Caractérisation structurale d'oxydes mixtes MIV1-xLnIIIxO2-x/2 (M = Ce, Th) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale.

Denis Horlait

▶ **To cite this version:**

Denis Horlait. Caractérisation structurale d'oxydes mixtes MIV1-xLnIIIxO2-x/2 (M = Ce, Th) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale.. Chimie inorganique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2011. Français. NNT : . tel-00769666

HAL Id: tel-00769666

https://theses.hal.science/tel-00769666

Submitted on 2 Jan 2013

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.

Université Montpellier 2

ED 459 : Sciences Chimiques Balard

Thèse présentée par

Denis Horlait

pour obtenir le grade de docteur en sciences de l'université Montpellier 2.

Caractérisation structurale d'oxydes mixtes $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$ (M = Ce, Th) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale.

Travaux réalisés à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Directeur de thèse : N. Dacheux

Encadrant de thèse : N. Clavier

Soutenance effectuée le 06/12/2011

Jury :

Dr. Nicolas Clavier – *Institut de Chimie Séparative de Marcoule*	Examinateur
Pr. Nicolas Dacheux – *Institut de Chimie Séparative de Marcoule*	Directeur de thèse
Dr. Thierry Loiseau – *Université Lille 1 / ENSC-Lille*	Rapporteur
Dr. Nathalie Moncoffre – *Institut de Physique Nucléaire de Lyon*	Rapporteur
Dr. Claire le Naour – *Institut de Physique Nucléaire d'Orsay*	Examinateur
Pr. Jerzy Zajac – *Université Montpellier 2*	Examinateur

Version du 03/01/2012

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je souhaite remercier au plus haut point le professeur ***Nicolas Dacheux*** *qui m'a accueilli au sein du tout nouvel* ***I****nstitut de* ***C****himie* ***S****éparative de* ***M****arcoule au* ***L****aboratoire des* ***I****nterfaces de* ***M****atériaux en* ***E****volution et qui a dirigé mon travail de thèse. Il m'est difficile de décrire succinctement toute la gratitude que j'éprouve envers le « Chef ! », une personne exemplaire, qui malgré sa charge de travail sait toujours se rendre disponible pour ses étudiants.*

Evidemment, je remercie tout autant ***Nicolas Clavier*** *qui a co-encadré mon travail de thèse et a toujours été présent pour me soutenir et m'aider dans mon travail. Ces deux personnes sont d'autant plus méritantes puisque ils ont eu la patience de travailler avec mon caractère (un peu) obtus, qu'ils ont même finit par adoucir!*

Je tiens également à remercier ***Stéphanie Szenknect****, arrivée en cours de route, pour sa gentillesse et pour son soutien aux cours des derniers mois de rédaction.*

J'adresse des remerciements sincères à Madame ***Nathalie Moncoffre*** *et à Monsieur* ***Thierry Loiseau*** *pour avoir acceptés d'être rapporteurs de ma thèse ainsi qu'à Madame* ***Claire Le Naour*** *et Monsieur le Professeur* ***Jerzy Zajac*** *pour avoir fait partie de mon jury de soutenance.*

Tout ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes gérant les divers appareillages que j'ai eu la chance d'utiliser, mes sincères remerciements vont donc à :

Jacques Dauby *(ATALANTE) et* ***Véronique Dubois*** *pour les ICP-AES,*

Nicole Barré *(IPN d'Orsay),* ***Valérie Magnin*** *et* ***Bruno Corso*** *pour la DRX,*

En ce qui concerne les travaux de microscopie électronique, je tiens à remercier ***Henri-Pierre Brau****,* ***Renaud Podor*** *et* ***Johann Ravaux*** *pour leurs patiences, leurs écoutes et pour m'avoir offert la possibilité de piloter le MEB environnemental.*

*Je voudrais de manière générale remercier l'ensemble du personnel de l'ICSM pour leur sympathie et la bonne ambiance générale instaurée sous l'égide d'****André Gueyne****. Espérons à ce propos que les « pots des stagiaires » et « repas de noël » perdurent.*

Je tiens à saluer mes camarades : ***Victor Richard*** *(copain Victor…),* ***Romain Cavalier*** *(Un cavalier…) et* ***Florent Tocino****, anciens stagiaires ayant contribué à l'avancée de cette thèse ainsi que les autres stagiaires passés au LIME :* ***Stéphanie Wipff****,* ***Franck Orrico*** *,* ***Nicolas Thèral*** *et « le paresseux »* ***Julien Martinez****, ce dernier s'étant depuis mué en bon thésard obéissant.*

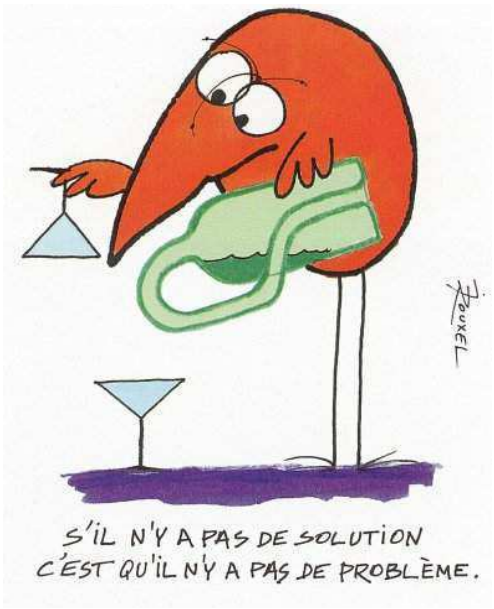
J'ai partagé, la plupart de ces trois années, mon bureau avec trois personnes formidables qui sont ***Laurent Claparède*** *dit « le Cake », le Bagnolais* ***Thomas Demars*** *et* ***Dan*** *« What the fuck men ! »* ***Costin*** *(alias coin-coin) ; ce dernier nous aura fait tellement rire (souvent involontairement). Je tiens donc à les remercier tous les trois pour leur bonne humeur et pour leur soutien quotidien.*

J'ai également une pensée pour les autres thésards ou post-doc côtoyés dans le cadre de l'association Aisther ou de l'ICSM, en particulier ***Xavier Crozes***, ***Thomas Dumas***, ***Carole Delchet***, ***Fanny Crétaz*** *et* ***Adel « Rocket Man » Mesbah****.*

Enfin, je souhaite exprimer ma plus grande reconnaissance à ma femme ***Laurence*** *et à* ***mes parents****, qui m'ont toujours soutenu dans mes choix et aidé tout au long de mes études. Tout cela n'aurait pas été possible sans eux.*

Je tiens également à remercier ma belle-mère « Anisss » pour son soutien. J'ai aussi une très forte pensée envers mon beau-père « ***El Padre*** *», décédé l'an dernier ; je suis sûr qu'il est là-haut fier de notre réussite, de ma thèse, mais surtout de notre fils* ***Daniel****, né le 2 mai 2010, qui est l'actuel rayon de soleil de notre vie.*

Je terminerai par un trait de légèreté avec deux sentences qui me sont chères :



INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Synthèse et caractérisations des oxalates et oxydes 5

I.A Etat de l'art 5

I.A-1. Structures cristallines des oxalates d'actinides et/ou de lanthanides 5

I.A-1.1. Oxalate de thorium 6

I.A-1.2. Oxalates à valence mixte IV/III à base de thorium 6

I.A-1.3. Oxalates d'éléments lanthanide trivalents 7

I.A-1.4. Organisations structurales des oxalates 7

I.A-2. Conversion thermique d'oxalates en oxyde 9

I.A-2.1. Décomposition de l'oxalate de thorium 9

I.A-2.2. Décomposition d'oxalates d'éléments lanthanide trivalents 10

I.A-3. Structures cristallines des oxydes de valence mixte IV/III de thorium et d'éléments lanthanides 11

I.A-3.1. Oxydes de cations tétravalents 11

I.A-3.2. Oxydes de cations trivalents 13

I.A-3.3. Oxydes mixtes 14

I.A-3.3.1. Généralités 14

I.A-3.3.2. Incorporation d'éléments lanthanide trivalents dans la structure fluorine 15

I.A-3.3.3. Relations entre les structures de type C et F 15

I.A-3.3.4. Limites de solubilité des éléments lanthanide trivalents au sein des structures C et F d'oxydes mixtes à base de cérium 16

I.A-3.3.5. Limites de solubilité des éléments lanthanides trivalents au sein des structures C et F d'oxydes mixtes à base de thorium 18

I.B. Précurseurs oxaliques : synthèse et caractérisation 20

I.B-1. Synthèse 20

I.B-1.1. Oxalates à base de cérium 20

I.B-1.2.Oxalates à base de thorium 20

I.B-2. Détermination des fractions molaires x par EDS 21

I.B-3. Caractérisation des oxalates par diffraction des rayons X 24

I.B-3.1.Oxalates mixtes à base de cérium 24

I.B-3.2.Oxalates mixtes à base de thorium 27

I.B-4. Etude spectroscopique des oxalates mixtes 30

I.B-5. Caractérisation microstructurale des oxalates mixtes 31

Résumé du Chapitre I.B ***34***

I.C. Conversion thermique des oxalates mixtes 36

I.C-1. ATD/ATG 36

I.C-1.1. Oxalates à base de cérium et de néodyme 36

I.C-1.2. Conversion des oxalates à base de thorium et de néodyme 41

I.C-2. Suivi de la conversion des oxalates en oxydes par spectroscopies µ-Raman et infrarouge 44

I.C-3. Suivi *in-situ* de la conversion par DRX 47

I.C-4. Suivi *in-situ* par microscopie électronique à balayage en mode environnemental de la conversion des oxalates mixtes 49

Résumé du Chapitre I.C ***52***

I.D. Caractérisation structurale des oxydes mixtes 54

I.D-1. Oxydes mixtes à base de cérium 54

I.D-1.1. Oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ 54

I.D-1.1.1. Diffraction des rayons X 54

I.D-1.1.2. Spectroscopie µ-Raman 57

I.D-1.1.3. Limites d'incorporation du néodyme 60

I.D-1.2. Caractérisation des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ 66

I.D-1.2.1. Diffraction des rayons X 66

I.D-1.2.1. Variation des paramètres de maille *69*

I.D-2. Caractérisation structurale des oxydes mixtes à base de thorium 75

I.D-2.1. Oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ 75

I.D-2.1.1. Caractérisation par DRX 75

I.D-2.1.2. Spectroscopie µ-Raman 77

I.D-2.2. Oxydes mixtes $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ 79

I.D-2.3. Variation du paramètre de maille des oxydes $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ 80

I.D-3. Caractérisation microstructurale des poudres d'oxydes mixtes 82

I.D-4. Préparation et caractérisation des composés frittés 84

Résumé du Chapitre I.D ***86***

CHAPITRE II : Etude multiparamétrique de la dissolution des oxydes mixtes $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$ **95**

II.A. Théories de la dissolution et mise en œuvre expérimentale **95**

II.A-1. Théories de la dissolution 95

II.A-1.1. Théorie de l'état de transition 96

II.A-1.2. Approche basée sur la chimie de coordination 96

II.A-1.3. Combinaison des approches 98

II.A-1.4. Approche expérimentale développée par A.C. Lasaga 99

II.A-2. Définitions 100

II.A-2.1. Pertes de masses et vitesses de dissolution normalisées 100

II.A-2.2. Allure typique de la courbe de dissolution d'un matériau 102

II.A-2.3. Influence de la température et détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution 104

II.A-2.4. Influence du pH sur les cinétiques de dissolution 104

II.A-3. Dissolution des oxydes à base d'éléments lanthanide et de thorium : état de l'art 105

II.A-4. Dispositifs expérimentaux 110

II.B. Dissolution des oxydes mixtes : Influence des paramètres expérimentaux sur les cinétiques de dissolution 114

II.B-1. Influence de la composition chimique sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ 114

II.B-1.1. Congruence / Incongruence de la réaction de dissolution 114

II.B-1.2. Influence de la fraction en néodyme sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ 117

II.B-1.3. Influence de la fraction de néodyme sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ 120

II.B-2. Influence de la température et de l'acidité sur les vitesses de dissolution des oxydes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ 123

II.B-2.1. Influence de la température sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ 123

II.B-2.2. Influence de la température sur la vitesse de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ 126

II.B-2.3. Détermination des énergies d'activation apparentes 128

II.B-2.4. Influence de la concentration en acide nitrique sur la vitesse de dissolution 132

II.B-3. Influence de la nature de l'élément lanthanide sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ 138

II.B-3.1. Etude de la dissolution de $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 4M 138

II.B-3.2. Relations entre vitesses de dissolution, nature de l'acide et de l'élément lanthanide trivalent considéré 141

II.B-4. Comportement des oxydes mixtes en conditions proches de la saturation 145

Résumé du Chapitre II* *150

CHAPITRE III : Conséquences de l'évolution microstructurale d'échantillons frittés et pulvérulents **155**

III.A. Dissolution d'échantillons frittés **155**

III.A.1. Aspects cinétiques 155

III.A.2. Evolution microstructurale 158

III.A.2.1. Evolution microstructurale des frittés $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ 158

III.A.2.2. Evolution microstructurale d'un fritté $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ 164

III.A.2.3. Evolution microstructurale de l'échantillon polyphasé $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ 168

III.A.2.4. Conclusions sur les évolutions microstructurales mises en évidence lors de la dissolution d'échantillons frittés 173

III.B. Evolution de la microstructure d'échantillons pulvérulents **174**

III.B.1. Observations par MEBE 174

III.B.1.1. Dissolution de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ 174

III.B.1.2. Dissolution des solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ 176

III.B.2. Evolution de la surface spécifique au cours de la dissolution 178

Résumé du Chapitre II ***184***

CONCLUSION GENERALE **187**

ANNEXES **191**

*ANNEXE **I** : Techniques expérimentales* 191

*ANNEXE **II** : Etude par spectroscopies µ-Raman et Infrarouge des oxalates mixtes* 200

*ANNEXE **III** : Surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET* 207

*ANNEXE **IV** : Résultats concernant le régime de dissolution initial des solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ en milieu nitrique* 208

*ANNEXE **V** : Evolution du spectre µ-Raman de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ au cours de sa lixiviation* 210

*ANNEXE **VI**: Second régime de dissolution des solutions solides $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$* 211

*ANNEXE **VII**: Données complémentaires de vitesse de dissolution au régime initial concernant le suivi du néodyme ($R_{L,0}(Nd)$)* 213

Index des Figures

Figure 1. Représentation de l'ion / du ligand oxalate. **6**

Figure 2. Représentations à l'aide du logiciel Diamond de structures cristallines d'éléments lanthanide et de thorium. **8**

Figure 3. Représentations des mailles unitaires des structures cristallines d'oxydes de type F, de type C selon deux axes de vues et de type A. **12**

Figure 4. Variations des taux d'incorporation x_{Nd} obtenues expérimentalement en fonction des valeurs escomptées lors de la synthèse des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. **23**

Figure 5. Distribution des résultats des analyses EDS élémentaires traduisant les variations du rapport molaire x_{Nd} au sein des échantillons frittés de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$. **24**

Figure 6. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O. **25**

Figure 7. Diffractogrammes RX sur poudre des oxalates $Ce_{1-x}Er_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O. **26**

Figure 8. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates mixtes de thorium et de néodyme. **28**

Figure 9. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates mixtes de thorium et d'éléments lanthanide trivalents ($x_{Ln} \approx 0,3$). **29**

Figure 10. Représentation synoptique des différentes structures cristallines obtenues dans le cas des oxalates mixtes à base de thorium et d'éléments lanthanide. **30**

Figure 11. Observations par MEB d'oxalates mixtes cristallisant dans différents systèmes cristallins. **32**

Figure 12. Courbes d'ATG et d'ATD obtenues lors de la décomposition d'oxalates mixtes $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O. **37**

Figure 13. Courbes d'ATD/ATG obtenues lors de la décomposition d'oxalates mixtes de thorium et de néodyme **41**

Figure 14. Suivi par spectroscopie µ-Raman de la conversion de l'oxalate $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$, $2,5H_2O$. **45**

Figure 15. Spectres d'absorption infrarouge de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$, $2,5H_2O$, de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}(C_2O_4)_{1,5}$, $3,5H_2O$ et de $Nd(C_2O_4)_{1,5}$, $5H_2O$ après traitement thermique à 450°C. **47**

Figure 16. Diffractogrammes RX enregistrés *in-situ* lors de la conversion de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$, $2,5H_2O$. **48**

Figure 17. Observations *in-situ* de la décomposition d'un même amas de grains de $Ce_{0,7}Nd_{0,3}(C_2O_4)_{1,5}$, $5H_2O$ par MEBE. **50**

Figure 18. Taux de contraction de la taille de deux grains lors de la calcination de $Ce_{0,7}Nd_{0,3}(C_2O_4)_{1,5}$, $5H_2O$ représentés en fraction des longueurs relevées à température ambiante. **50**

Figure 19. Observations *in-situ* de la décomposition de grains d'oxalates mixtes à base de thorium par MEBE. **51**

Figure 20. Diffractogrammes RX obtenus pour les composés $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. **56**

Figure 21. Cliché de diffraction obtenu par microscopie électronique à transmission suivant l'axe [110] lors de la caractérisation de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ **56**

Figure 22. Observation par MEB d'une pastille frittée de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$. **57**

Figure 23. Spectres µ-Raman enregistrés pour $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. **59**

Figure 24. Variation des spectres µ-Raman et des diffractogrammes X enregistrés pour $Ce_{0,27}Nd_{0,73}O_{1,635}$ en fonction de la température de traitement thermique. **62**

Figure 25. Variation du spectre µ-Raman de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ en fonction de la température de traitement thermique. **63**

Figure 26. Variation des spectres µ-Raman de $Ce_{0,61}Nd_{0,39}O_{1,805}$ en fonction de la température de calcination ($500 \leq T \leq 1400$°C). **64**

Figure 27. Diffractogrammes RX obtenus pour les solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$. **66**

Figure 28. Analyse des pics DRX correspondant aux plans (044) et (622) observés pour les oxydes mixtes $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ (x_{Er} = 0,39, 0,595 et 0,745). **67**

Figure 29. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxydes mixtes de formule générale $Ce_{0,40}Ln_{0,60}O_{1,70}$. **68**

Figure 30. Variation des paramètres de maille déterminés expérimentalement pour les solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ en fonction de la fraction d'erbium (x_{Er}). **71**

Figure 31. Variation des paramètres de maille des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ en fonction du rayon ionique moyen des cations. **74**

Figure 32. Diffractogrammes RX sur poudre enregistrés pour les oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. **76**

Figure 33. Spectres µ-Raman enregistrés pour les oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. **78**

Figure 34. Diffractogrammes RX obtenus pour les solutions solides de formule $Th_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$. **79**

Figure 35. Variation du paramètre de maille a des solutions solides $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$. **81**

Figure 36. Clichés MEB d'oxydes mixtes pulvérulents calcinés à 1000°C. **83**

Figure 37. Cliché de microscopie électronique à transmission d'un agrégat de cristallites de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$. **84**

Figure 38. Micrographies MEB de la surface de pastilles frittées $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$, $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$, $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,86}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,86}$. **85**

Figure 39. Représentation schématique de la dissolution d'un oxyde de type M_2O_3. **98**

Figure 40. Représentation schématique des différentes évolutions couramment reportées de la perte de masse normalisée d'un élément i au cours de la lixiviation d'un solide. **103**

Figure 41. Photographie du dispositif expérimental employé lors des expériences de dissolution réalisées en conditions dites « dynamiques » et schéma du réacteur employé. **112**

Figure 42. Evolution de la perte de masse normalisée (instantanée) obtenue lors de lixiviation en conditions dynamiques et évolution de la perte de masse normalisée cumulée. **113**

Figure 43. Profils d'évolution des pertes de masse normalisées obtenus lors de la dissolution dans HNO_3 4M de la solution solide $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ à 60°C et des oxydes mixtes polyphasés $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ à 2°C et $Th_{0,395}Nd_{0,605}O_{1,70}$ à 25°C **116**

Figure 44. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(Ce)$ observée lors de la dissolution de $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, $Ce_{0,80}Nd_{0,20}O_{1,90}$, $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$, $Ce_{0,66}Nd_{0,34}O_{1,83}$ et $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ dans HNO_3 4M à 60°C. **117**

Figure 45. Variation du logarithme de la vitesse de dissolution normalisée initiale $R_{L,0}(Ce)$ en fonction de x_{Nd} obtenue lors des tests de dissolution des solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 4M à 60°C. **119**

Figure 46. Variation de Log $R_{L,0}(Th)$ en fonction de la fraction de néodyme incorporé (HNO_3 4M, T = 60°C). **122**

Figure 47. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(Ce)$ relevée lors des expériences de dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ dans HNO_3 4M pour plusieurs températures. **124**

Figure 48. Variation de log $R_{L,0}(Ce)$ en fonction de x_{Nd} à 2°C, 25°C , 60°C et 90°C. **126**

Figure 49. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(Th)$ relevée lors des expériences de dissolution de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ dans HNO_3 4M à différentes températures. **127**

Figure 50. Variation de ln $R_{L,0}(Ce)$ et de ln $R_{L,0}(Th)$ en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (HNO_3 4M). **130**

Figure 51. Variation des pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ ou $N_L(Ce)$ déterminées lors de la dissolution des oxydes $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ et $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ en milieu acide nitrique (T = 90°C). **134**

Figure 52. Variation de Log $R_{L,0}$ en fonction de –Log $a(H_3O^+)$ de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (T = 90°C). **135**

Figure 53. Variations des valeurs de $LogR_{L,0}(Ce)$ en fonction du taux d'incorporation x_{Nd} déterminées lors de la dissolution de solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 4M et dans HNO_3 0,1M (T = 90°C). **137**

Figure 54. Evolution de la perte de masse normalisée corrigée $N_L(Ce)$ obtenue lors de la dissolution des oxydes $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ et $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,70}$ dans HNO_3 4M, T = 60°C. **139**

Figure 55. Evolutions des pertes de masses normalisées corrigées N_L obtenues lors de la dissolution des oxydes mixtes $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ (Ln = La-Yb) à T = 60°C dans HCl 4M et dans H_2SO_4 4M . **143**

Figure 56. Variation de Log $R_{L,0}(Ce)$ en fonction du numéro atomique de l'élément lanthanide trivalent introduit lors de la dissolution des oxydes mixtes $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ à T = 60°C dans $_{HNO3}$ 4M , dans H_2SO_4 4M et dans HCl 4M . **144**

Figure 57. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(Ce)$ reportée en fonction du temps et de la racine carrée du temps au cours de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ dans HNO_3 4M (T = 60°C). **146**

Figure 58. Comparaison des logarithmes des vitesses de dissolution normalisées lors du régime initial $R_{L,0}$ et après l'apparition de phénomènes thermodynamiques $R_{L,t}$ relevées lors de la dissolution de solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. **149**

Figure 59. Progression de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ en conditions statiques à l'état pulvérulent ou sous forme de fritté. **156**

Figure 60. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Ce)$, $N_L(Th)$ et $N_L(Nd)$ obtenues lors de la dissolution des composés $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ et $Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$. **157**

Figure 61. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Ce)$ et $N_L(Nd)$ relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$. **159**

Figure 62. Observations par MEBE de la surface d'une pastille de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ lors de sa dissolution (HNO_3 4M, T = 90°C). **160**

Figure 63. Observations par MEBE de l'évolution de la surface d'une pastille de $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ en cours de dissolution (HNO_3 4M, 90°C). **161**

Figure 64. Evolution de la distance intergranulaire moyenne mesurée lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ (HNO_3 4M à T = 90°C) à partir des micrographies obtenues par MEBE. **163**

Figure 65. Observations par MEBE d'un échantillon fritté de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ en cours de sa dissolution dans HNO_3 4M à 60°C. **165**

Figure 66. Schéma explicatif du modèle TLK. **167**

Figure 67. Observations par MEBE de l'évolution microstructurale d'une pastille frittée de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ en cours de dissolution dans HNO_3 4M à T = 60°C. **170**

Figure 68. Pourcentages de cérium et de néodyme relâchés en solution et pertes de masse normalisées corrigées obtenues lors de la dissolution d'une pastille frittée de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ (HNO_3 4M, T = 60°C). **172**

Figure 69. Représentation synoptique des processus mis en évidence lors de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ dans HNO_3 4M à T = 90°C et de l'oxyde polyphasé $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ (HNO_3 4M, T = 60°C) à partir des résultats MEBE, BET et ICP-AES. **173**

Figure 70. Observations par MEB d'un échantillon pulvérulent de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ au cours de sa dissolution dans HNO_3 4M à T = 60°C. **175**

Figure 71. Observations par MEBE de l'évolution microstructurale de la solution solide $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ au cours de sa dissolution dans HNO_3 4M à T = 60°C. **177**

Figure 72. Observations par MEBE d'échantillons des solutions solides $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ et $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ en cours de dissolution dans HNO_3 4M à T = 60°C. **178**

Figure 73. Evolution du rapport $S_{spé}(t)/ S_{spé}(0)$ lors de la dissolution d'échantillons pulvérulents de $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (HNO_3 4M, T = 60°C) en fonction du temps ou de la fraction de solide dissout. **179**

Figure 74. Evolution des pertes de masse normalisées de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ sans et avec prise en compte de l'évolution de surface au cours de la dissolution (HNO_3 4M, T= 60°C). **181**

Index des Tableaux

Tableau 1. Rayons ioniques des éléments lanthanide et du thorium pour des nombres de coordination de 6 et 8 et structures cristallines des oxydes reportées dans la littérature. **15**

Tableau 2. Transitions structurales et limites de solubilité reportées pour les solutions solides de type $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ en fonction de l'élément lanthanide trivalent incorporé. **18**

Tableau 3. Transitions structurales et limites de solubilité relevées pour les solutions solides $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ en fonction de l'élément lanthanide trivalent incorporé. **20**

Tableau 4. Fractions x_{Ln} escomptées et expérimentales (déterminées par EDS) des oxydes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ préparés. **23**

Tableau 5. Structures cristallines obtenues pour les oxalates mixtes $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O et $Ce_{1-x}Er_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O en fonction de la fraction molaire x. **27**

Tableau 6. Résultats d'ATD/ATG obtenus lors de la calcination d'oxalates de formule $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O. **39**

Tableau 7. Résultats des analyses ATD/ATG obtenus lors de la calcination d'oxalates de thorium et de néodyme. **43**

Tableau 8. Proposition d'attribution des bandes observées par spectroscopie µ-Raman lors de la conversion de l'oxalate $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$, $2,5H_2O$ en oxyde $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$. **47**

Tableau 9. Domaines d'existences relevés par spectroscopie µ-Raman des structures cristallines des oxydes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ en fonction de la température de traitement thermique. **66**

Tableau 10. Résultats des régressions appliquées aux variations des paramètres de maille des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$. **75**

Tableau 11. Résultats des régressions des régressions obtenues d'après les variations des paramètres de maille des solutions solides $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. **83**

Tableau 12. Surfaces spécifiques, densités et répartition de la porosité des pastilles frittées d'oxydes mixtes. **86**

Tableau 13. Vitesses de dissolution normalisées initiales de CeO_2 et de ThO_2 en milieu acide reportées dans la littérature. **109**

Tableau 14. Vitesses de dissolution normalisées relevées lors de la dissolution des composés $Ce_{1-x}NdxO_{2-x/2}$ dans HNO_3 4M à 60°C pour le régime initial ($R_{L,0}$). **118**

Tableau 15. Vitesses de dissolution normalisées initiales ($R_{L,0}$) déterminées lors de la dissolution des oxydes mixtes $Th_{1-x}NdxO_{2-x/2}$ (HNO_3 4M, T = 60°C). **120**

Tableau 16. Vitesses de dissolution normalisées initiales $R_{L,0}$(Ce) déterminées lors de tests de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (HNO_3 4M). Les résultats obtenus à T = 60°C sont fournies dans le Tableau 14. Les valeurs de $R_{L,0}$(Ce) sont disponibles en Annexe VII. **125**

Tableau 17. Vitesses de dissolution normalisées initiales $R_{L,0}(i)$ observées lors de la dissolution des solutions solides $Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ et $Th_{0,575}Nd_{0,425}O_{1,79}$ en fonction de la température (HNO3 4M). **128**

Tableau 18. Energies d'activation apparentes de la réaction de dissolution (E_A) et constantes de vitesses k_T associées déterminées pour les oxydes $M_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ (M = Th, Ce et Ln = Nd, Er). **131**

Tableau 19. Vitesses de dissolution normalisées initiales obtenues pour plusieurs concentrations d'acide nitrique et activités en ion hydronium (T = 90°C). **132**

Tableau 20. Ordres partiels par rapport à l'activité en protons déterminés lors de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ en milieu nitrique. **136**

Tableau 21. Vitesses de dissolution normalisées initiales mesurées lors de la dissolution de $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 0,1M à T = 90°C. **137**

Tableau 22. Vitesses de dissolution normalisées initiales corrigées relevées lors de la dissolution des oxydes $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ et $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ (HNO_3 4M, T = 60°C). **140**

Tableau 23. Vitesse de dissolution normalisées initiales corrigées déterminées lors de la dissolution des oxydes mixtes $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ à T = 60°C. **144**

Tableau 24. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,t}$ obtenues au cours de la dissolution des solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ dans HNO_3 4M. **148**

Tableau 25. Comparaison des vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}$ déterminées lors d'études de la dissolution d'échantillons pulvérulents et frittés en modes statique et dynamique (HNO_3 4M). **157**

Tableau 26. Surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET lors de la dissolution des solutions solides $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ dans HNO_3 4M à T = 60°C. **179**

Tableau 27. Vitesses de dissolution normalisées initiales et en condition proches de la saturation obtenues lors de la dissolution des oxydes mixtes $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ en prenant en compte (uniquement) la surface initiale ou son évolution tout au long de la dissolution. **182**

Table des illustrations

Introduction

L'essentiel des 441 réacteurs du parc électronucléaire mondial actuel[1] fonctionne à l'aide de combustible à base d'oxyde d'uranium, suivant des étapes de fabrication, de passage en réacteur et de traitement/recyclage des déchets maîtrisées. Cependant, en comparant les besoins actuels et futurs des pays émergents et industrialisés en énergie dont celle d'origine électronucléaire avec les ressources estimées en uranium, une estimation basse conduit à une autonomie supérieure à un siècle[2].

En France, la loi Bataille de 1991 puis son prolongement en 2006, et au niveau international, le forum Génération IV [3], engagent le monde de la recherche à faire évoluer les réacteurs et les cycles de combustible actuels pour entre autres buts, en améliorer la sureté, économiser les ressources naturelles et réduire la production de déchets ainsi que les risques de prolifération. Dans ce cadre, 10 nations dont la France, ont défini un programme de recherches visant à proposer la mise en application d'une nouvelle génération de réacteurs nucléaires innovants à l'horizon 2040 associés à une gestion en amont et en aval du combustible nucléaire.

Dans ce cadre, il apparait primordial de séparer les éléments valorisables du combustible usagé des déchets ultimes qu'il renferme, de manière à bénéficier au maximum des ressources potentielles tout en limitant le volume de déchets produits. Se basant sur le procédé de retraitement actuel des combustibles nucléaire usés (PUREX), la séparation des différents éléments contenus au sein des combustibles (environ le tiers du tableau périodique) est plus aisée par voie hydrométallurgique. En aval du retraitement, la matrice solide du combustible doit donc être dissoute en milieu aqueux. La dissolution des combustibles à base de dioxyde d'uranium UO_2 est actuellement maîtrisée et s'effectue rapidement en milieu nitrique *via* l'oxydation de l'uranium(IV) en uranium(VI). Cependant dans le cadre de l'évolution des réacteurs de générations actuelles et futures, la composition des combustibles risque d'être fortement modifiée. Il apparait ainsi opportun de s'intéresser à la dissolution d'oxydes au sens large de manière à disposer de données générales relatives à la dissolution d'oxydes à base actinides incorporant divers éléments chimiques. Le rôle de plusieurs facteurs tels que la composition chimique du matériau combustible et la nature de la solution lixiviante sur la dissolution d'un oxyde de type MO_2 doivent ainsi être indépendamment évalués.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. D'un point de vue expérimental, les travaux ont été initialement orientés sur l'étude des oxydes mixtes à base de cérium (IV), contenant des éléments lanthanide trivalents, *i.e.* $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$. En effet, d'une part le cérium est un élément non radioactif couramment employé comme simulant du plutonium[4,5] et d'autre part les éléments lanthanide trivalents réprésentent une fraction importante des produits de fission. De plus, dans certains cycles envisagés, des isotopes d'éléments lanthanide (^{155}Gd, ^{157}Gd, ^{167}Er) peuvent être utilisés en tant que poisons neutroniques[6]. Par ailleurs, certains éléments lanthanide dont le néodyme sont connus pour être de bons simulants de l'américium et du curium, également présents au sein des combustibles usés[4].

Ces composés modèles vont ainsi permettre d'évaluer, tout en s'affranchissant de la contribution de phénomènes radiolytiques, les facteurs et mécanismes impliqués dans la dissolution d'oxydes de type MO_2 dont PuO_2 et ThO_2.

Dans un second temps, la dissolution des solutions solides de formulation générale $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ a également été menée de manière à disposer de données relatives à des composés pour lesquels le cation tétravalent ne subit pas de réaction redox. D'autre part, l'oxyde de thorium peut s'avérer intéressant dans le cadre du développement de certains réacteurs actuels (Inde), ou de génération IV[7].

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre des recherches du GNR MATINEX[8] (MATériaux INnovants en conditions EXtrêmes) et de l'ANR COMP-ACT, peut être considéré comme une suite logique des travaux réalisés à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay sur la fabrication et la durabilité chimique d'oxydes mixtes $Th_{1-x}U_xO_{2-x/2}$[9,10]. Il s'inscrit également en parallèle d'un second travail réalisé au sein du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution traitant de la fabrication d'oxydes mixtes de cations tétravalents et de leur comportement lors d'expériences de dissolution[11].

Le travail présenté ici s'inscrit donc en trois étapes, constituant les trois chapitres de ce manuscrit :

- La première traite de la préparation et de la caractérisation des précurseurs oxalate contenant simultanément du thorium(IV) ou du cérium(III) et d'autres éléments lanthanide trivalents. L'utilisation de ces précurseurs a été retenue car plusieurs études précédentes ont montré que leur utilisation conduisait à la formation de solutions solides d'oxydes homogènes[12] par conversion thermique. Les solutions solides

obtenues après calcination, de formulations générales $Ce^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$ et $Th^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$, ont ensuite été caractérisées tant du point de vue de la composition chimique ou de l'homogénéité cationique que d'un point de vue structural (organisation cristalline, détermination des domaines de stabilité des phases). Cette étude s'est basée principalement sur deux techniques : la diffraction des rayons X a été utilisée pour mettre en évidence les différentes structures cristallines obtenues, tandis que la spectroscopie µ-Raman a largement été employée, de manière à obtenir des informations sur les environnements structuraux rencontrés dans les oxydes mixtes.

- La seconde partie vise à évaluer la durabilité chimique des solutions solides formées en milieu acide, en particulier en milieu nitrique. Cette étude porte autant sur l'impact de la composition du solide (nature du cation tétravalent présent, nature et taux d'incorporation de l'élément lanthanide trivalent introduit) que sur l'impact des conditions de dissolution (température, nature et concentration de l'acide employé). D'une manière générale, on cherchera ainsi à dissocier, évaluer, hiérarchiser et comprendre les effets des différents paramètres expérimentaux sur les vitesses de dissolution des oxydes mixtes considérés.
- Enfin, la troisième partie s'attache à étudier et à comparer l'évolution au cours de la dissolution de plusieurs solutions solides de compositions variables et présentant des morphologies (poudres ou compacts frittés) et/ou des microstructures variées. Cette étude s'appuie principalement sur l'emploi de la microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) qui permet de mettre en évidence les différents stades de l'évolution de l'interface solide-solution au cours de la réaction de dissolution.

Références

1 J. Mandula, *« Nuclear Power Reactors in the World »*, IAEA publications, **2011**, http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/8752/Nuclear-Power-Reactors-in-the-World-2011-Edition

2 "Uranium 2007 : ressources, production et demande", Rapport OCDE-AIEA, 2008.

3 http://www.gen-4.org/

4 G.T. Seaborg, *Radiochim. Acta*, **1993**, 61, 115.

5 H. Matzke, V.V. Rondinella, T. Wiss, *J. Nucl. Mater.*, **1999**, 274, 47.

6 Y. Tahara, B. Zhu, S. Kosugi, N. Ishikawa, Y. Okamoto, F. Hori, T. Matsui, A. Iwase, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **2011**, 269, 886.

7 *« Thorium fuel cycle – Potential benefits and challenges »*, IAEA publications, **2005** : (http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TE_1450_web.pdf)

8 https://matinex.cnrs-orleans.fr/

9 G. Heisbourg, Thèse : *« Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}M_xO_2$ (M = U, Pu) »* Université Paris-Sud-XI, N° d'ordre : IPNO-T-08-08, **2003**.

10 N. Hingant, Thèse : *«Synthèse, frittage, et caractérisation de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV) : Influence de la méthode de préparation du précurseur.»*, Université Paris-Sud XI, Orsay, **2008**.

11 L. Claparède, Thèse : « Etude de l'influence de la microstructure d'oxydes mixtes MO_2 (M=Th, U, Ce) sur leur dissolution », Université Montpellier 2, **2011**.

12 S. Grandjean, A. Bérès, C. Maillard, J. Rousselle, *« Procédé de coprécipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides »*, Brevet CEA-AREVA FR/04 51058, **2004**.

CHAPITRE I : Synthèse et caractérisations des oxalates et oxydes mixtes

I . A Etat de l'art

Préambule. Les matériaux oxydes sont depuis une quarantaine d'années assidûment étudiés, notamment dans le cadre de la réalisation d'électrolytes solides dans les piles à combustibles. Dans les documents traitant des oxydes mixtes à base de Ce^{4+} incorporant un autre élément lanthanide, il est d'usage de définir les variables x et u pour décrire la composition d'un oxyde mixte de type $M_{1-x}Ln_xO_{2-u}$ (où M = Ce^{4+} ou Th^{4+})[1-4], x constituant alors la fraction molaire de l'élément lanthanide dopant avec $x = \frac{[Ln]}{[Ln]+[M]}$, tandis que u rend compte de la sous-stœchiométrie en oxygène et vaut x/2 lorsque l'élément lanthanide incorporé n'est présent qu'au degré d'oxydation +III.

Pour conserver le même type d'écriture, les précurseurs oxaliques utilisés au cours de ce travail seront notés avec la formule générale : $M_{1-x}Ln_x(C_2O_4)_z$ **,** yH_2O. Avec cette notation, on retrouve d'ailleurs le paramètre x, lequel demeure inchangé lors de l'étape de calcination.

I.A-1. Structures cristallines des oxalates d'actinides et/ou de lanthanides

Le ligand oxalate (**Figure 1**), de formule $C_2O_4^{2-}$ est un complexant important aussi bien au niveau biologique[5,6] que chimique[7]. Plus spécifiquement, il est depuis longtemps utilisé pour la complexation et la précipitation de nombreux cations, la solubilité des sels d'oxalates étant extrêmement faible en milieu aqueux, en particulier dans le cas des ions terres-rares et des actinides[7-9].

Les sels d'oxalates simples, de formule $M(C_2O_4)_{n/2}$ **,** yH_2O, sont ainsi généralement aisément formés et précipités à partir d'un mélange de M^{n+} et de l'ion $C_2O_4^{2-}$ en milieu aqueux, voire en milieu acide pour éviter l'éventuelle hydrolyse des cations. Selon le cation M^{n+} et les conditions de synthèse retenues, la stœchiométrie, le mode de coordination du ligand oxalate, l'hydratation ainsi que la structure cristalline des oxalates formés sont variables.

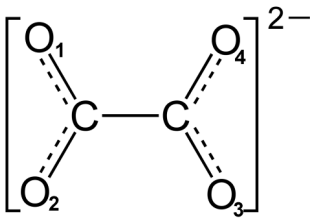


Figure 1. Représentation de l'ion / du ligand oxalate.

I.A-1.1. Oxalate de thorium

L'oxalate de thorium hydraté est généralement obtenu sous deux structures cristallines et taux d'hydratation selon les conditions de synthèse employées, à savoir $Th(C_2O_4)_2$ **,** $6H_2O$[10-12,24] (structure monoclinique *C*2/*m*, **Figure 2A**) et $Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$. Pour cette dernière, plusieurs auteurs ont reporté une structure orthorhombique *Ccca*[13-16], avant que Clavier *et al.*[17] ne démontrent récemment à partir de résultats obtenus par DRX sur poudre et par spectroscopie µ-Raman qu'il s'agit en fait d'une structure monoclinique de groupe d'espace *C*2/*c*[13] (**Figure 2B**). Ces derniers ont également mis en évidence l'existence d'une transition structurale réversible à 110°C conduisant à la formation d'une forme orthorhombique de $Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$ (groupe d'espace *Ccca*). Par ailleurs, plusieurs auteurs ont également préparé et caractérisé les oxalates de formulation $Th^{IV}_{1-x}U^{IV}_x(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$[14,16]. Excepté pour $Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$, ceux-ci reportent sur l'ensemble du domaine de compositions la formation de solutions solides homogènes dihydratées de structure orthorhombique *Ccca* conformément à celle reportée pour $U(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$[18].

I.A-1.2. Oxalates à valence mixte IV/III à base de thorium

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude référencée sur des oxalates mixtes à base de thorium et d'ions lanthanides. Cependant, Arab-Chapelet *et al.*[19-22] ont produit et étudié des cristaux d'oxalates à valence mixte IV/III à base d'autres éléments de la famille *f*. La stabilisation au sein de la même structure de cations de charges différentes est en partie réalisée grâce à l'incorporation simultanée d'un cation monovalent M (NH_4^+, Na^+, H_3O^+…). Selon la nature des éléments trivalent et tétravalent, trois structures cristallines différentes sont obtenues. Il s'agit des oxalates de formules générales $M^I_xAn^{IV}_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_2$ **,** yH_2O (triclinique P-1[21] ou tétragonale P4/n[20]) et $M^I_{1+x}An^{IV}_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_{2,5}$ **,** yH_2O (groupe d'espace $P6_3/mmc$, hexagonale). Cette dernière structure est d'ailleurs celle obtenue pour l'oxalate mixte $M^I_{1+x}Th^{IV}_{1-x}Pu^{III}_x(C_2O_4)_{2,5}$ **,** yH_2O et est fournie, à titre d'exemple, sur la **Figure 2C**.

I.A-1.3. Oxalates d'éléments lanthanide trivalents

Les oxalates d'éléments lanthanide trivalents de type $Ln^{III}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O peuvent être obtenus avec deux taux d'hydratation différents (y = 3 ou 5) à température ambiante[23-30]. La forme pentahydratée, de structure cristalline monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$)[23,24,28] est préférentiellement adoptée par les oxalates d'éléments lanthanide légers (Ln = La à Er) (**Figure 2D**). Les oxalates trihydratés sont quant à eux obtenus pour les éléments lanthanide de la fin de la série (Ln = Er à Lu)[23-25]. Dans le cas de $Lu(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $3H_2O$, une structure cristalline triclinique a été reportée (groupe d'espace non renseigné)[31].

Dans le cas limite de l'erbium, Watanabe *et al.*[25] ont mis en évidence l'influence de la température du milieu sur l'hydratation de l'oxalate final précipité. Ainsi le taux d'hydratation obtenu est de y = 5 pour des températures de précipitation comprises entre 16 et 55°C et y = 3 au-delà de 60°C.

I.A-1.4. Organisations structurales des oxalates

Comme cela a été présenté dans les paragraphes précédents, des structures cristallines variées sont formées pour les composés à base d'oxalates d'éléments actinide et lanthanide et d'actinides. Les structures cristallines les plus fréquentes des oxalates à base de thorium et/ou d'éléments lanthanide trivalents sont reportées dans la **Figure 2**.

Dans toutes ces structures, les ions oxalates impliqués sont bis-bidentates, chaque ion oxalate complexant donc doublement deux cations, d'une part, par les atomes O_1 et O_4 et d'autre part, par les atomes O_2 et O_3 selon la représentation donnée en **Figure 1**.

Les cations sont quant à eux coordinés par plusieurs groupements oxalate et éventuellement par des molécules d'eau structurelles. Dans les structures à base de thorium reportées (*C*2/*c*, *C*2/*m* et $P6_3/mmc$, respectivement représentées sur les **Figures 2A**, **B** et **C**), le thorium est toujours décacoordiné. Dans la structure à base d'oxalates d'éléments lanthanide (**Figure 2D**), le cation trivalent est quant à lui présent en coordinence 9.

Dans la structure *C*2/*c* de formule $Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$, le thorium est coordiné par 4 groupements oxalates et 2 molécules d'eau. Ainsi, toute l'eau structurelle est liée aux cations.

Au sein de la structure de $Th(C_2O_4)_2$ **,** $6H_2O$ (*C*2/*m*), les atomes de thorium présentent le même environnement (mais pas selon les mêmes orientations). Cependant, toutes les molécules d'eau ne font pas partie de la sphère de coordination des cations dans cet arrangement cristallin. Ainsi, des feuillets constitués de molécules d'eau non coordinées aux cations sont formés dans cette structure (selon les plans (002), **Figure 2A**).

Dans les composés de formule générale $M^{I}_{1+x}An^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}(C_2O_4)_{2,5}$, yH_2O ($P6_3/mmc$), la structure incorpore également de l'eau non liée. Ici, un polymère de coordination 3D en forme de nid d'abeille est formé par les cations et les ions oxalate. Au centre de ces nids d'abeilles, les tunnels contiennent des molécules d'eau, ainsi que les cations compensateurs de charges M^+ (*e.g.* H_3O^+, $N_2H_5^+$, *etc.* selon le milieu de synthèse) assurant la stabilisation de cations trivalents au sein de la structure cristalline[32]. On note également qu'il n'existe qu'un seul site cationique au sein de cette structure, laquelle s'accommode aussi bien de cations tri- et tétravalents.

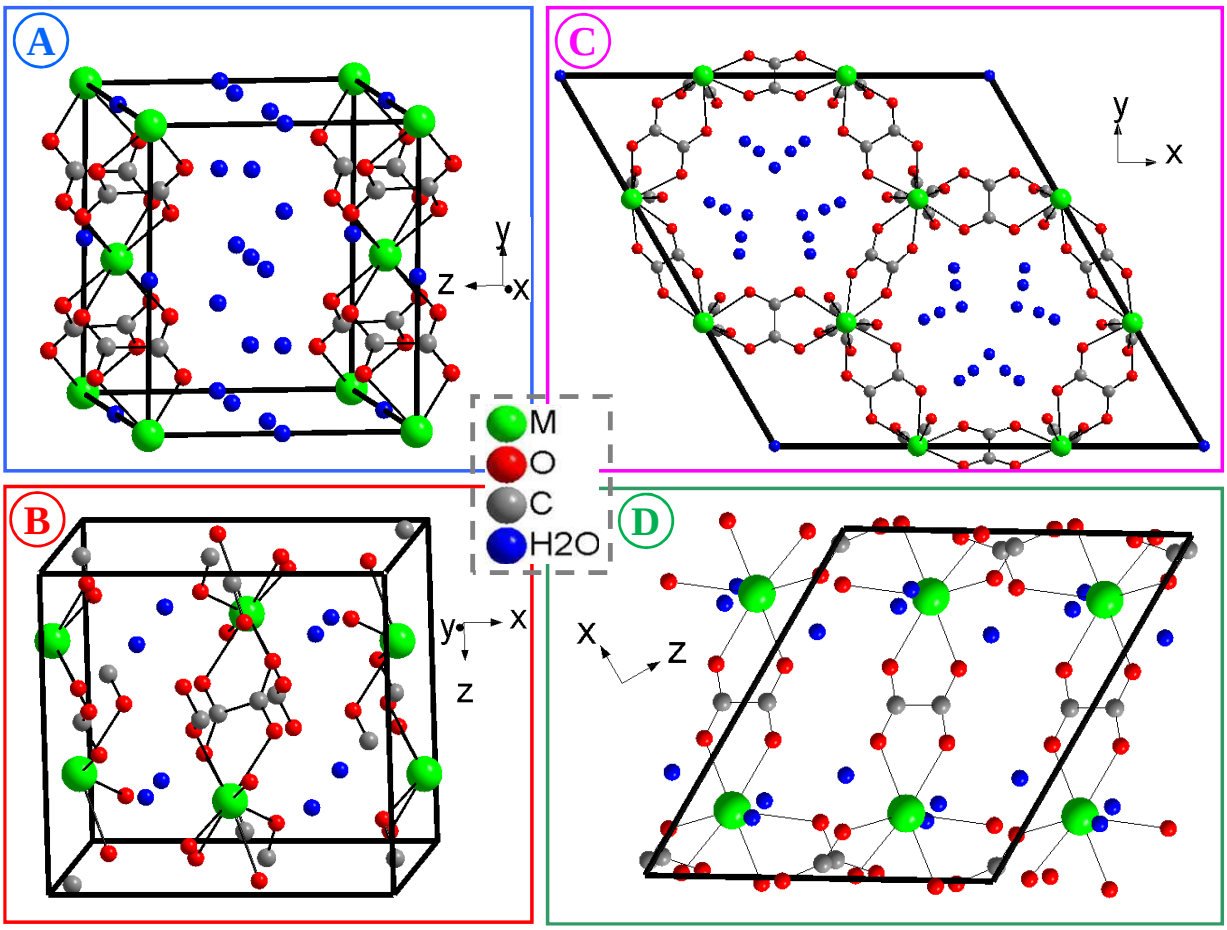


Figure 2. Représentations à l'aide du logiciel Diamond[33] de structures cristallines d'éléments lanthanide et de thorium. **A)** structure monoclinique de groupe d'espace *C*2/*m* caractéristique de $Th(C_2O_4)_2$, $6H_2O$; **B)** structure monoclinique de groupe d'espace *C*2/*c* caractéristique de $Th(C_2O_4)_2$, $2H_2O$; **C)** structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($M^{I}_{1+x}An^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}(C_2O_4)_{2,5}$, yH_2O) ; et **D)** structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ caractéristique des oxalates $Ln^{III}(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O (éléments du lanthane à l'erbium). Les sphères vertes représentent indifféremment des cations trivalents ou tétravalents.

I.A-2. Conversion thermique d'oxalates en oxyde

I.A-2.1. Décomposition de l'oxalate de thorium

Toutes les études réalisées sur $Th(C_2O_4)_2$ **,** $6H_2O$ montrent une première déshydratation menant en une seule étape à $Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$ [14,34-41] pour des températures inférieures à 100°C. Il s'agit très probablement de la perte des molécules d'eau composant les feuillets (**Figure 2A**). Le mécanisme de décomposition thermique de $Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$ est lui sujet à controverses, principalement en raison de différences dans les atmosphères utilisées lors des principales études publiées :

- D'après la plupart des auteurs, deux pertes de masse successives associées chacune au départ d'une molécule d'eau conduisant ainsi à la formation de l'oxalate anhydre $Th(C_2O_4)_2$ sont observées sous air. La première perte intervient entre 70 et 210°C, tandis que la seconde s'échelonne entre 230 et 300°C. Ce mécanisme a été remis en question par Raje *et al.*[41], sur la base de résultats ATD/ATG (Analyse Thermo-Différentielle / Analyse Thermo-Gravimétrique) et EGA-MS (Evolved Gas Analysis Mass Spectrometry). En effet, ces derniers ont récemment proposé une décomposition plus complexe de $Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$ sous argon, impliquant plusieurs intermédiaires hydroxylés.
- A plus haute température, l'étape de décomposition de l'oxalate anhydre paraît dépendante de l'atmosphère retenue. Parmi les expérimentations entreprises sous air, une décomposition directe de l'oxalate en oxyde[38-40] est généralement observée même si Aybers[36] reporte l'existence d'intermédiaires carbonatés $Th(CO_3)_2$ puis oxocarbonatés $ThOCO_3$.

  En revanche, sous atmosphère d'argon humide, Joseph *et al.*[34] ont signalé la formation de $ThOCO_3$ en tant qu'intermédiaire, tandis que Dash *et al.*[35], sous atmosphère inerte (He), ont proposé un mécanisme impliquant la formation et la stabilisation de $Th(CO_3)_2$ puis de $ThOCO_3$. Enfin, Raje *et al.*[41] reportent la formation de plusieurs intermédiaires carboxylés et/ou hydroxylés sous argon déshumidifié.
- La température de formation de l'oxyde paraît également fluctuer selon les études considérées. En effet, les valeurs reportées varient de 370°C[37] à 530°C[13] sous atmosphère inerte, tandis qu'elles sont voisines de 400°C sous air [36,39].

I.A-2.2. Décomposition d'oxalates d'éléments lanthanide trivalents

Comme dans le cas de l'oxalate de thorium hydraté, les données de la littérature relatives aux mécanismes et températures de décomposition des oxalates de type $Ln(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O paraissent en partie contradictoires[24,29,42-50]. Le départ des molécules d'eau intervient par éliminations successives entre 50 et 400°C. En général, les températures de déshydratation sont d'autant plus élevées que l'élément lanthanide considéré est lourd. De l'holmium au lutétium, la formation d'oxalates dihydratés stables jusqu'à 350°C est ainsi reportée[42,46,49].

La décomposition d'oxalates d'éléments lanthanide anhydres implique la formation de plusieurs intermédiaires réactionnels carbonatés (plus ou moins bien caractérisés). Selon les auteurs, les réactions successives liées à la décomposition ainsi que les températures associées varient fortement à la fois en fonction du numéro atomique de l'élément lanthanide et des conditions expérimentales retenues (vitesses de montée en température, atmosphère, *etc.*). A titre d'exemple, la formation de CeO_2 sous air est reportée dès 410°C par Moosath *et al.*[47] et vers 500°C par Glasner *et al.*[46]. A partir des études réalisées sous vide, ces derniers ont également reporté la décomposition complète de l'oxalate de cérium(IV) à 570°C.

Enfin, il faut noter les cas particuliers de l'europium et du cérium qui changent de degré d'oxydation au cours de la conversion thermique de l'oxalate en oxyde. Le premier est réduit en Eu^{2+} puis réoxydé lors de la calcination[42,45] tandis que le cérium est oxydé en Ce^{4+} lors de l'étape de conversion de $Ce(C_2O_4)_{1,5}$ en CeO_2[46,47], tel que cela a été reporté par Vigier[51] lors de la décomposition d'oxalates de plutonium(III) ($Pu(C_2O_4)_{1,5}$).

Par ailleurs, Ubaldini *et al*. ont étudié la conversion thermique d'oxalates incorporant simultanément plusieurs ions lanthanides, (Nd et Gd [52] ou Ce et Gd [53]). Ces deux études montrent que les décompositions des solutions solides d'oxalates formées interviennent à des températures uniques. Ainsi la conversion des oxalates mixtes en oxydes mixtes ne semble pas provoquer d'hétérogénéités dans la répartition des cations au sein du solide, ce qui confirme l'intérêt de tels précurseurs pour la préparation de solutions solides homogènes d'oxydes mixtes.

I.A-3. Structures cristallines des oxydes de valence mixte IV/III de thorium et d'éléments lanthanides

Les sesquioxydes de formule Ln_2O_3, où le métal possède un degré d'oxydation de +III, sont généralement obtenus pour l'ensemble de la série des éléments lanthanides. Néanmoins, certains d'entre eux se présentent communément sous une autre valence (EuO, CeO_2) ou adoptent des valences mixtes (Tb_4O_7, Pr_6O_{11})[54].

La structure cristalline d'un oxyde étant étroitement liée à la nature du cation et à son degré d'oxydation, ce chapitre détaille les structures cristallines reportées pour les oxydes de thorium, d'éléments lanthanide, ainsi que pour les oxydes mixtes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ qui ont fait plus particulièrement l'objet de ce travail.

I.A-3.1. Oxydes de cations tétravalents

Le cérium possède une configuration électronique ([Xe] $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$) qui favorise sa stabilisation au degré d'oxydation IV à l'état solide. Ainsi, il n'est possible d'obtenir l'oxyde Ce_2O_3 que dans des conditions fortement réductrices. Habituellement, l'oxyde $CeO_{2-\varepsilon}$ est obtenu, avec des valeurs de ε proches de zéro. En effet, il a été montré que le dioxyde de cérium présente souvent une légère sous-stœchiométrie en oxygène notamment à haute température[55]. Il est également admis que cette sous-stœchiométrie est d'autant plus prononcée que les grains le composant sont petits, la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} étant en partie due à des effets de surface[56]. Par simplification, on le notera CeO_2 par la suite dans ce document.

A l'inverse du cérium, le thorium, de configuration électronique ([Rn] $6d^2$ $7s^2$), est un élément chimique ne présentant qu'un seul degré d'oxydation stable sous forme d'oxyde.

Jusqu'à des températures élevées (T > 1800°C), les solides ThO_2 et CeO_2 adoptent une structure de type fluorine (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, noté type F par la suite dans ce manuscrit)[57-60] (**Figure 3A**). Au sein de cette structure cubique face centrée, les cations sont positionnés sur des sites équivalents aux sommets et aux centres des faces de la maille et sont entourés par 8 atomes d'oxygène.

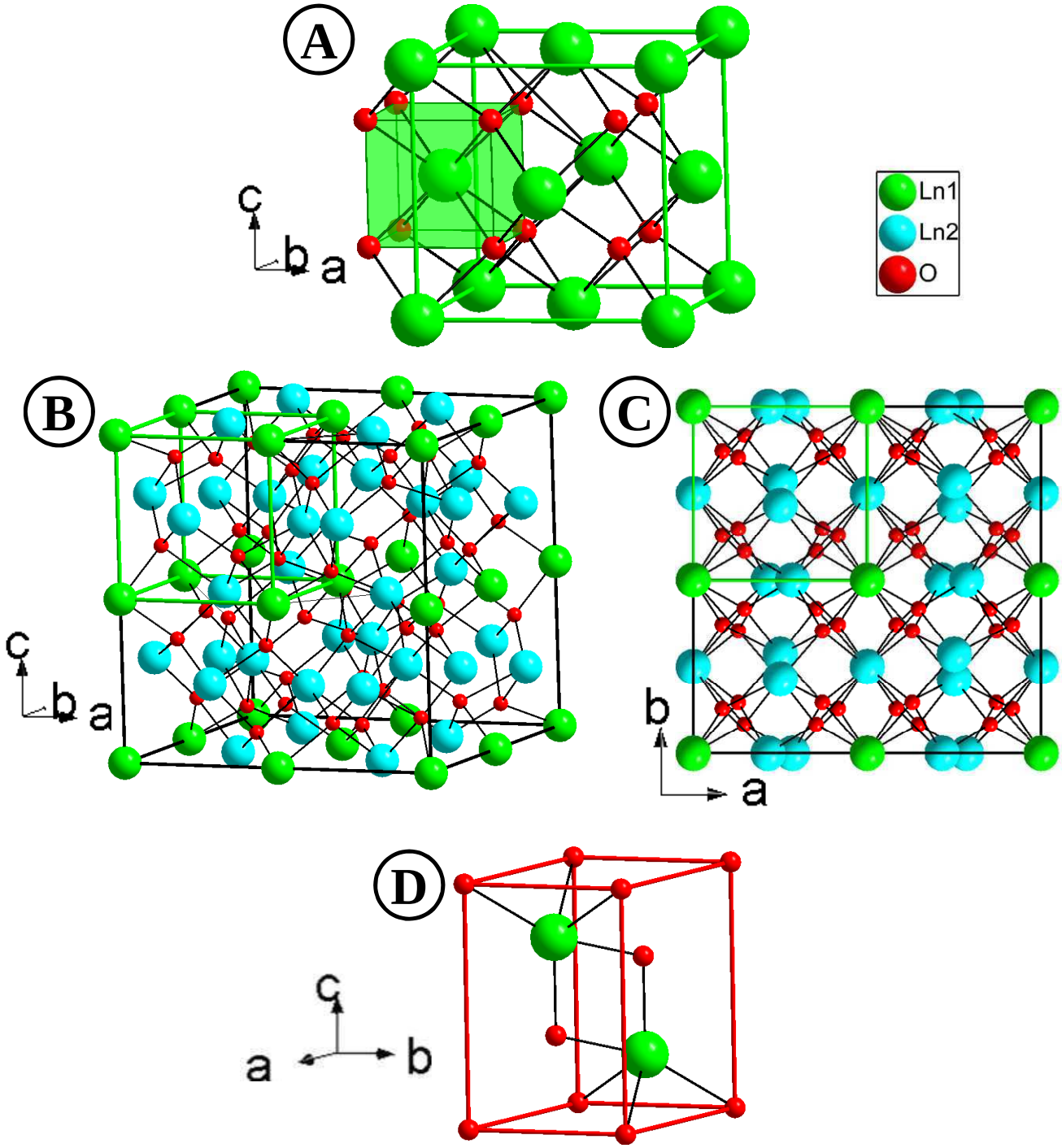


Figure 3. Représentations des mailles unitaires des structures cristallines d'oxydes de type F **(A)**, de type C, selon deux axes de vues **(B** et **C)** et de type A **(D)**. Les deux sites cristallins cationiques au sein de la structure de type C sont différenciés par la couleur des atomes (sites de Wyckoff 8*b* en vert et 24*d* en bleu).

I.A-3.2. Oxydes de cations trivalents

Les rayons ioniques des éléments lanthanide sont regroupés dans le **Tableau 1** en fonction des degrés d'oxydation rencontrés au sein des oxydes ainsi que les phases cristallines correspondantes (à l'exception du prométhéum, radioélément artificiel)[61]. Pour de mêmes degrés d'oxydation et nombres de coordination, le rayon ionique des cations diminue le long de la série des éléments lanthanide. Ce phénomène, appelé contraction lanthanidique est dû à la faible capacité d'écrantage du noyau par les électrons de valence 4*f*, associé à une intensification de l'attraction des électrons par le noyau le long de la série. Du fait de cette contraction, trois structures cristallines sont observées à température ambiante en fonction de l'élément lanthanide considéré. Ainsi :

- Pour les éléments lanthanide légers (lanthane et néodyme), le sesquioxyde est stabilisé dans une structure hexagonale (groupe d'espace $P\bar{3}1m$, notée A, représentée sur la **Figure 3D**). Dans cette structure, chaque cation est entouré par 7 atomes d'oxygène.
- Au-delà, du samarium au gadolinium[62-65], des oxydes de structure monoclinique et de groupe d'espace $C2/m$ (notée B) sont parfois obtenus.
- Enfin, du samarium au lutétium, on obtient couramment des oxydes de structure cubique de groupe d'espace $Ia\bar{3}$ (type C, également appelée bixbyite et représentée sur les **Figures 3B** et **3C**). Cette structure comporte, contrairement à celles précédemment citées, deux sites cationiques différents[66]. Le nombre de coordination des cations dans cette maille cristalline est de 6.

Tableau 1. Rayons ioniques[61] des éléments lanthanide et du thorium pour des nombres de coordination de 6 et 8 et structures cristallines des oxydes reportées dans la littérature.

	Charge	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
$^{[VI]}R_{(Mn+)}$ (Å)	3+	1,032		0,99	0,983	0,958	0,947	0,938
	4+		0,87	0,85				
$^{[VIII]}R_{(Mn+)}$ (Å)	3+	1,160		1,126	1,109	1,079	1,066	1,053
	4+		0,970	0,960				
Phase(s) cristalline(s)		A*	F	Pr_6O_{11}	A*	C / B	C / B	C / B
Référence		67	57	59	68	69/64	64/65	59/65

	Charge	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th
$^{[VI]}R_{(Mn+)}$ (Å)	3+	0,923	0,912	0,901	0,89	0,88	0,868	0,861	0,94
	4+	0,76							
$^{[VIII]}R_{(Mn+)}$ (Å)	3+	1,040	1,027	1,015	1,004	0,994	0,985	0,977	1,05
	4+	0,880							
Phase(s) cristalline(s)		Tb_4O_7	C	C	C	C	C	C	F
Référence		59	59	59	59	70	59	71	59

* Dans la structure hexagonale de type A, les cations sont présents à la coordinence 7. Dans ce cas, le lanthane possède un rayon ionique de 1,10 Å tandis que celui du néodyme n'est pas reporté mais peut être estimé à 1,046 Å à partir des rayons ioniques en coordinences 6 et 8.

I.A-3.3. Oxydes mixtes

I.A-3.3.1. Généralités

Pour les oxydes mixtes de formule $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ et $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2,}$ les phases reportées sont généralement les mêmes que celles des oxydes purs, à savoir de type A, B, C et F. Les systèmes d'oxydes mixtes préparés ne sont pas nécessairement monophasés. Ils peuvent être composés de deux, voire de trois phases différentes. Ces démixtions sont influencées par des facteurs stériques (capacité d'une structure à incorporer un cation de charge et de rayon ionique différents) et les conditions de préparation (méthode de synthèse, nature du traitement thermique) appliquées. Ainsi, les valeurs limites des domaines de stabilité des structures cristallines d'oxydes mixtes ne sont donc valables que pour des conditions de synthèse et de traitement thermique donnés.

I.A-3.3.2. Incorporation d'éléments lanthanide trivalents dans la structure fluorine

La structure de type F (Figure 3a), adoptée par ThO_2 et CeO_2 peut accueillir une quantité importante de cations trivalents (jusqu'à 50% molaire). Plusieurs études basées sur des techniques diverses (pycnométrie[72], spectroscopie d'annihilation des positrons[73], modélisation[74], ou encore confrontation de résultats issus de simulations et d'expérimentations par spectroscopie Raman[75,76]) ont montré que l'incorporation de cations trivalents au sein de la structure fluorine $M^{IV}O_2$ est associée à la création de lacunes en oxygène afin de garantir la compensation dans le solide selon la réaction :

$$xLn + \frac{3}{2}xO + \underbrace{(1-x)M_M^{\times} + (2-2x)O_O^{\times}}_{\text{Réseau cristallin d'oxyde } MO_2} \longrightarrow \underbrace{xLn_M^{'} + (1-x)M_M^{\times} + (2-\frac{x}{2})O_O^{\times} + \frac{x}{2}V_O^{\cdot\cdot}}_{\text{Solution solide } M_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}} \qquad \textbf{(1)}$$

Dans les oxydes $M_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ainsi formés, la substitution d'un atome d'oxygène et d'un cation M^{4+} respectivement par une lacune et par un élément lanthanide trivalent Ln^{3+} est réalisée aléatoirement, conduisant ainsi à la formation de solutions solides sous-stœchiométriques en oxygène. De même, tant que cette substitution demeure aléatoire, il n'y a pas de modification structurale ce qui indique que la seule différence observée par DRX est un décalage des pics vers des plus faibles valeurs de 2θ lorsque la taille de la maille augmente.

I.A-3.3.3. Relations entre les structures de type C et F

L'augmentation du taux de substitution en élément lanthanide provoque généralement l'ordonnancement des lacunes en oxygène, ce qui conduit à la formation d'une surstructure de la structure fluorine. Celle-ci est obtenue par le remplacement d'un atome d'oxygène toutes les quatre positions le long de la direction [111]. Cette modification entraine un abaissement de la symétrie et donc un changement de groupe d'espace cristallographique de $Fm\bar{3}m$ (type F) à $Ia\bar{3}$, (type C)[66,77]. Huit mailles unitaires de la structure originelle F sont alors nécessaires afin de décrire un tel ordonnancement (**Figures 3B** et **3C**). Sur la **Figure 3C**, représentant la projection de la maille le long de l'axe [001], on note aussi le décalage

d'alignement des cations représentés en bleu. La modification structurale s'accompagne donc de la formation d'un second site cationique. Cependant, il ne semble pas exister d'incorporation préférentielle de chaque cation au sein de l'un ou l'autre des deux sites[78].

I.A-3.3.4. Limites de solubilité des éléments lanthanide trivalents au sein des structures C et F d'oxydes mixtes à base de cérium

Les limites de solubilité des éléments lanthanide trivalents dans CeO_2 reportées dans la littérature sont rassemblées dans le **Tableau 2**. Même si peu de travaux couvrent toute la gamme de compositions $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$, en particulier pour les éléments lanthanide lourds, il apparait que l'ensemble des terres-rares présente une solubilité importante au sein de la structure fluorine de CeO_2. Cette limite de solubilité varie généralement de 30 à 50% en mole de cation lanthanide trivalent incorporé. Elle semble être peu influencée par la nature de l'ion incorporé, même si le lanthane conduit à un domaine de solubilité plus étendu.

Au-delà de cette limite de solubilité, plusieurs modifications structurales dont l'apparition d'une seconde phase cristalline peuvent apparaître selon l'élément lanthanide considéré :

- dans le cas du lanthane, aucun ordre lacunaire n'est observé. La structure de type C n'est donc pas formée[67,79-82]. Au-delà de la limite de solubilité du lanthane dans la structure F de CeO_2 (autour de $x_{La} = 0,5$), une seconde phase de structure A apparait. Par ailleurs, la structure de type A de La_2O_3 peut intégrer du cérium[81] pour former une solution solide jusqu'à une teneur de 10% molaire en Ce^{IV}.
- pour le néodyme, la formation de solutions solides de type C est reportée au-delà de $x_{Nd} = 0,4$ [63,68,83,84]. Cependant, à partir de $x_{Nd} \approx 0,70$, une seconde phase de type A est formée conduisant à la formation d'un système polyphasé A + C.
- plusieurs cas sont reportés du samarium au gadolinium[63-65,85]. En effet, l'incorporation de l'un de ces éléments lanthanide trivalent entraîne généralement la formation d'une solution solide de type C, mais plusieurs auteurs ont observé la formation de systèmes polyphasés (F + C)[63,85] pour des teneurs proches de $x = 0,3$. Enfin, pour de fortes teneurs en élément lanthanide ($x \geq 0,8$), l'observation d'une phase additionnelle de type B (monoclinique) a par ailleurs été reportée[63-65].
- Enfin, de l'holmium au lutétium, les travaux publiés reportent l'apparition d'une seconde phase de type C à partir de $x_{Ln} = 0,4$. En revanche, à partir de $x_{Ln} = 0,7$, le cérium peut être totalement incorporé au sein de la structure de type C des sesquioxydes d'éléments terres-rares[70,71,86,87].

En comparant les différents résultats reportés pour un même ion lanthanide, on note des disparités dans les limites de stabilité des phases. Ces différences sont certainement liées aux choix des conditions de traitement thermique, des techniques de caractérisation employées, et de la méthode de synthèse utilisée. On note en particulier que les voies de synthèse utilisant un précurseur (telle que la précipitation oxalique) conduisent à une meilleure homogénéité initiale des cations[83], autorisant l'extension du domaine d'existence des solutions solides par rapport aux méthodes par voies sèches basées sur des réactions en phase solide entre CeO_2 et Ln_2O_3[63].

Tableau 2. Transitions structurales et limites de solubilité reportées pour les solutions solides de type $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ en fonction de l'élément lanthanide trivalent incorporé.

Elément dopant	Limites de solubilité au sein de la structure F			Limites de solubilités au sein de la structure C		Réf.
	F ↔ F + C	**F ↔ C**	**F ↔ A + F**	**F + C ↔ C**	**C ↔ A + C**	
La			$0,45 \leq x \leq 0,50$			72
			$0,40 \leq x \leq 0,50$			79
			$0,60 \leq x \leq 0,65$			81
			$x \geq 0,52$			80
			$0,40 \leq x \leq 0,50$			81
Nd		$0,40 \leq x \leq 0,45$			$0,75 \leq x \leq 0,80$	83
		$0,40 \leq x \leq 0,45$			$x \geq 0,70$	84
		$0,50 \leq x \leq 0,525$			$0,675 \leq x \leq 0,70$	68
	$0,30 < x \leq 0,40$	$0,40 \leq x \leq 0,50$ **(1)**			$0,50 \leq x \leq 0,60$	63
Sm		$0,40 \leq x \leq 0,50$				88
		$0,40 \leq x \leq 0,50$			$0,80 \leq x \leq 0,90$ **(2)**	64
	$0,30 \leq x \leq 0,40$	$0,60 \leq x \leq 0,70$ **(1)**			$0,80 \leq x \leq 0,90$ **(2)**	63
Eu		$0,40 \leq x \leq 0,45$				64
		$0,44 \leq x \leq 0,50$				89
	$0,25 \leq x \leq 0,30$					85
Gd		$0,40 \leq x \leq 0,50$			$0,95 \leq x < 1$ **(2)**	65
Ho	$0,35 \leq x \leq 0,40$			$0,70 \leq x \leq 0,80$		86
Er	$0,30 \leq x \leq 0,40$			$0,70 \leq x \leq 0,80$		86
Tm	$0,40 \leq x \leq 0,45$			$0,90 \leq x < 1$		70
Yb	$0,50 \leq x \leq 0,60$			$0,90 \leq x < 1$		70
Lu	$0,30 \leq x \leq 0,40$			$0,90 \leq x < 1$		87
	$0,35 \leq x \leq 0,40$			$0,70 \leq x \leq 0,80$		71

(1) : F + C ↔ C
(2) : C ↔ C + B

I.A-3.3.5. Limites de solubilité des éléments lanthanides trivalents au sein des structures C et F d'oxydes mixtes à base de thorium

Les limites de stabilité présentées dans la littérature pour les différentes structures cristallines associées aux oxydes mixtes $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ sont regroupées dans le **Tableau 3**. Contrairement au cas des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$, la solubilité des éléments lanthanide trivalent au sein de la structure F de ThO_2 parait fortement liée à la nature de l'élément lanthanide trivalent considéré et donc à son rayon ionique. Ainsi, l'incorporation du lanthane ($^{[VIII]}R_{(La3+)}$ = 1,160 Å) semble possible jusqu'à environ x_{La} = 0,5. Dans le cas du gadolinium, dont le rayon ionique est proche de celui du thorium ($^{[VIII]}R_{(Gd3+)}$ = 1,053 Å contre $^{[VIII]}R_{(Th4+)}$ = 1,050 Å), Matthews *et al.*[90] ont reporté la formation d'une solution solide de type F jusqu'à x_{Gd} = 0,40. En revanche, pour les ions terres-rares plus lourds, la solubilité diminue fortement le long de la série pour n'atteindre qu'environ 5% dans le cas du lutétium[91] ($^{[VIII]}R_{(Lu3+)}$ = 0,977 Å). La structure F de ThO_2 incorpore ainsi plus aisément des cations plus volumineux que le cation substitué.

Au-delà de ces valeurs limites, la formation d'une seconde phase de type A est observée dans le cas des composés à base de lanthane. Par ailleurs, cette phase de type A ne semble pas pouvoir incorporer le thorium.

Pour le néodyme, le samarium et l'europium, des démixtions de natures variables (F ↔ B + F, F ↔ A + F ou F ↔ F + C) sont observées selon les auteurs et les systèmes. On note également la formation de solutions solides de type C sur des domaines restreints (autour de x_{Ln} = 0,8) d'après certains auteurs[59,91].

Pour les éléments lanthanide les plus lourds, la formation d'une phase secondaire de type C caractéristique des sesquioxydes d'éléments lanthanide est systématiquement mise en évidence. Des domaines de compositions de solutions solides de type C existent aussi, pour des fortes teneurs en éléments lanthanide et pour des domaines d'autant plus restreints que l'élément lanthanide considéré est lourd.

Comme pour les oxydes à base de cérium, les limites de stabilité varient selon les auteurs. Par exemple, on note des écarts importants concernant la limite F ↔ A + F pour les oxydes mixtes $Th_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ (de $0,05 \leq x_{La} \leq 0,20$ d'après Diness *et al.*[72] à $x_{La} > 0,50$ d'après Aizenshtein *et al.*[92]). Ces variations sont probablement liées aux différences relevées dans les méthodes d'élaboration. Ainsi, la méthode de préparation appliquée par Diness et Roy[72] (réaction en phase solide) ne permet pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique et l'obtention de solutions solides au-delà de x_{La} = 0,20, probablement en raison de l'absence de cycles broyage/calcination efficaces.

Tableau 3. Transitions structurales et limites de solubilité relevées pour les solutions solides $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ en fonction de l'élément lanthanide trivalent incorporé.

Elément dopant	Limites de solubilité dans la structure F			Limites de solubilité dans la structure C	Réf.
	F ↔ F + C	**F + C ↔ C**	**F ↔ A + F**	**C ↔ B + C**	
La			$0,05 \leq x \leq 0,20$		72
			$0,25 \leq x \leq 0,30$		59 **(1)**
			$0,49 \leq x \leq 0,50$		91 **(2)**
			$x > 0,48$		93
			$x > 0,50$		92
Nd	$0,50 < x \leq 0,55$			$0,55 < x \leq 0,60$ **(3)**	94
			$0,25 \leq x \leq 0,30$		59 **(1)**
			$0,33 \leq x \leq 0,35$		91 **(2)**
Sm			$0,547 \leq x \leq 0,552$		69
	$0,45 \leq x \leq 0,55$	$0,75 \leq x < 0,80$		$0,80 \leq x \leq 0,85$	59 **(1)**
			$0,39 \leq x \leq 0,40$ **(4)**		91 **(2)**
Eu			$0,50 \leq x \leq 0,55$ **(4)**		90
	$0,30 \leq x \leq 0,35$	$0,80 \leq x \leq 0,84$		$0,86 \leq x \leq 0,88$	91 **(2)**
Gd	$0,15 \leq x \leq 0,20$	$0,65 \leq x \leq 0,70$			72
	$0,15 \leq x \leq 0,25$	$0,75 \leq x \leq 0,85$			59 **(1)**
	$0,31 \leq x \leq 0,32$	$0,89 \leq x \leq 0,90$			91 **(2)**
	$0,30 \leq x \leq 0,40$				95
	$0,40 \leq x \leq 0,50$				90
Dy	$0,18 \leq x \leq 0,19$	$0,96 \leq x \leq 0,97$			91 **(2)**
	$0,10 \leq x \leq 0,15$	$0,90 \leq x \leq 0,95$			59 **(1)**
	$0,15 \leq x \leq 0,20$				90
Ho	$0,27 \leq x \leq 0,28$	$0,88 \leq x \leq 0,90$			91 **(2)**
	$0,10 \leq x \leq 0,15$	$0,85 \leq x \leq 0,90$			59 **(1)**
Er	$0,16 \leq x \leq 0,18$	$0,94 \leq x \leq 0,95$			91 **(2)**
	$0,05 \leq x \leq 0,15$	$0,85 \leq x \leq 0,95$			59 **(1)**
Tm	$0,09 \leq x \leq 0,11$	$0,96 \leq x \leq 0,98$			91 **(2)**
Yb	$0 \leq x \leq 0,05$				72
	$0,06 \leq x \leq 0,07$	$0,98 \leq x \leq 0,99$			91 **(2)**
	$0,05 \leq x \leq 0,15$	$0,85 \leq x \leq 0,95$			59 **(1)**
Lu	$0,05 \leq x \leq 0,07$	$0,98 \leq x \leq 0,99$			91 **(2)**

(1) : observations réalisées par DRX à la température de 1400°C
(2) : Composés traités à 1250°C puis refroidis par trempe rapide
(3) : F + C ↔ A + C
(4) : F ↔ F + B

I.B. Précurseurs oxaliques : synthèse et caractérisation

I.B-1. Synthèse

I.B-1.1. Oxalates à base de cérium

Les oxalates mixtes de formulation $Ce_{1-x}Ln_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er ou Yb) ont été préparés par précipitation directe à partir d'un mélange de solutions contenant les cations. Des solutions de Ce^{3+} et de l'élément lanthanide considéré ont été préparées par dissolution de sels de nitrate ou de chlorure commerciaux dans de l'acide nitrique 0,5M de manière à obtenir une concentration en élément lanthanide proche de 0,1M. Pour minimiser les erreurs liées à l'hygroscopie des sels de départ, les solutions mères de tous les cations utilisés ont été préalablement titrées par un dosage colorimétrique, dont le protocole est détaillé en **Annexe I**. Le mélange de quantités précises de chaque solution permet alors de fixer la stœchiométrie du milieu réactionnel initial.

Parallèlement, une solution d'acide oxalique d'une concentration proche de 0,5 M est préparée par dissolution de cristaux de $H_2C_2O_4$ **,** $2H_2O$ dans l'eau.

La précipitation de quelques grammes de chaque oxalate mixte est réalisée par ajout rapide du mélange de cations dans la solution d'acide oxalique sous agitation (un excès de 20% est considéré). La précipitation de l'oxalate intervient alors très rapidement. Elle est suivie d'une étape de mûrissement sous agitation pendant quelques minutes. Le précipité est alors filtré sur verre fritté puis lavé plusieurs fois à l'eau déionisée. L'oxalate est ensuite séché quelques heures à l'étuve à 90°C. La réaction de précipitation peut s'écrire :

$$(1-x)\,Ce^{3+} + x\,Ln^{3+} + 1{,}5H_2C_2O_4 + yH_2O \xrightarrow{H_2O,\ 0{,}5M\ HNO_3} Ce_{1-x}Ln_x(C_2O_4)_{1,5}\,,\ yH_2O + 3H^+ \quad \textbf{(2)}$$

Par ailleurs, l'analyse de certains des filtrats par ICP-AES (Inductively-Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) révèle systématiquement de très faibles quantités d'éléments lanthanide en solution (<1% de la quantité de départ), ce qui confirme la précipitation quantitative des éléments lanthanide sous forme d'oxalates.

I.B-1.2.Oxalates à base de thorium

Les premiers essais de coprécipitation oxalique des ions Th^{4+} et Nd^{3+}, menés suivant le protocole décrit précédemment ont conduit à la formation d'oxalates n'intégrant qu'une faible

quantité de néodyme, cet élément restant majoritairement en solution, probablement en raison de différences entre les cinétiques de précipitation et/ou de différences entre les solubilités des deux complexes oxaliques.

Des ajustements du précédent protocole expérimental ont été donc effectués afin d'aboutir à leur co-précipitation quantitative. D'une part, des solutions plus concentrées ont été utilisées (de l'ordre de 1 M pour les solutions de cations et de 0,65 M pour la solution d'acide oxalique, conduisant à une augmentation de l'indice de saturation). D'autre part, la dissolution des cristaux d'oxalates a été réalisée dans HNO_3 0,5 M, afin de réaliser l'étape de co-précipitation dans des conditions plus acides.

La précipitation de l'oxalate est par la suite réalisée par ajout au goutte à goutte de la solution contenant les cations dans la solution d'acide oxalique sous agitation (20% d'excès), afin de conserver un large excès d'acide oxalique lors de la réaction. Le mélange est maintenu sous agitation durant quelques minutes avant d'être filtré puis lavé à l'aide d'eau déionisée, et enfin séché pendant plusieurs heures à 90°C dans une étuve. Les solides séchés sont ensuites conservés à l'abri de la lumière dans des flacons étanches en verres ou en plastique.

Dans ces conditions, les concentrations en ions terres-rares et en thorium dans les filtrats mesurées par ICP-AES apparaissent faibles (<1% de la quantité de départ) montrant ainsi le caractère quantitatif de la précipitation des cations dans de telles conditions expérimentales.

I.B-2. Détermination des fractions molaires x par EDS

De manière à déterminer précisément la composition chimique des échantillons (c'est-à-dire le taux de substitution en élément lanthanide x), l'ensemble des composés a été analysé par EDS (Energy Dispersive Spectrometry, voir **Annexe I**). Les analyses ont été réalisées sur les oxydes, en raison de la dégradation des oxalates sous le faisceau d'électrons intense requis pour l'acquisition des spectres.

Les résultats d'analyses EDS pour tous les oxydes mixtes préparés en fonction des compositions initialement visées (escomptées) sont regroupés dans le **Tableau 4**. En prenant en compte les erreurs liées à la précision de l'appareil et à la statistique (nombre de pointages), une erreur standard de 0,005 est considérée.

D'après les résultats obtenus, il apparaît que toutes les synthèses conduisent à des teneurs proches de celles escomptées, comme cela est mis en évidence dans la **Figure 4**. La précipitation des éléments lanthanide apparaît donc quantitative et reproductible.

Tableau 4. Fractions x_{Ln} escomptées et expérimentales (déterminées par EDS) des oxydes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ préparés.

Elément lanthanide	x_{Ln} escompté	x_{Ln} expérimental (EDS)
CeO_2	0,000	0,000
La	0,100	0,085
	0,300	0,280
	0,600	0,580
Nd	0,100	0,100
	0,200	0,200
	0,250	0,240
	0,300	0,280
	0,300	0,285
	0,350	0,340
	0,400	0,390
	0,450	0,420
	0,500	0,480
	0,600	0,590
	0,700	0,675
	0,750	0,730
	0,750	0,740
	0,800	0,765
	0,800	0,785
	0,900	0,900
	0,980	0,965
Sm	0,100	0,075
	0,300	0,275
	0,600	0,620
Eu	0,100	0,075
	0,300	0,285
	0,600	0,605
Gd	0,100	0,075
	0,300	0,260
	0,600	0,635
Dy	0,100	0,105
	0,300	0,275
	0,600	0,615
Er	0,100	0,115
	0,150	0,145
	0,200	0,195
	0,250	0,245
	0,300	0,335
	0,400	0,390
	0,450	0,405
	0,500	0,505
	0,600	0,585
	0,750	0,745
	0,800	0,795
	0,900	0,900
Yb	0,100	0,080
	0,300	0,285
	0,600	0,600

Elément lanthanide	x_{Ln} escompté	x_{Ln} expérimental (EDS)
ThO_2	0,000	0,000
La	0,100	0,070
	1,000	1,000
Nd	0,050	0,045
	0,100	0,100
	0,150	0,120
	0,200	0,210
	0,250	0,250
	0,300	0,290
	0,350	0,340
	0,450	0,425
	0,450	0,500
	0,600	0,490†
	0,600	0,605
	0,800	0,690†
	0,800	0,840
	0,950	0,970
	1,000	1,000
Sm	0,100	0,110
	0,300	0,300
	0,300	0,335
	1,000	1,000
Eu	0,100	0,095
	1,000	1,000
Gd	0,100	0,110
	0,300	0,270
	1,000	1,000
Dy	0,100	0,090
	0,300	0,280
	1,000	1,000
Er	0,050	0,040
	0,100	0,105
	0,300	0,305
	0,600	0,615
	0,800	0,850
	0,950	0,945
	1,000	1,000
Yb	0,100	0,130
	0,300	0,285
	1,000	1,000

† Composé produit lors des premiers essais de synthèse

Incertitude associée : ± 0,005.

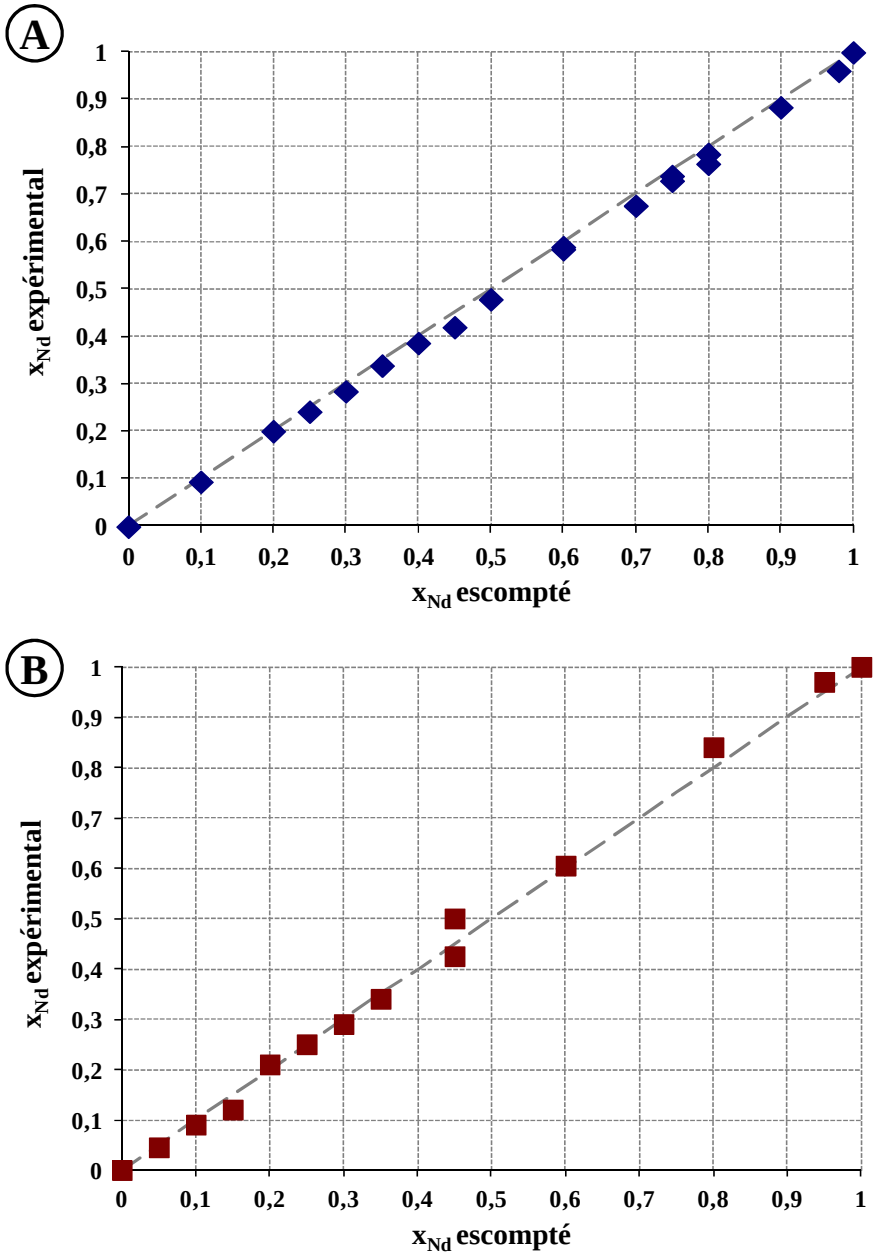


Figure 4. Variations des taux d'incorporation x_{Nd} obtenues expérimentalement en fonction des valeurs escomptées lors de la synthèse des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ **(A)** et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ **(B)**. Les droites en pointillés correspondent aux premières bissectrices, *i.e.* $x_{Nd}(calc) = x_{Nd}(exp)$.

D'autre part, les mesures successives réalisées sur des composés monophasés montrent de faibles dispersions en terme de composition (**Figure 5A**). Ceci traduit l'homogénéité des solutions solides de type C et F en terme de répartition cationique. A l'opposé, dans le cas des oxydes mixtes où une seconde phase cristalline de type A est présente (*e.g.* $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$, **Figure 5B**), on note une répartition hétérogène des cations,

très probablement liée à l'enrichissement préférentiel d'une première phase cristalline en néodyme par rapport à la seconde comme cela sera discuté dans la **Partie D**.

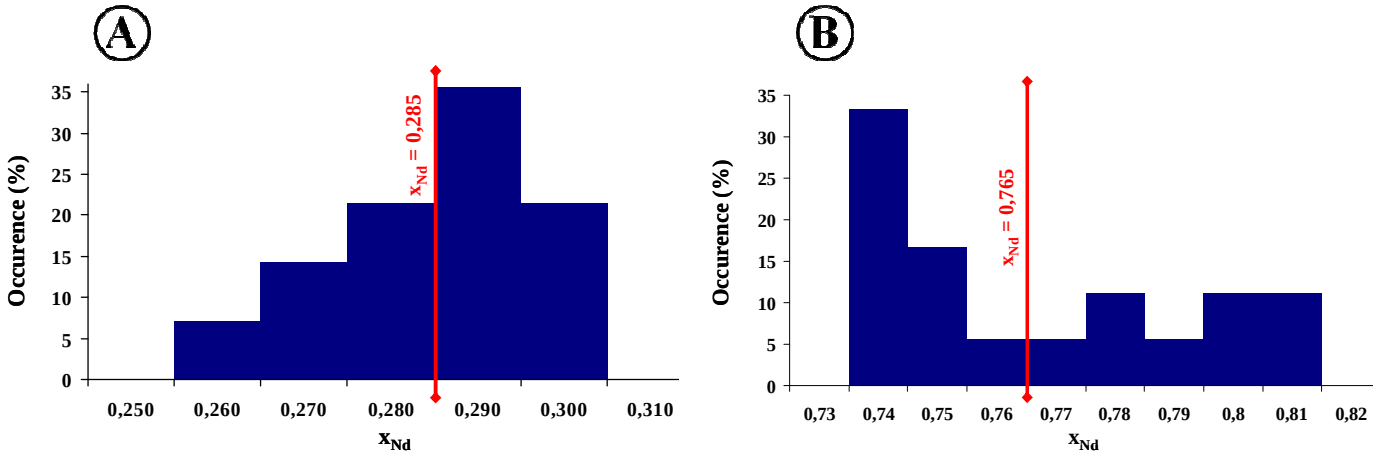


Figure 5. Distribution des résultats des analyses EDS élémentaires traduisant les variations du rapport molaire x_{Nd} au sein des échantillons frittés de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ **(A)** et de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ **(B)**. Les valeurs moyennes sont reportées en rouges.

I.B-3. Caractérisation des oxalates par diffraction des rayons X

I.B-3.1.Oxalates mixtes à base de cérium

La diffraction des rayons X a été employée afin de déterminer les structures dans lesquelles les oxalates mixtes produits sont cristallisé. Ainsi, certains diffractogrammes des oxalates mixtes de cérium et de néodyme de formule générale $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O (avec x_{Nd} = 0, 0,100, 0,285, 0,42, 0,59, 0,765, 0,885 et 1) sont représentés sur la **Figure 6**. L'analyse de ces résultats montre que les deux pôles purs, $Ce(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ et $Nd(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ présentent les pics DRX caractéristiques de la structure monoclinique de groupe d'espace $P2_{1/c}$, couramment obtenue pour les oxalates de type $Ln^{III}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$[23,24,28]. Cette structure cristalline est conservée pour $0 \leq x_{Nd} \leq 0,285$ et pour $0,765 \leq x_{Nd} \leq 1$. Pour les compositions intermédiaires ($0,42 \leq x_{Nd} \leq 0,59$), les oxalates obtenus apparaissent amorphes, très probablement en raison d'un défaut d'hydratation mis en évidence par la suite lors d'études par ATD/ATG (*cf.* **Partie I.C-1**).

Par ailleurs, un décalage des positions angulaires des pics DRX est observé lorsque le taux de substitution du cérium par le néodyme augmente, du fait de la différence de rayon ionique entre les deux éléments lanthanide ($^{[IX]}R_{(Ce3+)}$ = 1,163 Å et $^{[IX]}R_{(Nd3+)}$ = 1,196 Å), ce qui paraît en bon accord avec la formation d'une solution solide d'oxalate mixte.

En outre, les pics DRX obtenus ne présentent pas d'asymétries apparentes, ce qui traduit la formation d'une phase cristalline homogène en composition, donc une répartition homogène des éléments lanthanide dans les précipités.

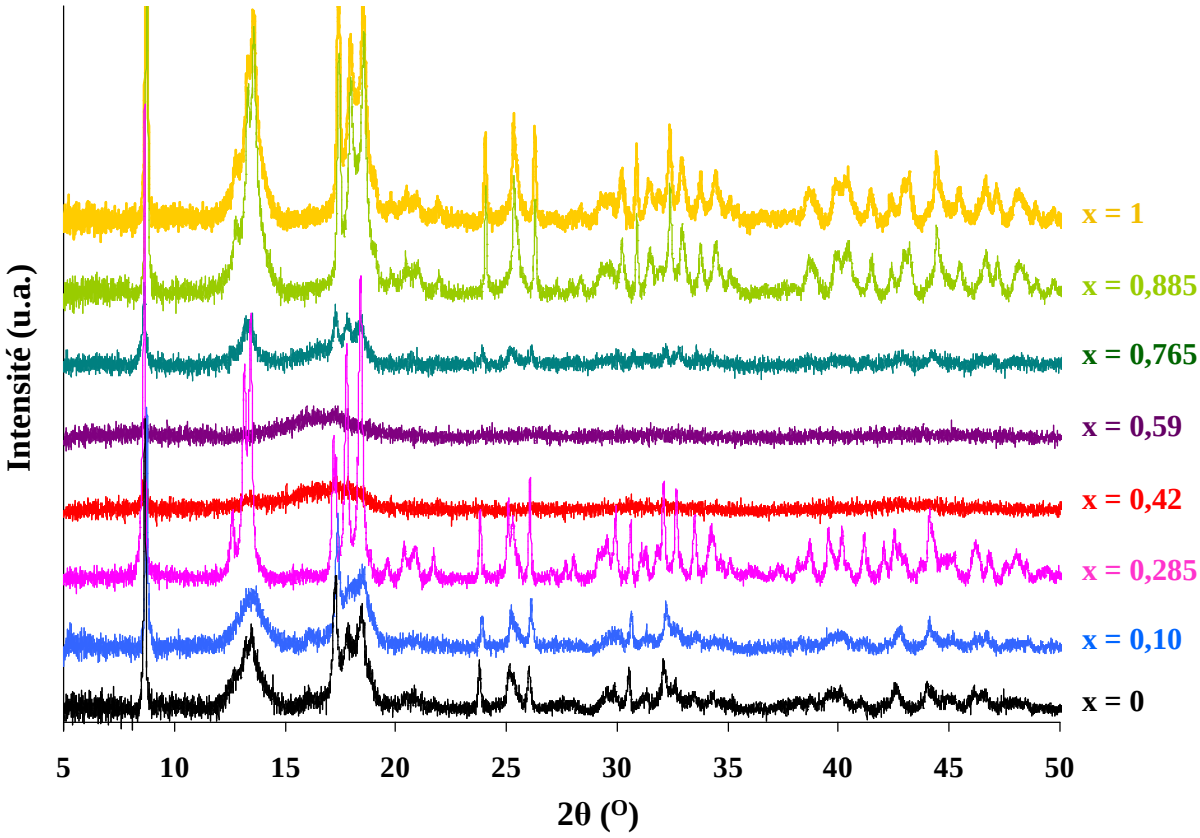


Figure 6. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O.

De manière similaire, les diffractogrammes DRX des oxalates mixtes à base de cérium et d'erbium ont été enregistrés (**Figure 7)**. Dans les conditions de synthèse retenues, tous les oxalates mixtes préparés pour x_{Er} compris entre $0{,}100 \leq x_{Er} \leq 0{,}405$ sont amorphes, tandis que les diffractogrammes enregistrés pour $0{,}585 \leq x_{Er} \leq 1$ présentent les pics de diffraction caractéristiques de $Y(C_2O_4)_{1,5}$, $2H_2O$ (structure monoclinique, groupe d'espace *C*2/*m*) référencées par Louër *et al.*[96]. Un taux d'hydratation plus faible que celui attendu[*] et consécutif de l'étape de séchage réalisée à 90°C, conduit vraisemblablement à l'obtention de cette structure cristalline.

[*] Les divers résultats reportés dans la littérature concernant l'oxalate d'erbium ne proposent que les formules chimiques $Er(C_2O_4)_{1,5}$, $3H_2O$ et $Er(C_2O_4)_{1,5}$, $5H_2O$ (de structure triclinique et monoclinique $P2_1/c$ respectivement).

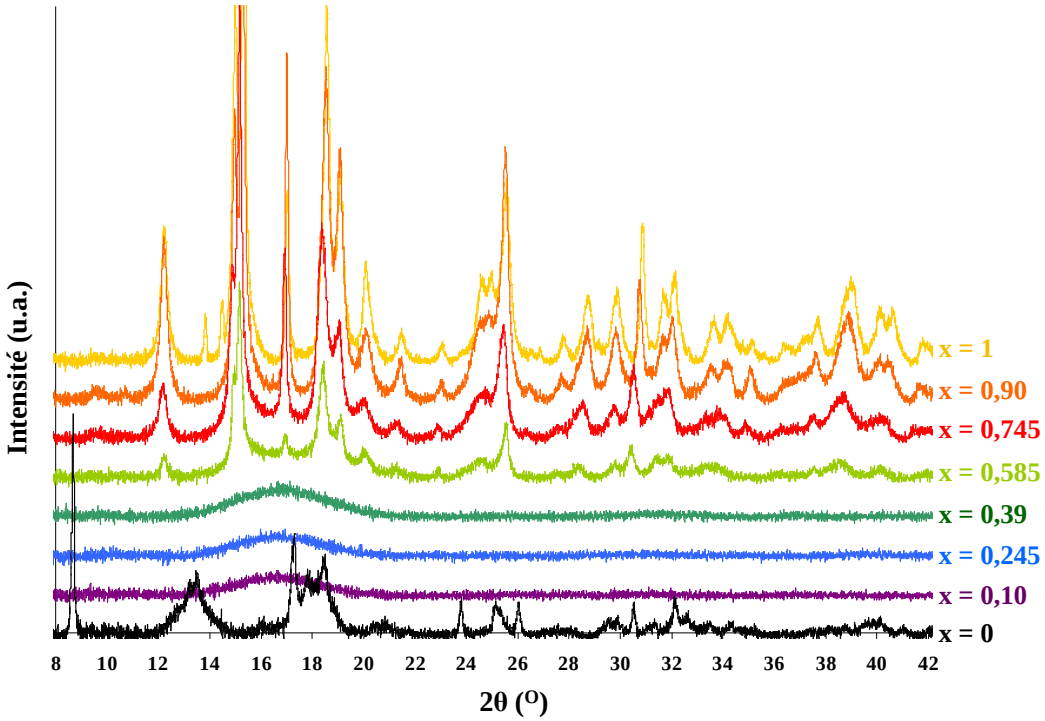


Figure 7. Diffractogrammes RX sur poudre des oxalates $Ce_{1-x}Er_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O.

Les résultats de la caractérisation des oxalates mixtes à base de cérium par DRX sont rassemblés dans le **Tableau 5**. Ainsi les oxalates à base d'éléments lanthanide légers (Ce, Nd) adoptent une structure monoclinique ($P2_1/c$), en bon accord avec la littérature, tandis que les composés riches en erbium adoptent préférentiellement une structure monoclinique de groupe d'espace $C2/m$. On note aussi que le caractère cristallin des oxalates n'est pas systématiquement atteint dans les conditions expérimentales retenues, menant alors à la formation de composés amorphes. Comme mis en évidence plus loin par ATD/ATG, ceci est vraisemblablement dû à l'étape de séchage des précipités oxalate (90°C) qui conduit à la perte de molécules d'eau constitutionnelles pour certains des composés.

Tableau 5. Structures cristallines obtenues pour les oxalates mixtes $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O et $Ce_{1-x}Er_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O en fonction de la fraction molaire x.

x_{Ln}	Nd	Er
0	Monoclinique $P2_1/c$	Monoclinique $P2_1/c$
$0,1 \leq x_{Ln} \leq 0,3$	Monoclinique $P2_1/c$	Amorphe
$0,4 \leq x_{Ln} \leq 0,6$	Amorphe	Amorphe
$0,6 \leq x_{Ln} \leq 0,75$	Amorphe	Monoclinique $C2/m$
$0,765 \leq x_{Ln} \leq 1$	Monoclinique $P2_1/c$	Monoclinique $C2/m$

I.B-3.2.Oxalates mixtes à base de thorium

La caractérisation par DRX a également été menée sur les oxalates à base de thorium et de néodyme. Les résultats sont donnés en **Figure 8**.

L'oxalate de thorium est obtenu sous la forme dihydratée de structure monoclinique de groupe d'espace *C*2/*c*. Cette structure est maintenue jusqu'à x_{Nd} = 0,16. Comme l'incorporation de Nd^{3+} au sein de cette structure en substitution de Th^{4+} nécessite une compensation de charge, celle-ci est probablement réalisée *via* la substitution de molécules d'eau structurelles par des ions H_3O^+ [*], à l'instar de ce qui a été reporté par Arab-Chapelet *et al.*[19]. La formation de composés de formule $(H_3O)_xTh_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_2$ **,** yH_2O semble donc intervenir pour $0 \leq x_{Nd} \leq 0,16$.

A partir de x_{Nd} = 0,21, le système devient biphasé. On note l'apparition d'une seconde phase cristalline hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$, régulièrement obtenue par Arab-Chapelet *et al.*[19] dans le cas des oxalates mixtes d'éléments actinide(IV) et lanthanide(III) (**Figure 2C**). Ceci confirme également l'existence d'une structure mixte stabilisée par la présence d'un cation monovalent compensateur de charge (H_3O^+), menant donc à la formation d'une phase de formule générale $(H_3O)_{1+x}Th_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5}$ **,** yH_2O. Le mélange des deux phases de structures monoclinique *C*2/*c* et hexagonale $P6_3/mmc$ est ainsi conservé jusqu'à x_{Nd} = 0,425.

Pour x_{Nd} = 0,45, la structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$, caractéristique de $Nd(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ apparaît, tandis que l'intensité des pics relatifs à la structure hexagonale diminue fortement. Au-delà de cette composition, seules des phases de structures hexagonale ($P6_3/mmc$) et monoclinique ($P2_1/c$) sont présentes jusqu'à x_{Nd} = 0,84. Enfin, les deux oxalates à x_{Nd} = 0,97 et x_{Nd} = 1 sont obtenus avec la seule structure de groupe d'espace $P2_1/c$.

[*] Les synthèses étant réalisées en milieu acide sans sel de fond, la compensation de charge est très certainement assurée par les ions H_3O^+.

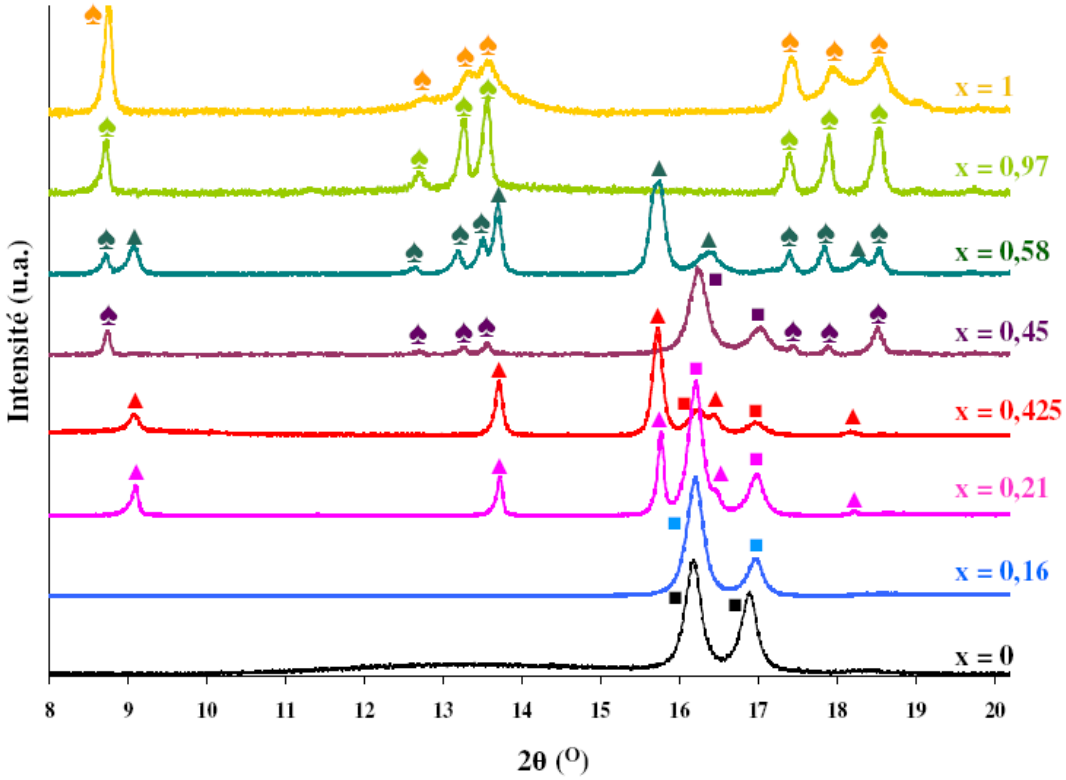


Figure 8. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates mixtes de thorium et de néodyme. Les symboles pointent les principaux pics de DRX de $H_3O_{1+x}Th_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5}$ **,** yH_2O (hexagonale $P6_3/mmc$) (▲), de la phase de structure monoclinique $P2_1/c$ (♠) et de $H_3O_xTh_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_2$ **,** yH_2O (monoclinique, $C2/c$) (■).

Afin d'étudier l'influence de la nature de l'élément lanthanide dans la structuration des oxalates mixtes, les diffractogrammes RX de six composés à base de thorium et contenant une fraction $x_{Ln} \approx 0,3$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Er ou Yb) ont été enregistrés (**Figure 9**). Plusieurs structures cristallines sont ainsi observées en fonction de l'élément lanthanide introduit. Ces changements structuraux sont très probablement imposés par la taille (rayon ionique) des cations présents.

Comme cela a été discuté au paragraphe précédent, le composé oxalate à $x_{Nd} = 0,29$ est formé d'un mélange de deux structures cristallines, l'une hexagonale $P6_3/mmc$ et la seconde monoclinique $C2/c$. Le rayon ionique moyen des cations pour ce solide, $^{[IX]}R_m$, vaut 1,110 Å.

Les oxalates mixtes $(H_3O)_{0,335}Th_{0,665}Sm_{0,335}(C_2O_4)_2$ **,** yH_2O ($^{[IX]}R_m$ = 1,104 Å), $(H_3O)_{0,27}Th_{0,73}Gd_{0,27}(C_2O_4)_2$ **,** yH_2O ($^{[IX]}R_m$ = 1,095 Å) et $(H_3O)_{0,28}Th_{0,72}Dy_{0,28}$ $(C_2O_4)_2$ **,** yH_2O ($^{[IX]}R_m$ = 1,088 Å) cristallisent quant à eux tous dans la structure reportée pour $Th(C_2O_4)_2$ **,** $6H_2O$[10,1317] et $U(C_2O_4)_2$ **,** $6H_2O$[13] (monoclinique $C2/m$).

L'oxalate mixte à base de thorium et d'erbium est lui aussi monophasé mais cristallise dans la structure hexagonale[19], de formule probable $(H_3O)_{1,305}Th_{0,695}Er_{0,305}(C_2O_4)_{2,5}$, yH_2O ($^{[IX]}$Rm = 1,081 Å). Enfin, le solide à base d'ytterbium est, pour sa part, constitué d'un mélange des trois structures précédentes.

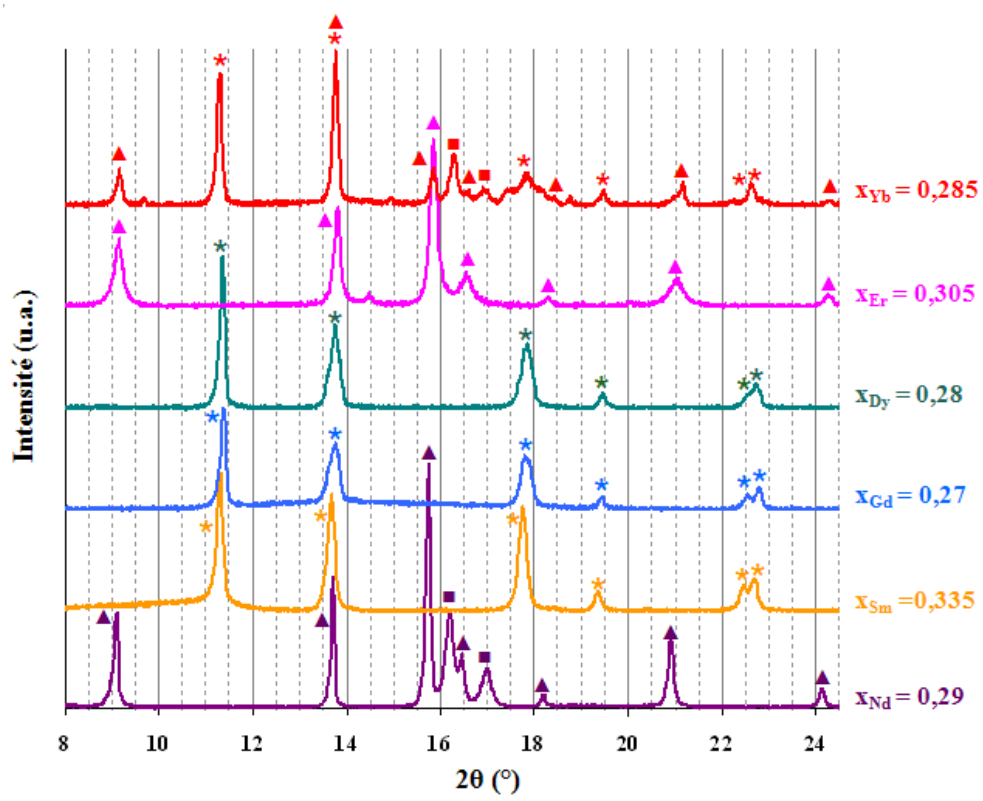


Figure 9. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates mixtes de thorium et d'éléments lanthanide trivalents ($x_{Ln} \approx 0,3$). Les symboles pointent les principaux pics DRX de diffraction des structures hexagonale *P*6$_3$/*mmc* (▲), et monocliniques *C*2/*c* (■) et *C*2/*m* (∗).

La caractérisation des oxalates mixtes à base de thorium et d'éléments lanthanide trivalents (**Figure 10**) montre donc la diversité de structures cristallines obtenues. Celle-ci s'explique par le fait que leur stabilité est fortement liée aux rayons ioniques des éléments constitutifs.

D'autre part, en raison de la présence de cations à des degrés d'oxydation différents, diverses structures sont formées pour les oxalates à base de thorium et de néodyme. La stabilisation de ces structures intervient alors très probablement à travers la participation d'ions H_3O^+ qui assurent la compensation de charge nécessaire à cette substitution.

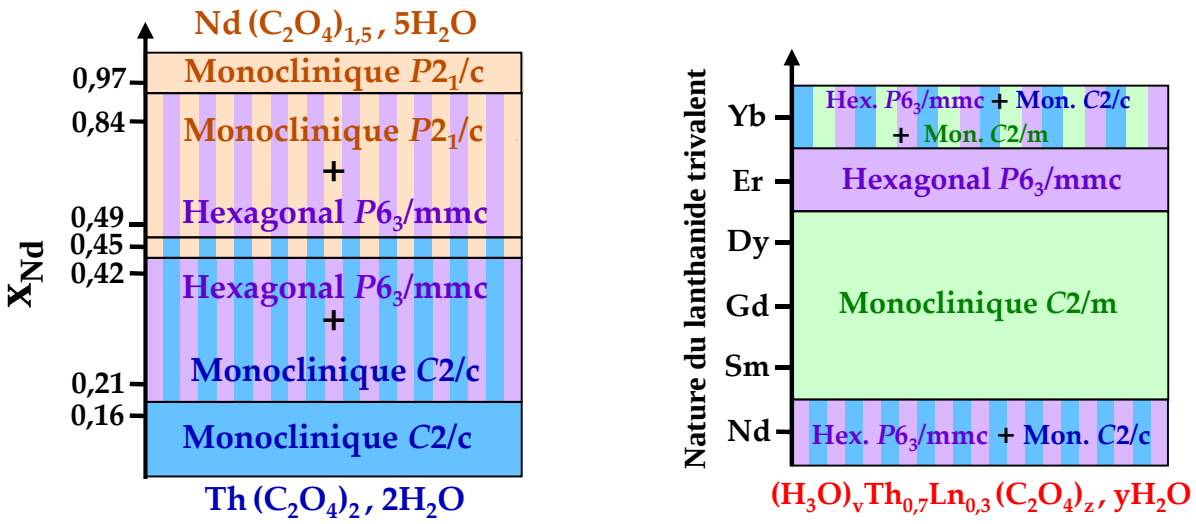


Figure 10. Représentation synoptique des différentes structures cristallines obtenues dans le cas des oxalates mixtes à base de thorium et d'éléments lanthanide.

I.B-4. Etude spectroscopique des oxalates mixtes

Les spectroscopies µ-Raman et d'absorption infrarouge en mode ATR ont également été employées comme outil de caractérisation des oxalates mixtes. Ces techniques ont permis à la fois de vérifier la formation d'oxalates mixtes et ont mis en évidence certaines modifications dans l'arrangement des groupements oxalates en fonction des cations complexés. Les résultats de cette étude sont présentés en **Annexe II**.

I.B-5. Caractérisation microstructurale des oxalates mixtes

La caractérisation morphologique des oxalates mixtes à base de thorium et de cérium a été menée à l'aide d'observations par MEB (**Figure 11**). D'après cette étude, on observe que la forme des grains varie de manière significative avec la composition chimique et paraît être fortement corrélée à la nature des structures cristallines obtenues (**Tableau 5**, **Figure 10**).

Ainsi, dans le cas d'oxalates mixtes $Ce_{1-x}Ln_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O amorphes ou cristallisant dans la structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ (**Figure 11A** et **B**), une microstructure lamellaire est systématiquement observée. Les lamelles formées sont de taille micrométrique en longueur alors que leur épaisseur n'atteint que quelques dizaines de nanomètres. Une telle microstructure a auparavant été reportée par Li *et al.*[97] lors de la synthèse de CeO_2 par précipitation oxalique.

Les oxalates mixtes à base de thorium stabilisés dans la structure hexagonale $P6_3/mmc$ cristallisent sous la forme d'agrégats sphériques (**Figure 11C** et **D**). Cependant, contrairement aux autres structures, la composition des oxalates présente une influence sur la taille des grains. Ainsi, l'oxalate mixte à base de thorium et de néodyme à $x_{Nd} = 0,49$ est constitué de grains de taille micronique, tandis que $(H_3O)_{1,305}Th_{0,695}Er_{0,305}(C_2O_4)_{2,5}$ **,** yH_2O se présente sous forme de grains submicroniques (environ 100 nm).

En revanche, lorsque la structure monoclinique $C2/c$ est formée (**Figure 11E** et **F**), des plaquettes carrées de taille micrométrique sont obtenues[*]. La formation de telles plaquettes de tailles micrométriques a déjà été largement reportée dans la littérature lors de la préparation de $Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$[14,98,99] et de $Th_{1-x}U^{IV}_x(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$[14].

Le seul cas où la structure cristalline ne paraît pas liée à une microstructure particulière concerne la structure de groupe d'espace $C2/m$, commune pour les oxalates $Ce_{1-x}Er_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2H_2O$ (avec $x_{Er} \geq 0,605$) et $(H_3O)_{0,3}Th_{0,7}Ln_{0,3}(C_2O_4)_2$ **,** yH_2O (Ln = Sm, Gd, Dy). Pour ces composés, on observe en effet trois microstructures distinctes : plaquettes carrées pour les oxalates à base de gadolinium et de dysprosium (*cf.* **Figure 11G**), plaquettes rondes pour $(H_3O)_{0,335}Th_{0,665}Sm_{0,335}(C_2O_4)_2$ **,** yH_2O et microstructure irrégulière pour les oxalates mixtes $Ce_{1-x}Er_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O ($x_{Er} \geq 0,605$, **Figure 11H**). Cette structure cristalline ne semble donc pas influencer la microstructure des solides obtenus, laquelle dépend, dans ce cas, plus nettement de la nature des cations.

[*] La surface de ces oxalates a tendance à être altérée en surface par le faisceau d'électrons incident du MEB. Dans ce cadre, des cratères particulièrement visibles sur le cliché de $(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$, $2H_2O$ (**Figure 11F**) sont formés lors de l'enregistrement des clichés.

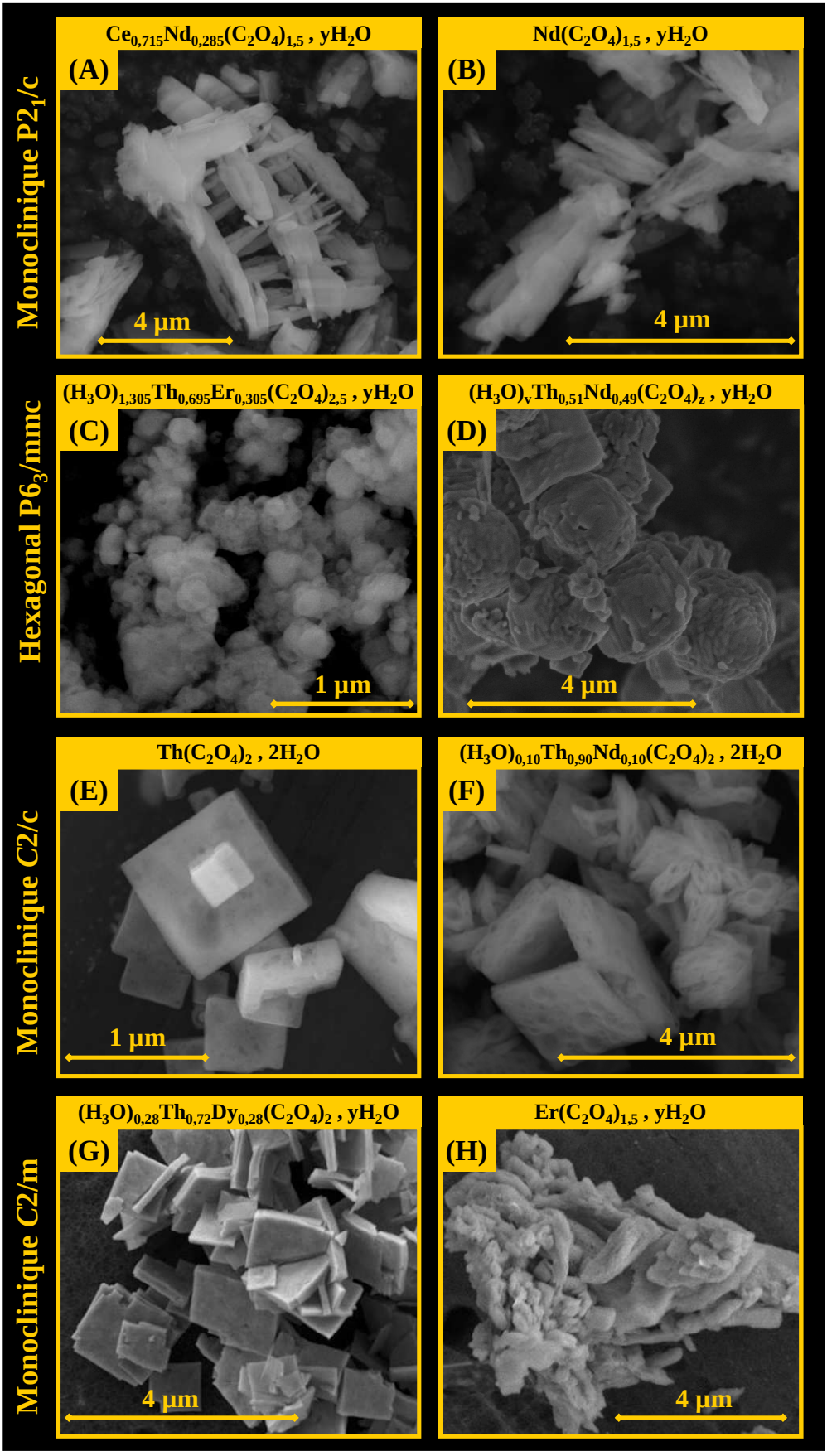


Figure 11. Observations par MEB d'oxalates mixtes cristallisant dans différents systèmes cristallins.

Lors de la synthèse des oxalates mixtes de cérium ou de thorium et d'éléments lanthanide trivalents, les très faibles quantités de cations mesurées dans les filtrats ont permis de vérifier la précipitation quantitative des cations introduits en solution.

La caractérisation des précipités par diffraction des rayons X et spectroscopies µ-Raman et d'absorption infrarouge a permis de confirmer la formation d'oxalates mixtes hydratés d'éléments lanthanide trivalents et de thorium(IV) pour l'ensemble des compositions retenues.

Par ailleurs, les structures cristallines obtenues dépendent à la fois de la charge des cations présents au sein du solide et des rayons ioniques associés. Ainsi, quatre structures distinctes ont été mises en évidence pour les composés à base de thorium, et deux pour les oxalates à base de cérium (III).

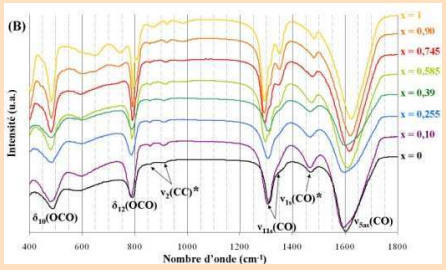
De plus, malgré la présence de cations de charges différentes dans les oxalates à base de thorium et d'éléments lanthanide trivalents, ceux-ci demeurent stabilisés au sein de structures mixtes homogènes, l'équilibre des charges étant vraisemblablement assuré par la protonation d'une fraction des molécules d'eau structurelles, conduisant à la formation de solutions solides $(H_3O^+)_xTh_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_2 \cdot yH_2O$ *(monoclinique C2/c ou C2/m) ou* $(H_3O^+)_{1+x}Th_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_{2,5} \cdot yH_2O$ *(hexagonale* $P6_3/mmc$*).*

Par ailleurs, on constate une forte corrélation entre la forme des grains obtenus, observés par MEB, et la structure cristalline des oxalates considérés.

EDS

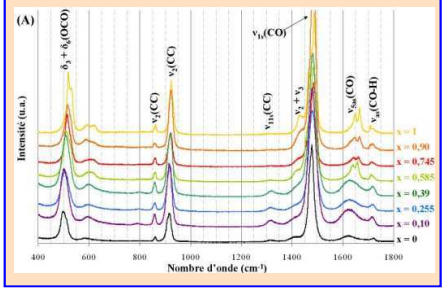
ICP-AES

IR



Précipitation quantitative d'oxalates mixtes

µ-Raman

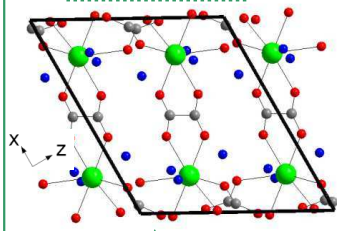


DRX

4 structures cristallines

$(H_3O)_xTh_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_2$, yH_2O
$x_{Nd} \geq 0,45$
et
$Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O
$0 \leq x_{Nd} \leq 1$

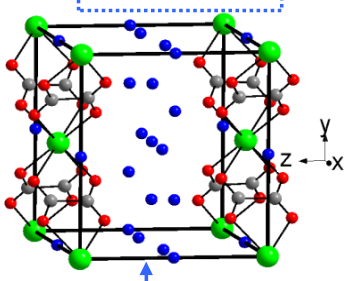
$P2_1/c$

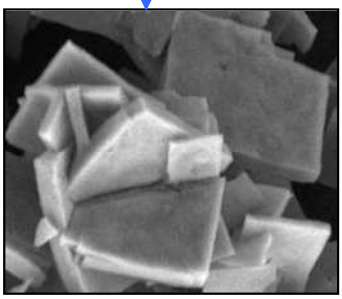


$Ce(C_2O_4)_{1,5}$, $5H_2O$

$(H_3O)_xTh_{0,7}Ln_{0,3}(C_2O_4)_2$, yH_2O
Ln = Sm, Gd, Dy ou Yb et
$Ce_{1-x}Er_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O $x_{Nd} \geq 0,6$

C2/m

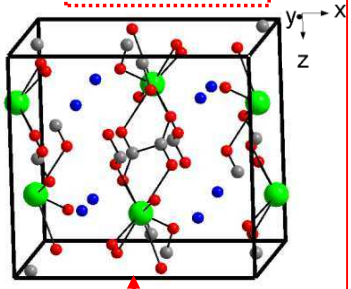


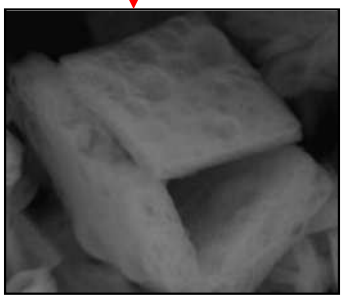


$(H_3O)_{0,28}Th_{0,72}Dy_{0,28}(C_2O_4)_2$, yH_2O

$(H_3O)_xTh_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_2$, yH_2O
$x_{Nd} \leq 0,45$

C2/c

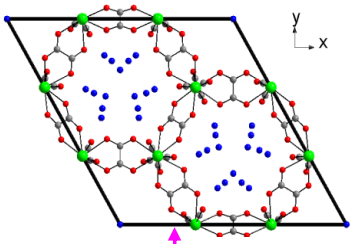


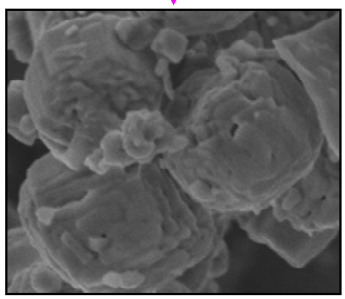


$(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$, $2H_2O$

$(H_3O)_{1+x}Th_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5}$, yH_2O
$0,21 \leq x_{Nd} \leq 0,84$
et
$(H_3O)_{1,3}Th_{0,7}Er_{0,3}(C_2O_4)_{2,5}$, yH_2O

$P6_3/mmc$





$(H_3O)_vTh_{0,51}Nd_{0,49}(C_2O_4)_z$, yH_2O

MEB

Relation Structure cristalline / Microstructure

I.C. Conversion thermique des oxalates mixtes

Afin de compléter la caractérisation des oxalates mixtes préparés, leurs taux d'hydratation et les différentes étapes de déshydratation et de décomposition thermique ont été suivies par ATD/ATG (Analyse Thermo-Différencielle / Analyse ThermoGravimétrique). Parallèlement, cette étude a été complétée par un suivi *ex-situ* par spectroscopie d'absorption infrarouge et par un suivi *in-situ* par spectroscopie µ-Raman et par DRX de manière à mettre en évidence les intermédiaires réactionnels formés.

D'autre part, pour plusieurs composés, la microscopie électronique à balayage en mode environnemental a été employée pour procéder au suivi *in-situ* de l'évolution morphologique d'un solide au cours de sa calcination.

I.C-1. ATD/ATG

I.C-1.1. Oxalates à base de cérium et de néodyme

La décomposition thermique de cinq oxalates de formule $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O (x = 0, 0,285, 0,59, 0,765 et 1) a été suivie par ATD/ATG (**Figure 12**). Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le **Tableau 6** et confrontés aux valeurs de pertes de masse calculées.

Pour ces cinq composés, des pertes de masse de 3 à 4% sont systématiquement relevées pour des températures inférieures à 100°C. Ces pertes de masse intervenant pour de faibles températures et sans signature thermique associée (ATD), elles ont été attribuées au départ de molécules d'eau faiblement liées et soulignent le caractère hygroscopique potentiel des oxalates préparés.

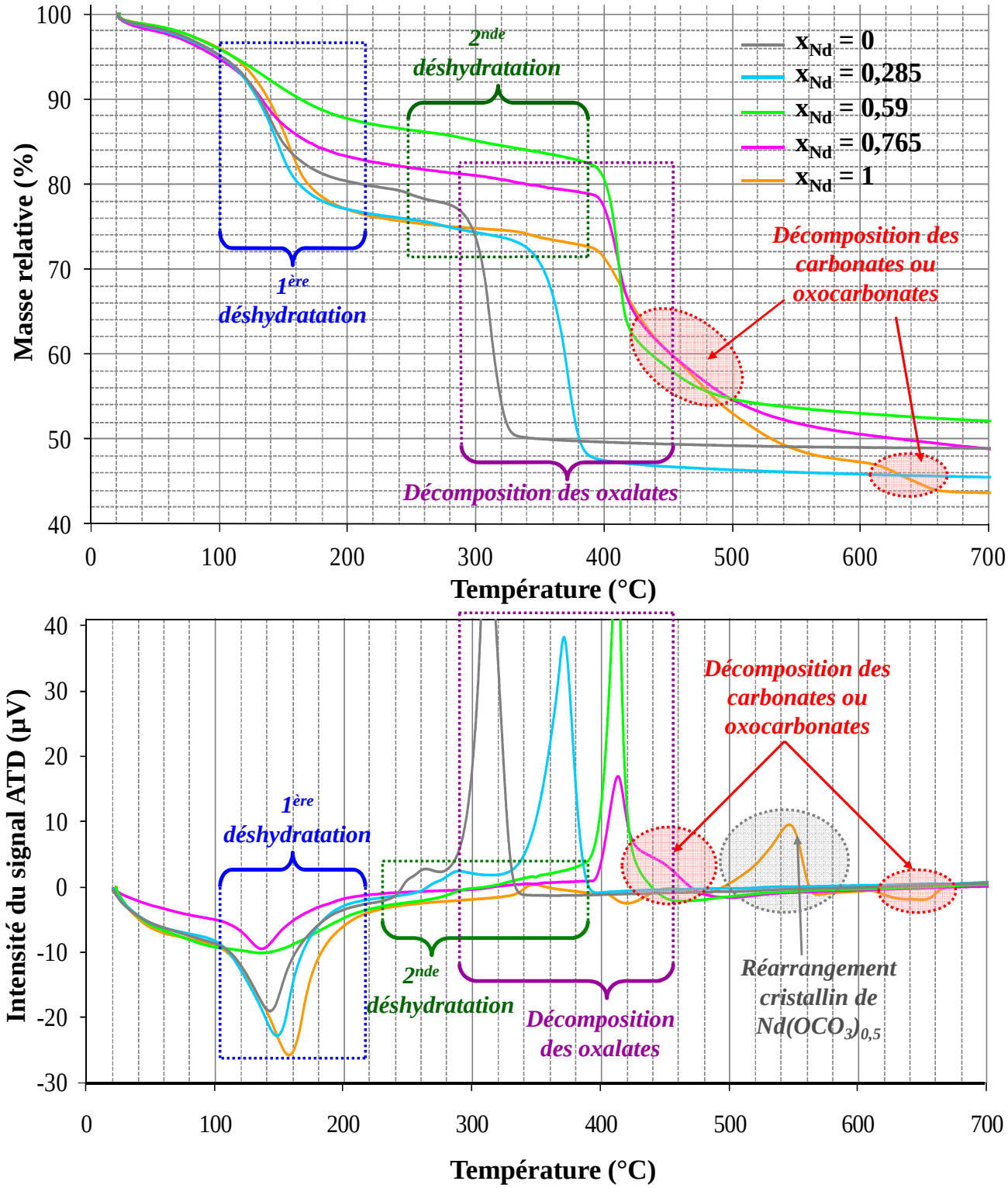


Figure 12. Courbes d'ATG et d'ATD obtenues lors de la décomposition d'oxalates mixtes $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O.

Tableau 6. Résultats d'ATD/ATG obtenus lors de la calcination d'oxalates de formule $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O.

x_{Nd}	Composé formé	Perte de masse relative (%)		Température(s) associées aux pics ATD (°C)
		Calculée‡	Expérimentale	
0	$Ce(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$*	/	4	/
	$Ce(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $½H_2O$	22,4	17	140
	$Ce(C_2O_4)_{1,5}$	24,9	20	260
	CeO_2	52,5	49,5	310
0,285	$Ce_{0,715}Nd_{0,285}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$*	/	3,5	/
	$Ce_{0,715}Nd_{0,285}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $½H_2O$	22,3	21,5	150
	$Ce_{0,715}Nd_{0,285}(C_2O_4)_{1,5}$	24,8	25	290
	$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,85}$	52,9	53	370
0,590	$Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2,5H_2O$*	/	3	/
	$Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $½H_2O$	11,3	11,5	135
	$Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$	14,1	14,5	290
	$Ce_{0,41}Nd_{0,59}O(CO_3)_z$ †	37,0 à 39,0	37	410
	$Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$	46,9	46,5	430
0,765	$Ce_{0,235}Nd_{0,765}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $3,5H_2O$*	/	3	/
	$Ce_{0,235}Nd_{0,765}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $½H_2O$	16,0	16	135
	$Ce_{0,235}Nd_{0,765}(C_2O_4)_{1,5}$	18,6	18,5	345
	$Ce_{0,235}Nd_{0,765}O(CO_3)_z$ †	42,0 à 44,0	41	415
	$Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$	50,0	50,5	455
1	$Nd(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$*	/	3,5	/
	$Nd(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $½H_2O$	22,1	22	155
	$Nd(C_2O_4)_{1,5}$	24,6	25	350
	$NdO(CO_3)_{0,5}$	48,1	49,5	415
	$NdO_{1,5}$	54,1	55	630-650

‡ Pertes de masses calculées par rapport au composé initial (*e.g.* $Ce(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ dans le cas où $x_{Nd} = 0$).

* Composé initial obtenu en ATD/ATG au-delà de 100°C après élimination de l'eau faiblement liée.

† Il n'est ici pas possible de déterminer la valeur de *z* car celle-ci dépend en partie du degré d'oxydation du cérium. Or, l'oxydation de cet élément peut se dérouler avant ou après la formation de l'oxocarbonate.

Etapes de déshydratation. Pour chaque composé, le départ de l'eau structurelle débute au-delà de 110°C comme cela est indiqué par le premier pic endothermique observé sur les courbes d'ATD. Cette première étape de déshydratation se poursuit jusqu'à environ 180°C pour tous les composés. Elle est associée à des pertes de masse s'étendant de 8 à 18% selon la composition étudiée.

La déshydratation intervient en deux étapes puisqu'un second pic exothermique, de plus faible intensité est observé avant la décomposition de l'oxalate sur une gamme de températures allant de 240 à 300°C pour les composés à x_{Nd} = 0, 0,100 et 0,285 et à des températures plus élevées (de 310 à 380°C) pour les deux autres solides. Ce second pic est associé à une faible perte de masse (de 2,5 à 3,5%) sur la courbe d'ATG.

Détermination du taux d'hydratation des précurseurs oxalates. En prenant en compte le départ des molécules d'eau faiblement liées, la perte de masse relevée jusqu'à la formation des oxydes atteint environ 50%, ce qui est cohérent avec les pertes de masses généralement reportées lors de la décomposition d'oxalates de lanthanides hydratés en oxydes[42-50].

D'après les résultats obtenus par DRX (**Tableau 5**), les solides préparés pour x_{Nd} = 0, 0,285 et 1 sont pentahydratés et cristallisent dans la structure cristalline hexagonale $P2_1/c$. Cependant, dans le cas de l'oxalate de cérium, la perte de masse globale relevée expérimentalement (-49,5%) paraît faible par rapport à la valeur calculée sur la base de $Ce(C_2O_4)_{1,5}$, $5H_2O$ (-52,5%). Etant donné la faible température de départ de l'eau structurelle dans ce composé (dès 110°C), on peut supposer que le séchage réalisé en étuve à 90°C après filtration a conduit à un départ partiel de l'eau constitutionnelle. Cette étape de séchage est également probablement responsable des faibles taux d'hydratation relevés en ATG pour $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2,5H_2O$ et $Ce_{0,235}Nd_{0,765}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $3,5H_2O$. Ces faibles taux d'hydratation peuvent par ailleurs expliquer la nature amorphe des solides obtenus pour ces deux compositions.

Après cette première étape de déshydratation, tous les oxalates obtenus sont hémihydratés, *i.e.* $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $½H_2O$, et conduisent aux oxalates anhydres $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$ après la seconde déshydratation qui intervient entre 240°C (x_{Nd} = 0) et 380°C (x_{Nd} = 1).

Décomposition des oxalates. Une nouvelle perte de masse plus importante (~30%) est systématiquement observée après la seconde déshydratation. Celle-ci correspond à la décomposition des groupements oxalates. Elle intervient entre 280 et 340°C pour $Ce(C_2O_4)_{1,5}$, ce qui est en bon accord avec les températures reportées dans la littérature[30,53,100].

L'incorporation de néodyme entraine une augmentation de la température de décomposition des oxalates, laquelle atteint environ 415°C pour x_{Nd} = 0,765 et x_{Nd} = 1. Cette valeur est en accord avec celles reportées par Balboul *et al.*[29] (T = 412°C) et Ubaldini *et al.*[52] (T = 420°C) lors de la calcination de $Nd(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$.

Les décompositions des oxalates anhydres de cérium (310°C) et de néodyme (415°C) interviennent donc à des températures sensiblement différentes, ce qui confirme que les oxalates d'éléments lanthanide sont d'autant plus stables thermiquement que l'élément lanthanide considéré est lourd[40,42,101].

Mécanismes de décomposition des oxalates anhydres. Pour les composés $Ce(C_2O_4)_{1,5}$ et $Ce_{0,715}Nd_{0,285}(C_2O_4)_{1,5}$, la formation des oxydes est réalisée en une seule étape à partir des oxalates anhydres. A l'opposé, on observe un autre mode de décomposition pour $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ et $Ce_{0,235}Nd_{0,765}(C_2O_4)_{1,5}$ puisque des épaulements sont observés vers 440°C sur les pics associés à la décomposition de ces oxalates. Ces signaux relevés par ATD sont associés à des ruptures de pente de la perte de masse sur les courbes ATG, ce qui tend à prouver que la décomposition de ces oxalates en oxydes intervient en deux étapes distinctes. D'après la confrontation des pertes de masses expérimentales et calculées (**Tableau 6**), des oxocarbonates sont probablement formés en tant que composés intermédiaires.

Il en est de même pour l'oxalate de néodyme. Toutefois, ce dernier n'est décomposé en oxyde qu'à une température nettement supérieure (de 620 à 660°C), ce qui apparait en bon accord avec les températures reportées lors de la décomposition d'oxocarbonates d'éléments lanthanide[102-105].

Il faut également noter pour le composé $Nd(C_2O_4)_{1,5}$ la présence d'un pic ATD exothermique entre 500 et 560°C sans perte de masse associée. Ce pic est à rapprocher d'une autre étude[29] traitant de la décomposition d'un oxalate de néodyme dans laquelle les auteurs notent également un tel pic. Ces derniers l'ont corrélé à un réarrangement cristallin (mis en évidence par diffraction RX). Par conséquent, ce pic ATD résulte donc probablement d'un réarrangement cristallin de l'oxocarbonate de néodyme.

Au-delà de 700°C, aucune perte de masse supplémentaire n'est observée, ce qui atteste de la conversion complète des oxalates en oxydes à cette température.

I.C-1.2. Conversion des oxalates à base de thorium et de néodyme

La décomposition des oxalates de thorium et de néodyme a aussi été suivie par ATD/ATG (**Figure 13**, **Tableau 7**). Comme dans le cas des oxalates de formule $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O, des pertes de masses (inférieures à 3%) associées au départ d'eau non liée sont observées à moins de 100°C et n'ont pas été prises en compte pour la détermination du taux d'hydratation des échantillons préparés.

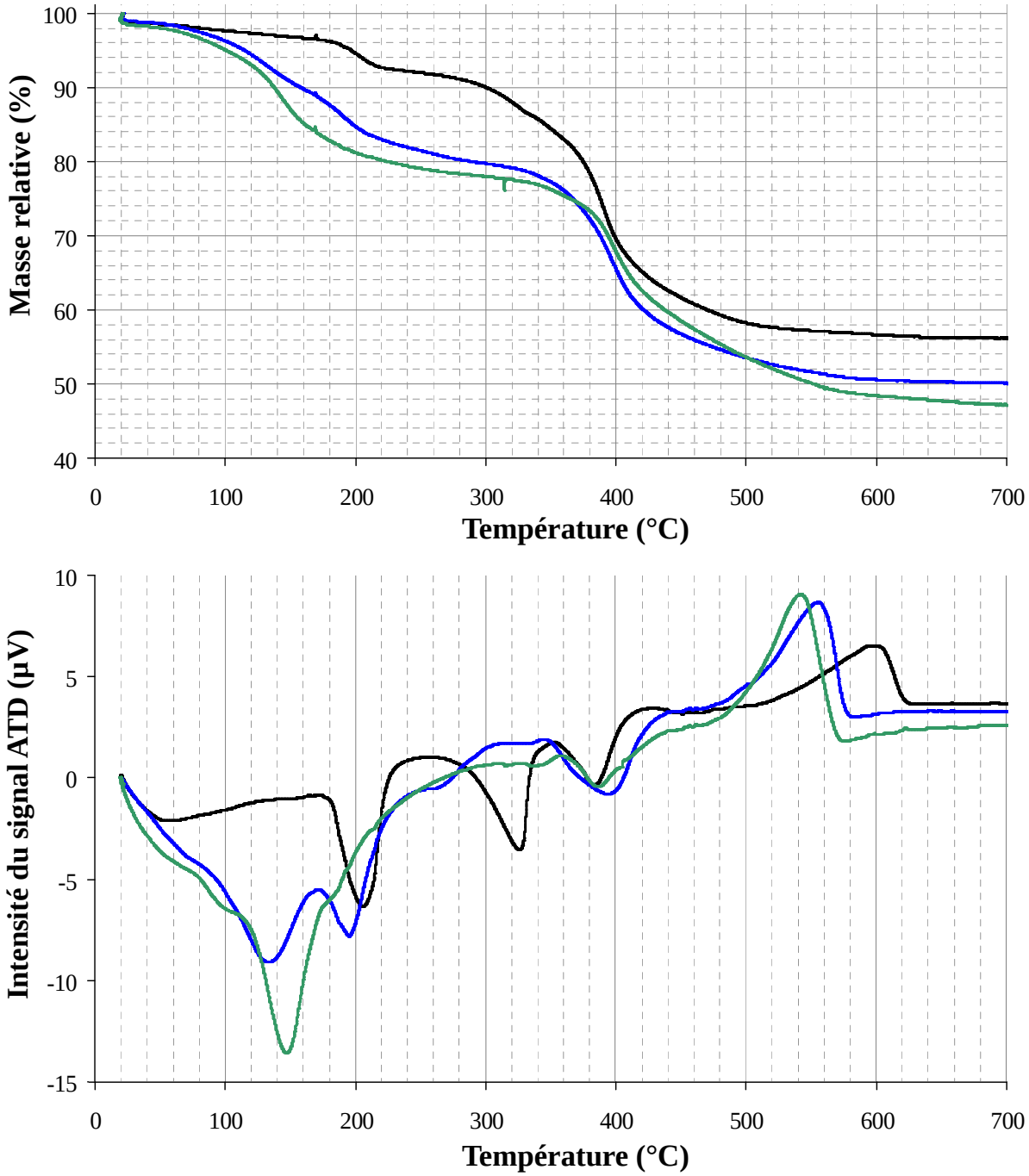


Figure 13. Courbes d'ATD/ATG obtenues lors de la décomposition d'oxalates mixtes de thorium et de néodyme : $x_{Nd} = 0$ (noir), $x_{Nd} = 0,29$ (bleu) et $x_{Nd} = 0,58$ (vert).

Tableau 7. Résultats des analyses ATD/ATG obtenus lors de la calcination d'oxalates de thorium et de néodyme.

x_{Nd}	Composé formé	Perte de masse relative calculée (%)[†]	Perte de masse relative expérimentale (%)	Température associée aux pics ATD (°C)
0	$Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$	/	2	/
	$Th(C_2O_4)_2$ **,** H_2O	4,1	4,5	205
	$Th(C_2O_4)_2$	8,1	9,5	325
	ThO_2	40,5	41,5	385
0,10	$(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$	/	2,5	/
	$(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$ **,** H_2O	4,2	4	195
	$(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$	8,3	9	305
	$Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$	40,9	42,5	385
0,29	$(H_3O)_vTh_{0,71}Nd_{0,29}(C_2O_4)_z$ **,** $5H_2O$	/	1,5	/
	$(H_3O)_vTh_{0,71}Nd_{0,29}(C_2O_4)_z$ **,** $3H_2O$	7,8	6,5	130
	$(H_3O)_vTh_{0,71}Nd_{0,29}(C_2O_4)_z$ **,** H_2O	15,7	15,5	195
	$(H_3O)_vTh_{0,71}Nd_{0,29}(C_2O_4)_z$	19,6	19,5	265
	$Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$	48,5	48,5	395
0,58	$(H_3O)_vTh_{0,42}Nd_{0,58}(C_2O_4)_z$ **,** $5H_2O$	/	2	/
	$(H_3O)_vTh_{0,42}Nd_{0,58}$ $(C_2O_4)_z$	21,3	20,5	150-180
	$Th_{0,42}Nd_{058}O_{1,79}$	50,6	52	385
0,84	$(H_3O)_vTh_{0,16}Nd_{0,84}(C_2O_4)_z$ **,** $4H_2O$	/	0	/
	$(H_3O)_vTh_{0,16}Nd_{0,84}$ $(C_2O_4)_z$	19,5	18,5	165
	$Th_{0,16}Nd_{0,84}O_{1,58}$	50,3	53	385

[†] Pertes de masses calculées par rapport au composé initial (*e.g.* $Th(C_2O_4)_2$, $2H_2O$ dans le cas où $x_{Nd} = 0$).

Déshydratation des oxalates. Dans le cas de $Th(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$ et de $(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$ **,** $1,9H_2O$, la déshydratation intervient en deux étapes. Elle est associée à deux pertes de masses successives (signaux endothermiques observés autour de 200°C puis de 320°C). D'après les pertes de masses enregistrées (4 à 5% pour chaque étape) et les données de la littérature[34-40,14], ces deux pics peuvent être associés à la perte successive de deux molécules d'eau conduisant à l'obtention des formes monohydratés $Th(C_2O_4)_2$ **,** H_2O

et $(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$ **,** H_2O puis d'oxalates anhydres $Th(C_2O_4)_2$ et $(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$.

Dans le cas de $(H_3O)_vTh_{0,71}Nd_{0,29}(C_2O_4)_z$ **,** $5H_2O$, trois étapes successives associées à la déshydratation de cet oxalate sont observées. La première intervient entre 110°C et 170°C. Elle correspond à la perte de 2 molécules d'eau constitutionnelles. La seconde, enregistrée entre 175 et 215°C correspond au départ de deux molécules d'eau supplémentaires tandis que la troisième (entre 240 et 300°C) est associée au départ de la dernière molécule d'eau. La perte de masse cumulée associée à ces trois étapes est cohérente avec la présence de cinq molécules d'eau constitutionnelles au sein du solide initial. Certaines d'entre elles sont très probablement protonées de manière à assurer la compensation de charge et sont vraisemblablement présentes jusqu'à l'étape de décomposition de l'oxalate. On note également que le taux d'hydratation déterminé pour les composés tels que $0,285 \leq x_{Nd} \leq 0,84$ n'est qu'indicative. En effet, ces composés correspondent à des mélanges de phases présentant très probablement deux taux d'hydratation différents.

Pour $(H_3O)_vTh_{0,42}Nd_{0,58}(C_2O_4)_z$ **,** $5H_2O$ et $(H_3O)_vTh_{0,16}Nd_{0,84}(C_2O_4)_z$ **,** $4H_2O$), la déshydratation intervient en une seule étape vers 160°C. Les calculs de pertes de masse attendues conduisent à un taux d'hydratation de 5 pour $x_{Nd} = 0,58$ et de 4 pour $x_{Nd} = 0,84$.

Décomposition des oxalates mixtes., L'ensemble des oxalates mixtes anhydres de thorium et de néodyme présentés dans le **Tableau 7** se décomposent dans une même gamme de températures s'étendant de 350 à 430°C. Malgré la présence de deux cations de nature différente (Th^{4+} et Nd^{3+}) et de plusieurs phases dans certains solides initiaux, la décomposition des groupements oxalate ne se produit qu'en une seule étape, probablement car les oxalates anhydres $Th(C_2O_4)_2$ et $Nd(C_2O_4)_{1,5}$ se décomposent à des températures très proches (respectivement 385 et 415°C au maximum de pic ATD). En conséquence, cette dernière étape, conduisant à la formation des oxydes mixtes, ne semble pas induire une hétérogénéité dans l'oxyde mixte final.

Néanmoins un dernier pic exothermique est observé par ATD pour tous les oxalates de thorium et de néodyme entre 500 et 620°C, aucune perte de masse n'étant associée par ailleurs. Comme cela a été discuté lors de la décomposition de l'oxalate de néodyme, ils résultent très probablement d'un réarrangement cristallin des oxydes.

Au-delà de 550°C, aucune perte de masse significative n'est observée. La conversion complète des oxalates à base de thorium et de néodyme en oxydes paraît ainsi achevée à cette température.

I.C-2. Suivi de la conversion des oxalates en oxydes par spectroscopies µ-Raman et infrarouge

Afin de confirmer la formation d'oxocarbonates lors de la calcination des oxalates à base de cérium et riches en néodyme, des spectres d'absorption infrarouge et µ-Raman ont été enregistrés sur les oxalates pour lesquels x_{Nd} = 0,59, 0,765 et 1 traités à différentes températures.

Suivi de la conversion par spectroscopie µ-Raman. Le suivi par spectroscopie µ-Raman de la conversion de l'oxalate mixte $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2,5H_2O$ est présenté sur la **Figure 14**, tandis que l'attribution des principales bandes est reportée dans le **Tableau 8**.

Entre l'oxalate de départ (séché à 90°C) et le composé porté à 350°C, les bandes caractéristiques des liaisons C-O et C-C associées aux entités oxalate (détaillées dans le **Tableau A-5 de l'Annexe II**) sont les seules présentes. Cela implique, en accord avec les résultats ATD/ATG, que ces derniers ne se décomposent qu'au-delà de 350°C. D'autre part, jusqu'à 450°C (température maximale à laquelle les bandes caractéristiques des oxalates sont encore décelables), on ne voit que de très légers décalages dans les positions de bandes associées aux entités oxalates, ce qui suggère qu'ils sont peu affectés par les étapes de déshydratation.

A 400°C, une bande apparaît nettement vers 1090 cm^{-1}, tandis que l'on devine une autre bande vers 750 cm^{-1}. Leurs intensités augmentent à 450°C, simultanément à l'apparition de nouvelles bandes entre 680 et 850 cm^{-1}. Ces différentes bandes sont caractéristiques de la présence d'ions carbonate en conformation[106-109]. Un mode de déformation actif en µ-Raman pour cet ion est également attendu entre 1380 et 1500 cm^{-1}, mais celui-ci n'est pas observé ici. Cependant, Nakamoto[106] explique que ce mode devient inactif lorsque l'entité carbonate est lié à un cation par une liaison covalente, ce qui pourrait être le cas ici.

A 450°C, on note aussi l'apparition de deux modes de vibration vers 450 et 600 cm^{-1}. Ces deux bandes sont caractéristiques de la formation de liaisons Ln-O [76,70]. Elles peuvent à la fois correspondre aux vibrations d'élongation de la liaison métal/oxygène de l'oxyde $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ et/ou de la liaison Ln-O de l'oxocarbonate $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O(CO_3)_z$[*]. Néanmoins, le décalage relativement important entre la position de la première bande

[*] Il est connu que le cérium est oxydé durant le passage de l'oxalate à l'oxyde. Cependant, comme le degré d'oxydation du cérium n'a pas été déterminé dans les oxocarbonates formés, on ne peut connaître précisément le nombre z. Dans le cas où x_{Nd} = 0,59, z est compris en 0,5 et 0,705.

observée à 450°C (441 cm^{-1}) et celle correspondant à l'oxyde à 1000°C (462 cm^{-1}) tend à indiquer que l'oxocarbonate est stabilisé après traitement à 450°C. Sur le spectre enregistré après traitement à 500°C, on note à la fois :

- la disparition totale des bandes témoignant de la présence des groupements oxalate, ce qui confirme leur décomposition complète à partir de cette température ;
- la diminution des bandes caractéristiques des groupements carbonate ;
- le maintien des bandes caractéristiques de la liaison Ln-O des oxocarbonates mises en évidence dès 450°C.

Contrairement à ce qui a été observé pour $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2,5H_2O$, le suivi par µ-Raman de la conversion thermique de l'oxalate $Ce_{0,715}Nd_{0,285}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ (non présenté dans ce document) ne révèle pas le passage par un intermédiaire carbonaté ou oxocarbonaté, confirmant donc les résultats ATD/ATG qui suggèrent une décomposition directe des oxalates $Ce_{0,715}Nd_{0,285}(C_2O_4)_{1,5}$ et $Ce(C_2O_4)_{1,5}$ en oxydes. L'étude µ-Raman confirme donc la conversion des oxalates $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O *via* la formation de carbonates puis d'oxocarbonates pour $x_{Nd} \geq 0,59$.

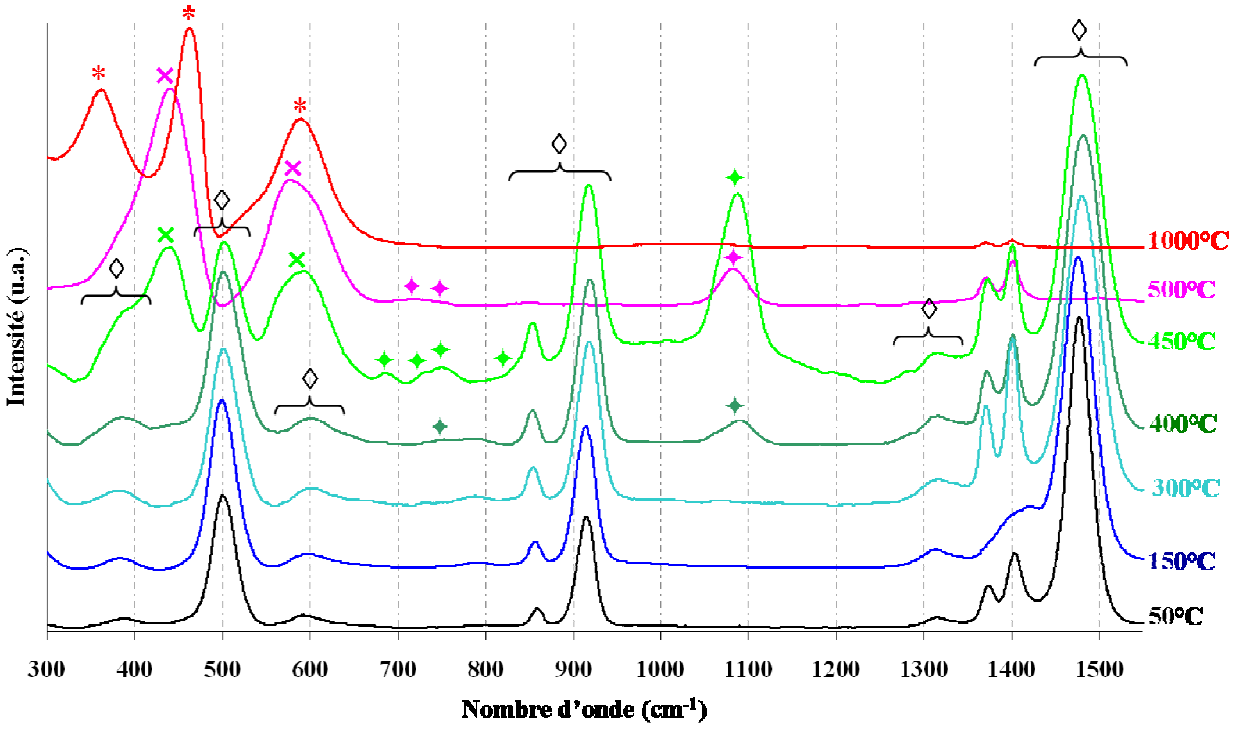


Figure 14. Suivi par spectroscopie µ-Raman de la conversion de l'oxalate $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2,5H_2O$. Les bandes caractéristiques des groupements considérés sont pointées par des symboles : (◊) pour l'oxalate, (✦) pour les carbonates, (✕) pour les oxocarbonates et (∗) pour l'oxyde.

Tableau 8. Proposition d'attribution des bandes observées par spectroscopie µ-Raman lors de la conversion de l'oxalate $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2,5H_2O$ en oxyde $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$. ν = étirement, δ = balancement, π = torsion

Température	Positions (cm^{-1}) et proposition d'attribution								Espèce(s)
	N_1 (M-O)	ν_1 (F_{2g}) (M-O)	δ_3 (O-C-O)	π + δ (C-O)	ν_2 (C-C)		ν_1 (C-O)	ν_{1s} (C-O)	
25°C			499		859	914		1476	**oxalate**
50°C			501		860	915		1477	
100°C			500		858	915		1477	
150°C			499		856	915		1476	
200°C			501		855	918		1478	
250°C			501		855	918		1480	
300°C			502		855	919		1480	
350°C			502		852	918		1482	
400°C			501	752	854	919	1090	1482	**oxalate + carbonate**
450°C	441, 594		502	686, 732, 750, 830	854	918	1088	1480	**oxalate + oxocarb.**
500°C	441, 578			720, 754, 830			1082		**oxocarb.**
1000°C	362, 590*	462							**oxyde**

*Ces deux modes correspondent respectivement à la vibration de la maille d'oxyde de type C et de la vibration caractéristique M-O en présence de lacunes dans les oxydes à maille cubique, ils seront discutés en détail dans la partie suivante.

Suivi de la conversion par spectroscopie d'absorption infrarouge. Les spectres d'absorption infrarouge obtenus pour x_{Nd} = 0,59 0,765 et 1, traités en four à 450°C, sont présentés sur la **Figure 15**. Sur ces spectres, on retrouve les modes de vibration attendus pour les oxocarbonates d'éléments lanthanide légers référencés par Turcotte *et al.*[103], Hussein *et al.*[43,102] et Pol *et al.*[110]. Ces spectres d'absorption infrarouge permettent donc de confirmer pour ces trois compositions la formation de ces espèces vers 450°C et leur stabilisation malgré le refroidissement à température ambiante. Les bandes caractéristiques des entités oxocarbonate, relevées pour les spectres d'absorption infrarouge, demeurent visibles jusqu'à 525°C (x_{Nd} = 0,59 et 0,765) et au-delà de 600°C pour le solide préparé à partir de $Nd(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$. Au-delà de cette température, seules des bandes de faible intensité en deçà de 600 cm^{-1}, caractéristiques de l'obtention d'oxydes[111], sont notées.

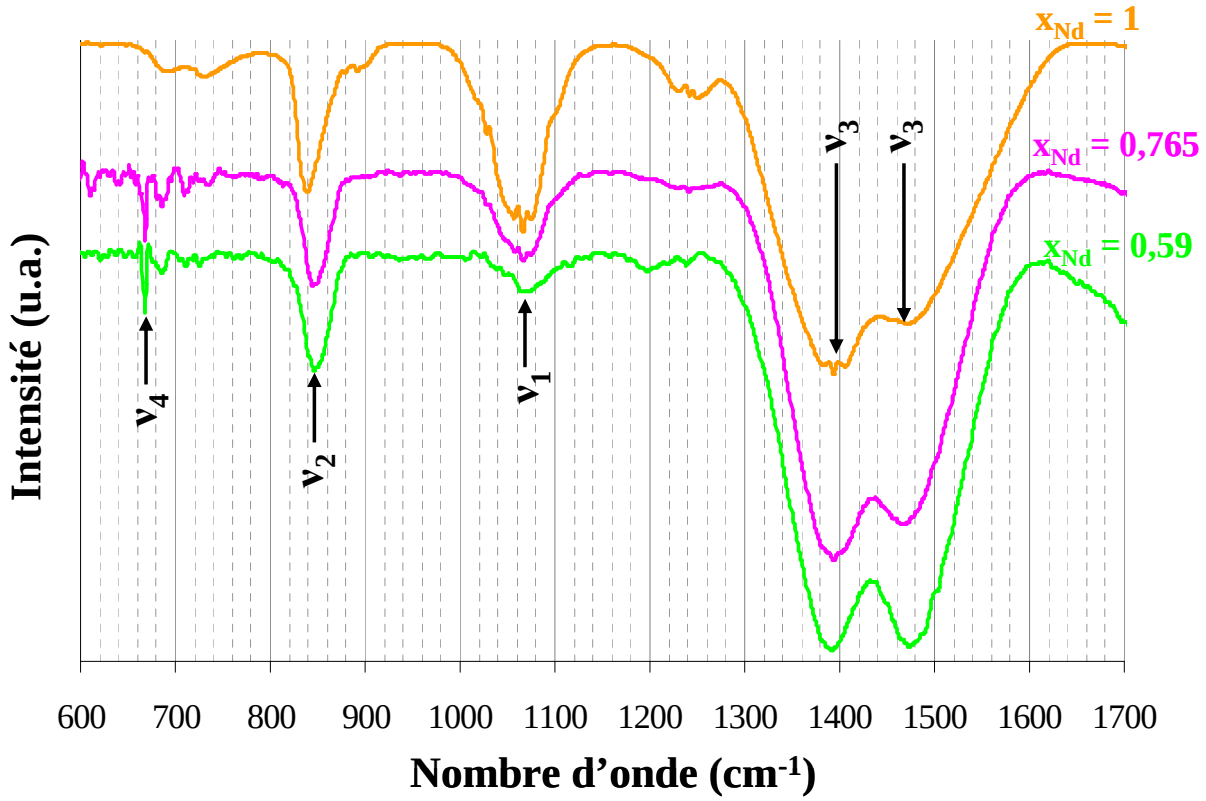


Figure 15. Spectres d'absorption infrarouge de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2,5H_2O$ (vert), de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $3,5H_2O$ (rose) et de $Nd(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ (orange) après traitement thermique à 450°C. L'enregistrement des spectres est réalisé à température ambiante et met en évidence la formation et la stabilisation d'oxocarbonates d'éléments lanthanide[106].

I.C-3. Suivi *in-situ* de la conversion par DRX

Oxalates à base de cérium. De manière à compléter l'étude spectroscopique, la conversion de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2,5H_2O$ a été suivie parallèlement par DRX en fonction de la température (**Figure 16**). Alors que le précurseur oxalate est amorphe à température ambiante (**Figure 6**), celui-ci apparaît cristallisé dès 50°C. Le diffractogramme RX obtenu se rapproche des résultats reportés par Barrett *et al.*[112] pour $Dy(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2H_2O$ d'une part et de Dash *et al.*[13] et Bressat *et al.*[17], d'autre part, pour les formes orthorhombiques de $Th(C_2O_4)_2$ et $Th(C_2O_4)_2$ **,** H_2O. Cette structure est conservée jusqu'à 100°C tandis que le solide obtenu à partir de 150°C est amorphe, probablement en raison de la déshydratation de l'oxalate à cette température (tel qu'observé en ATG). Une organisation cristalline n'est récupérée qu'à partir de 350°C. L'analyse des pics DRX confirme qu'il s'agit de la structure cubique $Fm\bar{3}m$, attendue pour CeO_2. Or, si l'on se réfère aux résultats d'ATD/ATG, l'oxyde n'est pas encore

formé à cette température. Cependant, des conditions de traitement thermique différentes entre les deux techniques (réalisation de paliers lors de l'analyse DRX) permettent d'expliquer ce décalage.

Au-delà de cette température, le traitement thermique conduit à une amélioration de la cristallinité de l'oxyde, laquelle est confirmée par la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics DRX lorsque la température augmente.

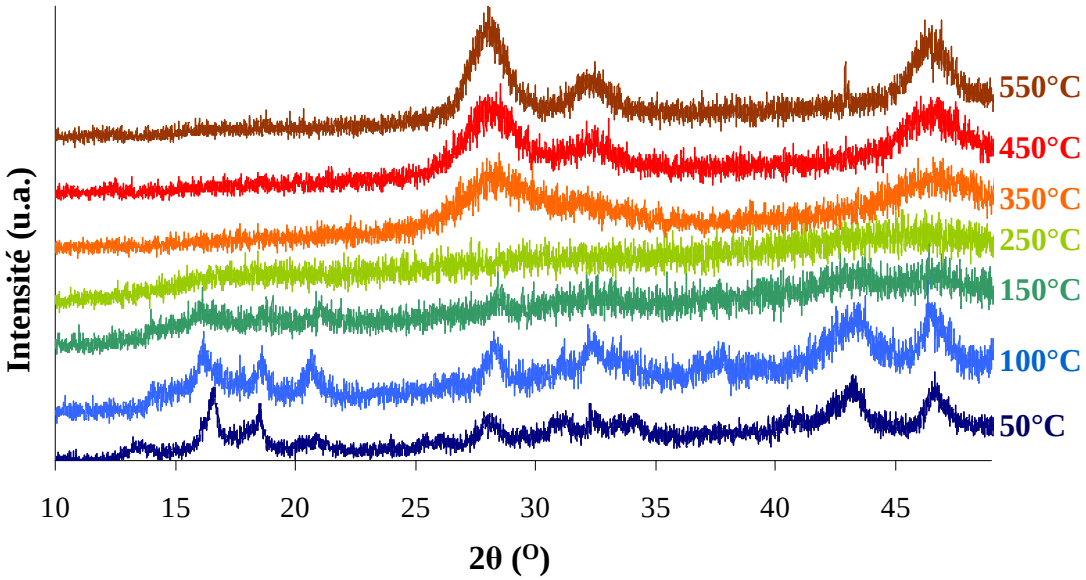


Figure 16. Diffractogrammes RX enregistrés *in-situ* lors de la conversion de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $2{,}5H_2O$.

Oxalate à base de thorium. Le suivi *in-situ* par DRX a également été mené lors de la décomposition de $(H_3O)_vTh_{0,71}Nd_{0,29}(C_2O_4)_z$ **,** $4{,}7H_2O$. D'après cette étude, on constate que les deux structures cristallines monoclinique *C*2/*c* et hexagonale $P6_3/mmc$ observées dans l'oxalate de départ demeurent stables jusqu'à 50°C. La première étape de déshydratation, observée vers 90°C (**Figure 13**) provoque l'amorphisation de la phase hexagonale $P6_3/mmc$. A partir de 200°C, c'est-à-dire à l'issue de la seconde étape de déshydratation, la seconde phase devient également amorphe. Ces résultats suggèrent donc que la première perte de masse relevée en ATG correspond à la déshydratation de la phase de structure hexagonale, tandis que la seconde (et la troisième) perte de masse correspondent aux deux étapes de déshydratation de la forme monoclinique (comme cela a été observé pour les solides avec $x_{Nd} = 0$ et 0,10). La formation de la structure cubique caractéristique de l'oxyde mixte est mise en évidence à partir de 330°C, ce qui apparaît, comme dans le cas précédent, inférieur à la température relevée par ATD/ATG.

I.C-4. Suivi *in-situ* par microscopie électronique à balayage en mode environnemental de la conversion des oxalates mixtes

La microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) a été utilisée pour suivre *in-situ* l'évolution morphologique d'un même grain (ou amas de grains) lors de la conversion des oxalates en oxydes. Pour $Ce_{0,715}Nd_{0,285}(C_2O_4)1{,}5$ **,** $5H_2O$, le même amas de grains a été suivi au cours de sa décomposition en oxyde (**Figure 17**). A partir de ces clichés, les variations dimensionnelles de deux grains distincts ont été relevées au cours de la calcination, permettant ainsi de suivre la contraction du solide (**Figure 18**).

Lors de l'étape de décomposition, la microstructure lamellaire des oxalates initiaux est conservée. Pourtant, les grains subissent au cours du traitement thermique des contraintes mécaniques liées aux départs successifs de molécules de gaz (H_2O, CO et CO_2) migrant vers la surface pour être éliminées, ainsi que des contraintes thermiques.

La **Figure 18** révèle deux étapes successives dans la contraction des grains étudiés. Elles correspondent aux étapes de déshydratations ($T \leq 150°C$) puis de décomposition des groupements oxalates ($200 \leq T \leq 350°C$). Ces températures apparaissent inférieures à celles déterminées par ATD/ATG (Figure 12), vraisemblablement en raison de la différence de pression lors du traitement thermique (l'expérience dans la chambre MEB étant réalisée à une faible pression, voisine de 100 Pa). En effet, l'atmosphère et la pression utilisées peuvent fortement influencer les températures de déshydratations puis de décomposition des oxalates d'éléments lanthanide[42,46]. De plus, la comparaison des expérimentations ATD/ATG et DRX a montré que la rampe de montée en température constituait également un paramètre déterminant.

Enfin, on note aussi que, alors que l'oxyde est formé dès 400°C, la taille des grains continue de diminuer d'environ 5%. Cette contraction peut être liée à :

- l'élimination de la microporosité créée par les gaz relâchés lors de la décomposition ;
- la coalescence des cristallites composant les grains d'oxydes mixtes (*cf.* **Partie I.D-3**).

A 1000°C, la taille des deux grains analysés est réduite d'environ 32% ce qui correspond à une diminution de 68% en terme de volume.

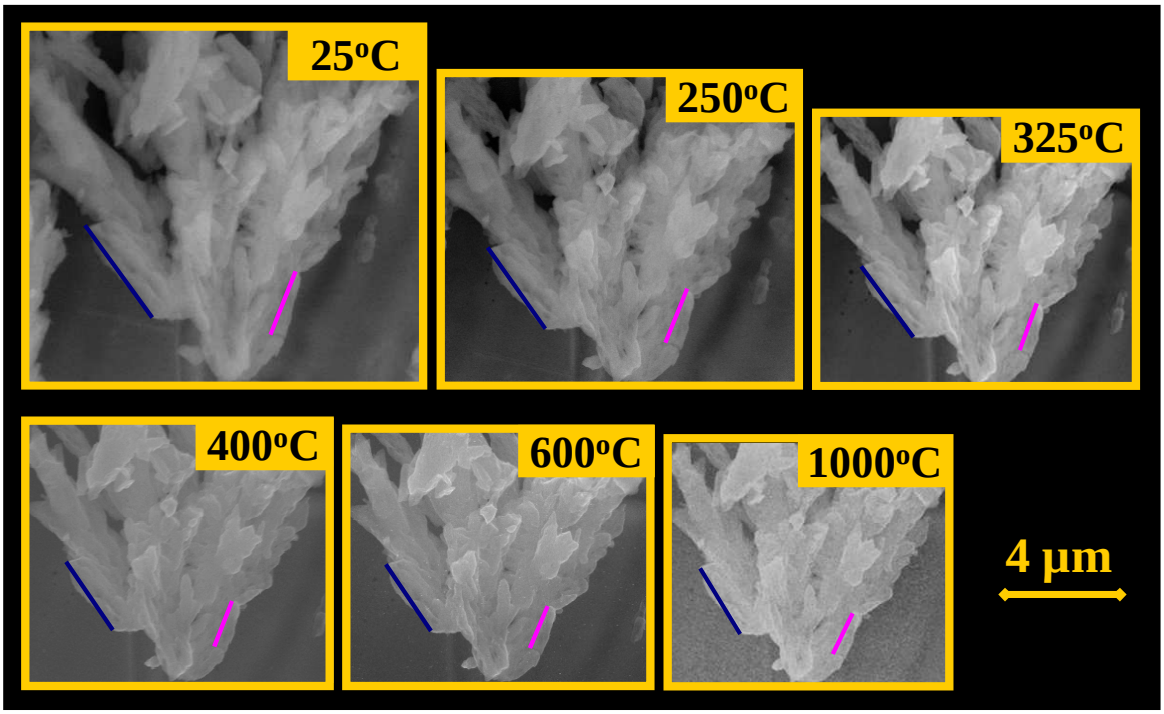


Figure 17. Observations *in-situ* de la décomposition d'un même amas de grains de $Ce_{0,7}Nd_{0,3}(C_2O_4)1{,}5$ **,** $5H_2O$ par MEBE. Toutes les images sont à la même échelle. Les segments roses et bleus représentent les tailles des grains analysés sur la **Figure 18**.

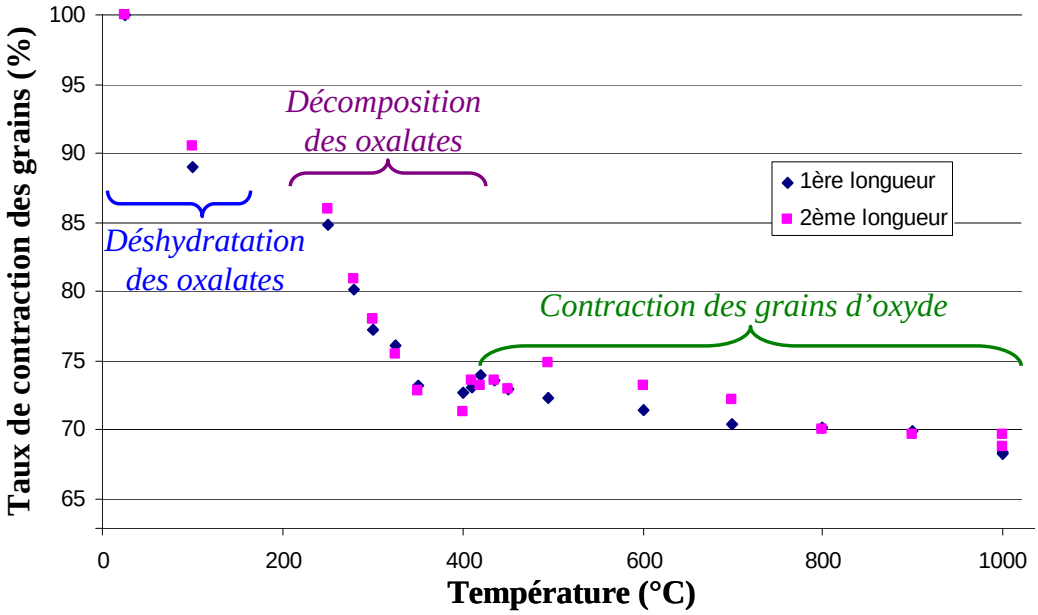


Figure 18. Taux de contraction de la taille de deux grains lors de la calcination de $Ce_{0,7}Nd_{0,3}(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ représentés en fraction des longueurs relevées à température ambiante. Ces longueurs correspondent aux segments rose et bleu de la **Figure 17**.

Pour les oxalates de thorium et de néodyme de structure monoclinique *C*2/*c* et *C*2/*m*, des plaquettes carrées sont obtenues. Les observations *in-situ* par MEBE réalisées sur $(H_3O)_{0,28}Th_{0,72}Dy_{0,28}(C_2O_4)_2$ **,** yH_2O (*C*2/*m*) et $(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$ **,** $2H_2O$ (*C*2/*c*) sont présentés sur la **Figure 19**. Les clichés enregistrés lors des étapes initiales et finales montrent la conservation de la microstructure initiale à travers une transformation isomorphique. On note cependant dans le cas de l'oxyde $Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ l'arrondissement des arêtes des plaquettes, qui est la seule modification mise en évidence lors du dégagement des produits gazeux au cours de l'étape de décomposition.

De manière générale, on note pour tous les systèmes étudiés une réduction d'environ 30% des dimensions des grains, correspondant à une diminution d'environ 65% en volume. Les pertes de masse associées varient quant à elles de 40% (ThO_2) à 54% (Nd_2O_3). Ainsi, la conversion des oxalates en oxydes s'accompagne d'une densification du matériau à l'échelle du grain (environ un facteur 2).

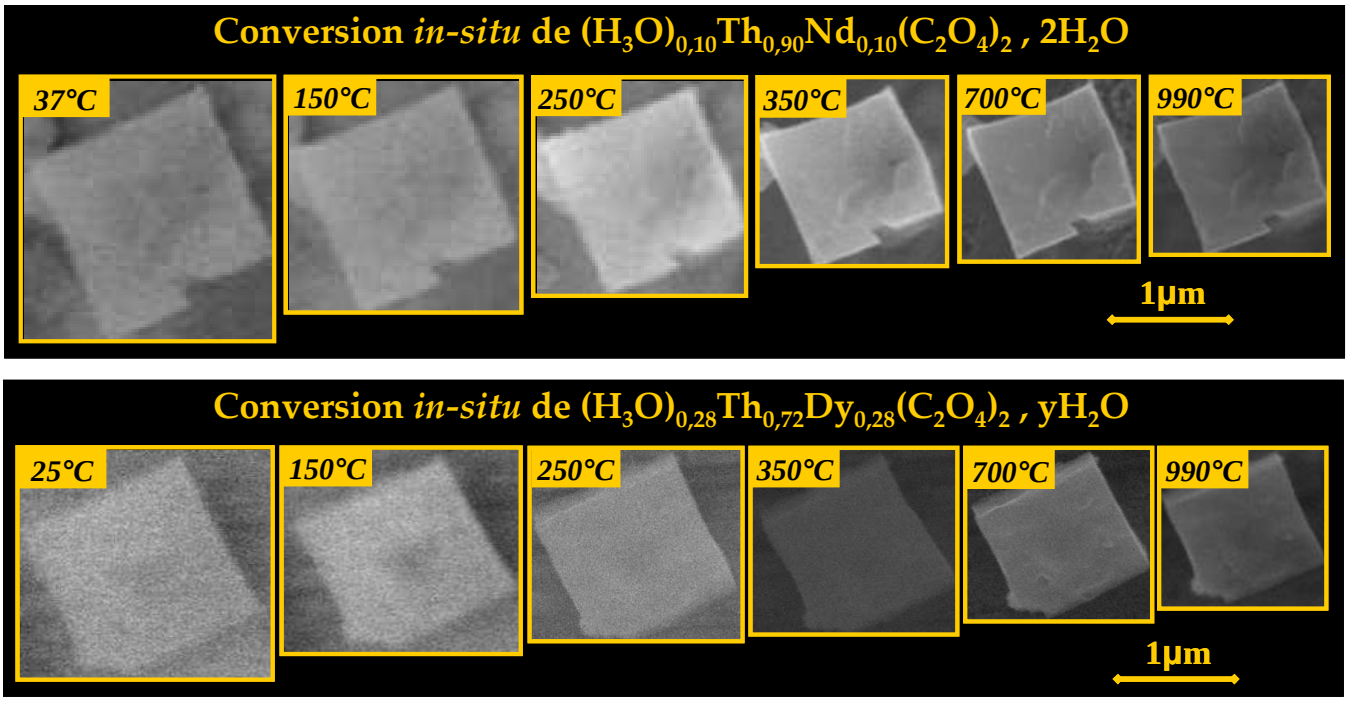


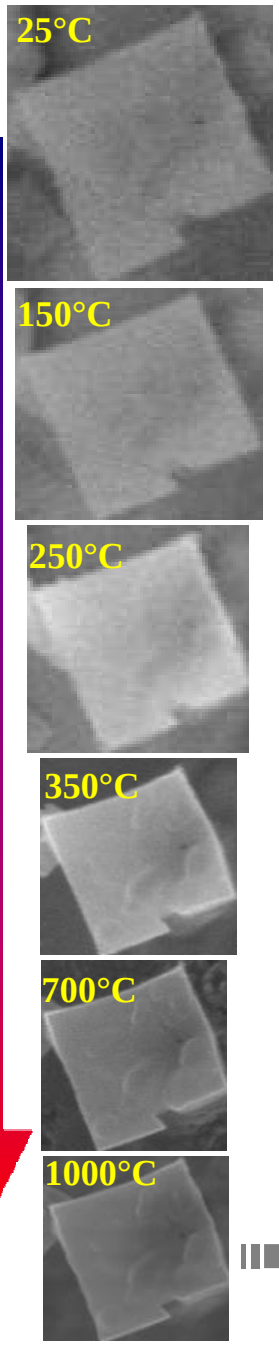
Figure 19. Observations *in-situ* de la décomposition de grains d'oxalates mixtes à base de thorium par MEBE. Toutes les images sont à la même échelle.

La conversion thermique des oxalates à base de thorium, de cérium et de néodyme en oxydes a été suivie ex- ou in-situ par plusieurs outils de caractérisation : ATD/ATG, spectroscopies µ-Raman et d'absorption IR, diffraction des rayons X, et enfin observations MEB.

Dans tous les cas, une ou plusieurs étapes de déshydratations ont été notées. Elles conduisent à la formation d'oxalates anhydres autour de 300°C, puis aux oxydes ultimes par décomposition à plus haute température. Alors que les températures de formation de CeO_2 (310°C) et de ThO_2 (385°C) sont nettement inférieures à celle de Nd_2O_3 (650°C), la décomposition des oxalates mixtes en oxydes intervient en une seule étape, conduisant à la formation de solutions solides vraisemblablement homogènes. Dans certains cas de figure, des intermédiaires stables de type carbonate ou oxocarbonate ont néanmoins été clairement mis en évidence.

La conversion des oxalates a par ailleurs été observée in situ par MEBE. Pour l'ensemble des échantillons considérés, une transformation isomorphique de l'oxalate en l'oxyde a été relevée, ce qui indique que la microstructure de l'oxyde préparé est fortement dépendante de celle du précurseur oxalate initial. La seule modification microstructurale observée demeure alors une contraction importante des grains.

MEBE



Conversion oxalates ⇒ oxydes

ATD/ATG

$M_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_z$, yH_2O

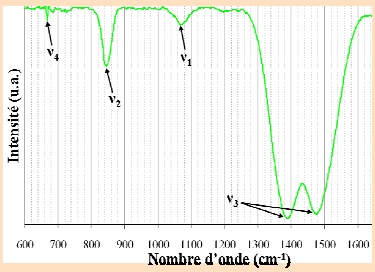
$M_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_z$

M = Ce et $x_{Nd} \geq 0,59$

$Ce_{1-x}Nd_xO(CO_3)_{z'}$

$M_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

IR & µ-Raman



Formation d'oxocarbonates

Formation d'oxydes de 310°C (CeO_2) à 650°C (Nd_2O_3)

Transformation isomorphique

I.D. Caractérisation structurale des oxydes mixtes

I.D-1. Oxydes mixtes à base de cérium

I.D-1.1. Oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

I.D-1.1.1. Diffraction des rayons X

L'ensemble des oxydes mixtes à base de cérium et de néodyme (**Tableau 4**), préparés par calcination des oxalates mixtes sous air durant une heure à 100°C, a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre. Certains des diffractogrammes obtenus pour différentes fractions de néodyme sont reportés dans la **Figure 20**. Comme cela était attendu dans le cas d'un traitement thermique sous air (conditions oxydantes), le dioxyde de cérium CeO_2 crystallise dans une structure cubique[113] (fluorine, $Fm\bar{3}m$, notée F, **Figure 3A**). Ces résultats ont été vérifiés par microscopie électronique à transmission sur des cristallites de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ pour lesquels un cliché de diffraction selon l'axe [110], typique de l'obtention d'une structure de maille cubique[114], a pu être enregistré (**Figure 21**). Comme cela a déjà été largement reporté, la structure fluorine est généralement obtenue pour les oxydes de type $M^{IV}O_2$ (M = Ce, Th, U, Pu, etc.).

Seuls les pics caractéristiques de la structure de type F sont observés jusqu'à x_{Nd} = 0,39 ce qui signifie que l'incorporation de néodyme(III) ne modifie pas la symétrie du cristal. On note néanmoins un décalage systématique des pics vers des plus faibles angles de diffraction avec l'augmentation de x_{Nd}. Ce décalage s'explique par l'élargissement de la maille cristalline suite à l'incorporation du néodyme(III), cation plus volumineux que le cérium(IV) ($^{[VIII]}R_{(Nd3+)}$ = 1,109 Å et $^{[VIII]}R_{(Ce4+)}$ = 0,97 Å) **[61]**.

Par ailleurs, la forme symétrique de tous les pics DRX confirme l'obtention de solutions solides pour $x_{Nd} \leq 0,39$.

Pour x_{Nd} = 0,42, de nouveaux pics apparaissent pour 2θ = 20, 34,5, 38,5, 42 et 51°, (pointés par des étoiles sur la **Figure 20**). Ces pics traduisent la formation d'une structure cubique de groupe d'espace $Ia\bar{3}$, notée type C[115-118] (**Figure 3B** et **C**). Comme détaillé en **Partie I.A-3**, cette structure constitue une surstructure de l'arrangement de type F provenant de l'ordonnancement des lacunes en oxygène dont la formation est concomitante avec le remplacement d'un cation tétravalent par un cation trivalent.

Expérimentalement, les fortes similitudes existant entre les structures F et C perturbent leur différenciation par DRX ; la structure de type C possédant les mêmes plans cristallographiques que la structure de type F. La première difficulté consiste alors à détecter l'apparition (ou la disparition) de la phase C, les pics de surstructure étant par ailleurs de très faibles intensités.

L'autre difficulté importante réside dans la différenciation entre une phase unique de type C et un mélange de deux phases de structures respectives F et C. En effet, si pour certains systèmes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$, le dédoublement des pics de diffraction correspondant aux plans (111), (200), (220) ou (311)* des phases F et C est suffisamment marqué pour être observé (*e.g.* si Ln = Lu, Yb, Tm, Er ou Ho[70-87]), le recouvrement des pics noté dans les cas du néodyme[63,68,83], du samarium[63,64] et de l'europium[64,119] conduit à des résultats ambigus. Néanmoins, lors de cette étude, la forme symétrique des pics de diffraction semble indiquer la présence d'une seule phase de type C pour l'ensemble des échantillons à $x_{Nd} \geq 0,42$. Cette dernière est la seule phase présente jusqu'à $x_{Nd} = 0,72$. Pour des teneurs supérieures en néodyme ($0,73 \leq x_{Nd} \leq 0,965$), une seconde structure cristalline apparait (pointée par les triangles sur la **Figure 20**). Elle correspond à la maille hexagonale $P\bar{3}1m$ couramment obtenue pour Nd_2O_3[120]. La formation de cette phase le long des joints de grains de la phase de type C (**Figure 22**) est ainsi mise en évidence dans le cas d'échantillons frittés.

Par ailleurs, l'intensité relative des pics de diffraction relatifs à cette phase de type A augmente avec la fraction de néodyme par rapport à ceux associés à la phase de type C. Dans les résultats d'affinement présentés par la suite, on note d'ailleurs l'absence de variation des paramètres de maille pour la gamme $0,72 \leq x_{Nd} \leq 1$ pour les phases de type A et C par rapport aux valeurs déterminées respectivement pour Nd_2O_3 et $Ce_{0,28}Nd_{0,72}O_{1,64}$. Ceci suggère donc que la limite d'incorporation de néodyme au sein de la structure de type C est atteinte pour $Ce_{0,28}Nd_{0,72}O_{1,64}$.

De même, on note que la structure de Nd_2O_3 (type A) incorpore peu (voire pas du tout) de cérium(IV). En effet, dès que l'on introduit du cérium dans le système (*e.g.* pour $x_{Ce} = 0,035$), une seconde phase de type C riche en cérium apparaît.

* La structure de type C étant basée sur 8 mailles unitaires de la structure F, les indices de Miller sont doublés pour la structure de type C et les plans réellement observés sont respectivement (222), (400), (440) et (622).

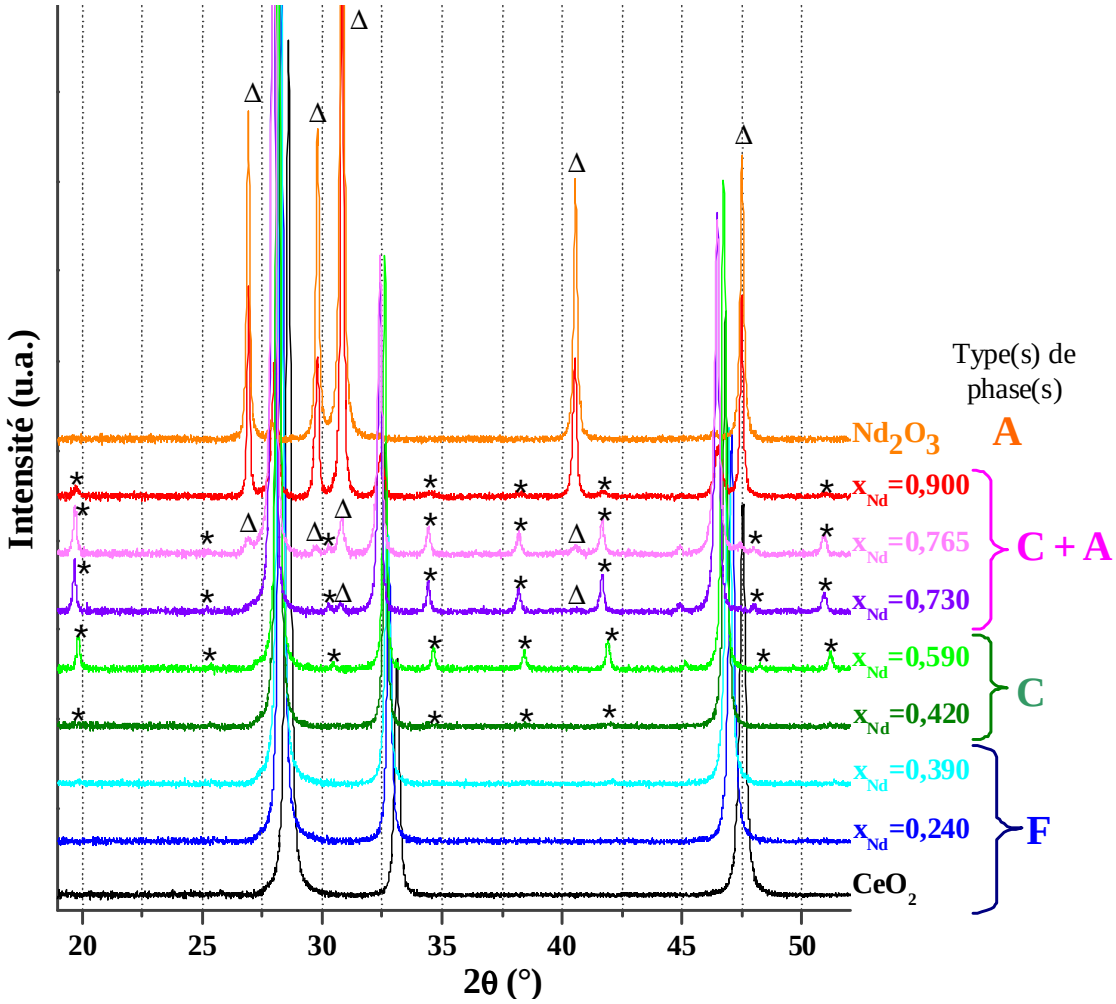


Figure 20. Diffractogrammes RX obtenus pour les composés $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. **F** : structure de type F ($Fm\bar{3}m$), **C** : structure de type C ($Ia\bar{3}$) (*) et **A** : structure de type A ($P\bar{3}1m$) (Δ) obtenus après la calcination des oxalates durant une heure à 1000°C (sous air). Les plans cristallins associés aux différents pics de diffraction des structures F et C sont indiqués en **Figure 27**.

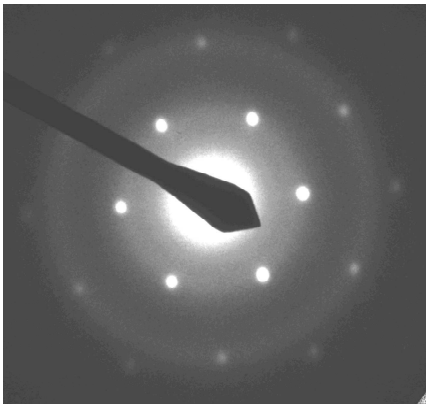


Figure 21. Cliché de diffraction obtenu par microscopie électronique à transmission suivant l'axe [110] lors de la caractérisation de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$

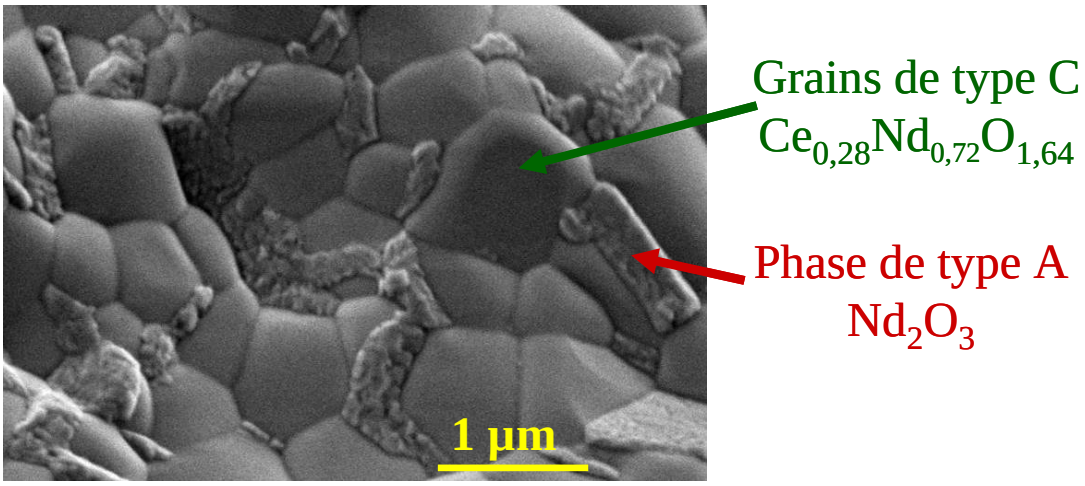


Figure 22. Observation par MEB d'une pastille frittée de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ mettant en évidence la présence d'un système biphasé pour lequel l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 (type A) est principalement localisé aux joints de grains**.**

I.D-1.1.2. Spectroscopie µ-Raman

En complément de la caractérisation par DRX sur poudre, les solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ ont aussi été caractérisés par spectroscopie µ-Raman (**Figure 23**). On escompte obtenir grâce à cette technique des informations sur les motifs et environnements présents au sein des réseaux cristallins des oxydes mixtes. De manière à comparer plus facilement les spectres obtenus, ceux-ci ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande située vers 460 cm^{-1} (excepté pour Nd_2O_3 pour lequel cette bande n'est pas observée).

Cette bande est en effet le seul mode Raman actif pour CeO_2 correspondant à la vibration symétrique de la liaison Ce-O lorsque le cation est coordiné par 8 atomes d'oxygène équidistants (mode de vibration F_{2g})[76,121]. Lors de l'incorporation du néodyme, la position de cette bande varie en fonction de x_{Nd}. Ainsi, on remarque un décalage progressif vers des valeurs plus faibles de nombre d'onde (de 461 cm^{-1} pour CeO_2 à 453 cm^{-1} pour $Ce_{0,61}Nd_{0,39}O_{1,805}$) sur les spectres des solutions solides de type F. La même tendance est notée pour les oxydes mixtes de type C (cette bande étant déplacée de 466 cm^{-1} pour $Ce_{0,58}Nd_{0,42}O_{1,79}$ à 452 cm^{-1} pour $Ce_{0,215}Nd_{0,785}O_{1,61}$). Ce décalage peut résulter de la diminution de la distance moyenne de la liaison M-O lors de l'incorporation d'ions lanthanide conduisant alors à la contraction de la maille. En effet, certains auteurs ont montré par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) la contraction de liaison Ln-O au sein des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ de type F[122,123]. Par ailleurs, un important déplacement de cette bande est observé entre les spectres de $Ce_{0,61}Nd_{0,39}O_{1,805}$ (453 cm^{-1}) et de

$Ce_{0,58}Nd_{0,42}O_{1,79}$ (466 cm^{-1}), qui est très probablement lié à la transition entre la structure de type F et celle de type C.

D'autre part, l'augmentation de x_{Nd} provoque l'apparition de bandes supplémentaires. Ainsi, une large bande est notamment observée vers 580 cm^{-1} pour $x_{Nd} \geq 0,100$. Celle-ci a été attribuée aux modes de vibration A_{1g} et F_{2g} de la liaison M-O, en présence d'au moins une lacune en oxygène à proximité du cation.[76,121-125]. L'observation et l'augmentation de l'intensité relative de cette bande vers 580 cm^{-1} est corrélée à la présence d'une autre bande non reportée dans la littérature et localisée vers 275 cm^{-1}. Cette dernière correspond probablement à celle observée par Nakajima *et al.*[124], qui, en travaillant avec un faisceau laser polarisé ont attribué la bande située à 260 cm^{-1} sur les spectres Raman des solutions solides $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ à l'expression du mode de vibration A_{1g} en présence de lacunes en oxygène. L'augmentation de l'intensité relative de ces deux bandes avec la fraction de néodyme au sein des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ confirme donc que l'incorporation progressive d'un élément lanthanide trivalent est couplée à l'apparition de lacunes en oxygène[74,126].

L'apparition d'un second site cationique lors de la formation de la structure de type C (**Figure 3**) provoque la modification de symétrie du cristal et l'activation d'un nouveau mode de vibration en Raman, ce dernier étant attendu autour de 370 cm^{-1} [70,86]. Sur les spectres µ-Raman de la **Figure 23**, cette bande est ainsi clairement observée pour $0,42 \leq x_{Nd} \leq 0,965$, ce qui permet de confirmer les résultats obtenus par DRX ayant mis en évidence la présence de la structure de type C pour cette gamme de compositions.

Cependant, cette bande caractéristique est aussi observée dès $x_{Nd} = 0,39$, alors que ce solide cristallise sous la forme F d'après les résultats obtenus par DRX. Un tel désaccord entre les deux techniques a déjà été observé par Mandal *et al.*[86] lors de l'examen des solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$. L'explication la plus plausible de cet écart est que, pour des concentrations en élément lanthanide légèrement supérieures à la solubilité réelle, la seconde phase se développe en domaines de tailles nanométriques. Ces domaines, de taille inférieure à la longueur de cohérence des rayons X ne sont ainsi pas observés par DRX. Par cette technique, la démixtion de phases n'est alors observée que lorsque des domaines de taille suffisante apparaissent. La caractérisation par spectroscopie µ-Raman semble ainsi plus sensible que la DRX pour étudier la transition entre les phases F et C.

Enfin, pour les compositions les plus riches en néodyme, les bandes caractéristiques de Nd_2O_3 (type A) sont observées à 320 et 430 cm^{-1}, en accord avec les résultats reportés par Denning *et al.*[127]. Par ailleurs, bien que la proportion de la phase de type A soit faible (probablement moins de 1% massique pour $x_{Nd} = 0,73$), la bande la plus intense à 320 cm^{-1} est

aisément observée (**Figure 23**), prouvant ainsi la grande sensibilité de la spectroscopie µ-Raman pour détecter la phase de type A (Nd_2O_3) dans de tels solides.

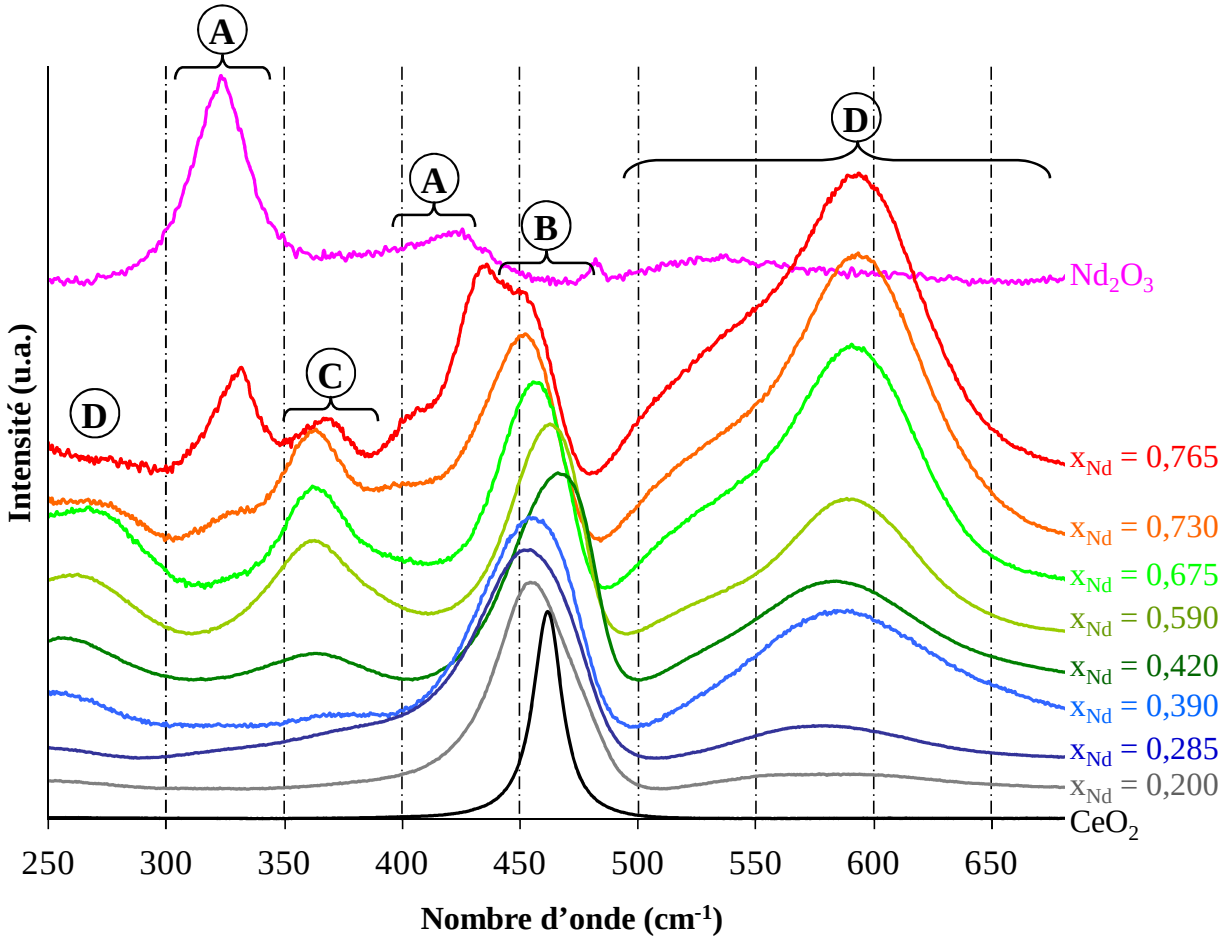


Figure 23. Spectres µ-Raman enregistrés pour $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. Les lettres entourées pointent les bandes caractéristiques des modes de vibration de la structure de type A[127] **(A)**, des modes de vibration F_{2g} de la structure fluorine de CeO_2 **(B)**, des modes de vibration liés à la structure de type C **(C)**, et des modes de vibrations de la liaison M-O dans les structures de type F et C, pour laquelle le cation est coordiné par au moins une lacune en oxygène **(D)**.

I.D-1.1.3. Limites d'incorporation du néodyme

La limite de solubilité du néodyme au sein de la structure de type C déterminée dans ce travail ($0,72 \leq x_{Nd} \leq 0,73$) apparaît en très bon accord avec les résultats publiés par Hagiwara *et al.*[84] ($x_{Nd} \geq 0,70$), Chavan *et al.*[68] ($0,675 \leq x_{Nd} \leq 0,70$) et Ikuma *et al.*[83] ($x_{Nd} \approx 0,75$) malgré les différences importantes dans les voies de synthèses et les traitements thermiques employés (plusieurs cycles broyage/calcination de mélanges d'oxydes pour les deux premiers et préparation par coprécipitation des terres-rares par des ions ammonium suivi d'une calcination à 800°C pour Ikuma *et al.*[83]). Inversement, la limite reportée par Nitani *et al.*[63] ($0,50 \leq x_{Nd} \leq 0,60$) diverge de manière significative. La réaction par voie solide à partir de CeO_2 et Nd_2O_3 utilisée lors de cette étude est très probablement incomplète, entrainant une faible solubilisation du néodyme en raison d'une mauvaise homogénéisation des cations au sein du solide. L'obtention d'une limite de solubilité élevée relevée au cours de notre étude confirme donc l'intérêt de l'utilisation de voies humides et plus particulièrement de précurseurs oxaliques pour assurer la formation de solutions solides homogènes permettant une solubilisation optimale de l'élément lanthanide trivalent, et ce pour une température de calcination (T = 1000°C) bien inférieure à celles requises par voie solide.

L'influence de la voie de synthèse se traduit aussi sur la limite de solubilité du néodyme dans la phase de type F. En effet, plusieurs auteurs reportent des limites proches de celle déterminée au cours ce travail ($0,39 \leq x_{Nd} \leq 0,42$) : Ikuma[83] et Hagiwara[84] reportent cette transition pour $0,40 \leq x_{Nd} \leq 0,45$, tandis que Chavan *et al.*[68] l'observent pour $0,500 \leq x_{Nd} \leq 0,525$. En revanche, Nitani et *al.*[63] obtiennent un mélange de deux phases, l'une de type C, l'autre de type F (pour $x_{Nd} = 0,40$). Ces différences proviennent, là encore, très probablement des hétérogénéités cationiques résultant de l'utilisation d'une voie de synthèse par réaction à l'état solide qui limite la quantité de néodyme insérée et/ou dans ce dernier cas provoquent la formation de deux phases cristallines distinctes.

Outre la méthode de synthèse employée, le traitement thermique appliqué aux oxydes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ semble avoir une influence importante sur la stabilité des phases de type C et F. De manière à étudier l'effet de la température de traitement thermique, trois oxalates mixtes ($Ce_{0,61}Nd_{0,39}(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O, $Ce_{0,41}Nd_{0,59}(C_2O_4)_{1,5}$, $2,5H_2O$ et $Ce_{0,27}Nd_{0,73}(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O) ont été chauffés durant une heure entre 600 et 1400°C puis caractérisés par DRX et par spectroscopie µ-Raman à température ambiante. Dans ce cas, chaque composé à été placé dans un four couplé au spectromètre µ-Raman, porté à la température désirée (rampe de montée en température de $50°C.min^{-1}$), maintenu un quart d'heure à cette température, refroidi à température ambiante puis caractérisé par spectroscopie µ-Raman. Comme

précédemment, l'ensemble des spectres a été normalisé par rapport à l'intensité de la bande associée au mode de vibration F_{2g}.

Limite d'apparition de la phase de type A. La limite d'incorporation du néodyme a ainsi été étudiée en considérant plus particulièrement l'oxyde de composition $Ce_{0,27}Nd_{0,73}O_{1,635}$ (**Figure 24**). L'étude par DRX montre la présence de larges pics de très faibles intensités centrés vers 30,8° entre 600 et 1000°C ce qui indique la présence de domaines très restreints et/ou mal cristallisés de phase de type A. A 1200°C, le pic observé est bien plus fin et intense, attestant de l'augmentation de la taille des cristallites et/ou de l'état de cristallisation de Nd_2O_3. A 1400°C, ce pic disparaît totalement avec la stabilisation de la phase de type C à cette température. Le traitement à 1400°C permet donc probablement l'augmentation de la solubilité du néodyme au sein de la phase de type C.

La principale bande caractéristique de Nd_2O_3 (vers 330 cm^{-1}) est clairement observée à partir de 800°C sur le spectre µ-Raman (**Figure 24A**). Son intensité relative par rapport à la bande observée vers 455 cm^{-1} demeure à peu près constante jusqu'à 1000°C puis décroît progressivement jusqu'à 1400°C, ce qui confirme que l'augmentation de la solubilité du néodyme au sein de la phase de type C est possible à plus haute température.

La comparaison directe des deux techniques utilisées montre quelques différences. On note cependant que les paliers et rampes de traitement thermique appliqués sont inégaux, ce qui est sûrement à l'origine de telles différences. Par ailleurs, les deux techniques montrent qu'à haute température, la limite d'apparition de la phase de type A continue à être modifiée ce qui indique qu'une solubilisation plus étendue du néodyme dans la phase de type C peut être atteinte par un traitement thermique plus important.

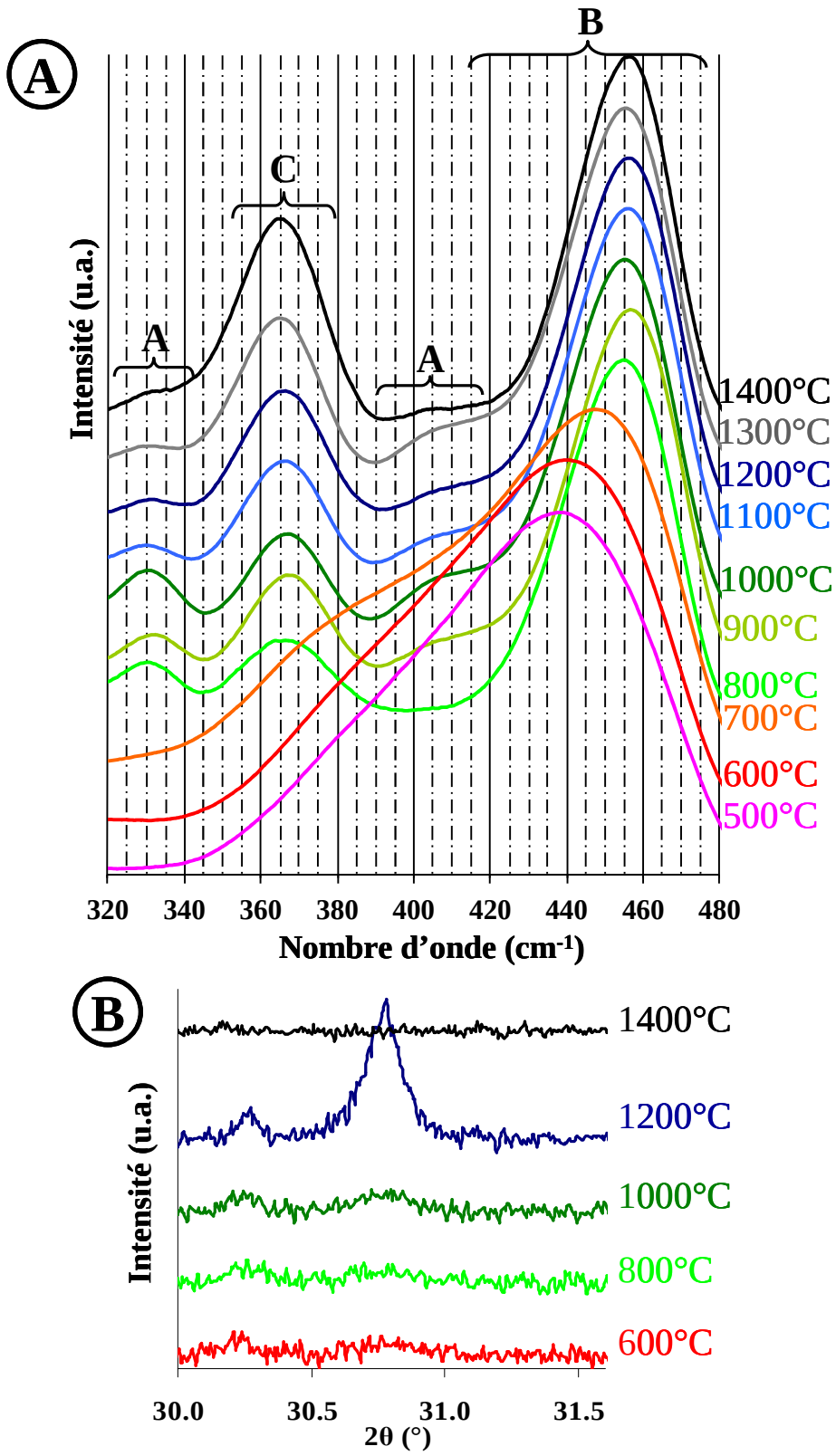


Figure 24. Variation des spectres µ-Raman **(A)** et diffractogrammes X **(B)** enregistrés pour $Ce_{0,27}Nd_{0,73}O_{1,635}$ en fonction de la température de traitement thermique. **A :** bandes caractéristiques de modes de vibration liés la structure hexagonale, **B :** mode de vibration M-O dans la structure fluorine et **C :** mode lié à la structure de type C.

Limites entre les phases de types C et F. La limite de stabilité entre les structures de type C et F a également été étudiée en fonction de la température de calcination. Pour cela, le solide $Ce_{0,61}Nd_{0,39}O_{1,805}$ a été retenu car sa composition chimique est proche de la limite de transition entre les structure de type C et F.

D'autre part, pour étudier la formation de la structure de type C (ordonnancement des lacunes), une même étude a porté sur $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ (**Figure 25**).

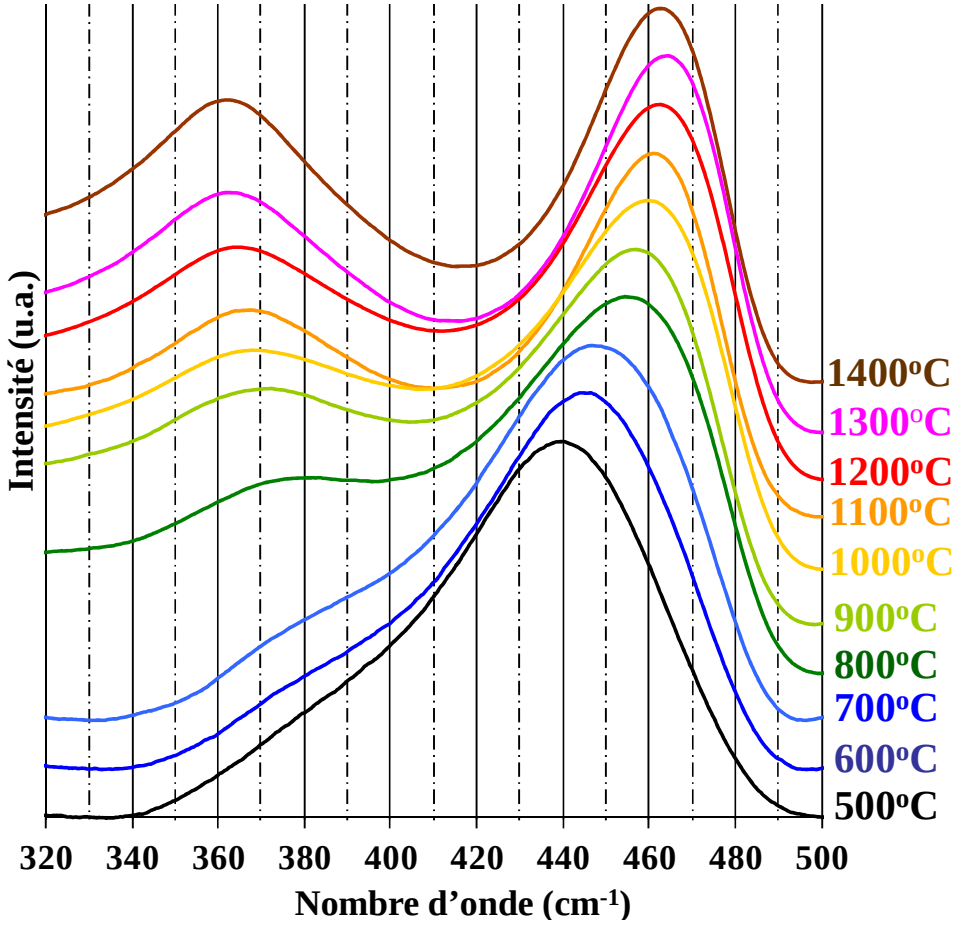


Figure 25. Variation du spectre µ-Raman de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ en fonction de la température de traitement thermique.

L'ordonnancement des lacunes a été suivi à l'aide de la bande caractéristique localisée vers 370 cm^{-1}. Pour x_{Nd} = 0,59 (**Figure 25**), celle-ci apparaît dès 500°C, puis son intensité relative augmente progressivement jusqu'à 1100°C. Cette même bande apparaît en revanche à partir de 700°C pour x_{Nd} = 0,39 et augmente jusqu'à 900°C (**Figure 26**). Ces résultats montrent donc que l'ordonnancement des lacunes est favorisé par le traitement thermique. Cependant, aucun retour vers la structure de type F n'étant observé entre 600 et 1400°C, la température de traitement thermique semble ainsi ne pas influencer la limite de stabilité entre les structures C et F.

Dans le même temps, on note un décalage de la bande caractéristique de la phase de type C vers les plus faibles nombres d'onde (de 372 cm^{-1} à 600°C à 361 cm^{-1} à 1400°C, **Figure 25**). Le mode de vibration F_{2g} subit un décalage et sa largeur diminue progressivement avec la température de calcination mais cette fois vers des nombres d'onde plus importants (de 439 cm^{-1} à 500°C à 462 cm^{-1} à 1400°C). De telles observations ont également été notées pour $Ce_{0,27}Nd_{0,73}O_{1,635}$ (**Figure 24A**) et $Ce_{0,61}Nd_{0,39}O_{1,805}$ (**Figure 26**). Or, Zhang *et al.*[128] décrivent dans leur étude des spectres µ-Raman de CeO_2 une évolution semblable de la bande de vibration de symétrie F_{2g} en fonction de la taille de cristallites (variant de 6 à 25 nm). On en conclut donc que l'augmentation de la température conduit à la croissance des cristallites.

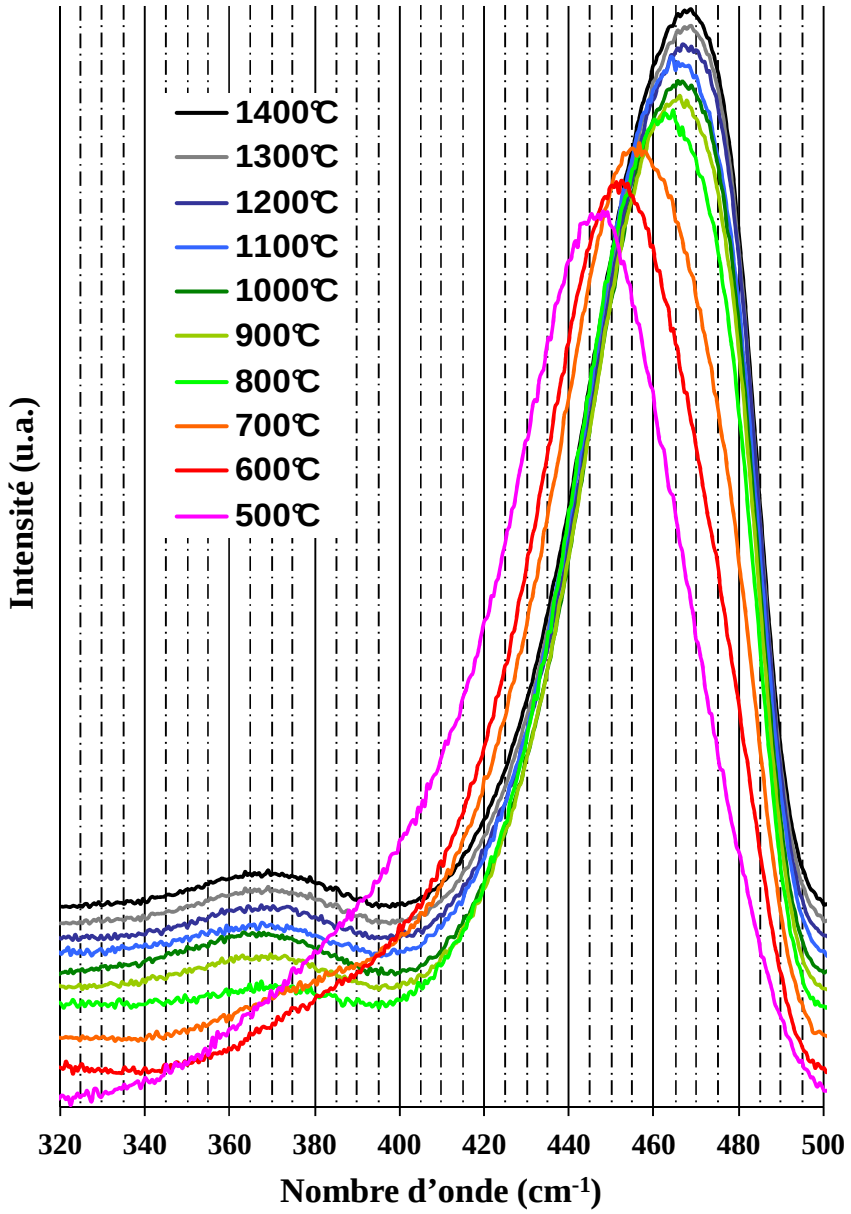


Figure 26. Variation des spectres µ-Raman de $Ce_{0,61}Nd_{0,39}O_{1,805}$ en fonction de la température de calcination ($500 \leq T \leq 1400$°C).

Un résumé des résultats issus de l'étude par spectroscopie µ-Raman concernant la dépendance à la température des transitions F/C et C/C+A est présenté dans le **Tableau 9**. La calcination des trois oxalates mixtes à base de cérium(III) et de néodyme(III) traités conduit donc à la formation d'oxydes de type F, pour des températures de calcination comprises entre 500 et 600°C. Au-delà (T ≥ 700°C), on observe le début de l'ordonnancement des lacunes en oxygène conduisant à la formation d'une phase de type C pour les trois compositions étudiées. Pour x_{Nd} = 0,73, la formation d'une phase secondaire de type A au-delà de 800°C souligne l'influence du traitement thermique sur la limite d'apparition de cette phase secondaire.

Tableau 9. Domaines d'existence relevés par spectroscopie µ-Raman des structures cristallines des oxydes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ en fonction de la température de traitement thermique.

Température de traitement (°C)	**Formule chimique de l'oxyde mixte**		
	$Ce_{0,61}Nd_{0,39}O_{1,805}$	**$Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$**	**$Ce_{0,27}Nd_{0,73}O_{1,635}$**
500	F	F	F
600	F	F	F
700	C	C	C
de 800 à 1400	C	C	C+A

I.D-1.2. Caractérisation des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$

I.D-1.2.1. Diffraction des rayons X

Solutions solides à base de cérium et d'erbium. De manière à étudier l'effet du rayon ionique de l'ion terre-rare incorporé dans la structure de CeO_2, plusieurs solutions solides de formule $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ ont été préparées (**Tableau 4**) puis caractérisées par DRX sur poudre (**Figure 27**).

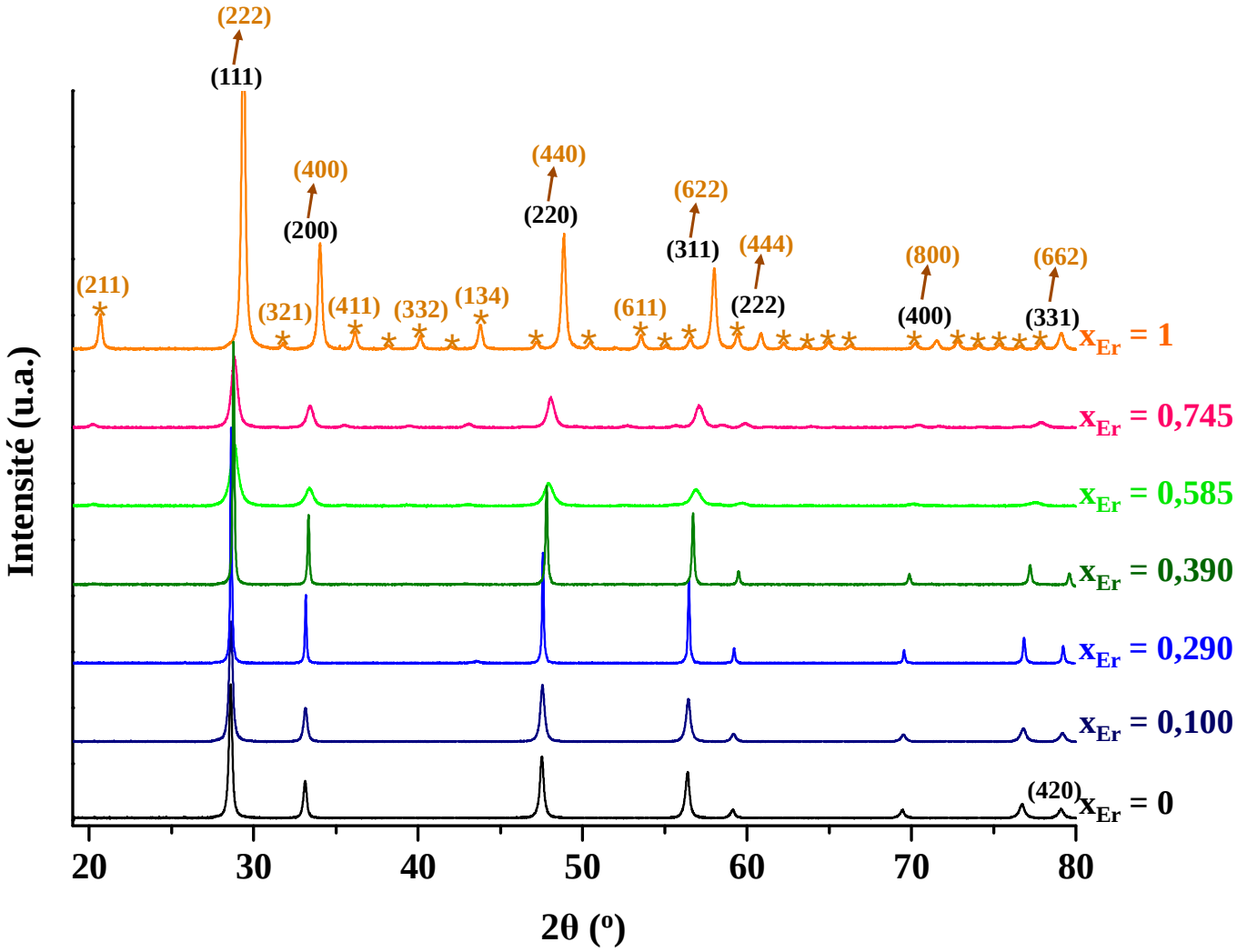


Figure 27. Diffractogrammes RX obtenus pour les solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$. Les plans cristallins associés aux principaux pics de diffraction sont indiqués pour les structures de type F (noir) et C (orange). Les astérisques pointent les pics caractéristiques de la surstructure de type C.

D'après les diffractogrammes obtenus, la structure fluorine apparaît stable jusqu'à x_{Er} = 0,290. Dans les conditions de synthèse retenues, l'ordonnancement des lacunes en oxygène s'opère pour $Ce_{0,61}Er_{0,39}O_{1,805}$. La structure de type C étant également celle adoptée

par Er_2O_3 dans des conditions classiques de synthèse. Celle-ci est maintenue sur l'ensemble du domaine de compositions compris entre $0,39 \leq x_{Er} \leq 1$.

De plus, tous les échantillons préparés dans cette série apparaissent monophasés, contrairement à l'étude présentée par Mandal *et al.*[86] qui décrivent la formation de systèmes polyphasés F + C pour $0,45 \leq x_{Er} \leq 0,75$.

Les principaux pics de diffraction des structures de type C et F étant voisins, il est néanmoins possible d'envisager des phénomènes de recouvrement. De manière à lever toute ambigüité sur la formation d'une solution solide monophasée, une analyse fine des pics de diffraction correspondant aux plans (220) et (311) (respectivement (440) et (622) pour la structure de type C) a été entreprise (**Figure 28**). Ces pics ont été choisis en raison de leur intensité et sont localisés à des valeurs élevées de 2θ pour lesquelles une séparation nette des deux composantes peut être envisagée. Pour tous les échantillons étudiés, la forme symétrique des pics obtenus montre toutefois sans doute possible la formation d'une phase cristalline unique. Des solutions solides monophasées de $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ ont donc été préparées par la voie oxalique sur l'ensemble du domaine de compositions étudié. Cette observation confirme de nouveau l'intérêt de l'utilisation d'une voie de chimie douce pour la préparation d'oxydes mixtes homogènes.

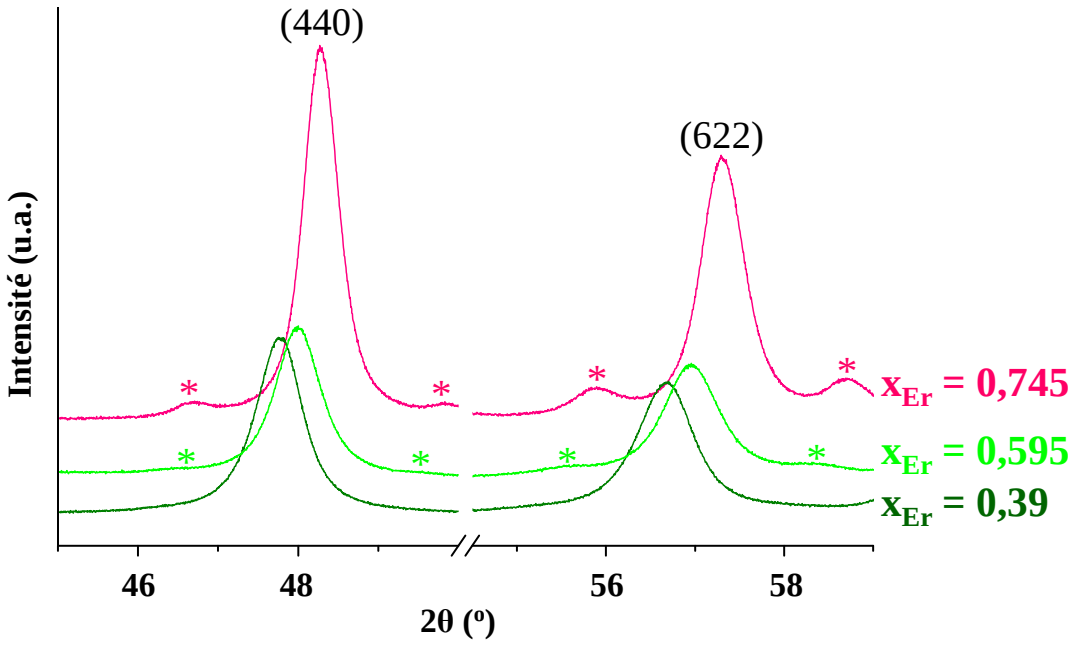


Figure 28. Analyse des pics DRX correspondant aux plans (044) et (622) observés pour les oxydes mixtes $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ (x_{Er} = 0,39, 0,595 et 0,745). Les étoiles pointent les pics caractéristiques de la surstructure de type C.

Solutions solides incorporant d'autres ions lanthanides. De manière à étudier plus précisément l'effet de la nature de l'élément lanthanide trivalent incorporé, quatre séries de composés de formule générale $Ce_{0,90}Ln_{0,10}O_{1,95}$, $Ce_{0,70}Ln_{0,30}O_{1,85}$, $Ce_{0,40}Ln_{0,60}O_{1,70}$ et Ln_2O_3 (Ln = La, Sm, Eu, Gd, Dy ou Yb) ont été préparées (**Tableau 4**).

Pour $x_{Ln} \approx 0,10$ et $x_{Ln} \approx 0,30$, une structure cristalline de type F est systématiquement obtenue, ce qui confirme que par la voie de synthèse retenue, les oxydes mixtes de formulation $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ (type F) forment des solutions solides quel que soit l'élément lanthanide trivalent incorporé.

Pour $x_{Ln} \approx 0,60$ (**Figure 29**), la formation de solutions solides de structure de type C est obtenue du néodyme à l'erbium. En revanche, une solution solide de type F est formée pour $Ce_{0,41}La_{0,59}O_{1,705}$, conformément aux résultats donnés dans la littérature[64,79,81,129]. A l'opposé de la série, le solide obtenu lors de la préparation de $Ce_{0,40}Yb_{0,60}O_{1,70}$ est quant à lui constitué d'un mélange de deux phases cristallines de type C mis en évidence par le dédoublement de l'ensemble des pics de diffraction (nettement observé pour $2\theta \approx 36$, 40 et 43°, **Figure 29**).

Enfin, les sesquioxydes d'éléments lanthanide de Eu_2O_3 à Yb_2O_3 cristallisent dans une maille cubique de type C, tandis que Sm_2O_3 est obtenu avec une structure de type B (monoclinique) et Nd_2O_3 et La_2O_3 avec une structure de type A (hexagonale).

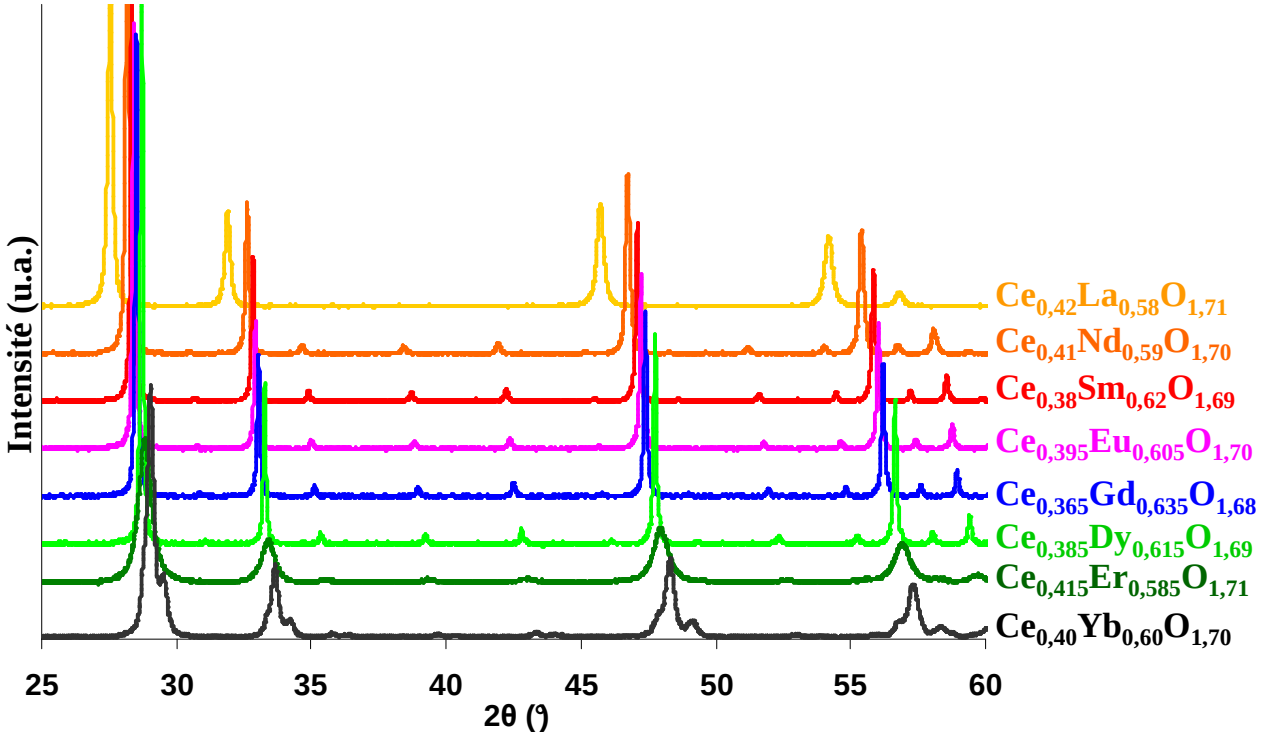


Figure 29. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxydes mixtes de formule générale $Ce_{0,40}Ln_{0,60}O_{1,70}$.

I.D-1.2.2. Variation des paramètres de maille

Hormis quelques exceptions (x_{Yb} = 0,60 et 0,73 ≤ x_{Nd} ≤ 0,965), des solutions solides homogènes et monophasées de type $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ont systématiquement été préparées par précipitation oxalique. L'affinement des diagrammes DRX par la méthode APCM nous a donc conduit à étudier la variation du paramètre de maille cubique *a*. Dans le cas d'une solution solide idéale formée à partir de deux oxydes de fraction molaire *x*, le paramètre de maille *a* doit suivre la loi de Vegard[130,131], à savoir une variation linéaire en fonction de *x* sur tout le domaine de compositions étudié.

Cependant, la **Figure 30** présentant la variation du paramètre de maille pour les composés de formule $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ montre que cette dernière suit très distinctement une loi polynomiale. Une telle évolution, non linéaire, a déjà été reportée dans la littérature pour les solutions solides d'oxydes à base de thorium[91] ou de cérium[79,86,88,132] et d'ions terres-rares. Bevan *et al.* [129] ont ainsi proposé de modéliser cette variation selon l'équation :

$$a = A\, x_{Er}^2 + B\, x_{Er} + C \qquad \textbf{(3)}$$

où *a* est le paramètre de maille (exprimé en Å) et A, B et C, trois paramètres obtenus par régression des résultats expérimentaux.

La construction d'une solution solide $Ce^{IV}_{1-x}Er^{III}_xO_{2-x/2}$ à partir de CeO_2 peut être décrite comme la substitution progressive d'ions $^{[VIII]}Ce^{4+}$ (*i.e.* Ce^{4+} en coordinence 8) par des cations $^{[VIII]}Er^{3+}$. Parallèlement à cette substitution cationique, le remplacement progressif des anions $^{[IV]}O^{2-}$ par des lacunes en oxygène doit aussi être pris en compte. Sur cette base, la variation théorique de *a* peut être calculée en utilisant le modèle d'empilement des ions (*ion packing*), proposé par Hong et Virkar[132] :

$$a_{model1} = k_1 \frac{4}{\sqrt{3}}\left[{}^{[VIII]}R_{(Er^{3+})} + \left(1 - x_{Er}\right){}^{[VIII]}R_{(Ce^{4+})} + \left(1 - 0{,}25x_{Er}\right){}^{[IV]}R_{(O^{-2})} + 0{,}25x_{Er}\,{}^{[IV]}R_{(V_0)}\right] \qquad \textbf{(4)}$$

dans lequel $^{[IV]}R_{(Vo)}$ correspond à l'estimation du rayon ionique équivalent de la lacune en oxygène déterminé par Hong and Virkar[132] (1.164 Å). Les autres grandeurs correspondent aux rayons ioniques des différents constituants (1,00 Å, 0,97 Å et 1,38 Å respectivement pour $^{[VIII]}R_{(Er3+)}$, $^{[VIII]}R_{(Ce4+)}$ et $^{[IV]}R_{(O2-)}$ **[61]**). Enfin k_1 est le facteur correctif des incertitudes provenant des précisions relatives aux rayons ioniques pour ajuster la fonction à *a* = 5,411 Å pour x = 0. Dans le cas présent, ce facteur vaut 0,9971.

L'application de l'**Equation 4** à la solution solide apparaît en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les faibles taux d'incorporation (**Figure 30**). Le modèle s'écarte par la suite des résultats expérimentaux vers $x_{Ln} \approx 0,25$ puisqu'il n'intègre ni l'effet de la transition vers la structure de type C, ni la diminution progressive du nombre de coordination des cations de 8 à 6 avec l'augmentation de x_{Er}. Un tel comportement a déjà été reporté pour les solutions solides $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$[79].

Néanmoins, il est également possible de considérer un second modèle basé sur la structure de type C de Er_2O_3 et permettant de calculer les valeurs de *a* pour $0,745 \leq x_{Er} \leq 1$. Ce dernier peut être analysé comme traduisant l'insertion au sein de la structure de Er_2O_3 d'ions Ce^{4+} en coordinence 6 et d'ions O^{2-} sur les sites inoccupés. Cependant, comme le modèle d'*ion packing* ne permet pas la prise en compte de l'insertion d'ions O^{2-}, sa formalisation n'a pu être effectuée. On note cependant que la combinaison de ces deux modèles linéaires permet de modéliser de manière correcte la variation expérimentale des paramètres de maille, et d'expliquer ainsi la déviation observée par rapport à la loi de Vegard.

Enfin, même si la variation du paramètre de maille *a* en fonction de x_{Er} ne respecte pas la loi de Vegard, celle-ci demeure compatible avec la formation de solutions solides homogènes, comme cela a été mis en évidence lors de l'étude d'autres systèmes mixtes[133,134] comme $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ ou $Ba_xSr_{1-x}SO_4$. Dans le cas des solutions solides de type $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$, cette variation non linéaire s'explique ainsi par la substitution d'atomes d'oxygène par des lacunes et par la modification progressive du nombre de coordination des cations. En effet, sur la base de mesures EXAFS[63,122,123] et de calculs de dynamique moléculaire[135], plusieurs auteurs ont reporté la contraction des liaisons Ce-O et Ln-O au sein des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ en raison d'une diminution (non linéaire) de l'intensité des répulsions entre atomes voisins d'oxygène lorsque x_{Ln} augmente menant ainsi à une contraction non linéaire de la maille cristalline.

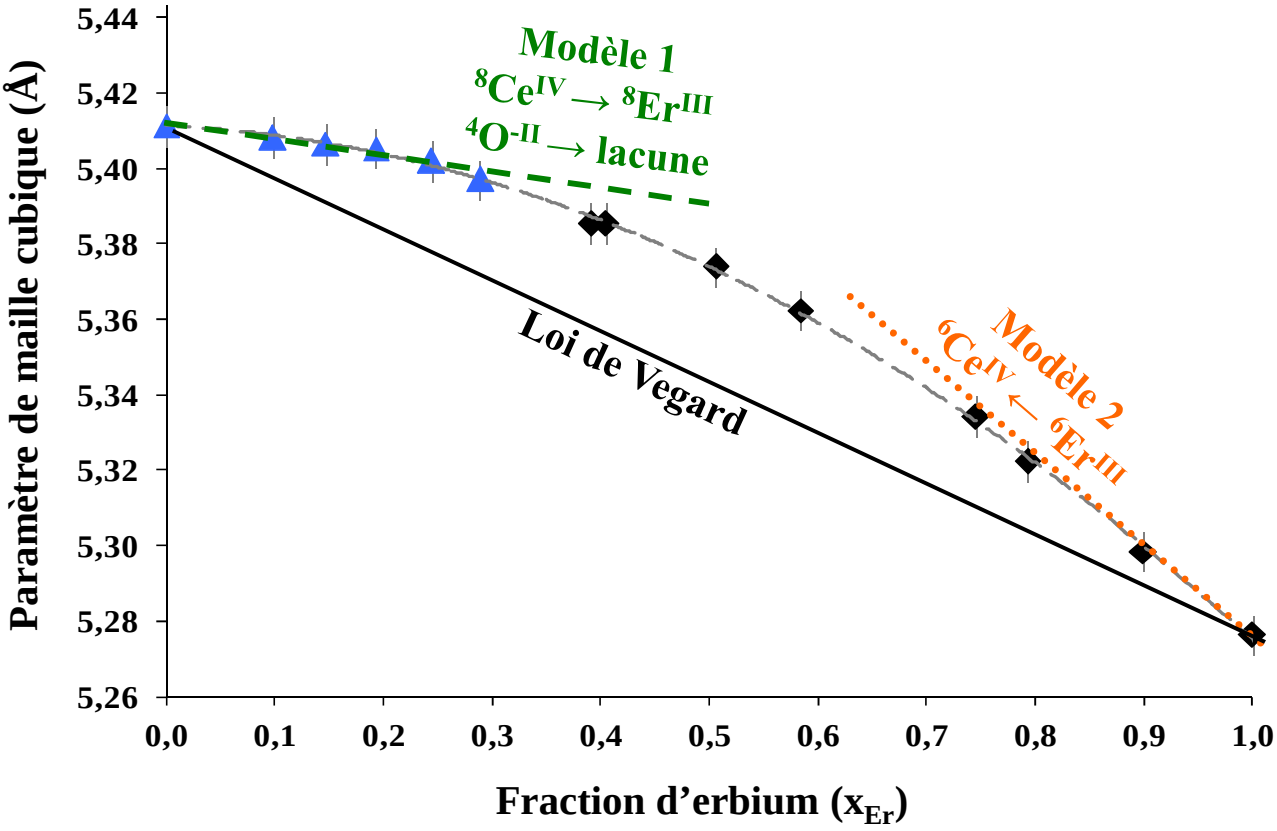


Figure 30. Variation des paramètres de maille déterminés expérimentalement pour les solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ en fonction de la fraction d'erbium (x_{Er}). Les triangles bleus correspondent aux composés de type F ($x_{Er} \leq 0,29$) et les losanges noirs aux composés de type C ($x_{Er} \geq 0,39$). La courbe en pointillés gris représente la fonction issue de la régression par un polynôme du second degré des résultats expérimentaux. La représentation de la loi de Vegard (segment en noir), ainsi que la représentation des deux modèles proposés sont également reportées.

Les variations des paramètres de maille des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ préparées sont reportées sur la **Figure 31**. De manière à comparer l'effet de la taille de l'ion lanthanide trivalent incorporé, les variations de *a* sont reportées en fonction du rayon ionique moyen des cations noté Rm. Ce terme est déterminé pour chaque composé selon :

$$Rm = (1-x)^{[VIII]}R_{(Ce^{4+})} + x^{[VIII]}R_{(Ln^{3+})} \qquad \textbf{(5)}$$

Des systèmes polyphasés ayant été obtenus pour $x_{Nd} \geq 0,73$ et pour $x_{Yb} = 0,60$, les affinements de ces composés n'ont pas été considérés. De plus, comme Sm_2O_3 et Nd_2O_3 sont obtenus dans des structures respectivement monoclinique et hexagonale, les valeurs des

paramètres de maille de ces composés dans la structure de type C reportés dans la littérature, (fiches JCPDS # 00-043-1029 et # 03-065-3184[136], respectivement) ont été utilisées.

Comme cela a été décrit précédemment pour les solutions solides d'oxydes de cérium et d'erbium, les variations des paramètres de maille en fonction du rayon ionique moyen des cations peuvent être correctement ajustées par un polynôme de second degré tel que :

$$a = A' \times Rm^2 + B' \times Rm + C' \qquad \textbf{(6)}$$

Les paramètres A', B' et C' issus des régressions des résultats expérimentaux des séries $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$, ainsi que ceux concernant les autres séries de composés sont fournies dans le **Tableau 10**. Pour celles-ci, seules trois compositions d'oxydes mixtes ont été préparées, les résultats ne sont donc présentés qu'à titre indicatif. En outre, les solides à base de lanthane présentent une plus grande incertitude, les mesures DRX ayant été perturbées par le caractère hygroscopique de ces échantillons[92,137].

La variation des paramètres de maille (**Figure 31**), révèle trois comportements différents selon la nature de l'élément lanthanide considéré :

- Pour Ln = La ou Nd, le paramètre de maille croît constamment avec Rm (ou x_{Ln}) sur tout le domaine de compositions étudié ;
- Pour Ln = Sm, Eu ou Gd, la valeur de *a* augmente d'abord jusqu'à $x \approx 0,6$ puis décroit légèrement ;
- enfin lorsque Ln = Dy, Er ou Yb, la maille cristalline des solutions solides se contracte continument avec x_{Ln} sur toute la gamme de compositions.

De telles différences dans les variations des paramètres de maille s'expliquent par la compétition de deux effets opposés. D'une part, la présence de lacunes en oxygène entraine la diminution des répulsions entre les atomes d'oxygène, ce qui tend à contracter la maille. D'autre part, la substitution des ions Ce^{4+} par des cations Ln^{3+} plus volumineux (**Tableau 1**) provoque une expansion de la maille. Dans ces conditions, l'écart de rayon ionique entre le cérium et les éléments terres-rares les plus lourds (*i.e.* du dysprosium au lutétium) étant faible, l'incorporation de Ln^{III} au sein de la structure de CeO_2 ne permet pas de contrebalancer la contraction de la maille liée à la formation de lacunes. Au contraire, comme la différence de rayon ionique entre les cations Ce^{4+} et Nd^{3+} ou La^{3+} est plus importante, l'augmentation de la maille liée à la substitution du cérium l'emporte sur celle provenant de la présence des lacunes pour les solides à base de lanthane ou de néodyme.

De plus, la comparaison des valeurs de Rm et des limites de solubilité des ions terre-rare au sein de la phase de type C (**Figure 31**), montre que cette dernière semble guidée par des effets stériques. En effet, pour le néodyme, l'apparition d'une phase de type A intervient à partir de $x_{Nd} = 0,73$, ce qui correspond à une valeur de Rm égale à 1,073 Å. De même, les limites d'apparition des phases de type B ou A dans les séries $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ et $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ (pour $x_{Sm} \approx 0,9$[63,64,88] et $x_{La} \approx 0,5$[67,79-82]) sont également reportées dans la littérature pour des valeurs de Rm proches de 1,07 Å. Par conséquent, la stabilité de la phase de type C dépend essentiellement d'effets stériques. Ainsi, elle est stabilisée dans les sesquioxydes de lanthanide allant de l'europium au lutétium, la valeur limite de Rm = 1,07 Å ne pouvant être atteinte pour de tels composés.

A l'inverse, la transition de la phase F à la phase C (consécutive à l'ordonnancement des lacunes en oxygène) semble principalement guidée par le taux de substitution du cérium par l'élément lanthanide trivalent introduit (et donc par la quantité de lacunes en oxygène associées). Elle intervient pour une valeur proche de $x_{Ln} \approx 0,4$.

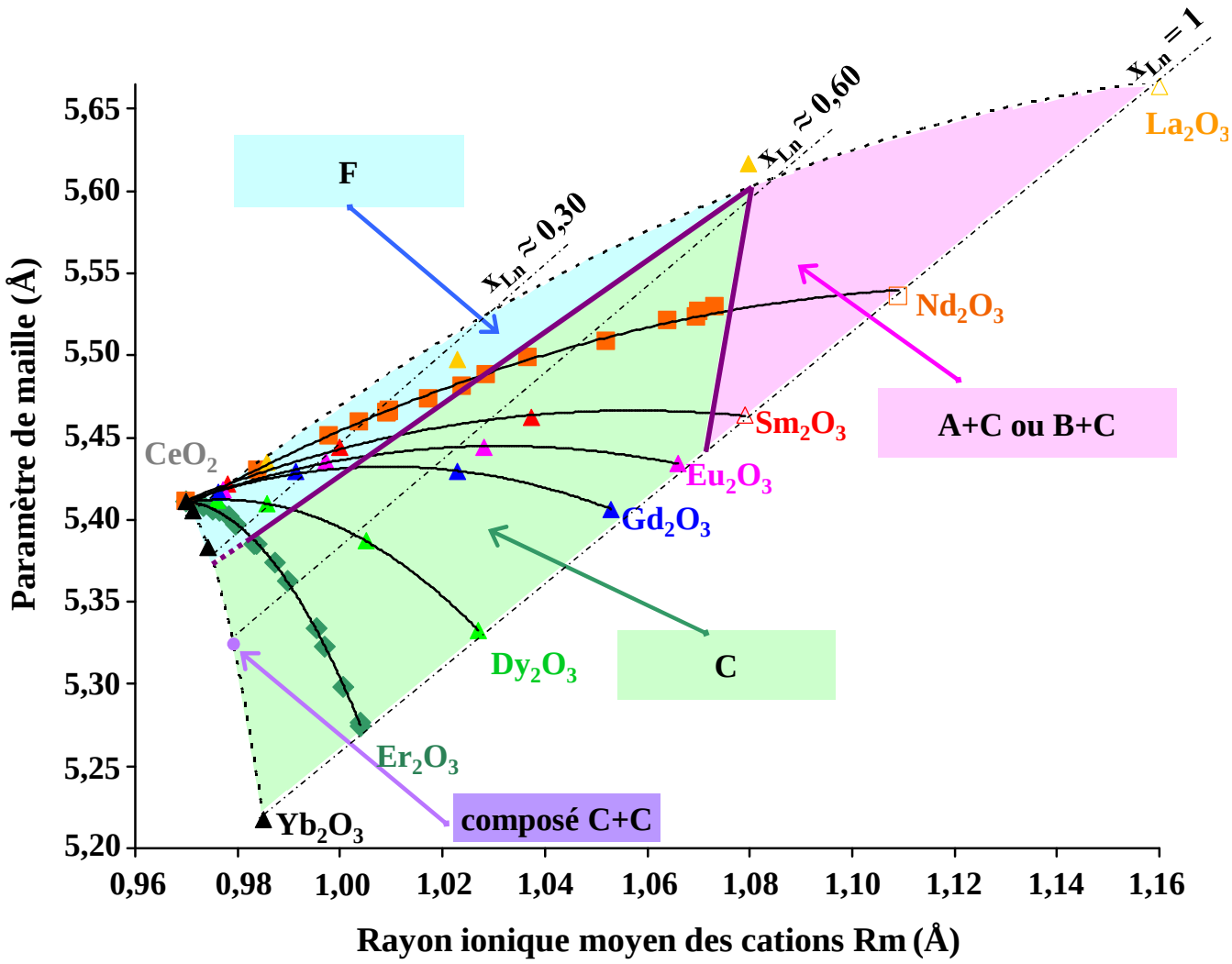


Figure 31. Variation des paramètres de maille des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ en fonction du rayon ionique moyen des cations. Les courbes en trait pleins correspondent aux fonctions polynomiales dont les paramètres sont reportés dans le **Tableau 10**. Les segments en pointillés correspondent à des guides visuels permettant d'observer, pour un même taux d'incorporation de Ln^{III}, les tendances entre les différents éléments lanthanide incorporés.

Tableau 10. Résultats des régressions appliquées aux variations des paramètres de maille des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$, à partir de l'**Equation 6**.

	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb
$^{[VIII]}R_{(Ln3+)}$ (Å)[61]	1,160	1,109	1,079	1,066	1,053	1,027	1,004	0,985
A'	3,94	-5,366	-7,126	-8,95	-13,61	-31,46	-105,95	-583,62
B'	-6,20	12,10	15,07	18,46	27,47	61,46	205,14	1128,04
C'	7,72	-1,281	-2,502	-4,072	-8,43	-24,60	-93,886	-539,66

I.D-2. Caractérisation structurale des oxydes mixtes à base de thorium

I.D-2.1. Oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

I.D-2.1.1. Caractérisation par DRX

Les oxydes mixtes de thorium et de néodyme formés après calcination à 1000°C des précurseurs oxalates ont été caractérisés par DRX sur poudre (**Figure 32**). Comme attendu d'après les données reportées dans la littérature, la structure fluorine (type F) est obtenue pour ThO_2[59,72,91-95]. Cette structure est maintenue lors de l'incorporation du néodyme (III) jusqu'à x_{Nd} = 0,425, à travers un mécanisme d'incorporation du cation trivalent identique à celui décrit dans le cas des solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$.

Pour $Th_{0,55}Nd_{0,45}O_{1,775}$, l'observation des pics de diffraction de la surstructure ont permis de mettre en évidence la présence d'une phase de type C. La présence de cette phase est également observée pour $Th_{0,51}Nd_{0,49}O_{1,755}$, composé pour lequel on note également la présence des pics caractéristiques de la structure de type A. Comme dans le cas des oxydes mixtes à base de cérium et de néodyme, la quantité relative de la phase de type A augmente avec la quantité de néodyme introduit. Cette phase est donc vraisemblablement très enrichie en néodyme.

Dans ces conditions où les phases de type A et C sont mises en évidence simultanément ($0,490 \leq x_{Nd} \leq 0,970$), on note également un dédoublement des pics relatifs à la structure de type C pour $Th_{0,31}Nd_{0,69}O_{1,655}$ et $Th_{0,16}Nd_{0,84}O_{1,58}$, indiquant la coexistence de deux phases de type C de compositions différentes.

Pour $Th_{0,03}Nd_{0,97}O_{1,515}$, une phase de type C est toujours observée ; la structure de type A n'est obtenue seule que pour Nd_2O_3. Il semble donc que la phase de type A de Nd_2O_3 ne soit pas capable d'incorporer les ions Ce^{4+} ou Th^{4+}, ce qui apparaît en bon accord avec les données reportées dans la littérature[59,63,83,84,91,94].

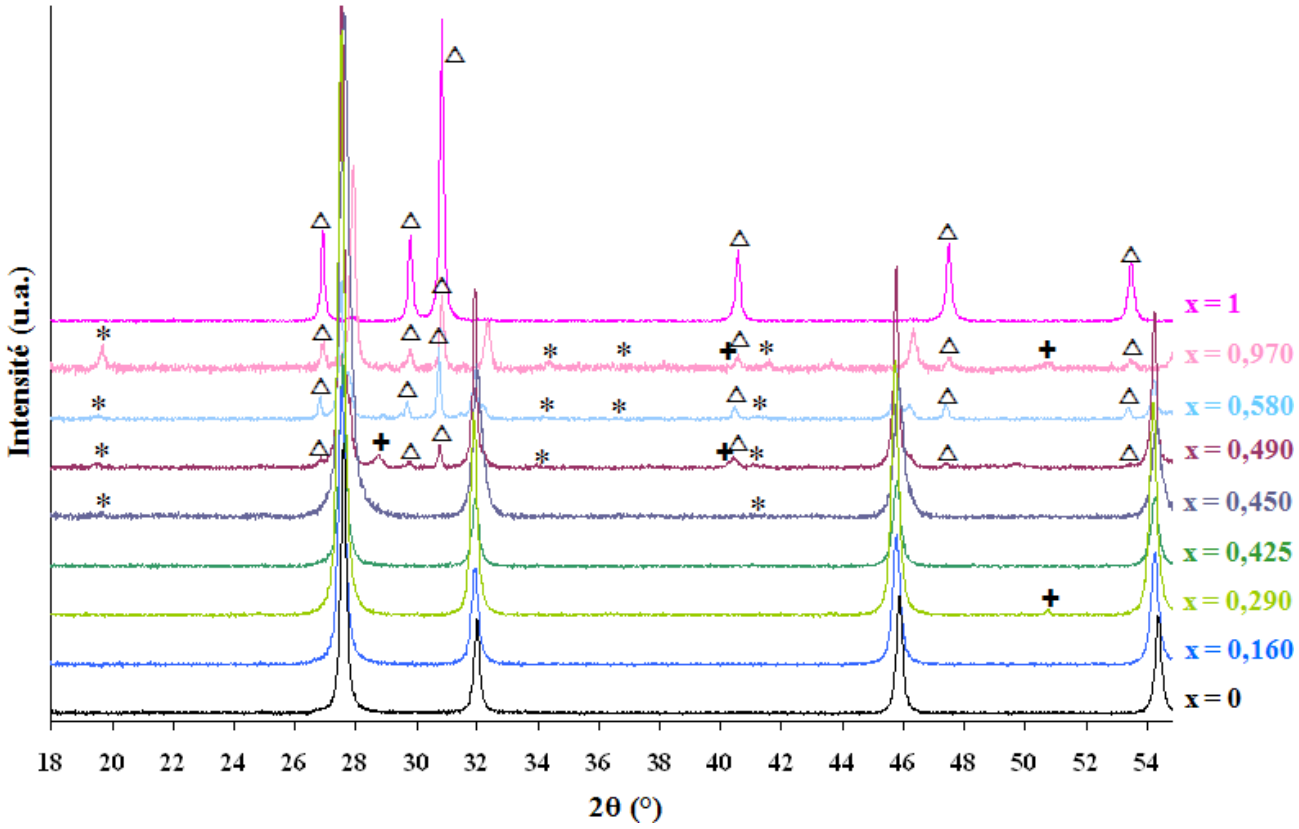


Figure 32. Diffractogrammes RX sur poudre enregistrés pour les oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. Les astérisques pointent les principaux pics associées à la surstructure de type C tandis que les triangles correspondent aux pics caractéristiques de la phase de type A. Les pics de DRX relatifs au porte-échantillon sont pointés par le symbole **+**.

I.D-2.1.2. Spectroscopie µ-Raman

En complément de l'étude précédente, les oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ ont été caractérisés par spectroscopie µ-Raman (**Figure 33**). Comme cela a été reporté dans la littérature, le spectre Raman de ThO_2 ne présente qu'une seule bande associée à la vibration d'élongation de la liaison M-O vers 460 cm^{-1} [106]. L'incorporation de néodyme sous forme de solutions solides provoque l'apparition de nouvelles bandes vers 255 et 590 cm^{-1} dont les intensités relatives augmentent avec la teneur en néodyme. Ces vibrations sont identiques à celles obtenues pour la série $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. Elles ont été attribuées à des modes de vibrations de la liaison M-O en présence de lacunes en oxygène dans l'environnement du cation[76,121-124]. Cependant, on note que ces bandes sont moins intenses que pour les oxydes à base de cérium.

A partir de x_{Nd} = 0,340, une bande supplémentaire apparait nettement vers 370 cm^{-1}. Celle-ci est attribuée à la présence de domaines de phase de type C[86] lors de l'étude de la série $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. La limite d'apparition de cette surstructure diffère donc de manière significative entre les résultats de spectroscopie µ-Raman (x_{Nd} = 0,340) et ceux provenant de l'analyse DRX (x_{Nd} = 0,450). Cette différence peut s'expliquer :

- par une ségrégation du néodyme au cours du traitement thermique, conduisant à la formation sur quelques nanomètres d'épaisseur d'une phase de type C à la surface des grains dès x_{Nd} = 0,340 ;
- par la présence de domaines nanométriques de phases de la surstructure de type C dès x_{Nd} = 0,340.

Dans ces deux hypothèses, les dimensions des cristaux de phases de type C observées pour $0,340 \leq x_{Nd} \leq 0,425$ sont de taille insuffisante pour être correctement caractérisés par DRX. Les domaines de phases de type C dans $Th_{0,66}Nd_{0,34}O_{1,83}$ représentant vraisemblablement une fraction faible du solide et présentant très probablement une composition très proche de celle de la phase majoritaire de type F, on considèrera par la suite que ce composé $Th_{0,66}Nd_{0,34}O_{1,83}$ et $Th_{0,575}Nd_{0,425}O_{1,79}$ demeure une solution solide de type F. La transition de phase F → C intervient ainsi pour $0,34 < x_{Nd} \leq 0,425$.

D'autre part, les bandes caractéristiques de la structure de type A (vers 330, 440 et 540 cm^{-1}) apparaissent très distinctement dans le spectre du solide $Th_{0,55}Nd_{0,45}O_{1,775}$ (**Figure 33**), alors que la caractérisation par DRX n'a pas mis en évidence de pic de diffraction relatif à cette structure (**Figure 32**). Ce dernier point met en avant, une fois de plus, la sensibilité de la technique µ-Raman pour la caractérisation des systèmes étudiés.

En conclusion, dans les conditions de synthèse employées au cours de ce travail, des solutions solides monophasées de formulation $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ sont obtenues sur l'ensemble de l'intervalle de compositions $0 \leq x_{Nd} \leq 0{,}425$.

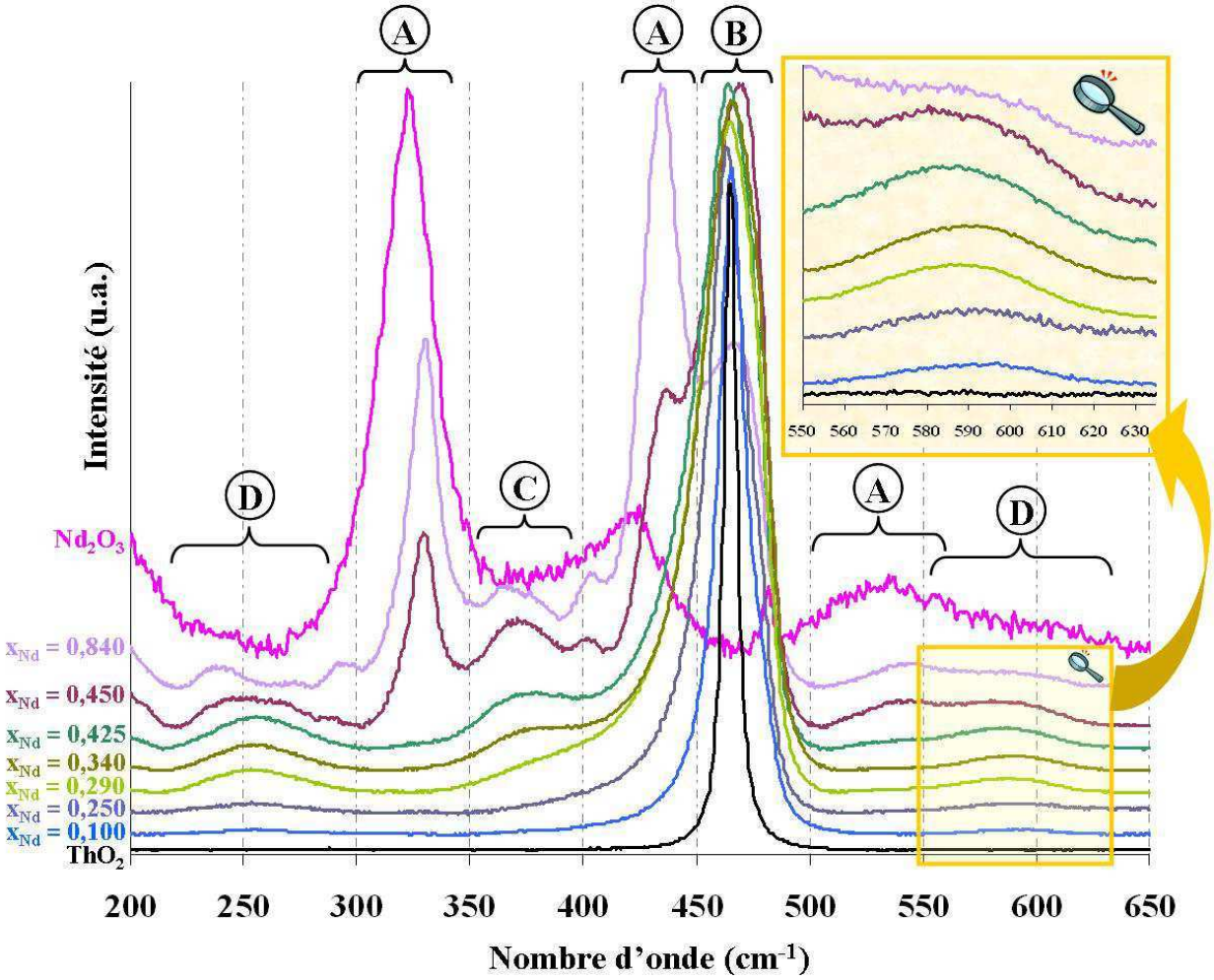


Figure 33. Spectres µ-Raman enregistrés pour les oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. Les lettres entourées pointent les bandes caractéristiques des modes de vibration de la structure de type A^{127} **(A)**, du mode de vibration F_{2g} de la structure fluorine de CeO_2 **(B)**, du mode de vibration lié à la structure de type C **(C)** et des modes de vibration de la liaison M-O dans les structures de type F et C, où le cation est coordiné par au moins une lacune en oxygène **(D)**.

I.D-2.2. Oxydes mixtes $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$

Des caractérisations par DRX ont également été réalisées sur les oxydes mixtes de compositions générales $Th_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$ et $Th_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ **(Figure 36)**, pour Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Er ou Yb. D'après ces résultats, tous ces échantillons sont apparus monophasés et cristallisés sous la forme F, à l'exception de $Th_{0,695}Er_{0,305}O_{1,85}$, pour lequel deux phases ont été observées, l'une de type F et l'autre de type C (pics principaux pointés par les astérisques sur la **Figure 36**). Des solutions solides de type F étant préparées pour des composés chargés en éléments lanthanides plus légers (Nd, Sm, Gd et Dy) et plus lourd (Yb), il est étonnant d'observer une démixtion pour ce composé. Ce comportement particulier est peut-être lié à la structure cristalline de l'oxalate de départ (seul précurseur à présenter la structure $P6_3/mmc$, **Figure 10**).

D'autre part, on note également un moins bon état de cristallisation du composé contenant l'élément ytterbium par rapport aux autres échantillons (**Figure 34**, pics de diffraction plus larges et moins intenses). Enfin, en comparant la position des pics relevés sur les diffractogrammes, on observe un léger décalage vers des plus grandes valeurs de 2θ le long de la série des lanthanides. Ce décalage indique, pour un même taux d'incorporation, une contraction de la maille liée à une diminution du rayon ionique de l'ion terre-rare incorporé le long de la série des lanthanides (**Figure 35**).

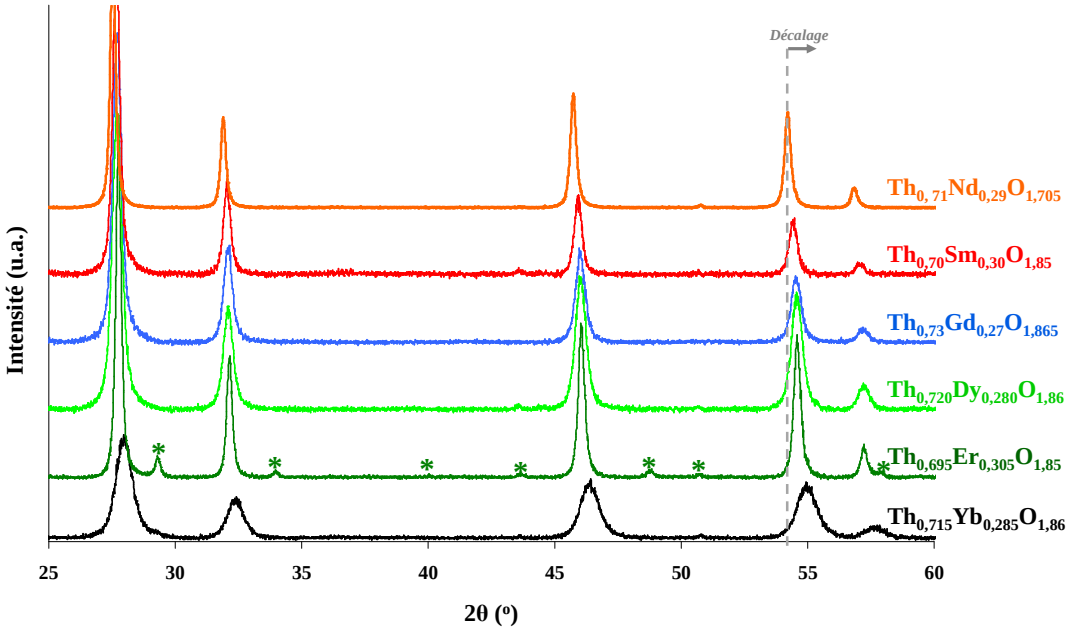


Figure 34. Diffractogrammes RX obtenus pour les solutions solides de formule $Th_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$. Le trait en pointillés gris sert de guide pour observer le décalage des pics avec x. Les étoiles correspondent aux principaux pics associées à la surstructure de type C.

I.D-2.3. Variation du paramètre de maille des oxydes $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$

Les résultats des affinements des paramètres de maille des solutions solides $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ sont présentés sur la **Figure 35**.

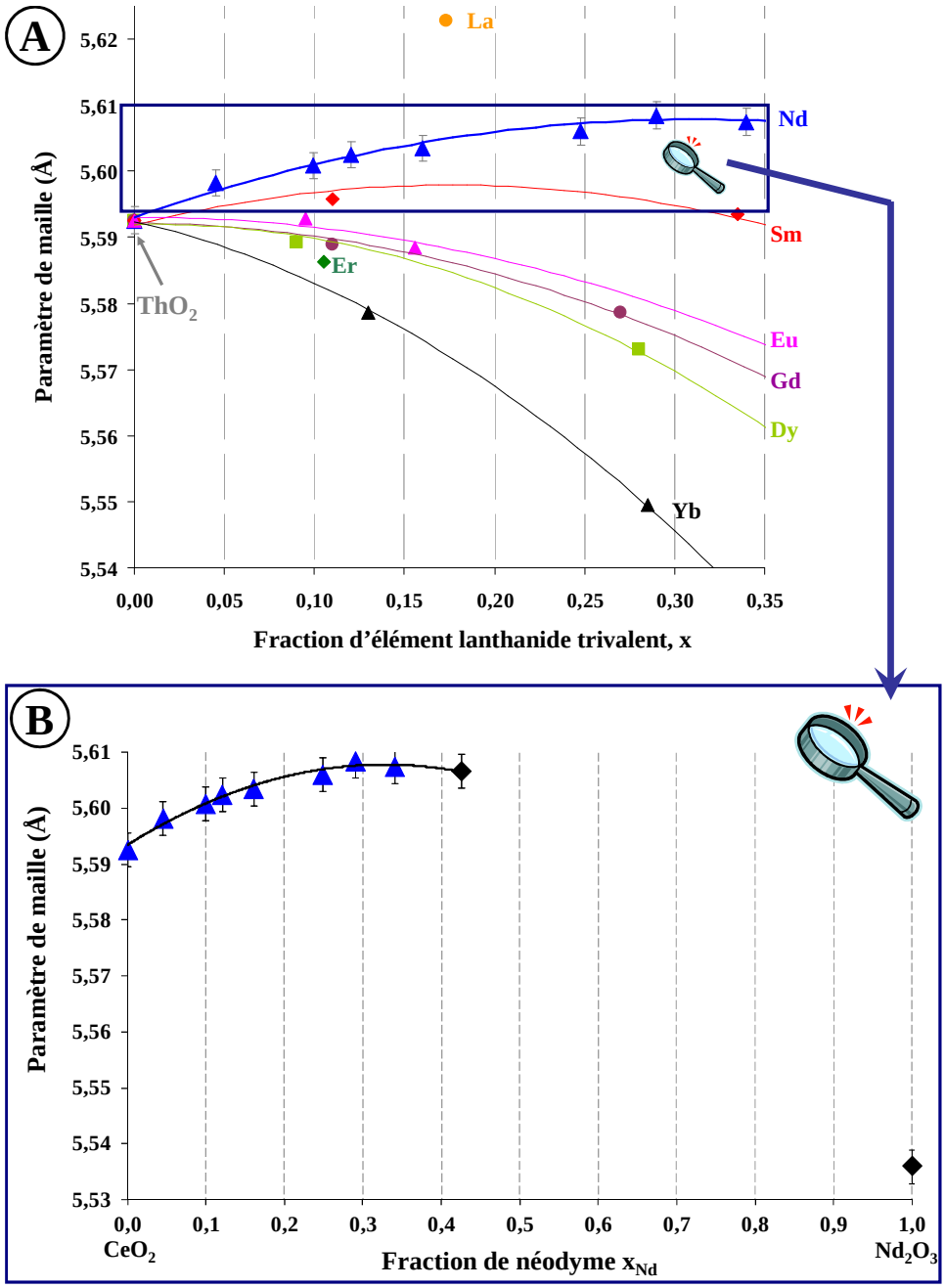


Figure 35. Variation du paramètre de maille *a* des solutions solides $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ (**A**) et plus particulièrement pour les solutions solides $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (**B**). Les triangles bleus correspondent aux composés de type F et les losanges noirs à ceux de type C. La courbe tracée résulte de la régression des résultats expérimentaux par un polynôme du second degré. La valeur du paramètre de maille de Nd_2O_3 en type C (fiche JCPDS # 03-065-3184) est également présentée à titre de comparaison[136].

La valeur obtenue lors de l'affinement de ThO_2 (a = 5,593 ± 0,003 Å) parait en bon accord avec les résultats reportés pour cet oxyde dans la littérature[69,90-94,138,139]. De même, les valeurs déterminées pour les solutions solides $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ sont en accord avec les données de la littérature[90-94].

Sur la **Figure 35A**, la diminution du rayon ionique le long de la série des éléments lanthanide[61] entraîne une contraction de la structure cristalline dans le cas des éléments lanthanide lourds (Eu-Yb), contrairement aux éléments légers (La-Nd) pour lesquels une dilatation de la maille est observée.

Dans le cas du néodyme (**Figure 35B),** un faible gonflement de la maille (+0,3%) est noté pour les composés les moins chargés en néodyme ($0 \leq x_{Nd} \leq 0,29$), suivi d'un plateau jusqu'à l'apparition au-delà de x_{Nd} = 0,425 des systèmes polyphasés. Comme cela a été décrit pour les oxydes à base de cérium (IV), cette variation non linéaire traduit le bilan d'effets contraires entre la différence de rayon ionique entre les deux cations (dilatation de la maille) et l'insertion de lacunes en oxygène au sein de la structure (contraction de la maille). Pour les solutions solides $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ ($0 \leq x_{Nd} \leq 0,425$), la régression de a à partir des **Equations 3** et **6** a été réalisée. Ces résultats sont fournis dans le **Tableau 11**.

Tableau 11. Résultats des régressions obtenues d'après les variations des paramètres de maille des solutions solides $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (**Equations 3** et **6**).

Fonction	**Paramètres**			
$\boldsymbol{a = Ax^2 + Bx + C}$	A	B	C	R^2
	-0,1515	0,094	5,593	0,9988
$\boldsymbol{a = A'Rm^2 + B' Rm + C'}$	A'	B'	C'	R^2
	-43,523	93,00	-44,071	0,9988

I.D-3. Caractérisation microstructurale des poudres d'oxydes mixtes

Comme cela a été montré dans la **Partie C-4**, les oxydes issus de la conversion oxalique conservent la microstructure des précurseurs initiaux. Ainsi, pour les oxydes mixtes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ de type F ou C (**Figures 36A, B**, **C** et **D**), des lamelles de quelques microns de longueur et d'environ une centaine de nanomètres d'épaisseur sont formées.

Les microstructures observées pour les oxydes $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ sont en revanche plus variées. L'oxyde de thorium se présente ainsi sous la forme de plaquettes carrées[140,141] (**Figure 36E**) et conserve cette microstructure jusqu'à un taux d'incorporation de $x_{Nd} = 0,29$ (**Figure 36F**). Les solutions solides obtenues au-delà pour $x_{Nd} = 0,340$ et $x_{Nd} = 0,425$ se présentent également sous forme de plaquettes, mais selon des formes plus arrondies (**Figure 36G**). Enfin, du fait de la formation de systèmes polyphasés, les oxydes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ présentent pour $x_{Nd} \geq 0,49$ une microstructure variée (**Figure 36H**). Cette dernière est probablement liée à la composition de l'échantillon en phases de type A et de type C.

Bien qu'arborant des microstructures différentes, l'ensemble des échantillons étudiés présente néanmoins des surfaces spécifiques du même ordre de grandeur. Les valeurs déterminées par la méthode BET (regroupées en **Annexe III** dans le **Tableau A-6**) sont ainsi comprises entre 0,9 et 15 $m^2.g^{-1}$ sans qu'une tendance nette ne permette de relier la morphologie observée à la surface spécifique.

En outre, les micrographies enregistrées ont permis d'observer que les grains sont généralement constitués d'objets de quelques dizaines de nanomètres (particulièrement visibles sur les **Figures 36B, D** et **F)**, appelés cristallites. Plusieurs techniques ont alors été utilisées en parallèle afin de déterminer leurs tailles.

Dans une première approche, la formule de Debye-Scherrer (voir **Annexe I**) a permis d'estimer la longueur moyenne de cohérence des rayons X, c'est à dire la taille des cristallites, à partir de la valeur moyenne de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Pour les phases de type F et C, des tailles de cristallites allant de 20 à 120 nm ont ainsi été évaluées, sans qu'aucun effet significatif de la composition sur la taille des cristallites n'ait pu être mis en évidence. Ces valeurs apparaissent en bon accord avec les observations réalisées par MEB (**Figure 38**), ces dernières permettant par exemple de relever une taille de cristallites proche de 70 nanomètres pour $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (**Figure 36B**). Cette valeur a également été confirmée par des observations en microscopie électronique à transmission. Le cliché de la **Figure 37** montre ainsi distinctement que les grains étudiés sont polycristallins et constitués d'agrégats de cristallites mesurant environ 70 nanomètres.

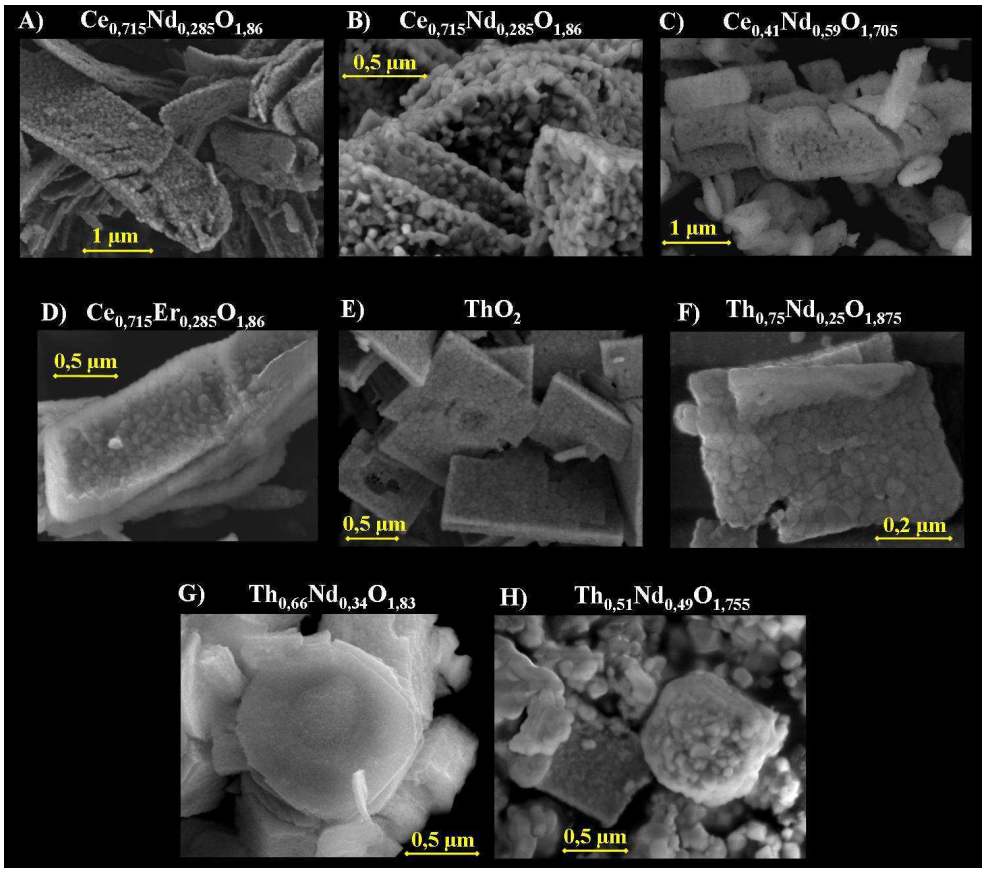


Figure 36. Clichés MEB d'oxydes mixtes pulvérulents calcinés à 1000°C.

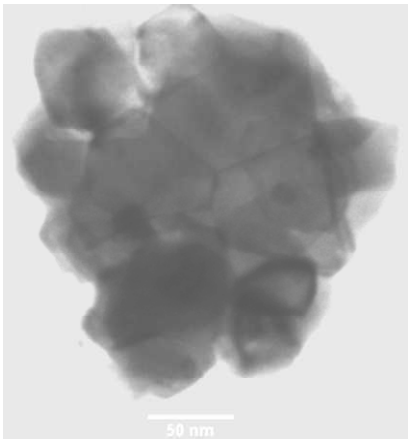


Figure 37. Cliché de microscopie électronique à transmission d'un agrégat de cristallites de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$.

I.D-4. Préparation et caractérisation des composés frittés

Le frittage est une opération consistant à faire évoluer par traitement thermique un compact pulvérulent en un matériau cohérent et dense, et ce sans fusion totale du matériau. La consolidation du compact est ainsi réalisée par la création de ponts entre les grains constitutifs de la poudre, puis par un mécanisme de grossissement des grains conduisant à l'élimination progressive de la porosité résiduelle[14,142]. Afin d'étudier la dissolution de matériaux frittés, des pastilles denses ont été préparées à partir de différentes compositions d'oxydes mixtes. Ainsi, une température de frittage de 1400°C a été choisie, des travaux précédents ayant montré qu'elle permettait d'aboutir à un bon état de densification des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$[143] (protocole détaillé en **Annexe I**). Les micrographies MEB de la surface des échantillons frittés (**Figure 38A**, **B** et **C**) montrent alors un bon état de densification en surface (faible porosité associée à la présence de nombreux joints de grains). Par ailleurs, la taille des grains formés varie généralement de 0,2 à 5 µm.

En outre, les densités relatives des échantillons ont été déterminées à partir de mesures géométriques et des densités calculées à partir des paramètres de maille déterminés dans la **Partie D-1**) (**Tableau 12**). Ces valeurs, systématiquement supérieures à 92%, confirment l'obtention d'un état de densification satisfaisant associé à des solides compacts présentant des surfaces réactives beaucoup plus faibles que celle des poudres de départ. On note par ailleurs que la porosité présente est équitablement répartie entre les porosités ouverte et fermée[*].

En outre, dans le cas d'un composé polyphasé (**Figure 38B**), la phase de type A (Nd_2O_3) apparaît dispersée le long des joints de grains de la phase de type C ($Ce_{0,28}Nd_{0,72}O_{1,64}$).

L'oxyde de thorium présentant une aptitude au frittage plus faible que CeO_2 [14,144-146], il a été nécessaire de broyer mécaniquement l'échantillon de composition $Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ de manière à augmenter sa surface spécifique et donc sa réactivité. La pastille formée a ensuite été frittée à 1500°C pendant 48 heures. La microstructure observée en surface (**Figure 38D**) montre des grains de taille plus réduite que pour les composés à base de cérium (de l'ordre de 300 nm de moyenne). Une densité relative supérieure à 90% de la densité calculée est néanmoins atteinte.

[*] La répartition de la porosité est déduite des mesures par pycnométrie à hélium (permettant de connaître le volume poreux fermé) et des mesures de masses volumiques (permettant de déterminer le volume poreux total).

Comme pour les composés pulvérulents, il apparaît crucial de connaitre la surface spécifique des échantillons frittés, de manière à pouvoir procéder à une comparaison des différentes expérimentations de dissolution. Cependant, la faible surface attendue pour les échantillons frittés ne peut être caractérisée aisément par la méthode BET[147]. Par ailleurs, l'estimation de la surface réactive d'une pastille par simple calcul « géométrique » conduit généralement à une forte sous-estimation de celle-ci. Lors de ce travail, une méthode originale basée sur l'analyse de micrographies MEB par un logiciel de traitement d'image a été développée au Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution[148]. Celle-ci est détaillée en **Annexe I**.

La comparaison des valeurs de surfaces spécifiques déterminées par les deux méthodes citées confirme l'incohérence des résultats donnés par une mesure « géométrique », les surfaces spécifiques obtenues étant 5 ordres de grandeurs plus faibles que celles calculées à l'aide de l'estimation par analyse d'images MEB. Ainsi, les valeurs de surfaces spécifiques obtenues pour les échatillons frittés considérés sont de l'ordre de 10^{-2} $m^2.g^{-1}$, soit plus de deux ordres de grandeurs de moins que les échantillons sous forme de poudres.

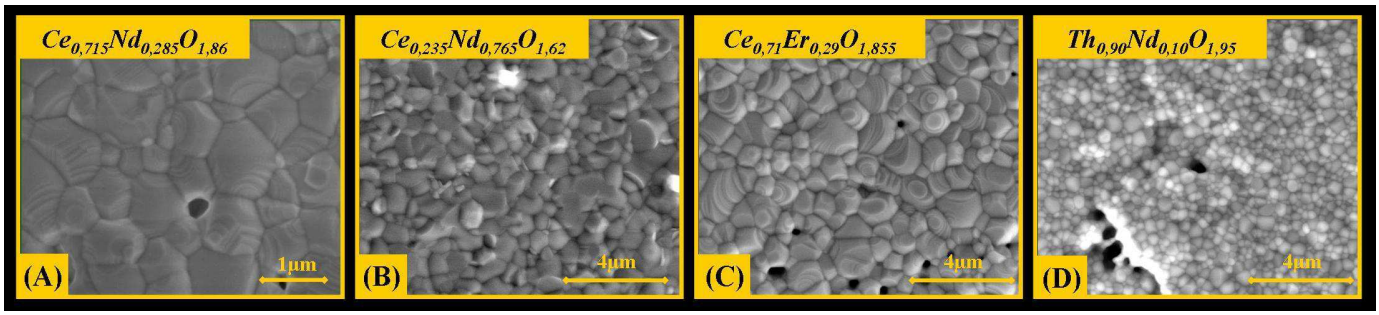


Figure 38. Micrographies MEB de la surface de pastilles frittées $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ **(A)**, $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ **(B)**, $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,86}$ **(C)** et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,86}$ **(D)**.

Tableau 12. Surfaces spécifiques, densités et répartition de la porosité des pastilles frittées d'oxydes mixtes.

	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)		**Densité relative**	**Porosité ouverte**	**Porosité fermée**
	« Géométrique »	Analyse d'images			
$Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$	2×10^{-7}	0,014	90%	2%	8%
$Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$	5×10^{-7}	0,28	92%	5%	3%
$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$	3×10^{-7}	0,013	92%	3%	5%
$Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$	3×10^{-7}	0,01	95%	3%	2%
$Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$	-	0,01	-	< 1%	-
$Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$	4×10^{-7}	0,05	92%	5%	3%

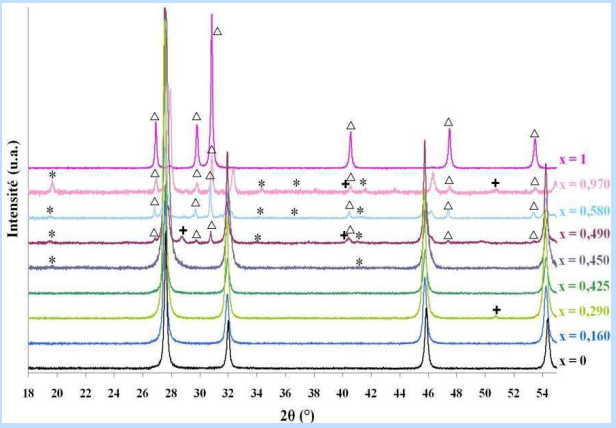
Les oxydes mixtes de formulation $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ produits par conversion d'oxalates mixtes ont été caractérisés de manière à appréhender les effets de la substitution aliovalente des cations Ce(IV) ou Th(IV) par un élément lanthanide au sein de la structure fluorine des oxydes CeO_2 et ThO_2. Les résultats obtenus par DRX et par spectroscopie µ-Raman ont tout d'abord montré la formation de solutions solides, sur des domaines de compositions très étendus. Cette observation confirme de facto l'utilité des précurseurs oxalates pour la formation d'oxydes mixtes homogènes.

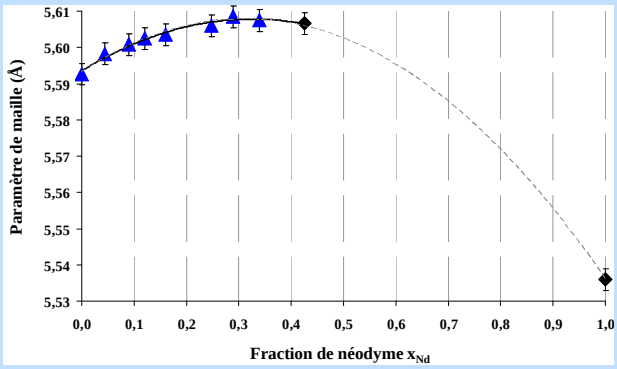
Quelle que soit la nature de l'élément lanthanide considéré, la structure fluorine (type F) est conservée pour des fractions x importantes (autour de x = 0,4 pour $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$). Cette stabilisation est réalisée via la formation simultanée de lacunes en oxygène, mises en évidence par spectroscopie µ-Raman.
Au-delà, l'augmentation de la fraction d'élément lanthanide incorporé conduit à la formation d'une surstructure cubique de type C, consécutive à l'ordonnancement des lacunes en oxygène. Le domaine de stabilité de cette dernière structure est limité par le rayon ionique moyen des cations considérés. Ainsi, au-delà d'un rayon cationique moyen de 1,07 Å, des systèmes polyphasés C + A (Ln_2O_3) sont formés.

L'affinement des paramètres de maille des solutions solides de type F et C a par la suite été réalisé et permis de mettre en évidence une évolution non linéaire des paramètres de maille avec la fraction x_{Ln}, et ce, malgré la formation de solutions solides. Cette évolution non-Vegardienne a par ailleurs été modélisée à l'aide de fonctions polynomiales de second degré.

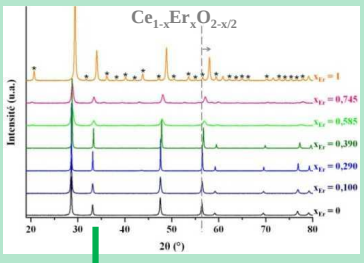
Enfin, pour certaines compositions, la réalisation de pastilles frittées a été effectuée. Les densités relatives mesurées, toutes supérieures à 90%, permettent de conclure que le stade intermédiaire du frittage est quasiment achevé.

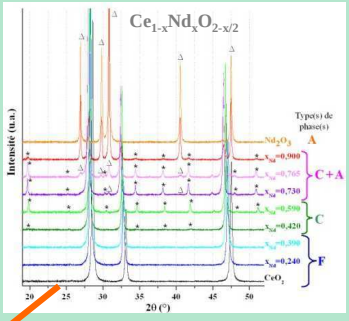
$Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

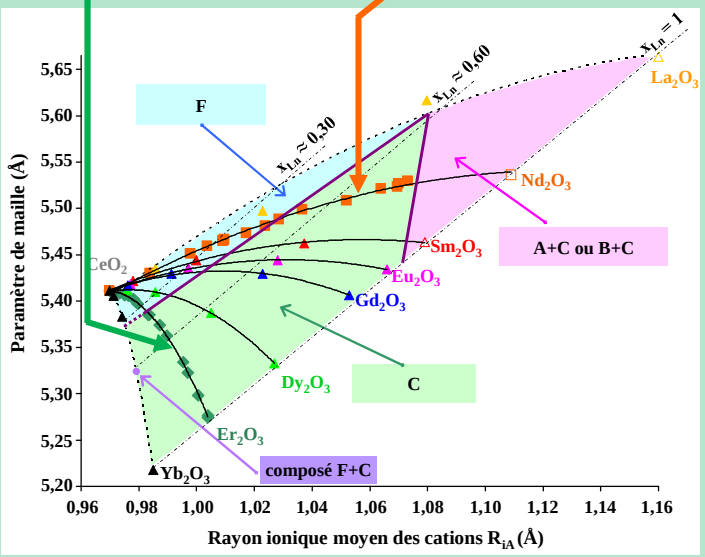




$Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$





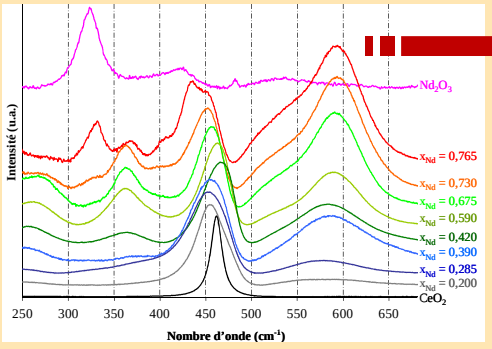


Formation de solutions solides : larges domaines de composition

Variation non-linéaire du paramètre de maille

Intérêt de la précipitation oxalique ⇒ solutions solides homogènes

Spectroscopie µ-Raman



Présence de lacunes en oxygène au sein des structures F et C

Références Chapitre I

1 H.L. Tuller, A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, 122, 255.

2 D.L. Maricle, T.E. Swarr, S. Karavolis, *Solid State Ionics*, **1992**, 52, 173.

3 Y. Maki, M. Matsuda, T. Kudo, Hitachi Ltd., *US Patent N° 3 607 424*, **1969**.

4 T. Kudo, H. Obayashi, *J. Electrochem. Soc*., **1975**, 122, 142.

5 S.N. Gershoff, *Metabolism*, **1964**, 13, 875.

6 H.E. Williams, L.H. Smith Jr.**,** *Am. J. Med.*, **1968**, 45, 715.

7 H.L. Kall, L. Gordon, *Anal. Chem.*, **1953**, 25, 1256.

8 K.V. Krishnamurty, G.M. Harris, *Chem. Rev.*, **1960**, 213.

9 C. Joseph, thèse : *« Growth and characterization of mixed rare earth oxalate crystals »*, Mahatma Gandhi University, Kottayam, **1995**.

10 J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, L.K. Frevel, *Anal. Chem*., **1938**, 10, 475.

11 M.S. Grigor'ev, I.A. Charushnikova, N.N. Krot, *Radiochemistry*, **1997**, 35, 419.

12 J. Rousselle, thèse : *« Etude de la formation du phosphate diphosphate de thorium (PDT) en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides »*, Université Paris-Sud XI, Orsay, N° d'ordre IPNO-T-04-03, **2004**.

13 S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, B. Raj, *J. Nucl Mater.*, **2001**, 295, 281.

14 N. Hingant, thèse : *«Synthèse, frittage, et caractérisation de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV) : Influence de la méthode de préparation du précurseur.»*, Université Paris-Sud XI, Orsay, N° d'ordre : IPNO-T-08-08, **2008**.

15 I.L. Jenkins, F.H. Moore, M.L. Waterman, *J. Nucl. Inorg. Chem.*, **1965**, 27, 81.

16 N. Clavier; N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, F. Abraham, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1921.

17 R. Bressat, B. Claudel, Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, **1963**, 60, 1265.

18 L. Duvieubourg-Garela, N. Vigier, F. Abraham, S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 1899.

19 B. Chapelet-Arab, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *J. Nucl. Mater*., **2008**, 373, 259.

20 B. Chapelet-Arab, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3046.

21 B. Chapelet-Arab, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3055.

22 B. Chapelet-Arab, L. Duvieubourg, F. Abraham, G. Nowogrocki, S.Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 4003.

23 D.E. Morris, D.E. Hobart, *J. Raman Spectrosc*., **1988**, 19, 231.

24 B.A.A. Balboul, *Thermochim. Acta*, **2000**, 351, 55.

25 M. Wanatabe, K. Nagashima, *J. Nucl. Inorg. Chem.*, **1971**, 33, 3604.

26 V.I. Ivanov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1970**, 1, 15.

27 F. Weigel, W. Ollendorf, *Acta. Cryst.*, **1967**, 22, 923.

28 F. Weigel, W. Ollendorf, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1969**, 5, 263.

29 B.A.A. Balboul, A.Y.Z. Myhoub, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2010** 89, 95.

30 O.K. Srivastava, A.R. Vasudeva Murthy, *J. Indian Inst. Sci.* **1961**, 47, 525.

31 S. Kirik, L. Solovyov, G. Korolev, Fiche JCPDS #49-1244, *ICDD Grant-in-Aid*, Inst. of Chemistry, Academy of Science, Krasnoyarsk, Russia, **1997**.

32 B. Chapelet-Arab, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *J. Alloys Compd*., **2007**, 444, 387.

33 G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1996**, 101, 221.

34 K. Joseph, R. Sridharan, T. Gnanasekaran, *J. Nucl. Mater*., **2000**, 281, 129.

35 S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, B. Raj, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 295, 281.

36 M.T. Aybers, *J. Nucl. Mater.*, **1998**, 252, 28.

37 R.W.M. D'Eye, P.G. Sellman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, 1, 143.

38 M.S. Subramanian, R.N. Singh, H.D. Sharma, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 31, 3789.

39 E. Oktay, A. Yayli, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 76, 288.

40 W.W. Wendlandt, T.D. George, G.R. Horton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 17, 273.

41 N. Raje, A.V.R. Reddy, *Thermochim. Acta*, **2010**, 505, 53.

42 G.A.M. Hussein, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1996**, 37, 111.

43 G.A.M. Hussein, M.H. Khedr, A.A. Farghali, *Colloid Surface A*, **2002**, 203, 137.

44 W.W. Wendlandt., *Anal. Chem.*, **1959**, 31, 408.

45 A. Glasner, E. Levy, M. Steinberg, *J. lnorg. Nucl. Chem.*,**1963**, 25, 1415.

46 A. Glasner, M. Steinberg, *J. lnorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 22, 39.

47 S.S. Moosath, J. Abraham, T.V. Swaminathan, *Z. Anorg. Chem.*, **1963**, 324, 103.

48 S.S. Moosath, J. Abraham, T.V. Swaminathan, *Z. Anorg. Chem.*, **1963**, 324, 90.

49 G.A.M. Hussein, A.K. Nohman, M.I. Zaki, *New J. Chem.*, **1995**, I9, 77.

50 V.A. Sharov, G.V. Bezdenezhnykh, *Russ. Chem. Rev.*, **1981**, 50, 1197.

51 N. Vigier, thèse : *« Etude des transitions de phase au cours du traitement thermique de la co-conversion oxalique d'actinides en oxyde. »*, Université des sciences et technologies de Lille, **2007**.

52 A. Ubaldini, C. Artini, G.A. Costa, M.M. Carnasciali, R. Masini, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2008**, 91, 797.

53 A. Ubaldini, C. Artini, G.A. Costa, M.M. Carnasciali, R. Masini, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**, 84, 207.

54 G.-Y. Adachi, N. Imanaka, Z.C. Kang, *« Binary Rare-Earths oxides »*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**. ISBN # 1-4020-2568-8

55 G.T. Seaborg, *Radiochim. Acta*, **1993**, 61, 115.

56 L. Wu, H.J. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R.F. Klie, Y. Zhu, D.O. Welch, M. Suenaga, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 125415.

57 G.-Y. Adachi, N. Imanaka, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1479.

58 I. Warshaw, R. Roy, *J. Phys. Chem*., **1961**, 65, 2048.

59 F. Sibieude, M. Foex, *J. Nucl. Mater*., **1975**, 56, 229.

60 M. Zinkevich, *Prog. Mat. Sci.*, **2007**, 52, 597.

61 R.D. Shannon, *Acta. Cryst.* **1976**, A32, 751.

62 T.C. Parks, D.J. Bevan, *Revue de Chimie Minérale*, **1973**, 10, 15.

63 H. Nitani, T. Nakagawa, M. Yamanouchi, T. Osuki, M. Yuya, T.A. Yamamoto, *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 2076.

64 B.P. Mandal, V. Grover, A.K. Tyagi, *Mat. Sci. Eng. A*, **2006**, 430, 120.

65 V. Grover, A.K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.*, **2004**, 39, 859.

66 D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, J. Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan, *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 024108.

67 E.R. Andrievskaya, O.A. Kornienko, A.V. Sameljuk, A. Sayir, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2010**, 31, 1277.

68 S.V. Chavan, M.D. Mathews, A.K. Tyagi, 40, 1558, *Mater. Res. Bull*., **2005**, 40, 1558.

69 G.G.S. Subramanian, G. Panneerselvam, K.V. Syamala, M.P. Antony, *Ceram. Int.*, **2009**, 35, 2185.

70 B.P. Mandal, V. Grover, M. Roy, A.K. Tyagi, *J. Am. Ceram. Soc*., **2007**, 90, 2961.

71 M. Malecka, L. Kepinski, M. Maczka, *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 2306.

72 A.M. Diness, R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **1969**, 4, 613.

73 A. Sachdeva, S.V. Chavan, A. Goswami, A.K. Tyagi, P.K. Pujari, *J. Solid State Chem*., **2005**, 178, 2062.

74 L. Minervini, M.O. Zacate, R.W. Grimes, *Solid State Ionics*, **1999**, 116, 339.

75 A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 13297.

76 J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, *J. Appl. Phys*., **1994**, 76,2435.

77 M.R. Levy, C.R. Stanek, A. Chroneos, R.W. Grimes, *Solid State Ionics*, **2007**, 9, 588.

78 V. Grover, S. N. Achary, A. K. Tyagi, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 1082.

79 J. S. Bae, W.K. Choo, C.H. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc*., **2004**, 24, 1291.

80 B.C. Morris, W.R. Flavell, W.C. Mackrodt, M.A. Morris, *J Mater Chem*,**1993**, 3, 1007.

81 V. Bellière, G. Joorst, O. Stephan, F.M.F. de Groot, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B,* **2006**, 110, 9984.

82 M.F. Wilkes, P. Hayden, A.K. Bhattacharya, *J. Catal*., **2003**, 219, 305.

83 Y. Ikuma, E. Shimada, N. Okamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, 88, 419.

84 T. Hagiwara, Z. Kyo, A. Manabe, H. Yamamura, K. Nomura, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2009**, 117, 1306.

85 P. Shuk, M. Greenblatt, M. Croft, *J. Alloys Compd*., **2000**, 303, 465

86 B.P. Mandal, M. Roy, V. Grover, A.K. Tyagi, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 103, 033506.

87 V. Grover, A. Banerji, P. Sengupta, A.K. Tyagi, *J. Solid State Chem*., **2008**, 181, 1930.

88 H. Yamamura, S. Takeda, K. Kakinuma, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, 115, 264.

89 L. Li, G. Li, Y. Che, W. Su, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2567.

90 M.D. Mathews, B.R. Ambekar, A.K. Tyagi, *J. Nucl. Mater.*, **2005**, 341, 19.

91 C. Keller, U. Berndt, H. Engerer, L. Leitner, *J. Solid State Chem.*, **1972** , 4, 453.

92 M. Aizenshtein, T.Y. Shvareva, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93, 4142.

93 G. Panneerselvam, M.P. Antony, T. Vasudevan, *J. Alloys Compd*., **2006**, 415, 26.

94 M.D. Mathews, B.R. Ambekar, A.K. Tyagi, *J. Alloys Compd*., **2005**, 386, 234.

95 V. Grover, A.K. Tiagy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, 89, 2917.

96 D. Louër, F. Deneuve, F. Ecochard, *Powder Diffraction*, **1990**, 5, 104.

97 M. Li, M. Wang, Z. Liu, Y. Hu, J. Wu, *J. Rare-Earths*, 2009, 27, 991.

98 G.D. White, L.A. Bray, P.E. Hart, *J. Nucl. Mater.*, **1981**, 96, 305.

99 S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 297, 206.

100 L. Claparède, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9059.

101 K.G. Naira, V.V. Sreerajana, V.S.V. Nayara, C.G.R. Nair, *Thermochim. Acta*, **1980**, 39, 253.

102 G.A.M. Hussein, D.J. Buttrey, P. DeSanto Jr , A.A. Abd-Elgaber, H. Roshdy, A.Y.Z. Myhoub, *Thermochim. Acta,* **2003**, 402, 27.

103 R.P. Turcotte, J.O. Sawyer, L. Eyring, *Inorg. Chem.*, **1968**, 8, 238.

104 E.L. Head, C.E. Holley Jr., *« Rare-Earth Research, III »*, Gordon & Breach, New-York, **1965**, 707.

105 E.L. Head, C.E. Holley Jr., *« Rare-Earth Research, II »*, Gordon & Breach, New-York, **1964**, 51.

106 K. Nakamoto, *« Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds »*, 4th ed., Wiley, New York, **1986**.

107 H.N. Rutt, J.H. Nicola, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1974**, 7, 4522.

108 R.L. Frost, S. Bahfenne, J.E. Graham, *J. Raman Spec.*, **2009**, 40, 855.

109 J. Urmos, S.K. Sharma, F.T. Mackenzie, *Am. Mineral.*, **1991**, 76, 641.

110 V.G. Pol, J.M. Calderon-Moreno, M. Popa, S. Acharya, K. Ariga, P. Thiyagarajan, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5569.

111 H.A. Szymenski, R.E. Erickson, *« Infrared band handbook »*, 2nd Ed., IFI / Plenum, New-York, **1970**, 2.

112 M.F. Barrett, T.R.R. McDonald, N.E. Topp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, 26, 931.

113 M. Wolcyrz, L. Kepinski, *J. Solid State Chem*., **1992**, 99, 409.

114 F. Ye, T. Mori, D.R. Ou, J. Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan, J. *Appl. Phys.*, **2007**, 101, 113528.

115 Ou, D. R.; Mori, T.; Ye, F.; Zou, J.; Auchterlonie, G.; Drennan, J. *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 024108.

116 Levy, M. R.; Stanek, C. R.; Chroneos, A.; Grimes, R. W. *Solid State Science*, **2007**, 9, 588.

117 Dachs, H. *Z. Kristall.*, **1956**, 107, 370.

118 JCPDS file # 00-028-0267.

119 W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Chem. Mater*., **1997**, 9, 2240.

120 JCPDS file # 00-043-1023.

121 Weber, W. H.; Hass, K. C.; McBride, J. R. *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 178.

122 Ohashi, T.; Yamazaki, S.; Tokunagaa, T.; Arita, Y.; Matsui, T.; Harami, T.; Kobayashi, K. *Solid State Ionics*, **1998**, 113-115, 559.

123 Yamazaki, S.; Matsui, T.; Ohashi, T.; Arita, Y. *Solid State Ionics*, **2000**, 136, 913.

124 Nakajima, A.; Yoshihara, A.; Ishigame, M. *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 13297.

125 Dohčević-Mitrović, Z. D.; Radović, M.; Šćepanović, M.; Grujić-Brojčin, M.; Popović, Z. V.; Matović, B.; Bošković, S. *Appl. Phys. Lett*., **2007**, 91, 203118.

126 Minervini, L.; Zacate, M. O.; Grimes, R. W. *Solid State Ionics*, **1999**,116 ,339.

127 Denning, J. H.; Ross, S. D. *J. Phys. C: Solid State Phys*., **1972**, 5, 1123.

128 F. Zhang, S.-W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 127.

129 D. J. M. Bevan, W.W. Barker, R. L. Martin, *Proceedings of the Fourth Conference on Rare Earths Research*, Gordon and Breach, New York, **1964**, 441.

130 L. Vegard, *Z. Phys.*, **1921**, 5, 17.

131 A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, **1991**, 43, 3161.

132 S.J. Hong, A.V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, 78, 433.

133 L.L Jensen, J.T. Muckerman, M.D. Newton, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 3439.

134 Y.-F. Li, J.-H. Ouyang, Y. Zhou, X.-S.Liang, J.-Y. Zhong, *Bull. Mater. Sci.*, **2009**, 32, 149.

135 H. Hayashi, R. Sagawa, H. Inaba, K. Kawamura, *Solid State Ionics*, **2000**, 131, 281.

136 H. Bommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1939**, *241*, 273.

137 R. C. Vickery, *«* Chemistry of the Lanthanon *»*, Butterworths Scientific Publications, London, **1953**.

138 S. Hubert, J. Purans, G. Heisbourg, P. Moisy, N. Dacheux, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3887.

139 P. Srirama Murti, C.K. Matthews, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1991**, 24, 2202.

140 N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, F. Abraham, *J. Nucl. Mater.*, **2009**, 385, 400.

141 G. Heisbourg, Thèse : *« Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}M_xO_2$ (M = U, Pu) »* Université Paris-Sud-XI, N° d'ordre : IPNO-T-03-09, **2003**.

142 D. Bernache-Assolant, *« Chimie-physique du frittage »*, Hermès Sciences Publication, Paris, **1993**, ISBN # 2-86601-343-3.

143 H. Li, C. Xia, M. Zhu, Z. Zhou, G. Meng, *Acta Mater.*, **2006**, 54, 721.

144 N. Théral, Rapport de stage de licence professionnelle : *« Mise en œuvre d'un dilatomètre. Etude du frittage des solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ »*, Université Montpellier II, **2010**.

145 J.M. Pope, K.C. Radford, *J. Nucl. Mater.*, **1974**, 52, 241.

146 S.K. Kantan, R.V. Raghavan, G.S. Tendolkar, Proceeding : *2nd United Nations Intern. Conf. On Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations*, Genève, **1958**, 6, 132.

147 N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, E. Du Fou de Kerdaniel, L. Aranda, R. Podor, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3357.

148 F. Tocino, Rapport de stage de Master : *« Etude de la dissolution d'oxydes mixtes : Influence de la structure et de la microstructure »*, Université Montpellier II, **2011**.

CHAPITRE II : Etude multiparamétrique de la dissolution des oxydes mixtes $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$

II.A. Théories de la dissolution et mise en œuvre expérimentale

II.A-1. Théories de la dissolution

La plupart des travaux ayant contribué à appréhender les mécanismes de dissolution d'un matériau sont basés sur des études géochimiques concernant la lixiviation de phases minérales naturelles. Dès 1961, à partir de l'étude de la dissolution de feldspath, Lagache *et al.*[1-3] ont émis l'hypothèse selon laquelle le processus de dissolution était limité non pas par des phénomènes diffusifs, mais par les réactions intervenant à l'interface solide-solution. La comparaison des résultats expérimentaux et de modèles théoriques a par la suite confirmé que la vitesse de réaction était généralement contrôlée par le détachement et/ou la décomposition d'une espèce intermédiaire formée à l'interface solide-solution et appelée complexe activé[1-17]. Sur la base de ces études, le processus de dissolution, hors phénomènes de saturation, se déroule en trois étapes :

- adsorption d'espèces réactives présentes en solution sur la surface du matériau ;
- réaction selon une ou plusieurs étapes avec les éléments constitutifs de la surface du matériau pour former un complexe de surface[4] ;
- relâchement à l'interface solide/solution des espèces du solide vers la solution.

La dernière étape est généralement la plus lente et, par conséquent, constitue l'étape limitante de la dissolution d'un solide. Plusieurs théories ont été avancées pour détailler les mécanismes mis en jeu lors de ces réactions. Elles sont fondées notamment sur la théorie de l'état de transition, sur la chimie de coordination ou sur une combinaison de ces deux approches, et seront exposées dans cette partie.

II.A-1.1. Théorie de l'état de transition

Dans les années 80, Aagaard et Helgeson[6,7] ont développé une loi générale décrivant l'avancement de la dissolution d'un élément *i* constitutif d'un solide en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux :

$$V_d = \frac{d\xi}{dt} = k\,S\left(\prod_i a(i)^{-\nu_{i,k}}\right)\left(1 - \exp\left(-A/\sigma RT\right)\right) \qquad \textbf{(7)}$$

où V_d correspond à la vitesse de dissolution du solide,

ξ, à l'avancement global de la réaction de dissolution,

t, au temps,

k, à la constante de la réaction globale,

S, à la surface du solide en contact avec la solution,

a(i), à l'activité de l'espèce i constitutif du solide,

$\nu_{i,k}$, au coefficient stœchiométrique de l'espèce *i* dans la réaction limitante k,

A, à l'affinité chimique de la réaction,

et σ, au coefficient stœchiométrique moyen de la réaction globale.

Ce modèle présente l'avantage de lier les constantes de vitesse aux processus élémentaires se déroulant à l'interface solide/solution. Néanmoins, il est expérimentalement difficile de déterminer la stœchiométrie du complexe activé, ce dernier ne correspondant qu'à un état transitoire atteint au cours de la réaction de dissolution.

II.A-1.2. Approche basée sur la chimie de coordination

Stumm *et al.*[8,9] ont développé une théorie décrivant la dissolution de phases minérales *via* des mécanismes impliquant la chimie de coordination. Les vitesses de dissolution dépendent alors des espèces formées à la surface du solide, ces derniers résultant de réactions de coordination avec les ions H^+, OH^- et les éventuels ligands présents en solution.

Ces réactions de surface permettent ainsi la fragilisation ou la passivation du solide. Les vitesses de dissolution dépendent alors de la concentration de ces espèces qui peuvent être considérées comme des précurseurs des complexes formés. On peut ainsi écrire la vitesse de dissolution V_d selon l'expression :

$$V_d = k_H \left(C_H^S\right)^{\alpha} + k_{OH} \left(C_{OH}^S\right)^{\beta} + k_L \left(C_L^S\right)^{\gamma} \quad \textbf{(8)}$$

où k_H, k_{OH} et k_L représentent respectivement les constantes apparentes de vitesse de la réaction de dissolution en présence de protons, d'ions hydroxyde et de ligands ;
C^S_H, C^S_{OH} et C^S_L représentent respectivement les concentrations en protons, en ions hydroxyde et en ligands à la surface du solide ($mol.m^{-2}$),
α, β et γ représentent respectivement les ordres partiels par rapport aux protons, aux ions hydroxyde et aux ligands à la surface du solide.

Cette approche présente l'avantage d'être relativement simple et permet de décrire les vitesses de dissolution sur une large gamme de pH. Néanmoins, il est difficile de connaître la concentration des espèces réactives en surface, notamment dans le cas de matériaux présentant de faibles surfaces spécifiques.

En outre, dans le cas d'un milieu acide simple, l'approximation d'une dissolution ne faisant intervenir qu'un seul type de réaction entre les espèces de surface et les protons peut être formulée. La vitesse de dissolution est alors donnée par :

$$V_d = k_H \left(C_H^S\right)^{\alpha} \quad \textbf{(9)}$$

Les réactions élémentaires envisagées pour la dissolution d'un oxyde trivalent en milieu acide dans le cadre de cette théorie ont, par ailleurs, été schématisés (**Figure 39**). Ainsi, la dissolution d'un oxyde de type M_2O_3 met en jeu trois premières étapes réversibles montrant des équilibres successifs de protonation et de déprotonation des cations M présents en surface. Ces étapes de protonation permettent la formation d'un complexe de surface lors de la troisième étape. Comme évoqué précédemment, le détachement du cation métallique sous forme de complexe qui correspond à la quatrième et dernière étape constitue l'étape limitante du processus de dissolution[10]. Après détachement du cation du solide, le solide restant conserve la même nature de surface qu'à l'étape initiale et continuera donc à être dissous selon les mêmes processus (en l'absence de phénomènes de saturation au sein de la solution).

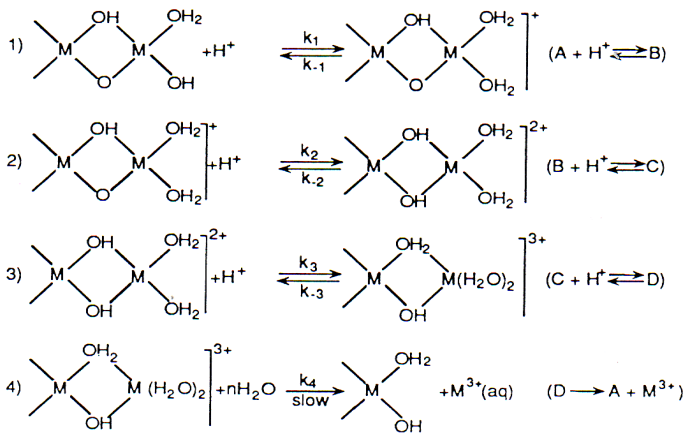


Figure 39. Représentation schématique de la dissolution d'un oxyde de type M_2O_3 par formation à la surface du solide de complexes protonés (**1** à **3**) suivi par le détachement du cation M (**4**) (d'après Stumm[9]).

II.A-1.3. Combinaison des approches

Les deux théories décrites précédemment ont été combinées dans l'approche développée par Chou *et al.*[11,12]. La réaction de dissolution est alors assimilée à une succession de réactions élémentaires réversibles entre les espèces de surface du matériau et les réactifs présents en solution, menant à la formation du complexe activé C :

$$aA_{surface} + bB_{solution} \leftrightarrows cC_{surface} + dD_{solution} \qquad \textbf{(10)}$$

La constante d'équilibre associée K s'écrit alors :

$$K = \left(\frac{N_C^c}{N_A^a} \right)^n \times \frac{a(D)^d}{a(B)^b} \qquad \textbf{(11)}$$

où a(B) et a(D) correspondent aux activités des espèces présentes en solution, N_A et N_C sont les fractions molaires des espèces de surface et n est une constante liée à l'excès d'enthalpie ω résultant du "mélange" des espèces de surface avec le minéral ($n = 1 - \omega/2RT$).

Par la suite, la vitesse de dissolution V_d est exprimée de manière analogue à l'approche basée sur la chimie de coordination[8,9] :

$$V_d = k \times C^S_{comp} \quad \textbf{(12)}$$

où k est la constante de vitesse ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) et C^S_{comp} correspond à la concentration de complexes à la surface ($mol.m^{-2}$).

D'autre part, dans le cas où les coefficients stœchiométriques a et c de l'**Equation 11** sont égaux à 1 et en considérant N_C très faible devant N_A, la vitesse V_d peut être définie selon l'équation :

$$V_d = k' \times s_0 \times K^{1/n} \times \frac{a_B^{b/n}}{a_D^{d/n}} \quad \textbf{(13)}$$

où k' correspond à la constante de vitesse de la réaction et où s_0 représente le nombre de sites actifs par unité de surface présent à l'interface solide/solution.

Le principal défaut de cette approche réside dans l'hypothèse de l'existence d'une solution solide entre le solide et le complexe de surface, qui entraine un excès d'enthalpie, corrigé par l'exposant n. Néanmoins, celui-ci peut se révéler problématique lors de l'interprétation des résultats.

II.A-1.4. Approche expérimentale développée par A.C. Lasaga

Lasaga[13] a pour sa part développé une approche différente, basée uniquement sur des grandeurs d'ordre macroscopique. Cette approche a ainsi pu être vérifiée par comparaison avec des études expérimentales[18,19]. Cette loi multiparamétrique s'écrit :

$$V_d = k_0 \times S \times e^{\frac{-Ea}{RT}} \times a(H^+)^{n_{H^+}} \times g(I) \times \prod a(i)^{n_i} \times f(\Delta_f G) \quad \textbf{(14)}$$

où k_0 est la constante de vitesse ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) ;

S, la surface du solide (*i.e.* la surface réactive) (m^2) ;

E_A, l'énergie d'activation apparente de la réaction globale ($J.mol^{-1}$) ;

a(i), l'activité de l'espèce i en solution ;

n_i, l'ordre partiel de la réaction globale par rapport à i ;

g(I), la dépendance de la vitesse de dissolution vis-à-vis de la force ionique du milieu ;

et f (Δ_f G), la dépendance de la vitesse de dissolution par rapport à l'écart à l'équilibre (donc fonction de l'affinité chimique de la réaction). Cette valeur est déterminée à partir de la variation d'enthalpie libre de la réaction de dissolution.

La forme de cette équation suppose des mécanismes de dissolution simples basés sur des réactions de surface telles que, dans le cas d'un seul adsorbant :

$$A+ > S \xrightarrow{k1} AS \qquad \textbf{(15)}$$

où A est l'espèce qui s'adsorbe pour réagir avec le solide, >S est le site réactif de surface et AS constitue le complexe de surface. Cette écriture sous-entend également qu'une saturation des sites de surface puisse apparaître au-delà d'une certaine concentration en espèce A (*e.g.* H_3O^+ dans le cas de solutions acides), entraînant une limitation de la vitesse de dissolution.

II.A-2. Définitions

II.A-2.1. Pertes de masses et vitesses de dissolution normalisées

Les processus de dissolution se produisant à la surface du solide, il parait essentiel, de normaliser les grandeurs caractéristiques de la réaction de dissolution par rapport à la surface réactive du solide, notamment afin de pouvoir comparer plusieurs matériaux de composition, de nature et/ou de microstructure différents.

D'autre part, l'évolution de la réaction de dissolution est généralement suivie *via* un ou plusieurs éléments constitutifs du solide, en prenant soin de s'assurer à la fois qu'il ne reprécipite pas. Si de telles conditions sont remplies, l'élément est dit conservatif et peut être considéré comme représentatif de la dissolution du matériau. Pour évaluer l'avancement de la réaction de dissolution du matériau, il est alors également nécessaire de normaliser les résultats par rapport à la fraction massique de cet élément. On définit alors la perte de masse normalisée N_L(i), exprimée en $g.m^{-2}$, d'un élément constitutif i, d'après l'équation :

$$N_L(i) = \frac{m_i}{f_i \times S} \quad \textbf{(16)}$$

où f_i représente la fraction massique de l'élément i au sein du solide, S, la surface réelle de l'échantillon en contact avec la solution (m^2) et m_i, la quantité de l'élément i mesurée en solution (g).

A partir de l'évolution de perte de masse normalisée $N_L(i)$, il est alors possible d'accéder à la vitesse de dissolution normalisée, $R_L(i)$, exprimée en $g.m^{-2}.j^{-1}$ en considérant l'équation suivante :

$$R_L(i) = \frac{d\,N_L(i)}{d\,t} = \frac{1}{f_i \times S} \times \frac{d\,m_i}{d\,t} \quad \textbf{(17)}$$

La vitesse de dissolution normalisée, calculée à partir du relâchement d'un élément i est par conséquent déterminée en reportant la perte de masse normalisée en fonction du temps. La pente de la droite obtenue correspond alors à la vitesse de dissolution.

Si le relâchement dans le lixiviat de tous les éléments constitutifs du solide intervient selon des vitesses de dissolution normalisées voisines (typiquement pour $1/3 \leq R_L(i) / R_L(j) \leq 3$)[20], la dissolution est alors dite congruente. En revanche, si un élément est extrait du solide de manière préférentielle, la dissolution sera dite sélective envers cet élément. La dissolution du solide apparaitra donc comme étant incongruente. On notera également que le caractère incongruent d'une dissolution peut provenir de la reprécipitation de l'un ou de plusieurs éléments sous la forme d'une (ou plusieurs) phase(s) néoformée(s).

Expérimentalement, la normalisation des vitesses n'est couramment appliquée qu'à partir de la fraction initiale de i au sein du solide (qui peut cependant évoluer au cours d'une dissolution incongruente) et qu'à partir de la surface réactive initiale (laquelle peut également évoluer en cours de dissolution) car sa détermination en cours de dissolution est contraignante et difficile (sans perturber l'échantillon). Cette dernière évolution sera néanmoins évaluée dans le cadre de ce travail (**Chapitre III**).

II.A-2.2. Allure typique de la courbe de dissolution d'un matériau

Expérimentalement, l'évolution de la perte de masse normalisée relevée lors de la dissolution d'un solide est rarement strictement linéaire. Elle présente en effet très souvent plusieurs étapes schématisées sur la **Figure 40**.

Lors des premiers instants de la mise en contact du solide avec le lixiviat, un relâchement important d'éléments constitutifs du solide est généralement observé. Celui-ci correspond à la contribution rapide de défauts de surface et/ou d'éventuelles phases secondaires minoritaires, plus solubles que le solide initial.

Une fois ce relâchement initial achevé, une augmentation linéaire de N_L est constatée. Ce domaine correspond à un régime éloigné des conditions saturantes au sein de la solution et/ou de l'interface solide/solution. Il est donc généralement régi par des phénomènes cinétiques et donne ainsi accès à la vitesse de dissolution normalisée réelle du matériau[21].

L'augmentation des concentrations élémentaires au sein de la solution, consécutive à l'avancement de la réaction de dissolution, peut provoquer la précipitation d'une ou de plusieurs phases néoformées dès que les produits de solubilité associés sont atteints. L'avancement de la réaction de dissolution est ainsi également contrôlé par des phénomènes thermodynamiques. Plusieurs évolutions de pertes de masse normalisées sont alors possibles concernant le relâchement d'un élément *i* constitutif du solide (**Figure 40**) :

- Si la phase néoformée est enrichie en élément *i* par rapport au solide initial, sa perte de masse normalisée va alors diminuer en raison de la consommation progressive de cet élément.
- Si la phase secondaire présente la même stœchiométrie en élément *i* que le solide initial et la perte de masse normalisée demeure constante, donnant l'impression que la réaction de dissolution ne progresse plus.
- Si la phase néoformée est appauvrie en élément *i* par rapport au solide initial, la perte de masse normalisée calculée à partir du relâchement de l'élément *i* continue alors à augmenter selon un nouveau régime apparent.

La formation de telles phases, ainsi que l'apparition de couches amorphes résultant de phénomènes locaux de saturation, conduisent généralement à une passivation de la surface du solide. Les espèces constitutives du matériau doivent alors traverser les couches ainsi formées avant leur relâchement dans le lixiviat, ce qui diminue considérablement la vitesse de relâchement. Dans de telles conditions, la réaction de dissolution peut être alors

progressivement limitée par des phénomènes diffusifs, perturbant ainsi la détermination de la vitesse réelle de dissolution normalisée.

Lorsque de tels phénomènes de dissolutions se produisent, la perte de masse normalisée N_L varie souvent de manière linéaire avec la racine carrée du temps[9,20,22,23].

Dans le cas où l'on cherche à ne caractériser que le régime initial, non perturbé par l'apparition de phénomènes thermodynamiques, il est donc nécessaire de limiter les concentrations en solution des éléments constitutifs de la phase néoformée, c'est-à-dire :

- soit en travaillant dans des conditions dites « dynamiques », *i.e.* en appliquant un renouvellement continu et rapide de la solution lixiviante ;
- soit en augmentant le volume (diminution du rapport S/V) et/ou en modifiant la nature de la solution lixiviante, de manière à retarder l'apparition de tels phénomènes de saturation.

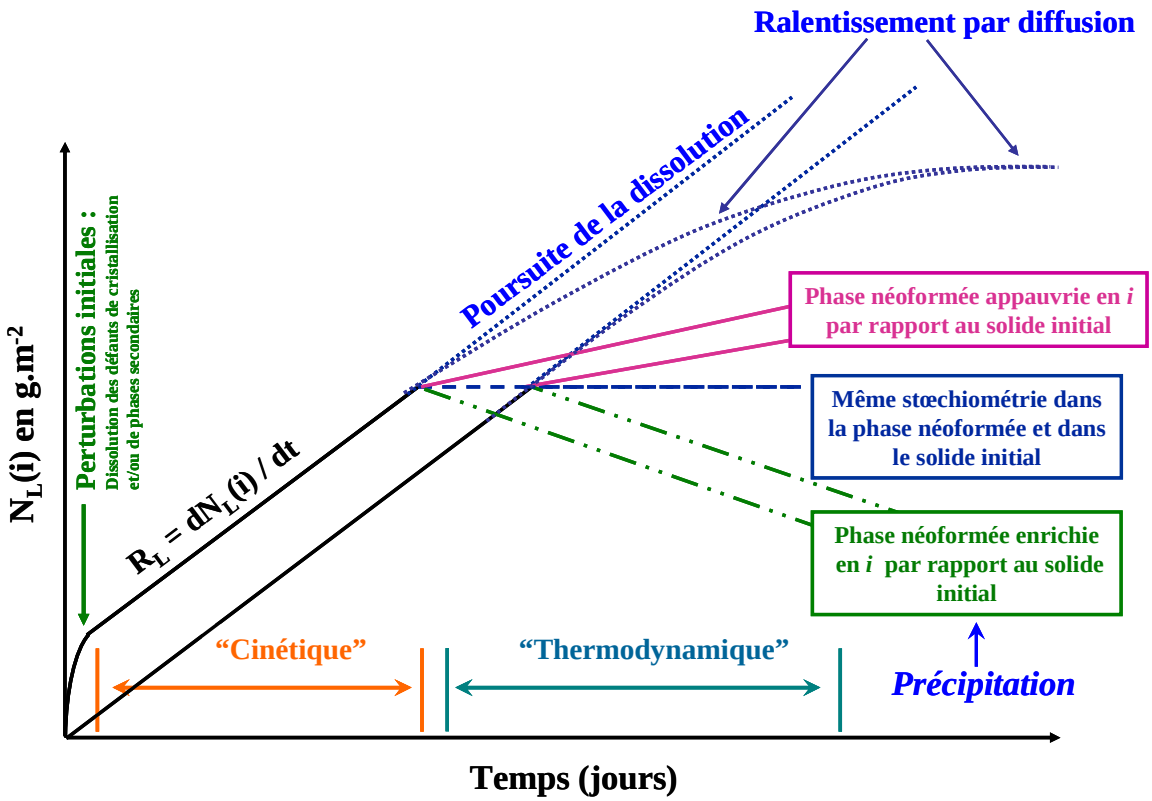


Figure 40. Représentation schématique des différentes évolutions couramment reportées de la perte de masse normalisée d'un élément i au cours de la lixiviation d'un solide (d'après Dacheux *et al.*[24]).

II.A-2.3. Influence de la température et détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution

De manière générale, l'augmentation de la température provoque une augmentation des vitesses de dissolution. En effet, pour un processus chimique donné, la valeur de la vitesse de dissolution dépend de la température (**Equation 14**). La vitesse de dissolution d'un solide peut alors s'exprimer selon la loi d'Arrhenius :

$$R_L = k_T \times e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \textbf{(18)}$$

où k_T correspond au facteur pré-exponentiel indépendant de la température ($g.m^{-2}.j^{-1}$), E_A est l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution ($J.mol^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits (8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T est la température du milieu (K). Comme pour toute réaction chimique, la valeur de E_A peut alors être déterminée en reportant la variation de $\ln(R_L)$ en fonction de 1/T.

Lorsque la dissolution est limitée par des phénomènes diffusifs, par nature peu énergétiques, de faibles valeurs d'énergies d'activation apparentes sont attendues (inférieures à 20 $kJ.mol^{-1}$). A l'opposé, les énergies d'activations apparentes des réactions contrôlées par des réactions de surface sont plus importantes (E_A > 40 $kJ.mol^{-1}$)[13]. Les vitesses de dissolution sont alors plus fortement dépendantes de la température. En outre, il est aussi reporté qu'une énergie supérieure à 160 $kJ.mol^{-1}$ est généralement nécessaire pour rompre une liaison covalente de l'entité relâchée[13]. Les valeurs expérimentales obtenues atteignent rarement une telle valeur, ce qui implique l'existence de complexes de surface à l'interface solide/solution qui permettent d'abaisser l'énergie nécessaire à la dissolution d'un solide.

II.A-2.4. Influence du pH sur les cinétiques de dissolution

Lors de la lixiviation de matériaux ou de minéraux, plusieurs auteurs ont reporté une dépendance linéaire de la vitesse de dissolution avec le pH du milieu lixiviant. Les vitesses de dissolution augmentent généralement de manière proportionnelle à l'activité en protons en milieu acide[6,12,22,25] et à l'activité en ions hydroxyde en milieu basique[9,12]. La vitesse de dissolution normalisée d'un matériau peut alors s'écrire :

$$R_L = k_T' \times a(H_3O^+)^n + k_T'' \times a(OH^-)^m \quad \textbf{(19)}$$

où $a(H_3O^+)$ et $a(OH^-)$ sont les activités respectives des ions H_3O^+ et OH^- en solution, k_T' et k_T" les constantes apparentes de vitesse de dissolution à la température T lorsque $a(H_3O^+) = 1$ (ou $a(OH^-) = 1$), n et m représentent les ordres partiels par rapport, respectivement, à l'activité en protons et à l'activité en ions hydroxyde. En milieu acide (typiquement pour pH < 6), la représentation graphique de la variation de log R_L en fonction de $\log(a(H_3O^+))$ permet de déterminer l'ordre partiel au proton *n* et log k_T', une constante de vitesse valable pour une température donnée.

II.A-3. Dissolution des oxydes à base d'éléments lanthanide et de thorium : état de l'art

Dissolution d'oxydes d'éléments lanthanides trivalents. Les oxydes d'éléments lanthanide trivalents Ln_2O_3 sont facilement et très rapidement dissous en milieu acide ; Andersson *et al.*[26,27] reportent ainsi une dissolution complète en seulement une minute pour divers sesquioxydes de lanthanides (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd) dans HCl 1M à température ambiante. Cette observation conduit à des valeurs de $R_{L,0}$ supérieures à 10^2 g.m^{-2}.j^{-1}.

Dissolution de l'oxyde de cérium. Contrairement aux oxydes Ln_2O_3, les oxydes de type MO_2 dont le cation ne peut être aisément oxydé (ZrO_2, CeO_2, ThO_2, PuO_2) apparaissent très réfractaires à la dissolution en milieux oxydant, acide ou basique[22,25,28-32].

La littérature portant sur l'étude de la dissolution de ThO_2 et dans une moindre mesure de CeO_2 est relativement exhaustive. Cependant, peu de données « normalisées » permettant d'établir des comparaisons sont disponibles dans la littérature. Les vitesses de dissolution normalisées reportées pour CeO_2 et ThO_2 en milieu acide sont regroupées dans le **Tableau 13**.

Les tests de dissolution de CeO_2 menés dans des solutions d'acide nitrique conduisent à de très faibles vitesses de dissolution normalisées[30,34,35]. A titre d'exemple, Robisson reporte une valeur de $R_{L,0}(Ce)$ égale à $(6,0 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ g.m^{-2}.j^{-1} dans HNO_3 4M à 100°C. Cela correspond à un relâchement de seulement 0,017% du cérium après trois heures de dissolution[30].

Cette très forte résistance à la dissolution s'explique par le signe positif de la variation d'enthalpie libre standard de la réaction $CeO_2 + 4H^+ \leftrightarrow Ce^{4+} + 2H_2O$ ($\Delta_R G^0 > 0$) qui est donc thermodynamiquement défavorisée. Cependant, la présence d'ions nitrates complexants en

solution peut contribuer à une diminution de la valeur de $\Delta_R G^0$ à travers la complexation du cérium (IV).

A l'opposé, l'utilisation d'espèces réductrices telles que H_2O_2 (O_2/H_2O_2, E_0 = 0,69 V/ENH)[30] ou les ions Fe^{2+} (Fe^{3+}/Fe^{2+}, E_0 = 0,77 V/ENH)[33] permet de modifier le mécanisme de dissolution *via* la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} et ainsi d'obtenir une valeur négative de $\Delta_R G^0$. Toutes choses étant égales par ailleurs, les vitesses de dissolution de CeO_2 sont ainsi augmentées de près de six ordres de grandeur par l'ajout de 0,5M de H_2O_2[30,44]. De même, la production *in situ* d'acide nitreux par traitement ultrasonique accroit la cinétique de dissolution de CeO_2 d'un facteur 400 ($R_L = (1,4 \pm 1)\times10^{-1}$ g.m^{-2}.j^{-1})[34] dans HNO_3 4M.

Dissolution de l'oxyde de thorium. L'oxyde de thorium apparaît encore plus réfractaire à la dissolution que CeO_2 en milieu acide. En effet, Joret *et al.*[35] et Greiling *et al.*[36] qui ont respectivement étudié la dissolution de CeO_2 et de ThO_2 dans des conditions expérimentales similaires (dissolution à reflux dans HNO_3 7M), ont montré une dissolution cinquante fois plus lente pour ThO_2 ($\approx 5\times10^{-4}$ g.m^{-2}.j^{-1}) que pourCeO_2 ($2,4\times10^{-2}$ g.m^{-2}.j^{-1}).

Par ailleurs, contrairement à CeO_2, une dissolution réductrice de ThO_2 est impossible (le seul degré d'oxydation stable du thorium en solution étant +IV). Ainsi, pour des conditions proches de celles employées lors de la dissolution de UO_2 dans le procédé PUREX (HNO_3 4-6M, T = 90°C), les vitesses de dissolution reportées demeurent très faibles (de l'ordre de 10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1}). Quelques solutions existent néanmoins pour parvenir à une dissolution quantitative de ThO_2 dans des délais raisonnables. La première repose sur l'utilisation d'ions fluorure en milieu acide[37,38] ce qui permet d'augmenter de plusieurs ordres de grandeurs les vitesses de dissolution. Ainsi, en augmentant à la fois la température (200°C) et la concentration en HNO_3 (13M), puis en ajoutant de l'acide fluorhydrique (environ 10^{-2} M), la dissolution complète de grains micrométriques de ThO_2 est obtenue en moins d'une journée[38]. En travaillant en conditions hydrothermales (1,4 bars, 170°C) dans une solution de H_3PO_4 16M, Mirashi *et al.*[39] ont récemment reporté des dissolutions quantitatives de ThO_2 en quelques heures sous forme de poudres ou de frittés.

Par ailleurs, l'étude de la dissolution de ThO_2 en milieu géologique montre que la vitesse de relâchement du thorium augmente fortement avec la concentration en ions carbonates : l'ordre partiel par rapport à ce ligand est de 0,88 ± 0,51[40]. La réaction de dissolution en milieu acide peut alors s'écrire :

$$ThO_2 + 4H^+ + 5CO_3^{2-} \rightarrow Th(CO_3)_5^{6-} + 2H_2O \qquad \textbf{(20)}$$

Cette forte influence des ions carbonate sur la dissolution de ThO_2 a par ailleurs été confirmée par Heisbourg *et al.* qui a reporté une lixiviation plus rapide de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans des eaux naturelles contenant des ions carbonate et sulfate (de l'ordre de 10^{-6} $g.m^{-2}.j^{-1}$) que dans un milieu contenant des ions nitrates ($R_{L,0} = 1,7\times10^{-8}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$)[22].

Influence des paramètres expérimentaux en milieu acide. Plusieurs études ont été menées pour quantifier l'influence de paramètres expérimentaux sur les vitesses de dissolution normalisées de CeO_2 et de ThO_2.

- Influence de la température : Comme pour la majorité des réactions chimiques, l'augmentation de la température du lixiviat accroît de manière importante les vitesses de réaction et donc accélère la dissolution. Dans le cas de CeO_2, la vitesse de dissolution est décuplée par une augmentation de la température du milieu de 85°C à 111°C. Joret *et al.*[35] ont ainsi déterminé une énergie d'activation importante ($E_A = 102 \pm 9$ $kJ.mol^{-1}$), soulignant la forte dépendance de la dissolution par rapport à la température. D'autres auteurs ont reporté des valeurs d'énergie d'activation inférieures ($E_A = 81 \pm 4$ $kJ.mol^{-1}$ d'après Robisson[30], $E_A =$ 36 $kJ.mol^{-1}$ d'après Claparède *et al.*[44] pour CeO_2 et $E_A = 20 \pm 3$ $kJ.mol^{-1}$ d'après Heisbourg[25] dans le cas de ThO_2). Toutes ces valeurs demeurent cohérentes avec un processus contrôlé par des réactions de surface.

- Influence du pH : L'influence de l'activité en protons a également été étudiée, particulièrement en milieu nitrique[22,43-41]. Pour de faibles acidités, Heisbourg *et al.*[22,25,28] reportent une reprécipitation rapide du thorium pour des pH supérieurs à 3, probablement sous forme d'hydroxyde de thorium.

Pour des acidités plus importantes, les vitesses de dissolution initiales dépendent fortement de la concentration en protons. Ainsi, une augmentation d'un facteur 10 est observée entre des expériences menées dans HNO_3 0,1M et dans HNO_3 2M pour CeO_2[44]. En revanche, la vitesse de dissolution semble peu affectée au-delà d'une concentration de 2M, comme cela a été montré pour CeO_2[44] et pour $Th_{0,81}Ce_{0,19}O_2$[41]. Une saturation des sites actifs présents à la surface du solide par les ions nitrates et/ou hydronium semble ainsi atteinte dans de telles conditions expérimentales.

Enfin, les valeurs de l'ordre partiel *n* (**Equation 19**) reportées pour ThO_2 varient entre 0,26[22,28] et 0,30[43] en milieu nitrique tandis que la dissolution de CeO_2 dans ce même milieu apparaît plus dépendante de la concentration en protons (n = 0,63)[44].

- Influence du milieu de dissolution : Heisbourg *et al.*[22,42] ont également entrepris des expériences de lixiviation de ThO_2 dans différents milieux acides (HCl, H_2SO_4, $HClO_4$ et HNO_3, **Tableau 13**). Ils ont ainsi montré que, toutes conditions étant égales par ailleurs, la nature de l'anion complexant influence de manière significative la vitesse de dissolution normalisée. Ainsi, les tests entrepris dans $HClO_4$ 0,1M (complexant faible) conduisent aux vitesses de dissolution les plus lentes, tandis que la complexation par les espèces SO_4^{2-} et HSO_4^- accroît ces vitesses d'un facteur voisin de 20.

- Influence de la méthode de préparation : Les influences de la nature du précurseur [36,43] et de la température de calcination[36,43,44] employées pour former les oxydes ThO_2 ou CeO_2 ont aussi été étudiées. Si le précurseur choisi (oxalate, hydroxyde ou nitrate) paraît très peu influencer la vitesse de dissolution du dioxyde produit, la température de calcination semble jouer un rôle plus important. En effet, Claparède *et al.*[44] (pour CeO_2 produit par voie oxalique) et Greiling *et al.*[36] (pour ThO_2 produit *via* des précurseurs oxalique ou hydroxyde) reportent des vitesses de dissolution normalisées d'autant plus importantes que la température de calcination est faible, très probablement du fait d'un état de cristallisation dégradé à basse température[44]. Ainsi, la vitesse de dissolution normalisée reportée pour un oxyde de cérium produit par calcination de $Ce(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ à 300°C ($R_{L,0}(Ce) = 1,1\times10^{-4}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$) est environ huit fois plus importante que dans le cas d'une calcination à 1200°C ($R_{L,0}(Ce) = 1,4\times10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$)[44].

Tableau 13. Vitesses de dissolution normalisées initiales de CeO_2 et de ThO_2 en milieu acide reportées dans la littérature.

	Composition de la solution	Température (°C)	R_L ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	Remarque(s)	Réf.
CeO_2	HNO_3 6M	60	$(3,3 \pm 0,4)\times10^{-5}$		44
	HNO_3 2M		$(2,9 \pm 0,3)\times10^{-5}$		
	HNO_3 0,5M		$(8,6 \pm 0,3)\times10^{-6}$		
	HNO_3 0,1M		$(3,2 \pm 0,2)\times10^{-6}$		
	HNO_3 10M	100	$(1,0 \pm 0,1)\times10^{-3}$		30
	HNO_3 4M	100	$(6,0 \pm 0,3)\times10^{-4}$		
	HNO_3 4M + H_2O_2	60	19		
	HNO_3 7M	111	$2,4\times10^{-2}$		35
		95	$6,3\times10^{-3}$		
		91	$4,4\times10^{-3}$		
		85	$2,5\times10^{-3}$		
		123	$1,1\times10^{-1}$	P = 2,8 bars + micro-ondes	
	HNO_3 4M	40	$(1,4 \pm 1)\times10^{-1}$	Ultrasons, ν = 1700Hz	34
ThO_2	HNO_3 2M	60	$(5,4 \pm 3,0)\times10^{-6}$		41
	HNO_3 5M	25	$(6,5 \pm 0,7)\times10^{-7}$		22, 42
	HNO_3 1M	25	$(3,4 \pm 0,4)\times10^{-7}$		
	HNO_3 10^{-1}M	90	$(3,7 \pm 0,4)\times10^{-6}$		
	HNO_3 10^{-1}M	60	$(2,9 \pm 0,3)\times10^{-7}$		
	HNO_3 10^{-1}M	25	$(1,1 \pm 0,1)\times10^{-7}$		
	HNO_3 10^{-2}M	25	$(7,6 \pm 0,8)\times10^{-8}$		
	HCl 1M	25	$(1,5 \pm 0,2)\times10^{-7}$		
	HCl 10^{-1}M	25	$(3,6 \pm 0,4)\times10^{-8}$		
	HCl 10^{-2}M	25	$(1,1 \pm 0,1)\times10^{-8}$		
	$HClO_4$ 10^{-1}M	25	1×10^{-9}		
	H_2SO_4 10^{-1}M	25	$(2,0 \pm 0,1)\times10^{-7}$		
	HNO_3 8×10^{-2}M		$(3,2 \pm 0,2)\times10^{-6}$	Oxalate, T = 1600°C	43
			$(8,8 \pm 0,2)\times10^{-7}$	Oxalate, T = 900°C	
			$(1,1 \pm 0,2)\times10^{-6}$	Nitrate, T = 900°C	
	HNO_3 $2,5\times10^{-2}$M	25	$(1,0 \pm 0,2)\times10^{-6}$	Nitrate, T = 900°C	
	HNO_3 $6,3\times10^{-3}$M		$(8,5 \pm 0,2)\times10^{-7}$	Nitrate, T = 900°C	
	HNO_3 $2,5\times10^{-3}$M		$(6,0 \pm 0,2)\times10^{-7}$	Nitrate, T = 900°C	
	HNO_3 8×10^{-4}M		$(2,5 \pm 0,2)\times10^{-8}$	Nitrate, T = 900°C	
	HNO_3 7,5M	>110	$(1,4 \pm 0,1)\times10^{-3}$	Oxalate, T = 600°C	36
			$(6,1 \pm 0,4)\times10^{-4}$	Oxalate, T = 900°C	
			$(4,4 \pm 0,6)\times10^{-4}$	Oxalate, T = 1200°C	
			$(3,6 \pm 0,7)\times10^{-4}$	Oxalate, T = 1400°C	
			$(4,5 \pm 0,5)\times10^{-3}$	Hydroxyde, T = 450°C	
			$(2,5 \pm 0,1)\times10^{-3}$	Hydroxyde, T = 600°C	
			$(2,3 \pm 0,2)\times10^{-3}$	Hydroxyde, T = 900°C	
			$(7,3 \pm 0,9)\times10^{-4}$	Hydroxyde, T = 1200°C	
			$(3,0 \pm 0,7)\times10^{-4}$	Hydroxyde, T = 1400°C	
	HNO_3 6,5M + HF	25	$3,7\times10^{-1}$		37

II.A-4. Dispositifs expérimentaux

Toutes les expériences de dissolution en mode statique (c'est-à-dire sans renouvellement continu de la solution) ont été menées dans des flacons de 30mL de marque Savillex en PTFE (PolyTetraFluoroEthylène). Dans ces conditions, des tests préalables ont montré que le conteneur n'était pas altéré par les solutions acides employées et qu'une fraction négligeable des éléments relâchés était adsorbée sur les parois[22]. Des masses précises de poudre (100 à 200 mg) sont mises en contact avec 29 mL de solution lixiviante. Ces conditions correspondent à un rapport S/V (Surface du solide/Volume de solution) compris entre 2800 et 55000 m^{-1}. Barthelet[45] a montré que dans de telles conditions expérimentales, la vitesse de dissolution de ThO_2 en milieu acide ne variait pas de manière significative en fonction du rapport S/V sur l'intervalle $100 \leq S/V \leq 110000$.

Ces différents tests mettant en jeu des cinétiques de dissolution et des conditions expérimentales très différentes, des précautions ont été prises pour garantir la stabilité de la température tout en maintenant l'accessibilité du milieu de dissolution et pour que les concentrations finales mesurées soient comprises entre 0,2 et 40 $mg.L^{-1}$ (intervalle de confiance des appareils ICP-AES utilisés).

Il a ainsi été possible de déterminer des vitesses de dissolution normalisées s'échelonnant de 10^{-6} à 10^{3} $g.m^{2}.j^{-1}$ selon le composé et le milieu considéré (ce qui représente une amplitude de 9 ordres de grandeurs).

Cas d'expériences de dissolutions associées à des cinétiques lentes.

Des vitesses de dissolution considérées comme lentes correspondent ici à l'atteinte d'une dissolution totale de l'échantillon après plus d'un mois. Dans ces conditions, les pertes de masses attendues étant relativement faibles, il est nécessaire de prélever une quantité suffisante de solution tout en modifiant le moins possible le milieu de dissolution. Le protocole de prélèvement développé consiste alors à prélever environ 1,5 mL de la solution, puis à procéder à une centrifugation entre 12000 et 14000 $trs.min^{-1}$ durant 2 minutes afin de séparer efficacement le solide de la solution et d'éviter la présence de colloïdes en solution. Par la suite, précisément 1 mL du prélèvement est dilué dans 9 mL d'eau désionisée puis analysé par ICP-AES. Parallèlement,1 mL de solution lixiviante initiale (neuve) ainsi que les 0,5 mL résiduels à l'issue de l'étape de centrifugation sont introduits dans le système réactionnel de manière à conserver un volume (donc un rapport S/V) constant. Le biais ainsi

généré par l'ajout de solution neuve est alors corrigé lors de la détermination des pertes de masses normalisées.

***Cas d'expériences de dissolutions associées à des cinétiques rapides*[*].** Les concentrations attendues au sein de la solution étant nettement supérieures, une plus grande dilution du prélèvement est appliquée.

Des prélèvements de 200 µL de solution lixiviante ont ainsi été effectués, sans renouvellement de la solution. En effet, dans le cas de telles expériences, l'ensemble des prélèvements ne conduit qu'à une variation totale de volume de solution d'environ 10%. La diminution progressive du volume est néanmoins prise en compte dans le calcul des concentrations élémentaires. Ces prélèvements sont par la suite dilués dans 300 µL d'eau désionisée, de manière à ralentir fortement le processus de dissolution. En outre, lors des expériences réalisées à des températures inférieures ou égales à 40°C, les prélèvements sont conservés dans de la glace fondante de manière à ralentir l'évolution des réactions entre le solide et la solution. Après centrifugation à 12000-14000 trs.min^{-1}, 200 µL de surnageant sont dilués dans 9,8 mL d'eau. Ce protocole de prélèvement correspond ainsi à une dilution du lixiviat par un facteur 125.

Dans le cas (très rare) de dissolutions complètes très rapides (typiquement moins de 3 minutes), il n'a pas été possible de réaliser les étapes de prélèvement, de centrifugation et de dilution sans risquer que la réaction ne se poursuive dans le micro-tube de prélèvement. La vitesse de dissolution normalisée est alors déterminée en observant le temps nécessaire pour atteindre une dissolution totale de la poudre, c'est-à-dire à l'obtention d'une solution limpide. Dans ce cas, l'incertitude associée aux vitesses de dissolution est estimée à ± 50%.

Expériences de dissolutions réalisées en mode dynamique. De manière à éviter la précipitation de phases néoformées et à maintenir un régime cinétique initial, des expériences complémentaires ont été entreprises en conditions dites « dynamiques », c'est-à-dire en appliquant un renouvèlement continu et suffisamment rapide de la solution. Une pompe péristaltique installée en amont d'un réacteur de dissolution (dont le schéma est présenté sur

[*] On qualifie de « rapide » une expérience de lixiviation pour laquelle la dissolution totale de la poudre est attendue en moins d'une semaine. Dans le cas intermédiaire (une semaine à un mois), les deux méthodes de prélèvements sont successivement employées de manière à garantir une concentration du prélèvement dilué située dans l'intervalle de confiance des appareils d'ICP-AES utilisés.

la **Figure 41**) permet ainsi d'assurer des débits variant de 15 à 30 mL.j^{-1} tandis qu'un bain sec d'aluminium permet de contrôler la température au sein du réacteur.

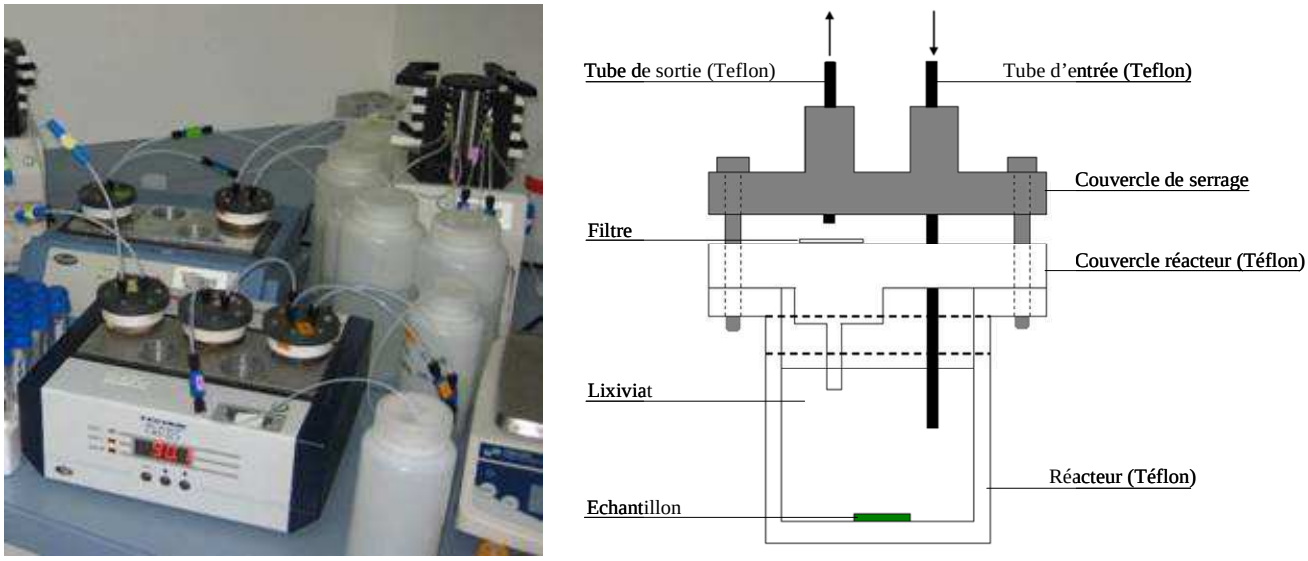


Figure 41. Photographie du dispositif expérimental employé lors des expériences de dissolution réalisées en conditions dites « dynamiques » et schéma du réacteur employé (d'après *Dacheux et al.*[46]).

Comme pour les tests réalisés en conditions dites « statiques », des analyses ICP-AES sont régulièrement effectuées sur le lixiviat en sortie de réacteur. Elles permettent d'accéder aux pertes de masses normalisées instantanées (**Figure 42A**) (qui renseignent sur l'éventuelle existence de plusieurs régimes de dissolution) puis aux pertes de masses normalisées cumulées (**Figure 42B**), comme dans le cas des expériences de dissolution en conditions statiques, selon l'équation suivante[46,47] :

$$N_L(i, t+\Delta t) = \frac{C_i(t) \times d \times \Delta t}{f_i \times S} + N_L(i, t) \qquad \textbf{(21)}$$

où $N_L(i,t)$ et $N_L(i,t + \Delta t)$ sont respectivement les pertes de masses normalisées cumulées de l'élément i au temps t et au temps $t + \Delta t$;

t correspond au temps cumulé de lixiviation (jours) ;

Δt correspond à l'intervalle de temps entre deux prélèvements (jours) ;

$C_i(t)$ est la concentration en élément i déterminée par ICP-AES ;

d est le débit de renouvellement continu du lixiviat (L.j^{-1}).

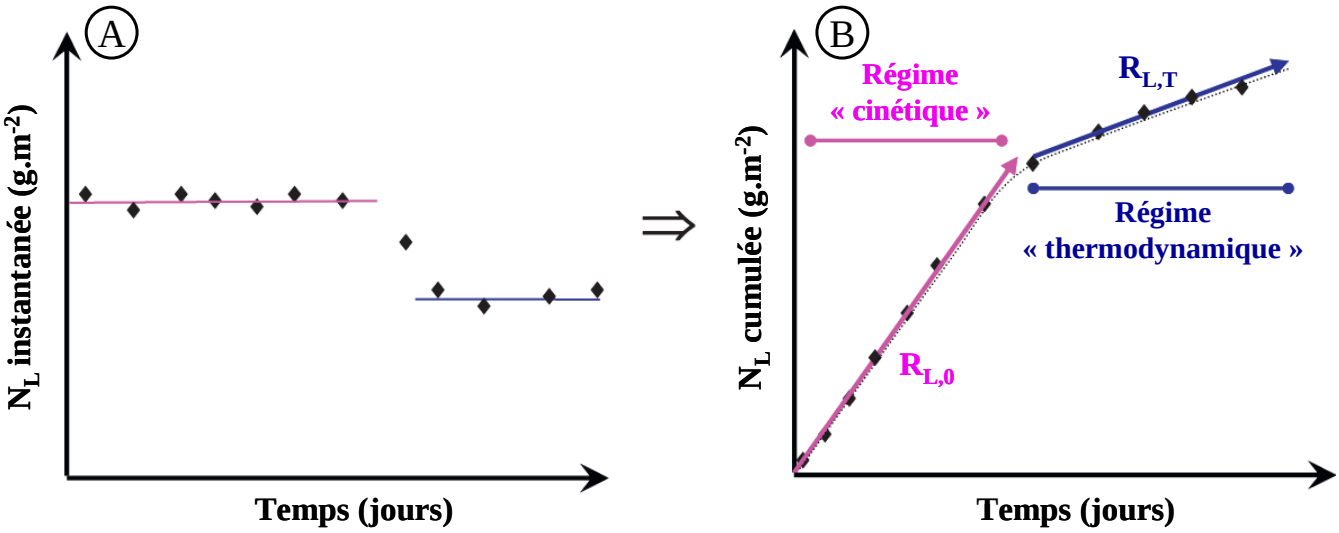


Figure 42. Evolution de la perte de masse normalisée (instantanée) obtenue lors de lixiviation en conditions dynamiques **(A)** et évolution de la perte de masse normalisée cumulée **(B)** produite par intégration des résultats de **(A)**. (d'après Dacheux *et al.*)[46].

II.B. Dissolution des oxydes mixtes : Influence des paramètres expérimentaux sur les cinétiques de dissolution

Comme cela était attendu, deux régimes de dissolution sont régulièrement observés lors de la dissolution des oxydes mixtes étudiés. Ces deux régimes mettant en jeu des processus différents, ils seront donc traités séparément. Dans un premier temps, l'étude sera focalisée sur l'influence des paramètres expérimentaux et de la composition des oxydes mixtes sur les vitesses de dissolution normalisées du régime initial (**Parties II.B-1** à **B-3**). Les vitesses de dissolution relevées après la mise en place d'un régime limité par des phénomènes diffusifs seront, pour leur part, traitées dans la **Partie II.B-4**.

II.B-1. Influence de la composition chimique sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

II.B-1.1. Congruence / Incongruence de la réaction de dissolution

De manière à évaluer l'effet de l'incorporation d'éléments lanthanide sur les vitesses de dissolution, trois séries de composés ($Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$, $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$) ont été étudiées sur l'ensemble de la gamme de composition accessible ($0 \leq x_{Ln} \leq 1$). La **Figure 43** présente l'évolution de la perte de masse normalisée pour trois tests de dissolution mettant en évidence les différences observées dans le relâchement du cation tétravalent et de l'élément lanthanide trivalent selon la nature des solides étudiés.

Dissolution de solutions solides monophasées. L'évolution de la perte de masse normalisée obtenue lors de l'ensemble des expériences de dissolution de solutions solides monophasées de formulation $M_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ (M = Ce, Th) met en évidence trois régimes de dissolution successifs (**Figure 43A)** :

- Lors des premiers instants de la lixiviation (t < 2 jours pour l'exemple fourni : $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, HNO_3 4M, T = 60°C), un relâchement plus important de l'élément lanthanide trivalent est observé. Cet effet est généralement d'autant plus prononcé que la valeur de x_{Ln} est faible. Deux hypothèses peuvent expliquer ce relâchement initial :
  - l'existence d'une phase minoritaire enrichie en élément lanthanide trivalent. La dissolution en milieu acide d'oxydes d'éléments lanthanide trivalents étant

nettement plus rapide que la dissolution d'oxyde de type MO_2, cette phase enrichie est alors relâchée dès les premiers instants des expériences de dissolution ;

- une ségrégation de l'élément lanthanide vers la surface des grains au cours du traitement thermique conduisant à l'oxyde. En effet, l'enrichissement en éléments lanthanide trivalent sur quelques nanomètres d'épaisseur de la surface de cristallites[48,49] ou de grains frittés[50] de solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ a été mentionné dans la littérature. Le relâchement préférentiel de l'élément lanthanide trivalent correspond alors à la dissolution de la couche de surface enrichie en élément lanthanides.

- Après l'élimination de cette fraction plus soluble, une inflexion dans l'évolution de N_L est observée. Celle-ci conduit à l'établissement d'un second régime plus lent (régime initial, noté $R_{L,0}$). Les deux cations sont alors relâchés dans la solution avec des vitesses similaires ($1/3 < R_{L,0}(M^{4+}) / R_{L,0}(Ln^{3+}) < 3$), ce qui indique que la dissolution est stœchiométrique et congruente.
- Enfin, dans certains cas, un net ralentissement de la vitesse de dissolution est noté pour des temps de contact plus élevés. Ce dernier est lié à l'apparition de phénomènes thermodynamiques (formation de couches gélatineuses et/ou précipitation d'une phase néoformée). Il conduit à un nouveau régime noté $R_{L,t}$, qui sera traité en **Partie II.B-4**.

Dissolution de solides polyphasés. Dans le cas de solides polyphasés, (*i.e.* principalement pour $x_{Nd} \geq 0,73$ dans la série $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $x_{Nd} \geq 0,45$ pour $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$), deux phases coexistent au sein de l'échantillon : une solution solide de maille cubique dont le comportement vient d'être décrit et une seconde phase de type A, dont la composition (et donc le comportement) devrait s'approcher de Nd_2O_3, (et donc s'avérer nettement plus soluble). Des exemples d'évolutions des valeurs de N_L dans ce cas sont reportés pour les oxydes à base de cérium et de néodyme (**Figure 43B**) et pour les oxydes à base de thorium et de néodyme (**Figure 43C**).

Pour la première famille (**Figure 43B**), la dissolution de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$, représentative de l'ensemble des dissolutions d'oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ pour $x_{Nd} \geq 0,73$), montre que les deux cations sont relâchés avec des vitesses de dissolution normalisées très proches ($R_{L,0}(Ce) = 1,8 \pm 0,2$ g.m^{-2}.j^{-1} et $R_{L,0}(Nd) = 2,1 \pm 0,2$ g.m^{-2}.j^{-1} dans cet exemple), malgré la présence de deux phases de composition et de solubilité différentes.

En revanche, dans le cas des oxydes à base de thorium, la phase de type A est présente en plus grande quantité et présente une composition assez éloignée de la phase de type C. Il

en résulte une différence bien plus importante dans le relâchement initial des deux cations (**Figure 43C**). Après dissolution initiale de la phase de type A, des vitesses de dissolution normalisées voisines sont observées dans un second temps (à partir de 40 minutes pour l'exemple de la **Figure 43C**), confirmant ainsi le caractère congruent de la dissolution de la phase de type C.

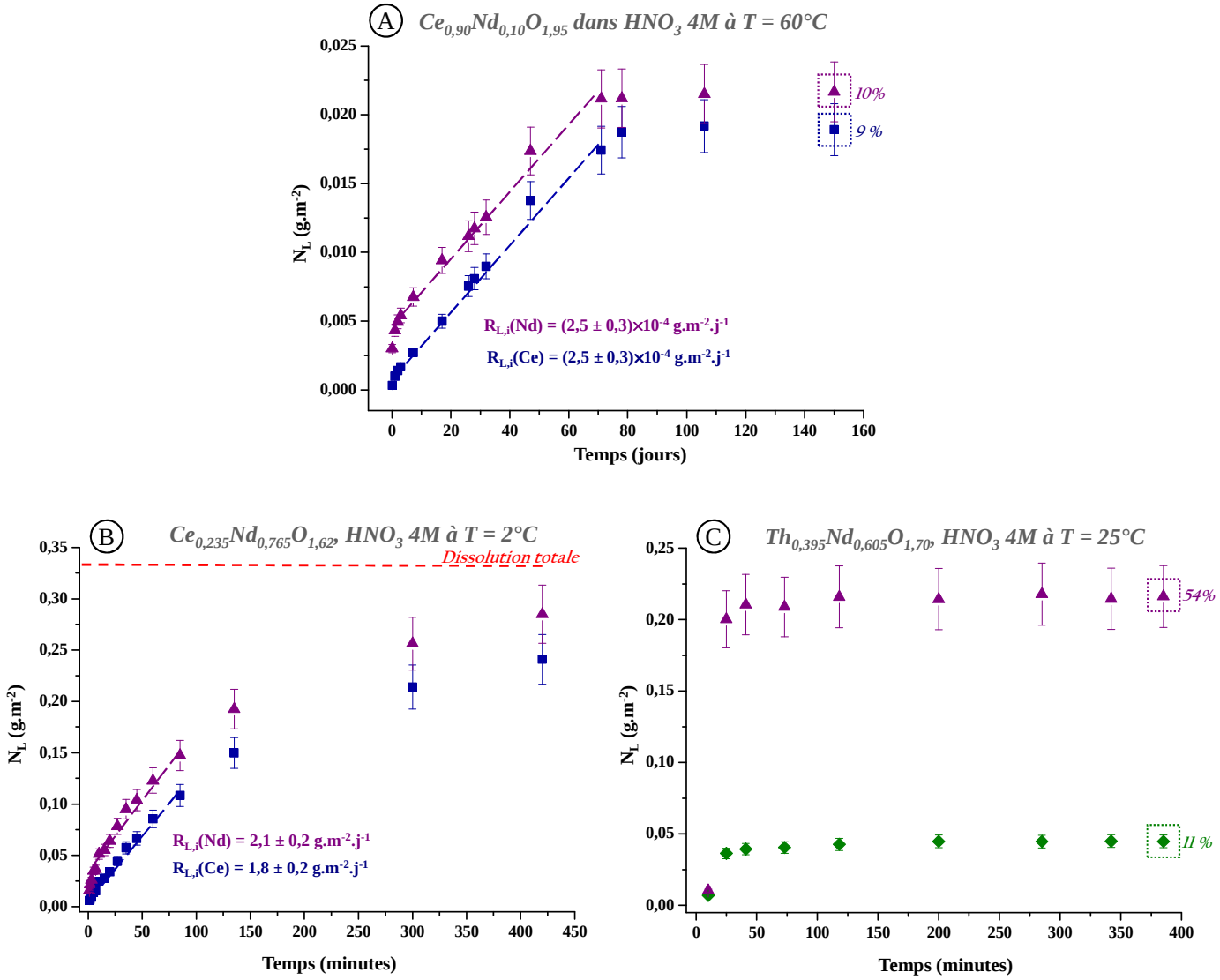


Figure 43. Profils d'évolution des pertes de masse normalisées obtenus lors de la dissolution dans HNO_3 4M de la solution solide $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ à 60°C **(A)** et des oxydes mixtes polyphasés $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ à 2°C **(B)** et $Th_{0,395}Nd_{0,605}O_{1,70}$ à 25°C **(C)**. ■ : $N_L(Ce)$, ▲ : $N_L(Nd)$, et ◆ : $N_L(Th)$.

II.B-1.2. Influence de la fraction en néodyme sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

L'évolution des pertes de masses normalisées en cérium obtenue lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base de cérium et de néodyme dans HNO_3 4M et à T = 60°C est reportée la **Figure 44** pour x_{Nd} = 0,100, 0,200, 0,285, 0,340 et 0,590.

Il apparaît clairement que la vitesse de dissolution dépend fortement de la fraction en élément lanthanide trivalent incorporé. Ainsi, après 4 semaines d'expérience, moins de 4% de $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ est dissous tandis que celle de $Ce_{0,66}Nd_{0,34}O_{1,83}$ atteint 54% dans le même temps. Elle est même totale pour $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ après seulement quelques heures. Les vitesses de dissolution normalisées associées au régime initial sont rassemblées dans le **Tableau 14** pour l'ensemble des expériences réalisées dans ces conditions expérimentales.

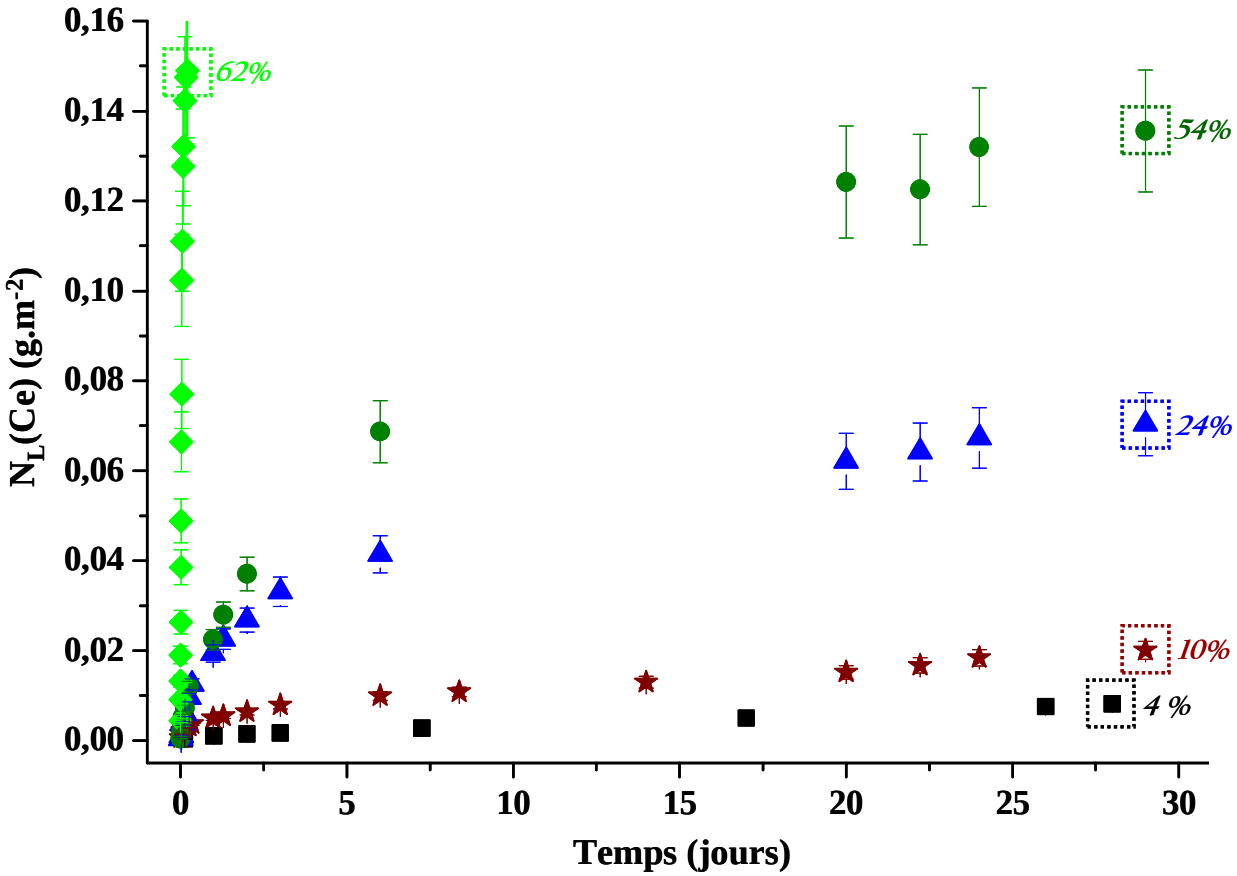


Figure 44. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(Ce)$ observée lors de la dissolution de $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ (■), $Ce_{0,80}Nd_{0,20}O_{1,90}$ (★), $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (▲), $Ce_{0,66}Nd_{0,34}O_{1,83}$ (●) et $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ (◆) dans HNO_3 4M à 60°C. La valeur indiquée correspond à la fraction de solide dissous à la fin de chaque expérimentation.

Tableau 14. Vitesses de dissolution normalisées relevées lors de la dissolution des composés $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 4M à 60°C pour le régime initial ($R_{L,0}$).

x_{Nd}	$R_{L,0}$(Ce) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$R_{L,0}$(Nd) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)
0,000	$(3,5 \pm 0,4)\times10^{-5}$	-
0,100	$(2,5 \pm 0,3)\times10^{-4}$	$(2,5 \pm 0,3)\times10^{-4}$
0,200	$(6,0 \pm 0,6)\times10^{-4}$	$(5,8 \pm 0,6)\times10^{-4}$
0,240	$(1,9 \pm 0,2)\times10^{-3}$	$(2,0 \pm 0,2)\times10^{-3}$
0,285	$(7,1 \pm 0,7)\times10^{-3}$	$(7,4 \pm 0,7)\times10^{-3}$
0,340	$(1,5 \pm 0,2)\times10^{-2}$	$(1,9 \pm 0,2)\times10^{-2}$
0,390	$(3,4 \pm 0,3)\times10^{-2}$	$(3,6 \pm 0,4)\times10^{-2}$
0,420	$(8,6 \pm 0,9)\times10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1)\times10^{-1}$
0,480	$(4,1 \pm 0,4)\times10^{-1}$	$(4,4 \pm 0,4)\times10^{-1}$
0,590	$3,6 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,4$
0,675	$(6,6 \pm 0,7)\times10^{1}$	$(7,4 \pm 0,7)\times10^{1}$
0,730	$(1,5 \pm 0,2)\times10^{2}$	$(1,7 \pm 0,2)\times10^{2}$
0,765	$(2,0 \pm 0,2)\times10^{2}$	$(2,2 \pm 0,2)\times10^{2}$
0,785*	$(6 \pm 3)\times10^{2}$	
0,900*	$(1,5 \pm 0,8)\times10^{3}$	
0,965*	$(8,5 \pm 4)\times10^{3}$	

* Vitesses déterminées visuellement à partir du temps nécessaire pour atteindre la dissolution totale du solide.

La comparaison des taux de lixiviation normalisés confirme que la composition du solide influence très fortement la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. Ainsi, la vitesse dissolution initiale de CeO_2 atteint $3,5\times10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ alors qu'elle augmente jusqu'à 200 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$, soit de 7 ordres de grandeur. Pour ce dernier, la dissolution totale de 200 mg de l'échantillon est ainsi obtenue après 3 minutes de contact entre le solide et la solution, tandis qu'elle surviendrait après environ 10 ans[*] dans les mêmes conditions pour CeO_2. En outre, comme cela a déjà été observé pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$[22,51], le logarithme décimal de $R_{L,0}$(Ce) augmente de manière linéaire avec la fraction en néodyme (**Figure 45**).

La comparaison des valeurs de $R_{L,0}$(Ce) et $R_{L,0}$(Nd) montre par ailleurs de faibles différences dans les relâchements de ces deux éléments. En effet, même si l'on note un relâchement légèrement plus rapide du néodyme (moins de 10% d'écart en moyenne), la

[*] Durée déterminée en supposant que le régime de dissolution initial de CeO_2 soit conservé sur l'intervalle considéré, ce qui revient à supposer l'absence de phénomènes de saturation.

faible différence observée confirme le caractère congruent de la dissolution[20] pour l'ensemble des oxydes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. Dans ces conditions, la durabilité chimique des échantillons peut être déterminée indifféremment à partir du relâchement de l'un ou l'autre des deux cations constitutifs du solide. Dans la suite du document, les résultats des tests de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ présentés concernent essentiellement le relâchement du cérium. Les valeurs de vitesses de dissolution normalisées déterminées à partir du relâchement de l'élément trivalent seront reportées en **Annexe VII.**

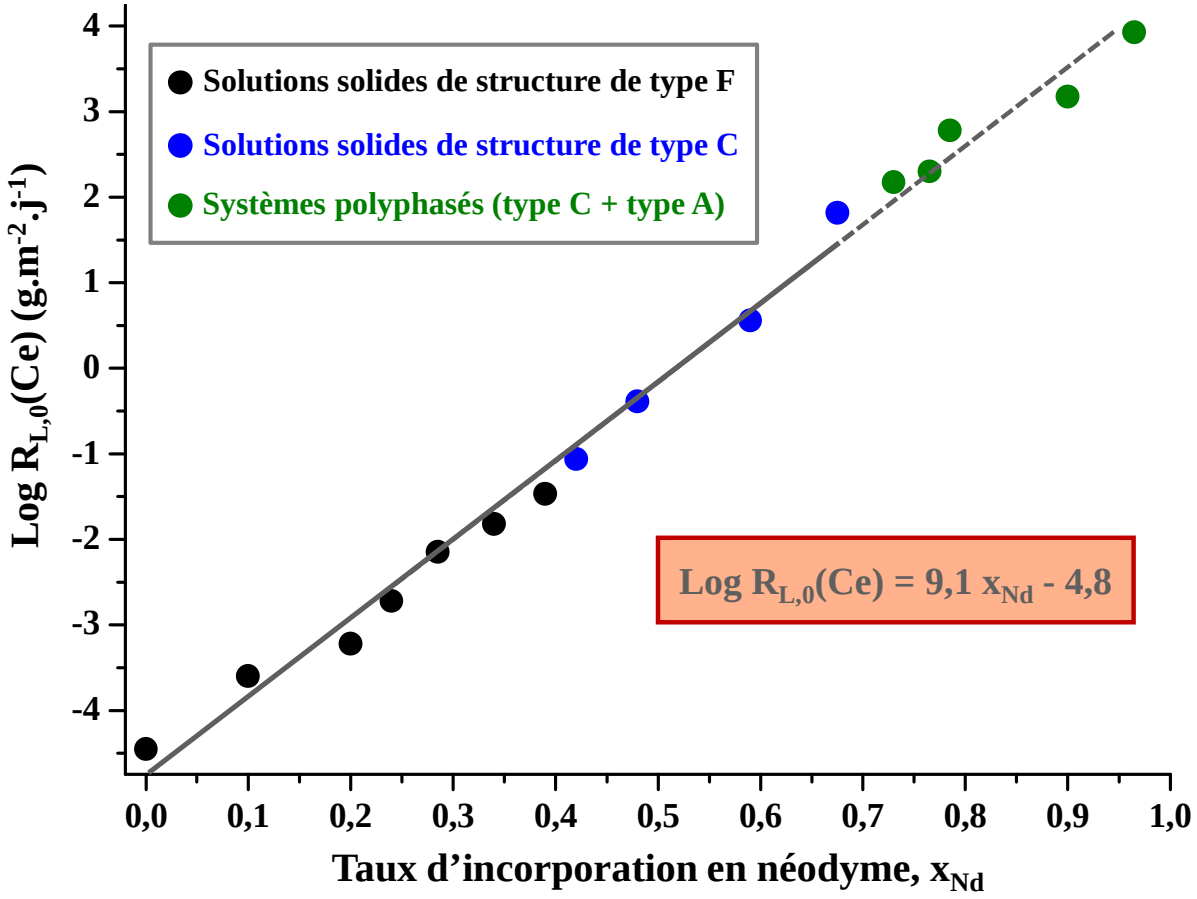


Figure 45. Variation du logarithme de la vitesse de dissolution normalisée initiale $R_{L,0}(Ce)$ en fonction de x_{Nd} obtenue lors des tests de dissolution des solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 4M à 60°C. Le segment plein représente la régression linéaire calculée à partir des données expérimentales obtenues pour les composés monophasés.

La régression linéaire des points expérimentaux sur le domaine de compositions correspondant aux solides monophasés (solutions solides) conduit alors à une pente proche de 9. Concrètement, dans ces conditions expérimentales, une augmentation de la valeur de x_{Nd} de 11% entraine donc une augmentation de la vitesse de dissolution d'un ordre de grandeur.

D'autre part, les valeurs de $R_{L,0}(Ce)$ correspondant aux tests réalisés sur des oxydes mixtes polyphasés (structures de type C et A) semblent suivre la même tendance que celle des solutions solides, comme en atteste le prolongement en pointillés du segment en **Figure 45**. Ainsi, le logarithme de $R_{L,0}(i)$ croit de manière linéaire avec x_{Nd} sur l'ensemble du domaine de compositions pour les solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, indépendamment de la structure cristalline et de la nature des phases en présence, selon l'équation reportée sur la **Figure 45**.

II.B-1.3. Influence de la fraction de néodyme sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$.

Plusieurs solutions solides de formulation $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ ont subi des tests de dissolution dans HNO_3 4M à 60°C. Les valeurs de $R_{L,0}$ déterminées lors de ces expériences sont consignées dans le **Tableau 15**. Concernant le pôle pur ThO_2, elle s'établit à $(7,7 \pm 0,8) \times 10^{-6}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$, ce qui est en bon accord avec la valeur issue des travaux de Heisbourg ($4,4 \times 10^{-6}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ *)[22].

Ainsi, la dissolution de ThO_2 est environ cinq fois plus lente que celle de CeO_2 dans des conditions expérimentales analogues ($R_{L,0}(Ce) = (3,5 \pm 0,4) \times 10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$), confirmant la très forte durabilité chimique de ces deux matériaux en milieu nitrique[35,36].

Tableau 15. Vitesses de dissolution normalisées initiales ($R_{L,0}$) déterminées lors de la dissolution des oxydes mixtes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (HNO_3 4M, T = 60°C).

x_{Nd}	$R_{L,0}(Th)$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$R_{L,0}(Nd)$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$R_{L,0}(Nd) / R_{L,0}(Th)$
0	$(7,7 \pm 0,8) \times 10^{-6}$	-	-
0,045	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	2,9
0,100	$(5,4 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	7,0
0,120	$(9,3 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	1,9
0,160	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(7,0 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	2,0
0,250	$(3,9 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(7,0 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	1,8
0,290	$(8,0 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	1,9
0,340	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(4,8 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	1,4
0,425	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(2,9 \pm 3,0) \times 10^{-1}$	2,4
0,605*	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	2,3

*Vitesse de dissolution normalisée déterminée après dissolution totale de la phase de type A enrichie en néodyme.

* Valeur calculée à partir de la vitesse expérimentale dans HNO_3 5M à 25°C, corrigée à l'aide de la valeur de l'énergie d'activation reportée par cet auteur (20 kJ mol^{-1})[25].

La comparaison des vitesses de dissolutions normalisées $R_{L,0}(Th)$ et $R_{L,0}(Nd)$ montre que l'élément lanthanide est toujours relâché plus rapidement que le thorium lors du régime initial (un facteur 2 étant en moyenne observé entre ces deux éléments). Comme cela a été détaillé précédemment, un tel relâchement peut s'expliquer par un enrichissement en néodyme à la surface des grains et/ou par la présence d'une phase minoritaire enrichie en néodyme plus soluble. A l'exception du composé $Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ qui semble plus impacté par ces inhomogénéités, le caractère congruent de la dissolution parait conservé sur l'ensemble de la gamme de compositions étudiée.

Dans le cas de l'oxyde mixte polyphasé $Th_{0,395}Nd_{0,605}O_{1,70}$, le relâchement initial du néodyme contenu au sein de la phase de type A intervient très rapidement (**Figure 43d**). Après ce relâchement initial, un second régime correspondant à la dissolution de la phase de type C est observé. A ce stade, la dissolution du solide apparait congruente. La vitesse de dissolution de l'oxyde mixte déterminée lors de ce régime atteint alors $R_{L,0}(Th) = 0,11 \pm 0,01$ g.m^{-2}.j^{-1}, valeur très proche de celle déterminée pour $Th_{0,575}Nd_{0,425}O_{1,79}$. Cette similitude semble donc indiquer que les phases de type C présentes au sein des oxydes polyphasés $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ ($0,450 \leq x_{Nd} \leq 0,97$) sont de composition voisine de celle de la solution solide $Th_{0,575}Nd_{0,425}O_{1,79}$. D'après ces résultats, la limite d'incorporation du néodyme au sein de la structure de ThO_2 serait donc voisine de $x_{Nd} = 0,425$, ce qui apparait en bon accord avec les résultats obtenus dans le **Chapitre I.D-2.1**.

Par ailleurs, comme pour les oxydes de formulation $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, une augmentation importante de la vitesse de dissolution normalisée initiale est observée lorsque la fraction en néodyme augmente au sein des oxydes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. La variation de log $R_{L,0}(Th)$ en fonction de x_{Nd} est présentée sur la **Figure 46**. La régression linéaire déterminée à partir des données reportées pour les solutions solides telles que $0 \leq x_{Nd} \leq 0,425$ conduit à une pente de 10,7, valeur légèrement supérieure à celle déterminée pour les oxydes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, probablement du fait du caractère plus réfractaire à la dissolution de ThO_2 en milieu nitrique. La fragilisation de la maille cristalline de la structure fluorine reste donc du même ordre de grandeur lors de l'insertion d'éléments lanthanide trivalents et de lacunes pour ThO_2 et CeO_2, dans le milieu de lixiviation retenu.

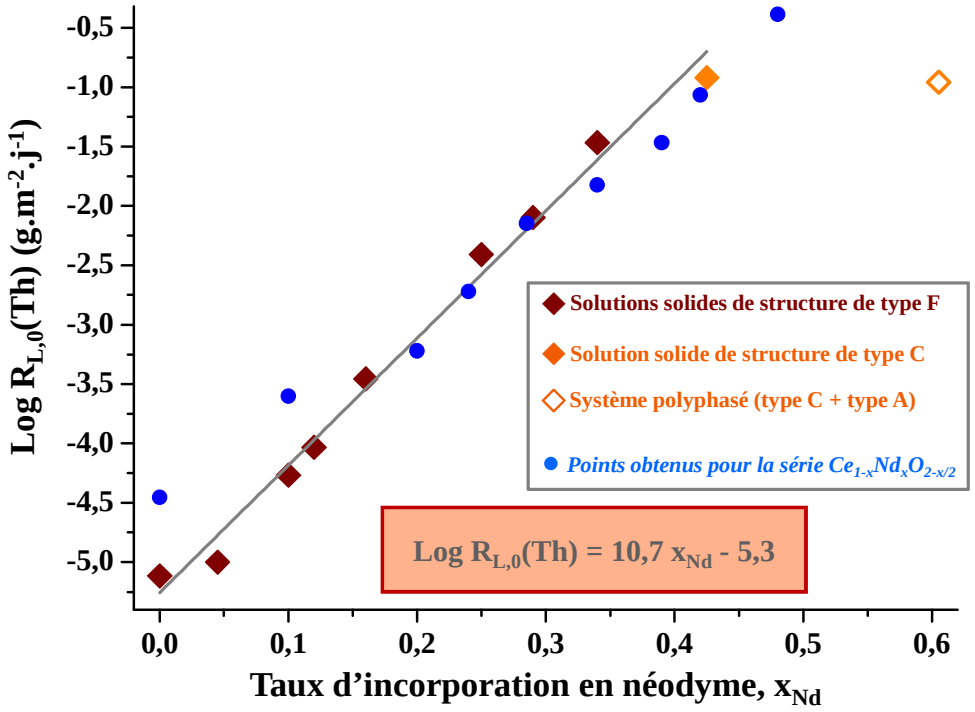


Figure 46. Variation de Log $R_{L,0}$(Th) en fonction de la fraction de néodyme incorporé. La droite correspond à la régression linéaire des points expérimentaux concernant les solutions solides $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (HNO_3 4M, T = 60°C). Les résultats obtenus pour le système $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans les mêmes conditions expérimentales sont représentés à titre de comparaison.

De part les structures cristallines adoptées et de part leur comportement vis-à-vis de la lixiviation, les solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ ont donc des propriétés très similaires, confirmant donc la validité de l'utilisation de CeO_2 comme composé modèle pour appréhender le comportement des oxydes d'actinides tétravalents incorporant des éléments trivalents, tout en s'affranchissant des contributions de phénomènes d'auto-irradiation.

La dissolution facilitée des oxydes ThO_2 et CeO_2 chargés en éléments lanthanide s'explique vraisemblablement par la modification de l'énergie de réseau des oxydes formés. En effet, Conesa[52] a calculé que la présence de cérium (III) au sein de la structure fluorine de CeO_2 abaisse considérablement l'énergie réticulaire du réseau cristallin, laquelle diminue ainsi de 10200 $kJ.mol^{-1}$ pour CeO_2 à 6200 $kJ.mol^{-1}$ pour Ce_2O_3 (dans la structure de type F).

Concernant l'influence du taux d'incorporation en élément trivalent, les pentes obtenues pour $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ peuvent être comparées à celles reportées dans le cas de solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique[22,51,53]. Ainsi, selon la méthode de préparation, la concentration et la température du milieu nitrique, les pentes relevées sont

comprises entre 3 [51] et 8 [53]. Pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, l'accélération de la dissolution avec l'incorporation d'uranium (IV) est associée à l'oxydation de l'uranium(IV) à la surface du solide fragilisant la structure de l'oxyde mixte et facilite ainsi sa dissolution.

La comparaison des trois systèmes montre clairement que l'effet lié à l'incorporation d'un élément trivalent au sein de la structure est nettement plus important que l'effet lié au comportement rédox de l'uranium (IV) au sein de la structure fluorine. La présence d'éléments trivalents au sein des solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ induit donc une très nette fragilisation de la structure fluorine.

II.B-2. Influence de la température et de l'acidité sur les vitesses de dissolution des oxydes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

II.B-2.1. Influence de la température sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

Comme cela a déjà été mentionné, la mise en œuvre d'expériences de dissolution dans un même milieu à différentes températures permet d'accéder à l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution (E_A). La valeur obtenue peut alors fournir des informations sur la nature des processus intervenant lors de la dissolution des solides.

L'évolution de $N_L(Ce)$ obtenue lors de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ à différentes températures est reportée sur la **Figure 47**. On y remarque une forte influence de la température sur les vitesses de dissolution normalisées, la valeur de $R_{L,0}(Ce)$ augmentant de 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (à 2°C) à 0,1 $g.m^{-2}.j^{-1}$ (à 90°C), soit quatre ordres de grandeur.

Malgré les modifications significatives de vitesses de dissolution, l'allure des courbes $N_L(Ce) = f(t)$ n'est pas sensiblement modifiée. Ceci indique donc que l'accélération de la dissolution n'induit pas de modifications significatives dans les mécanismes de dissolution. Pour toutes les températures considérées, on observe ainsi le régime de dissolution cinétique initial ($R_{L,0}$) suivi d'un ralentissement lié à l'apparition de phénomènes diffusifs, conduisant à l'établissement du second régime régi par la formation de phases néoformées (régime à long terme, en conditions proches de la saturation et traité dans la **Partie II.B-4**).

Cette étude a par la suite été étendue à d'autres compositions. Les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(Ce)$ déterminées pour les composés $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ lors de ces

expériences de dissolution dans HNO_3 4M à différentes températures sont ainsi regroupées dans le **Tableau 16**.

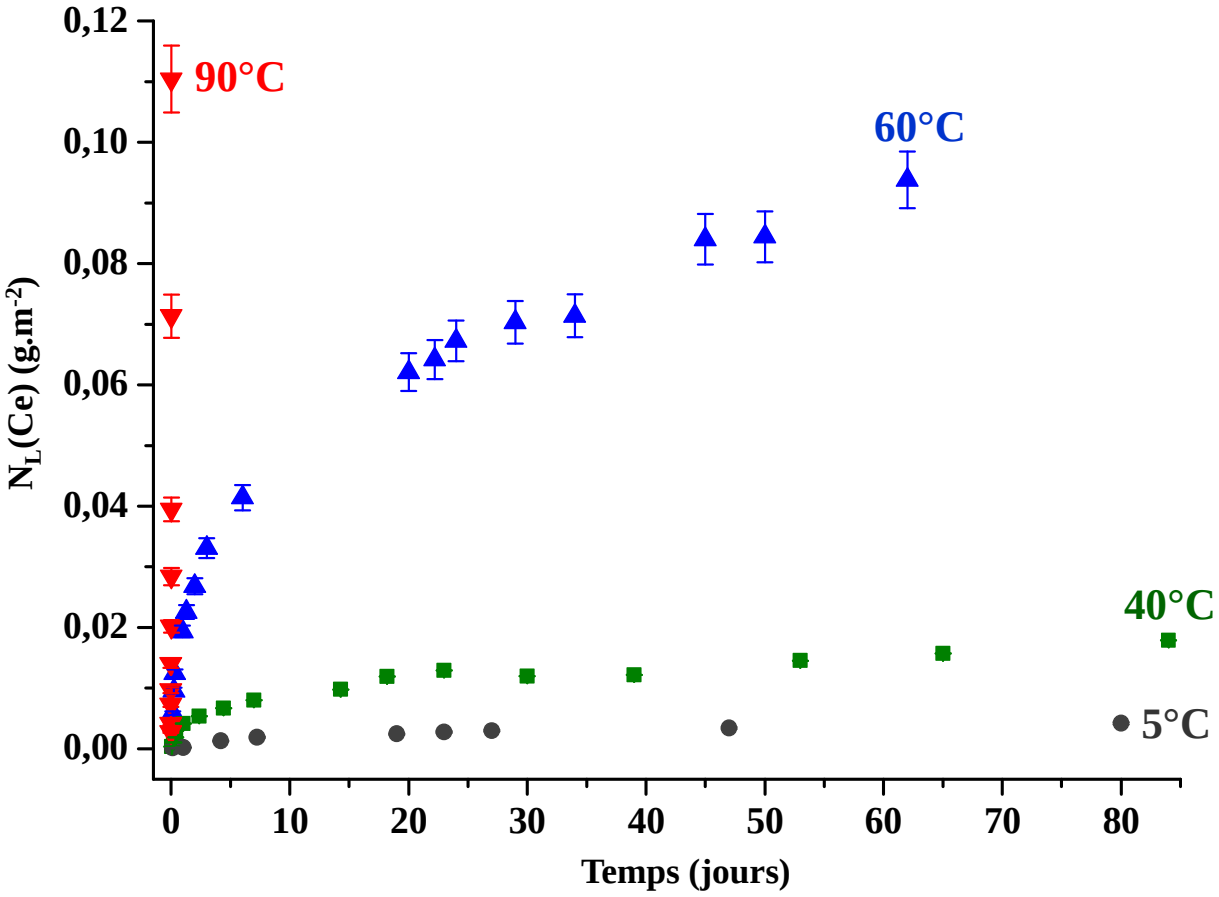


Figure 47. Evolution de la perte de masse normalisée N_L(Ce) relevée lors des expériences de dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ dans HNO_3 4M pour plusieurs températures : 2°C (●), 40°C (■), 60°C (▲) et 90°C (▼).

Quelles que soient la température et la composition considérées, le caractère congruent de la dissolution est maintenu. Les valeurs de pertes de masse normalisées N_L(Ce) sont alors représentatives de la dissolution de l'ensemble des éléments constitutifs du solide. Comme cela est reporté à titre d'exemple pour $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (**Figure 47**), une accélération de la dissolution avec l'élévation de la température est observée pour l'ensemble des solides étudiés. Ainsi, pour l'ensemble de la série $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, une élévation de la température du lixiviat de 5°C à 90°C entraine une augmentation de quatre ordres de grandeur de la valeur de $R_{L,0}$(i).

Tableau 16. Vitesses de dissolution normalisées initiales $R_{L,0}(Ce)$ déterminées lors de tests de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (HNO_3 4M). Les résultats obtenus à T = 60°C sont fournis dans le **Tableau 14**. Les valeurs de $R_{L,0}(Nd)$ sont disponibles en **Annexe VII**.

x_{Nd}	$R_{L,0}(Ce)$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)				
	90°C	**75°C**	**40°C**	**25°C**	**2°C**
0,000	$(5,5 \pm 0,6) \times 10^{-5}$				
0,100	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(8,2 \pm 0,8) \times 10^{-4}$			
0,200	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$				
0,240	$(4,7 \pm 0,5) \times 10^{-2}$				
0,285	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(7,5 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(6,8 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-5}$
0,340	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$				
0,390	$2,3 \pm 0,2$				
0,420	$2,2 \pm 0,2$	$(4,6 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(4,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	
0,480	$9,2 \pm 0,2$				
0,590	$(5,4 \pm 0,5) \times 10^{1}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{1}$	$1,0 \pm 0,1$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(6,0 \pm 0,6) \times 10^{-3}$
0,675	$(8,2 \pm 0,8) \times 10^{2}$				
0,730	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{3}$ *				$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
0,740					$(6,8 \pm 0,7) \times 10^{-1}$
0,785			$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{2}$	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{1}$	$2,2 \pm 0,2$
0,900					$8,3 \pm 0,8$
0,965					$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{2}$
1					$(7,1 \pm 0,7) \times 10^{1}$ †

* Vitesse évaluée visuellement à partir du temps nécessaire à la dissolution totale de l'échantillon.
† Valeur de $R_{L,0}(Nd)$ fournie à titre indicatif.

A partir de l'ensemble des résultats reportés dans les **Tableaux 14** et **16**, la variation de $LogR_{L,0}(Ce)$ en fonction de x_{Nd} a été tracée pour différentes températures (**Figure 48**). Quelle que soit la température considérée, une variation linéaire de $LogR_{L,0}(Ce)$ en fonction de x_{Nd} est observée sur l'ensemble du domaine de compositions considéré, à l'instar de ce qui a été observé à 60°C.

Les pentes relevées pour les six températures étudiées sont comprises entre 8,2 et 10,5. Ces tendances semblables indiquent que l'influence de la fraction en élément lanthanide trivalent n'est pas impactée par une modification de la température. Dans ces conditions, les deux paramètres « composition » et « température » apparaissent indépendants l'un de l'autre. Les valeurs d'énergies d'activation apparentes E_A déterminées au cours de ce travail ainsi que les constantes apparentes de vitesses k_T associées sont regroupées et discutées dans la **Partie II.B-2.3**.

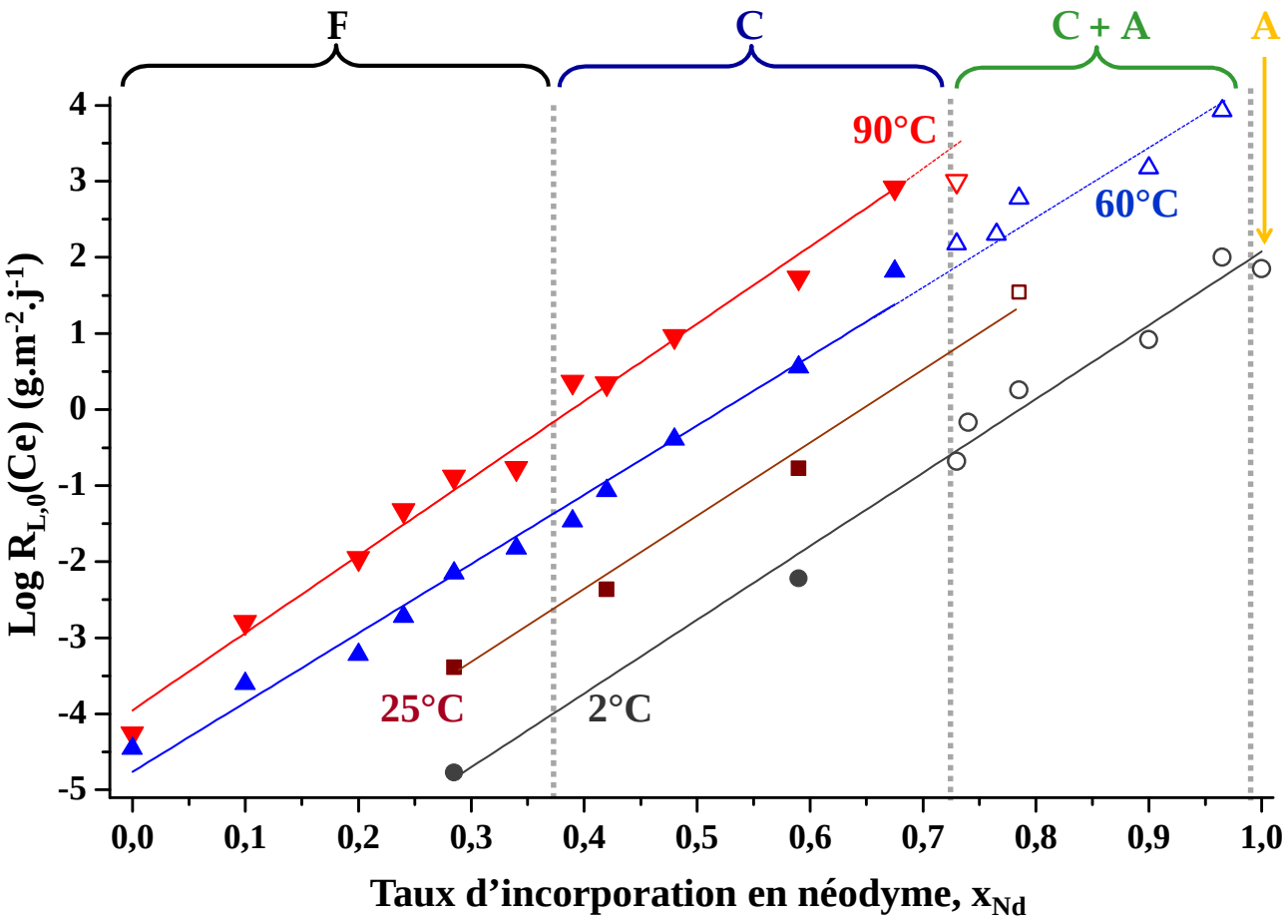


Figure 48. Variation de log $R_{L,0}$(Ce) en fonction de x_{Nd} à 2°C (●), 25°C (■), 60°C (▲) et 90°C (▼). Les symboles pleins font référence aux solutions solides tandis que les symboles vides correspondent à la dissolution d'échantillons polyphasés et à Nd_2O_3. Pour ce dernier, la valeur obtenue de $LogR_{L,0}$(Nd) est fournie à titre indicatif. En haut de la figure sont également indiquées la ou les phases cristallines rencontrées pour chaque oxyde mixte.

II.B-2.2. Influence de la température sur la vitesse de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

Comme pour le système précédent, une étude visant à déterminer la dépendance des vitesses de dissolution normalisées avec la température a été menée pour les solutions solides $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. Ici encore, la valeur de $R_{L,0}$(Th) augmente de manière très nette avec la température. Pour la solution solide $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ dont les résultats sont fournis à titre d'exemple sur la **Figure 49**, le relâchement du thorium est ainsi augmenté d'environ 4 ordres de grandeurs entre 5°C et 90°C.

Les résultats obtenus au cours des expériences de dissolution à différentes températures sont reportés dans les **Tableaux 15** et **17**. Les régressions linéaires de la variation de $LogR_{L,0}(Th)$ en fonction de x_{Nd} conduisent à des pentes de 11,0, 10,7 et 11,2 respectivement à 40°C, 60°C et 90°C. Ces fortes valeurs sont cohérentes avec celles relevées pour les solutions solides à base de cérium et confirment la forte influence de l'incorporation d'éléments trivalents au sein des structures F et C vis-à-vis de la dissolution en milieu nitrique. Par ailleurs, ces coefficients directeurs étant proches, le paramètre température ne semble pas influencer la nature des mécanismes mis en jeu lors du processus de dissolution des oxydes $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$.

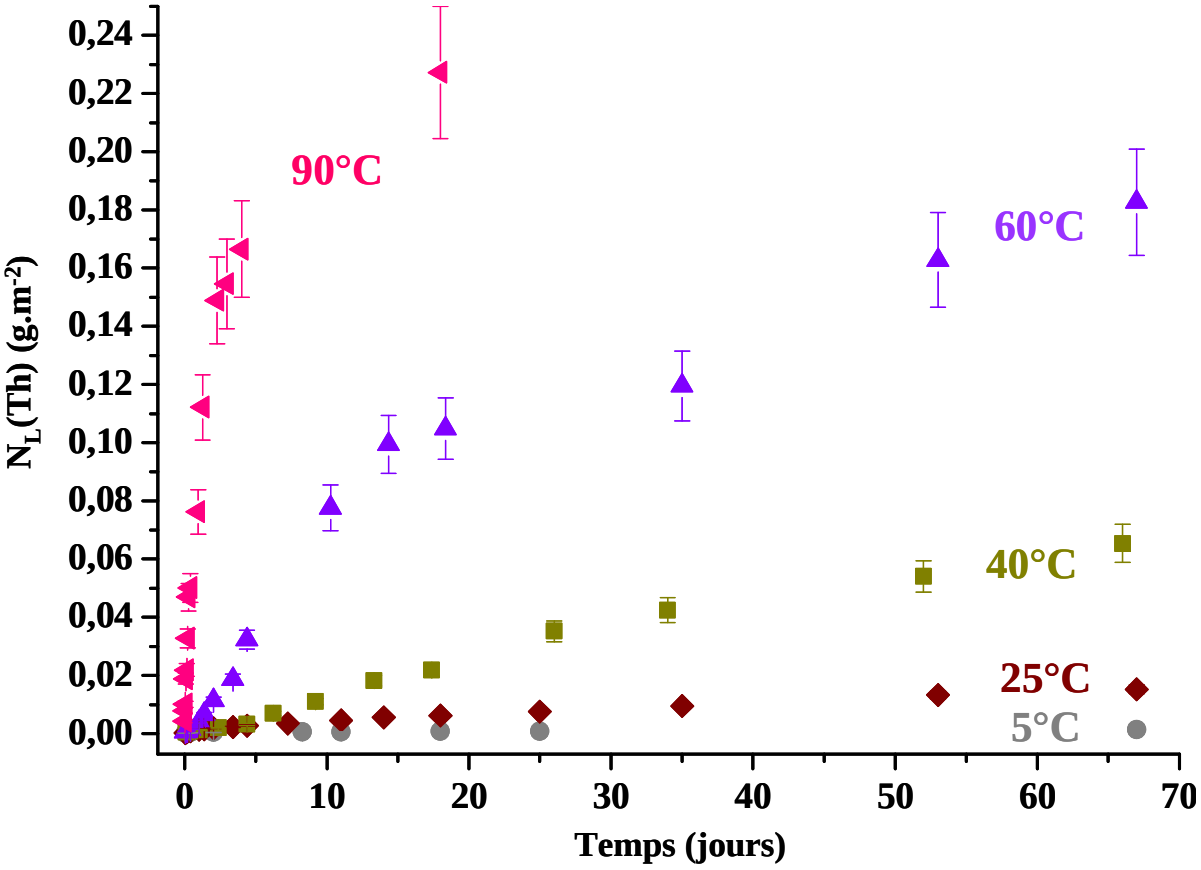


Figure 49. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(Th)$ relevée lors des expériences de dissolution de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ dans HNO_3 4M à différentes températures : 5°C (●), 25°C (◆), 40°C (■), 60°C (▲) et 90°C (◀).

Tableau 17. Vitesses de dissolution normalisées initiales $R_{L,0}(i)$ observées lors de la dissolution des solutions solides $Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ et $Th_{0,575}Nd_{0,425}O_{1,79}$ en fonction de la température (HNO_3 4M). Les résultats obtenus à 60°C sont reportés dans le **Tableau 15**.

x_{Nd}	Elément	90°C	75°C	40°C	25°C	5°C
0,100	Th	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(4,9 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-5}$		
	Nd	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(7,2 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	$(7,4 \pm 0,7) \times 10^{-5}$		
0,290	Th	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(4,6 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(7,2 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	$(3,0 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(9,2 \pm 0,9) \times 10^{-6}$
	Nd	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(9,4 \pm 0,9) \times 10^{-2}$	$(8,5 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	$(7,6 \pm 0,8) \times 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-5}$
0,425	Th	$4,6 \pm 0,5$		$(4,5 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	
	Nd	$6,6 \pm 0,5$		$(7,4 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(6,0 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	

II.B-2.3. Détermination des énergies d'activation apparentes

Comme cela a été précédemment mentionné, les énergies apparentes d'activation de la réaction de dissolution (E_A) ont été déterminées à partir des variations de ln $R_{L,0}(Ce)$ et de ln $R_{L,0}(Th)$ en fonction de 1/T (**Figure 50)**. Quel que soit l'échantillon considéré, la variation linéaire relevée atteste de l'indépendance de l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution avec la température sur le domaine considéré ($2°C \leq T \leq 90°C$). Les valeurs de E_A et de k_T correspondantes sont regroupées dans le **Tableau 18** où elles sont comparées aux valeurs reportées dans la littérature pour la dissolution de divers oxydes minéraux ou céramiques.

Dans le cas des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (**Figure 50A**), des énergies d'activation apparentes proches de 80 kJ.mol^{-1} sont obtenues pour $0,285 \leq x_{Nd} \leq 0,785$. Ceci indique que malgré des différences importantes de composition chimique et de structure cristalline entre les différents oxydes considérés, le processus de dissolution intervient *via* une étape limitante similaire associée à une même énergie d'activation. Par ailleurs, la nature de l'élément lanthanide incorporé présente peu d'influence sur le mécanisme de dissolution. En effet, des valeurs voisines de 80 kJ.mol^{-1} sont obtenues pour les solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ (x_{Er} = 0,335 et 0,795).

Pour le taux de substitution le plus faible (x_{Nd} = 0,10), l'énergie d'activation diminue sensiblement (62 ± 5 kJ.mol^{-1}) pour tendre vers les valeurs déterminées par Claparède *et al.*[44] lors de la dissolution de $Ce_{0,91}Nd_{0,09}O_{1,955}$ et de CeO_2 en milieu nitrique (37 kJ.mol^{-1} et 36 kJ.mol^{-1} respectivement). Cette différence suggère que les vitesses de dissolution des

oxydes les moins riches en élément lanthanide trivalents sont moins affectées par une modification de la température du milieu. Il apparait donc qu'en-deçà d'un certain taux d'incorporation (vraisemblablement proche de x_{Nd} = 0,10), les quantités de néodyme et de lacunes en oxygène introduites dans la solution solide ne sont pas suffisament importantes pour fragiliser de manière significative le réseau cristallin. Celui-ci conserve ainsi un caractère très réfractaire à la dissolution, et maintient donc, vis-à-vis de la dissolution, un comportement similaire à celui de CeO_2. Au-delà de cette fraction x_{Nd} = 0,10, l'augmentation de la quantité d'élément lanthanide trivalent va fragiliser plus nettement la structure cristalline, la rendant ainsi peu réfractaire à la dissolution, et conduisant ainsi à une dépendance plus importante de la vitesse de dissolution vis-à-vis de la température.

Dans le cas des solutions solides à base de thorium et de néodyme (**Figure 50B**), des valeurs d'énergies d'activation proches de 95 kJ.mol^{-1} sont obtenues. Celles-ci sont sensiblement plus fortes que celles déterminées pour les composés à base de cérium. De même, elles sont largement supérieures à celles déterminées par Heisbourg *et al.* pour ThO_2 (20 kJ.mol^{-1})[25] ou pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ (**Tableau 18**). Cela suggère également une dépendance plus importante de la vitesse de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ vis-à-vis de la température en raison d'une forte fragilisation de la structure cristalline par la substitution partielle du cation tétravalent par un cation trivalent.

D'une manière générale, toutes les valeurs d'énergie d'activation apparente déterminées dans ce travail (**Tableau 18**) sont supérieures à 20 kJ.mol^{-1}, ce qui exclut la prédominance de phénomènes diffusifs[54] dans les conditions retenues pour cette étude. Elles traduisent l'existence d'un contrôle de la dissolution par des réactions de surface. En outre, elles soulignent également l'existence de complexes de surface réduisant l'énergie à fournir pour conduire au détachement des éléments du solide vers la solution, comme cela a été suggéré par Lasaga[13].

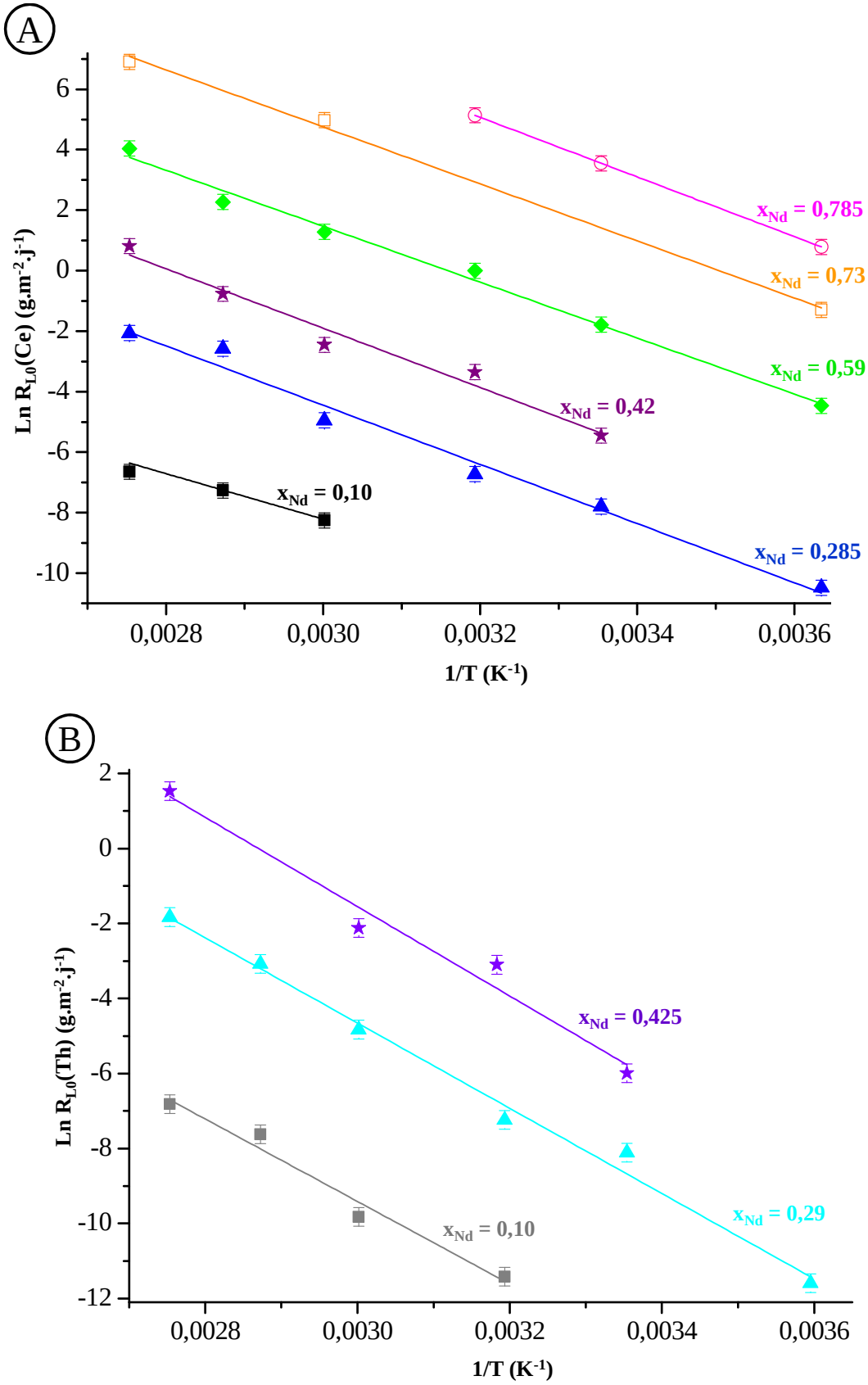


Figure 50. Variation de ln $R_{L,0}$(Ce) **(A)** et de ln $R_{L,0}$(Th) **(B)** en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (HNO_3 4M).

Tableau 18. Energies d'activation apparentes de la réaction de dissolution (E_A) et constantes de vitesses k_T associées déterminées pour les oxydes $M_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ (M = Th, Ce et Ln = Nd, Er). Des valeurs d'énergies d'activation apparentes correspondant à la lixiviation en milieu acide de minéraux et de matériaux céramiques sont fournies à titre de comparaison.

Solide	Milieu d'étude	E_A (kJ.mol^{-1})	k_T (g.m^{-2}.j^{-1})	Réf.
$Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$	HNO_3 4M	62 ± 8	$1,7 \times 10^{6}$	Cette étude
$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$		86 ± 3	$3,3 \times 10^{11}$	
$Ce_{0,575}Nd_{0,425}O_{1,79}$		81 ± 5	$7,3 \times 10^{11}$	
$Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$		84 ± 5	$2,6 \times 10^{13}$	
$Ce_{0,27}Nd_{0,73}O_{1,635}$		81 ± 8	$6,0 \times 10^{14}$	
$Ce_{0,215}Nd_{0,785}O_{1,61}$		82 ± 8	$4,0 \times 10^{14}$	
$Ce_{0,665}Er_{0,335}O_{1,83}$		82 ± 5	$3,8 \times 10^{10}$	
$Ce_{0,205}Er_{0,795}O_{1,60}$		74 ± 3	$5,5 \times 10^{15}$	
$Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$		91 ± 5	$1,7 \times 10^{10}$	
$Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$		95 ± 3	$6,1 \times 10^{12}$	
$Th_{0,58}Nd_{0,42}O_{1,79}$		98 ± 5	$7,0 \times 10^{14}$	
Gd_2O_3	NO_2 1,5M dans TBP/TCE*	31		55
CeO_2	HNO_3 4M + H_2O_2 0,5M	81 ± 4		30
CeO_2	HNO_3 7M	102 ± 9		35
CeO_2	HNO_3 0,1 à 6M	36		44
$Ce_{0,91}Nd_{0,09}O_{1,955}$	HNO_3 0,1 à 6M	37		44
ThO_2	HNO_3 0,1M	20 ± 3		25
$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$	HNO_3 0,01M	38 ± 7		22
$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$	HNO_3 0,01M	16 ± 3		22
UO_2	HNO_3 0,01M	26 ± 3		22
Monazite naturelle	HCl 0,01M	43 ± 13		56
Monazite $GdPO_4$	HCl 10^{-1}M à 10^{-4}M	39 - 45		57
Apatite naturelle	HCl 10^{-1}M à 10^{-6}M	46		58
PDT / PDTU / PDTPu †	HNO_3 0,1M ou 5M	38 - 42		59
Britholite	HNO_3 8×10^{-5}M	30		59
Diopside (silicate naturel)	HCl 10^{-1}M à 3×10^{-4}M	95 ± 7		60
Anthophyllite (silicate naturel)	HCl 10^{-1}M à 3×10^{-4}M	82 ± 4		60
Albite (silicate naturel)	H_3O^+ 0,04M	72		61

* TCE = Tétrachloroéthylène, TBP = Tri-butyl phosphate
† PDT = Phosphate Diphosphate de Thorium

II.B-2.4. Influence de la concentration en acide nitrique sur la vitesse de dissolution

Comme cela a été rappelé dans la **Partie II-A.2.4**, la vitesse de dissolution d'un matériau dépend généralement de la concentration d'espèces actives telles que OH^-, en milieu basique, ou H_3O^+, en milieu acide. Cette étude s'intéressant à la dissolution de céramiques en milieu acide, l'influence de la concentration en acide nitrique a été étudiée pour des concentrations comprises entre 10^{-4}M et 4M sur plusieurs solutions solides de formulation $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$, $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$. Afin d'isoler l'effet de la concentration en H_3O^+ et de maintenir une force ionique constante, un sel de fond (0,1M KNO_3) a été ajouté aux milieux les moins concentrés (HNO_3 10^{-4}M et 10^{-2}M). De plus, pour représenter l'effet de la concentration en acide sur la vitesse de dissolution d'un matériau en milieu nitrique, l'activité en ion hydronium $a(H_3O^+)$ est souvent considérée comme plus adaptée que la concentration notamment en milieu concentré, en particulier si la dissociation de l'acide en solution n'est pas totale, comme cela est le cas pour les solutions d'acide nitrique fortement concentrées. Dans le cadre de ce travail, le calcul d'activité $a(H_3O^+)$ a été réalisé à l'aide des modèles Pitzer et SIT[62,63] pour ces solutions d'acide nitrique employées. Les activités en ion hydronium et les valeurs de $R_{L,0}(i)$ sont rassemblées dans le **Tableau 19**.

Tableau 19. Vitesses de dissolution normalisées initiales obtenues pour plusieurs concentrations d'acide nitrique et activités en ion hydronium (T = 90°C).

Milieu d'étude	$a(H_3O^+)$	Elément	$R_{L,0}$ (g.m^{-2}.j^{-1})		
			$Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$	$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$	$Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$
HNO_3 4M	3,82	Th, Ce	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(5,4 \pm 0,5) \times 10^{1}$
		Nd	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(5,5 \pm 0,5) \times 10^{1}$
HNO_3 1M	0,741	Th, Ce	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(5,3 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$5,4 \pm 0,5$
		Nd	$(4,4 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(6,3 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{1}$
HNO_3 0,1M	$7,96\times10^{-2}$	Th, Ce	$(5,6 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(7,3 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(3,8 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
		Nd	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(8,1 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$3,4 \pm 0,3$
HNO_3 10^{-2}M + KNO_3 0,09M	$7,96\times10^{-3}$	Th, Ce	$(1,3 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(7,3 \pm 3) \times 10^{-2}$
		Nd	$(1,3 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,8) \times 10^{-1}$
HNO_3 10^{-4}M + KNO_3 0,1M	8×10^{-5}	Th, Ce	N.D.	$(2,4 \pm 1,2) \times 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-2}$
		Nd	N.D.	$(2,0 \pm 1,0) \times 10^{-4}$	$(9,0 \pm 4,5) \times 10^{-3}$

Comme cela était attendu, l'évolution des pertes de masse normalisées montre clairement que, toutes choses étant égales par ailleurs, la dissolution des oxydes mixtes est accélérée par l'augmentation de la concentration en ions H_3O^+ (**Figure 51**). Ce phénomène est généralement reporté pour de nombreux matériaux céramiques[21,22,25,30,44,57] et minéraux[6,12,56,58-61]. La vitesse de dissolution normalisée des solutions solides étudiées augmente ainsi de près d'un facteur 5 lorsque la concentration de la solution d'acide nitrique est multipliée par 10.

D'autre part, la comparaison des variations des pertes de masse normalisées de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (**Figure 51A**) et de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (**Figure 51B**) montre que, dans des conditions expérimentales identiques, les relâchements des cations tétravalents sont similaires. Ceci confirme de nouveau que le comportement des oxydes mixtes à base de cérium et de thorium sont semblables dans de telles conditions expérimentales.

Cependant, pour des valeurs de pH élevées (typiquement pour pH $\geq$ 2), des phénomènes d'incongruence rendent imprécises voire impossibles la détermination des vitesses de dissolution normalisées. A titre d'exemple, moins de 0,1% du thorium et environ 1% du néodyme initialement présents au sein du solide sont relâchés en solution au cours de la dissolution de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ dans HNO_3 10^{-4}M, probablement en raison de la précipitation de ces éléments sous forme d'hydroxydes ($\log K^0_{sp}$ $Th(OH)_4$ = -47,0 ± 0,8 [64] et -26 < $\log K^0_{sp}$ $Nd(OH)_3$ < -23 [65]). Il en est de même dans HNO_3 10^{-2}M. Ainsi, pour $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (**Figure 51C**), la saturation de la solution intervient après seulement une dizaine de jours de lixiviation, correspondant au relâchement d'à peine 2% du thorium et de 18% du néodyme initiaux. Entre 30 et 45 jours, la précipitation partielle du thorium et du néodyme est même observée. Par ailleurs, lors de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ dans HNO_3 10^{-2}M (**Figure 51D**), une saturation du lixiviat en éléments cérium et néodyme est également observée à partir d'une vingtaine de jours.

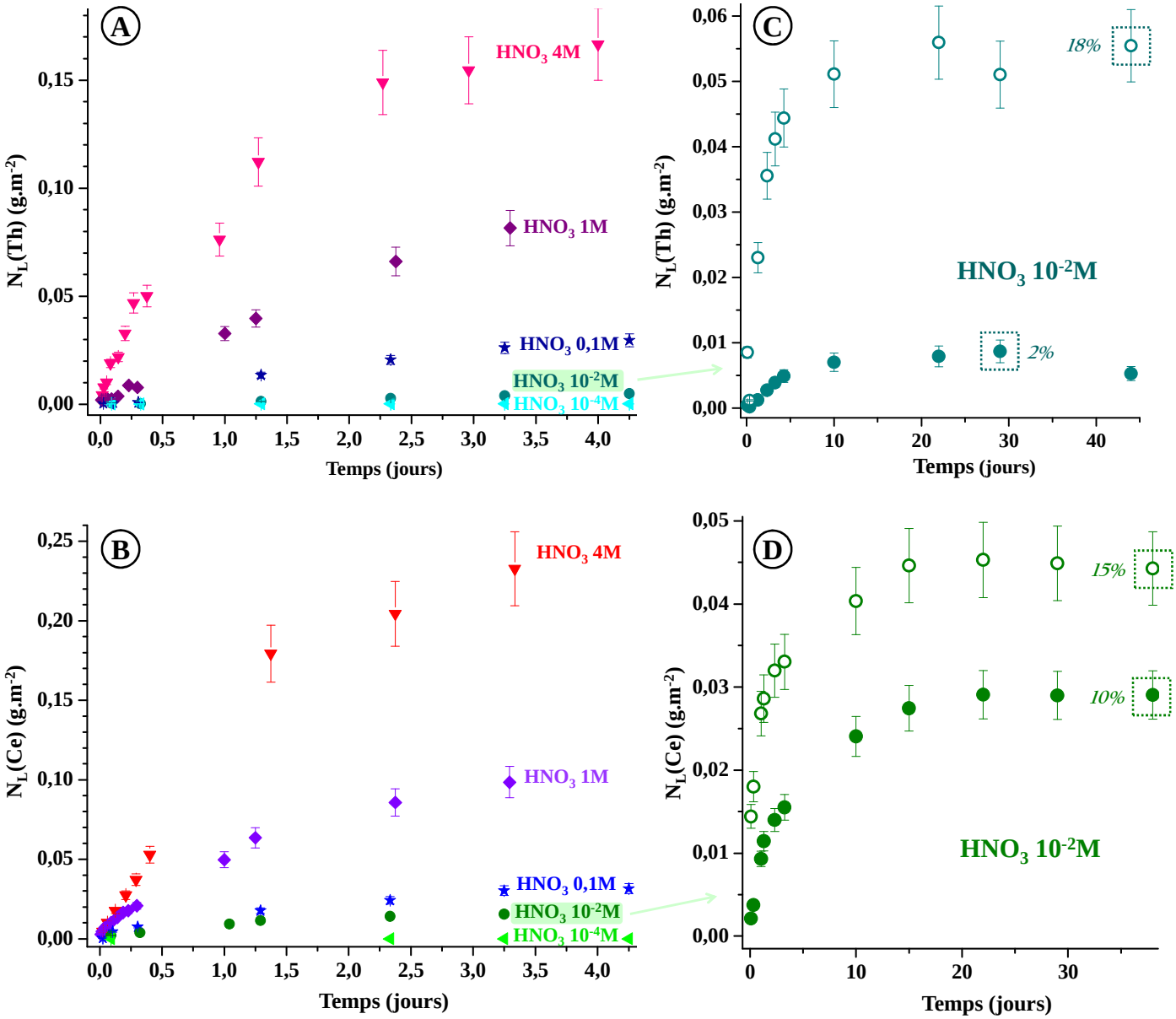


Figure 51. Variation des pertes de masse normalisées N_L(Th) ou N_L(Ce) déterminées lors de la dissolution des oxydes $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ **(A)** et $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ **(B)** en milieu acide nitrique (T = 90°C). L'évolution de pertes de masse normalisées N_L(Th), N_L(Ce) (symboles pleins) et N_L(Nd) (symboles vides) relevées pour $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ **(C)** et de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ **(D)** dans $HNO_3 10^{-2}$ M sont également présentées pour des durées de dissolution plus importantes.

Comme cela a déjà été mentionné, les valeurs d'ordre partiel par rapport au proton (*n*) peuvent être déterminées par régression linéaire des valeurs de log $R_{L,0}$ en fonction du logarithme de l'activité en hydronium (**Equation 19**, **Figure 52**). Les valeurs de *n* déterminées $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ sont rassemblées dans le **Tableau 20** et

comparées à celles relevées dans la littérature pour divers minéraux et matériaux. Pour les deux solutions solides considérées, les ordres partiels obtenus sont proches : $n_{(Ce)}$ = 0,70 ± 0,05 et $n_{(Th)}$ = 0,74 ± 0,05. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées pour CeO_2 [30,44], $Ce_{0,91}Nd_{0,09}O_{1,955}$ [44] ou encore $Th_{0,81}Ce_{0,19}O_2$ [41]. Elles paraissent au contraire plus élevées que celle reportée pour ThO_2 en milieu nitrique (n = 0,26)[22,28].

Par ailleurs, ces ordres partiels déterminés demeurent fractionnaires et inférieurs à 1, ce qui apparaît en bon accord avec l'existence de réactions de surface impliquant l'ion hydronium.

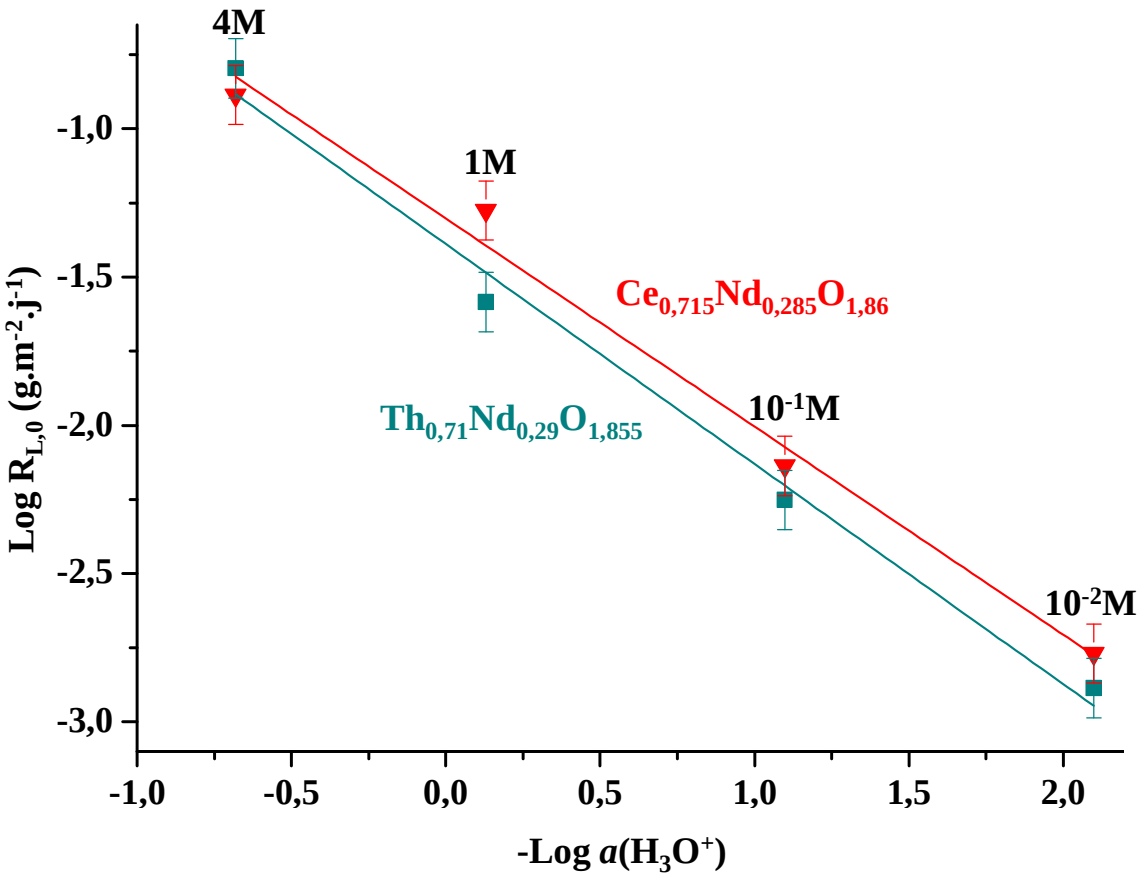


Figure 52. Variation de Log $R_{L,0}$ en fonction de –Log $a(H_3O^+)$ de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (▼) et de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (■) (T = 90°C).

Tableau 20. Ordres partiels par rapport à l'activité en protons déterminés lors de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ en milieu nitrique. Les valeurs reportées pour des phases minérales et des oxydes à base de thorium et/ou de cérium sont compilées à titre de comparaison.

Solide	Milieu	Ordre partiel par rapport à H_3O^+ (*n*)	Réf.
$Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (Th)	HNO_3 0,01 à 4M	0,74 ± 0,05	Cette étude
$Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (Nd)		0,76 ± 0,05	
$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (Ce)	HNO_3 10^{-4} à 4M	0,70 ± 0,05	
$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (Nd)		0,71 ± 0,05	
CeO_2	H_2O_2 0,5M + HNO_3 1 à 6M	0,88 ± 0,06	30
CeO_2	HNO_3 0,1 à 6M	0,63 ± 0,05	44
$Ce_{0,91}Nd_{0,09}O_{1,955}$	HNO_3 0,1 à 6M	1,1 ± 0,1	44
$Th_{0,81}Ce_{0,19}O_2$	HNO_3 0,1 à 6M	0,50 ± 0,05	41
ThO_2	HNO_3 0,01 à 5M	0,26 ± 0,05	22,28
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	HNO_3 0,01 à 5M	0,20 ± 0,05	22,28
$Th_{1-x}U_xO_2$ ($0,023 \leq x_U \leq 0,163$)	HNO_3 10^{-2} à 10^{-6}M	0,20 ± 0,05	66
Apatite	HCl 10^{-1} à 10^{-6}M	0,6	58
Monazite $GdPO_4$	HCl 10^{-1} à 10^{-4}M	0,6	57
$Th_4(PO_4)_4P_2O_7$	Divers acides	0,35-0,44	67
$Th_{1-x}U_x(PO_4)_4P_2O_7$	HNO_3 10^{-1} à 10^{-4}M	0,40	20
Anthophyllite (silicate naturel)	HCl 10^{-1} à 3×10^{-4}M, à 25°C	0,24 ± 0,03	60
	HCl 10^{-1} à 3×10^{-4}M à 90°C	0,63 ± 0,04	60

Afin de savoir si le changement de concentration de la solution acide impacte de manière identique les oxydes étudiés, cinq solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ de composition variables ont été dissoutes dans HNO_3 0,1M (**Tableau 21**). A l'exception de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ pour lequel un relâchement sélectif du néodyme est observé, toutes les solutions solides étudiées se dissolvent de manière congruente, comme cela a été observé dans HNO_3 4M. De même, la régression linéaire des valeurs de $LogR_{L,0}(Ce)$ déterminées lors des cinq expérimentations à 0,1M en fonction de x_{Nd} conduit à une pente de 8,7, en bon accord avec celle relevée dans HNO_3 4M à 90°C (9,9) (**Figure 53**). Dans ces conditions, les paramètres « composition » et « acidité » apparaissent donc indépendants l'un de l'autre.

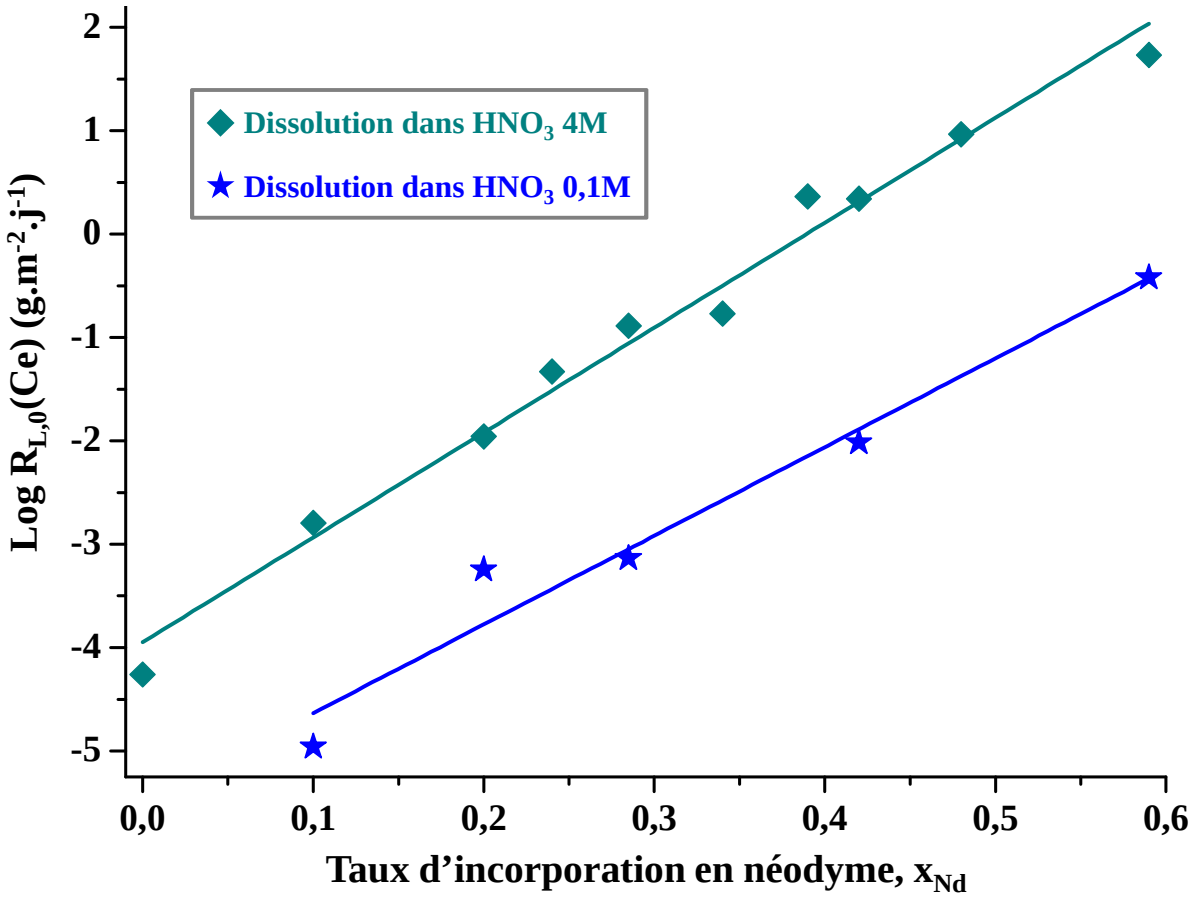


Figure 53. Variations des valeurs de $LogR_{L,0}(Ce)$ en fonction du taux d'incorporation x_{Nd} déterminées lors de la dissolution de solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 4M (◆) et dans HNO_3 0,1M (★) (T = 90°C).

Tableau 21. Vitesses de dissolution normalisées initiales mesurées lors de la dissolution de $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 0,1M à T = 90°C.

x_{Nd}	$R_{L,0}(Ce)$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$R_{L,0}(Nd)$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$R_{L,0}(Nd) / R_{L,0}(Ce)$
0,100	$(1,1 \pm 0,1)\times10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,2)\times10^{-5}$	1,7
0,200	$(5,7 \pm 0,6)\times10^{-4}$	$(5,6 \pm 0,6)\times10^{-4}$	1,0
0,285	$(7,3 \pm 0,7)\times10^{-4}$	$(8,1 \pm 0,8)\times10^{-4}$	1,1
0,420	$(9,6 \pm 1,0)\times10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,2)\times10^{-2}$	1,8
0,590	$(3,8 \pm 0,4)\times10^{-1}$	$3,4 \pm 0,2$	8,9 *

* L'incongruence ici relevée provient de la précipitation sélective du cérium en aval du processus initial de dissolution

II.B-3. Influence de la nature de l'élément lanthanide sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$

II.B-3.1. Etude de la dissolution de $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 4M

Afin d'étudier l'effet de la nature de l'élément lanthanide trivalent sur la vitesse de dissolution, des expériences de dissolution ont été menées dans HNO_3 4M sur des composés de formulation $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$. Les résultats, présentés en **Annexe IV** montrent une dépendance légèrement plus faible de la vitesse de dissolution avec la fraction en élément lanthanide trivalent. La pente obtenue par la régression linéaire de $LogR_{L,0}(Ce)$ en fonction de x_{Er} atteint 7,4 (contre 9,1 pour les composés $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$). Cette différence est vraisemblablement corrélée à la vitesse de dissolution de Er_2O_3 bien plus faible que celle de Nd_2O_3 : 0,23 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour Er_2O_3 contre 71 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour Nd_2O_3 à T = 2°C.

De manière à compléter cette étude, plusieurs oxydes de formule générale $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ et $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,70}$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er ou Yb) ont été préparés puis soumis à des expériences de dissolution dans HNO_3 4M. Néanmoins, les fractions molaires obtenues expérimentalement n'étant pas toujours exactement identiques aux valeurs escomptées (**Tableau 4**), un coefficient correctif a été appliqué aux pertes de masses obtenues afin d'éliminer le biais généré par ce léger écart de composition chimique. Les valeurs de N_L et de $R_{L,0}(i)$ corrigées sont présentées sur la **Figure 54** et dans le **Tableau 22**.

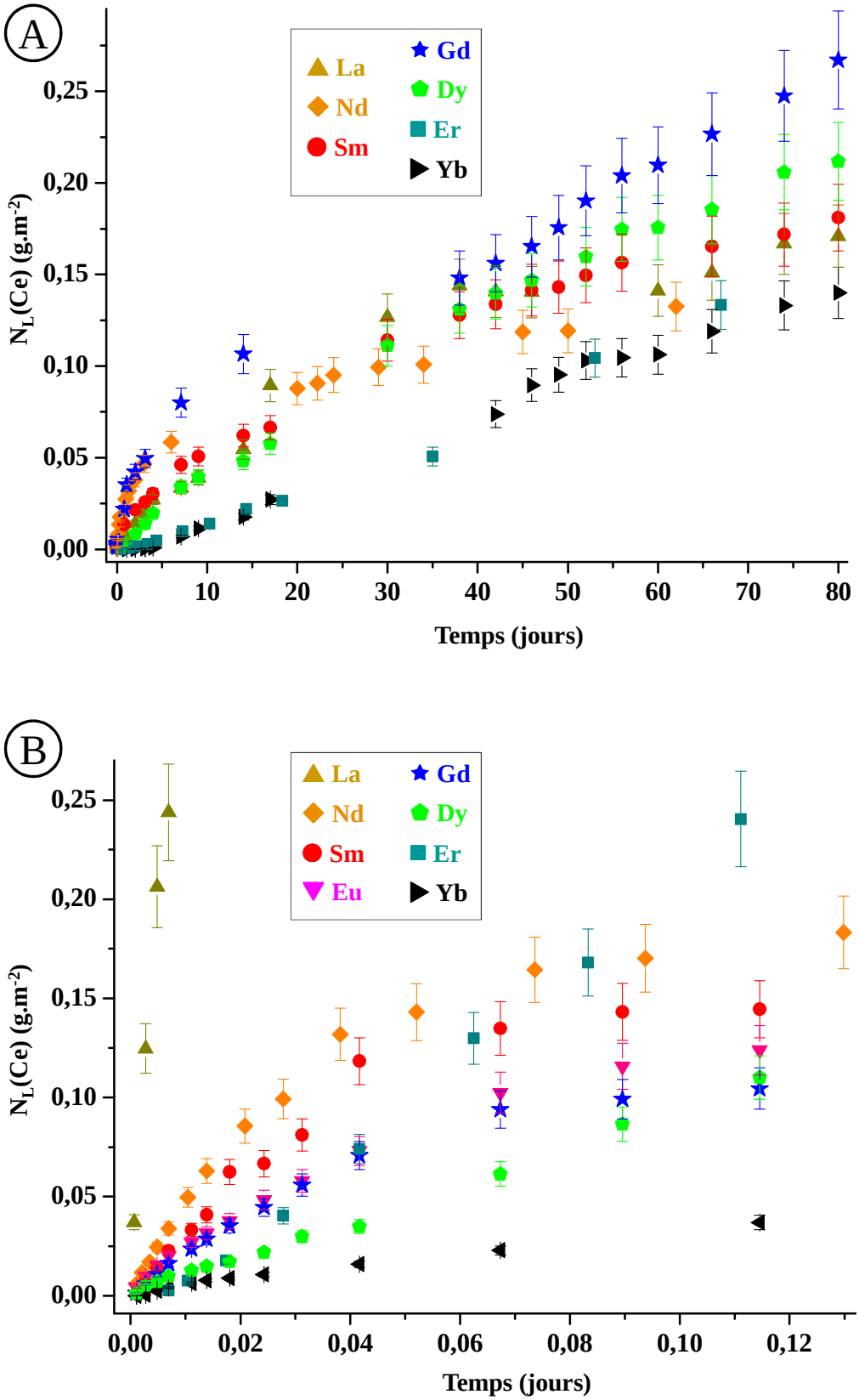


Figure 54. Evolution de la perte de masse normalisée corrigée $N_L(Ce)$ obtenue lors de la dissolution des oxydes $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ **(A)** et $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,70}$ **(B)** dans HNO_3 4M, T = 60°C.

Tableau 22. Vitesses de dissolution normalisées initiales corrigées relevées lors de la dissolution des oxydes $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ et $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ (HNO_3 4M, T = 60°C).

Ln^{III}	$R_{L,0}(Ce)$	$R_{L,0}(Ln)$	$R_{L,0}(Ln) / R_{L,0}(Ce)$
	$Ce_{0,70}Ln_{0,30}O_{1,85}$		
La	$(6,6 \pm 0,7)\times10^{-3}$	$(8,5 \pm 0,9)\times10^{-3}$	1,3
Nd	$(1,0 \pm 0,1)\times10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,1)\times10^{-2}$	1,0
Sm	$(4,9 \pm 0,8)\times10^{-3}$	$(6,4 \pm 0,7)\times10^{-3}$	1,3
Gd	$(7,9 \pm 0,7)\times10^{-3}$	$(9,2 \pm 0,9)\times10^{-3}$	1,2
Dy	$(2,5 \pm 0,2)\times10^{-3}$	$(3,1 \pm 0,3)\times10^{-3}$	1,2
Er	$(1,6 \pm 0,2)\times10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,2)\times10^{-3}$	1,1
Yb	$(3,1 \pm 0,3)\times10^{-3}$	$(7,5 \pm 0,8)\times10^{-3}$	2,4
	$Ce_{0,40}Ln_{0,60}O_{1,70}$		
La*	45 ± 5*	50 ± 5*	1,1
Nd	4,6 ± 0,5	5,1 ± 0,5	1,1
Sm	3,2 ± 0,3	3,5 ± 0,4	1,1
Eu	2,7 ± 0,3	3,1 ± 0,3	1,1
Gd	2,4 ± 0,2	2,4 ± 0,2	1,0
Dy	$(7,8 \pm 0,8)\times10^{-1}$	$(7,8 \pm 0,8)\times10^{-1}$	1,0
Er†	2,3 ± 0,2	2,5 ± 0,2	1,1
Yb	$(2,9 \pm 0,3)\times10^{-1}$	$(3,4 \pm 0,3)\times10^{-1}$	1,2

* Dissolution plus rapide de $Ce_{0,42}La_{0,58}O_{1,71}$ probablement liée à la forte tendance du sesquioxyde de lanthane à s'hydroxyler[68].

† Vitesse plus importante ne reflétant sûrement pas de tendance particulière pour les composés à base d'erbium, mais un artefact de mesure lié à cet échantillon en particulier. En effet, la valeur de $LogR_{L,0}(Ce)$ relevée lors de ce test de dissolution parait très éloignée de la droite obtenue lors de la régression linéaire des vitesses de dissolution des solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ **(Figure A-1**).

Quel que soit l'élément lanthanide trivalent considéré, le relâchement des cations demeure systématiquement congruent. Les allures des courbes de relâchement élémentaires sont également peu influencées par la nature de l'élément lanthanide trivalent, indiquant ainsi que ce paramètre ne modifie probablement pas le(s) mécanisme(s) de dissolution. Cependant, la vitesse de dissolution semble diminuer sensiblement avec le numéro atomique de l'élément lanthanide incorporé. Cet effet, relativement limité dans le cas des solutions solides $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$, devient en revanche plus net pour les solutions solides $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,70}$: la fraction en élément lanthanide trivalent étant plus importante, les effets sur les cinétiques de dissolution sont accrus. Deux explications peuvent être avancées pour expliquer une telle variation de $R_{L,0}$ avec le numéro atomique de l'élément lanthanide trivalent introduit :

- L'insertion d'un ion terre-rare au sein de la maille fluorine (ou cubique) va modifier l'énergie de cohésion de la maille cristalline (énergie réticulaire). Si les valeurs des énergies réticulaires des oxydes mixtes ne sont pas connues, les valeurs obtenues pour les pôles purs sont en revanche référencées dans la littérature[69]. L'énergie réticulaire augmente ainsi le long de la série des éléments lanthanide de 12452 $kJ.mol^{-1}$ pour La_2O_3 à 13380 $kJ.mol^{-1}$ pour Yb_2O_3. Ceci indique donc que les oxydes formés à partir d'éléments lanthanides de numéro atomique plus élevé présentent une énergie de cohésion supérieure, ce qui peut se traduire par une plus forte résistance à la dissolution.
- D'autre part, comme cela a été reporté dans la littérature lors de la dissolution de ThO_2 en milieux fluorure[37,38] ou carbonate[40], les anions complexant peuvent jouer un rôle important sur la vitesse de dissolution en participant à la formation et/ou au détachement de complexes formés à la surface des matériaux. La vitesse de dissolution normalisée peut alors être indirectement influencée par la constante de complexation du cation par l'anion nitrate. Ces constantes étant d'autant plus élevées que l'ion Ln^{3+} est léger[70,71], les réactions de complexation par les ions nitrate peuvent donc également expliquer la dissolution accrue des oxydes incorporant des éléments lanthanide légers.

II.B-3.2. Relations entre vitesses de dissolution, nature de l'acide et de l'élément lanthanide trivalent considéré

Afin de compléter l'étude précédente, la dissolution des solutions solides $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ a été entreprise à 60°C en milieu chlorhydrique (HCl 4M, **Figure 55A**) et sulfurique (H_2SO_4 4M, **Figure 55B**).

Les résultats obtenus dans ces deux nouveaux milieux sont comparables avec ceux déterminés précédemment en milieu nitrique (**Figure 54B**). Ainsi, l'ensemble des oxydes mixtes $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ est dissous de manière congruente (**Tableau 23**). Par ailleurs, la diminution de $R_{L,0}$ en fonction du numéro atomique de l'élément lanthanide incorporé (**Figure 56**) est systématiquement observée.

Pour une composition chimique donnée, les valeurs de $R_{L,0}$ demeurent généralement du même ordre de grandeur quel que soit le milieu acide considéré. On note cependant que, dans le cas du lanthane et du néodyme, des taux de dissolution normalisés deux à trois fois plus élevés sont mesurés en milieu chlorhydrique. A l'inverse, c'est en milieu nitrique que les oxydes à base d'europium ou de gadolinium sont davantage dissous. Cependant, ces écarts de

vitesses demeurent faibles, et indiquent un effet mineur des anions complexants étudiés sur les vitesses de dissolution normalisées.

Cette observation est à rapprocher des résultats obtenus par Hubert *et al.*[22,42] lors de la dissolution de ThO_2. En effet, ces travaux ont démontré un impact important de la nature de l'acide sur la vitesse de dissolution normalisée de ThO_2 (facteur 8 entre les milieux sulfurique et chlorhydrique). Cette différence entre ThO_2 et les oxydes mixtes $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ est donc très probablement liée à la plus grande durabilité chimique de ThO_2 par rapport aux oxydes mixtes $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$. Cela suggère également que, pour ces derniers, la substitution des cations tétravalents par des éléments lanthanide trivalents constitue le facteur prépondérant de fragilisation du solide vis-à-vis de la dissolution. Sa contribution est de nature à masquer celles d'autres paramètres secondaires tels que la nature des anions en solution.

De manière à mettre en évidence un éventuel effet de l'ion nitrate sur la réaction de dissolution, un échantillon en cours de dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (rincé à l'eau plusieurs fois, puis séché) a été analysé par spectroscopie µ-Raman. Les spectres obtenus, présentés en **Annexe V**, montrent que la dissolution n'affecte pas la position des bandes relatives à l'oxyde mixte. En revanche, l'apparition d'une faible bande située vers $1050cm^{-1}$ dès les premières heures des tests de dissolution suggère la formation de complexe(s) nitrate. En effet, dans le cas où l'ion NO_3^- est lié, le mode de vibration ν_1 conduit à une bande très intense en spectroscopie Raman (par rapport aux autres modes actifs). Cette bande est positionnée autour de 1050 cm^{-1} et sa position dépend très peu de la nature du contre-anion[72-75].

La présence de tels complexes à la surface du solide malgré la répétition des étapes de lavage confirme donc que le détachement des cations (ou des complexes de surface) du solide est assisté par une complexation par les ions nitrate.

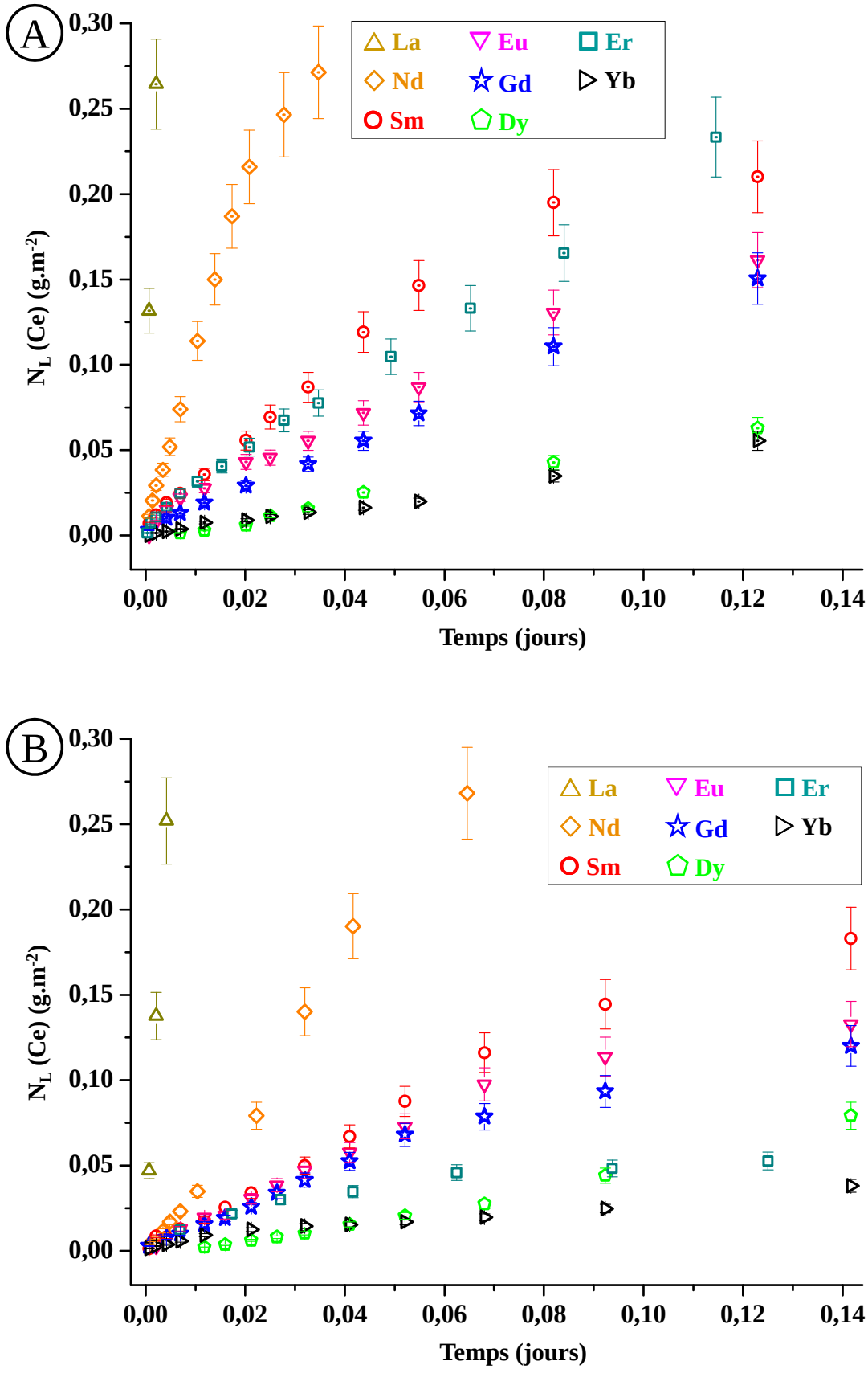


Figure 55. Evolutions des pertes de masses normalisées corrigées N_L obtenues lors de la dissolution des oxydes mixtes $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ (Ln = La-Yb) à T = 60°C dans HCl 4M **(A)** et dans H_2SO_4 4M **(B)**.

Tableau 23. Vitesse de dissolution normalisées initiales corrigées déterminées lors de la dissolution des oxydes mixtes $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ à T = 60°C.

Ln^{III}	HCl 4M			H_2SO_4 4M		
	$R_{L,0}(Ce)$	$R_{L,0}(Ln)$	$R_{L,0}(Ln) / R_{L,0}(Ce)$	$R_{L,0}(Ce)$	$R_{L,0}(Ln)$	$R_{L,0}(Ln) / R_{L,0}(Ce)$
La	140 ± 14	78 ± 8	0,6	63 ± 6	43 ± 4	0,7
Nd	10 ± 1,0	11 ± 1,1	1,1	3,2 ± 0,3	4,2 ± 0,4	1,3
Sm	2,5 ± 0,3	2,8 ± 0,3	1,1	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,0
Eu	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,0	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,1
Gd	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,1	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,2
Dy	0,78 ± 0,08	0,69 ± 0,07	0,9	0,65 ± 0,07	0,61 ± 0,06	0,9
Er	1,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,6	0,33 ± 0,03	0,19 ± 0,2	0,6
Yb	0,43 ± 0,04	0,47 ± 0,05	1,1	0,24 ± 0,02	0,29 ± 0,03	1,2

Ln^{III}	HNO_3 4M		
	$R_{L,0}(Ce)$	$R_{L,0}(Ln)$	$R_{L,0}(Ln) / R_{L,0}(Ce)$
La	45 ± 4	50 ± 5	1,1
Nd	4,6 ± 0,5	5,1 ± 0,5	1,1
Sm	3,2 ± 0,3	3,5 ± 0,3	1,1
Eu	2,7 ± 0,3	3,1 ± 0,3	1,2
Gd	2,4 ± 0,2	2,4 ± 0,2	1,0
Dy	0,78 ± 0,08	0,78 ± 0,08	1,0
Er	2,3 ± 0,2	2,5 ± 0,2	1,1
Yb	0,29 ± 0,03	0,34 ± 0,03	1,2

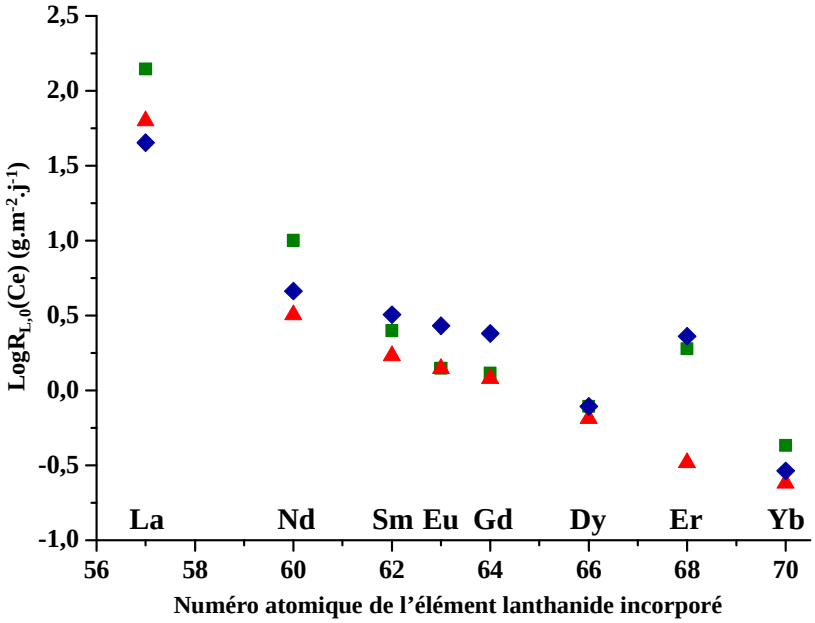


Figure 56. Variation de Log $R_{L,0}(Ce)$ en fonction du numéro atomique de l'élément lanthanide trivalent introduit lors de la dissolution des oxydes mixtes $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$ à T = 60°C dans HNO_3 4M (◆), dans H_2SO_4 4M (▲) et dans HCl 4M (■).

II.B-4. Comportement des oxydes mixtes en conditions proches de la saturation

Comme cela a été décrit précédemment (**Partie II.A-2.2**), l'établissement d'un second régime de dissolution correspondant à l'apparition de phénomènes contrôlés par des équilibres thermodynamiques conduit à une vitesse de dissolution, $R_{L,t}$, inférieure à celle relevée dans les premiers temps de la dissolution.

Ce ralentissement peut être expliqué par la formation de phases amorphes et/ou cristallisées à la surface des solides altérés. Si ces dernières n'ont pu faire l'objet de caractérisations poussées au cours de ce travail, il apparaît néanmoins très probable qu'il s'agisse d'hydroxydes lorsque pH ≥ 2[22]. En effet, les produits de solubilité associés sont très faibles (à force ionique nulle : $-28 < \log K^0_{sp}\ Ln(OH)_3 < -19$[65], $\log K^0_{sp}\ Ce(OH)_4 = -50{,}4$[76] et $\log K^0_{sp}\ Th(OH)_{4,(am)} = -47$)[64]. En revanche, pour des acidités plus importantes, il est vraisemblable que des phases gélatineuses provenant de phénomènes de saturation locale à l'interface solide-solution soient formées.

Néanmoins, quelle que soit la nature de ces phases, celles-ci conduisent systématiquement à l'apparition de phénomènes diffusifs dans le processus de relâchement des ions en solution. Ces phénomènes sont illustrés par la variation linéaire de la perte de masse normalisée en fonction de $\sqrt{t}$, laquelle rend compte de la diffusion des ions à l'intérieur d'une couche de surface. A titre d'exemple, la comparaison de l'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(Ce)$ obtenue pour $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (dans HNO_3 4M à T = 60°C) en fonction de t (**Figure 57A**) et de $\sqrt{t}$ (**Figure 57B**) montre que, dans ces conditions expérimentales, les phénomènes diffusifs contrôlent la vitesse de relâchement des ions du solide vers la solution au-delà de 20 jours de dissolution.

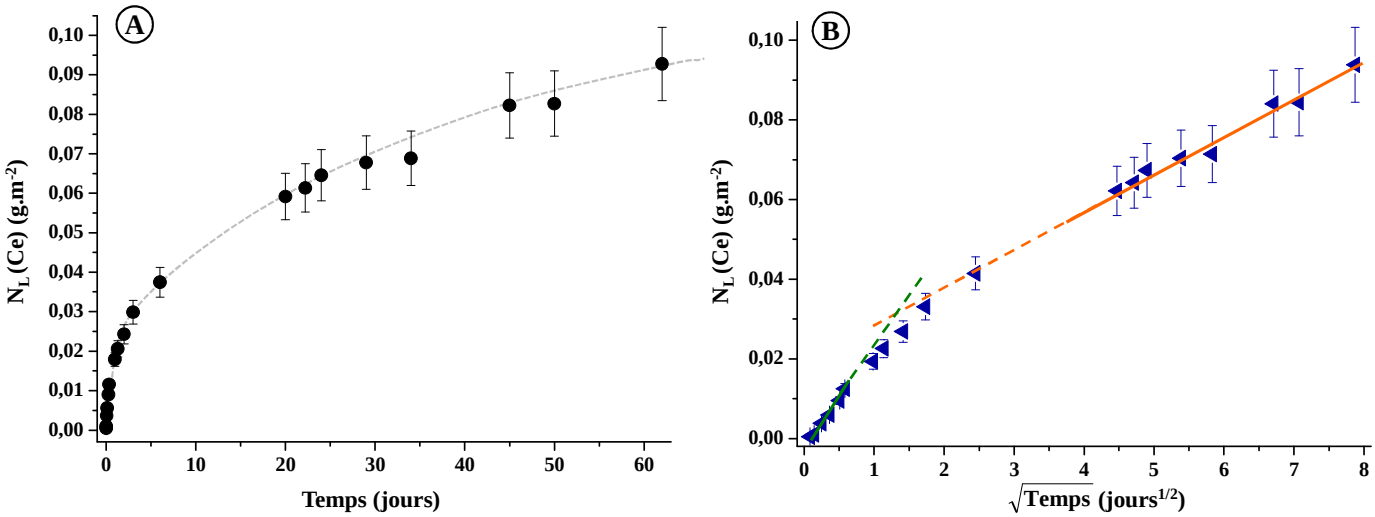


Figure 57. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(Ce)$ reportée en fonction du temps **(A)** et de la racine carrée du temps **(B)** au cours de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ dans HNO_3 4M (T = 60°C).

Il est important de noter que les tests de dissolution réalisés n'ont pas tous permis d'accéder à une vitesse de dissolution normalisée $R_{L,t}$. En particulier, dans le cas des dissolutions les plus lentes, les concentrations en solution des éléments relâchés lors de la duréee des expérimentations demeurent insufisantes pour atteindre les conditions saturantes. A l'opposé, lors des tests de dissolution les plus rapides, la dissolution totale du solide sans établissement de phénomènes diffusifs est souvent observée.

Les vitesses de dissolution normalisées, $R_{L,t}$, associées à l'établissement de phénomènes de saturation sont rassemblées dans le **Tableau 24** pour $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et pour $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$. Par ailleurs, il a aussi été possible d'observer cette saturation lors de la dissolution des solutions solides $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ dans HNO_3 4M (T = 60°C). Les résultats, détaillés en **Annexe VI**, ont conduit à mettre en évidence des vitesses de dissolution très proches, indiquant une influence faible voire nulle de la nature de l'élément lanthanide incorporé au sein du solide.

Pour l'ensemble des solutions solides étudiées, le rapport $R_{L,t}(M^{IV})/ R_{L,t}(Ln^{III})$ s'établit entre 0,8 et 1,5, confirmant le caractère congruent du relâchement des cations en solution. La charge et la nature du cation ne paraissent donc pas influencer de manière significative la vitesse de diffusion des différents éléments suivis au sein de la couche de surface.

La comparaison des résultats obtenus pour $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ pour des conditions expérimentales identiques montre des vitesses de dissolution normalisées voisines, comme cela a été observé dans le cas du régime initial (**Partie II-B.1.3.**).

La variation de Log $R_{L,t}$(Ce) en fonction de la fraction de néodyme, x_{Nd}, est présentée sur la **Figure 58A**. Comme pour le régime initial de dissolution, également représenté à titre de comparaison, la valeur de Log $R_{L,t}$ augmente de manière linéaire avec la fraction en néodyme. Une pente voisine de 8 est ainsi obtenue pour le régime thermodynamique, ce qui apparait très proche de celle déterminée pour le régime initial (9,1). La vitesse de dissolution demeure ainsi très fortement dépendante de la fraction en élément trivalent malgré la formation d'une couche de surface. En conséquence, il semble que, du point de vue macroscopique, le seul impact du gel sur la dissolution soit de ralentir le relâchement des éléments constitutifs du solide vers la solution (d'environ un ordre de grandeur, **Figure 58B**). De même, le mécanisme de détachement des éléments constitutifs du solide à l'interface solide altéré / couche gélatineuse est probablement le même que celui intervenant avant la formation de cette couche.

D'autre part, on observe comme attendu que la dissolution lors de ce régime est accélérée par la température. Une augmentation de 15°C de la solution lixiviante augmente ainsi d'un facteur 5 à 10 les cinétiques de dissolution.

Tableau 24. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,t}$ obtenues au cours de la dissolution des solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ dans HNO_3 4M.

x_{Nd}	T (°C)	$R_{L,t}$(Ce) (g.m^{-2}.j^{-1})	$R_{L,t}$(Nd) (g.m^{-2}.j^{-1})	$R_{L,t}$(Nd) / $R_{L,t}$(Ce)
0,100	60	$(2,6 \pm 0,5)\times10^{-5}$	$(3,1 \pm 0,6)\times10^{-5}$	1,2
	75	$(6,9 \pm 1,4)\times10^{-5}$	$(9,3 \pm 1,9)\times10^{-5}$	1,3
	90	$(2,9 \pm 0,6)\times10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,6)\times10^{-4}$	1,0
0,285	2	$(6,7 \pm 1,4)\times10^{-6}$	$(7,9 \pm 1,6)\times10^{-6}$	1,2
	25	$(7,3 \pm 1,5)\times10^{-5}$	$(7,7 \pm 1,5)\times10^{-5}$	1,1
	40	$(1,1 \pm 0,2)\times10^{-4}$	$(1,4 \pm 0,3)\times10^{-4}$	1,3
	60	$(5,3 \pm 1,0)\times10^{-4}$	$(4,8 \pm 1,0)\times10^{-4}$	0,9
	75	$(5,4 \pm 1,1)\times10^{-3}$	$(4,9 \pm 1,0)\times10^{-3}$	0,9
0,340	60	$(1,8 \pm 0,4)\times10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,3)\times10^{-3}$	0,8
0,420	75	$(1,3 \pm 0,2)\times10^{-1}$	$(1,4 \pm 0,2)\times10^{-1}$	1,1
0,590	25	$(2,5 \pm 0,5)\times10^{-4}$	$(2,6 \pm 0,5)\times10^{-4}$	1,0
	60	$(2,2 \pm 0,4)\times10^{-1}$	$(2,5 \pm 0,5)\times10^{-1}$	1,1
	75	$(9,5 \pm 1,9)\times10^{-1}$	$(8,9 \pm 1,8)\times10^{-1}$	0,9
0,675	60	$(7,7 \pm 1,5)\times10^{-1}$	$(5,8 \pm 1,2)\times10^{-1}$	0,8

x_{Nd}	T (°C)	$R_{L,t}$(Th) (g.m^{-2}.j^{-1})	$R_{L,t}$(Nd) (g.m^{-2}.j^{-1})	$R_{L,t}$(Nd) / $R_{L,t}$(Ce)
0,290	25	$(1,5 \pm 0,3)\times10^{-4}$	$(2,1 \pm 0,4)\times10^{-4}$	1,4
	40	$(4,0 \pm 0,8)\times10^{-4}$	$(5,9 \pm 1,2)\times10^{-4}$	1,5
	75	$(1,6 \pm 0,3)\times10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,3)\times10^{-2}$	1,0
	90	$(8,9 \pm 1,8)\times10^{-3}$	$(6,9 \pm 1,4)\times10^{-3}$	0,8

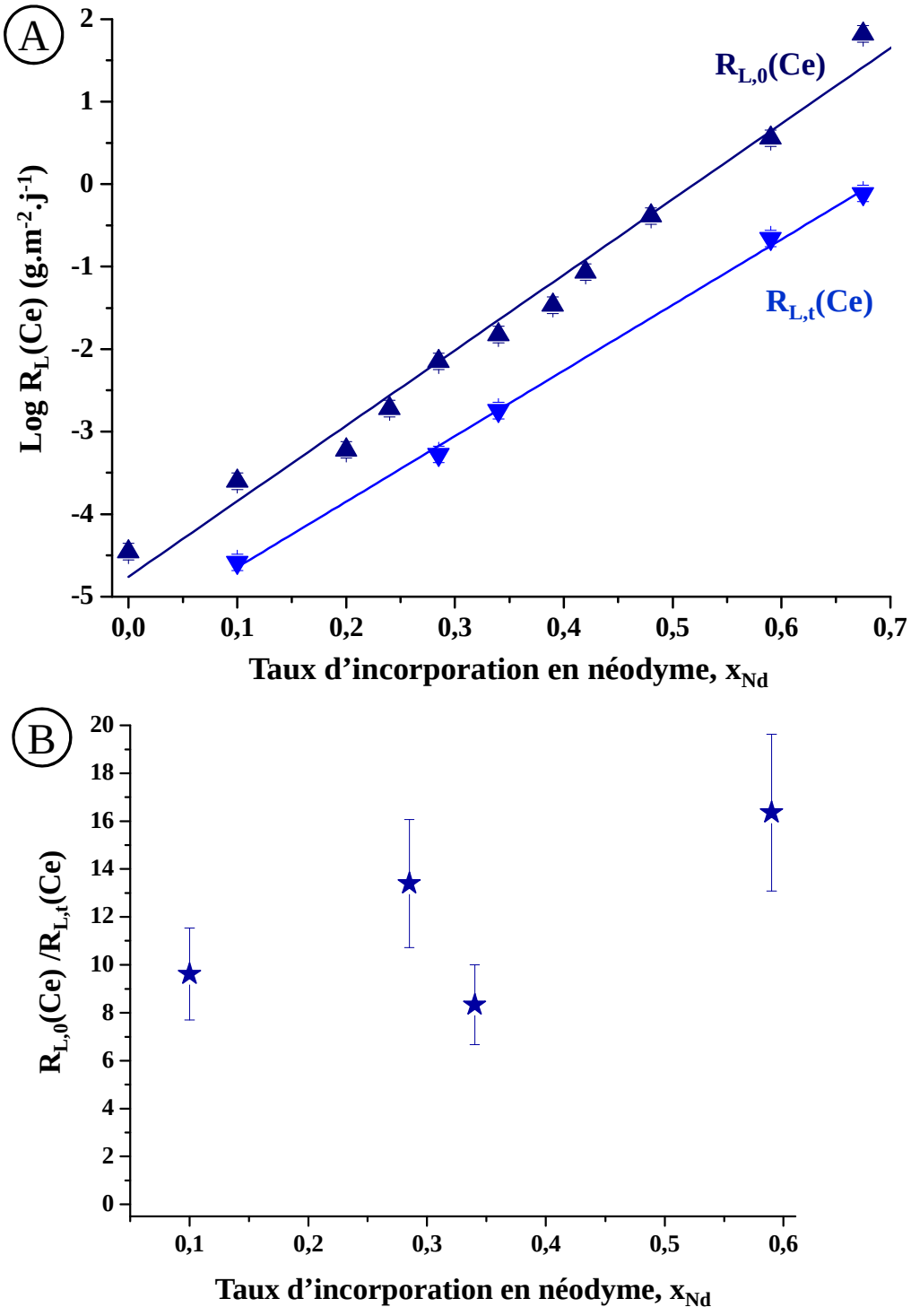


Figure 58. Comparaison des logarithmes des vitesses de dissolution normalisées lors du régime initial $R_{L,0}$ (▲) et après l'apparition de phénomènes thermodynamiques $R_{L,t}$ (▼) relevées lors de la dissolution de solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ **(A)**. L'évolution du rapport $R_{L,0}$(Ce) / $R_{L,t}$(Ce) en fonction de x_{Nd} est également présentée **(B)**[*]

[*] Pour $Ce_{0,325}Nd_{0,675}O_{1,66}$, étant donné l'écart important de la valeur de $R_{L,0}$(Ce) par rapport à la droite de régression dans la Figure 57A, le rapport $R_{L,0}$(Ce) / $R_{L,t}$(Ce) n'a pas été considéré.

L'étude multiparamétrique de la dissolution des oxydes mixtes $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$ (M = Ce, Th) a permis d'estimer les impacts de divers paramètres expérimentaux sur la vitesse de dissolution.

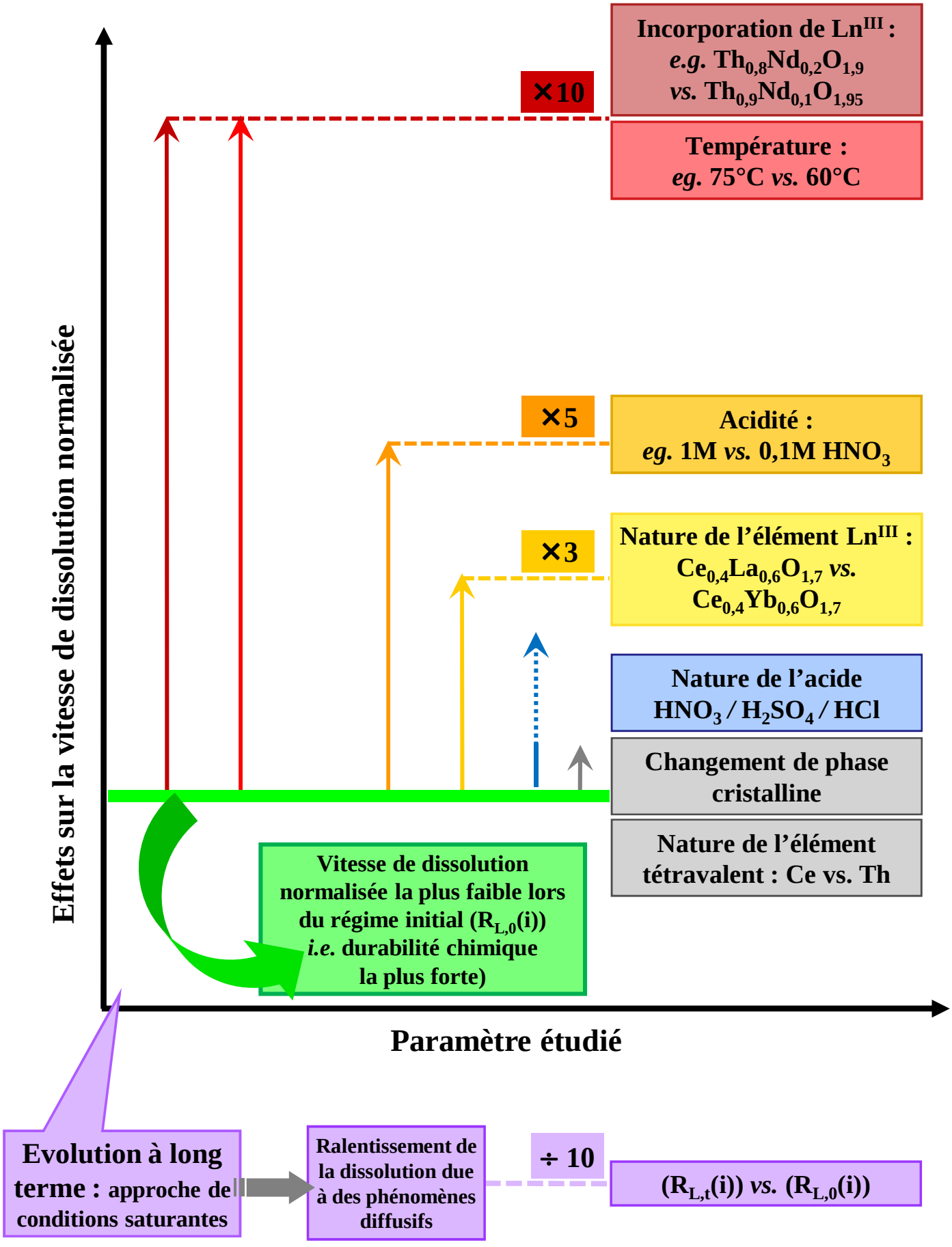
Ainsi, le rôle prépondérant de la présence d'élément trivalent et des lacunes en oxygène associées au sein de la structure de CeO_2 et ThO_2 a été démontré. C'est ainsi que, pour de mêmes conditions expérimentales, la vitesse de dissolution normalisée lors du régime initial des solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ augmente de plus de sept ordres de grandeurs entre CeO_2 et $Ce_{0,325}Nd_{0,675}O_{1,66}$.

La température et l'acidité du milieu de dissolution sont également deux paramètres importants. A cet égard, les valeurs d'énergies apparentes d'activation et d'ordres partiels par rapport à H_3O^+ ont permis de suggérer l'existence de phénomènes de surface guidant la dissolution, tel que cela a été reporté pour de nombreux minéraux[1-19] et matériaux[20-22,51].

Au contraire, la nature de l'acide (HNO_3 / HCl / H_2SO_4) n'influence pas de manière importante la vitesse de dissolution. En revanche, la nature de l'élément lanthanide paraît d'avantage influencer la dissolution des oxydes, très probablement en raison de différences dans les constantes de complexations des cations avec les anions du milieu[70,71]. Ces anions, même s'ils n'influencent que peu les vitesses de dissolution, ont donc un rôle dans le mécanisme de dissolution, et aident vraisemblablement le détachement du complexe activé.

Si la présence de systèmes polyphasés et/ou de phases enrichies en élément lanthanide trivalent peut occasionner un relâchement initial incongruent des constituants, les modifications de structure cristalline, en revanche, ne semblent pas avoir un impact important sur les cinétiques et profils de dissolution. De même, les solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ se comportent de manière similaire vis-à-vis de la dissolution.

Enfin, l'évolution à long terme de la dissolution a également été examinée. Pour la plupart des échantillons étudiés, l'approche de conditions saturantes s'accompagne de la mise en place d'un second régime de dissolution. Dans ces conditions, la présence de phénomènes diffusifs contrôlant le relâchement des éléments du solide vers la solution s'accompagne d'une diminution d'environ un ordre de grandeur de la vitesse de dissolution.


Incorporation de Ln^{III} : *e.g.* $Th_{0,8}Nd_{0,2}O_{1,9}$ *vs.* $Th_{0,9}Nd_{0,1}O_{1,95}$
×10
Température : *eg.* 75°C *vs.* 60°C
×5
Acidité : *eg.* 1M *vs.* 0,1M HNO_3
×3
Nature de l'élément Ln^{III} : $Ce_{0,4}La_{0,6}O_{1,7}$ *vs.* $Ce_{0,4}Yb_{0,6}O_{1,7}$
Nature de l'acide HNO_3 / H_2SO_4 / HCl
Changement de phase cristalline
Nature de l'élément tétravalent : Ce vs. Th
Effets sur la vitesse de dissolution normalisée
Vitesse de dissolution normalisée la plus faible lors du régime initial ($R_{L,0}(i)$) *i.e.* durabilité chimique la plus forte)
Paramètre étudié
Evolution à long terme : approche de conditions saturantes
Ralentissement de la dissolution due à des phénomènes diffusifs
÷ 10
($R_{L,t}(i)$) *vs.* ($R_{L,0}(i)$)

Références Chapitre II

1 M. Lagache, J. Wyart, G. Sabatier, *CR Acad. Sci. Paris*, **1961**, 253, 2296.

2 M. Lagache, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, **1965**, 88, 223.

3 M. Lagache, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1976**, 40,157.

4 H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.

5 W.E. Dibble Jr., W.A. Tiller, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1981**, 45, 79.

6 P. Aagaard, H. Helgeson, *Am. J. Sci.*, **1982**, 282, 237.

7 H. Helgeson, W.M. Murphy, P. Aagaard, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1984**, 78, 2405.

8 W. Stumm, G. Furrer, B. Kunz, *Croat. Chem. Acta*, **1983**, 56, 593.

9 W. Stumm, *« Chemistry of the Solid-Water Interface »*, Wiley, New York, 157, **1992**.

10 K. Hachiya, M. Sasaki, Y. Saruta, N. Mikami, T. Yasunaga, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 23.

11 L. Chou, R. Wollast, *« The chemistry of weathering »*, Eds. J.I. Drever, Reidel, Dordrecht, 75, **1985**.

12 L. Chou, R. Wollast, *Am. J. Sci.*, **1985**, 258, 963.

13 A.C. Lasaga, *« Kinetics of geochemical processes »*, Eds. A.C. White, R.J. Kirkpatrick, *Rev. Mineral.*, **1981**, 8, 1.

14 E.L. Sjöberg,*Geochim. Cosmochim Acta*, **1976**, 40, 441.

15 V. Daux, C. Guy, T. Advocat, J.L. Crovisier, P. Stille, *Chem. Geol.*, **1997**, 142, 109.

16 G. Berger, C. Claparols, C. Guy, V. Daux, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**, 58, 4875.

17 B. Grambow, R. Muller, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 298, 112.

18 A.C. Lasaga, *« Chemical weathering rates of silicate minerals »*, Eds. A.C. White, S.L. Brantley, *Rev. Mineral.*, **1983**, 31, 23.

19 A.C. Lasaga, *J. Geophys. Res.*, **1984**, 89, 4009.

20 N. Clavier, Thèse : *« Elaboration de Phosphate - Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β-PDTU) et de matériaux composites β-PDTU/Monazite à partir de précurseurs cristallisés – Etudes du frittage et de la durabilité chimique. »*, Université Paris-Sud-XI, N° d'Ordre : IPNO-T-04-15, **2003**.

21 A.C. Thomas, thèse : *« Etude de la dissolution du Phosphate Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées »*, Université Paris-Sud-XI, N° d'Ordre : IPNO-T-00-09, **2000**.

22 G. Heisbourg, Thèse : *« Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}M_xO_2$ (M = U, Pu) »* Université Paris-Sud-XI, N° d'Ordre : IPNO-T-03-09, **2003**.

23 A.C. Lasaga, « *Kinetic theory in the earth science* », Eds. Princeton University Press, **1998**.

24 N. Dacheux, N. Clavier, J. Ritt, *J. Nucl. Mater.*, **2006**, 349, 291.

25 G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Ritt, *J. Nucl. Mater.*, **2003**, 321, 141.

26 M. Andersson, K. Jansson, M. Nygren, *Thermochim. Acta*, **1998**, 318, 83.

27 M. Andersson, E. Bakchinova, K. Jansson, M. Nygren, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 265.

28 G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Purans, *J. Nucl. Mater.*, **2004**, 335, 5.

29 R.B. Heimann, T.T. Vandergraaf, *J. Nucl. Mater Sci. Lett.*, **1988**, 7, 583.

30 A.C. Robisson, Note Technique CEA : DRCP/SCPS/2002/01, **2002**.

31 J.L. Ryan, L.A. Bray, *« Actinides separation »*, American Chemical Society, Washington D.C., **1980**, 499.

32 A.L. Uriarte, R.H. Rainey, *« Dissolution of high-density UO_2, PuO_2 and UO_2-PuO_2 pellets in inorganic acids »*, Rapport ORNL-3695, **1965**.

33 G.P. Nikitina, G.C. Gridasov, A.A. Listopadov, I.N. Zhukova, V.V. Yakovlev, *Radiochemistry*, **1995**, 37, 365.

34 F. Juillet, J.M.Adnet, M. Gasgnier, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1997**, 224, 137.

35 L. Joret, G. Cote, D. Bauer, *Hydrometallurgy*, **1997**, 45, 1.

36 H.D. Greiling, K.H. Lieser, *Radiochim. Acta*, **1984**, 35, 79.

37 M.E. Shying, T.M. Florence, D.J. Carswell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 3493.

38 M. Akabori, T. Shiratori, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **1994**, 31, 539.

39 N.N. Mirashi, S. Chaudhury, S.K. Aggarwal, *Microchem. J.*, **2010**, 94, 24.

40 E. Östhols, M. Malmström, *Radiochim. Acta.*, **1995**, 68, 113.

41 L. Claparède, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy, *Inorg. Chem.*, dx.doi.org/10.1021/ic201699t, **2011**.

42 S.Hubert, G. Heisbourg, N. Dacheux, P. Moisy, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2064.

43 S.Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 297, 206.

44 L. Claparède, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9059.

45 K. Barthelet, Rapport de DEA, Université Paris-Sud-XI, **1999**.

46 N. Dacheux, E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, R. Podor, J. Aupiais, S. Szenknect, *J. Nucl. Mater.*, **2010**, 404, 33.

47 M. Wintergerst, N. Dacheux, F. Datcharry, E. Herms, B. Kapusta, *J. Nucl. Mater.*, **2009**, 393, 369

48 V. Bellière, G. Joorst, O. Stephan, F.M.F. de Groot, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 9984.

49 M.-F. Luo, Z.-L. Yan, L.-Y. Jin, M. He, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 13068.

50 Y. Lei, Y. Ito, N.D. Browning, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, 85, 2359.

51 N. Hingant, thèse : *«Synthèse, frittage, et caractérisation de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV) : Influence de la méthode de préparation du précurseur.»*, Université Paris-Sud XI, Orsay, N° d'Ordre : IPNO-T-08-08, **2008**.

52 J.C. Conesa, *Surf. Sci.*, **1995**, 339, 337.

53 F. Tocino, Rapport de stage de Master 1 - CSMP : *« Etude de la dissolution d'oxydes mixtes : Influence de la structure et de la microstructure »*, Université Montpellier II, **2011**.

54 S.T. Sto, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, 65, 360.

55 A.Y. Kuznetsov, V.V. Solov'eva, E.P. Buchikhin, A.M. Chekmarev, *Russ. J. Appl. Chem.*, **2007**, 80, 1767.

56 E.H. Oelkers, F. Poitrasson, *Chem. Geol.*, **2002**, 191, 73.

57 O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 957.

58 N. Harouiya, C. Chaïrat, S.J. Köhler, R. Gout, E.H. Oelkers, *Chem. Geol.*, **2007**, 244, 554.

59 N. Dacheux, N. Clavier, A.-C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.-E. Lartigue, C. Guy, *C.R. Chimie*, **2004**, 7, 1141.

60 Y. Chen, S.L. Brantley, *Chem. Geol.*, **1998**, 147, 233.

61 N.M. Rose, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1991**, 55, 3273.

62 I. Grenthe, I. Puigdomenech, *« Modelling in aquatic chemistry »*, OECD, Nuclear Energy Agency, Paris, **1997**.

63 K.S. Pitzer, G. Mayorga, *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 2300.

64 V. Neck, J.I. Kim, *Radiochim. Acta*, **2001**, 89, 1.

65 I.I. Diakonov, K.V. Ragnarsdottir, B.R. Tagirov, *Chem. Geol.*, **1998**, 151, 327.

66 C. Alliot, B. Grandbow, C. Landesman, *J. Nucl. Mater.*, **2005**, 346, 32.

67 N. Dacheux, A.-C. Thomas, B. Chassigneux, E. Pichot, V. Brandel, M. Genet, *« Scientific basis for nuclear waste managment XXII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. »*, D.J. Wronkiewicz, J.H. Lee Editions, **1999**, 556, 85.

68 M. Aizenshtein, T.Y. Shvareva, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93, 4142.

69 « *CRC Handbook of Chemistry and Physics* », D. R. Lide ed., CRC Press, Boca Raton, 90ème édition, **2009**.

70 C. Bonal, J.-P. Morel, N. Morel-Desrosiers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94, 1431.

71 A. Ruas, P. Moisy, J.-P. Simonin, O. Bernard, J.-F. Dufrêche, P. Turq, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 5243.

72 H. Kanno, J. Hiraishi, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2787.

73 M. Isabel Cabaço, M.I. de Barros Marques, A.M. Gaspar, M. Alves Marques, M. Margarida Costa, *J. Mol. Liq.*, **2007**, 136, 323.

74 P.G. Zverev, T.T. Basiev, V.V. Osiko, A.M. Kulkov, V.N. Voitsekhovskii, V.E. Yakobson, *Opt. Mater.*, **1999**, 11, 315.

75 Z. Han, Y. Qian, S. Yu, K. Tang, H. Zhao, N. Guo, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4380.

76 S. Gopalan, S.C. Singhal, *Scripta Mater.*, **2000**, 42, 993.

CHAPITRE III : Conséquences de l'évolution microstructurale lors de la dissolution d'échantillons frittés et pulvérulents

III.A. Dissolution d'échantillons frittés

Afin d'examiner l'influence de la morphologie des oxydes mixtes sur les vitesses de dissolution, plusieurs tests de lixiviation ont été réalisés sur des échantillons frittés dont les caractéristiques ont été détaillées au **Chapitre I.D-4**.

III.A.1. Aspects cinétiques

Les courbes de dissolution de l'oxyde $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ sous formes pulvérulente et frittée (HNO_3 4M, 90°C) sont présentées dans la **Figure 59**. Dans un premier temps, seul le pourcentage de solide relâché a été considéré (**Figure 59A**) tandis que la normalisation par rapport à la surface réactive initiale a été appliquée par la suite (**Figure 59B**).

Ainsi, il est évident que les deux échantillons sont dissous selon des vitesses « brutes » extrêmement différentes. En effet, 82% du solide initial est dissous au bout de sept jours dans le cas de l'échantillon pulvérulent contre seulement 0,25% pour la pastille frittée.

Néanmoins, la normalisation confirme que cette différence est majoritairement attribuable à l'écart de surface réactive (facteur d'environ 250). A ce titre, les vitesses de dissolution obtenues après normalisation s'établissent alors pour l'échantillon fritté à $R_{L,0}(Ce) = (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-1}$ g.m^{-2}.j^{-1} contre $R_{L,0}(Ce) = (1,3 \pm 0,1) \times 10^{-1}$ g.m^{-2}.j^{-1} pour la poudre). Ces vitesses lors du régime initial sont ainsi très proches. La morphologie du solide semble donc n'avoir qu'une incidence limitée sur les cinétiques de dissolution de tels oxydes, comme cela a été reporté pour d'autres systèmes dans la littérature[1,2]. Par la suite, la quantité importante de solide dissous dans le cas de la poudre conduit à une forte diminution de la vitesse en raison de la diminution de surface réactive et/ou de la formation de couche(s) passivante(s) à la surface du solide.

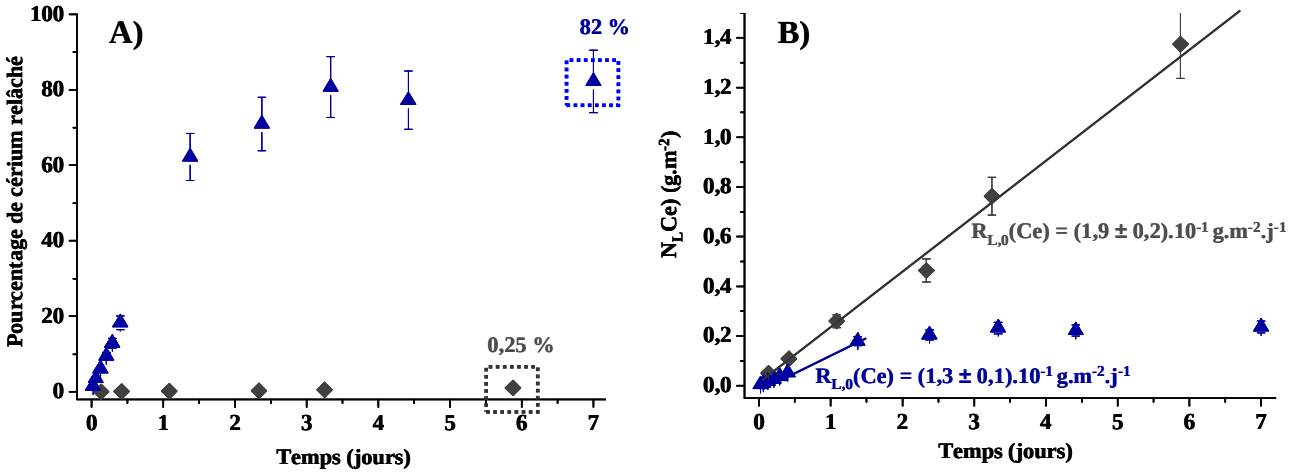


Figure 59. Progression de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ en conditions statiques à l'état pulvérulent (▲) ou sous forme de fritté (◆). L'avancement de la dissolution est suivie par l'évolution du pourcentage de cérium relâché **(A)** et par le suivi de la perte de masse normalisée N_L(Ce) **(B)**.

De manière à éviter l'apparition de conditions saturantes au sein du lixiviat, plusieurs expériences de dissolution de frittés ont été entreprises en conditions dites « dynamiques », c'est-à-dire en considérant un renouvellement continu de la solution (**Chapitre II.A-4**).

Les évolutions des pertes de masses cumulées mesurées lors de la dissolution de $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ **(A)** et $Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ **(B)** sont présentées sur la **Figure 60**. Dans les deux cas, un relâchement initial plus important du néodyme est constaté, très probablement du fait d'un enrichissement de la surface en cet élément et/ou à la présence d'une phase minoritaire enrichie en néodyme comme cela a été signalé pour les échantillons pulvérulents. Après une semaine de traitement, un régime congruent est néanmoins retrouvé pour $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ ($R_{L,0}$(Ce) = (5,9 ± 0,6) × 10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1} ; $R_{L,0}$(Nd) = (8,3 ± 0,8) × 10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1}).

Au contraire, la dissolution de $Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ demeure incongruente durant les trois semaines de dissolution ($R_{L,0}$(Nd) / $R_{L,0}$(Th) = 5,3). Cela s'explique probablement par la très faible fraction de solide relâchée (moins de 0,1%). La durée de lixiviation est donc ici insuffisante pour éliminer totalement la contribution des zones enrichies en néodyme et retrouver ainsi un régime de dissolution congruent. Cependant, quel que soit l'échantillon considéré, la vitesse de dissolution normalisée $R_L(M^{IV})$ paraît peu influencée par le relâchement initial préférentiel du néodyme. Une vitesse $R_{L,0}$(Th) = (1,5 ± 0,2) × 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1} a ainsi été déterminée par régression des points sur l'intervalle de temps allant de 9 à 20 jours. Cette dernière valeur est proche de celle obtenue pour $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, ce qui confirme que les oxydes à base de thorium ou de cérium se dissolvent suivant des vitesses similaires.

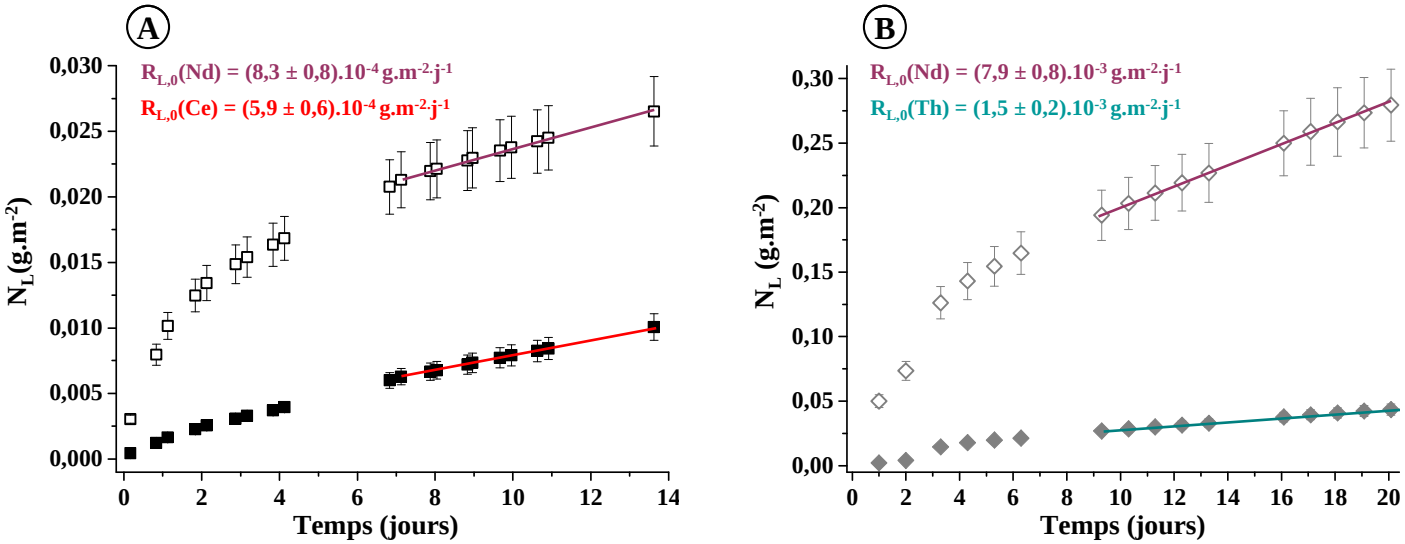


Figure 60. Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Ce), N_L(Th) et N_L(Nd) obtenues lors de la dissolution des composés $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ **(A)** et $Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ **(B)**. Les symboles pleins correspondent au suivi du cation tétravalent (Ce, Th) tandis que les symboles vides correspondent au suivi du néodyme.

Les vitesses de dissolution au régime initial ($R_{L,0}$) obtenues pour l'ensemble des expérimentations réalisées sur des échantillons frittés en modes dynamique et statique sont reportées dans le **Tableau 25** et comparées aux valeurs obtenues lors des dissolutions d'échantillons pulvérulents.

Ainsi à composition identique, des vitesses de dissolution normalisées similaires sont obtenues quels que soient la morphologie et le mode de dissolution considérés. Les variations importantes notées pour certains échantillons, *e.g.* pour le fritté $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ en conditions statique (0,1 g.m^{-2}.j^{-1}) et dynamique (4,5.10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1}) peuvent être attribuées aux fortes incertitudes associées à la détermination de la surface spécifique des échantillons frittés et à leur évolution en cours de la dissolution.

D'autre part, comme pour les échantillons pulvérulents, la fraction d'élément lanthanide influence fortement les vitesses de dissolution des frittés. Par exemple, la vitesse de dissolution normalisée de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ est ainsi environ 100 fois plus rapide que celle relevée pour $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ dans les mêmes conditions expérimentales.

Enfin, la comparaison des échantillons incorporant environ 30% de néodyme ou d'erbium (HNO_3 4M, T = 90°C, conditions statiques) confirme une diminution de la vitesse de dissolution normalisée avec le numéro atomique de l'élément lanthanide incorporé.

Tableau 25. Comparaison des vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}$ déterminées lors d'études de la dissolution d'échantillons pulvérulents et frittés en modes statique et dynamique (HNO_3 4M).

Echantillon	Température (°C)	$R_{L,0}(M^{IV})$ g.m^{-2}.j^{-1}		
		Poudre (conditions statiques)	Fritté	
			Conditions statiques	Conditions dynamiques
$Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$	90	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	-	$(8,0 \pm 0,8) \times 10^{-3}$
$Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$	90	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ †	$(8,3 \pm 0,8) \times 10^{-4}$
$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$	90	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(2,1 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	$(5,9 \pm 0,6) \times 10^{-3}$
$Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$	90	$(6,9 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(6 \pm 3) \times 10^{-3}$	-
$Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$	60	3,6 ± 0,4	1,6 ± 0,8	-
$Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$	60	200 ± 20	430 ± 40	-

† Dissolution réalisée dans HNO_3 2M sur la solution solide $Ce_{0,91}Nd_{0,09}O_{1,955}$ [2].

III.A.2. Evolution microstructurale

Préambule. L'évolution microstructurale des échantillons frittés de composition $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$, $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$, $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ et $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$, a été suivie par microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) en cours de dissolution dans HNO_3 4M. Pour cela, les pastilles sont régulièrement sorties du milieu réactionnel, rincées à l'aide d'eau distillée (pour limiter la présence d'acide qui peut dégrader la chambre et la colonne du MEB) et placées sans préparation préalable à l'intérieur de la chambre du MEB. Les observations s'effectuent alors en conditions environnementales, sous atmosphère d'eau (250 à 400 Pa), ce qui permet ainsi de préserver les éventuelles phases hydratées de surface pouvant être détruites (déshydratées) sous vide poussé.

III.A.2.1. Evolution microstructurale des frittés $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$

Les clichés enregistrés par MEBE de la surface d'une même pastille de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ lixiviée dans HNO_3 4M à T = 90°C sont présentés sur la **Figure 62**. La surface étudiée est identique pour chaque observation (hormis à partir de 50 jours où les changements microstructuraux deviennent trop importants pour permettre de retrouver la

même zone d'étude). Parallèlement, l'évolution de la perte de masse normalisée est suivie (**Figure 61**).

Un suivi similaire d'un échantillon fritté de $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ est présenté sur la **Figure 63**. Ce dernier présente une vitesse de dissolution similaire à $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (**Tableau 25**) et a permis l'enregistrement d'images globalement de meilleure qualité. On utilisera donc les résultats de cette seconde étude pour confirmer les observations réalisées sur $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$.

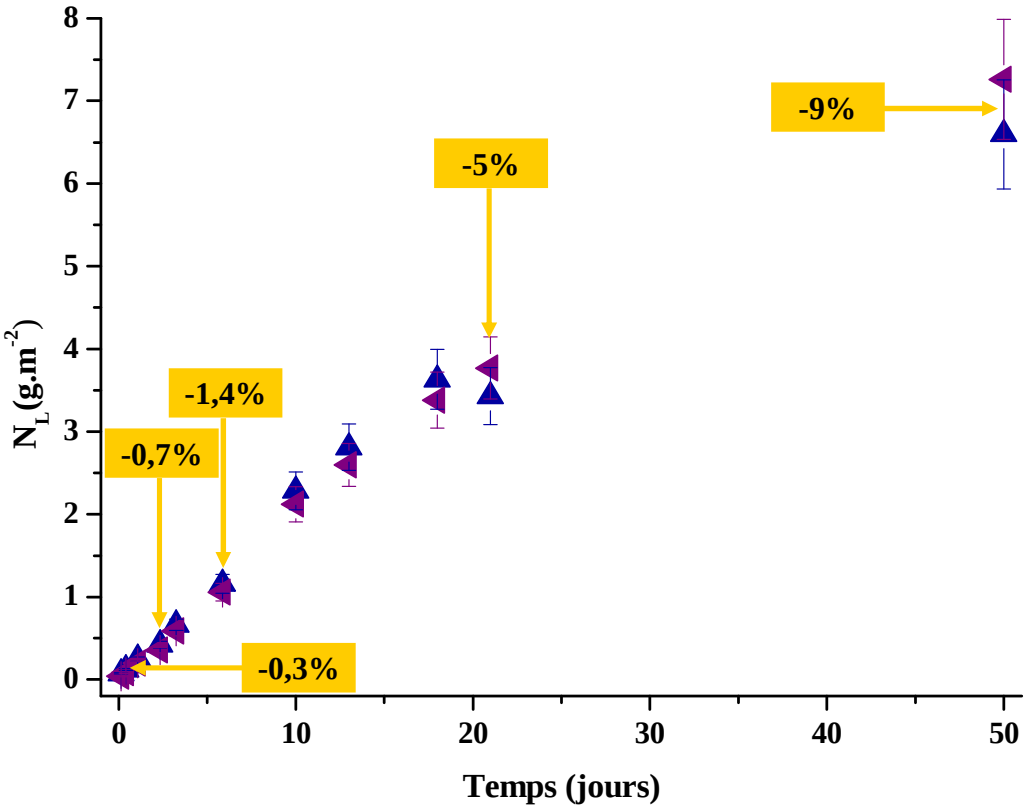


Figure 61. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Ce)$ (▲) et $N_L(Nd)$ (◀) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$. Les différents pourcentages indiqués traduisent les fractions relatives de solide dissous à l'instant considéré.

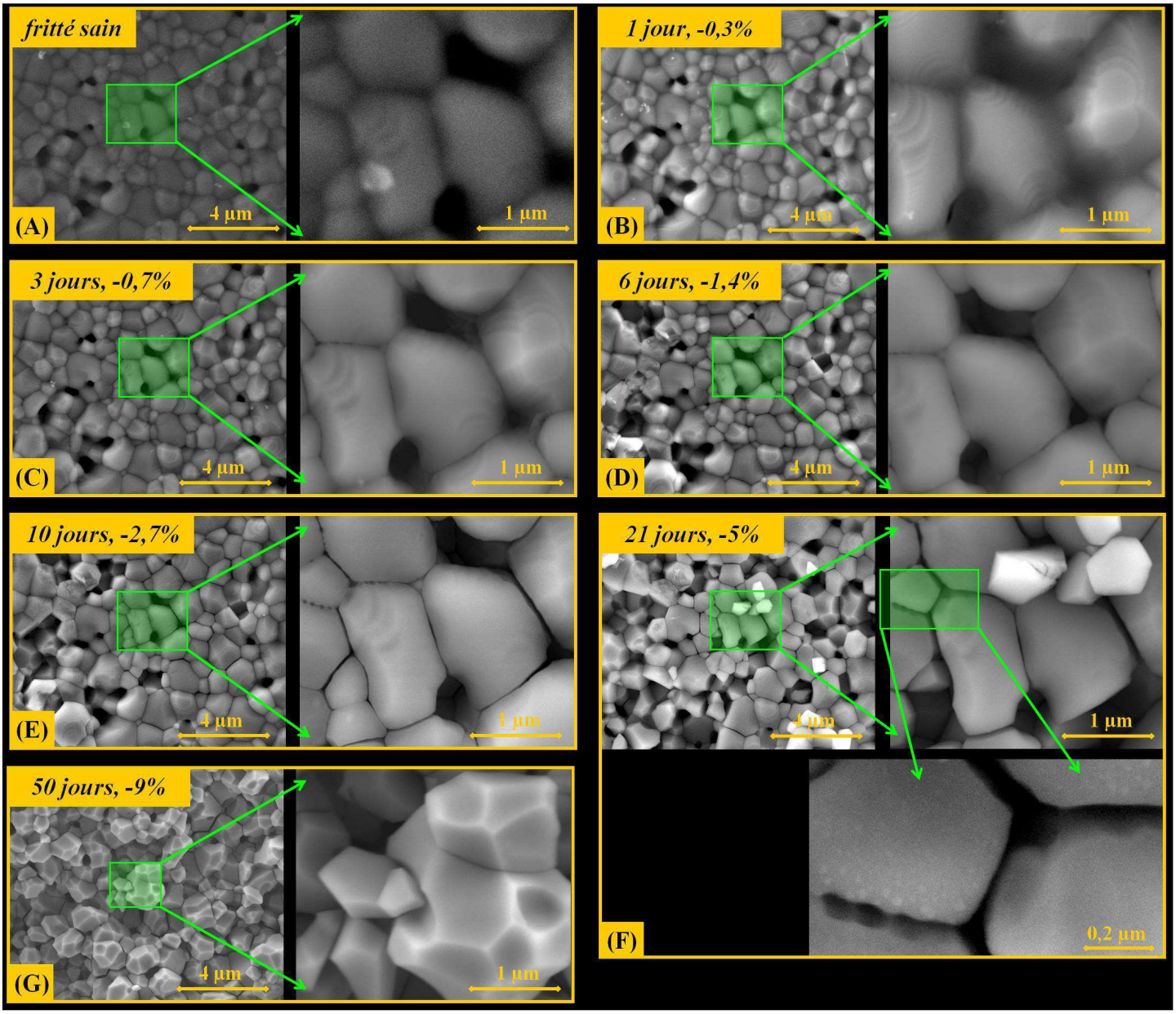


Figure 62. Observations par MEBE (excepté à t = 0, **A**, vide poussé) de la surface d'une pastille de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ lors de sa dissolution (HNO_3 4M, T = 90°C). Le pourcentage indiqué sur chaque image traduit les fractions relatives de solide dissous à l'instant considéré.

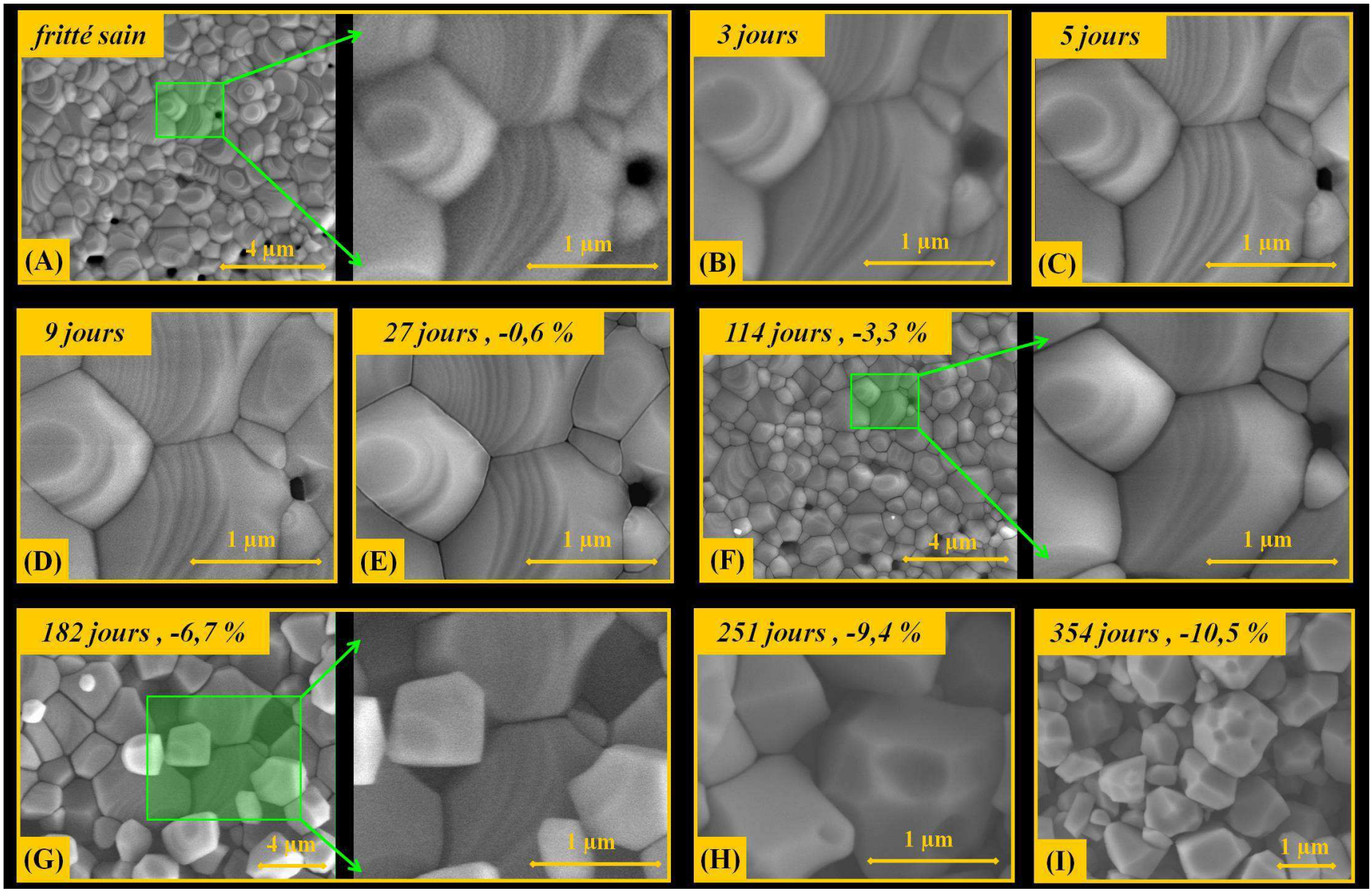


Figure 63. Observations par MEBE (excepté à t = 0, **A**, vide poussé) de l'évolution de la surface d'une pastille de $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ en cours de dissolution (HNO_3 4M, 90°C). Les pourcentages notés indiquent les fractions relatives de solide dissous à l'instant considéré.

Dissolution au niveau des joints de grains. A l'état initial, les solutions solides sont constituées de grains de taille allant généralement de 0,2 à 2 µm. De plus, l'affinement de type Rietveld d'un diagramme DRX d'une pastille broyée de composition identique conduit à une taille moyenne de domaine cohérent de 180 nm (anisotropie de 14 nm), ce qui indique que chaque grain est donc constitué d'une ou plusieurs cristallites de forme cubique. Par ailleurs, des formes de stries, caractéristiques d'une croissance conchoïdale des grains lors de l'étape de frittage, sont observées à la surface des grains et sont particulièrement visibles sur les grains les plus larges de $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ (**Figure 63**).

Pendant les premiers jours de dissolution, *i.e.* jusqu'à 10 jours pour $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (**Figure 62E**) et jusqu'à 27 jours pour $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ (**Figure 63E**), aucune modification nette de la topologie de la surface des grains n'est remarquée. Cependant, dans les mêmes temps, un creusement progressif des joints de grains est observé. Les joints de grains apparaissent ainsi comme des zones de dissolution préférentielles, comme cela a déjà été mentionné, notamment lors de la lixiviation de $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ [3] ou de certains matériaux phosphatés[4].

Pour $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$, il a en outre été possible de suivre l'évolution de l'espace intergranulaire, c'est-à-dire l'espace séparant deux grains initialement jointés au cours de la réaction de dissolution (**Figure 64**). La dissolution de cette zone s'effectue alors selon deux régimes. Le premier s'établit entre 0 et 9 jours d'altération et est suivi au-delà d'un second régime pour lequel un net ralentissement de l'ouverture des joints de grains est constaté.

La jonction de deux grains s'opposant selon deux plans cristallins distincts (interface de grains incohérente) conduit généralement à la formation d'une zone tampon au niveau du joint de grain de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur[5-7]. Cette zone présente un ordre cristallin détérioré, voire un état amorphe[6] et peut éventuellement conduire à la formation de phases de compositions chimiques différentes du matériau[5]. Dans le cas d'oxydes mixtes de compositions proches de ceux traités lors de ce travail, la ségrégation du gadolinium vers les joints de grains d'un oxyde fritté $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ sur une épaisseur de 5 à 10 nanomètres a déjà été observée[8]. Une composition enrichie en élément lanthanide trivalent avoisinant la formule $Ce_{0,6}Gd_{0,4}O_{1,8-\varepsilon}$ a alors été mise en évidence au niveau des joints de grains.

Un enrichissement en élément lanthanide trivalent et donc en lacunes en oxygène au sein des joints de grains est donc fortement envisageable dans les systèmes ici étudiés et conduit à une dissolution préférentielle de telles zones. De même, l'état de cristallisation dégradé entraine une énergie de cohésion plus faible dans ces zones[9] ainsi qu'à une plus grande densité de défauts cristallins[2] ce qui peut conduire à des vitesses de dissolution

supérieures au niveau de telles zones. Ainsi, le premier régime de dissolution observé pour $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ entre 0 et 9 jours est vraisemblablement majoritairement associé à la dissolution du matériau au niveau des joints de grains.

Dans ces conditions, la variation de la distance intergranulaire en fonction du temps de dissolution permet d'obtenir une vitesse indicative de la dissolution du matériau au niveau des joints de grains. En supposant que la masse volumique du matériau au sein des joints de grains est égale à celle calculée à partir de la valeur de paramètre de maille (déterminée dans cette étude : 7,51 $g.cm^{-3}$) et que les joints de grains constituent des surfaces planes, une vitesse de dissolution de 7×10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$ a ainsi pu être déterminée pour ces conditions expérimentales[*].

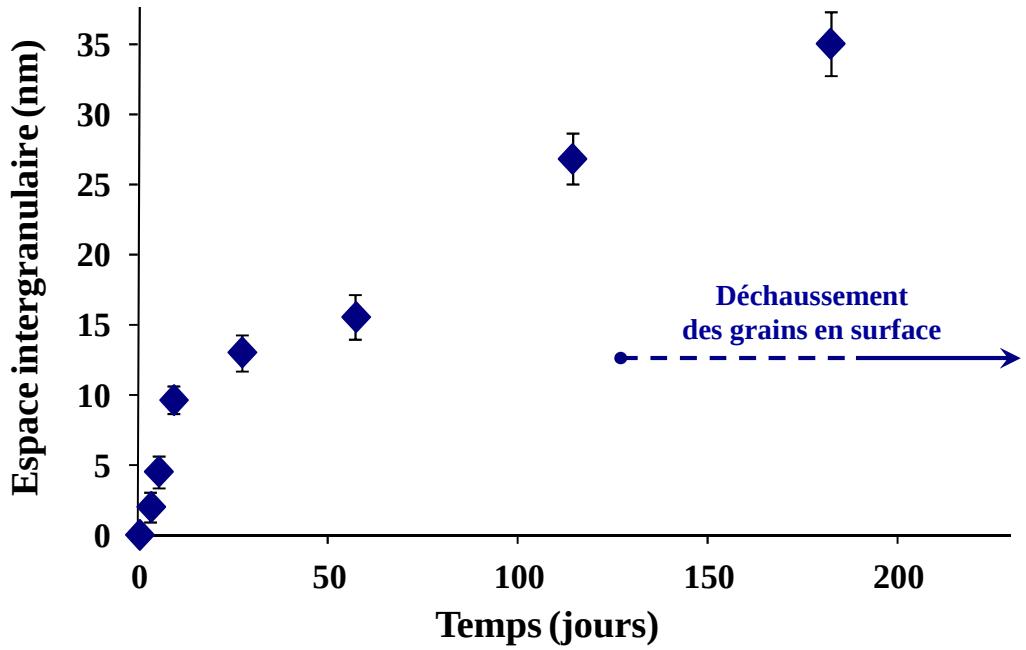


Figure 64. Evolution de la distance intergranulaire moyenne mesurée lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ (HNO_3 4M à T = 90°C) déterminée à partir des micrographies obtenues par MEBE (**Figure 63**).

Dissolution de la surface des grains. L'altération des grains eux-mêmes se traduit par la disparition progressive des stries à la surface des grains (**Figures 62C, D et E** et **Figures 63E, F et G**). Ces observations indiquent ainsi que la dissolution du matériau s'effectue sur toute la surface accessible des grains selon une vitesse plus lente que celle mise en évidence pour les joints de grains.

[*] Cette valeur ne peut néanmoins être comparée à une vitesse déterminée à partir des concentrations mesurées en solution, celles-ci étant inférieures à la limite de détection de l'appareil d'ICP-AES dans l'intervalle de temps considéré.

Dans ces conditions, la diminution de taille des grains peut aussi être suivie par l'évolution de l'espace intergranulaire (**Figure 64**). Une vitesse de dissolution normalisée de 1×10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1} est ainsi déterminée à partir des mesures effectuées entre 9 et 182 jours.
Cette valeur est cependant environ 60 fois plus faible que la vitesse déterminée *via* les mesures de l'évolution de la concentration en cérium en solution dans ce même temps ($R_L(Ce) = (6,6 \pm 1,3) \times 10^{-2}$ g.m^{-2}.j^{-1}). Cette différence provient vraisemblablement de la contribution de la dissolution des joints de grains initialement inaccessibles par la solution (car situés au cœur de la pastille) et progressivement révélés par le creusement du matériau au niveau des joints de grains. Cela confirme donc la dissolution préférentielle du matériau fritté au niveau des joints de grains.

Evolution microstructure à long terme. Dans le cas de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (**Figure 62D**), la progression de la réaction de dissolution en surface des grains conduit au détachement entre 6 et 50 jours de la première épaisseur de grains en surface.
Dans le même temps, deux autres phénomènes sont observés à la surface du matériau. Tout d'abord, la formation à la surface des grains de phases mesurant moins de dix nanomètres a été mise en évidence après 21 jours pour de dissolution (points clairs visibles sur le bord des grains dans la **Figure 62F**. La taille de ces objets étant très réduite, il n'est pas à exclure que ceux-ci aient également été présents auparavant, mais n'aient pu être clairement mis en évidence. Ces phases peuvent correspondre à une phase précipitée ou au début de la formation de la phase gélatineuse.
D'autre part, les **Figures 62F**, **H** et **I** révèlent qu'à partir d'environ 10% de solide dissous, la forme des grains est considérablement modifiée par l'attaque chimique. En effet, les facettes des grains se creusent, conduisant à la formation de « puits de corrosion » ou « piqûres » par analogie avec les termes employés lors d'études de corrosion de métaux[10]. La formation de ces puits de corrosion sera détaillée dans l'étude suivante, lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$.

III.A.2.2. Evolution microstructurale d'un fritté $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$

Afin de caractériser les modifications morphologiques d'une solution solide de type C, la progression de la dissolution d'une pastille frittée de composition $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ (HNO_3 4M, T = 60°C) a été suivi parallèlement par ICP-AES et par MEBE (**Figure 65**).

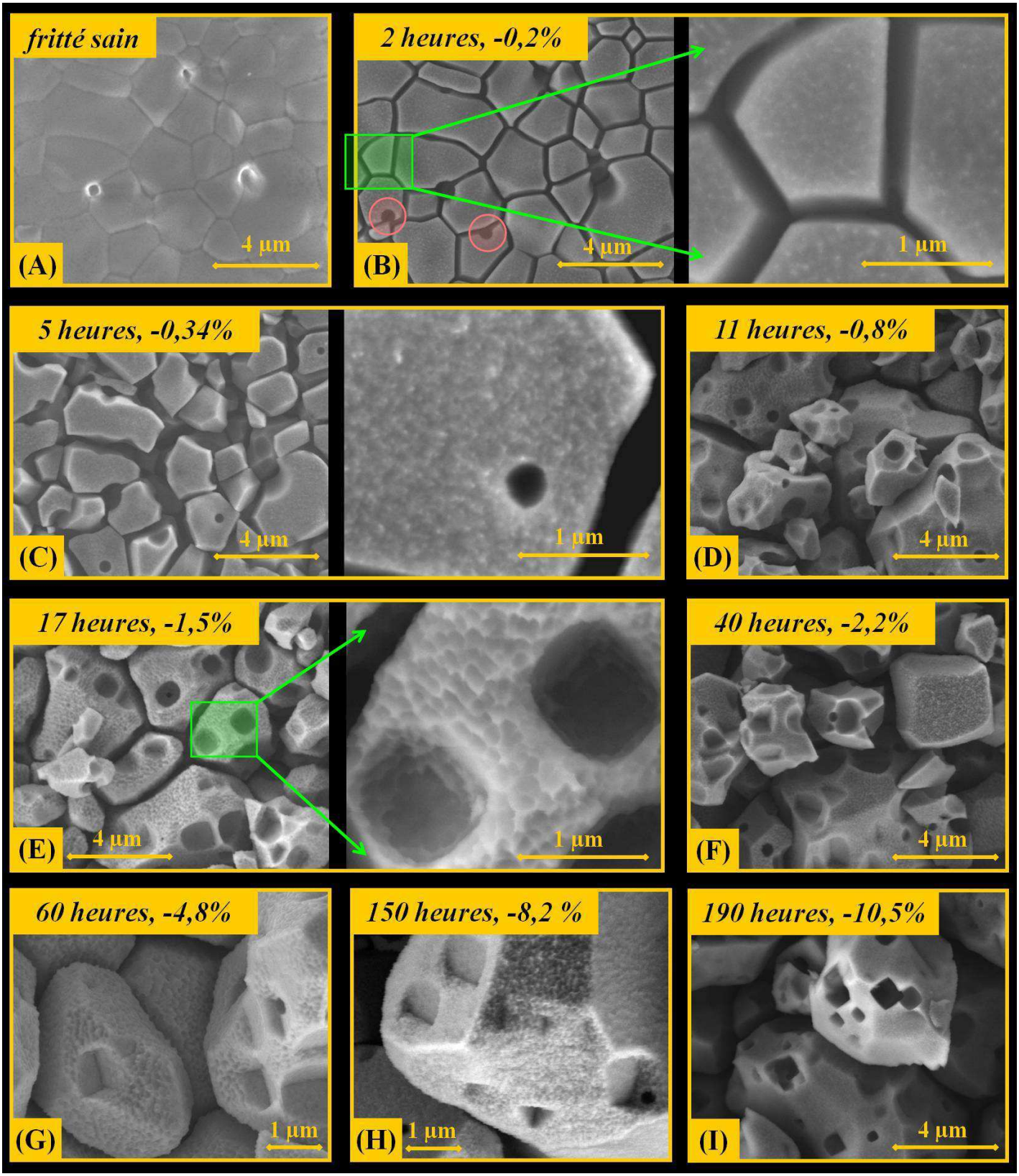


Figure 65. Observations par MEBE (excepté à t = 0 **(A)**) d'un échantillon fritté de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ en cours de sa dissolution dans HNO_3 4M à 60°C. Les clichés **A**, **B** et **C** correspondent à la même zone d'étude. Les pourcentages notés indiquent les fractions relatives de solide dissous à l'instant considéré.

A l'état initial, le fritté présente une très bonne densification de surface associée à une faible porosité. Il est constitué de grains de 0,5 à 5 µm, eux-mêmes composés de cristallites mesurant en moyenne 170 nm (anisotropie de 30 nm). Lors des premiers instants de traitement, la dissolution est observée initialement au niveau des joints de grains (**Figure 65B**), une zone de dissolution préférentielle déjà mise en évidence pour $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (**Figure 62**).

Formation et développement des puits de corrosion. La comparaison des **Figures 65A** et **B** révèle par ailleurs la formation de « puits de corrosion », déjà évoqués pour les solutions solides $Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$ (**Figures 63H** et **I**) et $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (**Figure 62G**). Tandis que ces puits apparaissent lorsque la fraction de matériau dissous atteint une dizaine de pourcents pour ces deux échantillons, ils sont observés dès 0,17% de fraction dissoute pour $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ (cercles rouges sur la **Figure 65B**).

Par la suite, la taille et le nombre de puits de corrosion augmentent au cours de la dissolution (**Figures 65B** à **D)**. Ceux-ci se forment également au centre des grains. D'une forme initiale ovoïdale ou cylindrique, les puits de corrosion se stabilisent progressivement vers un aspect parallélépipédique ou cubique (**Figure 65G**).

De tels faciès ont déjà été reportés lors de la dissolution de métaux d'alliages[11-13], d'oxydes[14-16] et de manière plus détaillée dans les minéraux naturels[15-21]. Par exemple, Pina *et al.*[19] ont observé par AFM la dissolution d'une face de clivage (001) d'un échantillon naturel de phosgénite ($Pb_2Cl_2CO_3$, groupe d'espace *P*4/*mbm*). Deux mécanismes de dissolution ont alors été mis en évidence :

- Le premier consiste au retrait sur de très faibles épaisseurs (quelques unités de maille cristalline) de plaques carrées en surface qui s'étendent ensuite latéralement avec l'avancement de la dissolution sans creuser le matériau. Cette dissolution préférentielle est associée à la présence de défauts d'alignement cristallins (dislocations coins[22]). Ce type de dissolution préférentielle est dans notre cas envisageable, mais la résolution topologique du MEBE est insuffisante pour observer de tels détails. Dans un second temps, un creusement plus massif de la surface par empilement de ces « marches »[14,19-21], conduit à la formation de puits de forme carrée de plusieurs dizaines de nanomètres de profondeur, semblables à certains des puits observés sur la **Figure 65H** (situés sur la gauche du cliché).
- Le second mécanisme conduisant au creusement de puits de forme pyramidale, plus largement observés lors de la dissolution de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ (**Figures 65F** à **H**)

provient d'un autre défaut d'arrangement cristallin, appelé dislocation vis[22]. Dans le cristal initial, ce défaut est situé le long de la droite passant par la base et le sommet de la forme pyramidale obtenue, ce qui explique la trajectoire du creusement.

D'autre part, l'obtention d'une forme pyramidale plutôt que d'une forme conique peut être expliquée selon le modèle TLK[23] (*Terrace-Ledge-Kink*) par la dissolution préférentielle d'atomes (ou de cristallites) situés en position « coin » (*Kink*) par rapport à celle des atomes (ou cristallites) en position « crête » (*Ledge*)[16-18] (**Figure 66**). Dans le cas de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$, l'obtention de puits cylindrique ou conique au début du processus de creusement (**Figures 65B** à **F**) pourrait provenir d'une différence de vitesse relativement faible par rapport aux minéraux cités entre la dissolution des « coins » et des « crêtes » ce qui retarde le développement des formes pyramidales.

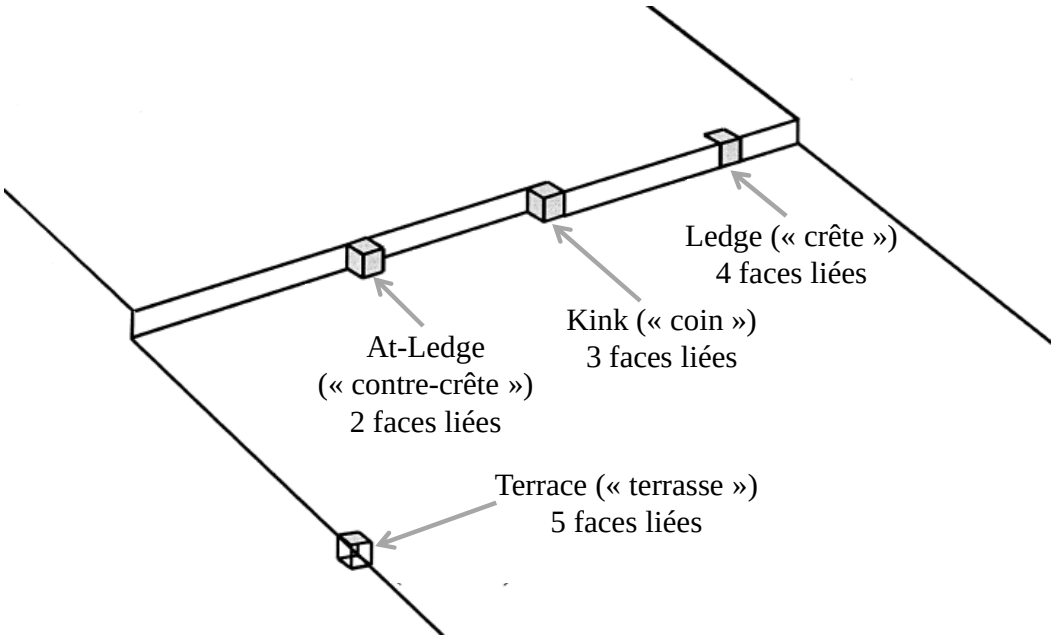


Figure 66. Schéma explicatif du modèle TLK (d'après Gautier *et al.*[16]).

Evolution à la surface des grains. Entre 0,2% (**Figure 65B**) et 1,5% (**Figure 65E**) de solide dissous, la surface des grains acquiert un aspect de plus en plus rugueux et des « crénelages » de l'ordre de 100 à 200 nm sont progressivement formés. Les cristallites constituant les grains mesurant en moyenne 170 nm, il parait ainsi vraisemblable que cette rugosité de surface soit liée au détachement des cristallites de surface de manière analogue à celui des grains après dissolution des joints de grains. Il peut également s'agir d'un mécanisme de dissolution « cristallite par cristallite », le lent décrochement des premiers

atomes d'un plan cristallin entraine alors la dissolution rapide du reste de la cristallite, laissant ainsi la surface du grain altérée de manière inhomogène.

Dans les deux cas, l'évolution microstructurale et donc, corrélativement, la vitesse de dissolution des pastilles frittées de $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ apparaissent liées à la taille des cristallites constitutives des grains. Un tel phénomène a par ailleurs été mis en évidence au sein du laboratoire pour plusieurs types d'échantillons pulvérulents[2].

III.A.2.3. Evolution microstructurale de l'échantillon polyphasé $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$

Afin d'étudier l'évolution microstructurale d'échantillons frittés polyphasés lors de la dissolution, le composé $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ a été placé dans HNO_3 4M à T = 60°C et a été régulièrement observé par MEBE (**Figure 67**), tandis que des prélèvements réguliers de la solution ont permis, après analyse par ICP-AES, de suivre le relâchement des éléments en solution (**Figure 68A**).

Comme cela a été décrit précédemment, la surface du fritté est initialement composée de grains micrométriques correspondant à la phase cubique de type C (**Figure 67A**). Par ailleurs, les grains associés à la phase de type A sont disposés le long de certains joints de grains de la phase de type C (grains d'aspect rugueux, **Figure 67A**). En considérant que les deux phases C et A sont de compositions respectives $Ce_{0,28}Nd_{0,72}O_{1,64}$ et Nd_2O_3, comme l'ont suggéré les résultats de diffraction des rayons X (**Chapitre I.D-1**), la phase de type A compose ainsi environ 16% en masse du solide.

Dès les premières minutes de dissolution (**Figure 67B**), la totalité de la phase de type A présente en surface est dissoute. Celle-ci, enrichie en néodyme, est en effet plus soluble. A l'opposé, la phase de type C semble visiblement peu altérée lors de ces premiers instants de dissolution. Cependant, on observe à fort grandissement l'apparition d'un aspect rugueux à la surface des grains.

Par la suite, la surface de la pastille change relativement peu d'aspect jusqu'à une dizaine de minutes de dissolution (**Figure 67D**). Seule une dissolution progressive des grains de la phase de type C est observée, confirmant que la dissolution de cette phase intervient selon un régime bien plus lent que celui observé pour la phase de type A.

Néanmoins, alors qu'environ un pourcent du solide est dissous après 11 minutes, seulement 14 minutes de traitement supplémentaires sont nécessaires pour atteindre un

relâchement en solution de plus de 5% du solide initial. Cette accélération significative de la dissolution provient sans doute de l'augmentation de la surface réactive entre la pastille et la solution. Celle-ci est principalement générée par la dissolution préférentielle des grains de la phase A, entrainant la formation d'un réseau poreux au sein de l'ensemble du fritté.

Les observations de la pastille par MEBE réalisées après 25 minutes montrent une surface fortement modifiée (**Figure 67E**), notamment en raison de l'apparition d'une phase gélatineuse qui recouvre toute la surface du matériau. Si la composition de ce gel n'a pu être déterminée, son aspect « transparent » sur les micrographies indique qu'il possède une faible densité électronique en accord avec la formation d'une phase hydratée ou d'un hydroxyde.

A partir de 40 minutes, (**Figure 67F**, 10% de solide dissous), de larges zones sont détachées à la surface du fritté. Elles laissent apparaître les grains constituant le cœur du fritté. Ceux-ci semblent très creusés par le processus de dissolution et des puits de corrosion sont visibles sur certains grains. Après environ une heure de dissolution (environ 30% de solide dissous, **Figure 67G**), l'intégrité de la pastille n'est plus assurée : celle-ci perd sa tenue mécanique et s'effrite aisément dès lors qu'elle est manipulée.

De manière à confirmer (et à quantifier) cette augmentation de surface réactive mise en évidence par MEBE, l'évolution de la surface spécifique a été estimée par analyse des images MEBE (par la méthode précédemment décrite au **Chapitre I.D-4**)[24]. Alors que la surface spécifique est de l'ordre de 10^{-2} $m^2.g^{-1}$ dans le cas de la pastille saine, celle-ci est décuplée dès la première minute de contact entre le solide et la solution, du fait de la porosité ouverte formée par la dissolution quasi-instantanée de la phase A. Elle reste ensuite de l'ordre de 0,1 à 0,2 $m^2.g^{-1}$ jusqu'à t = 25 minutes. Après 40 minutes, il devient impossible d'appliquer la méthode d'analyse d'image. Une analyse par la méthode BET (adsorption de krypton) a alors été réalisée et une surface spécifique de 0,3 $m^2.g^{-1}$ a ainsi été déterminée. Cette dernière mesure confirme une nouvelle fois l'augmentation de la surface spécifique de l'échantillon fritté dès les premiers instants de la dissolution en raison de la dissolution rapide de la phase minoritaire et permet également de vérifier la fiabilité des estimations de surface spécifique réalisées par analyses d'images MEB.

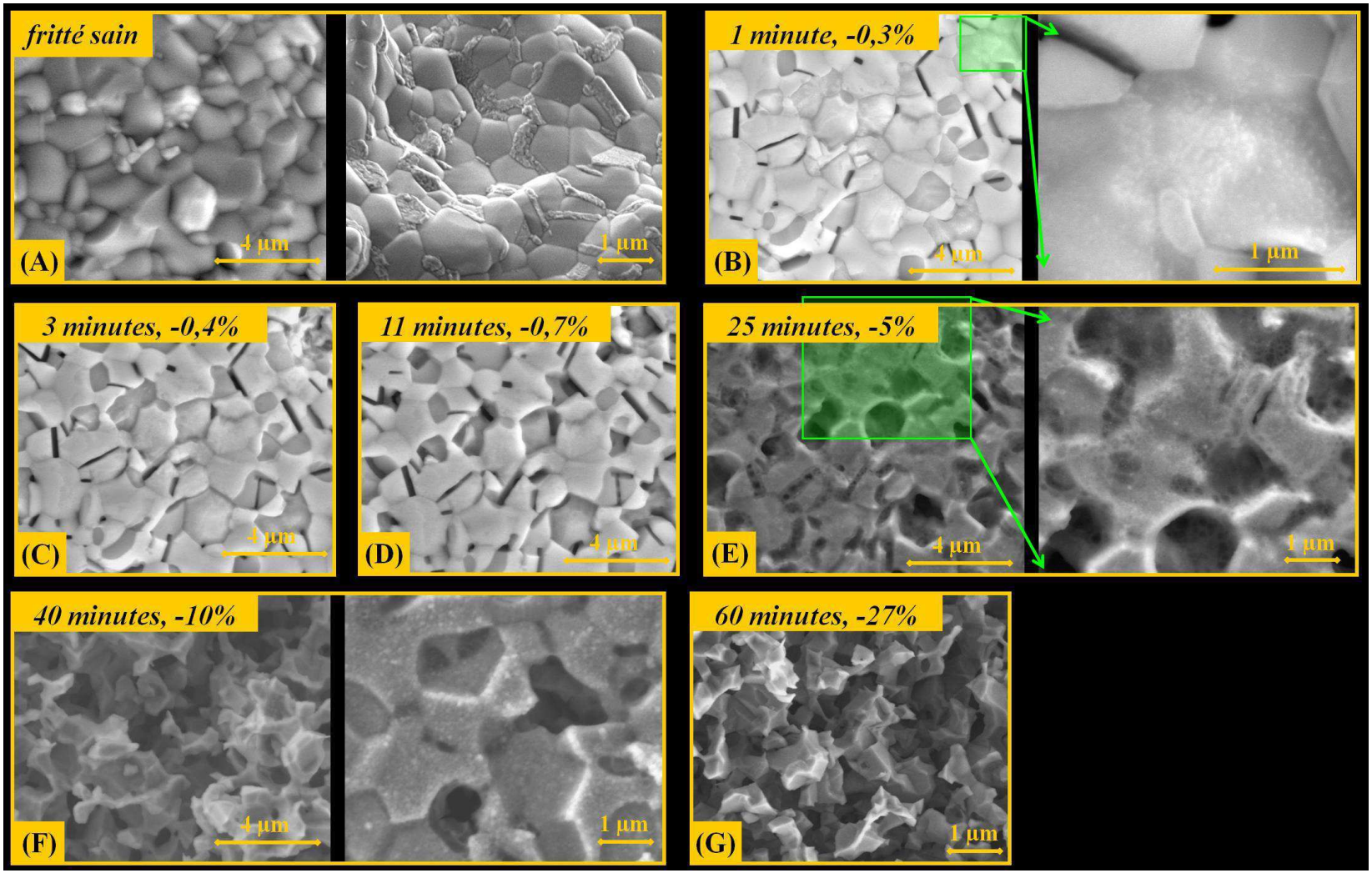


Figure 67. Observations par MEBE (excepté à t = 0, **(A)**) de l'évolution microstructurale d'une pastille frittée de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ en cours de dissolution dans HNO_3 4M à T = 60°C. Cet échantillon polyphasé contient une phase de type C (grains micrométriques) et une phase de type A (localisée aux joints des grains de type C).

La **Figure 68A** permet de rendre compte de l'impact de l'augmentation de la surface réactive sur les vitesses de relâchement des cations du solide vers la solution. Dans un premier temps, alors que la phase de type A (enrichie en néodyme) présente en surface est plus rapidement dissoute que la phase de type C (enrichie en cérium), le néodyme ne semble pas être sélectivement relâché en solution, probablement car les phases de Nd_2O_3 ne représentent qu'une fraction faible du solide en surface.

Par la suite, le développement d'une porosité ouverte par la dissolution rapide des phases de type A conduit à un relâchement de plus en plus conséquent de ces phases enrichies en néodyme et *in fine* à une dissolution de plus en plus sélective vis-à-vis de cet élément. De même, l'augmentation au cours de la dissolution de la surface réactive par la création de cette porosité conduit à une dissolution non normalisée de plus en plus rapide (**Figure 68A**). Cette expérience montre donc de manière plus générale que la présence d'une phase minoritaire très soluble dispersée au sein d'un solide fritté va indirectement provoquer une augmentation drastique de la surface réactive, et donc va donc permettre une dissolution (non normalisée) bien plus rapide de l'ensemble du solide.

L'évolution de la surface spécifique au cours de la dissolution de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ ayant été mesurée, il a été possible de normaliser la perte de masse en considérant une augmentation linéaire de la surface spécifique entre t = 0 et t = 40 min (**Figure 68B**). Une évolution quasi-linéaire est ainsi obtenue entre 11 et 65 minutes et permet de déterminer la vitesse de dissolution normalisée corrigée, égale à $R_L(Ce) = 1,4 \pm 0,7$ g.m^{-2}.j^{-1}, valeur très éloignée de celle déterminée précédemment sans considérer une évolution de surface spécifique au cours de la dissolution (340 ± 30 g.m^{-2}.j^{-1}).

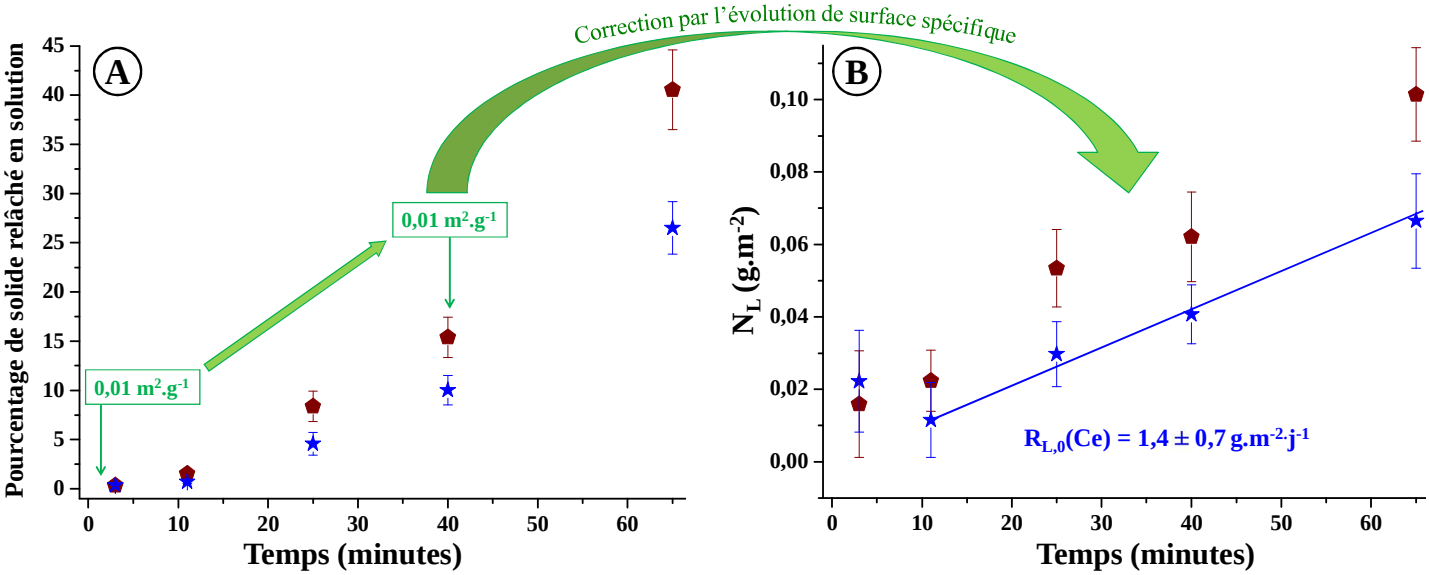


Figure 68. Pourcentages de cérium (★) et de néodyme (⬟) relâchés en solution **(A)** et pertes de masse normalisées corrigées **(B)** obtenues lors de la dissolution d'une pastille frittée de $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ (HNO_3 4M, T = 60°C).

III.A.2.4. Conclusions sur les évolutions microstructurales mises en évidence lors de la dissolution d'échantillons frittés

La **Figure 69** rassemble ci-dessous les différentes évolutions microstructurales mises en évidence par MEBE et par mesures BET lors de la dissolution d'échantillons frittés $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ dans le cas d'une solution solide monophasée (exemple de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$, **Figure 69A**) et dans le cas d'un composé polyphasé ($Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$, **Figure 69B**).

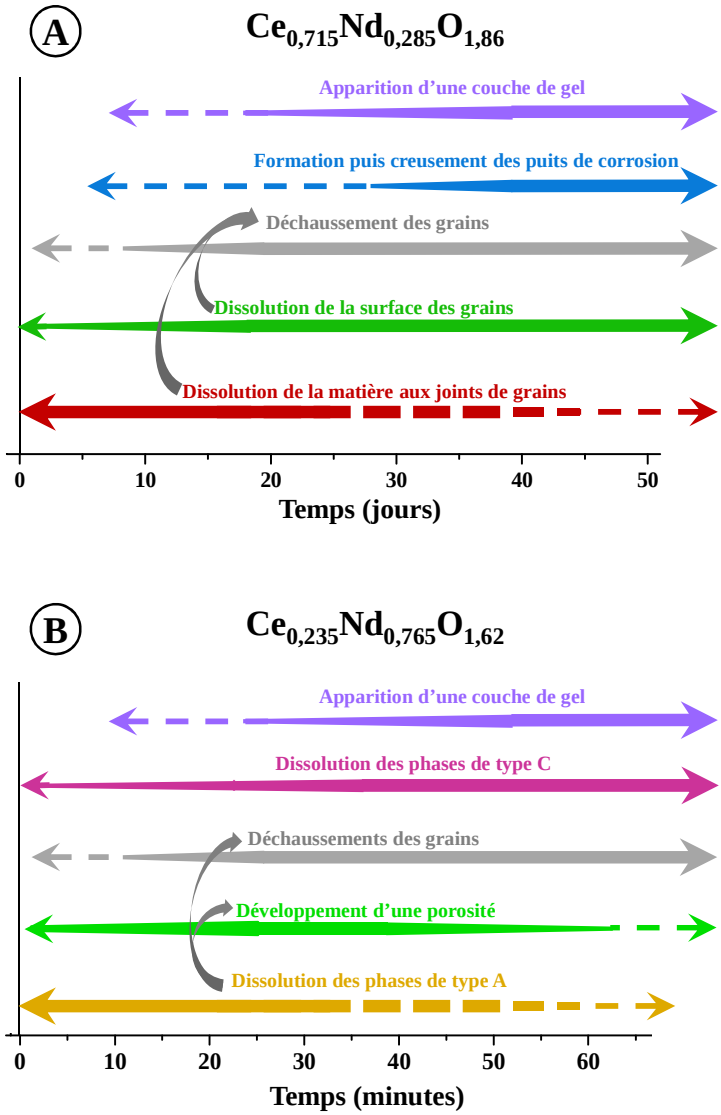


Figure 69. Représentation synoptique des processus mis en évidence lors de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ dans HNO_3 4M à T = 90°C (**(A)**, représentative de toutes les solutions solides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$) et de l'oxyde polyphasé $Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$ **(B)** (HNO_3 4M, T = 60°C) à partir des résultats MEBE, BET et ICP-AES. L'épaisseur des traits signale l'importance relative du processus pour un instant donné.

III.B. Evolution de la microstructure d'échantillons pulvérulents

III.B.1. Observations par MEBE

De manière identique aux travaux réalisés sur les échantillons frittés, l'évolution microstructurale d'échantillons pulvérulents présentant différentes morphologies initiales a été suivie par MEB, le plus souvent en conditions environnementales (MEBE). Ces expérimentations ont été réalisées dans HNO_3 4M à 60°C.

III.B.1.1. Dissolution de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$

L'évolution morphologique des grains de la solution solide $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ est présentée sur la **Figure 70**. La microstructure initiale du solide (déjà décrite dans le **Chapitre I.D-3**) se présente sous forme de plaquettes carrées micrométriques, elles-mêmes constituées de cristallites de moins de 100 nm (**Figure 70A**). L'évolution de la perte de masse normalisée de cet oxyde (par ailleurs discutée dans le **Chapitre II.B-2, Figure 49)** a souligné l'existence d'une dissolution congruente associée à une vitesse de dissolution normalisée de $(8,0 \pm 0,8) \times 10^{-3}$ g.m^{-2}.j^{-1}.

Pour des durées de dissolution comprises entre 19 heures (**Figure 70B**, 1% de solide dissous) et 3 jours (**Figure 70C**, 6% de solide dissous), les clichés MEB(E) révèlent un détachement d'amas de cristallites provoqué par la dissolution. La fraction de cristallites détachées (isolées) semble ainsi augmenter au fur et à mesure de la dissolution (**Figure 70E**).

L'apparition d'une pellicule translucide à la surface des plaquettes a été mise en évidence après 13 jours de dissolution (**Figure 70D**). Il est néanmoins probable que cette couche soit présente pour des temps de dissolution plus courts, mais n'ait pu être caractérisée du fait de conditions d'imagerie moins favorables et/ou d'une épaisseur plus faible.

En outre, l'aspect transparent de cette couche indique une densité électronique plus faible que celles des plaquettes de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$. Il est ainsi vraisemblable qu'il s'agisse d'une couche hydratée, formant une phase gélatineuse. L'obtention d'un tel gel est à corréler avec l'évolution de la perte de masse normalisée de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (**Chapitre II.B-2, Figure 49**). En effet, un net ralentissement s'opère entre 10 et 20 jours de dissolution et conduit à l'établissement du second régime de dissolution ($R_{L,t}$). Ainsi, la couche de gel

observée (**Figure 70D**) est très probablement responsable de l'apparition de phénomènes diffusifs contrôlant le relâchement des éléments lors du second régime de dissolution.

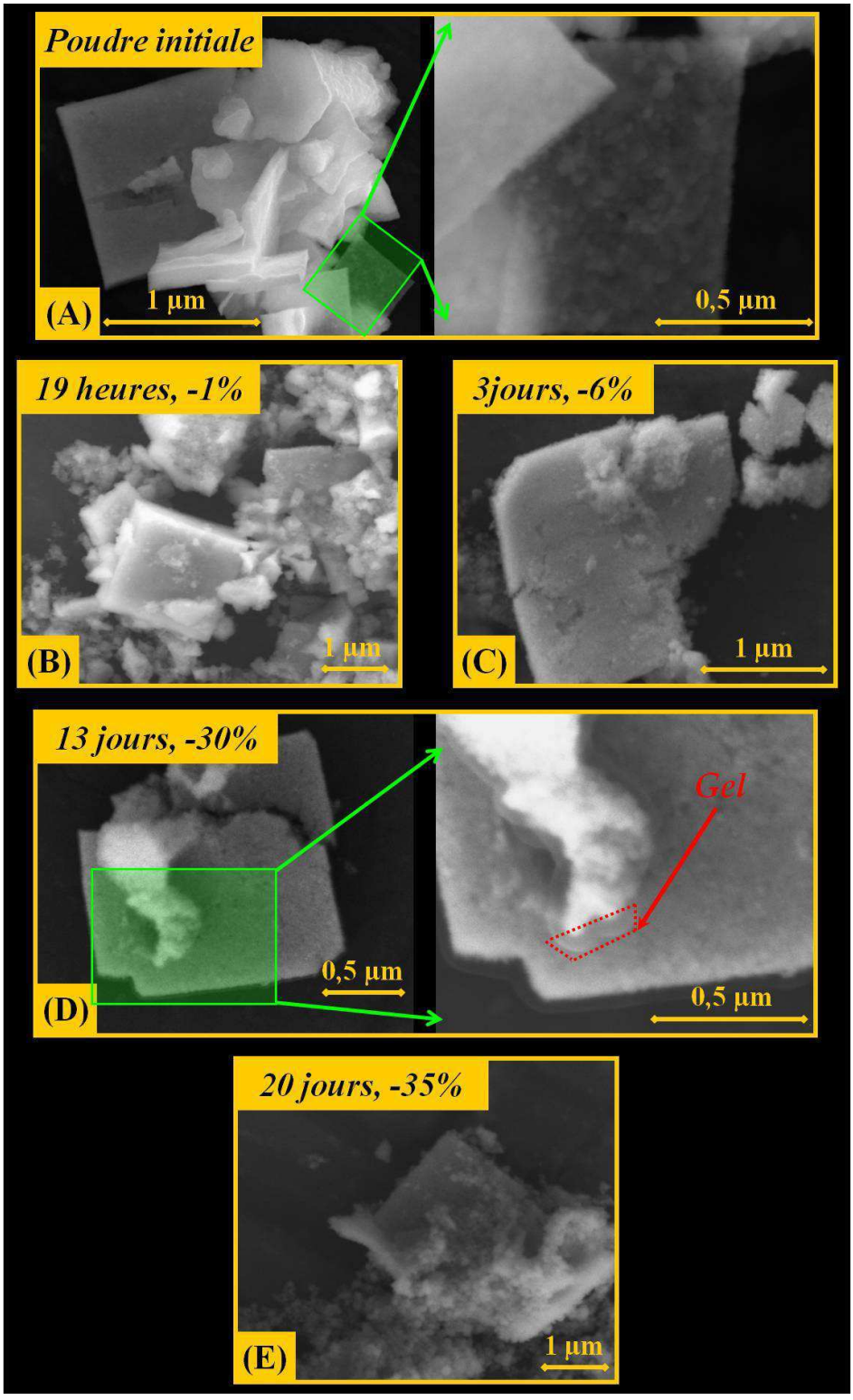


Figure 70. Observations par MEB d'un échantillon pulvérulent de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ au cours de sa dissolution dans HNO_3 4M à T = 60°C. La micrographie **B** a été enregistrée en mode environnemental.

III.B.1.2. Dissolution des solutions solides $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$

D'une manière analogue, la dissolution d'un échantillon pulvérulent de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ a également été suivie par MEBE. La microstructure initiale révélée pour le solide (**Chapitre I.D-3**), est constituée de lamelles mesurant généralement 1 à 5 µm de long. Comme pour $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$, ces objets sont eux-mêmes constitués de cristallites d'environ 50-80 nm (**Chapitre I, Partie D-3**).

Observation de la couche de surface. Dès le début de la lixiviation (3 heures, 2% de solide dissous, **Figure 71B**), la surface des lamelles apparait recouverte d'une couche gélatineuse se dégradant sous le faisceau électronique malgré l'utilisation du mode environnemental. L'enregistrement d'images sous vide poussé conduit probablement au séchage partiel de cette couche. On observe ainsi à la surface du solide la présence d'une couche de quelques dizaines de nanomètres (**Figure 71D** et **E**), ressemblant fortement au gel observé précédemment pour $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (**Figure 70D**).

Les observations menées dans des conditions opératoires similaires sur les solutions solides $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ (**Figure 72A**) et $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ (**Figure 72B**) ont par ailleurs également permis de mettre en évidence la présence de gel à la surface des grains. Il apparaît donc que lors des dissolutions en milieu nitrique des solutions solides $M^{IV}_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, le régime thermodynamique observé est *a priori* systématiquement lié à la formation d'une couche de surface gélatineuse, agissant comme une barrière de diffusion.

Détachement des cristallites. Au fur et à mesure du processus de dissolution, de plus en plus de cristallites se retrouvent détachées des grains et donc isolées. Après 21 jours de dissolution (**Figure 71E**), correspondant à environ 20% de solide dissous, il devient ainsi difficile d'observer des lamelles ayant conservé leur intégrité, la majeure partie du solide étant alors constitué de cristallites isolées. Ce phénomène est terminé après 50 jours de contact avec la solution acide (**Figure 71F**), où seules des cristallites isolées sont présentes.

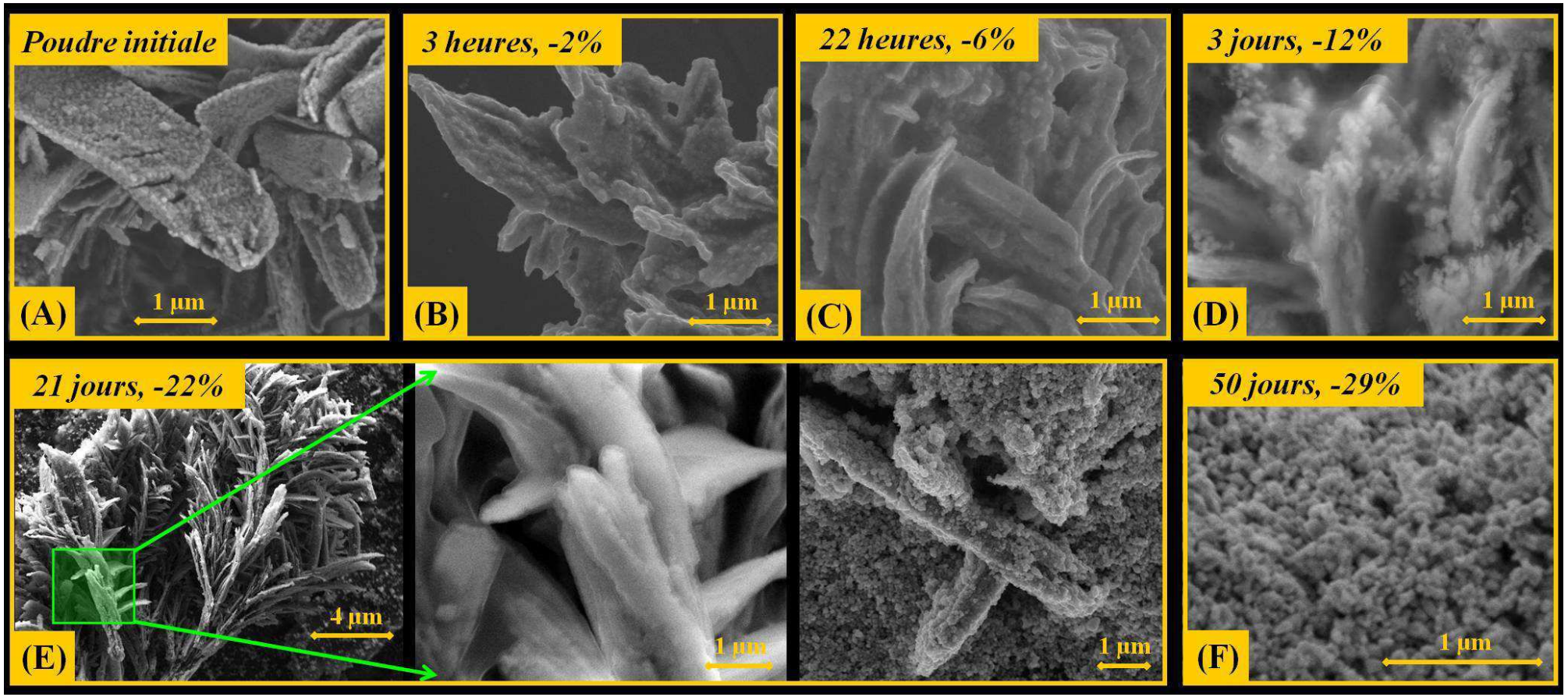


Figure 71. Observations par MEBE (excepté pour **C** et **D**, conditions de vide poussé) de l'évolution microstructurale de la solution solide $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ au cours de sa dissolution dans HNO_3 4M à T = 60°C.

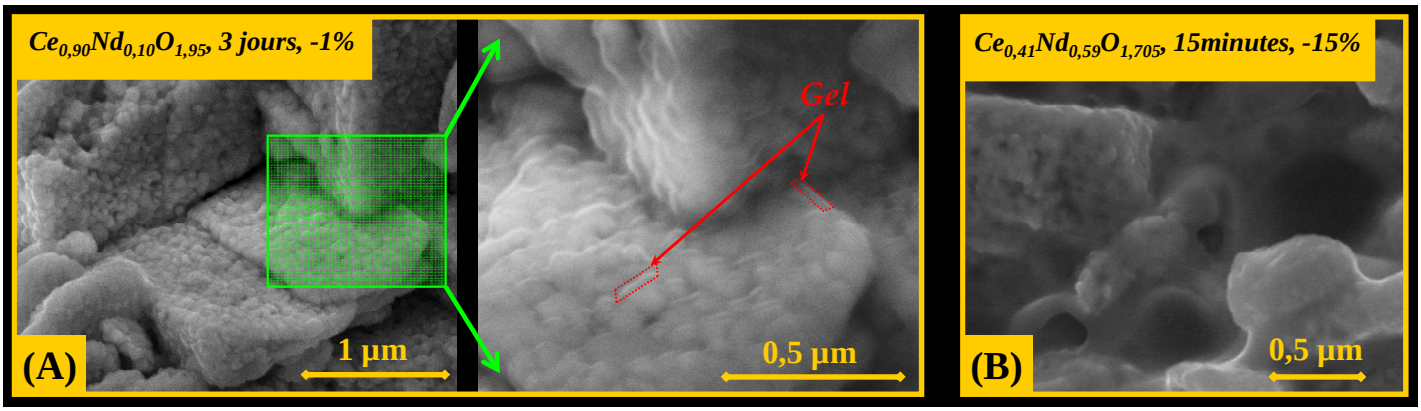


Figure 72. Observations par MEBE d'échantillons des solutions solides $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ (**A**) et $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ (**B**) en cours de dissolution dans HNO_3 4M à T = 60°C.

III.B.2. Evolution de la surface spécifique au cours de la dissolution

La formation de couches gélatineuses de surface et la désagrégation des lamelles mises en évidence par MEBE lors de la dissolution de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ génèrent des modifications importantes de la morphologie, alors qu'environ 30% de celui-ci a été dissous (**Figure 71**). Dans ces conditions, il paraît essentiel de quantifier l'évolution de la surface réactive au cours de la dissolution. Ainsi, ce travail a été entrepris pour trois des solutions solides étudiées : $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$. Des tests de dissolution menés en parallèle ont alors été arrêtés à différents temps et la fraction de solide indissoute est récupérée par centrifugation de la solution à 4500 tours.min^{-1}. Celle-ci est ensuite séchée à 90°C, puis sa surface spécifique est déterminée selon la méthode BET (adsorption de N_2, **Tableau 26**). La variation de surface spécifique obtenue est également reportée en fonction du temps (**Figure 73A**) et du pourcentage de solide dissous (**Figure 73B**).

Tableau 26. Surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET lors de la dissolution des solutions solides $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ dans HNO_3 4M à T = 60°C.

$Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$			$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$			$Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$		
Temps (jours)	Fraction dissoute (%)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Temps (jours)	Fraction dissoute (%)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Temps (jours)	Fraction dissoute (%)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
0	0,0	4,7 ± 0,1	0	0,0	3,5 ± 0,1	0	0,0	3,3 ± 0,1
0,4	0,2	1,8 ± 0,6	0,13	2,0	8,4 ± 0,2	0,4	0,5	5,1 ± 1,0
0,8	0,4	1,7 ± 0,6	0,9	6,5	10,9 ± 0,2	0,8	1,1	6,9 ± 1,5
3	0,8	2,6 ± 0,9	3	11	13,2 ± 0,2	3	5,5	7,7 ± 1,5
7	1,2	1,3 ± 0,6	8	14	13,9 ± 0,2	7	17	23 ± 1,5
20	2,5	2,6 ± 1,0	21	21	15,4 ± 0,2			
35	4,5	0,8 ± 0,5						
70	8	1,3 ± 0,6						

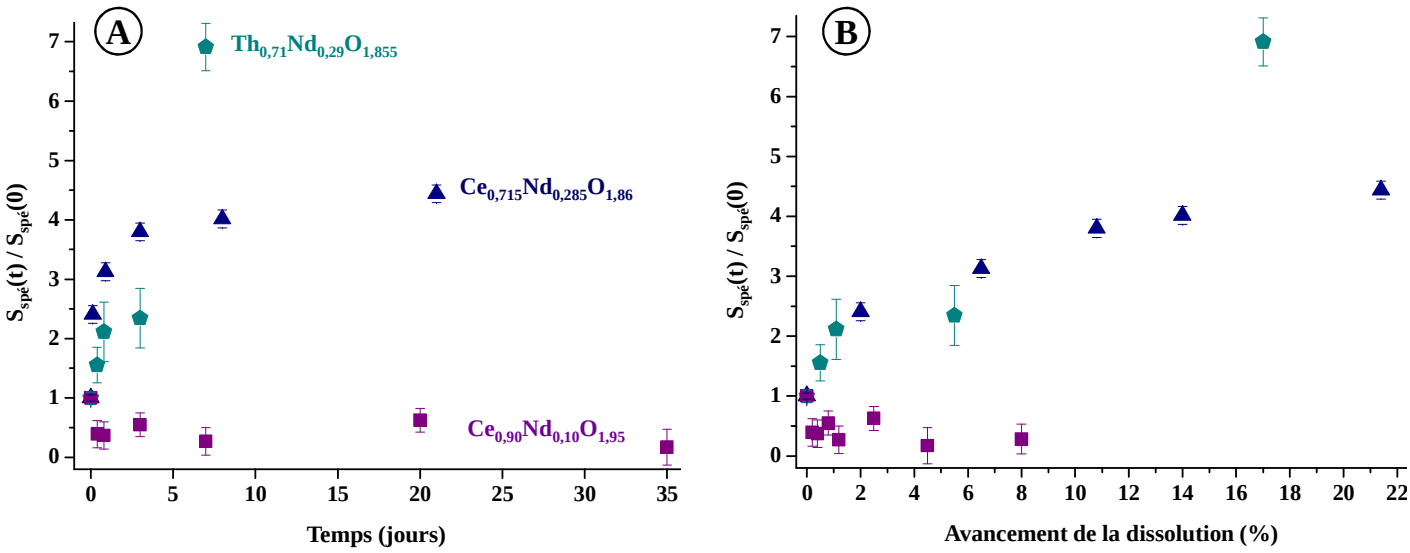


Figure 73. Evolution du rapport $S_{spé}(t)/ S_{spé}(0)$ (surface spécifique du composé au temps t par rapport à la surface spécifique initiale) lors de la dissolution d'échantillons pulvérulents de $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ (■), de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ (▲) et de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (⬟) (HNO_3 4M, T = 60°C) en fonction du temps (**A**) ou de la fraction de solide dissous (**B**).

$Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$. La surface spécifique initiale de l'oxyde $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$ s'établit à 4,7 ± 0,1 $m^2.g^{-1}$. Après seulement 10 heures de dissolution dans HNO_3 4M à 60°C (soit 0,2 % du solide dissous), celle-ci décroît rapidement à 1,8 ± 0,6 $m^2.g^{-1}$ puis se stabilise entre 0,8 ± 0,5 et 2,6 ± 1,0 $m^2.g^{-1}$ sur la durée de dissolution considérée (70 jours, 8% de

solide dissous). Une telle diminution de surface spécifique au cours de la dissolution peut provenir de la présence de cristallites initialement isolés, ayant une surface spécifique plus importante que celle des grains lamellaires et étant de ce fait plus promptement dissous. Après 10 heures de dissolution, seuls restent sous forme solide les grains lamellaires ayant une surface spécifique de l'ordre de 2 $m^2.g^{-1}$.

$Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ et $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$. L'évolution de la surface spécifique des deux oxydes incorporant environ 30% de néodyme apparait en revanche nettement différente. Pour $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$, celle-ci croit en effet sans discontinuer sur l'intervalle de temps considéré (7 jours, *i.e.* 17% de solide dissous) de 3,3 ± 0,1 à 23 ± 2 $m^2.g^{-1}$. De même, un comportement similaire est observé pour $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$. La surface spécifique de ce dernier évolue ainsi rapidement de 3,5 ± 0,1 à 10,9 ± 0,2 $m^2.g^{-1}$ en moins d'une journée (6,5% de solide dissous), puis croit plus lentement pour atteindre 15,4 ± 0,2 $m^2.g^{-1}$ après 21 jours de dissolution (21% de solide dissous).

Comme dans le cas précédent, les observations par MEBE (**Figures 70** et **71**) peuvent être corrélées à l'évolution de la surface spécifique. En effet, on observe tout d'abord pour ces deux composés une désagrégation des grains. Ainsi, pour les plaquettes de $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$, des blocs de cristallites se détachent (**Figures 70B** et **C**), tandis que les lamelles de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ voient leur épaisseur diminuer (**Figure 71E**). On observe alors l'augmentation relative du nombre de cristallites isolées avec le temps par rapport au nombre de grains ayant conservé leur intégrité.

Dans les deux cas, cette étape de désagrégation peut être associée à la forte augmentation de surface spécifique déterminée par les mesures BET. A partir de 20 jours pour $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (**Figure 70E**) et 8 jours pour $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$, le solide n'est quasiment plus constitué que de cristallites isolées. A 50 jours, plus aucune lamelle de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ n'est observée (**Figure 71F**). Dans ces conditions, une valeur maximale de surface spécifique est *a priori* atteinte, correspondant au plateau observé sur la **Figure 73**. En considérant que la taille et la surface de chaque cristallite demeurent inchangées en cours de la dissolution, la mesure BET effectuée à 21 jours pour ce dernier ($S_{spé}$ = 15,4 ± 0,2 $m^2.g^{-1}$) est donc proche de la valeur maximale de surface spécifique pouvant être atteinte par cet oxyde au cours de sa dissolution.

A l'opposé, la dernière mesure BET effectuée sur $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ (7 jours) ne permet pas d'atteindre cette valeur limite de surface spécifique, les plaquettes et blocs de cristallites n'étant à cet instant pas totalement désagrégés.

Impact de l'évolution microstructurale sur les valeurs de vitesses de dissolution normalisées. L'ensemble des vitesses de dissolution déterminées dans le **Chapitre II** de ce document sont normalisées en fonction de la surface réactive initiale de la poudre, l'évolution de la surface réactive ne pouvant pas être connue pour chaque test de dissolution. Il parait donc important de quantifier l'impact de l'évolution de surface spécifique sur les valeurs des pertes de masses normalisées et les vitesses de dissolution associées. Ainsi la **Figure 74** illustre l'effet de la prise en compte dans le calcul des pertes de masse normalisées de l'évolution de surface spécifique dans le cas de la solution solide $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$.

Dans cet exemple, l'évolution microstructurale modifie significativement les valeurs des vitesses de dissolution déterminées. Cependant, les profils de perte de masses normalisées demeurent relativement inchangés. Ainsi les deux régimes (initial et en condition de saturation) sont conservés. Ceci est par ailleurs cohérent avec les observations réalisées par MEBE après 3 jours de dissolution, à partir desquelles la présence de la couche de diffusion est clairement observée (**Figure 71C**).

Ainsi, si l'hypothèse de conservation de la surface initiale employée au **Chapitre II** ne permet pas de déterminer la valeur absolue de la vitesse de dissolution normalisée, elle reste toutefois valable dans l'optique d'établir une comparaison lors des études multiparamétriques.

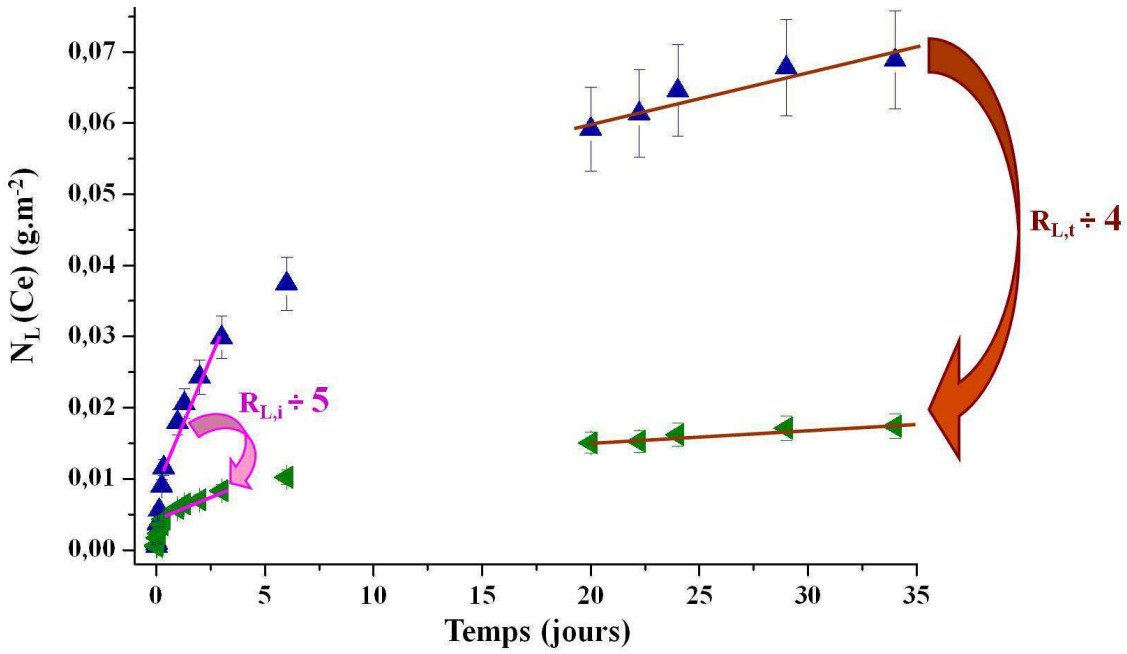


Figure 74. Evolution des pertes de masse normalisées de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ sans (▲) et avec (◀) prise en compte de l'évolution de surface au cours de la dissolution (HNO_3 4M, T= 60°C).

De la même manière, le **Tableau 27** permet de comparer les vitesses de dissolution normalisées déterminées en procédant à une normalisation uniquement par la surface de solide avec celles déterminées en prenant en compte l'évolution de la surface réactive. Ainsi, les valeurs « réelles » des vitesses de dissolution normalisées apparaissent sous-estimées dans le cas d'une diminution de la surface spécifique ($Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$) et surestimées dans le cas d'un accroissement de la surface ($Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ et $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$), l'écart variant d'un facteur 3 à 6. Ces résultats montrent donc clairement que l'évolution de surface spécifique a un effet significatif sur les valeurs de vitesses de dissolution normalisées. Néanmoins, la modification de vitesse engendrée par la prise en compte de l'évolution de la surface spécifique demeure faible en regard de celles établies au **Chapitre II** notamment pour ce qui concerne des paramètres de premier ordre tels que la fraction en élément lanthanide incorporé ou la température du lixiviat.

En revanche, celle-ci apparait du même ordre de grandeur que l'influence des paramètres de second ordre, comme la nature de l'ion lanthanide incorporé. Néanmoins, l'évolution de la surface semblant principalement dépendante de la morphologie initiale de la poudre (donc indirectement de sa composition chimique), les conclusions tirées de la comparaison de solutions solides de mêmes formules (*i.e.* $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ et $Ce_{0,4}Ln_{0,6}O_{1,7}$) demeurent cependant valables.

Tableau 27. Vitesses de dissolution normalisées initiales et en condition proches de la saturation obtenues lors de la dissolution des oxydes mixtes $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$, $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ et $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ en prenant en compte (uniquement) la surface initiale ou son évolution tout au long de la dissolution.

		Vitesse de dissolution normalisée ($g.m^{-2}.j^{-1}$)		**Rapport des vitesses**
		Surface spécifique initiale	**Evolution de surface spécifique**	
$Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$	$R_{L,0}$**(Ce)**	$(2,5 \pm 0,3).10^{-5}$	$(7,1 \pm 1,4).10^{-4}$	× 3
	$R_{L,t}$**(Ce)**	$(2,6 \pm 1,0).10^{-5}$	$(8 \pm 3).10^{-5}$	× 3
$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$	$R_{L,0}$**(Ce)**	$(7,1 \pm 0,7).10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,3).10^{-3}$	÷ 2
	$R_{L,t}$**(Ce)**	$(5,3 \pm 1,0).10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,3).10^{-4}$	÷ 4
$Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$	$R_{L,0}$**(Th)**	$(8,0 \pm 0,8).10^{-3}$	$(2,5 \pm 0,5).10^{-3}$	÷ 3
	$R_{L,t}$**(Th)**	$(1,6 \pm 0,3).10^{-3}$	$(2,6 \pm 1,0).10^{-4}$	÷ 6

Ce dernier chapitre a permis de mettre en évidence les évolutions microstructurales à l'interface solide-solution d'échantillons frittés et pulvérulents en cours de dissolution.

Du fait d'une surface réactive plus importante, la dissolution d'un échantillon est beaucoup plus rapide sous sa forme pulvérulente que sous sa forme frittée. Cependant, la normalisation des vitesses par la surface spécifique conduit à des vitesses normalisées initiales sensiblement équivalentes, soulignant donc que l'opération de frittage n'influence pas ou peu les vitesses de dissolution normalisées.

Dans le cas des échantillons frittés, les observations par MEBE ont permis de mettre en évidence l'existence de zones préférentielles de dissolution. Ainsi les joints de grains, présentant une cristallinité locale réduite ainsi qu'un probable enrichissement en éléments trivalents, apparaissent altérés dès les premiers instants de la réaction de dissolution. La formation et le creusement de puits de corrosion selon des formes géométriques est par la suite observée, en relation avec la dissolution de zones enrichies en défauts cristallins.

Par ailleurs, l'évolution de la surface spécifique au cours de la dissolution a été évaluée. Dans le cas d'un échantillon fritté polyphasé, la dissolution plus rapide de la phase de type A induit un accroissement important de la surface réactive, et donc une accélération de la dissolution. De même, dans le cas d'échantillons pulvérulents, une évolution de la surface réactive dès les premiers instants de la dissolution a été mise en évidence pour plusieurs compositions.

Enfin, les clichés MEB(E) enregistrés au cours de la dissolution de divers échantillons ont permis d'observer la formation de couches gélatineuses de surface, probablement responsables des phénomènes diffusifs mis en évidence précédemment.

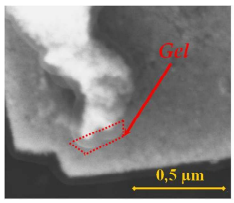
MEB(E)

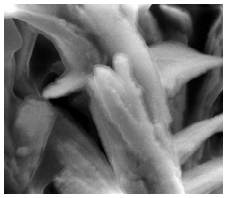
BET

Observation de couches de gels

Modification au cours de la dissolution de la surface réactive

Solide pulvérulent



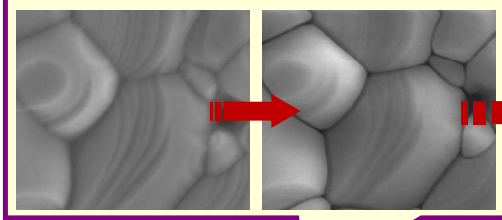


Renormalisation des vitesses de dissolution

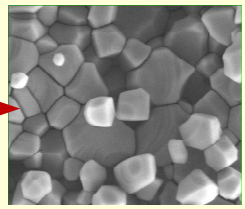
Confirmation de l'apparition de phénomènes de saturation

Vitesses de dissolution normalisées voisines

Dissolution aux joints de grains : *Zone plus soluble*



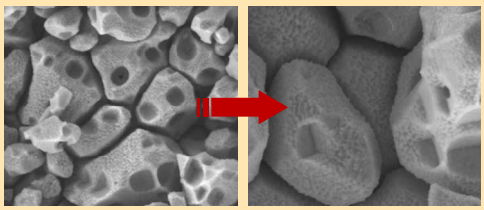
Déchaussements des grains



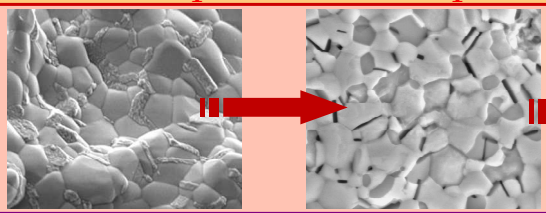
Solide fritté

✓ *Mise en évidence de zones de dissolution préférentielles*

Formation de puits de corrosion : *Dissolution à partir de défauts cristallins*



Présence d'une seconde phase plus soluble : *Création rapide d'un réseau poreux*



Forte augmentation de la surface réactive

Références Chapitre III

1 G. Heisbourg, thèse : *« Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}M_xO_2$ (M = U, Pu) »* Université Paris-Sud-XI, N° d'ordre : IPNO-T-03-09, **2003**.

2 L. Claparède, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9059.

3 N. Hingant, thèse : *« Synthèse, frittage, et caractérisation de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV) : Influence de la méthode de préparation du précurseur.»*, Université Paris-Sud XI, Orsay, N° d'ordre : IPNO-T-08-08, **2008**.

4 E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, **2007**, 362, 451.

5 L. Priester, *« Les joints de grains – De la théorie à l'ingénierie »*, EDP Sciences, Les Ulis, **2006**.

6 N. Thangaraj, U. Dahmenn, *MRS proceedings*, **1992**, 238, 171.

7 D. Wolf, *Curr. Opin. Solid. St. M.*, **2001**, 5435.

8 Y. Lei, Y. Ito, N.D. Browning, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, 85, 2359.

9 J.C. Conesa, *Surf. Sci.*, **1995**, 339, 337.

10 F. Dabosi, G. Béranger, B. Baroux, *« Corrosion localisée »*, EDP Sciences, Paris, **1994**.

11 M. Baumgärtner, H. Kaesche, *Corros. Sci.*, **1990**, 31, 231.

12 T. Martin, K.R. Hebert, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, B101.

13 J.E. Castle, R. Ke, *Corros. Sci.*, **1990**, 30, 409.

14 J. Römer, M. Plaschke, G. Beuchle, J.I Kim, *J. Nucl. Mater.*, **2003**, 322, 80.

15 K. Sangwal, S.K. Arora, *J. Mater. Sci.*, **1978**, 13, 1977.

16 J.-M. Gautier, E.H. Oelkers, J. Schott, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2001**, 65, 1059.

17 G. Jordan, S.R. Higgins, C.M. Eggleston, K.G. Knauss, W.W. Schmahl, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2001**, 65, 4257.

18 G. Jordan, S.R. Higgins, C.M. Eggleston, S.M. Swapp, D.E. Janney, K.G. Knauss, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, 63, 3183.

19 C.M. Pina, L. Fernandez-diaz, M. Prieto, A. Putnis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, 64, 215.

20 I.N. MacInnis, S.L. Brantley, *Chem. Geol.*, **1993**, 105, 31.

21 E. Ruiz-Agudo, C.V. Putnis, C. Jimenez-Lopez, C. Rodriguez-Navarro, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2009**, 73, 3201.

22 J. Weertman, « *Dislocation Based Fracture Mechanics* »,World Scientific, Singapore, **1996**.

23 J. Villain, D.R. Grempel, J. Lapujoulade, *J. Phys. F*, **1985**, 15, 809.

24 F. Tocino, Rapport de stage de Master I, CSMP : *« Etude de la dissolution d'oxydes mixtes : Influence de la structure et de la microstructure »*, Université Montpellier II, **2011**.

Conclusion générale

Les objectifs principaux de cette étude ont consisté à améliorer les connaissances relatives aux solutions solides de formulation $Th^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$ et $Ce^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$. Le but initial était de relier la caractérisation structurale de tels composés à l'évaluation de leur durabilité chimique de manière à appréhender les conséquences de l'incorporation d'éléments aliovalents (comme les éléments lanthanide) au sein de la structure fluorine.

La première partie de ce travail a porté sur la préparation de solutions solides en privilégiant l'utilisation de la précipitation oxalique de manière à améliorer l'homogénéité des échantillons. Les précurseurs produits ont été caractérisés au moyen de techniques variées (DRX, MEB, ATD/ATG, spectroscopies d'absorption infrarouge et µ-Raman). Les techniques spectroscopiques ont tout d'abord confirmé la formation de précurseurs oxalates hydratés, tandis que la diffraction des rayons X sur poudre a confirmé la préparation d'échantillons cristallisés pour la plupart des compositions chimiques examinées. Selon la nature et la fraction de cations lanthanide (III) et cérium (III) ou thorium (IV) considérées, quatre structures cristallines ont été mises en évidence. La caractérisation des échantillons par MEB a démontré la formation de plusieurs microstructures selon les structures cristallines adoptées.

La conversion des précurseurs oxalate en solutions solides d'oxyde intervient *via* plusieurs étapes de déshydratation suivies de la décomposition des groupements oxalate. L'existence d'intermédiaires carbonate ou oxocarbonate a également été démontrée par spectroscopies µ-Raman et d'absorption infrarouge pour certaines compositions chimiques, tandis qu'une décomposition directe a été relevée pour d'autres. Parallèlement, le suivi de la conversion thermique par MEBE a clairement démontré le caractère isomorphique de la transformation chimique, la microstructure des oxydes mixtes étant largement conditionnée par celle des précurseurs oxalate.

Les solutions solides ainsi obtenues ont été caractérisées de manière exhaustive. Tous les solides préparés présentent une bonne homogénéité et la composition chimique attendue (EDS). Sur de larges domaines de compositions, des solutions solides monophasées sont ainsi obtenues. Selon la composition chimique, ces solutions solides cristallisent dans deux structures différentes : la première correspond à la structure fluorine caractéristique des

oxydes d'actinides tétravalents (type F, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Elle est généralement stabilisée jusqu'à des taux d'incorporation en éléments lanthanide voisins de 40% grâce à l'incorporation concomitante de lacunes en oxygène. L'augmentation de la teneur en éléments lanthanide au-delà de cette limite conduit à l'ordonnancement des lacunes en oxygène, provoquant l'apparition d'une surstructure cubique de la fluorine (type C, groupe d'espace $Ia\bar{3}$).

En outre, la variation du volume de maille en fonction de la fraction en éléments lanthanide introduits apparaît non-linéaire sur l'ensemble du domaine de compositions étudié, principalement en raison de la présence de lacunes en oxygène.

L'étude de la durabilité chimique des solutions solides $Th^{IV}_{1-x}Nd^{III}_{x}O_{2-x/2}$ et $Ce^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$ en milieu acide a constitué la deuxième partie de ce travail. L'analyse des relâchements élémentaires a permis d'accéder aux pertes de masse normalisées puis aux vitesses de dissolution normalisées à partir de leur évolution. La contribution de plusieurs paramètres importants a été examinée de manière indépendante. Il s'agit principalement de :

- la nature de l'élément lanthanide trivalent incorporé (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb) et sa fraction molaire au sein du solide ($0 \leq x_{Ln} \leq 1$) ;
- la température du milieu (2 – 90°C) ;
- la concentration en acide (10^{-4}M – 4M) ;
- la nature du milieu de dissolution (HNO_3, H_2SO_4 ou HCl) ;
- la structure cristalline de l'oxyde ;
- la microstructure du solide (pulvérulent ou pastille frittée)
- la nature du cation tétravalent (Th, Ce) ;

Certains de ces paramètres apparaissent comme des facteurs de premier ordre (impactant fortement la vitesse de dissolution normalisée des solides) tandis que d'autres demeurent mineurs. Le taux d'incorporation en éléments lanthanide constitue le paramètre majeur affectant la dissolution des solides préparés. C'est ainsi que la vitesse de dissolution normalisée augmente d'environ un ordre de grandeur dès lors que le taux d'incorporation en éléments lanthanide augmente de 10%. Ce fort impact résulte très probablement d'une nette diminution de l'énergie de cohésion au sein du solide en raison de l'incorporation d'éléments trivalents et de la formation concomitante de lacunes en oxygène.

L'examen de l'influence de la température a conduit à la mesure d'énergies d'activation apparentes comprises entre 60 et 100 $kJ.mol^{-1}$ pour les solutions solides

$Th^{IV}_{1-x}Nd^{III}_{x}O_{2-x/2}$ et $Ce^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$ (Ln = Nd, Er). Ces valeurs, supérieures à celles reportées pour ThO_2 et CeO_2, traduisent vraisemblablement la fragilisation de la structure fluorine lors de l'incorporation d'éléments lanthanide trivalents. L'acidité du milieu est le troisième paramètre présentant une forte influence sur la vitesse de dissolution du matériau. L'ordre partiel par rapport à l'activité en proton s'établit ainsi vers n = 0,7 pour $Th_{0,71}Nd_{0,29}O_{1,855}$ et $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$. Expérimentalement, une augmentation d'un facteur 10 de l'activité en ions H_3O^+ entraine alors l'accroissement par un facteur 5 de la vitesse de dissolution des solutions solides. Par ailleurs, les valeurs d'énergie d'activation et d'ordre partiel confirment toutes deux l'existence de réactions de surface contrôlant la réaction de dissolution.

Les cinq derniers paramètres (nature des éléments trivalent ou tétravalent, nature de l'acide employé, structure cristalline adoptée par le solide, morphologie du solide) affectent pas ou peu la vitesse de dissolution normalisée des matériaux préparés.

Pour l'ensemble des échantillons soumis à des tests de dissolution, l'approche progressive des conditions saturantes conduit à l'établissement d'équilibres thermodynamiques, c'est-à-dire à la formation de phases néoformées. Ces phénomènes consistent d'abord dans la formation d'une couche amorphe (gélatineuse) à l'interface, laquelle conduit *in fine* à l'atteinte d'un second régime de dissolution associé à une vitesse de dissolution normalisée, $R_{L,t}$, réduite d'un ordre de grandeur par rapport au régime initial.

Le troisième axe de l'étude a porté sur l'évolution microstructurale des échantillons (pulvérulents ou frittés) en cours de dissolution à travers une caractérisation par MEBE. Sur les frittés, des zones préférentielles de dissolution (joints de grains et défauts cristallins) ont été mises en évidence et conduisent au déchaussement des grains en surface ainsi qu'à une augmentation significative de la surface réactive. Parallèlement, l'évolution de la surface spécifique (déterminée par BET et analyses d'images MEB) montre une modification rapide et significative de la surface réactive aussi bien à l'état pulvérulent que sous forme de frittés. En particulier, dans les échantillons frittés où la présence d'une phase secondaire est mise en évidence, la dissolution sélective de la phase la plus soluble conduit à la formation d'une porosité additionnelle et donc à une augmentation nette de la surface réactive.

Par ailleurs, pour l'ensemble des échantillons frittés, une dissolution préférentielle, consécutive à la présence de défauts cristallins conduit à la formation (puis au creusement) de puits de corrosion à la surface des grains.

Parmi les perspectives issues de ce travail, de nombreux paramètres supplémentaires susceptibles d'affecter la durabilité chimique des matériaux apparaissent comme pertinents. Ainsi, l'effet de la température de calcination (et ses conséquences sur l'état du solide) n'a pas été étudié au cours de ce travail mais a fait l'objet d'un autre travail de doctorat, mené en parallèle au sein du laboratoire. On notera également que notre étude n'a porté que sur les effets de l'incorporation d'éléments lanthanide trivalents au sein de matériaux non (ou faiblement) radioactifs. Il serait ainsi intéressant de poursuivre ce travail par :

- l'étude de la dissolution de solides de type $U_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ notamment à travers les réactions d'oxydo-réduction de l'uranium susceptibles de se développer à l'interface solide/solution ;
- l'étude de l'incorporation d'isotopes d'actinides trivalents (^{241}Am, ^{243}Am, ^{244}Cm, …) ou tétravalents (^{237}Np, ^{239}Pu, ^{238}Pu, …) présentant de fortes activités spécifiques, de manière à étudier la conjugaison d'effets structuraux et radiolytiques sur la dissolution des matériaux ;
- l'incorporation d'éléments divalents (tels que le strontium, le cadmium, le baryum, …) représentant une fraction importante des produits de fission ;
- l'impact de l'homogénéité (ou de l'hétérogénéité) de composition sur les processus mis en jeu lors de la dissolution des matériaux oxyde ;
- le développement de nouvelles techniques de caractérisation des interfaces de matériaux en évolution. C'est notamment le cas de la réflectométrie X et de la diffraction RX en incidence rasante. C'est ainsi que des travaux ont été initiés parallèlement à ce travail sur un échantillon fritté de $Ce_{0,4}Nd_{0,6}O_{1,7}$[1]. Les premiers résultats ont démontré l'augmentation initiale de la porosité ouverte et de la rugosité de surface avec l'avancement de la réaction de dissolution et ont confirmé la formation d'une couche gélatineuse en surface. Des expérimentations de micro-diffraction X sont également planifiées de manière à évaluer la localisation des zones éventuellement enrichies en éléments trivalents (tels que les joints de grains et/ou l'extrême surface des grains).

1 S. Szenknect, A. Mesbah, D. Horlait, N. Clavier, S. Dourdain, J. Ravaux, N. Dacheux, **2012**, à paraître.

ANNEXE I : Techniques expérimentales

Les travaux réalisés dans le cadre de ce travail de thèse font appel à des techniques expérimentales variées. Les descriptions des appareillages utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés sont rassemblés dans les paragraphes suivants. Hormis quelques exceptions dûment citées, toutes les expérimentations ont été réalisées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

➢ **Titrage colorimétrique des solutions mères de lanthanide et de thorium.** Les solutions d'éléments lanthanide et de thorium préparées par dissolution de sels commerciaux ont été titrées par un dosage colorimétrique.

Un volume (ou une masse) précis de la solution à titrer est dilué dans une solution aqueuse tamponnée par de l'acétate d'ammonium (pH ≈ 7). Les cations, notés M^{n+}, sont alors complexés par ajout d'un excès stœchiométrique d'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA, noté en solution H_2Y^{2-}) selon[1,2] :

$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MH_{4-n}Y + (n-2)H^+ \qquad \textbf{(A-1)}$$

Que le cation M^{n+} soit tétra- ou trivalent, ce dernier est ainsi complexé par une seule molécule d'EDTA. Le dosage s'effectue ensuite par titration de l'excès libre d'EDTA par une solution de sulfate de cuivre en présence d'un indicateur coloré (PAN : 1-(2pyridylazo)-2-naphtol), selon :

$$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow CuY^{2-} + 2H^+ \qquad \textbf{(A-2)}$$

La concentration en cation M^{n+} de la solution à titrer est alors donnée (dans le cas d'un prélèvement volumique) par :

$$[M^{n+}] = \frac{n_i(EDTA) - C_{CuSO_4} \times V_{équi}}{V_{PE}} \qquad \textbf{(A-3)}$$

Où $[M^{n+}]$ est la concentration de M^{n+} dans la solution à doser ($mol.l^{-1}$), $n_i(EDTA)$ est la quantité d'EDTA introduite (mol), C_{CuSO4} est la concentration de la solution titrante ($mol.l^{-1}$) et $V_{équi}$, le volume équivalent du dosage obtenue après complexation de tout l'EDTA et V_{PE} est le volume de la solution à doser prélevé (l).

Pour chaque solution préparée, trois dosages au minimum sont effectués de manière à assurer la fiabilité des mesures.

- **Diffraction des rayons X sur poudre.** Les diffractogrammes X sur poudre des échantillons ont été enregistrés grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement Cu $K\alpha_{1,2}$, λ = 1,5418 Å), équipé d'un détecteur linéaire Lynx-eye. Les diffractogrammes d'oxalates et d'oxydes ont été habituellement enregistrés en mode θ-2θ respectivement entre 5 et 55° et entre 15 et 80°, en considérant des pas de 0.01° et des temps d'intégration respectivement de 0,60 et 0,46 secondes par pas.

Le suivi *in-situ* de la conversion d'oxalates a été entrepris sur un diffractomètre du même modèle implanté à l'IPN d'Orsay (Groupe de Radiochimie), et équipé d'une chambre Anton Parr HTK 1200 permettant de suivre l'évolution structurale sous contrainte thermique des échantillons.

Le calcul des paramètres de maille a été réalisé à l'aide de la suite logicielle Fullprof[3], par affinement avec contraintes de maille (profile matching). Cette méthode est basée sur des affinements par moindre carrés de type « Le Bail »[4] (APCM).

La longueur de cohérence moyenne des rayons X, c'est-à-dire la dimension moyenne des éléments constitutifs d'un composé polycristallin, (taille des cristallites) peut être déterminée d'après les diffractogrammes X en appliquant la formule de Debye-Scherrer pour une réflexion donnée :

$$l = \frac{k \times \lambda}{H \times \phi} \qquad \textbf{(A-4)}$$

où l est la longueur moyenne de cohérence (nm), k est un facteur de correction instrumental (0,89), φ et H sont respectivement les positions angulaire et la largeur de pic à mi-hauteur du pic de diffraction considéré (en radians) et λ est la longueur d'onde X incidente (0,15418 nm). La contribution instrumentale à la largeur du pic est corrigée en soustrayant les largeurs obtenues pour les pics de diffractions d'un monocristal de référence en Corindon. Les tailles de cristallites sont ainsi déterminées pour les structures de types F et C à partir des sept réfections les plus intenses (plans (111), (200), (220), (311), (400), (331) et (420)).

➢ **Représentation des structures cristallines.** Les structures cristallines présentées dans ce document ont toutes été construites grâce au logiciel Diamond[5]. Les positions atomiques nécessaires aux représentations ont été générées à partir de fiches CIF contenues dans la base de données du logiciel FindIt.

➢ **Spectroscopie µ-Raman.** L'acquisition des spectres µ-Raman[6] a été réalisée à l'aide d'un appareil Horiba-Jobin Yvon Aramis comprenant un microscope optique Olympus BX 41 permettant l'observation de l'échantillon et la focalisation précise d'un rayonnement laser sur l'échantillon. La surface d'analyse est, grâce à cette focalisation, de l'ordre de 1 µm². Cet appareil est équipé de deux lasers : un laser Nd :YAG (λ = 532 nm) de puissance réglable jusqu'à 60mW, habituellement utilisé pour la caractérisation des oxalates, et un laser He-Ne et (632,8 nm, 16mW), choisi pour la caractérisation des oxydes.
Ce spectromètre est également équipé d'une platine chauffante Linkam TS1500 refroidie par circulation d'eau, permettant l'enregistrement de spectres en température jusqu'à 1000°C (l'émission de lumière par émission de corps noir perturbant fortement l'enregistrement au-delà de cette température).

➢ **Spectroscopie d'absorption infrarouge.** Les spectres d'absorption infrarouge[6] ont été enregistrés en utilisant un appareil Perkin-Elmer Spectrum IR-FT 100, équipé de la technologie ATR (Réflexion Totale Atténuée) permettant l'analyse directe et rapide d'un échantillon (poudre ou liquide) sans préparation préalable[7]. Les spectres sont ainsi enregistrés sur la gamme spectrale 380-4000cm^{-1} avec une résolution inférieure à 2 cm^{-1}.

➢ **Analyses thermogravimétrique / thermo-différentielle.** La conversion thermique de plusieurs oxalates en oxydes a été suivie par ATD/ATG. L'appareil utilisé est un Setaram Setsys Evolution équipé d'un thermocouple en Pt/Pt-30%Rh. Après enregistrement du blanc du creuset en alumine, l'analyse est réalisée en programmant une montée en température de 5°C.min^{-1} jusqu'à 1000°C de manière se rapprocher des conditions employées lors de la conversion en four.

➢ **Microscopie électronique à balayage.** En microscopie électronique à balayage (MEB), un faisceau focalisé d'électrons monocinétique est employé pour balayer la surface d'un matériau[8]. L'interaction électrons-matière va générer divers types de particules et rayonnements qui seront recueillis par différents détecteurs pour imager et analyser le

matériau (**Tableau A-1**). La collection des électrons secondaires va ainsi permettre de reconstruire une image de la surface de l'échantillon, celle des électrons rétrodiffusés va conduire à l'observation de contrastes locaux de composition tandis que l'analyse spectroscopique de l'énergie des rayonnements X émis par le matériau va renseigner sur la composition chimique de celui-ci.

Le microscope électronique à balayage utilisé (FEI Quanta 200) possède plusieurs fonctions qui ont permis de réaliser une palette variée d'expérimentations.

- Ce MEB permet tout d'abord de travailler dans des conditions « classiques », c'est-à-dire sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-4} Pa), l'absence de gaz permettant notamment de travailler sous des tensions d'accélération basses dans le but de préserver les échantillons fragiles (conditions de travail non destructives) et d'obtenir des informations d'extrême surface du matériau. L'absence de gaz permet également d'éviter la diffusion des électrons, conduisant ainsi à une meilleure résolution.

- Grâce à un système permettant de produire un gradient de pression entre le canon à électrons (10^{-7} Pa) et la chambre expérimentale, il a également été possible de travailler dans une gamme de pression allant de 10 à 4000Pa sous différentes atmosphères (eau, gaz inerte, air…). Ce mode de fonctionnement, est appelé mode environnemental, permet l'étude en MEB sans préparation préalable (métallisation) de composés non ou peu conducteurs. L'intérêt particulier de l'utilisation des conditions environnementales réside également dans la conservation d'échantillons détruits sous vide ou en conditions sèches. Ainsi, en se plaçant à des pressions supérieures à quelques centaines de Pascal en vapeur d'eau, et en refroidissant l'échantillon grâce à une platine Peltier entre 1 et 5°C, on se place à des valeurs proches de pression de vapeur saturante ce qui permet de préserver et d'observer des phases hydratées.

- Par ailleurs, un four est également adaptable dans l'enceinte du MEB. Il est ainsi possible de suivre l'évolution d'un échantillon lors du traitement thermique. Des conditions proches des calcinations effectuées en four ont donc pu être appliquées sous une pression réduite d'air (de l'ordre de 200 Pa). Des rampes de montées en température de $20°C.min^{-1}$ et des paliers d'environ 15 minutes ont été appliqués, afin d'assurer la stabilisation de l'échantillon puis d'enregistrer les clichés.

- Enfin le microscope est également couplé à un analyseur chimique (mode EDS, pour Energy Dispersive Spectroscopy). Le détecteur utilisé pour réaliser les analyses EDS est un Bruker AXS X-Flash 5010. Afin d'obtenir des informations quantitatives, les surfaces des matériaux de références et à analyser doivent être planes, parfaitement

polies et conductrices. Préalablement, les échantillons (indifféremment sous forme de poudre ou d'éclats de pastilles) sont ainsi enrobés à l'aide de résine Epoxy, très finement polis, puis enfin métallisés au carbone. Une fois placés dans la chambre du MEB, une tension d'accélération de 15 à 30 kV est appliquée. Plusieurs comptages ponctuels de 30 ou 60 secondes ont été réalisés. Au minimum une douzaine d'analyses sont effectuées pour les composés monophasés et au minimum une vingtaine pour les composés polyphasés (ces minima sont doublés quand un temps de comptage de 30 secondes est appliqué).

Tableau A-1. Description des détecteurs de microscopie électronique à balayage utilisés.

Acronyme	Nom complet (traduction)	Conditions de fonctionnement optimales	Application(s)
BSED	Détecteur d'électrons rétro-diffusés	Vide poussé ($<10^{-2}$Pa)	Mise en évidence de contraste(s) chimique(s)
ETD	Détecteur Everhart-Thornley (détecteur d'e^- secondaires)	Vide poussé ($<10^{-2}$Pa)	Réalisation d'images (topographie)
EDS	Analyseur de photons X	Vide poussé ($<10^{-2}$Pa)	Détermination quantitative et qualitative de la composition chimique locale
GAD	Détecteur d'analyse en phase gazeuse	Vide dégradé (10-200 Pa) ou conditions environnementales (200-1000Pa)	Mise en évidence de contraste(s) chimique(s)
LFD	Détecteur à champ large	Vide dégradé (10-200 Pa)	Réalisation d'images (topographie)
GSED	Détecteur d'électrons secondaires en phase gazeuse	Conditions environnementales (200-1000Pa)	Réalisation d'images (topographie)

- **Microscopie électronique à transmission.** Les micrographies en microscopie électronique à transmission (MET) ont été enregistrées à l'aide d'un appareillage JEOL 200 CX équipé d'une caméra CCD. La tension d'accélération du faisceau d'électrons est de 200kV. Avant observation, les échantillons sont finement broyés dans un mortier en agate puis dispersés dans de l'éthanol. Les plus fines particules sont alors collectées sur une grille support en cuivre recouverte de carbone.

➢ **Mesures de surface spécifique par BET.** Les mesures de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller[9]) ont été accomplies par adsorption/désorption de N_2 indifféremment sur deux appareillages Micromeritics TRISTAR et ASAP 2020 réalisant des isothermes 10 points. Les analyses sont réalisées dans des bains d'azote liquide (-196°C). Lorsque la quantité de produit est limitée ou que la surface spécifique attendue est faible (*e.g.* dans le cas de pastilles frittés), l'utilisation de l'appareil ASAP 2020 est privilégiée car il permet de réaliser l'adsorption gazeuse de krypton, un gaz plus adapté à la mesure de faibles surfaces spécifiques que l'azote.

➢ **Mesures de surface spécifique par analyses de clichés MEB.** Les échantillons frittés, présentant le plus souvent de faibles surfaces spécifiques, une détermination par la méthode BET s'avère presque toujours impossible. D'autre part, les estimations de la surface spécifique d'un fritté par détermination « géométrique » conduit à des sous-estimations de plusieurs ordres de grandeur, principalement car la surface des pores n'est pas prise en compte. Pour obtenir une estimation plus précise de la surface spécifique de tels échantillons, une méthode de calcul a été développée au sein du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution[10]. Elle est basée sur l'utilisation de données d'imagerie MEB et d'un logiciel de traitement d'image (ImageJ). Les premières étapes de cette méthode sont expliquées dans la **Figure A-1** ci-après.

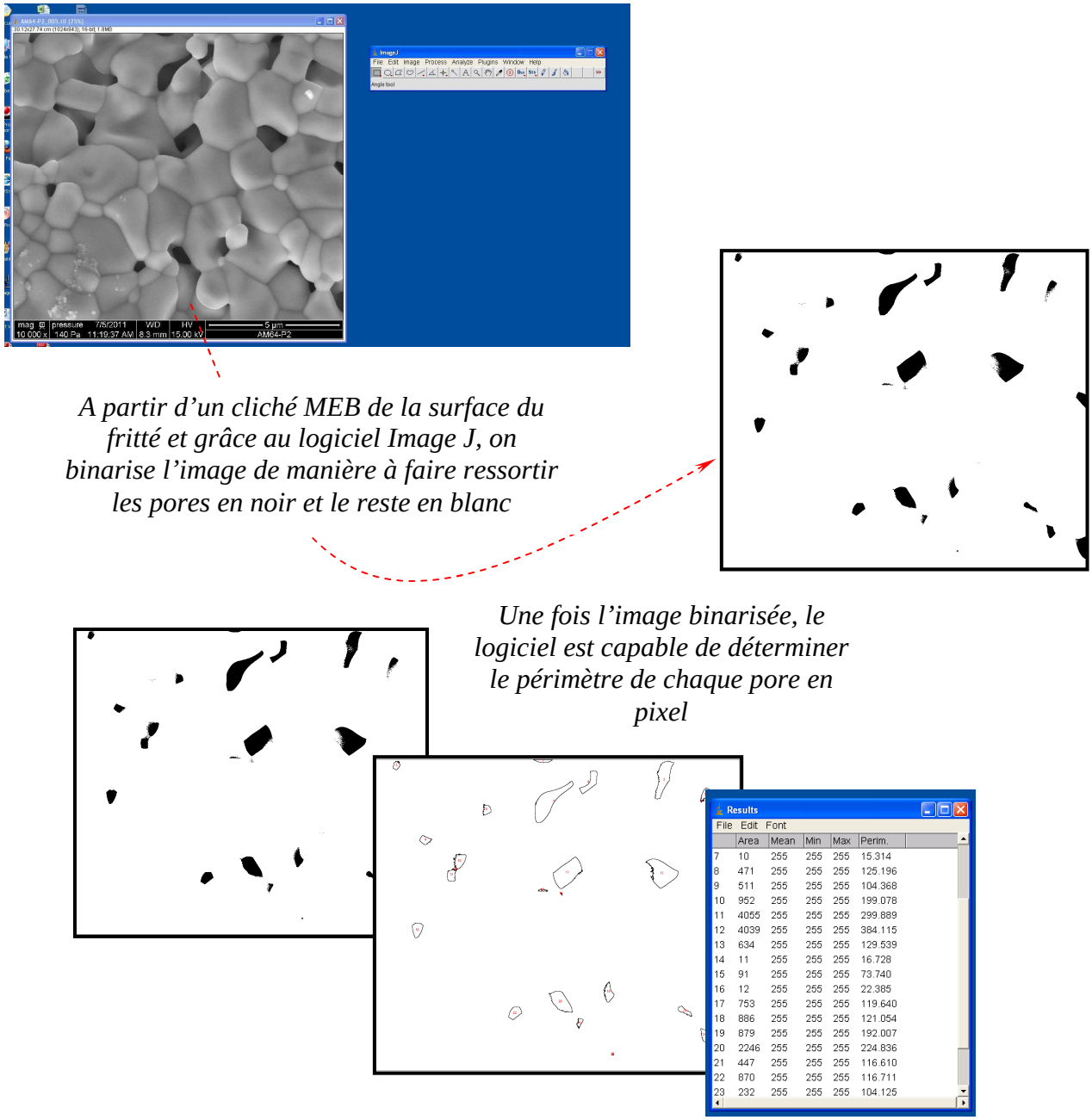


Figure A-1. Démarche de détermination de la surface spécifique d'un fritté à partir d'analyses d'image MEB.

A la fin du traitement, des périmètres de pores sont ainsi déterminés. En posant l'hypothèse que tous les pores sont cylindriques et que leur hauteur est égale à leur diamètre, on peut ainsi en déduire l'aire de chaque pore contenu dans l'image. A partir des mesures de masse, de diamètre et de hauteur de la pastille, il est alors possible de déduire la surface spécifique de l'objet. A l'heure actuelle, cette méthode est toujours en développement et une validation par des comparaisons avec des mesures BET est en cours ; les premiers résultats laissent ainsi envisager que l'ordre de grandeur donné par cette méthode est fiable.

➢ **Spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES).** La détermination de concentrations en ions lanthanides et en thorium en solution a été réalisée par mesures ICP-AES (Inductively- Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry). Elles sont effectuées après dilution des prélèvements et étalonnage de l'appareil pour la détection des éléments visés à l'aide de solutions standards (préparées par dilution d'étalons SPEX et réparties sur une gamme de concentrations s'étendant de 0 à 40 $mg.L^{-1}$). Un appareil situé au Laboratoire de Chimie et Conversion des Actinides de Marcoule a tout d'abord été utilisé avant la mise en place à l'ICSM d'un Spectro Arcos EOP. Pour les analyses effectuées sur ce dernier, un récapitulatif des longueurs d'ondes retenues pour l'analyse est donné dans le **Tableau A-2**.

Tableau A-2. Longueurs d'ondes des raies utilisées lors de la détermination de concentrations élémentaires en ICP-AES (Spectro Arcos EOP).

	Longueurs d'ondes (nm)	
Eléments	**Ce, Th**	**Ln**
Ce, La	413,380 413,765 418,660	398,852
Ce, Nd	413,765 418,660	406,109 415,608 430,358
Ce, Sm	394,275 413,380 418,660	359,260 366,136
Ce, Eu	394,275 413,380	271,698 280,284
Ce, Gd	413,765 418,660	310,050 335,047 336,223
Ce, Dy	413,765 418,66 448,691	353,170 353,602
Ce, Er	413,765 448,691	326,478 337,271
Ce, Yb	413,765 448,691	222,446 289,138
Th, Nd	269,241 274,716 318,019 401,913	401,225 406,109 430,358

- **Pastillage et frittage.** Afin de préparer des pastilles frittées d'oxydes mixtes, les poudres d'oxyde sont manuellement broyées dans un mortier en porcelaine puis sont introduites dans une matrice en carbure de tungstène. Les pastilles cylindriques de 5 ou 10 mm de diamètre sont alors mises en forme par pressage isostatique (30 - 250 MPa). Après démoulage, le compact formé est placé dans une nacelle en alumine puis calciné à 1400°C sous air pendant 10 heures afin de procéder au frittage du composé[11] (rampes de montée et de descente en température de 5°C.min^{-1}).

La caractérisation de la densification suite à l'étape de frittage est réalisée par mesure de la densité « géométrique » (volume du fritté déterminé à l'aide d'un pied à coulisse électronique), comparée à la valeur de densité théorique calculée à partir du volume de maille déterminé par affinement des résultats de diffraction des rayons X. Par la suite, la répartition de la porosité entre la porosité « ouverte », et la porosité « fermée » est déterminée par pycnométrie (pycnomètre à hélium Micromeritics AccuPyc II 1340).

ANNEXE II : Etude par spectroscopies µ-Raman et Infrarouge des oxalates mixtes

Cette annexe présente l'étude spectroscopique des oxalates mixtes préparés dans le cadre de ce travail. L'utilisation des techniques infrarouge et µ-Raman a ainsi permis de vérifier pour l'ensemble des précipités obtenus la formation de sels d'oxalates d'éléments lanthanide et/ou thorium

- **Oxalates mixtes à base de cérium.** Les spectres infrarouge et Raman obtenus pour les oxalates de cérium et d'erbium sont reportés en **Figure A-2**. Ces deux techniques spectroscopiques permettent d'observer les modes de vibration caractéristiques des liaisons C-C et C-O des groupements oxalates (**Figure 1**). Dans le **Tableau A-3**, sont ainsi reportées les positions et attributions des principales bandes de vibration observées, les attributions ayant été déterminées à partir des données précédemment reportées par Clavier *et al.*[12] et Morris *et al.*[13].

Les deux bandes centrées entre 495 et 535 cm^{-1} en spectroscopie µ-Raman (**Figure A-2A**) correspondent aux modes de balancement et de déformation du motif O-C-O. Vers 860 cm^{-1} et autour de 920 cm^{-1}, les bandes caractéristiques de l'élongation de la liaison C-C des ions oxalates sont observées. Les vibrations d'élongation respectivement symétrique et antisymétrique de la liaison C-O sont quant à elles localisées vers 1480 cm^{-1} et autour de 1650 cm^{-1}.

Toutes les bandes caractéristiques détaillées par Morris *et al.*[13] pour $Ce(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ de structure monoclinique ($P2_1/c$) sont relevées dans le cas du pôle pur. On note en revanche certaines modifications lorsque le taux d'incorporation en erbium x_{Er} augmente. C'est notamment le cas pour le décalage et/ou le dédoublement des bandes situées vers 1620 cm^{-1}, 1480 cm^{-1}, 860 cm^{-1} et 510 cm^{-1}. Des résultats comparables ont été obtenus lors d'études sur les oxalates de type $Er(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $3H_2O$ (triclinique) et de type $Er(C_2O_4)_{1,5}$ **,** $5H_2O$ (monoclinique, $P2_1/c$). Ces différences résultent donc très probablement de la modification dans la symétrie du groupement oxalate au sein de ces structures. De plus, le dédoublement des bandes observés à partir de $x_{Er} = 0,585$ pourrait indiquer la formation dans la structure $C2/m$ de deux types de groupements oxalates, différemment contraints[12].

La caractérisation des oxalates mixtes a également été menée par spectroscopie d'absorption infrarouge (**Figure A-2B**). On retrouve les principales bandes caractéristiques observées pour de tels composés dans la littérature[12,13] : les bandes situées un peu avant

500 cm^{-1} et celle située autour de 800 cm^{-1} correspondent ainsi à des modes de déformation et de balancement des motifs O-C-O, tandis que les bandes présentes vers 1300, 1350 et 1600 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-O. On note également la présence de bandes supplémentaires (notamment vers 1470 cm^{-1} et 910 cm^{-1} notamment) qui correspondent très probablement respectivement aux modes d'élongations ν_{1s}(C-O) et ν_2(C-C) des groupements oxalates. Ces deux modes sont théoriquement interdits en spectroscopie d'absorption infrarouge mais autorisés en spectroscopie Raman. Leur observation traduit donc probablement une déformation des groupements oxalates[6].

En général, les spectres obtenus par ces deux techniques sont relativement peu modifiés par les changements de structures cristallines. Même si l'arrangement, la symétrie et le nombre des groupements $C_2O_4^{2-}$ et H_2O dans les structures observées varient avec la composition, on confirme par spectroscopie µ-Raman et infrarouge la formation d'oxalates mixtes de cérium et d'éléments lanthanide trivalents pour l'ensemble des composés traités.

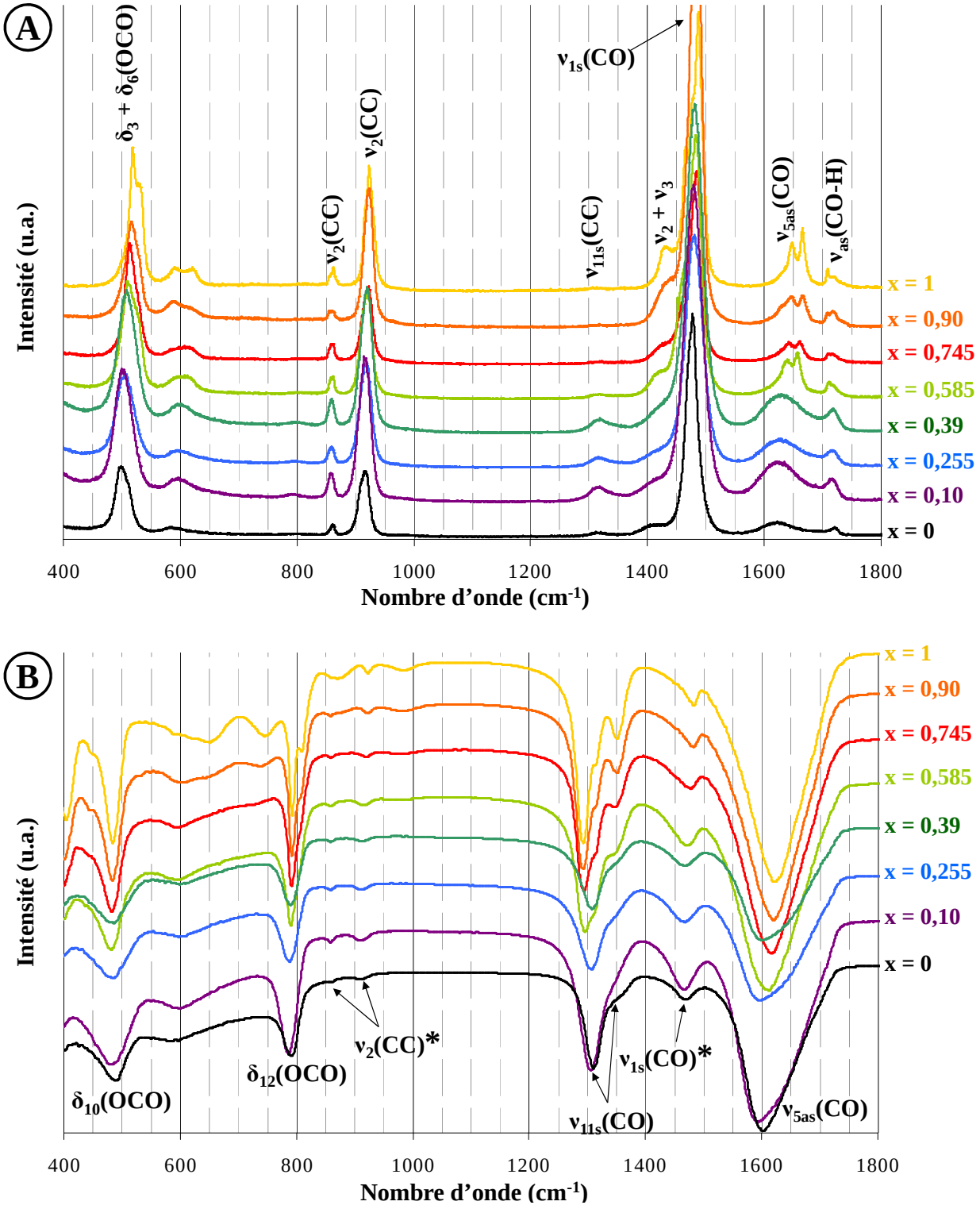


Figure A-2. Spectres µ-Raman **(A)** et d'absorption infrarouge en mode ATR **(B)** obtenus pour les oxalates mixtes de cérium et d'erbium de formule générale $Ce_{1-x}Er_x(C_2O_4)_{1,5}$, yH_2O. Les modes de déformations (δ) et d'élongations (ν) sont reportés (d'après Clavier *et al.*). Les astérisques dénotent les bandes de vibrations uniquement autorisées en spectroscopie Raman et faiblement observées en spectroscopie d'absorption infrarouge.

Tableau A-3. Positions et proposition d'attribution des principales bandes observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge des oxalates de cérium et d'erbium (**Figure A-2**).

x_{Er}	**0**	**0,100**	**0,255**	**0,390**	**0,585**	**0,765**	**0,900**	**1**	**Attribution**
IR	489	484	484	482	483	482	483	484	δ_{10} (O-C-O)
Raman	498 510	501 512	506 515	508 522	510 527	514 527	517 529	519 532	δ_3 (O-C-O) δ_6 (O-C-O)
IR	791	786	788	789	790 805	792 806	792 806	793 809	δ_{12} (O-C-O)
Raman	917	917	919	921	921	922	916 923	916 924	ν_2 (C-C)
IR	1311 1352	1306 1350	1307 1350	1307 1350	1296 1312 1348	1294 1313 1346	1292 1314 1350	1292 1314 1351	ν_{11s} (C-O)
Raman	 1478	 1478	 1480	 1481	1458 1483	1458 1485	 1478 1485	1465 1477 1487	ν_{1s} (C-O)
IR	1603	1593	1598	1600	1612	1617	1619	1622	ν_{5as} (C-O)
Raman	1622	1622	1628	1630	1640 1657	1642 1661	1647 1666	1648 1666	ν_{5as} (C-O)
	1721	1716	1717	1718	1711 1721	1710 1717	1708 1717	1708 1720	ν_{5as} (CO-H)

Les spectres µ-Raman et d'absorption infrarouge des oxalates à base de cérium et de néodyme ont également été enregistrés. On obtient pour toute la série des spectres analogues de ceux donnés pour l'oxalate de cérium en **Figure A-2**. Seuls de très légers décalages dans les positions des bandes sont observés, comme cela est détaillé dans le **Tableau A-4**. Contrairement aux oxalates à base de cérium et d'erbium, les différences entre les spectres sont très limitées car les deux cations impliqués sont très proches ($Z_{Ce} = 58$ et $^{[IX]}R_{(Ce3+)} = 1{,}196$ Å et $Z_{Nd} = 60$ et $^{[IX]}R_{(Nd3+)} = 1{,}163$ Å). De plus, on observe qu'une seule structure cristalline $P2_1/c$ pour les oxalates mixtes $Ce_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{1,5}$ **,** yH_2O, ce qui indique que la symétrie des ions oxalates n'est pas modifiée par l'incorporation du néodyme.

Tableau A-4. Positions et proposition d'attribution des bandes principales observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge des oxalates de cérium et de néodyme.

x_{Nd}	**0**	**0,100**	**0,285**	**0,590**	**0,765**	**0,900**	**1**	**Attribution**
IR	489	487	484	486	484	480	480	δ_{10} (O-C-O)
Raman	498 510	498 510	498 510	499 511	499 512	500 514	506 515	δ_3 (O-C-O) δ_6 (O-C-O)
IR	791	796	793	789	791	792	797	δ_{12} (O-C-O)
Raman	917	917	915	914	915	920	920	ν_2 (C-C)
IR	1311	1312	1310	1308	1311	1312	1315 1360	ν_{11s} (C-O)
Raman	1478	1477	1477	1476	1477	1480	1481	ν_{1s} (C-O)
IR	1603	1602	1598	1594	1600	1604	1605	ν_{5as} (C-O)
Raman	1622	1622	1619	1622	1620	1611	1623	ν_{5as} (C-O)
Raman	1720	1721	1721	1715	1714	1702 1721	1722	ν_{5as} (CO-H)

➢ **Oxalates mixtes à base de thorium.** Une caractérisation spectroscopique similaire a également été réalisée sur les oxalates mixtes à base de thorium et de néodyme (**Figure A-3**). A l'instar des oxalates mixtes à base de cérium et d'erbium, on retrouve les pics caractéristiques des entités oxalates pour les deux techniques employées (**Tableau A-5**).

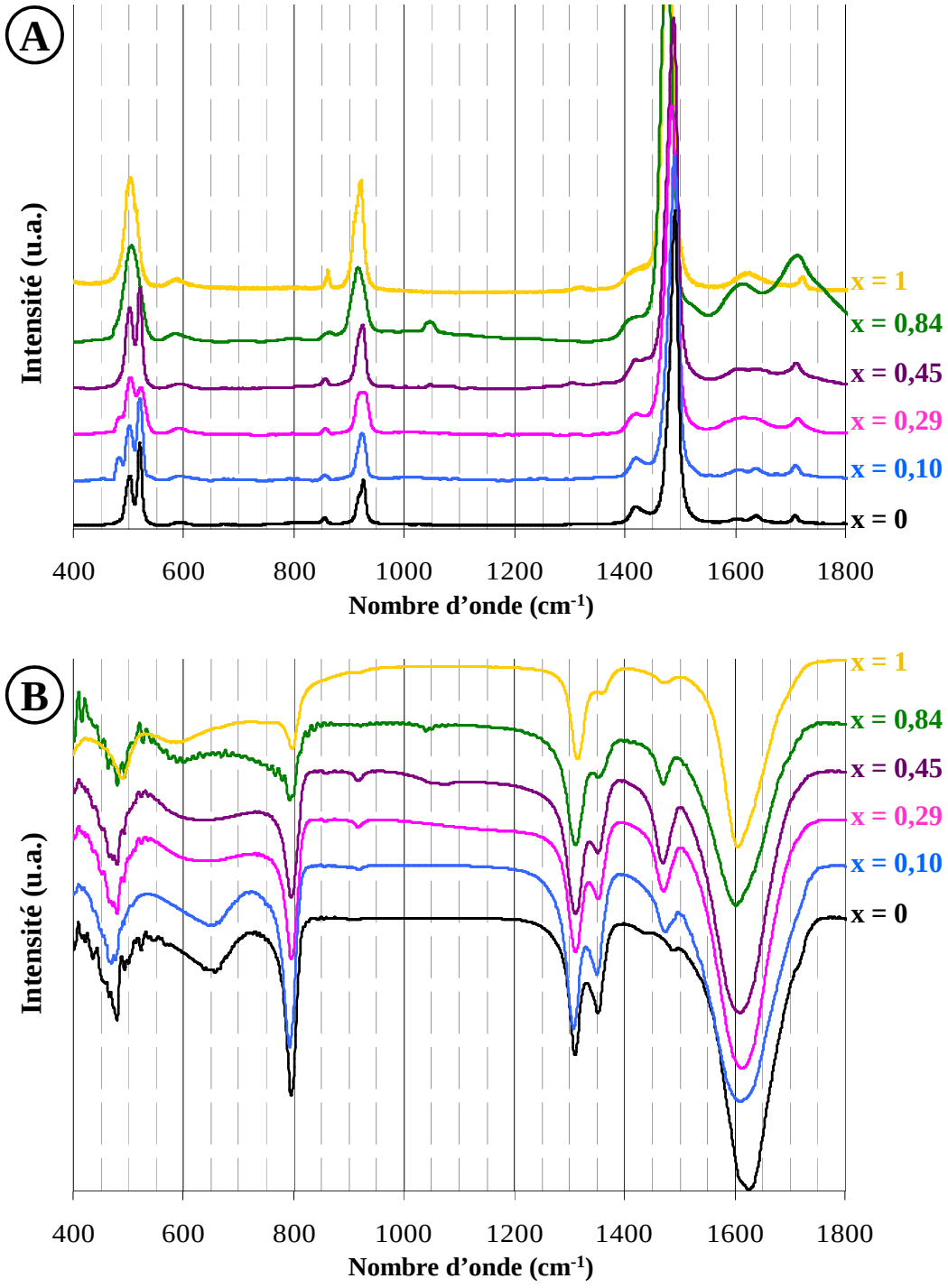


Figure A-3. Spectres µ-Raman **(A)** et d'absorption infrarouge **(B)** obtenus pour les oxalates mixtes de thorium et de néodyme de formulation $(H_3O)_vTh_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_z$ **,** yH_2O.

Pour ces échantillons, on note aussi le dédoublement et/ou le décalage de certaines bandes, *e.g.* vers 500 et 1600 cm^{-1} sur le spectre µ-Raman (**Figure A-3A**) et vers 1450 et 1600 cm^{-1} sur le spectre d'absorption infrarouge (**Figure A-3B**). Si les décalages relatifs à ces bandes dépendent certainement de la nature chimique des cations, les dédoublements observés sont quant à eux vraisemblablement liés à des modifications de symétrie ponctuelle des groupements oxalate. En effet, pour cette série de composés, trois structures cristallines présentant des environnements et des symétries différents pour les entités oxalates (**Figure 2**) ont été mises en évidence (**Figure 10**). En particulier, la bande localisée autour de 480 cm^{-1} (située contre la bande de déformation δ_3 (O-C-O)) est très certainement caractéristique de la structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$,.

Enfin, on note en spectroscopie d'absorption infrarouge la présence des modes ν_{1s}(CO) et ν_2(CC) normalement interdits. Ces bandes sont plus intenses pour les oxalates mixtes que pour les pôles purs. Cela confirme que l'apparition de ces modes en spectroscopie d'absorption infrarouge est principalement liée à des défauts de symétrie au sein des structures cristallines de ces oxalates mixtes en raison de la présence de cations de nature et de charges différentes.

Tableau A-5. Positions et attributions des bandes principales relevées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge des oxalates de thorium et de néodyme.

x_{Nd}	**0**	**0,100**	**0,285**	**0,450**	**0,840**	**1**	**Assignation**
Raman		482	481		475		
	503	502	503	502	505	506	δ_3 (O-C-O)
	520	521	523	521	521	515	δ_6 (O-C-O)
IR	795	792	796	796	792	797	δ_{12} (O-C-O)
Raman	917	916	920	917	916	920	ν_2 (C-C)
	926	926	928	925	928		
IR	1310	1307	1311	1312	1311	1315	ν_{11s} (C-O)
	1354	1350	1352	1351	1351	1360	
Raman				1483	1476		ν_{1s} (C-O)
	1491	1490	1485	1488	1485	1481	
IR	1625	1608	1613	1605	1602	1605	ν_{5as} (C-O)
Raman	1708	1709	1713	1709	1713	1722	ν_{5as} (C-O)

ANNEXE III : Surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET

Tableau A-6. Surfaces spécifiques des oxydes mixtes préparés par conversion oxalique (calcination sous air : T = 1000°C, 1 heure), mesurées selon la méthode BET[9].

Nature du lanthanide trivalent	x_{Ln}	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
CeO_2	0	1,8
	0,085	8,4
La	0,28	8,1
	0,58	4,0
	0,1	4,7
	0,2	4,9
	0,24	5,4
	0,285	3,5
	0,34	4,0
	0,39	5,2
	0,42	4,1
	0,48	3,1
Nd	0,59	4,1
	0,675	2,8
	0,73	3,8
	0,74	3,7
	0,765	3,0
	0,785	2,9
	0,9	5,4
	0,965	5,1
	0,075	5,9
Sm	0,275	5,0
	0,62	2,8
	0,075	4,0
Eu	0,605	5,4
	0,075	3,4
Gd	0,26	3,3
	0,635	2,9
	0,105	3,8
Dy	0,275	2,5
	0,615	2,3
	0,115	1,3
	0,145	1,1
	0,195	3,3
	0,245	2,6
	0,335	0,8
Er	0,405	3,6
	0,505	1,5
	0,585	2,6
	0,745	4,0
	0,795	2,5
	0,9	3,5
	0,08	4,3
Yb	0,285	1,9
	0,6	3,2

Nature du lanthanide trivalent	x_{Ln}	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
ThO_2	0	0,97
La	0,07	4,4
	0,045	5,5
	0,1	3,7
	0,12	3,8
	0,25	3,8
	0,29	3,3
	0,34	2,2
Nd	0,425	2,6
	0,45	3,0
	0,49	2,7
	0,605	4,2
	0,84	5,5
	1	15
	0,11	4,8
Sm	0,335	2,3
Eu	0,095	5,7
	0,11	3,0
Gd	0,27	3,0
	0,09	3,6
Dy	0,28	1,8
	0,105	4,4
Er	1	2,6
	0,13	5,3
Yb	0,285	8,5

Incertitude associée à chaque détermination de surface spécifique par la méthode BET : ± 5%

ANNEXE IV : Résultats concernant le régime de dissolution initial des solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ en milieu nitrique

En complément de l'étude réalisée sur la série de composés $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, l'influence de la fraction d'erbium sur la cinétique de dissolution des oxydes $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ a été effectuée dans HNO_3 4M à 60°C. Dans cette série, des solutions solides homogènes et monophasées sont formées pour $0 \leq x_{Er} \leq 1$, ce qui permet de comparer les vitesses de dissolution sur l'ensemble de la gamme de compostions tout en excluant un effet potentiel de la présence de systèmes polyphasés.

Le **Tableau A-7** reporte ainsi les vitesses de dissolution déterminées pour le régime initial des solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ tandis que la **Figure A-4** traduit l'évolution de $\log R_{L,0}(Ce)$ en fonction de x_{Er}. Le logarithme de la vitesse de dissolution normalisée suit, sur l'ensemble du domaine de composition, une relation linéaire en fonction de la fraction en erbium. La pente obtenue (7,1) est ici plus faible que celle déterminée pour les séries $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (9,1) et $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ (10,7). Ceci peut être corrélé au caractère plus réfractaire de Er_2O_3 par rapport à Nd_2O_3. En effet, d'après les expérimentations réalisées dans HNO_3 4M à 2°C, la dissolution de Er_2O_3 est environ 300 fois plus lente que celle de Nd_2O_3.

Tableau A-7. Vitesses de dissolution normalisées lors du régime initial des solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ (HNO_3 4M, T = 60°C).

x_{Er}	$R_{L,0}(Ce)$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$R_{L,0}(Er)$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)
0	$(3,5 \pm 0,4)\times10^{-5}$	-
0,115	$(1,3 \pm 0,1)\times10^{-4}$	$(1,4 \pm 0,1)\times10^{-4}$
0,145	$(1,6 \pm 0,1)\times10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,1)\times10^{-4}$
0,195	$(3,4 \pm 0,3)\times10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,3)\times10^{-3}$
0,245	$(2,8 \pm 0,3)\times10^{-3}$	$(2,0 \pm 0,2)\times10^{-3}$
0,335	$(4,0 \pm 0,4)\times10^{-3}$	$(3,7 \pm 0,4)\times10^{-3}$
0,400	$(1,8 \pm 0,2)\times10^{-2}$	$(1,8 \pm 0,2)\times10^{-2}$
0,505	$(1,1 \pm 0,1)\times10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,1)\times10^{-1}$
0,585	$2,3 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$
0,745	$8,8 \pm 0,9$	$9,4 \pm 0,9$
0,795	$(1,7 \pm 0,2)\times10^{1}$	$(1,7 \pm 0,2)\times10^{1}$
0,900	$(5,5 \pm 0,6)\times10^{1}$	$(6,2 \pm 0,6)\times10^{1}$
1	-	$(1,2 \pm 0,1)\times10^{2}$

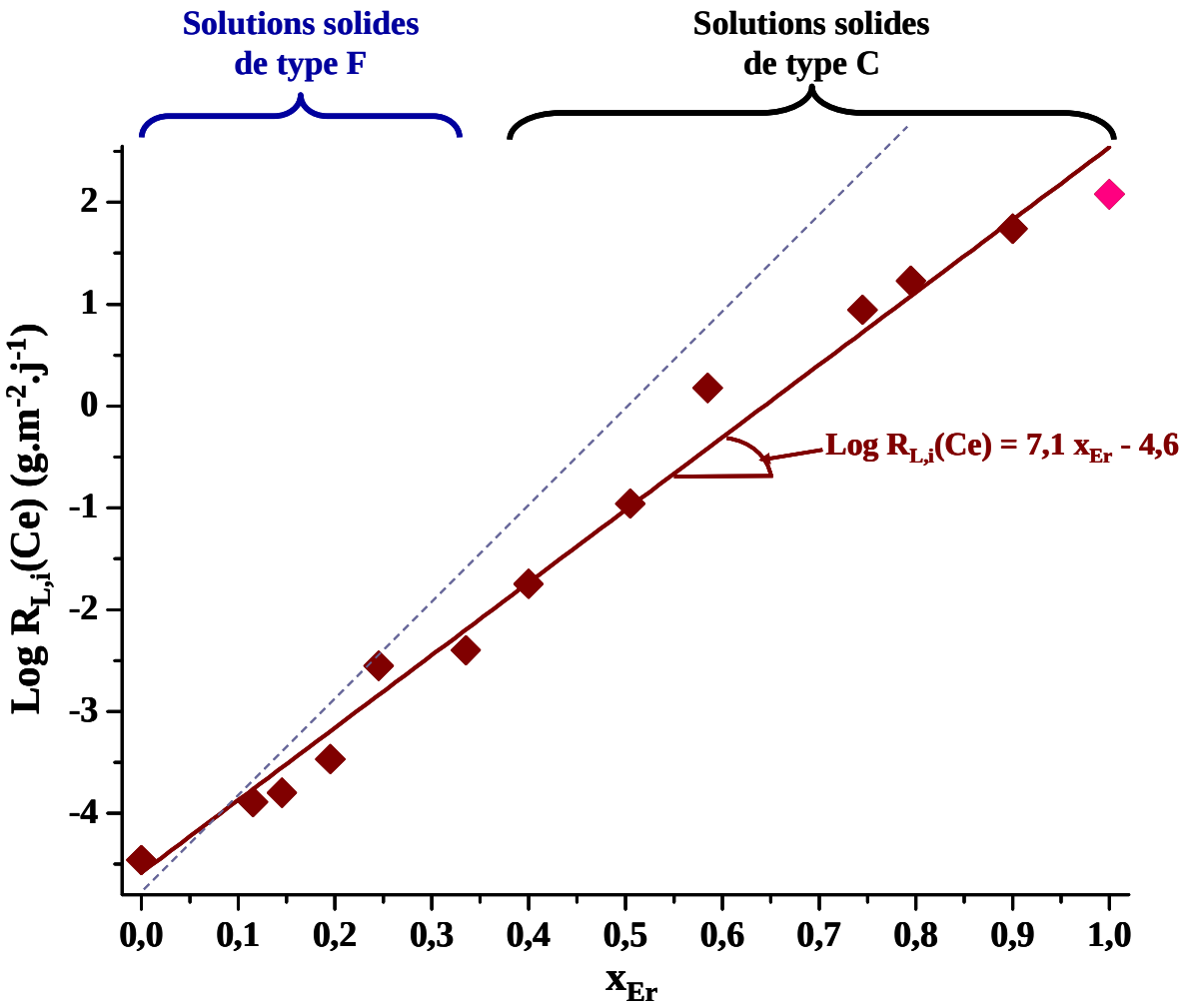


Figure A-4. Variation du logarithme de la vitesse de dissolution normalisée des solutions solides $Ce_{1-x}Er_xO_{2-x/2}$ en fonction de la fraction en erbium x_{Er} (HNO_3 4M, T = 60°C). La droite marron correspond à la régression linéaire des points expérimentaux tandis que le trait pointillé bleu indique à titre de comparaison la régression linéaire obtenue pour le système $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans les mêmes conditions expérimentales.

ANNEXE V : Evolution du spectre µ-Raman de $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ au cours de sa lixiviation

La **Figure A-5** présente les spectres µ-Raman de l'oxyde pulvérulent $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ lors de sa lixiviation. Préalablement à l'acquisition, la poudre est rincée plusieurs fois à l'eau distillée, puis séchée en étuve à 90°C. La présence dès le début du traitement dans HNO_3 4M d'une bande à 1050 cm^{-1} indique la formation de complexes nitratés en surface du solide et donc leur participation au processus de dissolution du matériau.

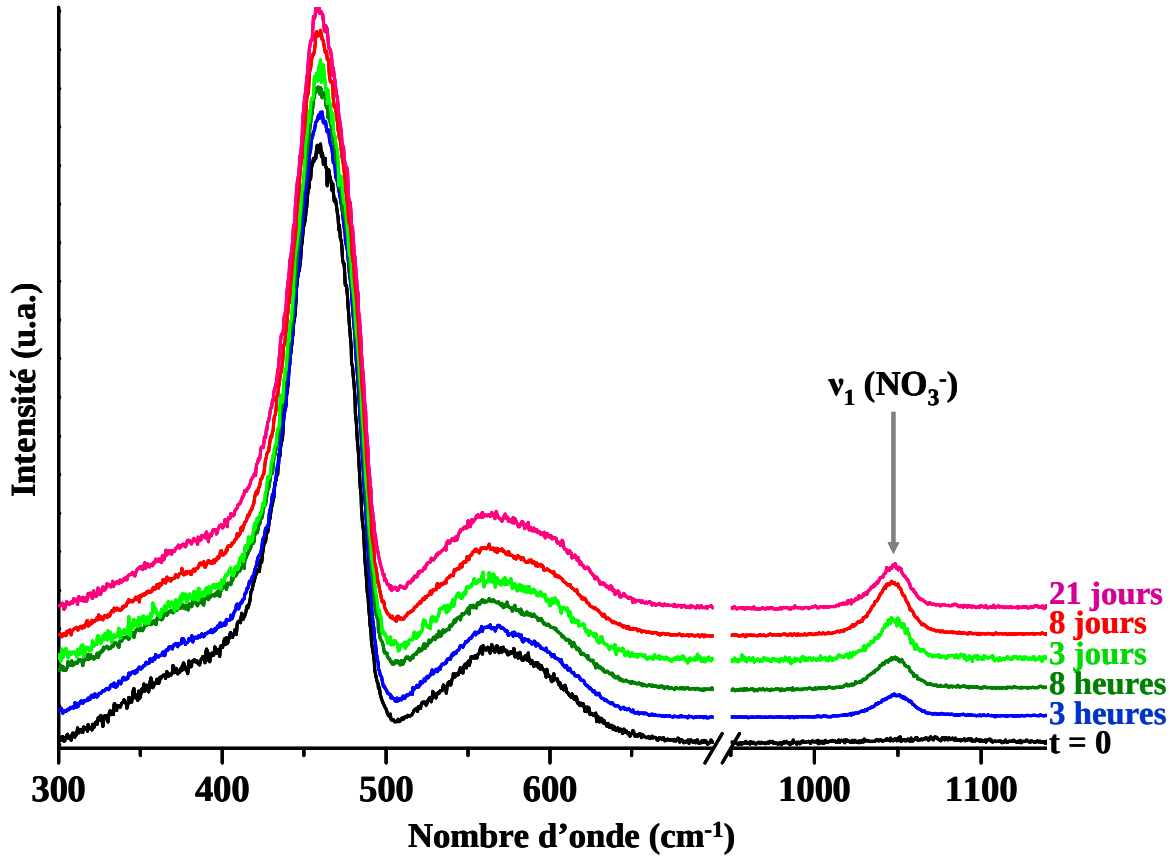


Figure A-5. Spectres µ-Raman du composé pulvérulent $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$ au cours de sa dissolution dans HNO_3 4M à 60°C.

ANNEXE VI: Second régime de dissolution des solutions solides $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$.

Les valeurs de vitesses de dissolution normalisées correspondant à l'établissement de phénomènes diffusifs lors de la lixiviation dans HNO_3 4M (T = 60°C) des solutions solides de formules générale $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ sont rassemblées dans le **Tableau A-8**. Pour les sept expérimentations considérées, une dissolution congruente est maintenue lors de ce second régime indiquant que les ions Ce^{4+} et Ln^{3+} sont détachés de la surface du solide puis diffusent à travers la couche néoformée selon des cinétiques très proches.

D'autre part, les vitesses de dissolution relevées sont très proches et s'établissent entre $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ ($R_{L,t}$(Nd)) et $(3,4 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ ($R_{L,t}$(Gd)). Ainsi, contrairement aux observations réalisées lors du régime initial, la nature de l'élément lanthanide trivalent incorporé ne semble pas influencer la cinétique de relâchement à partir de la mise en place du régime thermodynamique. Le gel formé limite ainsi les différences de vitesses de dissolution entre les oxydes $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$, la diffusion de l'ensemble des cations considérés se réalisant probablement selon des vitesses très proches.

Tableau A-8. Vitesses de dissolution normalisées et corrigées correspondant au régime thermodynamique $R_{L,t}$ des solutions solides $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$ (HNO_3 4M, T = 60°C).

Elément lanthanide	$R_{L,t}$(Ce) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$R_{L,t}$(Ln) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$R_{L,t}$(Ln) / $R_{L,t}$(Ce)
La	$(3,1 \pm 0,6)\times10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,6)\times10^{-3}$	1,0
Nd	$(1,2 \pm 0,2)\times10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,2)\times10^{-3}$	1,2
Sm	$(1,6 \pm 0,3)\times10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,4)\times10^{-3}$	1,2
Gd	$(3,0 \pm 0,6)\times10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,7)\times10^{-3}$	1,1
Dy	$(2,3 \pm 0,5)\times10^{-3}$	$(2,6 \pm 0,5)\times10^{-3}$	1,1
Er	$(1,6 \pm 0,3)\times10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,4)\times10^{-3}$	1,1
Yb	$(2,4 \pm 0,5)\times10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,5)\times10^{-3}$	1,0

ANNEXE VII: Données complémentaires de vitesse de dissolution au régime initial concernant le suivi du néodyme ($R_{L,0}$(Nd))

Tableau A-9. Vitesses de dissolution normalisées initiales $R_{L,0}$(Nd) déterminées lors de tests de dissolution des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ dans HNO_3 4M. Ce tableau est complémentaire du **Tableau 16** donnant les valeurs de $R_{L,0}$(Ce).

x_{Nd}	$R_{L,0}$(Nd) (g.m^{-2}.j^{-1})				
	90°C	**75°C**	**40°C**	**25°C**	**2°C**
0,100	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(8,2 \pm 0,8) \times 10^{-4}$			
0,200	$(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$				
0,240	$(4,6 \pm 0,5) \times 10^{-2}$				
0,285	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(9,6 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(9,3 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
0,340	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$				
0,390	$2,4 \pm 0,2$				
0,420	$2,5 \pm 0,2$	$(5,8 \pm 0,6) \times 10^{-1}$	$(4,3 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(5,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	
0,480	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{1}$				
0,590	$(5,5 \pm 0,6) \times 10^{1}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{1}$	$1,1 \pm 0,1$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(6,7 \pm 0,6) \times 10^{-3}$
0,675	$(9,7 \pm 0,9) \times 10^{2}$				
0,730	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{3}$ *				$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-1}$
0,740					$(8,9 \pm 0,9) \times 10^{-1}$
0,785			$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{2}$	$(4,5 \pm 0,4) \times 10^{1}$	$3,3 \pm 0,3$
0,900					$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{1}$
0,965					$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{2}$
1					$(7,1 \pm 0,7) \times 10^{1}$

* Vitesse évaluée visuellement à partir du temps nécessaire à la dissolution totale de l'échantillon.

Tableau A-10. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(Ln^{III})$ déterminées lors d'études de la dissolution d'échantillons pulvérulents et frittés en modes statique et dynamique (HNO_3 4M). Ce tableau est complémentaire du **Tableau 25** donnant les valeurs de $R_{L,0}(M^{IV})$.

Echantillon	**Température (°C)**	$R_{L,0}(Ln^{III})$ g.m^{-2}.j^{-1}		
		Poudre (conditions statiques)	**Fritté**	
			Conditions statiques	**Conditions dynamiques**
$Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$	90	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	-	$(8,0 \pm 0,8) \times 10^{-3}$
$Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}$	90	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ †	$(8,3 \pm 0,8) \times 10^{-4}$
$Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$	90	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(2,1 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	$(5,9 \pm 0,6) \times 10^{-3}$
$Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}$	90	$(6,9 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(6 \pm 3) \times 10^{-3}$	-
$Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$	60	$4,0 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,8$	-
$Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}$	60	220 ± 20	430 ± 40	-

Références des Annexes

1 M.B. Johnston , A.J. Bernard Jr., H.A. Flaschka, *J. Chem. Educ.*, **1958**, 35, 601.

2 G. Charlot, *« Chimie Analytique Quantitative »*, Vol.2., Masson, Paris, **1974**.

3 J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B: Cond. Mater.*, **1993**, 192, 55.

4 A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **1988**, 23, 447.

5 G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1996**, 101, 221.

6 K. Nakamoto, *« Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds »*, 4th ed., Wiley, New York, **1986**.

7 N.J. Harrick, *« Internal Reflection Spectroscopy»*, John Wiley & Sons Inc., New-York, **1967**, ISBN # 978-0470352502.

8 J.I. Goldstein D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr., C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *« Scanning electron microscopy and X-Ray Microanalysis »* ,2nde édition, Plenum Press, New York, **1992**.

9 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.

10 F. Tocino, Rapport de stage de Master : *« Etude de la dissolution d'oxydes mixtes : Influence de la structure et de la microstructure »*, Université Montpellier II, **2011**.

11 D. Bernache-Assolant, *« Chimie-physique du frittage »*, Hermès Sciences Publication, Paris, **1993**, ISBN # 2-86601-343-3.

12 N. Clavier; N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, F. Abraham, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1921.

13 D.E. Morris, D.E. Hobart, *J. Raman Spectrosc.*, **1988**, 19, 231.

Caractérisation structurale d'oxydes mixtes $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$ (M = Ce, Th) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale.

Résumé : Dans le cadre du programme GenIV, les propriétés physico-chimiques d'intérêts des combustibles envisagés, telles que la durabilité chimique, doivent être évaluées.

Ainsi, une étude préliminaire a été entreprise sur les composés modèles $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_2$ (M=Ce,Th) preparés à partir de précurseurs oxalate. La structure fluorine caractéristique des oxydes CeO_2 et ThO_2 demeure stable jusqu'à $x \approx 0,4$, la substitution d'ions M^{IV} par Ln^{III} étant accompagnée par la formation de lacunes en oxygène. Pour des valeurs de x plus importantes, une surstructure cubique est formée suite à l'ordonnancement des lacunes en oxygène.

Par la suite, les tests de dissolution réalisés en milieu acide ont montré que la vitesse de dissolution normalisée dépend très fortement de la fraction en élément lanthanide incorporé. A l'opposé, la nature des éléments M^{IV} et Ln^{III} constitutifs du solide ne semble que peu modifier la vitesse de dissolution normalisée. Par ailleurs, les effets de paramètres plus « conventionnels » tels que la température ou la concentration en acide ont également été évalués, et ont permis de conclure à une dissolution contrôlée par des réactions de surface.

Parallèlement à cette étude, l'évolution microstructurale de composés pulvérulents et frittés a montré d'importantes modifications de la surface réactive durant la dissolution. A partir des observations par MEBE, les joints de grains et les défauts cristallins sont apparus comme des zones préférentielles de dissolution. Par ailleurs, la formation de phases gélatineuses à la surface des solides, agissant comme une barrière de diffusion et ralentissant ainsi la dissolution du matériau a été démontrée.

Structural characterization of $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$ (M = Ce, Th) mixed-oxides prepared from oxalate precursors. Multiparametric study of dissolution and microstructural evolution.

Abstract : In the framework of GenIV program development, several physico-chemical properties of some foreseen fuels, including the chemical durability, have to be evaluated.

In this aim, a study was undertaken on $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_2$ (M=Ce,Th) model compounds prepared from oxalate precursors. The fluorite-type structure of CeO_2 and ThO_2 remains stable up to $x \approx 0.4$, the substitution of M^{IV} by Ln^{III} occurring simultaneously to the formation of oxygen vacancies. For higher x values, a cubic superstructure is formed as a result of oxygen vacancies ordering.

The normalized dissolution rates of such solids were found to be strongly enhanced by the Ln^{III} fraction. On the contrary, the nature of the M^{IV} and Ln^{III} elements did not modify significantly the normalized dissolution rates. The effect of temperature and acid concentration suggested the existence of surface-controlling dissolution reactions.

Simultaneously, the microstructural evolution of both powdered and sintered samples revealed some important changes in the reactive surface during dissolution tests. ESEM images allowed observing the existence of preferential dissolution sites located at grains boundaries and around crystalline defects, leading to the formation of corrosion pits. In addition, the formation of gelatinous phases, acting as diffusion barriers (thus slowing down the dissolution process) was also evidenced.