Shilov, *Radiochim. Acta* **1990**, *32*, 43–44.
- [177] Ph. Moisy, S. I. Nikitenko, L. Venault, C. Madic, *Radiochim. Acta* **1996**, *75*, 219–225.
- [178] T. V. Nguyen, T. Phong Huynh Nguyen, H. Cong Le, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2019**, *319*, 1321–1329.

- [179] M. Viro, S. Szenknect, T. Chave, N. Dacheux, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *J. Nucl. Mater.* **2013**, *441*, 421–430.
- [180] S. Lahiri, A. Mishra, D. Mandal, R. L. Bhardwaj, P. R. Gogate, *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *76*, 105667.
- [181] J. J. Hinman, K. S. Suslick, *Top Curr. Chem. (Z)* **2017**, *375*, 59–94.
- [182] K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto, Y. Yobiko, *Langmuir* **2001**, *17*, 7717–7720.
- [183] V. Jafari, A. Allahverdi, M. Vafaei, *Adv. Powder Technol.* **2014**, *25*, 1571–1577.
- [184] A. P. Nagvenkar, A. Deokar, I. Perelshtein, A. Gedanken, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 2124–2132.
- [185] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960–11961.
- [186] S. I. Nikitenko, P. Moisy, A. F. Seliverstov, P. Blanc, C. Madic, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 95–102.
- [187] S. I. Nikitenko, P. Moisy, P. Blanc, C. Madic, *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 1191–1199.
- [188] O. N. Batuk, D. V. Szabó, M. A. Denecke, T. Vitova, S. N. Kalmykov, *Radiochim. Acta* **2013**, *101*, 233–240.
- [189] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 1029–1036.
- [190] I. J. Schwerdt, C. G. Hawkins, B. Taylor, A. Brenkmann, S. Martinson, L. W. McDonald IV, *Radiochim. Acta* **2019**, *107*, 193–205.
- [191] L. E. Sweet, T. A. Blake, C. H. Henager, S. Hu, T. J. Johnson, D. E. Meier, S. M. Peper, J. M. Schwantes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2013**, *296*, 105–110.
- [192] H. R. Hoekstra, S. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *18*, 154–165.
- [193] P. C. Debets, *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 589–593.
- [194] D. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *18*, 207–210.
- [195] D. Jebaraj Mahildoss, T. N. Ravi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *294*, 87–91.
- [196] I. Llorens, P. L. Solari, B. Sitaud, R. Bes, S. Cammelli, H. Hermange, G. Othmane, S. Safi, P. Moisy, S. Wahu, C. Bresson, M. L. Schlegel, D. Menut, J.-L. Bechade, P. Martin, J.-L. Hazemann, O. Proux, C. Den Auwer, *Radiochim. Acta* **2014**, *102*, 957–972.
- [197] B. Sitaud, P. L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, H. Hermange, *J. Nucl. Mater.* **2012**, *425*, 238–243.
- [198] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537–541.
- [199] E. L. Tran, O. Klein-BenDavid, N. Teutsch, N. Weisbrod, *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 13275–13282.
- [200] D. A. Costanzo, R. E. Biggers, J. T. Bell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 609–622.
- [201] G. Chupin, C. Tamain, T. Dumas, P. L. Solari, P. Moisy, D. Guillaumont, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 4806–4817.
- [202] K. E. Knope, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6770–6772.
- [203] M. Cot-Auriol, M. Viro, T. Dumas, O. Diat, D. Menut, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 13147–13150.
- [204] S. W. Rabideau, R. J. Kline, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 680–682.
- [205] S. W. Rabideau, R. J. Kline, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 617–620.
- [206] S. Scheiner, M. Čuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1511–1521.
- [207] G. Swain, F. W. Bader, *Tetrahedron* **1960**, *10*, 182–199.
- [208] T. Kumagai, M. Kaizu, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, I. Hamada, Y. Morikawa, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 166101.
- [209] M. Ceriotti, W. Fang, P. G. Kusalik, R. H. McKenzie, A. Michaelides, M. A. Morales, T. E. Markland, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7529–7550.

- [210] N. W. Pettinger, R. E. A. Williams, J. Chen, B. Kohler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 3523–3531.
- [211] A. Kuzmin, J. Chaboy, *IUCrJ* **2014**, *1*, 571–589.
- [212] T. Dumas, M. Viroth, D. Menut, C. Tamain, C. Micheau, S. Dourdain, O. Diat, *J. Synchrotron Rad.* **2022**, *29*, 30–36.
- [213] K. E. Knope, R. E. Wilson, M. Vasiliu, D. A. Dixon, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9696–9704.
- [214] J. M. Haschke, *J. Nucl. Mater.* **2007**, *362*, 60–74.
- [215] L. Chatelain, R. Faizova, F. Fadaei-Tirani, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3021–3026.
- [216] N. P. Martin, C. Volkringer, N. Henry, X. Trivelli, G. Stoclet, A. Ikeda-Ohno, T. Loiseau, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5021–5032.
- [217] J. De Yoreo, *Nature Mater.* **2013**, *12*, 284–285.
- [218] G. R. Choppin, *Mar. Chem.* **2006**, *99*, 83–92.
- [219] T. Dumas, M. Guigue, P. Moisy, R. Colina-Ruiz, J. Mustre de Leon, M. Matara-Aho, P. L. Solari, M. Monfort, C. Moulin, M. R. Beccia, C. D. Auwer, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 2021–2024.
- [220] W. Runde, S. D. Reilly, M. P. Neu, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 3443–3449.
- [221] M. H. Lee, Y. J. Park, W. H. Kim, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007**, *273*, 375–382.
- [222] A. M. Lines, S. R. Adami, S. I. Sinkov, G. J. Lumetta, S. A. Bryan, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 9354–9359.
- [223] S. Chatterjee, J. M. Peterson, A. J. Casella, T. G. Levitskaia, S. A. Bryan, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 6826–6838.
- [224] I. Grenthe, B. Noren, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 2216–2229.
- [225] J. M. Cleveland, *Coordin. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 101–137.
- [226] S. W. Rabideau, H. D. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6145–6148.
- [227] J.-F. Vigier, D. Freis, O. Walter, O. Dieste Blanco, D. Bouëxière, E. Zuleger, N. Palina, T. Vitova, R. J. M. Konings, K. Popa, *CrystEngComm* **2022**, *24*, 6338–6348.
- [228] R. J. Abril, R. Eloirdi, D. Bouëxière, R. Malmbeck, J. Spino, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 7247–7252.
- [229] J. Leduc, J. I. Pacold, D. K. Shuh, C. Dong, S. Mathur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 12–18.
- [230] T. M. Nenoff, B. W. Jacobs, D. B. Robinson, P. P. Provencio, J. Huang, S. Ferreira, D. J. Hanson, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5185–5190.
- [231] M. C. Rath, S. Keny, D. B. Naik, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 9575–9582.
- [232] J. Manaud, J. Maynadié, A. Mesbah, M. O. J. Y. Hunault, P. M. Martin, M. Zunino, D. Meyer, N. Dacheux, N. Clavier, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3260–3273.
- [233] M. Cot-Auriol, M. Viroth, T. Dumas, O. Diat, X. Le Goff, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Dalton Trans.* **2023**, Accepted manuscript.
- [234] A. Landgren, H. Ramebäck, *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 75–82.
- [235] W. Cha, H.-K. Kim, H. Cho, H.-R. Cho, E. C. Jung, S. Y. Lee, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 36723–36733.
- [236] Y. Xu, B. A. S. Gustafson, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2001**, *70*, 395–419.
- [237] R. H. Betts, *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 1775–1779.
- [238] E. L. Shock, D. C. Sassani, H. Betz, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 4245–4266.
- [239] J. S. Pedersen, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 657–665.
- [240] T. Li, A. J. Senesi, B. Lee, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11128–11180.

- [241] L. Boldon, F. Laliberte, L. Liu, *Nano Rev.* **2015**, *6*, 25661.
- [242] G. Meinrath, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, *224*, 119–126.
- [243] K. Müller, V. Brendler, H. Foerstendorf, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10127–10134.
- [244] H. Jensen, J. H. Pedersen, J. E. Jorgensen, J. S. Pedersen, K. D. Joensen, S. B. Iversen, E. G. Sogaard, *J. Exp. Nanosci.* **2006**, *1*, 355–373.
- [245] H. Borchert, E. V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis, A. Kornowski, G. Grübel, H. Weller, *Langmuir* **2005**, *21*, 1931–1936.
- [246] P. Moeyaert, T. Dumas, D. Guillaumont, K. Kvashnina, C. Sorel, M. Miguirditchian, P. Moisy, J.-F. Dufrêche, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6511–6519.
- [247] C. Degueldre, P.-Y. Favarger, R. Rossé, S. Wold, *Talanta* **2006**, *68*, 623–628.
- [248] S. Lahiri, R. L. Bhardwaj, D. Mandal, P. R. Gogate, *Ultrason. Sonochem.* **2020**, *65*, 105066.
- [249] 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, *ACS Nano* **2008**, *2*, 847–856.
- [250] C. Falaise, H. A. Neal, M. Nyman, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6591–6598.
- [251] Y. J. Park, H. Y. Pyo, W. H. Kim, K. S. Chun, *Bull. Korean Chem. Soc* **1996**, *17*, 925–929.
- [252] M. P. Wilkerson, S. C. Hernandez, W. T. Mullen, A. T. Nelson, A. L. Pugmire, B. L. Scott, E. S. Sooby, A. L. Tamasi, G. L. Wagner, J. R. Walensky, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 10452–10462.
- [253] N. A. Brincat, S. C. Parker, M. Molinari, G. C. Allen, M. T. Storr, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12253–12264.
- [254] P. C. Burns, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, **2020**, p. B9780128035818117000.
- [255] P. C. Burns, A. L. Klingensmith, *Elements* **2006**, *2*, 351–356.
- [256] M. T. Weller, M. E. Light, T. Gelbrich, *Acta Cryst.* **2000**, *B56*, 577–583.
- [257] R. J. Finch, F. C. Hawthorne, R. C. Ewing, *Canad. Mineral.* **1998**, *16*, 831–845.
- [258] M. C. Kirkegaard, J. L. Niedziela, A. Miskowiec, A. E. Shields, B. B. Anderson, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7310–7323.
- [259] J. Pláčil, *Eur. J. Mineral.* **2018**, *30*, 237–251.
- [260] M. Cot-Auriol, M. Viro, C. Micheau, T. Dumas, X. Le Goff, C. Den Auwer, O. Diat, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 11498–11511.
- [261] C. Corbel, G. Sattonnay, S. Guilbert, F. Garrido, M.-F. Barthe, C. Jegou, *J. Nucl. Mater.* **2006**, *348*, 1–17.
- [262] F. Clarens, J. de Pablo, I. Díez-Pérez, I. Casas, J. Giménez, M. Rovira, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6656–6661.
- [263] B. J. Buck, A. L. Brock, W. H. Johnson, A. L. Ulery, *Soil Sediment Contam.* **2004**, *13*, 545–561.
- [264] V. Morosini, T. Chave, M. Viro, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *29*, 512–516.
- [265] P. D. Scott, D. Glasser, M. J. Nicol, *Dalton Trans.* **1977**, 1939–1946.
- [266] T. Dalger, S. Szenknect, F. Tocino, L. Claparede, A. Mesbah, P. Moisy, N. Dacheux, *J. Nucl. Mater.* **2018**, *510*, 109–122.
- [267] J.-H. Jang, B. A. Dempsey, W. D. Burgos, *Water Res.* **2006**, *40*, 2738–2746.
- [268] L. J. Bonales, F. Colmenero, J. Cobos, V. Timón, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 16575–16584.
- [269] J. Brugger, N. Meisser, B. Etschmann, S. Ansermet, A. Pring, *Am. Mineral.* **2011**, *96*, 229–240.

- [270] M. Schindler, F. C. Hawthorne, M. S. Freund, P. C. Burns, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 2488–2509.
- [271] M. Schindler, F. C. Hawthorne, M. S. Freund, P. C. Burns, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 2471–2487.
- [272] M. O. J. Y. Hunault, G. Lelong, L. Cormier, L. Galois, P.-L. Solari, G. Calas, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6858–6865.
- [273] P. G. Allen, D. K. Shuh, J. J. Bucher, N. M. Edelstein, C. E. A. Palmer, R. J. Silva, S. N. Nguyen, L. N. Marquez, E. A. Hudson, *Radiochim. Acta* **1996**, *75*, 1–23.
- [274] H. Moll, T. Reich, Z. Szabó, *Radiochim. Acta* **2000**, *88*, 411–415.
- [275] A. Krestou, D. Panias, *Eur. J. Min. Process. Environ. Protect.* **2004**, *4*, 1303–0868.
- [276] P. G. Allen, J. J. Bucher, D. L. Clark, N. M. Edelstein, S. A. Ekberg, J. W. Gohdes, E. A. Hudson, N. Kaltsoyannis, W. W. Lukens, M. P. Neu, P. D. Palmer, T. Reich, D. K. Shuh, C. D. Tait, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, *34*, 19.
- [277] K. Gückel, S. Tsushima, H. Foerstendorf, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10172.
- [278] H. A. Thompson, G. E. Brown, G. A. Parks, *Am. Mineral.* **1997**, *82*, 483–496.
- [279] L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1215–1249.
- [280] M. Amme, *Radiochim. Acta* **2002**, *90*, 399–406.
- [281] Z. Zhong, F. Chen, A. S. Subramanian, J. Lin, J. Highfield, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 489–495.
- [282] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [283] G. Raphael, R. Lallement, *Solid State Commun.* **1968**, *6*, 383–385.
- [284] H. Yasuoka, G. Koutroulakis, H. Chudo, S. Richmond, D. K. Veirs, A. I. Smith, E. D. Bauer, J. D. Thompson, G. D. Jarvinen, D. L. Clark, *Science* **2012**, *336*, 901–904.
- [285] T. F. Wall, S. Jan, M. Autillo, K. L. Nash, L. Guerin, C. L. Naour, P. Moisy, C. Berthon, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2450–2459.
- [286] M. Autillo, L. Guerin, D. Guillaumont, P. Moisy, H. Bolvin, C. Berthon, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12149–12157.

# Annexes



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

---

## I. Dissolution et concentration

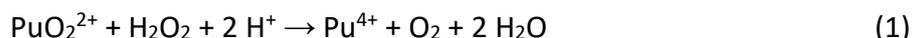
Les solutions à traiter contenant des colloïdes de plutonium, ainsi que des résidus d'oxyde de plutonium, ont été préalablement mélangées à une solution de HNO<sub>3</sub> concentré dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. De l'acide fluorhydrique a été ajouté en faible quantité (5 10<sup>-2</sup> M) et l'ensemble a été chauffé à reflux à l'aide d'un chauffe-ballon pendant plusieurs jours. En sortie de réfrigérant, un piège à soude a été utilisé afin de neutraliser les NO<sub>x</sub> issus de la décomposition de HNO<sub>3</sub> pendant le chauffage.

A la fin du traitement, la phase liquide a été séparée du solide résiduel par centrifugation puis analysée par spectroscopie d'absorption UV-Vis. La solution a ensuite été concentrée à l'aide d'un montage à distiller.

## II. Ajustement de l'acidité de la solution

Avant d'effectuer l'étape de purification, l'acidité de la solution de Pu(IV) a été ajustée à 7 M par ajout de HNO<sub>3</sub> concentré. Cette opération permet de favoriser la formation du complexe anionique hexa-nitrato de Pu(IV) qui pourra se fixer sur la résine échangeuse d'anions immobilisée dans la colonne, alors que les impuretés seront éluées.

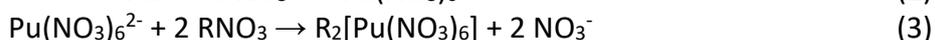
Le plutonium(VI) présent en solution a été réduit par ajout modéré de peroxyde de dihydrogène concentré (9,8 M) sous agitation. Cette opération a été suivie par spectroscopie d'absorption Vis-NIR (équation 1) jusqu'à l'obtention d'une solution contenant uniquement de Pu(IV).



L'acidité de la solution a été mesurée par titrimétrie potentiométrique par NaOH 0,1 M, en présence d'un excès d'oxalate d'ammonium.

## III. Purification sur résine

Pour réaliser l'étape de purification, la solution de Pu(IV) a été éluee sur une colonne Temflex contenant une résine anionique TEMEX MP1. Tout d'abord, la colonne a été conditionnée en milieu HNO<sub>3</sub> 7 M. A cette acidité, lors du dépôt sur la résine, le Pu(IV) est retenu en tête de colonne grâce à la formation de complexes anioniques en milieu nitrique concentré (équations 2 et 3).



Une fois que la totalité du plutonium a été fixée, la colonne a été lavée avec un volume équivalent de  $\text{HNO}_3$  7 M afin d'éliminer les impuretés qui n'ont pas été retenues sur la résine. Une solution de  $\text{HNO}_3$  0,5 M (250 mL) a ensuite été utilisée pour former des espèces cationiques de Pu(IV). Ces derniers n'étant pas fixés sur la colonne, il a ainsi été possible d'éluer le plutonium purifié en sortie de colonne (équation 4). Cette étape est illustrée en **Figure 4**.

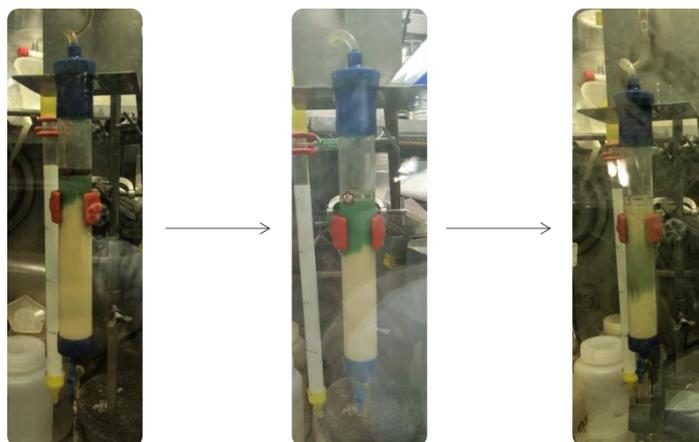
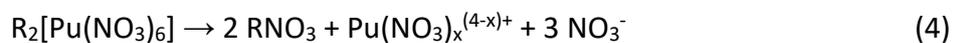


Figure 4 : Photographies de la colonne échangeuse d'anions prises lors de la purification d'une solution de plutonium.

L'évolution de l'élution a été suivie par spectroscopie d'absorption Vis-NIR et les fractions contenant du plutonium ont été séparées. La solution de Pu purifiée obtenue a ensuite été concentrée par chauffage (montage à distiller). Du peroxyde de dihydrogène a ensuite été ajouté pour réduire la fraction de Pu(VI) formée lors du chauffage. L'acidité finale a de nouveau été mesurée par titrimétrie potentiométrique. Pour cela, un faible volume de solution concentrée de Pu(IV) a été dilué dans une solution d'oxalate d'ammonium 0,2 M afin de complexer les ions plutonium en solution, puis le dosage a été réalisé avec une solution de NaOH 0,1 M. La concentration finale de la solution de Pu(IV) ainsi préparée était de  $0,575 \pm 0,010$  M dans  $\text{HNO}_3$  2,43 M (**Figure 5**).

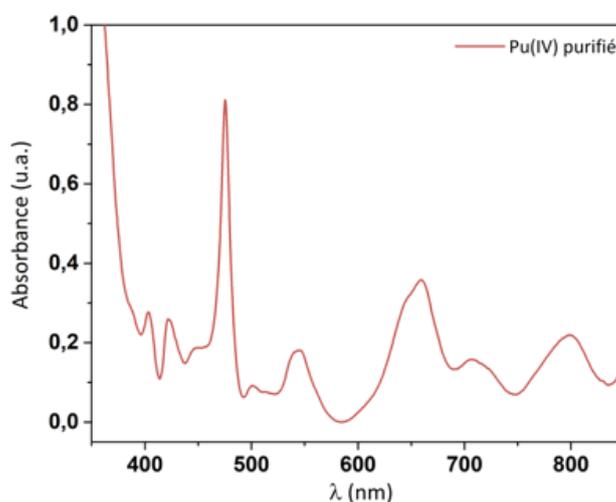


Figure 5 : Spectre d'absorption Vis-NIR de la solution concentrée de Pu(IV) en milieu nitrique et obtenue lors de la purification (dilution 100).

## Annexe 2 : Dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par spectroscopie d'absorption UV-Vis

Lorsqu'une solution aqueuse est soumise à une irradiation ultrasonore, la formation de peroxyde de dihydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) peut être observée du fait de la recombinaison des espèces radicalaires issues de la rupture homolytique des molécules de H<sub>2</sub>O générée par cavitation acoustique (voir **Chapitre I**). Le dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par colorimétrie repose sur la formation d'un complexe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ti(IV) de couleur jaune absorbant à 410 nm.

### I. Préparation de la solution de Ti(IV) et étalonnage

La solution de Ti(IV) a été préparée en dissolvant 810 mg de TiOSO<sub>4</sub> dans 7 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (18 M) en chauffant légèrement. De l'eau distillée a été ajoutée après dissolution totale du solide. Ensuite, le volume a été ajusté à 250 mL avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée, pour obtenir une concentration finale en Ti(IV) de 2 · 10<sup>-2</sup> M.

Une gamme d'étalonnage a été également préparée afin de déterminer le coefficient d'extinction molaire du complexe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ti(IV). Pour cela, des solutions étalon de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été obtenues par dilution d'une solution commerciale de peroxyde de dihydrogène à 30% (9,8 M), dont la concentration a été préalablement titrée par dosage colorimétrique au KMnO<sub>4</sub> en milieu acide. Les concentrations de la gamme étalon utilisée sont présentées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Concentration des solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la gamme d'étalonnage et leur absorbance correspondante à λ = 410 nm, après dilution avec la solution de TiOSO<sub>4</sub>.

Solution	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	Absorbance <sub>410 nm</sub> (u.a.)
0	0	0
1	0,05	0,033
2	0,1	0,072
3	0,2	0,152
4	0,5	0,372
5	1	0,729
6	1,5	1,081
7	2	1,411

Les solutions de la gamme d'étalonnage ont été diluées avec la solution de Ti(IV) afin de former le complexe d'intérêt. L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-Vis a permis d'observer une absorbance maximale pour une longueur d'onde égale à 410 nm (**Figure 6a**. et **Tableau 2**). La variation linéaire de l'absorbance à λ = 410 nm en fonction de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a permis de déduire le coefficient d'extinction molaire du complexe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ti(IV) (**Figure 6b.**). Selon la loi de Beer-Lambert (voir **Chapitre II**), le coefficient ε<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ti(IV)</sub> correspond à la pente de la droite d'étalonnage et est égal à 715 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

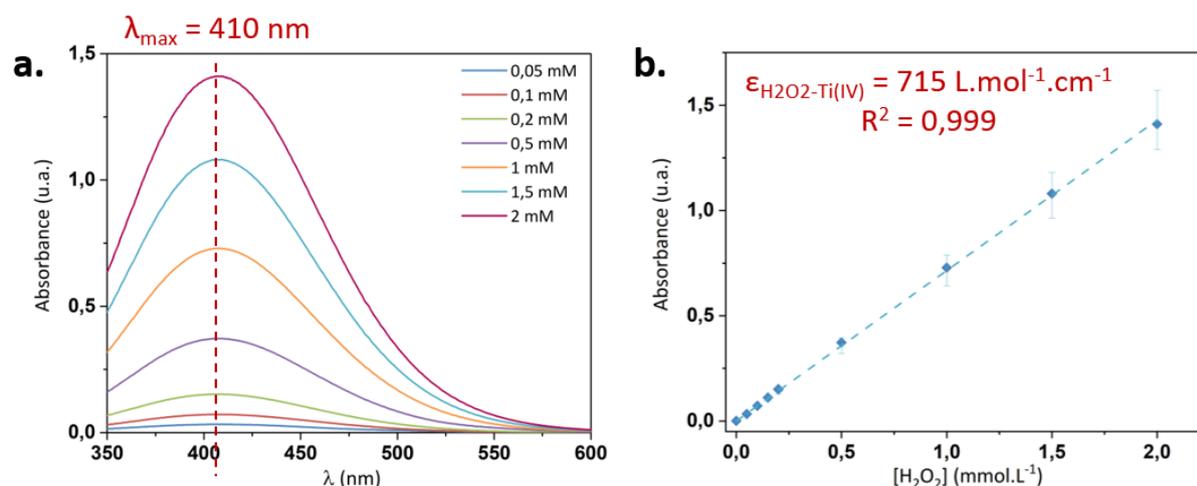


Figure 6 : (a) Spectres d'absorption UV-visible du complexe  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ti(IV)}$  obtenus pour différentes concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (b) Droite d'étalonnage correspondante représentant la variation de l'absorbance à  $\lambda = 410 \text{ nm}$  en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## II. Dosage de $\text{H}_2\text{O}_2$

Lors des sonolyses, la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de la solution traitée a pu être déterminée par colorimétrie en utilisant la solution de  $\text{Ti(IV)}$  décrite précédemment. Pour cela,  $500 \mu\text{L}$  de solution de  $\text{TiOSO}_4$  ont été ajoutés à un volume équivalent de solution à analyser après filtration (PTFE  $0,2 \mu\text{m}$ ). Les spectres d'absorption ont été enregistrés et l'absorbance à  $410 \text{ nm}$  du complexe  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ti(IV)}$  a été mesurée. La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pu être déduite en appliquant la loi de Beer-Lambert avec le coefficient d'extinction molaire obtenu lors de l'étalonnage.

## Annexe 3 : Méthode de déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR des solutions de plutonium

### I. Principe de déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR

Afin d'étudier l'évolution de la composition chimique des solutions de plutonium pendant la formation de colloïdes, les spectres d'absorption Vis-NIR ont été traités par déconvolution. Cette méthode repose sur le principe d'additivité de la loi de Beer-Lambert (équation 5). Ainsi, l'absorbance d'une solution ( $A_{\text{total}}$ ) correspond à la somme des absorbances ( $A_i$ ) des espèces  $i$  qui la constituent. Une fois ces coefficients estimés, il est possible de reconstituer le spectre expérimental (Figure 7).

$$A_{\text{total}} = \sum_i A_i = \sum_i \varepsilon_i(\lambda)[i] = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) a_i[\text{Pu}]_{\text{total}} \quad (5)$$

Avec,  $\varepsilon_i$  le coefficient d'extinction molaire de l'espèce  $i$  ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

$[i]$  la concentration en espèce  $i$  correspondant au spectre de référence ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$a_i$  la fraction d'espèce  $i$  par rapport à la concentration totale en Pu

$[\text{Pu}]_{\text{total}}$  la concentration totale en plutonium de la solution ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

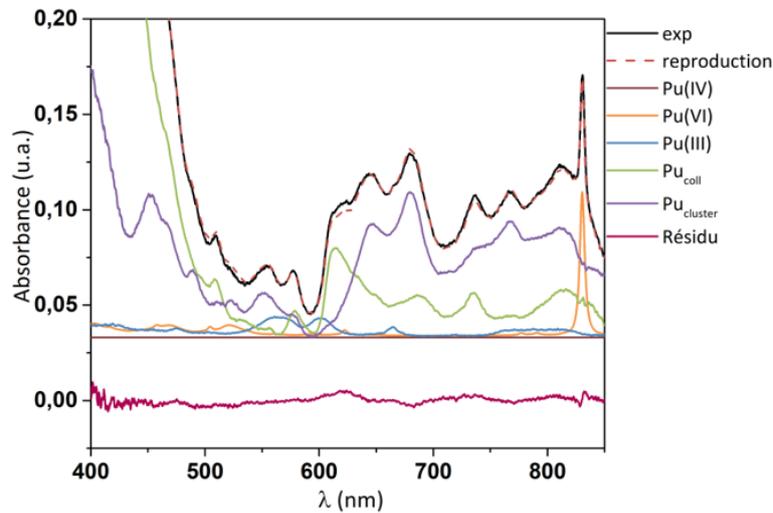


Figure 7 : Exemple de déconvolution d'un spectre d'absorption Vis-NIR. En noir le spectre expérimental et en pointillés rouges, le spectre simulé par la déconvolution. Pour information, la contribution de chaque espèce, ainsi que le spectre résiduel (en rouge), sont représentés.

Pour évaluer la qualité de la déconvolution, une erreur a été calculée en suivant l'équation (6). Ce paramètre correspond au carré de la différence d'absorbance entre le spectre expérimental ( $A_{\text{exp}}$ ) et le spectre simulé ( $A_{\text{repro}}$ ) par déconvolution.

$$\text{Error}_{\text{total}} = \sum_{\lambda} (A_{\text{exp}}(\lambda) - A_{\text{repro}}(\lambda))^2 \quad (6)$$

## II. Spectres de référence

### II.1. Espèces de Pu ioniques

Les espèces de Pu ioniques prises pour références sont Pu(IV), Pu(III) et Pu(VI) en milieu  $\text{HNO}_3$  1 M. Les spectres d'absorption Vis-NIR sont présentés en **Figure 8**. Les concentrations correspondantes sont données dans le **Tableau 3**. Pour le Pu(IV), il n'a pas été rapporté de différences entre l'espèce ionique et les premiers produits d'hydrolyse de Pu(IV) dans la littérature.<sup>[77]</sup> Un unique spectre de référence a donc été utilisé pour Pu(IV).

Dans le cas des études en présence d'ions chlorure (voir **Chapitre IV**), le spectre de référence de Pu(VI) a été adapté, du fait de sa complexation avec  $\text{Cl}^-$ . Les spectres des ions plutonyle en présence de chlorures sont présentés en **Annexe 6**.

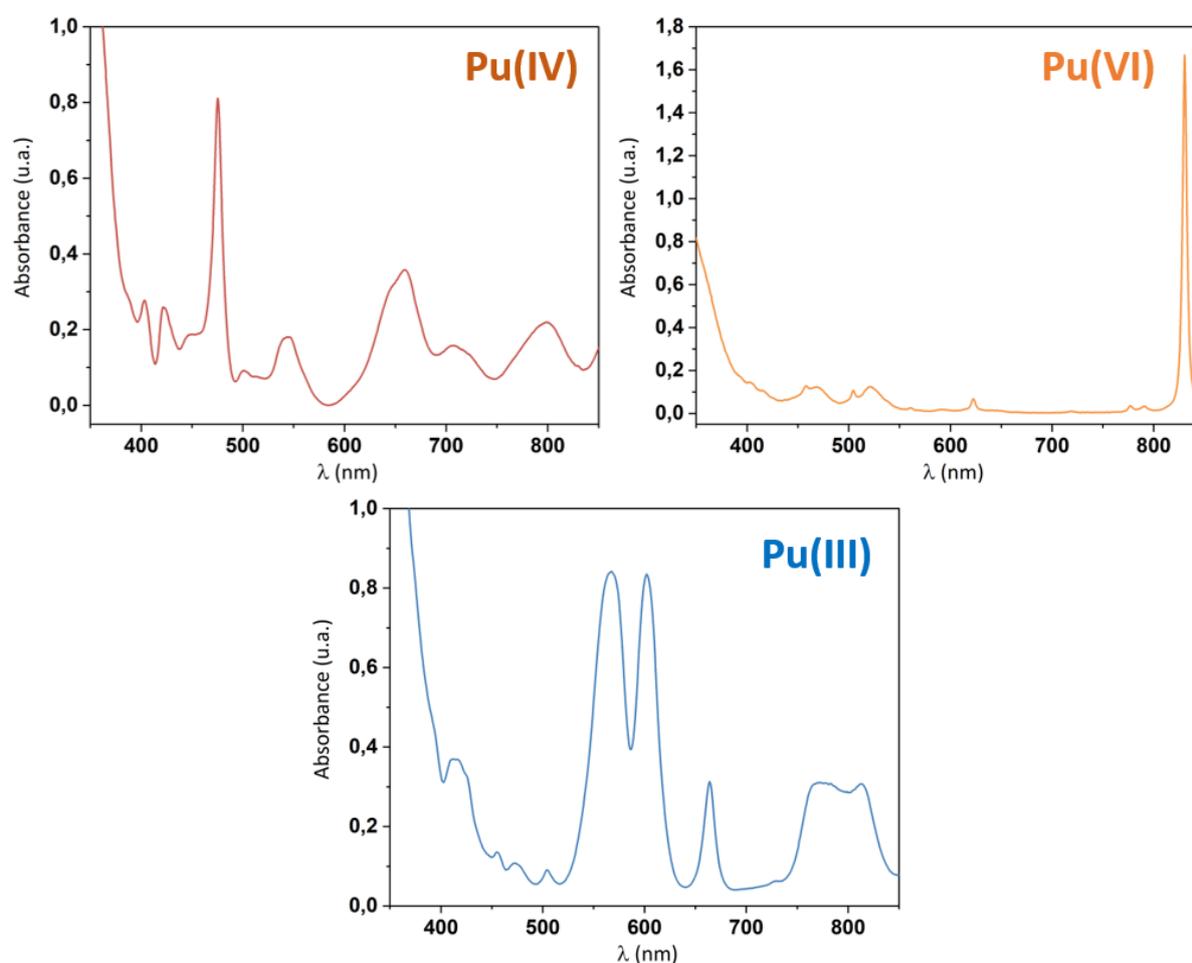


Figure 8 : Spectres d'absorption Vis-NIR mesurés en milieu nitrique pour Pu(IV), Pu(VI) et Pu(III). Les concentrations des différentes solutions de Pu sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) et concentrations (C) des solution de référence pour les espèces de Pu en milieu nitrique.<sup>[195]</sup>

Espèce	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	C (mol.L <sup>-1</sup> )
Pu(III)	601	39	0,02
Pu(IV)	475	70	0,01
Pu(VI)	830	370	0,003
Pu <sub>coll</sub>	616	17	0,005
Pu <sub>cluster</sub>	-	-	0,003

## II.2. Espèces polynucléaires de Pu(IV)

Pour obtenir un spectre de référence d'une suspension colloïdale de Pu(IV), il a été considéré qu'après plus d'un mois de vieillissement, la conversion du plutonium en colloïde était totale, à l'exception du signal de Pu(VI) visible à 830 nm et en l'absence. La présence de Pu(III) a été négligée du fait de sa faible signature spectrale. Le spectre de référence utilisé pour la suspension colloïdale de Pu(IV) a finalement été obtenu après soustraction de la contribution de Pu(VI) (**Figure 9a.**). Cette approche a permis de déduire la concentration et donc le coefficient d'extinction molaire correspondants (**Tableau 3**).

Concernant le spectre du cluster de Pu(IV) hexanucléaire, il a été obtenu par déconvolution du spectre d'absorption Vis-NIR mesuré directement après dilution d'une solution de Pu(IV) concentrée dans de l'eau pure. Pour ce faire, la contribution des espèces ioniques de Pu (Pu(III), Pu(IV), Pu(VI)) et du colloïde de Pu(IV) ont été soustraites au spectre expérimental et le spectre résiduel a été attribué au cluster oxo-hydroxo de Pu(IV) après comparaison avec la littérature (**Figure 9b.**)<sup>[201]</sup> La concentration correspondante a pu ensuite être déduite.

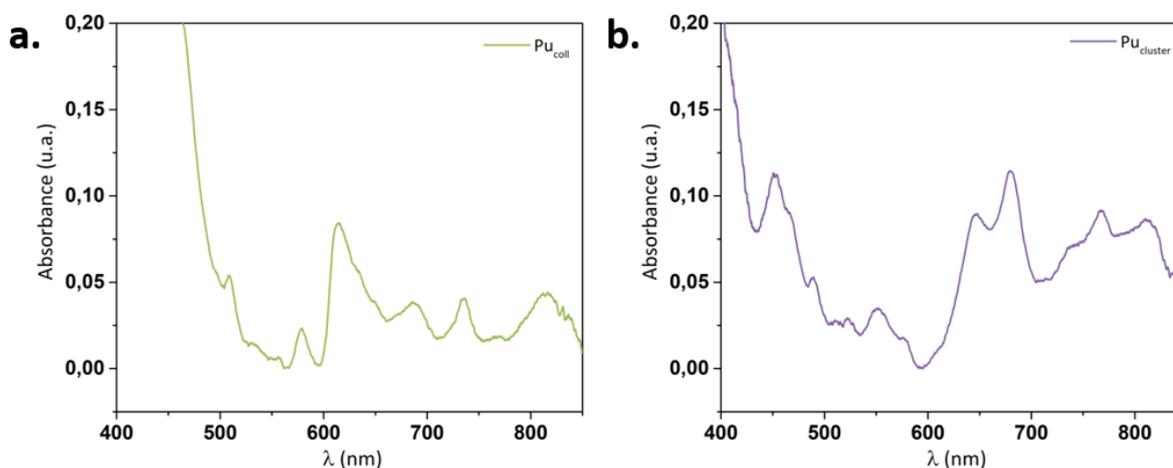


Figure 9 : Spectres d'absorption Vis-NIR de référence pour (a) les colloïdes de Pu(IV) et (b) le cluster hexanucléaire de Pu(IV), en milieu nitrique. Les concentrations des différentes solutions de Pu sont données dans le Tableau 3.



## Annexe 4 : Déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O

Les spectres d'absorption acquis dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O ont été déconvolués, en utilisant des spectres de référence des différentes espèces de Pu mesurés en milieu H<sub>2</sub>O (voir **Annexe 3**). Nous avons considéré que ces spectres étaient identiques quel que soit le milieu.

Tableau 4 : Composition de la solution de Pu (5mM) lors de la synthèse de colloïdes de Pu(IV) dans H<sub>2</sub>O obtenue par déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR.

Temps (min)	Concentration en plutonium dans H <sub>2</sub> O (mmol.L <sup>-1</sup> )					Erreur totale
	Pu(IV)	Pu(VI)	Pu(III)	Pu <sub>coll</sub>	Pu <sub>cluster</sub>	
0	5	0	0	0	0	-
2	0,07	0,13	0,25	1,70	2,92	< 0,001
10	0,07	0,14	0,30	2,63	1,94	0,009
20	0,05	0,14	0,33	3,22	1,33	0,020
30	0,05	0,13	0,27	3,61	0,93	0,031
40	0,06	0,13	0,26	3,84	0,71	0,037
50	0,02	0,13	0,25	3,96	0,64	0,037
60	0,02	0,12	0,24	4,03	0,59	0,037

Tableau 5 : Composition de la solution de Pu (5mM) lors de la synthèse de colloïdes de Pu(IV) dans D<sub>2</sub>O obtenue par déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR.

Temps (min)	Concentration en plutonium dans D <sub>2</sub> O (mmol.L <sup>-1</sup> )					Erreur totale
	Pu(IV)	Pu(VI)	Pu(III)	Pu <sub>coll</sub>	Pu <sub>cluster</sub>	
0	5	0	0	0	0	-
2	0,87	0,39	1,16	0,84	1,17	1,05
10	0,64	0,62	1,42	1,17	0,44	0,62
20	0,55	0,66	1,49	1,43	0,36	0,69
30	0,30	0,65	1,50	1,53	0,30	0,43
40	0,21	0,65	1,49	1,62	0,29	0,44
50	0,12	0,63	1,48	1,68	0,31	0,45
60	0,07	0,63	1,45	1,74	0,31	0,45

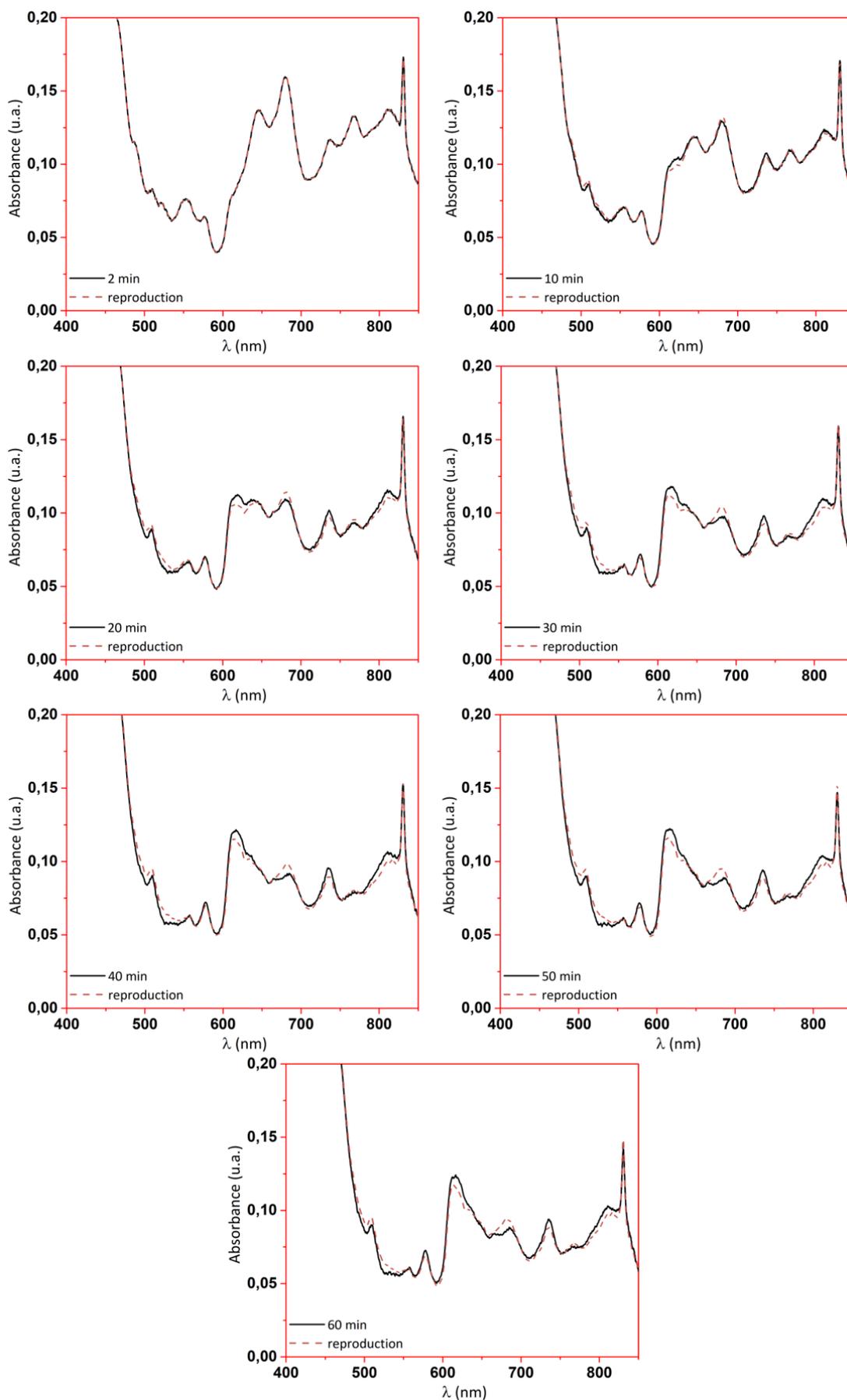


Figure 10 : Spectres d'absorption Vis-NIR expérimentaux acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans  $H_2O$  (en noir) et leur reproduction obtenue par déconvolution (en pointillés rouges).

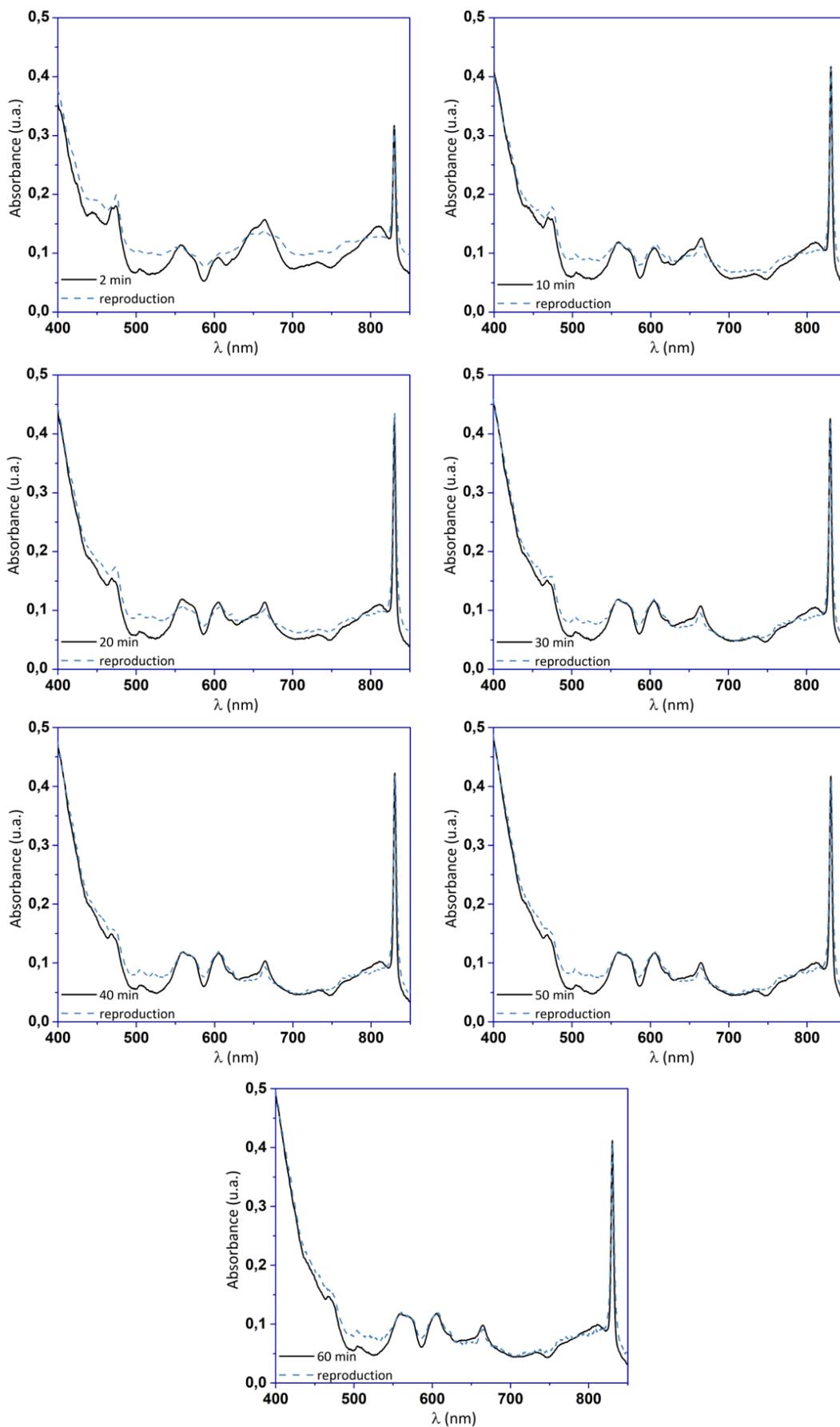


Figure 11 : Spectres d'absorption Vis-NIR expérimentaux acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans D<sub>2</sub>O (en noir) et leur reproduction obtenue par déconvolution (en pointillés bleus).



## Annexe 5 : Spectres d'absorption Vis-NIR des ions plutonyle en présence de chlorures

Une solution de Pu(VI) concentrée (la préparation est détaillée dans le **Chapitre II**) a été diluée dans différents électrolytes ayant des concentrations en ions chlorure variables (de 1 M à 10 M), pour atteindre une concentration finale en Pu de 2 mM. Les spectres d'absorption correspondants sont présentés en **Figure 12** et ont pu être attribués aux différents complexes Pu(VI)-chloro en accord avec la littérature.<sup>[220]</sup>

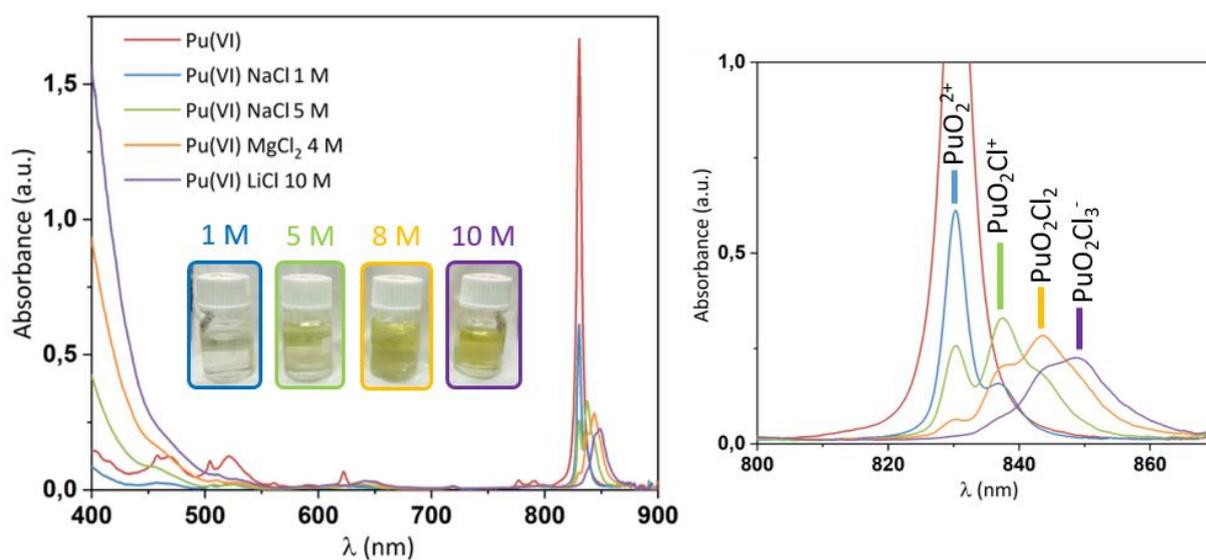


Figure 12 : Spectres d'absorption Vis-NIR du plutonium (VI) ( $[Pu] = 2 \text{ mM}$ ) en présence d'ions chlorure à différentes concentrations.



## Annexe 6 : Déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans les sels

Les spectres d'absorption acquis dans NaCl 1 M et NaNO<sub>3</sub> 1 M ont été déconvolués, en utilisant des spectres de référence des différentes espèces de Pu mesurés en milieu H<sub>2</sub>O (voir **Annexe 3**). Nous avons considéré que ces spectres étaient identiques quel que soit le milieu. Une exception a été faite pour le Pu(VI), pour lequel le spectre a été mesuré en milieu chlorure (voir **Annexe 5**) avant d'être utilisé pour traiter les données acquises dans NaCl 1 M.

Tableau 6 : Composition de la solution de Pu (5mM) lors de la synthèse de colloïdes de Pu(IV) dans NaCl 1 M obtenue par déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR.

Temps (min)	Concentration en plutonium dans NaCl 1 M (mmol.L <sup>-1</sup> )					Erreur totale
	Pu(IV)	Pu(VI)	Pu(III)	Pu <sub>coll</sub>	Pu <sub>cluster</sub>	
0	5	0	0	0	0	-
2	0,65	0,66	1,4	0,58	2,2	0,10
10	0,01	0,8	2,0	1,9	1,3	0,18
20	0,05	0,78	2,2	2,4	0,95	0,11
30	0,05	0,70	2,2	2,7	0,75	0,13
40	0,08	0,66	2,2	2,9	0,64	0,070
50	0,02	0,60	2,2	3,1	0,60	0,083
60	0,02	0,60	2,2	3,2	0,54	0,055

Tableau 7 : Composition de la solution de Pu (5mM) lors de la synthèse de colloïdes de Pu(IV) dans NaNO<sub>3</sub> 1 M obtenue par déconvolution des spectres d'absorption Vis-NIR.

Temps (min)	Concentration en plutonium dans NaNO <sub>3</sub> 1 M (mmol.L <sup>-1</sup> )					Erreur totale
	Pu(IV)	Pu(VI)	Pu(III)	Pu <sub>coll</sub>	Pu <sub>cluster</sub>	
0	5	0	0	0	0	-
2	1,3	0,26	0,50	2,2	0,98	0,067
10	0,01	0,29	0,70	2,9	0,84	0,11
20	0,05	0,27	0,80	3,3	0,56	0,10
30	0,05	0,25	0,66	3,5	0,56	0,30
40	0,09	0,24	0,60	3,6	0,56	0,41
50	0,02	0,22	0,60	3,7	0,55	0,50
60	0,02	0,21	0,60	3,8	0,51	0,49

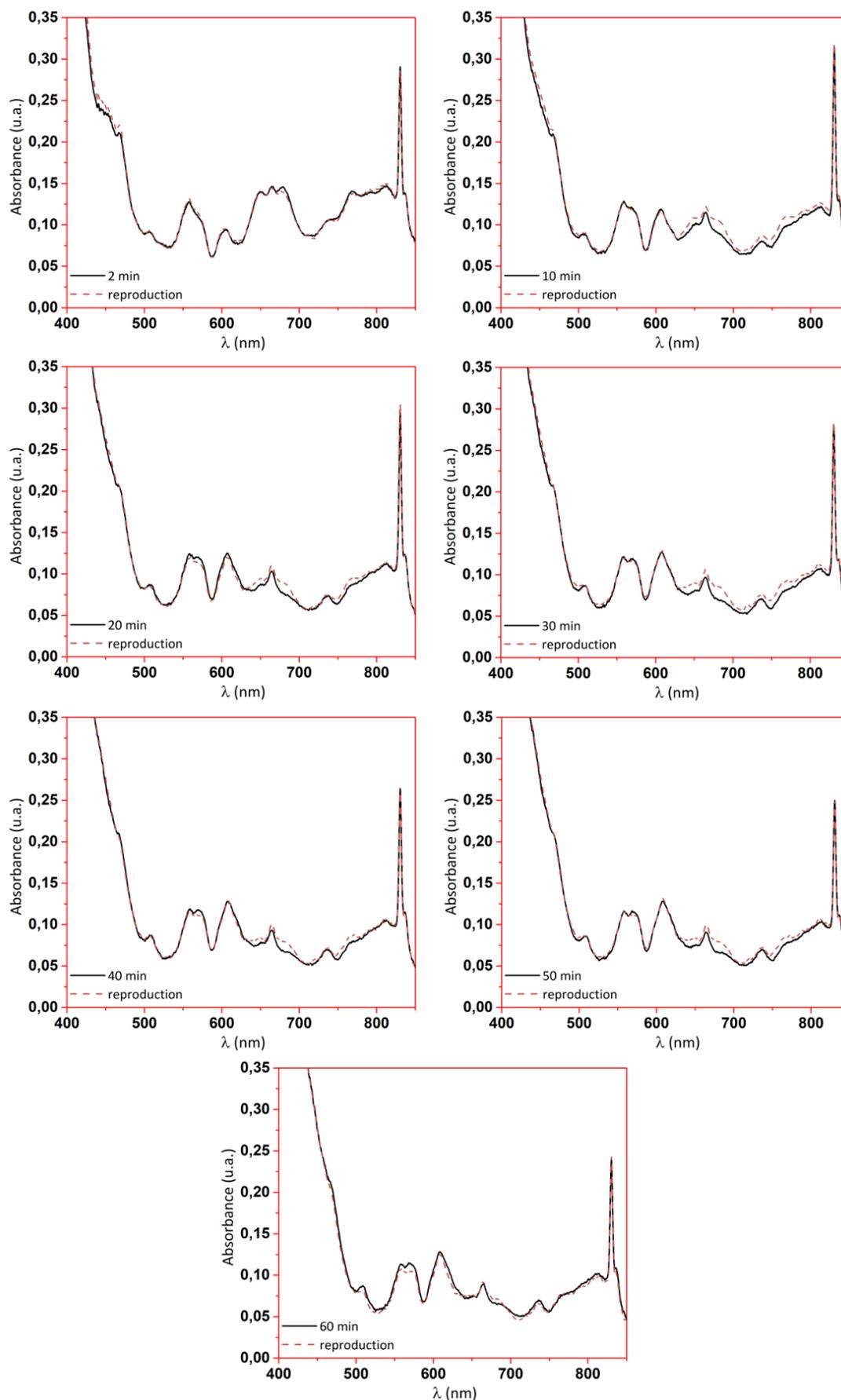


Figure 13 : Spectres d'absorption Vis-NIR expérimentaux acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans NaCl 1 M (en noir) et leur reproduction obtenue par déconvolution (en pointillés rouges).

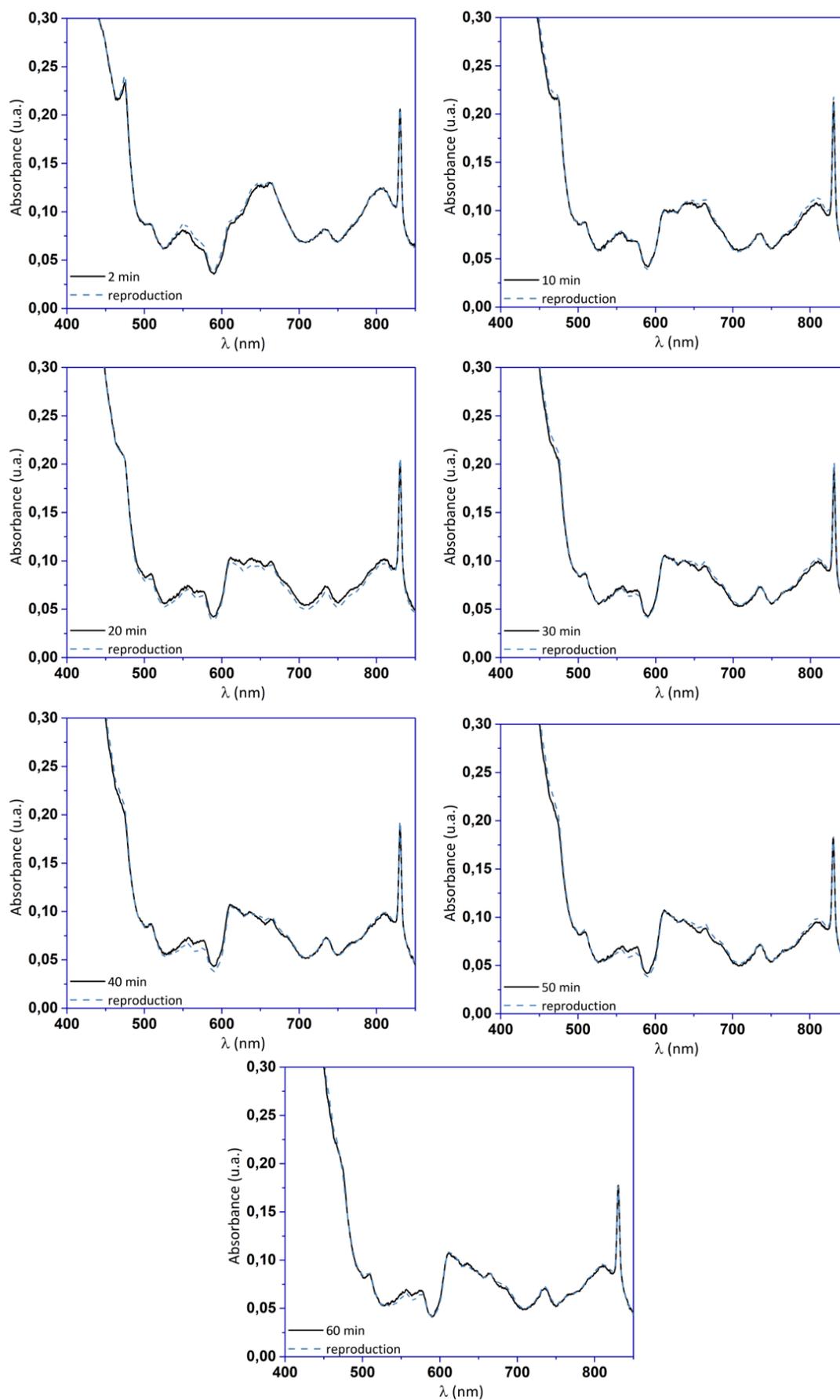


Figure 14 : Spectres d'absorption Vis-NIR expérimentaux acquis lors de la synthèse des colloïdes de Pu(IV) dans  $\text{NaNO}_3$  1 M (en noir) et leur reproduction obtenue par déconvolution (en pointillés bleus).



## Annexe 7 : Mesures de susceptibilité magnétique – méthodologie et préparation des échantillons

### I. Mesure de la susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique peut se définir comme la capacité d'un élément à s'aimanter lors d'une exposition à un champ magnétique. Les spectres RMN (analyse des atomes de fluor) de solutions de plutonium ont été mesurés avec un spectrophotomètre Agilent DD2 (400 MHz), au laboratoire LN1 (Atalante). Pour l'analyse, la méthode d'Evans a été appliquée avec un système de double-tube (**Figure 15**). Le premier tube contient du perfluoro-tert-butanol (PFTB) qui sert de référence. Un deuxième tube, inséré dans le premier, contient l'échantillon mélangé à du PFTB (1 mM).

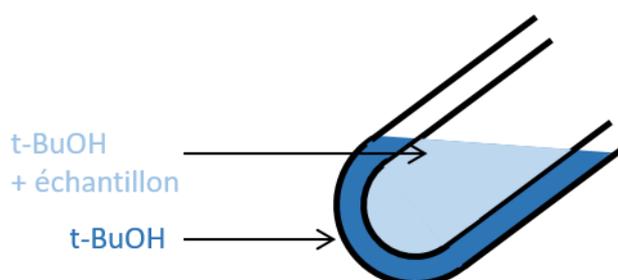


Figure 15 : Schéma du système de double-tube utilisé pour les mesures de susceptibilité magnétique.

La méthode d'Evans repose sur la mesure de la différence de déplacement chimique ( $\Delta\delta$ ) par rapport aux atomes de fluor, entre les signaux de PFTB de référence et de l'échantillon.<sup>[282]</sup> La susceptibilité magnétique molaire ( $\chi_M$ ) peut être déduite en appliquant l'équation (7). Les mesures ont été réalisées sur un intervalle de température compris entre 5 et 45 °C, avec un pas de 5 °C. La stabilité des échantillons a été vérifiée après mesure RMN par spectroscopie d'absorption Vis-NIR.

$$\chi_M = \frac{3\Delta\delta}{10^3 C} \quad (7)$$

Avec,  $\chi_M$  la susceptibilité magnétique molaire de l'échantillon ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\Delta\delta$  la variation du déplacement chimique du signal du PFTB entre la référence et la solution d'analyse

C la concentration de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

### II. Préparation des échantillons

Les colloïdes hydrolytiques ( $[\text{Pu}] = 9 \text{ mM}$ ) ont été préparés par dilution d'une solution de Pu(IV) concentrée dans un mélange de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{D}_2\text{O}$  (75:25), sous agitation magnétique. La solution a été analysée par RMN après plus de deux semaines de vieillissement (**Figure 16**).

Les clusters oxo-hydroxo de Pu(IV) ont été synthétisés en accord avec les travaux de Tamain *et al.*<sup>[91]</sup> Les cristaux de clusters sont obtenus en diluant une solution concentrée de Pu(IV) dans une solution de DOTA (rapport Pu/DOTA = 1:5, [Pu] = 30 mM), puis ils sont dissous dans de l'acide nitrique 0,01 M contenant 25% de D<sub>2</sub>O. Ce protocole a été choisi afin d'éviter la présence d'autres espèces de Pu dans la solution. Le spectre d'absorption correspondant est présenté en **Figure 16** (en rouge).

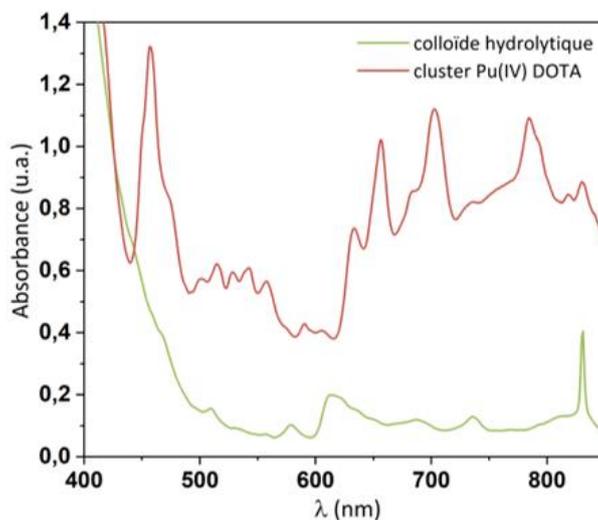


Figure 16 : Spectres d'absorption Vis-NIR du colloïde hydrolytique et du cluster oxo-hydroxo de Pu(IV) analysés par RMN.

## Résumé

---

La chimie des actinides (An) est extrêmement riche et complexe, et de manière générale, est bien référencée dans la littérature. Cependant, il existe peu de données sur les colloïdes d'actinides, en particulier sur ceux résultant des propriétés d'hydrolyse des cations An (colloïdes intrinsèques) et sur les mécanismes de formation mis en jeu. Les propriétés physico-chimiques de ces espèces en lien avec leur structure (taille, morphologie, structure locale, etc.) présentent un intérêt fondamental, ainsi qu'un intérêt technologique pour la préparation du combustible nucléaire avancé. Une attention particulière leur est également accordée au sujet de leur présence avérée dans l'environnement et de leur rôle potentiel dans la migration de la radioactivité. Ces travaux de thèse ont pour objectif d'approfondir la connaissance sur les colloïdes intrinsèques d'uranium et de plutonium, notamment en apportant une meilleure compréhension de leurs mécanismes de formation et de leurs propriétés structurales. Ces informations pourront apporter une meilleure connaissance fondamentale de ces espèces et ainsi contribuer à mieux prédire leur comportement en conditions environnementales ou industrielles, mais également maîtriser leur formation dans le cadre d'applications industrielles potentielles. Dans un premier temps, les mécanismes de formation des colloïdes intrinsèques de Pu(IV) ont été étudiés, en réalisant des études cinétiques dans différents milieux (H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O ou électrolytes). Un effet isotopique cinétique a été observé et attribué à la différence d'énergie au point zéro des liaisons OH et OD. Ces travaux ont également permis d'observer, pour la première fois, la participation d'un intermédiaire réactionnel (cluster oxo-hydroxo de Pu(IV)) dans le mécanisme de formation des colloïdes intrinsèques de Pu(IV). D'un autre côté, des nanoparticules colloïdales d'uranium (IV) et d'uranium (VI) ont été préparées sous irradiation ultrasonore. Ces travaux ont permis de montrer que la sonochimie offre une alternative aux méthodes de préparation existantes. Les espèces colloïdales d'uranium et de plutonium ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques de laboratoire et synchrotron (SAXS, XAS, MET, etc.) dans le but de proposer un mécanisme de formation et apporter des informations sur leurs structures et morphologies.

## Abstract

---

The chemistry of actinides (An) is extremely rich and complex, and generally well referenced in the literature. However, there is only few data on actinide colloids, in particular on those resulting from the hydrolysis properties of An cations (intrinsic colloids) and on the related formation mechanisms. The physico-chemical properties of these species in relation with their structure (size, morphology, local structure, etc.) are of fundamental interest, as well as technological purpose for the preparation of advanced nuclear fuel. Particular attention is also given to the observation of colloidal An nanoparticles in the environment and their potential role in the migration of radioactivity. The aim of this work is to improve the knowledge of intrinsic uranium and plutonium colloids, in particular by providing a better understanding of their formation mechanisms and their structural properties. This information could provide a better fundamental knowledge of these species and contribute to a better prediction of their behaviour in environmental or industrial conditions but also to a possible control their formation in the context of potential industrial applications. In a first step, the formation mechanisms of intrinsic Pu(IV) colloids were studied, by carrying out kinetic studies in different media (H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O or electrolytes). A kinetic isotopic effect was observed and attributed to the difference in zero-point energy of the OH and OD bonds. This work also allowed us to observe, for the first time, the participation of a reaction intermediate (oxo-hydroxo cluster of Pu(IV)) in the formation mechanism of intrinsic Pu(IV) colloids. On the other hand, colloidal nanoparticles of uranium (IV) and uranium (VI) were prepared under ultrasound irradiation. This work showed that sonochemistry offers an alternative to existing preparation methods. The uranium and plutonium colloidal species were characterised using state-of-the-art techniques (synchrotron and laboratory techniques including SAXS, XAS, TEM, etc.) in order to propose a formation mechanism and provide information on their structures and morphologies.