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

HAL Id: tel-00769666
https://tel.archives-ouvertes.fr/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
Pr. Nicolas Dacheux – Institut de Chimie Séparative de Marcoule
Dr. Thierry Loiseau – Université Lille 1 / ENSC-Lille
Dr. Nathalie Moncoffre – Institut de Physique Nucléaire de Lyon
Dr. Claire le Naour – Institut de Physique Nucléaire d’Orsay
Pr. Jerzy Zajac – Université Montpellier 2

Examinateur
Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
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 Institut de Chimie Séparative de Marcoule au Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Évolution 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 meritantes 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 rapports 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 patience, 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 Tacino, anciens stagiaires ayant contribué à l’avancée de cette thèse ainsi que les autres stagiaires passés au LIME : Stéphanie Wipff, Franck Orrico, Nicolas Théral 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.


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 « Aniss » 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 :

Pourtant faire simple quand on peut faire compliqué ?!

S’il n’y a pas de solution c’est qu’il n’y a pas de problème.
INTRODUCTION

CHAPITRE I : Synthèse et caractérisations des oxalates et oxydes

I.A Etat de l’art

I.A-1. Structures cristallines des oxalates d’actinides et/ou de lanthanides
  I.A-1.1. Oxalate de thorium
  I.A-1.2. Oxalates à valence mixte IV/III à base de thorium
  I.A-1.3. Oxalates d’éléments lanthanide trivalents
  I.A-1.4. Organisations structurales des oxalates

I.A-2. Conversion thermique d’oxalates en oxyde
  I.A-2.1. Décomposition de l’oxalate de thorium
  I.A-2.2. Décomposition d’oxalates d’éléments lanthanide trivalents

I.A-3. Structures cristallines des oxydes de valence mixte IV/III de thorium et d’éléments lanthanides
  I.A-3.1. Oxydes de cations tétravalents
  I.A-3.2. Oxydes de cations trivalents
  I.A-3.3. Oxydes mixtes
    I.A-3.3.1. Généralités
    I.A-3.3.2. Incorporation d’éléments lanthanide trivalents dans la structure fluorine
    I.A-3.3.3. Relations entre les structures de type C et F
    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
    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

I.B. Précurseurs oxaliques : synthèse et caractérisation
<table>
<thead>
<tr>
<th>Sommaire</th>
<th></th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>I.B-2. Détermination des fractions molaires $x$ par EDS</td>
<td>21</td>
</tr>
<tr>
<td>I.B-3. Caractérisation des oxalates par diffraction des rayons X</td>
<td>24</td>
</tr>
<tr>
<td>I.B-3.1. Oxalates mixtes à base de cérium</td>
<td>24</td>
</tr>
<tr>
<td>I.B-3.2. Oxalates mixtes à base de thorium</td>
<td>27</td>
</tr>
<tr>
<td>I.B-4. Étude spectroscopique des oxalates mixtes</td>
<td>30</td>
</tr>
<tr>
<td>I.B-5. Caractérisation microstructurale des oxalates mixtes</td>
<td>31</td>
</tr>
<tr>
<td>Résumé du Chapitre I.B</td>
<td>34</td>
</tr>
<tr>
<td>I.C. Conversion thermique des oxalates mixtes</td>
<td>36</td>
</tr>
<tr>
<td>I.C-1. ATD/ATG</td>
<td>36</td>
</tr>
<tr>
<td>I.C-1.1. Oxalates à base de cérium et de néodyme</td>
<td>36</td>
</tr>
<tr>
<td>I.C-1.2. Conversion des oxalates à base de thorium et de néodyme</td>
<td>41</td>
</tr>
<tr>
<td>I.C-2. Suivi de la conversion des oxalates en oxydes par spectroscopies</td>
<td>44</td>
</tr>
<tr>
<td>µ-Raman et infrarouge</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>I.C-3. Suivi <em>in-situ</em> de la conversion par DRX</td>
<td>47</td>
</tr>
<tr>
<td>I.C-4. Suivi <em>in-situ</em> par microscopie électronique à balayage en mode</td>
<td>49</td>
</tr>
<tr>
<td>environnemental de la conversion des oxalates mixtes</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Résumé du Chapitre I.C</td>
<td>52</td>
</tr>
<tr>
<td>I.D. Caractérisation structurale des oxydes mixtes</td>
<td>54</td>
</tr>
<tr>
<td>I.D-1. Oxydes mixtes à base de cérium</td>
<td>54</td>
</tr>
<tr>
<td>I.D-1.1. Oxydes mixtes $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}<em>x\text{O}</em>{2-x/2}$</td>
<td>54</td>
</tr>
<tr>
<td>I.D-1.1.1. Diffraction des rayons X</td>
<td>54</td>
</tr>
<tr>
<td>I.D-1.1.2. Spectroscopie µ-Raman</td>
<td>57</td>
</tr>
<tr>
<td>I.D-1.1.3. Limites d’incorporation du néodyme</td>
<td>60</td>
</tr>
<tr>
<td>I.D-1.2. Caractérisation des oxydes mixtes $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}<em>x\text{O}</em>{2-x/2}$</td>
<td>66</td>
</tr>
<tr>
<td>I.D-1.2.1. Diffraction des rayons X</td>
<td>66</td>
</tr>
<tr>
<td>I.D-1.2.1. Variation des paramètres de maille</td>
<td>69</td>
</tr>
</tbody>
</table>
### Sommaire

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

- I.D-2.1. Oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 75
  - I.D-2.1.1. Caractérisation par DRX 75
  - I.D-2.1.2. Spectroscopie $\mu$-Raman 77
- I.D-2.2. Oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ 79
- I.D-2.3. Variation du paramètre de maille des oxydes $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ 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 : Étude multiparamétrique de la dissolution des oxydes mixtes $\text{M}^{IV}_{1-x}\text{Ln}^{III}_x\text{O}_{2-x/2}$

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
Sommaire

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

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

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}

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}

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}

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

II.B-2.3. Détermination des énergies d’activation apparentes

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

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

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

Résumé du Chapitre II
CHAPITRE III : Conséquences de l’évolution microstructurale
d’échantillons frittés et pulvérulents

III.A. Dissolution d’échantillons frittés

III.A.1. Aspects cinétiques 155
III.A.2. Evolution microstructurale

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.A.2. Evolution de la microstructure d’échantillons pulvérulents

III.A.1. Observations par MEBE 174
III.A.1.1. Dissolution de Th$_{0.71}$Nd$_{0.29}$O$_{1.855}$ 174
III.A.1.2. Dissolution des solutions solides Ce$_{1-x}$Nd$_{x}$O$_{2-x/2}$ 176

III.A.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 : Étude 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$_{x}$O$_{2-x/2}$ 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$_L$(Nd)) 213
Table des illustrations

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 lanthane 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 \( x_{\text{Nd}} \) obtenues expérimentalement en fonction des valeurs escomptées lors de la synthèse des oxydes mixtes \( \text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2} \) et \( \text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2} \). 23

Figure 5. Distribution des résultats des analyses EDS élémentaires traduisant les variations du rapport molaire \( x_{\text{Nd}} \) au sein des échantillons frittés de \( \text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86} \) et de \( \text{Ce}_{0.235}\text{Nd}_{0.765}\text{O}_{1.62} \). 24

Figure 6. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates \( \text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( y\text{H}_2\text{O} \). 25

Figure 7. Diffractogrammes RX sur poudre des oxalates \( \text{Ce}_{1-x}\text{Er}_{x}(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( y\text{H}_2\text{O} \). 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 lanthane trivalents \( (x_{\text{Ln}} \approx 0.3) \). 29

Figure 10. Représentation synoptique des différentes structures cristallines obtenues dans le cas des oxalates mixtes à base de thorium et d’éléments lanthane. 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 \( \text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( y\text{H}_2\text{O} \). 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 \( \text{Ce}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( 2.5\text{H}_2\text{O} \). 45

Figure 15. Spectres d’absorption infrarouge de \( \text{Ce}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( 2.5\text{H}_2\text{O} \), de \( \text{Ce}_{0.235}\text{Nd}_{0.765}(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( 3.5\text{H}_2\text{O} \) et de \( \text{Nd}(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( 5\text{H}_2\text{O} \) après traitement thermique à 450°C. 47

Figure 16. Diffractogrammes RX enregistrés *in-situ* lors de la conversion de \( \text{Ce}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( 2.5\text{H}_2\text{O} \). 48

Figure 17. Observations *in-situ* de la décomposition d’un même amas de grains de \( \text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( 5\text{H}_2\text{O} \) par MEBE. 50

Figure 18. Taux de contraction de la taille de deux grains lors de la calcination de \( \text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}(C_2\text{O}_4)_{1.5} \), \( 5\text{H}_2\text{O} \) 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.  
Figure 20. Diffractogrammes RX obtenus pour les composés Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$.  
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$_{1,62}$.  
Figure 23. Spectres µ-Raman enregistrés pour Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$.  
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.  
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.  
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).  
Figure 27. Diffractogrammes RX obtenus pour les solutions solides Ce$_{1-x}$Er$_x$O$_{2-x/2}$.  
Figure 28. Analyse des pics DRX correspondant aux plans (044) et (622) observés pour les oxydes mixtes Ce$_{1-x}$Er$_x$O$_{2-x/2}$ (x$_{Er}$ = 0,39, 0,595 et 0,745).  
Figure 29. Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxydes mixtes de formule générale Ce$_{0,40}$Ln$_{0,60}$O$_{1,70}$.  
Figure 30. Variation des paramètres de maille déterminés expérimentalement pour les solutions solides Ce$_{1-x}$Er$_x$O$_{2-x/2}$ en fonction de la fraction d’erbium (x$_{Er}$).  
Figure 31. Variation des paramètres de maille des solutions solides Ce$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$ en fonction du rayon ionique moyen des cations.  
Figure 32. Diffractogrammes RX sur poudre enregistrés pour les oxydes mixtes Th$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$.  
Figure 33. Spectres µ-Raman enregistrés pour les oxydes mixtes Th$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$.  
Figure 34. Diffractogrammes RX obtenus pour les solutions solides de formule Th$_{0,7}$Ln$_{0,3}$O$_{1,85}$.  
Figure 35. Variation du paramètre de maille a des solutions solides Th$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$.  
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$_{1,86}$.  
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$_{1,86}$.  
Figure 39. Représentation schématique de la dissolution d’un oxyde de type M$_2$O$_3$.  
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.  
Figure 41. Photographie du dispositif expérimental employé lors des expériences de dissolution réalisées en conditions dites « dynamiques » et schéma du réacteur employé.
Table des illustrations

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.

Figure 43. Profils d’évolution des pertes de masse normalisées obtenus lors de la dissolution dans HNO₃ 4M de la solution solide Ce₀.90Nd₀.10O₁.95 à 60°C et des oxydes mixtes polyphasés Ce₀.235Nd₀.765O₁.62 à 2°C et Th₀.395Nd₀.605O₁.70 à 25°C.

Figure 44. Evolution de la perte de masse normalisée Nₘ(Ce) observée lors de la dissolution de Ce₀.90Nd₀.10O₁.95, Ce₀.80Nd₀.20O₁.90, Ce₀.715Nd₀.285O₁.86, Ce₀.66Nd₀.34O₁.83 et Ce₀.41Nd₀.59O₁.705 dans HNO₃ 4M à 60°C.

Figure 45. Variation du logarithme de la vitesse de dissolution normalisée initiale Rₐ0(Ce) en fonction de xNd obtenue lors des tests de dissolution des solides Ce₁-xNdₓO₂-x/2 dans HNO₃ 4M à 60°C.

Figure 46. Variation de Log Rₐ0(Th) en fonction de la fraction de néodyme incorporé (HNO₃ 4M, T = 60°C).

Figure 47. Evolution de la perte de masse normalisée Nₘ(Ce) relevée lors des expériences de dissolution de Ce₀.715Nd₀.285O₁.86 dans HNO₃ 4M pour plusieurs températures.

Figure 48. Variation de log Rₐ0(Ce) en fonction de xNd à 2°C, 25°C, 60°C et 90°C.

Figure 49. Evolution de la perte de masse normalisée Nₘ(Th) relevée lors des expériences de dissolution de Th₀.71Nd₀.29O₁.855 dans HNO₃ 4M à différentes températures.

Figure 50. Variation de ln Rₐ0(Ce) et de ln Rₐ0(Th) en fonction de l’inverse de la température pour plusieurs oxydes mixtes Ce₁-xNdₓO₂-x/2 et Th₁-xNdₓO₂-x/2 (HNO₃ 4M).

Figure 51. Variation des pertes de masse normalisées Nₘ(Th) ou Nₘ(Ce) déterminées lors de la dissolution des oxydes Th₀.71Nd₀.29O₁.855 et Ce₀.715Nd₀.285O₁.86 en milieu acide nitrique (T = 90°C).

Figure 52. Variation de Log Rₐ0 en fonction de –Log a(H₃O⁺) de Ce₀.715Nd₀.285O₁.86 et de Th₀.71Nd₀.25O₁.855 (T = 90°C).

Figure 53. Variations des valeurs de LogRₐ0(Ce) en fonction du taux d’incorporation xNd déterminées lors de la dissolution de solutions solides Ce₁-xNdₓO₂-x/2 dans HNO₃ 4M et dans HNO₃ 0,1M (T = 90°C).

Figure 54. Evolution de la perte de masse normalisée corrigée Nₘ(Ce) obtenue lors de la dissolution des oxydes Ce₀.7Ln₀.3O₁.85 et Ce₀.4Ln₀.6O₁.70 dans HNO₃ 4M, T = 60°C.

Figure 55. Evolutions des pertes de masses normalisées corrigées Nₘ obtenues lors de la dissolution des oxydes mixtes Ce₀.4Ln₀.6O₁.7 (Ln = La-Yb) à T = 60°C dans HCl 4M et dans H₂SO₄ 4M.

Figure 56. Variation de Log Rₐ0(Ce) en fonction du numéro atomique de l’élément lanthane trivalent introduit lors de la dissolution des oxydes mixtes Ce₀.4Ln₀.6O₁.7 à T = 60°C dans HNO₃ 4M, dans H₂SO₄ 4M et dans HCl 4M.

Figure 57. Evolution de la perte de masse normalisée Nₘ(Ce) reportée en fonction du temps et de la racine carrée du temps au cours de la dissolution de Ce₀.715Nd₀.285O₁.86 dans HNO₃ 4M (T = 60°C).
Table des illustrations

**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$_x$O$_{2-x/2}$.

**Figure 59.** Progression de la dissolution de Ce$_{0,715}$Nd$_{0,285}$O$_{1,86}$ en conditions statiques à l’état pulvéruent ou sous forme de fritté.

**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$_{1,95}$.

**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$_{1,86}$.

**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, $T = 90^\circ$C).

**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, $90^\circ$C).

**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 $T = 90^\circ$C) à partir des micrographies obtenues par MEBE.

**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 $60^\circ$C.

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

**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 $T = 60^\circ$C.

**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, $T = 60^\circ$C).

**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 $T = 90^\circ$C et de l’oxyde polyphasé Ce$_{0,235}$Nd$_{0,765}$O$_{1,62}$ (HNO$_3$ 4M, $T = 60^\circ$C) à partir des résultats MEBE, BET et ICP-AES.

**Figure 70.** Observations par MEB d’un échantillon pulvéruent de Th$_{0,71}$Nd$_{0,29}$O$_{1,855}$ au cours de sa dissolution dans HNO$_3$ 4M à $T = 60^\circ$C.

**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 $T = 60^\circ$C.

**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 $T = 60^\circ$C.

**Figure 73.** Evolution du rapport $S_{spé}(t)/ S_{spé}(0)$ lors de la dissolution d’échantillons pulvéruents 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, $T = 60^\circ$C) en fonction du temps ou de la fraction de solide dissout.

**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, $T= 60^\circ$C).
Table des illustrations

Index des Tableaux

Tableau 1. Rayons ioniques des éléments lanthane et du thoriu pour des nombres de coordination de 6 et 8 et structures cristallines des oxydes reportées dans la littérature.

Tableau 2. Transitions structurales et limites de solubilité reportées pour les solutions solides de type Ce$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$ en fonction de l’élément lanthane trivalent incorporé.

Tableau 3. Transitions structurales et limites de solubilité relevées pour les solutions solides Th$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$ en fonction de l’élément lanthane trivalent incorporé.

Tableau 4. Fractions x$_{Ln}$ escomptées et expérimentales (déterminées par EDS) des oxydes Ce$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$ et Th$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$ préparés.

Tableau 5. Structures cristallines obtenues pour les oxalates mixtes Ce$_{1-x}$Nd$_x$(C$_2$O$_4$)$_{1,5}$, yH$_2$O et Ce$_{1-x}$Er$_x$(C$_2$O$_4$)$_{1,5}$, yH$_2$O en fonction de la fraction molaire x.

Tableau 6. Résultats d’ATD/ATG obtenus lors de la calcination d’oxalates de formule Ce$_{1-x}$Nd$_x$(C$_2$O$_4$)$_{1,5}$, yH$_2$O.

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

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$_2$O$_4$)$_{1,5}$, 2,5H$_2$O en oxyde Ce$_{0,41}$Nd$_{0,59}$O$_{1,705}$.

Tableau 9. Domaines d’existences relevés par spectroscopie µ-Raman des structures cristallines des oxydes Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ en fonction de la température de traitement thermique.

Tableau 10. Résultats des régressions appliquées aux variations des paramètres de maille des solutions solides Ce$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$.

Tableau 11. Résultats des régressions des régressions obtenues d’après les variations des paramètres de maille des solutions solides Th$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$.

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

Tableau 13. Vitesses de dissolution normalisées initiales de CeO$_2$ et de ThO$_2$ en milieu acide reportées dans la littérature.

Tableau 14. Vitesses de dissolution normalisées relevées lors de la dissolution des composés Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ dans HNO$_3$ 4M à 60°C pour le régime initial (R$_{L,0}$).

Tableau 15. Vitesses de dissolution normalisées initiales (R$_{L,0}$) déterminées lors de la dissolution des oxydes mixtes Th$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ (HNO$_3$ 4M, T = 60°C).

Tableau 16. Vitesses de dissolution normalisées initiales R$_{L,0}$(Ce) déterminées lors de tests de dissolution des oxydes mixtes Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ (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.
**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).

**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 $Ln = Nd, Er$).

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

**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.

**Tableau 21.** Vitesses de dissolution normalisées initiales mesurées lors de la dissolution de Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ dans HNO$_3$ 0,1M à $T = 90°C$.

**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, $T = 60°C$).

**Tableau 23.** Vitesse de dissolution normalisée initiale corrigée déterminée lors de la dissolution des oxydes mixtes Ce$_{0.4}$Ln$_{0.6}$O$_{1.7}$ à $T = 60°C$.

**Tableau 24.** Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,1}$ obtenues au cours de la dissolution des solutions solides Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ et Th$_{0.71}$Nd$_{0.29}$O$_{1.855}$ dans HNO$_3$ 4M.

**Tableau 25.** Comparaison des vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}$ déterminées lors d’études de la dissolution d’échantillons pulvéruents et frittés en modes statique et dynamique (HNO$_3$ 4M).

**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 $T = 60°C$.

**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.
Introduction

L’essentiel des 441 réacteurs du parc électronucléaire mondial actuel 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.

En France, la loi Bataille de 1991 puis son prolongement en 2006, et au niveau international, le forum Génération IV, 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 UO₂ 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 lixivante sur la dissolution d’un oxyde de type MO₂ doivent ainsi être indépendamment évalués.
Introduction

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. $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$. 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 représentent une fraction importante des produits de fission. De plus, dans certains cycles envisagés, des isotopes d’éléments lanthanide (155Gd, 157Gd, 167Er) 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 $\text{MO}_2$ dont PuO$_2$ et ThO$_2$.

Dans un second temps, la dissolution des solutions solides de formulation générale $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 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 EXtrèmes) 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 $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{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
Introduction

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’inclusion de l’élément lanthane 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.
Introduction

Références

3 http://www-gen-4.org/
8 https://matinex.cnrs-orleans.fr/
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$^{4+}$)$. x$ 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 précurs eurs oxaliques utilisés au cours de ce travail seront notés avec la formule générale : $M_{1-x}Ln_x(C_2O_4)_z \cdot yH_2O$. 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 $M(C_2O_4)_{n/2} \cdot yH_2O$, 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.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

**PARTIE A) : Etat de l’art**

6

**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(C₂O₄)₂ . 6H₂O¹⁰-¹²,²⁴ (structure monoclinique C2/m, **Figure 2A**) et Th(C₂O₄)₂ , 2H₂O. Pour cette dernière, plusieurs auteurs ont reporté une structure orthorhombique Ccca¹³-¹⁶, 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 C2/c¹³ (**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(C₂O₄)₂ , 2H₂O (groupe d’espace Ccca). Par ailleurs, plusieurs auteurs ont également préparé et caractérisé les oxalates de formulation Th₄⁺U₃⁺(C₂O₄)₂ , 2H₂O. Excepté pour Th(C₂O₄)₂ , 2H₂O, 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(C₂O₄)₂ , 2H₂O¹⁸.

**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 (NH₄⁺, Na⁺, H₃O⁺…). Selon la nature des éléments trivalent et tétravalent, trois structures cristallines différentes sont obtenues. Il s’agit des oxalates de formules générales M¹⁺An⁴⁺₁-xLn₃⁺ₓ(C₂O₄)₂ , yH₂O (triclinique P-1²¹ ou tétragonaux P4/n²⁰) et M¹⁺⁺An⁴⁺₁-xLn₃⁺ₓ(C₂O₄)₂,₅ , yH₂O (groupe d’espace P6₃/mmc, hexagonale). Cette dernière structure est d’ailleurs celle obtenue pour l’oxalate mixte M¹⁺⁺Th⁴⁺₁-xPu₃⁺ₓ(C₂O₄)₂,₅ , yH₂O et est fournie, à titre d’exemple, sur la **Figure 2C**.
**IA-1.3. Oxalates d’éléments lanthanide trivalents**

Les oxalates d’éléments lanthanide trivalents de type \( \text{Ln}^{III}(C_2O_4)_{1,5}, yH_2O \) 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 \((\text{Ln} = \text{La à Er})\) (Figure 2D). Les oxalates trihydratés sont quant à eux obtenus pour les éléments lanthane de la fin de la série \((\text{Ln} = \text{Er à Lu})\)\(^{23-25}\). Dans le cas de \(\text{Lu}(C_2O_4)_{1,5}, 3H_2O\), 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.

**IA-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 coordinares par plusieurs groupements oxalate et éventuellement par des molécules d’eau structurelles. Dans les structures à base de thorium reportées \((C2/c, C2/m\) 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 \(C2/c\) de formule \(\text{Th}(C_2O_4)_2, 2H_2O\), 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 \(\text{Th}(C_2O_4)_2, 6H_2O\) \((C2/m)\), 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 $M^{1+x}A^{IV}_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_{2,5}, yH_2O$ ($P6_3/mmc$), 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. 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 de structures cristallines d’éléments lanthanide et de thorium. A) structure monoclinique de groupe d’espace $C2/m$ caractéristique de $\text{Th}(C_2O_4)_2, 6H_2O$ ; B) structure monoclinique de groupe d’espace $C2/c$ caractéristique de $\text{Th}(C_2O_4)_2, 2H_2O$ ; C) structure hexagonale de groupe d’espace $P6_3/mmc$ ($M^{1+x}A^{IV}_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_{2,5}, yH_2O$) ; 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(C₂O₄)₂·6H₂O montrent une première déshydratation menant en une seule étape à Th(C₂O₄)₂·2H₂O 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(C₂O₄)₂·2H₂O est 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(C₂O₄)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., 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(C₂O₄)₂·2H₂O sous argon, impliquant plusieurs intermédiaires hydroxylés.

- À 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 est généralement observée même si Aybers reporte l’existence d’intermédiaires carbonatés Th(CO₃)₂ puis oxocarbonatés ThOCO₃. En revanche, sous atmosphère d’argon humide, Joseph et al. ont signalé la formation de ThOCO₃ en tant qu’intermédiaire, tandis que Dash et al. , sous atmosphère inerte (He), ont proposé un mécanisme impliquant la formation et la stabilisation de Th(CO₃)₂ puis de ThOCO₃. 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 à 530°C sous atmosphère inerte, tandis qu’elles sont voisines de 400°C sous air 36,39.
I.A-2.2. Décomposition d’oxalates d’éléments lanthane 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(C₂O₄)₁,₅, yH₂O paraissent en partie contrariantes²⁴,²⁹,⁴²⁻⁵⁰. 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 lanthane considéré est lourd. De l’holmium au lutétium, la formation d’oxalates dihydratés stables jusqu’à 350°C est ainsi reportée⁴²,⁴⁶,⁴⁹.

La décomposition d’oxalates d’éléments lanthane 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 lanthane et des conditions expérimentales retenues (vitesse de montée en température, atmosphère, etc.). A titre d’exemple, la formation de CeO₂ 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 céritum(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 Eu²⁺ puis réoxydé lors de la calcination⁴²,⁴⁵ tandis que le cérium est oxydé en Ce⁴⁺ lors de l’étape de conversion de Ce(C₂O₄)₁,₅ en CeO₂⁴⁶,⁴⁷, tel que cela a été reporté par Vigier⁵¹ lors de la décomposition d’oxalates de plutonium(III) (Pu(C₂O₄)₁,₅).

Par ailleurs, Ubaldini et al. ont étudié la conversion thermique d’oxalates incorporant simultanément plusieurs ions lanthanides, (Nd et Gd⁵² ou Ce et Gd⁵³). 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 $\text{Ln}_2\text{O}_3$, où le métal possède un degré d’oxydation de $+\text{III}$, sont généralement obtenus pour l’ensemble de la série des éléments lanthanides. Néanmoins, certains d’entre eux se présentent communément sous une autre valence ($\text{EuO}$, $\text{CeO}_2$) ou adoptent des valences mixtes ($\text{Tb}_4\text{O}_7$, $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$)\textsuperscript{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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ 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\textsuperscript{1} 5d\textsuperscript{1} 6s\textsuperscript{2}) qui favorise sa stabilisation au degré d’oxydation IV à l’état solide. Ainsi, il n’est possible d’obtenir l’oxyde $\text{Ce}_2\text{O}_3$ que dans des conditions fortement réductrices. Habituellement, l’oxyde $\text{CeO}_{2-\varepsilon}$ est obtenu, avec des valeurs de $\varepsilon$ 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\textsuperscript{55}. Il est également admis que cette sous-stœchiométrie est d’autant plus prononcée que les grains le composant sont petits, la réduction de $\text{Ce}^{4+}$ en $\text{Ce}^{3+}$ étant en partie due à des effets de surface\textsuperscript{56}. Par simplification, on le notera $\text{CeO}_2$ par la suite dans ce document.

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

Jusqu’à des températures élevées ($T > 1800^\circ\text{C}$), les solides $\text{ThO}_2$ et $\text{CeO}_2$ adoptent une structure de type fluorine (groupe d’espace $\text{Fm}\overline{3}m$, noté type F par la suite dans ce manuscrit)\textsuperscript{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.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

PARTIE A) : Etat de l’art

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 8b en vert et 24d en bleu).
IA-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 \(P\bar{3}lm\), 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.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Charge</th>
<th>La</th>
<th>Ce</th>
<th>Pr</th>
<th>Nd</th>
<th>Sm</th>
<th>Eu</th>
<th>Gd</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>[VI] $R_{(Mn^+)}$ (Å)</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>3+</td>
<td>1,032</td>
<td>0,99</td>
<td>0,983</td>
<td>0,958</td>
<td>0,947</td>
<td>0,938</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>4+</td>
<td>0,87</td>
<td>0,85</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>[VIII] $R_{(Mn^+)}$ (Å)</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>3+</td>
<td>1,160</td>
<td>1,126</td>
<td>1,109</td>
<td>1,079</td>
<td>1,066</td>
<td>1,053</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>4+</td>
<td>0,970</td>
<td>0,960</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

<table>
<thead>
<tr>
<th>Phase(s) cristalline(s)</th>
<th>Référence</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A* F</td>
<td>67 57 59 68 69/64 64/65 59/65</td>
</tr>
</tbody>
</table>

<table>
<thead>
<tr>
<th>Charge</th>
<th>Tb</th>
<th>Dy</th>
<th>Ho</th>
<th>Er</th>
<th>Tm</th>
<th>Yb</th>
<th>Lu</th>
<th>Th</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>[VI] $R_{(Mn^+)}$ (Å)</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>3+</td>
<td>0,923</td>
<td>0,912</td>
<td>0,901</td>
<td>0,89</td>
<td>0,88</td>
<td>0,868</td>
<td>0,861</td>
<td>0,94</td>
</tr>
<tr>
<td>4+</td>
<td>0,76</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>[VIII] $R_{(Mn^+)}$ (Å)</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>3+</td>
<td>1,040</td>
<td>1,027</td>
<td>1,015</td>
<td>1,004</td>
<td>0,994</td>
<td>0,985</td>
<td>0,977</td>
<td>1,05</td>
</tr>
<tr>
<td>4+</td>
<td>0,880</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

<table>
<thead>
<tr>
<th>Phase(s) cristalline(s)</th>
<th>Référence</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>$Tb_xO_7$</td>
<td>59 59 59 59 70 59 71 59</td>
</tr>
</tbody>
</table>

* Dans la structure hexagonale de type A, les cations sont présents à la coordination 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 :

\[
\text{Solution solide } M_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} \quad \text{Réseau cristallin d’oxyde } MO_2
\]

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 2\(\theta\) 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 entraîne 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’inclusion préférentielle de chaque cation au sein de l’un ou l’autre des deux sites\textsuperscript{78}.

\textbf{I.A-3.3.4. Limites de solubilité des éléments lanthane trivalents au sein des structures C et F d’oxydes mixtes à base de cérium}

Les limites de solubilité des éléments lanthane trivalents dans CeO\textsubscript{2} reportées dans la littérature sont rassemblées dans le Tableau 2. Même si peu de travaux couvrent toute la gamme de compositions Ce\textsubscript{1-x}Ln\textsubscript{x}O\textsubscript{2-x/2}, en particulier pour les éléments lanthane lourds, il apparaît que l’ensemble des terres-rares présente une solubilité importante au sein de la structure fluorine de CeO\textsubscript{2}. Cette limite de solubilité varie généralement de 30 à 50\% en mole de cation lanthane 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 lanthane considéré :

- dans le cas du lanthane, aucun ordre lacunaire n’est observé. La structure de type C n’est donc pas formée\textsuperscript{67,79-82}. Au-delà de la limite de solubilité du lanthane dans la structure F de CeO\textsubscript{2} (autour de x\textsubscript{La} = 0,5), une seconde phase de structure A apparaît. Par ailleurs, la structure de type A de La\textsubscript{2}O\textsubscript{3} peut intégrer du cérium\textsuperscript{81} pour former une solution solide jusqu’à une teneur de 10\% molaire en Ce\textsuperscript{IV}.

- pour le néodyme, la formation de solutions solides de type C est reportée au-delà de x\textsubscript{Nd} = 0,4\textsuperscript{63,68,83,84}. Cependant, à partir de x\textsubscript{Nd} ≈ 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\textsuperscript{63-65,85}. En effet, l’incorporation de l’un de ces éléments lanthane trivalent entraîne généralement la formation d’une solution solide de type C, mais plusieurs auteurs ont observé la formation de systèmes polyphasés (F + C)\textsuperscript{63,85} pour des teneurs proches de x = 0,3. Enfin, pour de fortes teneurs en élément lanthane (x ≥ 0,8), l’observation d’une phase additionnelle de type B (monoclinique) a par ailleurs été reportée\textsuperscript{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\textsubscript{Ln} = 0,4. En revanche, à partir de x\textsubscript{Ln} = 0,7, le cérium peut être totalement incorporé au sein de la structure de type C des sesquioxydes d’éléments terres-rares\textsuperscript{70,71,86,87}.  

16
En comparant les différents résultats reportés pour un même ion lanthane, 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, 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 CeO₂ et Ln₂O₃.

**Tableau 2.** Transitions structurales et limites de solubilité reportées pour les solutions solides de type Ce₁₋ₓLnₓO₂₋ₓ/₂ en fonction de l’élément lanthane trivalent incorporé.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Elément dopant</th>
<th>Limites de solubilité au sein de la structure F</th>
<th>Limites de solubilités au sein de la structure C</th>
<th>Réf.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td>Φ → Φ + C</td>
<td>Φ → C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>F ↔ A + F</td>
<td>F + C ↔ C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>C ↔ A + C</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>La</td>
<td>0,45 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td>0,75 ≤ x ≤ 0,80</td>
<td>72</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td>x ≥ 0,70</td>
<td>79</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,60 ≤ x ≤ 0,65</td>
<td></td>
<td>81</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td></td>
<td>80</td>
</tr>
<tr>
<td>Nd</td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,45</td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td>x ≥ 0,70</td>
<td>84</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,50 ≤ x ≤ 0,525</td>
<td>0,675 ≤ x ≤ 0,70</td>
<td>68</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,30 &lt; x ≤ 0,40</td>
<td></td>
<td>63</td>
</tr>
<tr>
<td>Sm</td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td>0,80 ≤ x ≤ 0,90</td>
<td>64</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,60 ≤ x ≤ 0,70</td>
<td></td>
<td>63</td>
</tr>
<tr>
<td>Eu</td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td>0,44 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>89</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,25 ≤ x ≤ 0,30</td>
<td></td>
<td>85</td>
</tr>
<tr>
<td>Gd</td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,50</td>
<td>0,95 ≤ x &lt; 1</td>
<td>65</td>
</tr>
<tr>
<td>Ho</td>
<td>0,35 ≤ x ≤ 0,40</td>
<td>0,70 ≤ x ≤ 0,80</td>
<td>86</td>
</tr>
<tr>
<td>Er</td>
<td>0,30 ≤ x ≤ 0,40</td>
<td>0,70 ≤ x ≤ 0,80</td>
<td>86</td>
</tr>
<tr>
<td>Tm</td>
<td>0,40 ≤ x ≤ 0,45</td>
<td>0,90 ≤ x &lt; 1</td>
<td>70</td>
</tr>
<tr>
<td>Yb</td>
<td>0,50 ≤ x ≤ 0,60</td>
<td>0,90 ≤ x &lt; 1</td>
<td>70</td>
</tr>
<tr>
<td>Lu</td>
<td>0,30 ≤ x ≤ 0,40</td>
<td>0,90 ≤ x &lt; 1</td>
<td>87</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,35 ≤ x ≤ 0,40</td>
<td></td>
<td>71</td>
</tr>
</tbody>
</table>

(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$_x$O$_{2-x/2}$ sont regroupées dans le Tableau 3. Contrairement au cas des solutions solides Ce$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$, 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 (\(^{\text{VIII}}\)R(\text{La}^{3+}) = 1,160 Å) semble possible jusqu’à environ x$_{\text{La}}$ = 0,5. Dans le cas du gadolinium, dont le rayon ionique est proche de celui du thorium (\(^{\text{VIII}}\)R(\text{Gd}^{3+}) = 1,053 Å contre \(^{\text{VIII}}\)R(\text{Th}^{4+}) = 1,050 Å), Matthews \textit{et al.}90 ont reporté la formation d’une solution solide de type F jusqu’à x$_{\text{Gd}}$ = 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 lutétium91 (\(^{\text{VIII}}\)R(\text{Lu}^{3+}) = 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$_{\text{Ln}}$ = 0,8) d’après certains auteurs\textsuperscript{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$_x$O$_{2-x/2}$ (de 0,05 ≤ x$_{\text{La}}$ ≤ 0,20 d’après Diness \textit{et al.}72 à x$_{\text{La}}$ > 0,50 d’après Aizenshtein \textit{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\textsuperscript{72} (réaction en phase solide) ne permet pas d’atteindre l’équilibre thermodynamique et l’obtention de solutions solides au-delà de x$_{\text{La}}$ = 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$_x$O$_{2-x/2}$ en fonction de l’élément lanthanide trivalent incorporé.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Elément dopant</th>
<th>Limites de solubilité dans la structure F</th>
<th>Limites de solubilité dans la structure C</th>
<th>Réf.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td>F $\leftrightarrow$ F + C</td>
<td>F + C $\leftrightarrow$ C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>La</td>
<td>0,05 $\leq$ x $\leq$ 0,20</td>
<td>0,25 $\leq$ x $\leq$ 0,30</td>
<td>72</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,49 $\leq$ x $\leq$ 0,50</td>
<td></td>
<td>91</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>x $&gt;$ 0,48</td>
<td></td>
<td>93</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>x $&gt;$ 0,50</td>
<td></td>
<td>92</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,50 $&lt;$ x $\leq$ 0,55</td>
<td>0,55 $&lt;$ x $\leq$ 0,60$^{(4)}$</td>
<td>94</td>
</tr>
<tr>
<td>Nd</td>
<td>0,25 $\leq$ x $\leq$ 0,30</td>
<td></td>
<td>59</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,33 $\leq$ x $\leq$ 0,35</td>
<td></td>
<td>91</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,547 $\leq$ x $\leq$ 0,552</td>
<td></td>
<td>69</td>
</tr>
<tr>
<td>Sm</td>
<td>0,45 $\leq$ x $\leq$ 0,55</td>
<td>0,75 $\leq$ x $\leq$ 0,80</td>
<td>59</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,39 $\leq$ x $\leq$ 0,40$^{(4)}$</td>
<td>0,80 $\leq$ x $\leq$ 0,85</td>
<td>91</td>
</tr>
<tr>
<td>Eu</td>
<td>0,30 $\leq$ x $\leq$ 0,35</td>
<td>0,80 $\leq$ x $\leq$ 0,84</td>
<td>90</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,31 $\leq$ x $\leq$ 0,32</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,40 $\leq$ x $\leq$ 0,50</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Gd</td>
<td>0,15 $\leq$ x $\leq$ 0,20</td>
<td>0,65 $\leq$ x $\leq$ 0,70</td>
<td>72</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,15 $\leq$ x $\leq$ 0,25</td>
<td>0,75 $\leq$ x $\leq$ 0,85</td>
<td>59</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,30 $\leq$ x $\leq$ 0,32</td>
<td>0,89 $\leq$ x $\leq$ 0,90</td>
<td>91</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,40 $\leq$ x $\leq$ 0,50</td>
<td></td>
<td>90</td>
</tr>
<tr>
<td>Dy</td>
<td>0,18 $\leq$ x $\leq$ 0,19</td>
<td>0,96 $\leq$ x $\leq$ 0,97</td>
<td>91</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,10 $\leq$ x $\leq$ 0,15</td>
<td>0,90 $\leq$ x $\leq$ 0,95</td>
<td>59</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,15 $\leq$ x $\leq$ 0,20</td>
<td></td>
<td>90</td>
</tr>
<tr>
<td>Ho</td>
<td>0,27 $\leq$ x $\leq$ 0,28</td>
<td>0,88 $\leq$ x $\leq$ 0,90</td>
<td>91</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,10 $\leq$ x $\leq$ 0,15</td>
<td>0,85 $\leq$ x $\leq$ 0,90</td>
<td>59</td>
</tr>
<tr>
<td>Er</td>
<td>0,16 $\leq$ x $\leq$ 0,18</td>
<td>0,94 $\leq$ x $\leq$ 0,95</td>
<td>91</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,05 $\leq$ x $\leq$ 0,15</td>
<td>0,85 $\leq$ x $\leq$ 0,95</td>
<td>59</td>
</tr>
<tr>
<td>Tm</td>
<td>0,09 $\leq$ x $\leq$ 0,11</td>
<td>0,96 $\leq$ x $\leq$ 0,98</td>
<td>91</td>
</tr>
<tr>
<td>Yb</td>
<td>0 $\leq$ x $\leq$ 0,05</td>
<td></td>
<td>72</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,05 $\leq$ x $\leq$ 0,07</td>
<td>0,98 $\leq$ x $\leq$ 0,99</td>
<td>91</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,05 $\leq$ x $\leq$ 0,15</td>
<td>0,85 $\leq$ x $\leq$ 0,95</td>
<td>59</td>
</tr>
<tr>
<td>Lu</td>
<td>0 $\leq$ x $\leq$ 0,05</td>
<td></td>
<td>91</td>
</tr>
</tbody>
</table>

(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 $\leftrightarrow$ A + C
(4) : F $\leftrightarrow$ F + B
I.B. Précurseurs oxaliques : synthèse et caractérisation

I.B-1. Synthèse

I.B-1.1. Oxalates à base de cérum

Les oxalates mixtes de formulation Ce\(_{1-x}\)Ln\(_x\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), yH\(_2\)O (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\(_2\)C\(_2\)O\(_4\), 2H\(_2\)O 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 :

\[
(l - x)\text{Ce}^{3+} + x\text{Ln}^{3+} + 1,5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + y\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{(C}_2\text{O}_4)_{1.5}, y\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ \quad (2)
\]

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
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

PARTIE B) : Oxalates

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 HNO₃ 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’êtrefiltré puis lavé à l’aide d’eau déionisée, et enfin séché pendant plusieurs heures à 90°C dans une étuve. Les solides séchés sont ensuite 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$_x$O$_{2-x/2}$ et Th$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$ préparés.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Élément</th>
<th>Lanthane escompté $x_{Ln}$</th>
<th>Lanthane expérimental (EDS) $x_{Ln}$</th>
<th>Élément</th>
<th>Lanthane escompté $x_{Ln}$</th>
<th>Lanthane expérimental (EDS) $x_{Ln}$</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>CeO$_2$</td>
<td>0,000</td>
<td>0,000</td>
<td>ThO$_2$</td>
<td>0,000</td>
<td>0,000</td>
</tr>
<tr>
<td>La</td>
<td>0,100</td>
<td>0,085</td>
<td>La</td>
<td>0,100</td>
<td>0,070</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,280</td>
<td></td>
<td>1,000</td>
<td>1,000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,580</td>
<td></td>
<td>0,050</td>
<td>0,045</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,100</td>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,100</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,200</td>
<td>0,200</td>
<td></td>
<td>0,150</td>
<td>0,120</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,250</td>
<td>0,240</td>
<td></td>
<td>0,200</td>
<td>0,210</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,280</td>
<td></td>
<td>0,250</td>
<td>0,250</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,285</td>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,290</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,350</td>
<td>0,340</td>
<td></td>
<td>0,350</td>
<td>0,340</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,400</td>
<td>0,390</td>
<td></td>
<td>0,450</td>
<td>0,425</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,450</td>
<td>0,420</td>
<td>Nd</td>
<td>0,450</td>
<td>0,450</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,500</td>
<td>0,480</td>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,490$^\dagger$</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,590</td>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,605</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,700</td>
<td>0,675</td>
<td></td>
<td>0,800</td>
<td>0,690$^\dagger$</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,750</td>
<td>0,730</td>
<td></td>
<td>0,800</td>
<td>0,840</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,750</td>
<td>0,740</td>
<td></td>
<td>0,950</td>
<td>0,970</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,800</td>
<td>0,765</td>
<td></td>
<td>1,000</td>
<td>1,000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,800</td>
<td>0,785</td>
<td>Sm</td>
<td>0,300</td>
<td>0,335</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,900</td>
<td>0,900</td>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,300</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,980</td>
<td>0,965</td>
<td></td>
<td>1,000</td>
<td>1,000</td>
</tr>
<tr>
<td>Sm</td>
<td>0,300</td>
<td>0,275</td>
<td>Eu</td>
<td>0,100</td>
<td>0,095</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,620</td>
<td></td>
<td>1,000</td>
<td>1,000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,075</td>
<td>Gd</td>
<td>0,300</td>
<td>0,270</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,285</td>
<td></td>
<td>1,000</td>
<td>1,000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,605</td>
<td>Dy</td>
<td>0,300</td>
<td>0,280</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,075</td>
<td></td>
<td>1,000</td>
<td>1,000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,260</td>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,090</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,635</td>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,110</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,105</td>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,105</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,275</td>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,305</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,615</td>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,280</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,115</td>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,105</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,150</td>
<td>0,145</td>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,305</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,200</td>
<td>0,195</td>
<td></td>
<td>0,800</td>
<td>0,850</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,250</td>
<td>0,245</td>
<td></td>
<td>0,950</td>
<td>0,945</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,335</td>
<td></td>
<td>1,000</td>
<td>1,000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,400</td>
<td>0,390</td>
<td>Er</td>
<td>0,600</td>
<td>0,615</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,450</td>
<td>0,405</td>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,615</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,500</td>
<td>0,505</td>
<td></td>
<td>0,800</td>
<td>0,850</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,585</td>
<td></td>
<td>0,950</td>
<td>0,945</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,750</td>
<td>0,745</td>
<td></td>
<td>1,000</td>
<td>1,000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,800</td>
<td>0,795</td>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,130</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,900</td>
<td>0,900</td>
<td>Yb</td>
<td>0,300</td>
<td>0,285</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,080</td>
<td></td>
<td>1,000</td>
<td>1,000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,300</td>
<td>0,285</td>
<td></td>
<td>0,100</td>
<td>0,130</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,600</td>
<td>0,600</td>
<td></td>
<td>0,050</td>
<td>0,040</td>
</tr>
</tbody>
</table>

$^\dagger$ Composé produit lors des premiers essais de synthèse

Incertitude associée : ± 0,005.
Figure 4. Variations des taux d’incorporation $x_{\text{Nd}}$ obtenues expérimentalement en fonction des valeurs escomptées lors de la synthèse des oxydes mixtes Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ (A) et Th$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ (B). Les droites en pointillés correspondent aux premières bissectrices, *i.e.* $x_{\text{Nd}}(\text{calc}) = x_{\text{Nd}}(\text{exp})$.

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. À 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 $x_{\text{Nd}}$ au sein des échantillons frittés de $\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86}$ (A) et de $\text{Ce}_{0.235}\text{Nd}_{0.765}\text{O}_{1.62}$ (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 cristallisés. Ainsi, certains diffractogrammes des oxalates mixtes de cérium et de néodyme de formule générale $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$, $\text{yH}_2\text{O}$ (avec $x_{\text{Nd}} = 0, 0,100, 0,285, 0,42, 0,59, 0,765, 0,885$ et 1) sont représentés sur la Figure 6. L’analyse de ces résultats montre que les deux pôles purs, $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$, $5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$, $5\text{H}_2\text{O}$ présentent les pics DRX caractéristiques de la structure monoclinique de groupe d’espace $P2_1/c$, couramment obtenue pour les oxalates de type $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$, $5\text{H}_2\text{O}$, où $\text{Ln} = \text{Ce}$ et $\text{Nd}$. Cette structure cristalline est conservée pour $0 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0,285$ et pour $0,765 \leq x_{\text{Nd}} \leq 1$. Pour les compositions intermédiaires ($0,42 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0,59$), 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 ($[^{\text{IX}}]\text{R}_{(\text{Ce}^{3+})} = 1,163$ Å et $[^{\text{IX}}]\text{R}_{(\text{Nd}^{3+})} = 1,196$ 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 lanthane dans les précipités.

![Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), yH\(_2\)O.](image)

**Figure 6.** Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), yH\(_2\)O.

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\(_{\text{Er}}\) compris entre 0,100 ≤ x\(_{\text{Er}}\) ≤ 0,405 sont amorphes, tandis que les diffractogrammes enregistrés pour 0,585 ≤ x\(_{\text{Er}}\) ≤ 1 présentent les pics de diffraction caractéristiques de Y(C\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), 2H\(_2\)O (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\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), 3H\(_2\)O et Er(C\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), 5H\(_2\)O (de structure triclinique et monoclinique P\(_2_1/c\) respectivement).
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$_2$O$_4$)$_{1,5}$ , yH$_2$O et Ce$_{1-x}$Er$_x$(C$_2$O$_4$)$_{1,5}$ , yH$_2$O en fonction de la fraction molaire x.

<table>
<thead>
<tr>
<th>$x_{Ln}$</th>
<th>Nd</th>
<th>Er</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0</td>
<td>Monoclinique $P2_1/c$</td>
<td>Monoclinique $P2_1/c$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,1 ≤ $x_{Ln}$ ≤ 0,3</td>
<td>Monoclinique $P2_1/c$</td>
<td>Amorphe</td>
</tr>
<tr>
<td>0,4 ≤ $x_{Ln}$ ≤ 0,6</td>
<td>Amorphe</td>
<td>Amorphe</td>
</tr>
<tr>
<td>0,6 ≤ $x_{Ln}$ ≤ 0,75</td>
<td>Amorphe</td>
<td>Monoclinique $C2/m$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,765 ≤ $x_{Ln}$ ≤ 1</td>
<td>Monoclinique $P2_1/c$</td>
<td>Monoclinique $C2/m$</td>
</tr>
</tbody>
</table>

**Figure 7.** Diffractogrammes RX sur poudre des oxalates Ce$_{1-x}$Er$_x$(C$_2$O$_4$)$_{1,5}$ , yH$_2$O.
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 \( C2/c \). Cette structure est maintenue jusqu’à \( x_{\text{Nd}} = 0,16 \). Comme l’incorporation de \( \text{Nd}^{3+} \) au sein de cette structure en substitution de \( \text{Th}^{4+} \) nécessite une compensation de charge, celle-ci est probablement réalisée via la substitution de molécules d’eau structurelles par des ions \( \text{H}_3\text{O}^+ \), à l’instar de ce qui a été reporté par Arab-Chapelet et al.\(^{19}\). La formation de composés de formule \((\text{H}_3\text{O})_x\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2y\text{H}_2\text{O} \) semble donc intervenir pour \( 0 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0,16 \).

A partir de \( x_{\text{Nd}} = 0,21 \), le système devient biphase. 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 \( \text{H}_3\text{O}^+ \), menant donc à la formation d’une phase de formule générale \((\text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}y\text{H}_2\text{O} \). Le mélange des deux phases de structures monoclinique \( C2/c \) et hexagonale \( P6_3/mmc \) est ainsi conservé jusqu’à \( x_{\text{Nd}} = 0,425 \).

Pour \( x_{\text{Nd}} = 0,45 \), la structure monoclinique de groupe d’espace \( P2_1/c \), caractéristique de \( \text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}5\text{H}_2\text{O} \), 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 \( x_{\text{Nd}} = 0,84 \). Enfin, les deux oxalates à \( x_{\text{Nd}} = 0,97 \) et \( x_{\text{Nd}} = 1 \) 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 \( \text{H}_3\text{O}^+ \).
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 H₃O₁₊ₓTh₁₋ₓNdₓ(C₂O₄)₂.₅, yH₂O (hexagonale P6₃/mmc) (▲), de la phase de structure monoclinique P2₁/c (●) et de H₃OₓTh₁₋ₓNdₓ(C₂O₄)₂, yH₂O (monoclinique, C2/c) (■).

Afin d’étudier l’influence de la nature de l’élément lanthane dans la structuration des oxalates mixtes, les diffractogrammes RX de six composés à base de thorium et contenant une fraction xₐn ≈ 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 lanthane 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 xNd = 0,29 est formé d’un mélange de deux structures cristallines, l’une hexagonale P6₃/mmc et la seconde monoclinique C2/c. Le rayon ionique moyen des cations pour ce solide, (IX)Rₓ, vaut 1,110 Å.

Les oxalates mixtes (H₃O)₀,₃₃₅Th₀,₆₆₅Sm₀,₃₃₅(C₂O₄)₂, yH₂O (IX)Rₓ = 1,104 Å), (H₃O)₀,₂₇Th₀,₇₃Gd₀,₂₇(C₂O₄)₂, yH₂O (IX)Rₓ = 1,095 Å) et (H₃O)₀,₂₈Th₀,₇₂Dy₀,₂₈(C₂O₄)₂, yH₂O (IX)Rₓ = 1,088 Å) cristallisent quant à eux tous dans la structure reportée pour Th(C₂O₄)₂, 6H₂O¹⁰,¹³¹ et U(C₂O₄)₂, 6H₂O¹³ (monoclinique C2/m).
L’oxalate mixte à base de thorium et d’erbium est lui aussi monophasé mais cristallise dans la structure hexagonale\textsuperscript{19}, de formule probable \((\text{H}_3\text{O})_{1,305}\text{Th}_{0,695}\text{Er}_{0,305}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, y\text{H}_2\text{O}\) \((\text{IX})\text{Rm} = 1,081 \angstrom\). Enfin, le solide à base d’ytterbium est, pour sa part, constitué d’un mélange des trois structures précédentes.

\textbf{Figure 9.} Diffractogrammes RX sur poudre obtenus pour les oxalates mixtes de thorium et d’éléments lanthanide trivalets \((x_{\text{Ln}} \approx 0,3)\). Les symboles pointent les principaux pics DRX de diffraction des structures hexagonale \textit{P}6\textit{\textsubscript{3}}/\textit{mmc} (▲), et monocliniques \textit{C}2/\textit{c} (◼) et \textit{C}2/\textit{m} (♦).

La caractérisation des oxalates mixtes à base de thorium et d’éléments lanthanide trivalets (\textbf{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 \textit{H}_3\textit{O}^+ 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\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), yH\(_2\)O 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 \textit{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\(_3\)O)\(_{1,305}\)Th\(_{0,695}\)Er\(_{0,305}\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_{2,5}\), yH\(_2\)O 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\(_2\)O\(_4\))\(_2\), 2H\(_2\)O\(^{14,98,99}\) et de Th\(_{1-x}\)U\(_IV\)_x(C\(_2\)O\(_4\))\(_2\), 2H\(_2\)O\(^{14}\).

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\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), 2H\(_2\)O (avec \(x_{Er} \geq 0,605\)) et (H\(_3\)O)\(_{0,3}\)Th\(_{0,7}\)Ln\(_{0,3}\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_2\), yH\(_2\)O (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\(_3\)O)\(_{0,335}\)Th\(_{0,665}\)Sm\(_{0,335}\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_2\), yH\(_2\)O et microstructure irrégulière pour les oxalates mixtes Ce\(_{1-x}\)Er\(_x\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), yH\(_2\)O (\(x_{Er} \geq 0,605\), 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\(_3\)O)\(_{0,10}\)Th\(_{0,90}\)Nd\(_{0,10}\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_2\), 2H\(_2\)O (Figure 11F) sont formés lors de l’enregistrement des clichés.
Figure 11. Observations par MEB d’oxalates mixtes cristallisant dans différents systèmes cristallins.
PARTIE B) : Oxalates
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 $(H_3O^+)_{x}Th_{1-x}Ln_{3/2}(C_2O_4)_2 \cdot yH_2O$ (monoclinique C2/c ou C2/m) ou $(H_3O^+)_{1-x}Th_{1-x}Ln_{3/2}(C_2O_4)_{2.5} \cdot yH_2O$ (hexagonale P6₃/mmc).

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

**PARTIE B) : RÉSUMÉ**

**Précipitation quantitative d’oxalates mixtes**

EDS  ICP-AES

IR

DRX

μ-Raman

4 structures cristallines

- \((H_2O)_xTh_{1-x}Nd_4(C_2O_4)_2\cdot yH_2O\)
  \[0.45 \geq x_{Nd} \geq 1\]

- \(C_{1+x}Nd_4(C_2O_4)_2\cdot yH_2O\)

- \((H_2O)_xTh_{1-x}Nd_4(C_2O_4)_2\cdot yH_2O\)
  \[0.6 \geq x_{Nd} \geq 1\]

- \((H_2O)_xTh_{1-x}Nd_6(C_2O_4)_{12.5}\cdot yH_2O\)
  \[0.21 \geq x_{Nd} \geq 0.84\]

- \((H_2O)_xTh_{1-x}Nd_6(C_2O_4)_{12.5}\cdot yH_2O\)

**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$_2$O$_4$)$_{1.5}$, yH$_2$O (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$_{1.5}$Nd$_x$(C$_2$O$_4$)$_{1.5}$, yH$_2$O.
**Tableau 6.** Résultats d’ATD/ATG obtenus lors de la calcination d’oxalates de formule Ce$_{1-x}$Nd$_x$(C$_2$O$_4$)$_{1,5}$, yH$_2$O.

<table>
<thead>
<tr>
<th>$x_{Nd}$</th>
<th>Composé formé</th>
<th>Perte de masse relative (%)</th>
<th>Température(s) associées aux pics ATD (°C)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>Calculée‡</td>
<td>Expérimentale</td>
</tr>
<tr>
<td>0</td>
<td>Ce(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, 5H$_2$O*</td>
<td>/</td>
<td>4</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, ½H$_2$O</td>
<td>22,4</td>
<td>17</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$</td>
<td>24,9</td>
<td>20</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>CeO$_2$</td>
<td>52,5</td>
<td>49,5</td>
</tr>
<tr>
<td>0,285</td>
<td>Ce$<em>{0,715}$Nd$</em>{0,285}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, 5H$_2$O*</td>
<td>/</td>
<td>3,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,715}$Nd$</em>{0,285}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, ½H$_2$O</td>
<td>22,3</td>
<td>21,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,715}$Nd$</em>{0,285}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$</td>
<td>24,8</td>
<td>25</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,715}$Nd$</em>{0,285}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$</td>
<td>52,9</td>
<td>53</td>
</tr>
<tr>
<td>0,590</td>
<td>Ce$<em>{0,41}$Nd$</em>{0,59}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, 2,5H$_2$O*</td>
<td>/</td>
<td>3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,41}$Nd$</em>{0,59}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, ½H$_2$O</td>
<td>11,3</td>
<td>11,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,41}$Nd$</em>{0,59}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$</td>
<td>14,1</td>
<td>14,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,41}$Nd$</em>{0,59}$O(CO$<em>3$)$</em>{z}$ †</td>
<td>37,0 à 39,0</td>
<td>37</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,41}$Nd$</em>{0,59}$O$_{1,705}$</td>
<td>46,9</td>
<td>46,5</td>
</tr>
<tr>
<td>0,765</td>
<td>Ce$<em>{0,235}$Nd$</em>{0,765}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, 3,5H$_2$O*</td>
<td>/</td>
<td>3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,235}$Nd$</em>{0,765}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, ½H$_2$O</td>
<td>16,0</td>
<td>16</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,235}$Nd$</em>{0,765}$(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$</td>
<td>18,6</td>
<td>18,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,235}$Nd$</em>{0,765}$O(CO$<em>3$)$</em>{z}$ †</td>
<td>42,0 à 44,0</td>
<td>41</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ce$<em>{0,235}$Nd$</em>{0,765}$O$_{1,62}$</td>
<td>50,0</td>
<td>50,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Nd(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, 5H$_2$O*</td>
<td>/</td>
<td>3,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Nd(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$, ½H$_2$O</td>
<td>22,1</td>
<td>22</td>
</tr>
<tr>
<td>1</td>
<td>Nd(C$_2$O$<em>4$)$</em>{1,5}$</td>
<td>24,6</td>
<td>25</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>NdO(CO$<em>3$)$</em>{0,5}$</td>
<td>48,1</td>
<td>49,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>NdO$_{1,5}$</td>
<td>54,1</td>
<td>55</td>
</tr>
</tbody>
</table>

‡ Pertes de masses calculées par rapport au composé initial (e.g. Ce(C$_2$O$_4$)$_{1,5}$, 5H$_2$O 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 $x_{\text{Nd}} = 0$, 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 précuseurs 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 $x_{\text{Nd}} = 0$, 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 $\text{Ce(C}_2\text{O}_4)_{1,5}, 5\text{H}_2\text{O}$ (-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 $\text{Ce}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}, 2,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}_{0,235}\text{Nd}_{0,765}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}, 3,5\text{H}_2\text{O}$. 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.* $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, et conduisent aux oxalates anhydres $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}$ après la seconde déshydratation qui intervient entre 240°C ($x_{\text{Nd}} = 0$) et 380°C ($x_{\text{Nd}} = 1$).

**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 $\text{Ce(C}_2\text{O}_4)_{1,5}$, ce qui est en bon accord avec les températures reportées dans la littérature [30,53,100].
L’inclusion de néodyme entraîne une augmentation de la température de décomposition des oxalates, laquelle atteint environ 415°C pour \(x_{\text{Nd}} = 0.765\) et \(x_{\text{Nd}} = 1\). 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 \(\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}, 5\text{H}_2\text{O}\).

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 \(\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}\) et \(\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}\), la formation des oxydes est réalisée en une seule étape à partir des oxalates anhydres. À l’opposé, on observe un autre mode de décomposition pour \(\text{Ce}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}\) et \(\text{Ce}_{0.235}\text{Nd}_{0.765}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}\) 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 apparaît 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 \(\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}\) 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 \(\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}, y\text{H}_2\text{O}\), 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 : \(x_{\text{Nd}} = 0\) (noir), \(x_{\text{Nd}} = 0,29\) (bleu) et \(x_{\text{Nd}} = 0,58\) (vert).
### Tableau 7. Résultats des analyses ATD/ATG obtenus lors de la calcination d’oxalates de thoriun et de néodyme.

<table>
<thead>
<tr>
<th>$x_{\text{Nd}}$</th>
<th>Composé formé</th>
<th>Perte de masse relative calculée (%)†</th>
<th>Perte de masse relative expérimentale (%)</th>
<th>Température associée aux pics ATD (°C)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0</td>
<td>Th(C$_2$O$_4$)$_2$, 2H$_2$O</td>
<td>/</td>
<td>2</td>
<td>/</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Th(C$_2$O$_4$)$_2$, H$_2$O</td>
<td>4,1</td>
<td>4,5</td>
<td>205</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Th(C$_2$O$_4$)$_2$</td>
<td>8,1</td>
<td>9,5</td>
<td>325</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>ThO$_2$</td>
<td>40,5</td>
<td>41,5</td>
<td>385</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,10}$Th$<em>{0,90}$Nd$</em>{0,10}$C$_2$O$_4$)$_2$, 2H$_2$O</td>
<td>/</td>
<td>2,5</td>
<td>/</td>
</tr>
<tr>
<td>0,10</td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,10}$Th$<em>{0,90}$Nd$</em>{0,10}$C$_2$O$_4$)$_2$, H$_2$O</td>
<td>4,2</td>
<td>4</td>
<td>195</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,10}$Th$<em>{0,90}$Nd$</em>{0,10}$C$_2$O$_4$)$_2$</td>
<td>8,3</td>
<td>9</td>
<td>305</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Th$<em>{0,90}$Nd$</em>{0,10}$O$_{1,95}$</td>
<td>40,9</td>
<td>42,5</td>
<td>385</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,71}$Nd$_{0,29}$C$_2$O$_4$)$_2$, 5H$_2$O</td>
<td>/</td>
<td>1,5</td>
<td>/</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,71}$Nd$_{0,29}$C$_2$O$_4$)$_2$, 3H$_2$O</td>
<td>7,8</td>
<td>6,5</td>
<td>130</td>
</tr>
<tr>
<td>0,29</td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,71}$Nd$_{0,29}$C$_2$O$_4$)$_2$, H$_2$O</td>
<td>15,7</td>
<td>15,5</td>
<td>195</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,71}$Nd$_{0,29}$C$_2$O$_4$)$_2$</td>
<td>19,6</td>
<td>19,5</td>
<td>265</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Th$<em>{0,71}$Nd$</em>{0,29}$O$_{1,855}$</td>
<td>48,5</td>
<td>48,5</td>
<td>395</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,42}$Nd$_{0,58}$C$_2$O$_4$)$_2$, 5H$_2$O</td>
<td>/</td>
<td>2</td>
<td>/</td>
</tr>
<tr>
<td>0,58</td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,42}$Nd$_{0,58}$C$_2$O$_4$)$_2$</td>
<td>21,3</td>
<td>20,5</td>
<td>150-180</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Th$<em>{0,42}$Nd$</em>{0,58}$O$_{1,79}$</td>
<td>50,6</td>
<td>52</td>
<td>385</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,16}$Nd$_{0,84}$C$_2$O$_4$)$_2$, 4H$_2$O</td>
<td>/</td>
<td>0</td>
<td>/</td>
</tr>
<tr>
<td>0,84</td>
<td>(H$<em>3$O)$</em>{0,16}$Nd$_{0,84}$C$_2$O$_4$)$_2$</td>
<td>19,5</td>
<td>18,5</td>
<td>165</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Th$<em>{0,16}$Nd$</em>{0,84}$O$_{1,58}$</td>
<td>50,3</td>
<td>53</td>
<td>385</td>
</tr>
</tbody>
</table>

† Pertes de masses calculées par rapport au composé initial (e.g. Th(C$_2$O$_4$)$_2$, 2H$_2$O dans le cas où $x_{\text{Nd}} = 0$).

**Déshydratation des oxalates.** Dans le cas de Th(C$_2$O$_4$)$_2$, 2H$_2$O et de (H$_3$O)$_{0,10}$Th$_{0,90}$Nd$_{0,10}$C$_2$O$_4$)$_2$, 1,9H$_2$O, 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$^{34-40}$, ces deux pics peuvent être associés à la perte successive de deux molécules d’eau conduisant à l’obtention des formes monohydratées Th(C$_2$O$_4$)$_2$, H$_2$O.
et $(\text{H}_3\text{O})_{0,10}\text{Th}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ puis d’oxalates anhydres $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ et $(\text{H}_3\text{O})_{0,10}\text{Th}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

Dans le cas de $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Th}_{0,71}\text{Nd}_{0,29}(\text{C}_2\text{O}_4)_z\cdot5\text{H}_2\text{O}$, 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 $0,285 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0,84$ n’est qu’indicative. En effet, ces composés correspondent à des mélanges de phases présentant très probablement deux taux d’hydratation différents.

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 ($\text{Th}^{4+}$ et $\text{Nd}^{3+}$) 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 $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ et $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}$ 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.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

PARTIE C) : Conversion des oxalates en oxydes

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 \( x_{\text{Nd}} = 0.59, \ 0.765 \) 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\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), 2H\(_2\)O 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 (détailées 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 \( x_{\text{Nd}} = 0.59 \), \( z \) est compris en 0,5 et 0,705.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.  

**PARTIE C : Conversion des oxalates en oxydes**

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 Ce₀.₄₁Nd₀.₅₉(C₂O₄)₁.₅ , 2.5H₂O, le suivi par μ-Raman de la conversion thermique de l’oxalate Ce₀.₇₁₅Nd₀.₂₈₅(C₂O₄)₁.₅ , 5H₂O (non présenté dans ce document) ne révèle pas le passage par un intermédiaire carboné ou oxocarbonaté, confirmand donc les résultats ATD/ATG qui suggèrent une décomposition directe des oxalates Ce₀.₇₁₅Nd₀.₂₈₅(C₂O₄)₁.₅ et Ce(C₂O₄)₁.₅ en oxydes. L’étude μ-Raman confirme donc la conversion des oxalates Ce₁₋ₓNdₓ(C₂O₄)₁.₅ , yH₂O *via* la formation de carbonates puis d’oxocarbonates pour xNd ≥ 0.59.

![Figure 14. Suivi par spectroscopie μ-Raman de la conversion de l’oxalate Ce₀.₄₁Nd₀.₅₉(C₂O₄)₁.₅ , 2.5H₂O. Les bandes caractéristiques des groupements considérés sont pointées par des symboles : (◊) pour l’oxalate, (+) pour les carbonates, (×) pour les oxocarbonates et (*) pour l’oxyde.](image)
Tableau 8. Proposition d’attribution des bandes observées par spectroscopie µ-Raman lors de la conversion de l’oxalate $\text{Ce}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ en oxyde $\text{Ce}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}\text{O}_{1.705}$. $\nu =$ étirement, $\delta =$ balancement, $\pi =$ torsion

<table>
<thead>
<tr>
<th>Température</th>
<th>$\nu_1$ (M-O)</th>
<th>$\nu_1$($F_{2g}$) (M-O)</th>
<th>$\delta_3$ (O-C-O)</th>
<th>$\nu_2$ (C-C)</th>
<th>$\nu_1 + \delta$ (C-O)</th>
<th>$\nu_{1s}$ (C-O)</th>
<th>Espèce(s)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>25°C</td>
<td>499</td>
<td>501</td>
<td>859</td>
<td>860</td>
<td>914</td>
<td>1476</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>50°C</td>
<td>500</td>
<td>501</td>
<td>858</td>
<td>856</td>
<td>915</td>
<td>1477</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>100°C</td>
<td>499</td>
<td>501</td>
<td>858</td>
<td>856</td>
<td>915</td>
<td>1477</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>150°C</td>
<td>500</td>
<td>501</td>
<td>855</td>
<td>855</td>
<td>918</td>
<td>1478</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>200°C</td>
<td>500</td>
<td>501</td>
<td>855</td>
<td>855</td>
<td>918</td>
<td>1480</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>250°C</td>
<td>502</td>
<td>502</td>
<td>855</td>
<td>855</td>
<td>919</td>
<td>1480</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>300°C</td>
<td>502</td>
<td>502</td>
<td>852</td>
<td>852</td>
<td>918</td>
<td>1482</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>350°C</td>
<td>502</td>
<td>502</td>
<td>852</td>
<td>852</td>
<td>918</td>
<td>1482</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>400°C</td>
<td>502</td>
<td>502</td>
<td>752</td>
<td>752</td>
<td>919</td>
<td>1090</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>450°C</td>
<td>441, 594</td>
<td>502</td>
<td>854</td>
<td>854</td>
<td>918</td>
<td>1088</td>
<td>oxalate</td>
</tr>
<tr>
<td>500°C</td>
<td>441, 578</td>
<td>502</td>
<td>854</td>
<td>854</td>
<td>918</td>
<td>1082</td>
<td>oxocarb.</td>
</tr>
<tr>
<td>1000°C</td>
<td>362, 590*</td>
<td>462</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>oxyde</td>
</tr>
</tbody>
</table>

*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 $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 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$_2$O$_4$)$_{1.5}$, 2.5H$_2$O (vert), de Ce$_{0.235}$Nd$_{0.765}$(C$_2$O$_4$)$_{1.5}$, 3.5H$_2$O (rose) et de Nd(C$_2$O$_4$)$_{1.5}$, 5H$_2$O (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$_2$O$_4$)$_{1.5}$, 2.5H$_2$O a été suivie parallèlement par DRX en fonction de la température (Figure 16). Alors que le précursure 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$_2$O$_4$)$_{1.5}$, 2H$_2$O d’une part et de Dash *et al.*$^{13}$ et Bressat *et al.*$^{17}$, d’autre part, pour les formes orthorhombiques de Th(C$_2$O$_4$)$_2$ et Th(C$_2$O$_4$)$_2$, H$_2$O. 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$\overline{3}$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.

![Diffractogrammes RX enregistrés in-situ lors de la conversion de Ce_{0.41}Nd_{0.59}(C_2O_4)_{1.5} \cdot 2.5H_2O.](image)

**Figure 16.** Diffractogrammes RX enregistrés in-situ lors de la conversion de Ce_{0.41}Nd_{0.59}(C_2O_4)_{1.5} \cdot 2.5H_2O.

**Oxalate à base de thorium.** Le suivi in-situ par DRX a également été mené lors de la décomposition de (H_2O)_xTh_{0.71}Nd_{0.29}(C_2O_4)_z \cdot 4.7H_2O. D’après cette étude, on constate que les deux structures cristallines monoclinique C2/c et hexagonale P6\textsubscript{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\textsubscript{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$_2$O$_4$)$_{1,5}$, 5H$_2$O, 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$_2$O, 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 ≤ 150°C) puis de décomposition des groupements oxalates (200 ≤ T ≤ 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$_2$O$_4$)$_{1.5}$, 5H$_2$O 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$_2$O$_4$)$_{1.5}$, 5H$_2$O représentés en fraction des longueurs relevées à température ambiante. Ces longueurs correspondent aux segments rose et bleu de la Figure 17.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.  

Pour les oxalates de thorium et de néodyme de structure monoclinique $C2/c$ et $C2/m$, des plaquettes carrées sont obtenues. Les observations *in-situ* par MEBE réalisées sur $(H_3O)_{0,28}Th_{0,72}Dy_{0,28}(C_2O_4)_2$, $yH_2O$ ($C2/m$) et $(H_3O)_{0,10}Th_{0,90}Nd_{0,10}(C_2O_4)_2$, $2H_2O$ ($C2/c$) 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$_2$O$_3$). 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 déshyratations 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 CeO₂ (310°C) et de ThO₂ (385°C) sont nettement inférieures à celle de Nd₂O₃ (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.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

PARTIE C) : RÉSUMÉ

Conversion
oxalates ⇒ oxydes

ATD/ATG

M_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_z \cdot yH_2O

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

Ce_{1-x}Nd_xO(CO_3)_z

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

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

IR & μ-Raman

Formation d'oxocarbonates

Transformation isomorphique

MEBE

25°C

150°C

250°C

350°C

700°C

1000°C
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\(_x\)O\(_{2-x/2}\)

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\(_2\) cristallise 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’inclusion 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’inclusion du néodyme(III), cation plus volumineux que le cérium(IV) (\([\text{VIII}]R_{Nd^{3+}} = 1,109 \text{ Å} \) et \([\text{VIII}]R_{Ce^{4+}} = 0,97 \text{ Å}\)\(^{61}\)). 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 \(2\theta = 20\), 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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$, 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 $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}$ ou $\text{Ho}^{70-87}$), 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 $x_{\text{Nd}} \geq 0,42$. Cette dernière est la seule phase présente jusqu’à $x_{\text{Nd}} = 0,72$. Pour des teneurs supérieures en néodyme ($0,73 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0,965$), une seconde structure cristalline apparait (pointée par les triangles sur la Figure 20). Elle correspond à la maille hexagonale $P\overline{3}1m$ couramment obtenue pour $\text{Nd}_2\text{O}_3$.$^{120}$ 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 $0,72 \leq x_{\text{Nd}} \leq 1$ pour les phases de type A et C par rapport aux valeurs déterminées respectivement pour $\text{Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{Ce}_{0,28}\text{Nd}_{0,72}\text{O}_{1,64}$. Ceci suggère donc que la limite d’incorporation de néodyme au sein de la structure de type C est atteinte pour $\text{Ce}_{0,28}\text{Nd}_{0,72}\text{O}_{1,64}$.

De même, on note que la structure de $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (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 $x_{\text{Ce}} = 0,035$), 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$_x$O$_{2-x/2}$. **F** : structure de type F (*Fm\̅3m*), **C** : structure de type C (*Ia\̅3*) (*) et **A** : structure de type A (*P\̅31m*) (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\textsubscript{0.235}Nd\textsubscript{0.765}O\textsubscript{1.62} mettant en évidence la présence d’un système biphasé pour lequel l’oxyde de néodyme Nd\textsubscript{2}O\textsubscript{3} (type A) est principalement localisé aux joints de grains.

I.D-1.1.2. Spectroscopie \( \mu \)-Raman

En complément de la caractérisation par DRX sur poudre, les solides Ce\textsubscript{1-x}Nd\textsubscript{x}O\textsubscript{2-x/2} ont aussi été caractérisés par spectroscopie \( \mu \)-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\textsuperscript{-1} (excepté pour Nd\textsubscript{2}O\textsubscript{3} pour lequel cette bande n’est pas observée).

Cette bande est en effet le seul mode Raman actif pour CeO\textsubscript{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 \( F_{2g} \))\textsuperscript{76,121}. Lors de l’incorporation du néodyme, la position de cette bande varie en fonction de \( x_{\text{Nd}} \). Ainsi, on remarque un décalage progressif vers des valeurs plus faibles de nombre d’onde (de 461 cm\textsuperscript{-1} pour CeO\textsubscript{2} à 453 cm\textsuperscript{-1} pour Ce\textsubscript{0.61}Nd\textsubscript{0.39}O\textsubscript{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\textsuperscript{-1} pour Ce\textsubscript{0.61}Nd\textsubscript{0.42}O\textsubscript{1.79} à 452 cm\textsuperscript{-1} pour Ce\textsubscript{0.215}Nd\textsubscript{0.785}O\textsubscript{1.61}). Ce décalage peut résulter de la diminution de la distance moyenne de la liaison M-O lors de l’incorporation d’ions lanthane 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\textsubscript{1-x}Ln\textsubscript{x}O\textsubscript{2-x/2} de type F\textsuperscript{122,123}. Par ailleurs, un important déplacement de cette bande est observé entre les spectres de Ce\textsubscript{0.61}Nd\textsubscript{0.39}O\textsubscript{1.805} (453 cm\textsuperscript{-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 $x_{\text{Nd}}$ provoque l’apparition de bandes supplémentaires. Ainsi, une large bande est notamment observée vers 580 cm$^{-1}$ pour $x_{\text{Nd}} \geq 0.100$. 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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 $0.42 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0.965$, 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 $x_{\text{Nd}} = 0.39$, 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$_x$O$_{2-x/2}$. 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$_2$O$_3$ (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 $x_{\text{Nd}} = 0.73$), 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 (Nd₂O₃) dans de tels solides.

**Figure 23.** Spectres µ-Raman enregistrés pour Ce₁₋ₓNdₓO₂₋ₓ/₂. Les lettres entourées pointent
les bandes caractéristiques des modes de vibration de la structure de type A¹²⁷ (A),
des modes de vibration F₂g de la structure fluorine de CeO₂ (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 ≤ \(x_{\text{Nd}}\) ≤ 0,73) apparaît en très bon accord avec les résultats publiés par Hagiwara et al.\textsuperscript{84} (\(x_{\text{Nd}}\) ≥ 0,70), Chavan et al.\textsuperscript{68} (0,675 ≤ \(x_{\text{Nd}}\) ≤ 0,70) et Ikuma et al.\textsuperscript{83} (\(x_{\text{Nd}}\) ≈ 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.\textsuperscript{83}). Inversement, la limite reportée par Nitani et al.\textsuperscript{63} (0,50 ≤ \(x_{\text{Nd}}\) ≤ 0,60) diverge de manière significative. La réaction par voie solide à partir de CeO\(_2\) et Nd\(_2\)O\(_3\) 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 lanthane 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 ≤ \(x_{\text{Nd}}\) ≤ 0,42) : Ikuma\textsuperscript{83} et Hagiwara\textsuperscript{64} reportent cette transition pour 0,40 ≤ \(x_{\text{Nd}}\) ≤ 0,45, tandis que Chavan et al.\textsuperscript{58} l’observent pour 0,500 ≤ \(x_{\text{Nd}}\) ≤ 0,525. En revanche, Nitani et al.\textsuperscript{63} obtiennent un mélange de deux phases, l’une de type C, l’autre de type F (pour \(x_{\text{Nd}}\) = 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\(_{x}\)O\(_{2-x/2}\) 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\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\) , yH\(_2\)O, Ce\(_{0,41}\)Nd\(_{0,59}\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\) , 2,5H\(_2\)O et Ce\(_{0,27}\)Nd\(_{0,73}\)(C\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\) , yH\(_2\)O) ont été chauffés durant une heure entre 600 et 1400°C puis caractérisés par DRX et par spectroscopie micro-Raman à température ambiante. Dans ce cas, chaque composé a été placé dans un four couplé au spectromètre micro-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 micro-Raman. Comme
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

PARTIE D) : Oxydes mixtes

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 $\text{Ce}_{0.27}\text{Nd}_{0.73}\text{O}_{1.635}$ (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 $\text{Nd}_2\text{O}_3$. 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 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (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.](image)

L’ordonnancement des lacunes a été suivi à l’aide de la bande caractéristique localisée vers 370 cm$^{-1}$. Pour $x_{\text{Nd}} = 0.59$ (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 $x_{\text{Nd}} = 0.39$ 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 \( \text{Ce}_{0.27}\text{Nd}_{0.73}\text{O}_{1.635} \) (Figure 24A) et \( \text{Ce}_{0.61}\text{Nd}_{0.39}\text{O}_{1.805} \) (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.

\[ \text{Figure 26. Variation des spectres µ-Raman de Ce}_{0.61}\text{Nd}_{0.39}\text{O}_{1.805} \text{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\textsubscript{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\textsubscript{1-x}Nd\textsubscript{x}O\textsubscript{2-x/2} en fonction de la température de traitement thermique.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Température de traitement (°C)</th>
<th>Formule chimique de l’oxyde mixte</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td>Ce\textsubscript{0,61}Nd\textsubscript{0,39}O\textsubscript{1,805}</td>
</tr>
<tr>
<td>500</td>
<td>F</td>
</tr>
<tr>
<td>600</td>
<td>F</td>
</tr>
<tr>
<td>700</td>
<td>C</td>
</tr>
<tr>
<td>de 800 à 1400</td>
<td>C</td>
</tr>
</tbody>
</table>
I.D-1.2. Caractérisation des oxydes mixtes Ce$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$

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$_x$O$_{2-x/2}$ ont été préparées (Tableau 4) puis caractérisées par DRX sur poudre (Figure 27).

![Diffraction des rayons X](image)

_Figure 27._ Diffractogrammes RX obtenus pour les solutions solides Ce$_{1-x}$Er$_x$O$_{2-x/2}$. 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 $\text{Er}_2\text{O}_3$ dans des conditions classiques de synthèse. Celle-ci est maintenue sur l’ensemble du domaine de compositions compris entre $0,39 \leq x_{\text{Er}} \leq 1$.

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

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 ambiguïté 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 $2\theta$ 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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{2-x/2}$ 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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x_{\text{Er}} = 0,39$, 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 \(Ln_2O_3\) (\(Ln = \text{La, Sm, Eu, Gd, Dy ou Yb}\)) 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\(^{64,79,81,129}\). À 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\(\degree\), 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 $0.73 \leq x_{Nd} \leq 0.965$), des solutions solides homogènes et monophasées de type Ce$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$ 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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 :

$$a = A x_{Er}^2 + B x_{Er} + C$$

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$^{III}_x$O$_{2-x/2}$ à partir de CeO$_2$ peut être décrite comme la substitution progressive d’ions$^{[VIII]}$Ce$^{4+}$ (i.e. Ce$^{4+}$ en coordination 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$^{132}$ :

$$a_{model} = k_1 \frac{4}{\sqrt{3}} \left[ [VIII] R_{(Er^{3+}),} + (1 - x_{Er}) [VIII] R_{(Ce^{4+}),} + (1 - 0.25x_{Er}) [IV] R_{(O^{2-}),} + 0.25x_{Er} [IV] R_{(Vo),} \right] (4)$$

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 $^{[VIII]}R_{(Er^{3+}),} ^{[VIII]}R_{(Ce^{4+}),}$ et $^{[IV]}R_{(O^{2-}),}$). 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’\textbf{Equation 4} à la solution solide apparaît en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les faibles taux d’incorporation (\textbf{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$_x$O$_{2-x/2}$.$^79$

Néanmoins, il est également possible de considérer un second modèle basé sur la structure de type C de Er$_2$O$_3$ 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$_2$O$_3$ d’ions Ce$^{4+}$ en coordination 6 et d’ions O$^{2-}$ sur les sites inoccupés. Cependant, comme le modèle d’\textit{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$_x$Sr$_{1-x}$SO$_4$. Dans le cas des solutions solides de type M$^{IV}_{1-x}$Ln$^{III}_x$O$_{2-x/2}$, 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

PARTIE D) : Oxydes mixtes

Figure 30. Variation des paramètres de maille déterminés expérimentalement pour les solutions solides Ce$_{1-x}$Er$_x$O$_{2-x/2}$ 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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 $R_m$. Ce terme est déterminé pour chaque composé selon :

$$R_m = (1 - x)^{\text{VIII}} R_{(Ce^{IV})} + x^{\text{VIII}} R_{(Ln^{III})}$$

(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$_2$O$_3$ et Nd$_2$O$_3$ 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\textsuperscript{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 :

\[ a = A' \times R_m^2 + B' \times R_m + C' \] (6)

Les paramètres A’, B’ et C’ issus des régressions des résultats expérimentaux des séries Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\) et Ce\(_{1-x}\)Er\(_x\)O\(_{2-x/2}\), 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\textsuperscript{132,137}.

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 entraîne 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 (\textit{i.e.} du dysprosium au lutétium) étant faible, l’incorporation de Ln\(^{3+}\) 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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$_x$O$_{2-x/2}$, à partir de l’Equation 6.

<table>
<thead>
<tr>
<th></th>
<th>La</th>
<th>Nd</th>
<th>Sm</th>
<th>Eu</th>
<th>Gd</th>
<th>Dy</th>
<th>Er</th>
<th>Yb</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>[VIII]R$_{(Ln3+)}$ (Å)$^6$</td>
<td>1,160</td>
<td>1,109</td>
<td>1,079</td>
<td>1,066</td>
<td>1,053</td>
<td>1,027</td>
<td>1,004</td>
<td>0,985</td>
</tr>
<tr>
<td>A’</td>
<td>3,94</td>
<td>-5,366</td>
<td>-7,126</td>
<td>-8,95</td>
<td>-13,61</td>
<td>-31,46</td>
<td>-105,95</td>
<td>-583,62</td>
</tr>
<tr>
<td>B’</td>
<td>-6,20</td>
<td>12,10</td>
<td>15,07</td>
<td>18,46</td>
<td>27,47</td>
<td>61,46</td>
<td>205,14</td>
<td>1128,04</td>
</tr>
<tr>
<td>C’</td>
<td>7,72</td>
<td>-1,281</td>
<td>-2,502</td>
<td>-4,072</td>
<td>-8,43</td>
<td>-24,60</td>
<td>-93,886</td>
<td>-539,66</td>
</tr>
</tbody>
</table>
I.D-2. Caractérisation structurale des oxydes mixtes à base de thorium

I.D-2.1. Oxydes mixtes Th\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\)

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 \(x_{\text{Nd}} = 0,425\), à travers un mécanisme d’incorporation du cation trivalent identique à celui décrit dans le cas des solutions solides Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\).

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 ≤ \(x_{\text{Nd}}\) ≤ 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\(_2\)O\(_3\). Il semble donc que la phase de type A de Nd\(_2\)O\(_3\) 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\(_x\)O\(_{2-x/2}\). 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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$^{-1}$. 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$_x$O$_{2-x/2}$. 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 apparaît 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$_x$O$_{2-x/2}$. 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 ≤ x$_{Nd}$ ≤ 0,425 sont de taille insuffisante pour être correctement caractérisées 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 considérera 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$_{Nd}$ ≤ 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 $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ sont obtenues sur l’ensemble de l’intervalle de compositions $0 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0,425$.

![Figure 33](image.png)

**Figure 33.** Spectres µ-Raman enregistrés pour les oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$. 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 $\text{CeO}_2$ (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 coordonné par au moins une lacune en oxygène (D).
I.D-2.2. Oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$

Des caractérisations par DRX ont également été réalisées sur les oxydes mixtes de compositions générales $\text{Th}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ et $\text{Th}_{0.7}\text{Ln}_{0.3}\text{O}_{1.85}$ (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 $\text{Th}_{0.695}\text{Er}_{0.305}\text{O}_{1.85}$, 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 20 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 $\text{Th}_{0.7}\text{Ln}_{0.3}\text{O}_{1.85}$. 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 $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$

Les résultats des affinements des paramètres de maille des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ sont présentés sur la Figure 35.

**Figure 35.** Variation du paramètre de maille $a$ des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ (A) et plus particulièrement pour les solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (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 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ en type C (fiche JCPDS # 03-065-3184) est également présentée à titre de comparaison.
La valeur obtenue lors de l’affinement de ThO$_2$ ($a = 5,593 \pm 0,003$ Å) paraît 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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$_x$O$_{2-x/2}$ ($0 \leq x_{Nd} \leq 0,425$), 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$_x$O$_{2-x/2}$ (Equations 3 et 6).

<table>
<thead>
<tr>
<th>Fonction</th>
<th>Paramètres</th>
<th></th>
<th>R$^2$</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>$a = Ax^2 + Bx + C$</td>
<td>A</td>
<td>B</td>
<td>C</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>-0,1515</td>
<td>0,094</td>
<td>5,593</td>
</tr>
<tr>
<td>$a = A'Rm^2 + B'Rm + C'$</td>
<td>A'</td>
<td>B'</td>
<td>C'</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>-43,523</td>
<td>93,00</td>
<td>-44,071</td>
</tr>
</tbody>
</table>

**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$_x$O$_{2-x/2}$ 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\(_x\)O\(_{2-x/2}\) 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 \(x_{\text{Nd}} = 0,29\) (Figure 36F). Les solutions solides obtenues au-delà pour \(x_{\text{Nd}} = 0,340\) et \(x_{\text{Nd}} = 0,425\) 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\(_x\)O\(_{2-x/2}\) présentent pour \(x_{\text{Nd}} \geq 0,49\) 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.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

PARTIE D) : Oxydes mixtes

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 $\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86}$.
**PARTIE D) : Oxydes mixtes**

**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 \(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}\) (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 \(\mu\)m.

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 (\(\text{Nd}_2\text{O}_3\)) apparaît dispersée le long des joints de grains de la phase de type C (\(\text{Ce}_{0.28}\text{Nd}_{0.72}\text{O}_{1.64}\)).

L’oxyde de thorium présentant une aptitude au frittage plus faible que \(\text{CeO}_2\) \(^{14,144-146}\), il a été nécessaire de broyer mécaniquement l’échantillon de composition \(\text{Th}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{O}_{1.95}\) 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 connaître 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. 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. 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 échantillons frittés considérés sont de l’ordre de 10⁻² m².g⁻¹, soit plus de deux ordres de grandeur de moins que les échantillons sous forme de poudres.

**Figure 38.** Micrographies MEB de la surface de pastilles frittées CeₐNdₐO₁.₈₆ (A), CeₐNdₐO₁.₆₂ (B), CeₐErₐO₁.₈₆ (C) et ThₐNdₐO₁.₈₆ (D).

**Tableau 12.** Surfaces spécifiques, densités et répartition de la porosité des pastilles frittées d’oxydes mixtes.
Les oxydes mixtes de formulation $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ produits par conversion d’oxalates mixtes ont été caractérisés de manière à apprécier les effets de la substitution aliovalente des cations Ce(IV) ou Th(IV) par un élément lanthane 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 précursors oxalates pour la formation d’oxydes mixtes homogènes.

Quelle que soit la nature de l’élément lanthane considéré, la structure fluorine (type F) est conservée pour des fractions x importantes (autour de $x = 0.4$, pour $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$). 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 lanthane 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$_2$O$_3$) 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 $x_{\text{Ln}}$, 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.
Chapitre I : Synthèse et caractérisations.

**PARTIE D) : RÉSUMÉ**

**Formation de solutions solides** : larges domaines de composition

**Variation non-linéaire du paramètre de maille**

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

**Spectroscopie μ-Raman**

Intérêt de la précipitation oxalique ⇒ solutions solides homogènes
# Références Chapitre I

Chapitre I

Références

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

Références


118 JCPDS file # 00-028-0267.


120 JCPDS file # 00-043-1023.


141 G. Heisbourg, Thèse : « Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO₂ et des solutions solides Th₁₋ₓMₓO₂ (M = U, Pu) » Université Paris-Sud-XI, N° d’ordre : IPNO-T-03-09, **2003**.


144 N. Théral, Rapport de stage de licence professionnelle : « Mise en œuvre d’un dilatomètre. Étude du frittage des solutions solides Ce₁₋ₓLnₓO₂₋ₓ/₂ et Th₁₋ₓLnₓO₂₋ₓ/₂ », Université Montpellier II, **2010**.


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


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

**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. 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. 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 ;
- relâchement à l’interface solide/solution des espèces du solide vers la solution.

II - Cinétiques de dissolution des oxydes mixtes

PARTIE A) : Etat de l’art

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

Dans les années 80, Aagaard et Helgeson\textsuperscript{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 :

\[
V_d = \frac{d\xi}{dt} = kS\left(\prod_{i}a(i)^{-\nu_{ik}}\left(1 - \exp\left(-\frac{A}{\sigma RT}\right)\right)\right)
\]

où \( V_d \) correspond à la vitesse de dissolution du solide,
\( \xi \), 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,
\( \nu_{ik} \), au coefficient stœchiométrique de l’espèce \( i \) dans la réaction limitante \( k \),
\( A \), à l’affinité chimique de la réaction,
et \( \sigma \), 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 \textit{et al.}\textsuperscript{8,9} ont développé une théorie décrivant la dissolution de phases minérales \textit{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\textsuperscript{+}, OH\textsuperscript{-} 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 :
II - Cinétiques de dissolution des oxydes mixtes

PARTIE A) : Etat de l’art

\[ V_d = k_H \left( C^S_H \right)^\alpha + k_{OH} \left( C^S_{OH} \right)^\beta + k_L \left( C^S_L \right)^\gamma \]  

(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\(^{-2}\)), 
\( \alpha \), \( \beta \) et \( \gamma \) 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 :

\[ V_d = k_H \left( C^S_H \right)^\alpha \]  

(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 \( \text{M}_2\text{O}_3 \) met en jeu trois premières étapes réversibles montrant des équilibres successifs de protonation et de déprotonation des cations \( \text{M} \) 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 $\text{M}_2\text{O}_3$ 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 :

$$aA_{\text{surface}} + bB_{\text{solution}} \rightleftharpoons cC_{\text{surface}} + dD_{\text{solution}}$$  \hspace{1cm} (10)

La constante d’équilibre associée $K$ s’écrit alors :

$$K = \left( \frac{N_C^c}{N_A^a} \right)^n \times \frac{a(D)^d}{a(B)^b}$$  \hspace{1cm} (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 $\omega$ résultant du "mélange" des espèces de surface avec le minéral ($n = 1 - \omega/2RT$).
II - Cinétiques de dissolution des oxydes mixtes

PARTIE A) : Etat de l'art

Par la suite, la vitesse de dissolution $V_d$ est exprimée de manière analogue à l’approche basée sur la chimie de coordination\(^8,9\):

$$V_d = k \times C_{\text{comp}}^s$$  \hspace{1cm} (12)

où $k$ est la constante de vitesse (mol.m\(^{-2}\).s\(^{-1}\)) et $C_{\text{comp}}^s$ 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 :

$$V_d = k' \times s_0 \times K^{1/n} \times \frac{a_{b/n}}{a_{D}}$$  \hspace{1cm} (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 entraîne 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 :

$$V_d = k_0 \times S \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \times a(H^{+})^{n_i} \times g(I) \times \prod a(i)^{n_i} \times f(\Delta_f G)$$  \hspace{1cm} (14)

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

$S$, la surface du solide (\textit{i.e.} la surface réactive) (m\(^2\)) ;
II - Cinétiques de dissolution des oxydes mixtes

II.A) : Etat de l’art

Eₐ, l’énergie d’activation apparente de la réaction globale (J.mol⁻¹) ;
a(i), l’activité de l’espèce i en solution ;
nᵣ, 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 (Δf 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 :

\[
A + S \xrightarrow{k_1} AS
\]  

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. H₃O⁺ 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 paraît 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 Nₐ(i), exprimée en g.m⁻², d’un élément constitutif i, d’après l’équation :
\[ N_L(i) = \frac{m_i}{f_i \times S} \]  

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 :

\[ R_L(i) = \frac{d N_L(i)}{d t} = \frac{1}{f_i \times S} \times \frac{d m_i}{d t} \]  

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 apparaîtra donc comme étant incongruente. On notera également que le caractère incongru 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 - Cinétiques de dissolution des oxydes mixtes

PARTIE A) : État de l’art

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 stoechiométrie 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.

\[ R_L = \frac{dN_L(i)}{dt} \]

**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 \textit{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 :

\[ R_L = k_T \times e^{\frac{E_A}{RT}} \]  

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\(^{-1}\)). À l’opposé, les énergies d’activations apparentes des réactions contrôlées par des réactions de surface sont plus importantes \((E_A > 40 \text{ kJ.mol}^{-1})\). 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. 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 :

\[ R_L = k_T' \times a(H_3O^+)^n + k_T'' \times a(OH^-)^m \]  

104
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 trivalets.* Les oxydes d’éléments lanthanides trivalets \(Ln_2O_3\) 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\(_2\)O (\(\Delta_G^0 > 0\)) 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 \( \text{H}_2\text{O}_2 \) (\( \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 \), \( E_0 = 0.69 \text{ V/ENH} \)) ou les ions \( \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}, E_0 = 0.77 \text{ V/ENH}) \) permet de modifier le mécanisme de dissolution via la réduction de \( \text{Ce}^{4+} \) en \( \text{Ce}^{3+} \) et ainsi d’obtenir une valeur négative de \( \Delta_R G^0 \). Toutes choses étant égales par ailleurs, les vitesses de dissolution de \( \text{CeO}_2 \) sont ainsi augmentées de près de six ordres de grandeur par l’ajout de 0,5M de \( \text{H}_2\text{O}_2 \). De même, la production in situ d’acide nitreux par traitement ultrasonique accroît la cinétique de dissolution de \( \text{CeO}_2 \) d’un facteur 400 (\( R_L = (1.4 \pm 1) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \)).

**Dissolution de l’oxyde de thorium.** L’oxyde de thorium apparaît encore plus réfractaire à la dissolution que \( \text{CeO}_2 \) en milieu acide. En effet, Joret et al.\(^{35}\) et Greiling et al.\(^{36}\) qui ont respectivement étudié la dissolution de \( \text{CeO}_2 \) et de \( \text{ThO}_2 \) dans des conditions expérimentales similaires (dissolution à reflux dans \( \text{HNO}_3 \) 7M), ont montré une dissolution cinquante fois plus lente pour \( \text{ThO}_2 \) (\( \approx 5 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \)) que pour \( \text{CeO}_2 \) (\( 2.4 \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \)).

Par ailleurs, contrairement à \( \text{CeO}_2 \), une dissolution réductrice de \( \text{ThO}_2 \) 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 \( \text{UO}_2 \) dans le procédé PUREX (\( \text{HNO}_3 \) 4-6M, \( T = 90^\circ\text{C} \)), les vitesses de dissolution reportées demeurent très faibles (de l’ordre de \( 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \)). Quelques solutions existent néanmoins pour parvenir à une dissolution quantitative de \( \text{ThO}_2 \) 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 grandeur les vitesses de dissolution. Ainsi, en augmentant à la fois la température (200°C) et la concentration en \( \text{HNO}_3 \) (13M), puis en ajoutant de l’acide fluorhydrique (environ \( 10^{-2} \text{ M} \)), la dissolution complète de grains micrométriques de \( \text{ThO}_2 \) est obtenue en moins d’une journée\(^{38}\). En travaillant en conditions hydrothermales (1,4 bars, 170°C) dans une solution de \( \text{H}_3\text{PO}_4 \) 16M, Mirashi et al.\(^{39}\) ont récemment reporté des dissolutions quantitatives de \( \text{ThO}_2 \) en quelques heures sous forme de poudres ou de frittés.

Par ailleurs, l’étude de la dissolution de \( \text{ThO}_2 \) 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 :

\[
\text{ThO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Th(CO}_3)_5^{6-} + 2\text{H}_2\text{O}
\]
Cette forte influence des ions carbonate sur la dissolution de ThO₂ a par ailleurs été confirmée par Heisbourg et al. qui a reporté une lixiviation plus rapide de Th₀.₇₆U₀.₂₄O₂ 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 (R₁,L.₀ = 1.7×10⁻⁸ 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 CeO₂ et de ThO₂.

- **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 CeO₂, 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 (Eₐ = 102 ± 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 (Eₐ = 81 ± 4 kJ.mol⁻¹ d’après Robisson³⁰, Eₐ = 36 kJ.mol⁻¹ d’après Claparède *et al.*⁴⁴ pour CeO₂ et Eₐ = 20 ± 3 kJ.mol⁻¹ d’après Heisbourg²⁵ dans le cas de ThO₂). Toutes ces valeurs demeurent cohérentes avec un processus contrôlé par des réactions de surface.


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 HNO₃ 0,1M et dans HNO₃ 2M pour CeO₂⁴⁴. En revanche, la vitesse de dissolution semble peu affectée au-delà d’une concentration de 2M, comme cela a été montré pour CeO₂⁴⁴ et pour Th₀.₈₁Ce₀.₁₉O₂⁴¹. 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$^{13}$ 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$_2$SO$_4$, 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$_2$O$_4$)$_{1,5}$, 5H$_2$O à 300°C ($R_{L,0}(Ce) = 1,1 \times 10^{-4}$ g.m$^{-2}$.j$^{-1}$) est environ huit fois plus importante que dans le cas d’une calcination à 1200°C ($R_{L,0}(Ce) = 1,4 \times 10^{-5}$ g.m$^{-2}$.j$^{-1}$)$^{44}$. 

108
Tableau 13. Vitesses de dissolution normalisées initiales de CeO₂ et de ThO₂ en milieu acide reportées dans la littérature.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Composition de la solution</th>
<th>Température (°C)</th>
<th>Rître (g.m⁻².j⁻¹)</th>
<th>Remarque(s)</th>
<th>Réf.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td><strong>CeO₂</strong></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 6M</td>
<td>60</td>
<td>(3,3 ± 0,4)×10⁻⁵</td>
<td></td>
<td>44</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 2M</td>
<td></td>
<td>(2,9 ± 0,3)×10⁻⁵</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 0,5M</td>
<td></td>
<td>(8,6 ± 0,3)×10⁻⁶</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 0,1M</td>
<td></td>
<td>(3,2 ± 0,2)×10⁻⁶</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 10M</td>
<td>100</td>
<td>(1,0 ± 0,1)×10⁻³</td>
<td></td>
<td>30</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 4M</td>
<td>100</td>
<td>(6,0 ± 0,3)×10⁻⁴</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 4M + H₂O₂</td>
<td>60</td>
<td>19</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 7M</td>
<td>111</td>
<td>2,4×10⁻²</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>95</td>
<td>6,3×10⁻³</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 10⁻²M</td>
<td>91</td>
<td>4,4×10⁻³</td>
<td></td>
<td>35</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>85</td>
<td>2,5×10⁻²</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>123</td>
<td>1,1×10⁻¹</td>
<td>P = 2,8 bars + micro-ondes</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 4M</td>
<td>40</td>
<td>(1,4 ± 1)×10⁻¹</td>
<td>Ultrasons, v = 1700Hz</td>
<td>34</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 2M</td>
<td>60</td>
<td>(5,4 ± 3,0)×10⁻⁶</td>
<td></td>
<td>41</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 5M</td>
<td>25</td>
<td>(6,5 ± 0,7)×10⁻⁷</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 1M</td>
<td>25</td>
<td>(3,4 ± 0,4)×10⁻⁷</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 10⁻¹M</td>
<td>90</td>
<td>(3,7 ± 0,4)×10⁻⁶</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 10⁻²M</td>
<td>60</td>
<td>(2,9 ± 0,3)×10⁻⁷</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 10⁻³M</td>
<td>25</td>
<td>(1,1 ± 0,1)×10⁻⁷</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 10⁻⁴M</td>
<td>25</td>
<td>(7,6 ± 0,8)×10⁻⁸</td>
<td></td>
<td>22,</td>
</tr>
<tr>
<td>HCl 1M</td>
<td>25</td>
<td>(1,5 ± 0,2)×10⁻⁷</td>
<td></td>
<td>42</td>
</tr>
<tr>
<td>HCl 10⁻¹M</td>
<td>25</td>
<td>(3,6 ± 0,4)×10⁻⁸</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HCl 10⁻²M</td>
<td>25</td>
<td>(1,1 ± 0,1)×10⁻⁸</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HClO₄ 10⁻¹M</td>
<td>25</td>
<td>1×10⁻⁹</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>H₂SO₄ 10⁻¹M</td>
<td>25</td>
<td>(2,0 ± 0,1)×10⁻⁷</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td><strong>ThO₂</strong></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 8×10⁻²M</td>
<td></td>
<td>(3,2 ± 0,2)×10⁻⁶</td>
<td>Oxalate, T = 1600°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(8,8 ± 0,2)×10⁻⁷</td>
<td>Oxalate, T = 900°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(1,1 ± 0,2)×10⁻⁶</td>
<td>Nitrate, T = 900°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 2,5×10⁻³M</td>
<td>25</td>
<td>(1,0 ± 0,2)×10⁻⁶</td>
<td>Nitrate, T = 900°C</td>
<td>43</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 6,3×10⁻³M</td>
<td></td>
<td>(8,5 ± 0,2)×10⁻⁷</td>
<td>Nitrate, T = 900°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 2,5×10⁻⁴M</td>
<td></td>
<td>(6,0 ± 0,2)×10⁻⁷</td>
<td>Nitrate, T = 900°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 8×10⁻⁴M</td>
<td></td>
<td>(2,5 ± 0,2)×10⁻⁸</td>
<td>Nitrate, T = 900°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 7,5M</td>
<td>&gt;110</td>
<td>(1,4 ± 0,1)×10⁻³</td>
<td>Oxalate, T = 600°C</td>
<td>36</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(6,1 ± 0,4)×10⁻⁴</td>
<td>Oxalate, T = 900°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(4,4 ± 0,6)×10⁻⁴</td>
<td>Oxalate, T = 1200°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(3,6 ± 0,7)×10⁻⁴</td>
<td>Oxalate, T = 1400°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(4,5 ± 0,5)×10⁻³</td>
<td>Hydroxyde, T = 450°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(2,5 ± 0,1)×10⁻³</td>
<td>Hydroxyde, T = 600°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(2,3 ± 0,2)×10⁻³</td>
<td>Hydroxyde, T = 900°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(7,3 ± 0,9)×10⁻⁴</td>
<td>Hydroxyde, T = 1200°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>(3,0 ± 0,7)×10⁻⁴</td>
<td>Hydroxyde, T = 1400°C</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HNO₃ 6,5M + HF</td>
<td>25</td>
<td>3,7×10⁻¹</td>
<td></td>
<td>37</td>
</tr>
</tbody>
</table>
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. 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 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 grandeur).

**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
général, 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 lixivianta 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 renouvellement continu et suffisamment rapide de la solution. Une pompe péristaltique installée en amont d’un réacteur de dissolution (dont le schéma est présent 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\(^{46,47}\) :

\[
N_L(i, t + \Delta t) = C_i(t) \times d \times \Delta t \div f_i \times S \times N_L(i, t)
\]

(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) ;
- \(\Delta t\) 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.)\textsuperscript{46}.  

\[ N_{L,0}, N_{L,T} \]
II.B. Dissolution des oxydes mixtes : Influence des paramètres expérimentaux sur les cinétiques de dissolution


II.B-1. Influence de la composition chimique sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\) et Th\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\)

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\(_x\)O\(_{2-x/2}\), Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\) et Th\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\)) ont été étudiées sur l’ensemble de la gamme de composition accessible (0 ≤ x\(_{\text{Ln}}\) ≤ 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\(_x\)O\(_{2-x/2}\) (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\(_{\text{Ln}}\) 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 lanthane 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 frits\(^{50}\) de solutions solides Ce\(_{1-x}\)Ln\(_x\)O\(_{2-x/2}\) a été mentionné dans la littérature. Le relâchement préférentiel de l’élément lanthane trivalent correspond alors à la dissolution de la couche de surface enrichie en élément lanthane.

- 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 polyphases.** Dans le cas de solides polyphasés, (\(i.e.\) principalement pour \(x_{Nd} \geq 0,73\) dans la série Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\) et \(x_{Nd} \geq 0,45\) pour Th\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\)), 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\(_2\)O\(_3\), (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\(_x\)O\(_{2-x/2}\) 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 HNO₃ 4M de la solution solide Ce₀.₉₀Nd₀.₁₀O₁.₉₅ à 60°C (A) et des oxydes mixtes polyphasés Ce₀.₂₃Nd₀.₇₆O₁.₆₂ à 2°C (B) et Th₀.₃₉Nd₀.₆₀O₁.₇₀ à 25°C (C).

: Nₐ(Ce), ▲ : Nₐ(Nd), et ♦ : Nₐ(Th).
II.B-1.2. Influence de la fraction en néodyme sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$

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 $T = 60^\circ$C est reportée la Figure 44 pour $x_{\text{Nd}} = 0,100$, 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 $\text{Ce}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ est dissous tandis que celle de $\text{Ce}_{0,66}\text{Nd}_{0,34}\text{O}_{1,83}$ atteint 54% dans le même temps. Elle est même totale pour $\text{Ce}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{O}_{1,705}$ 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](image_url)
Tableau 14. Vitesses de dissolution normalisées relevées lors de la dissolution des composés Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ dans HNO$_3$ 4M à 60°C pour le régime initial (R$_{L,0}$).

<table>
<thead>
<tr>
<th>$x_{Nd}$</th>
<th>$R_{L,0}$(Ce) (g.m$^{-2}$.j$^{-1}$)</th>
<th>$R_{L,0}$(Nd) (g.m$^{-2}$.j$^{-1}$)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0,000</td>
<td>(3,5 ± 0,4)×10$^{-5}$</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>0,100</td>
<td>(2,5 ± 0,3)×10$^{-4}$</td>
<td>(2,5 ± 0,3)×10$^{-4}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,200</td>
<td>(6,0 ± 0,6)×10$^{-4}$</td>
<td>(5,8 ± 0,6)×10$^{-4}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,240</td>
<td>(1,9 ± 0,2)×10$^{-3}$</td>
<td>(2,0 ± 0,2)×10$^{-3}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,285</td>
<td>(7,1 ± 0,7)×10$^{-3}$</td>
<td>(7,4 ± 0,7)×10$^{-3}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,340</td>
<td>(1,5 ± 0,2)×10$^{-2}$</td>
<td>(1,9 ± 0,2)×10$^{-2}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,390</td>
<td>(3,4 ± 0,3)×10$^{-2}$</td>
<td>(3,6 ± 0,4)×10$^{-2}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,420</td>
<td>(8,6 ± 0,9)×10$^{-2}$</td>
<td>(1,1 ± 0,1)×10$^{-1}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,480</td>
<td>(4,1 ± 0,4)×10$^{-1}$</td>
<td>(4,4 ± 0,4)×10$^{-1}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,590</td>
<td>3,6 ± 0,4</td>
<td>4,0 ± 0,4</td>
</tr>
<tr>
<td>0,675</td>
<td>(6,6 ± 0,7)×10$^{1}$</td>
<td>(7,4 ± 0,7)×10$^{1}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,730</td>
<td>(1,5 ± 0,2)×10$^{2}$</td>
<td>(1,7 ± 0,2)×10$^{2}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,765</td>
<td>(2,0 ± 0,2)×10$^{2}$</td>
<td>(2,2 ± 0,2)×10$^{2}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,785*</td>
<td>(6 ± 3)×10$^{2}$</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,900*</td>
<td>(1,5 ± 0,8)×10$^{3}$</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,965*</td>
<td>(8,5 ± 4)×10$^{3}$</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

* 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$_x$O$_{2-x/2}$. Ainsi, la vitesse dissolution initiale de CeO$_2$ atteint 3,5×10$^{-5}$ g.m$^{-2}$.j$^{-1}$ alors qu’elle augmente jusqu’à 200 g.m$^{-2}$.j$^{-1}$ pour Ce$_{0,225}$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$_x$O$_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
faible différence observée confirme le caractère congruent de la dissolution pour l’ensemble des oxydes Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$. 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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% entraîne donc une augmentation de la vitesse de dissolution d’un ordre de grandeur.
D’autre part, les valeurs de $R_{L,0}(\text{Ce})$ 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 $R_{L,0}(i)$ croît de manière linéaire avec $x_{\text{Nd}}$ sur l’ensemble du domaine de compositions pour les solides $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, 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 $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$.**

Plusieurs solutions solides de formulation $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ ont subi des tests de dissolution dans $\text{HNO}_3$ 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 $\text{ThO}_2$, 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 $\text{ThO}_2$ est environ cinq fois plus lente que celle de $\text{CeO}_2$ dans des conditions expérimentales analogues ($R_{L,0}(\text{Ce}) = (3,5 \pm 0,4) \times 10^{-5}$ g.m$^{-2}$.j$^{-1}$), confirmant la très forte durabilité chimique de ces deux matériaux en milieu nitrique35,36.

**Tableau 15.** Vitesses de dissolution normalisées initiales ($R_{L,0}$) déterminées lors de la dissolution des oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (HNO$_3$ 4M, T = 60°C).

<table>
<thead>
<tr>
<th>$x_{\text{Nd}}$</th>
<th>$R_{L,0}(\text{Th})$ (g.m$^{-2}$.j$^{-1}$)</th>
<th>$R_{L,0}(\text{Nd})$ (g.m$^{-2}$.j$^{-1}$)</th>
<th>$R_{L,0}(\text{Nd}) / R_{L,0}(\text{Th})$</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0</td>
<td>$(7,7 \pm 0,8) \times 10^{-6}$</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>0,045</td>
<td>$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-5}$</td>
<td>$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-5}$</td>
<td>2,9</td>
</tr>
<tr>
<td>0,100</td>
<td>$(5,4 \pm 0,4) \times 10^{-5}$</td>
<td>$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-4}$</td>
<td>7,0</td>
</tr>
<tr>
<td>0,120</td>
<td>$(9,3 \pm 0,3) \times 10^{-5}$</td>
<td>$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$</td>
<td>1,9</td>
</tr>
<tr>
<td>0,160</td>
<td>$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(7,0 \pm 0,7) \times 10^{-4}$</td>
<td>2,0</td>
</tr>
<tr>
<td>0,250</td>
<td>$(3,9 \pm 0,4) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(7,0 \pm 0,7) \times 10^{-3}$</td>
<td>1,8</td>
</tr>
<tr>
<td>0,290</td>
<td>$(8,0 \pm 0,8) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-2}$</td>
<td>1,9</td>
</tr>
<tr>
<td>0,340</td>
<td>$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-2}$</td>
<td>$(4,8 \pm 0,5) \times 10^{-2}$</td>
<td>1,4</td>
</tr>
<tr>
<td>0,425</td>
<td>$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(2,9 \pm 3,0) \times 10^{-1}$</td>
<td>2,4</td>
</tr>
<tr>
<td>0,605*</td>
<td>$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-1}$</td>
<td>2,3</td>
</tr>
</tbody>
</table>

*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$^{-1}$).23.
La comparaison des vitesses de dissolutions normalisées $R_{L,0}(\text{Th})$ et $R_{L,0}(\text{Nd})$ 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 $\text{Th}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ qui semble plus impacté par ces inhomogénéités, le caractère congruent de la dissolution paraît conservé sur l’ensemble de la gamme de compositions étudiée.

Dans le cas de l’oxyde mixte polyphasé $\text{Th}_{0.395}\text{Nd}_{0.605}\text{O}_{1.70}$, 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. À ce stade, la dissolution du solide apparaît congruente. La vitesse de dissolution de l’oxyde mixte déterminée lors de ce régime atteint alors $R_{L,0}(\text{Th}) = 0,11 \pm 0,01 \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$, valeur très proche de celle déterminée pour $\text{Th}_{0.575}\text{Nd}_{0.425}\text{O}_{1.79}$. Cette similitude semble donc indiquer que les phases de type C présentes au sein des oxydes polyphasés $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($0,450 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0,97$) sont de composition voisine de celle de la solution solide $\text{Th}_{0.575}\text{Nd}_{0.425}\text{O}_{1.79}$. D’après ces résultats, la limite d’incorporation du néodyme au sein de la structure de $\text{Th}_2\text{O}_2$ serait donc voisine de $x_{\text{Nd}} = 0,425$, ce qui apparaît en bon accord avec les résultats obtenus dans le Chapitre I.D-2.1.

Par ailleurs, comme pour les oxydes de formulation $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, une augmentation importante de la vitesse de dissolution normalisée initiale est observée lorsque la fraction en néodyme augmente au sein des oxydes $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$. La variation de log $R_{L,0}(\text{Th})$ en fonction de $x_{\text{Nd}}$ est présentée sur la Figure 46. La régression linéaire déterminée à partir des données reportées pour les solutions solides telles que $0 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0,425$ conduit à une pente de 10,7, valeur légèrement supérieure à celle déterminée pour les oxydes $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, probablement du fait du caractère plus réfractaire à la dissolution de $\text{Th}_2\text{O}_2$ 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 $\text{Th}_2\text{O}_2$ et $\text{Ce}_2\text{O}_2$, dans le milieu de lixiviation retenu.
**PARTIE B) : Résultats**

Figure 46. Variation de $\log R_{L,0}(\text{Th})$ en fonction de la fraction de néodyme incorporé. La droite correspond à la régression linéaire des points expérimentaux concernant les solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (HNO$_3$ 4M, $T = 60^\circ\text{C}$). Les résultats obtenus pour le système $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 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$_2$O$_3$ (dans la structure de type F).

Concernant l’influence du taux d’incorporation en élément trivalent, les pentes obtenues pour $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ peuvent être comparées à celles reportées dans le cas de solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ 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 et 8. Pour les solutions solides Th\(_{1-x}\)U\(_x\)O\(_2\), 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 trivaîlents au sein des solutions solides Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\) et Th\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\) 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 mixtes Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\) et Th\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\)**

**II.B-2.1. Influence de la température sur la vitesse de dissolution des oxydes mixtes Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\)**

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\(_L\)\(_L\)(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\(_L\)\(_L\)(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 régis 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\(_x\)O\(_{2-x/2}\) lors de ces
expériences de dissolution dans HNO₃ 4M à différentes températures sont ainsi regroupées dans le Tableau 16.

**Figure 47.** Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(\text{Ce})$ relevée lors des expériences de dissolution de $\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86}$ dans HNO₃ 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 $N_L(\text{Ce})$ sont alors représentatives de la dissolution de l’ensemble des éléments constitutifs du solide. Comme cela est reporté à titre d’exemple pour $\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86}$ (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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, une élévation de la température du lixiviat de 5°C à 90°C entraîne une augmentation de quatre ordres de grandeur de la valeur de $R_{L,0}(i)$. 

124
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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>$x_{Nd}$</th>
<th>90°C</th>
<th>75°C</th>
<th>40°C</th>
<th>25°C</th>
<th>2°C</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0,000</td>
<td>$(5,5 \pm 0,6) \times 10^{-3}$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,100</td>
<td>$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(8,2 \pm 0,8) \times 10^{-4}$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,200</td>
<td>$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,240</td>
<td>$(4,7 \pm 0,5) \times 10^{-2}$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,285</td>
<td>$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(7,5 \pm 0,8) \times 10^{-2}$</td>
<td>$(6,8 \pm 0,7) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(4,1 \pm 0,4) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-5}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,340</td>
<td>$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,390</td>
<td></td>
<td>$2,3 \pm 0,2$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,420</td>
<td></td>
<td>$2,2 \pm 0,2$</td>
<td>$(4,6 \pm 0,5) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-2}$</td>
<td>$(4,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,480</td>
<td></td>
<td>$9,2 \pm 0,2$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,590</td>
<td>$(5,4 \pm 0,5) \times 10^{1}$</td>
<td>$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{1}$</td>
<td>$1,0 \pm 0,1$</td>
<td>$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{1}$</td>
<td>$(6,0 \pm 0,6) \times 10^{3}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,675</td>
<td>$(8,2 \pm 0,8) \times 10^{2}$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,730</td>
<td>$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{3}$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,740</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{1}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,785</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>$(6,8 \pm 0,7) \times 10^{1}$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,900</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>$2,2 \pm 0,2$</td>
</tr>
<tr>
<td>0,965</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>$8,3 \pm 0,8$</td>
</tr>
<tr>
<td>1</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{2}$</td>
</tr>
</tbody>
</table>
|         | | | | | $(7,1 \pm 0,7) \times 10^{1}$ ^

* 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 $\log R_{L,0}(Ce)$ en fonction de $x_{Nd}$ a été tracée pour différentes températures (Figure 48). Quelle que soit la température considérée, une variation linéaire de $\log R_{L,0}(Ce)$ 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 lanthane 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.
II : Cinétiques de dissolution des oxydes mixtes

PARTIE B) : Résultats

126

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$_2$O$_3$. Pour ce dernier, la valeur obtenue de Log$R_{L,0}(Nd)$ 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$_x$O$_{2-x/2}$

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$_x$O$_{2-x/2}$. 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 grandeur 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 $\log R_{L,0}(\text{Th})$ en fonction de $x_{\text{Nd}}$ 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 $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$.

**Figure 49.** Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(\text{Th})$ relevée lors des expériences de dissolution de $\text{Th}_{0.71}\text{Nd}_{0.29}\text{O}_{1.855}$ dans $\text{HNO}_3$ 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 \( \text{Th}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{1,95} \) \( \text{Th}_{0,71}\text{Nd}_{0,29}\text{O}_{1,85} \) et \( \text{Th}_{0,575}\text{Nd}_{0,425}\text{O}_{1,79} \) en fonction de la température (HNO\(_3\) 4M). Les résultats obtenus à 60°C sont reportés dans le Tableau 15.

<table>
<thead>
<tr>
<th>( x_{\text{Nd}} )</th>
<th>Élément</th>
<th>90°C</th>
<th>75°C</th>
<th>40°C</th>
<th>25°C</th>
<th>5°C</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0,100</td>
<td>Th ((1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3})</td>
<td>((4,9 \pm 0,5) \times 10^{-4})</td>
<td>((1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3})</td>
<td>((1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3})</td>
<td>((1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3})</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Nd ((1,8 \pm 0,2) \times 10^{-3})</td>
<td>((7,2 \pm 0,7) \times 10^{-4})</td>
<td>((7,4 \pm 0,7) \times 10^{-4})</td>
<td>((7,4 \pm 0,7) \times 10^{-4})</td>
<td>((7,4 \pm 0,7) \times 10^{-4})</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,290</td>
<td>Th ((1,6 \pm 0,2) \times 10^{-1})</td>
<td>((4,6 \pm 0,5) \times 10^{-2})</td>
<td>((7,2 \pm 0,7) \times 10^{-4})</td>
<td>((3,0 \pm 0,3) \times 10^{-4})</td>
<td>((9,2 \pm 0,9) \times 10^{-6})</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Nd ((2,3 \pm 0,2) \times 10^{-1})</td>
<td>((9,4 \pm 0,9) \times 10^{-2})</td>
<td>((8,5 \pm 0,9) \times 10^{-4})</td>
<td>((7,6 \pm 0,8) \times 10^{-4})</td>
<td>((1,6 \pm 0,2) \times 10^{-5})</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,425</td>
<td>Th (4,6 \pm 0,5)</td>
<td>(4,5 \pm 0,5)</td>
<td>(2,5 \pm 0,3)</td>
<td>(7,4 \pm 0,8)</td>
<td>(6,0 \pm 0,6)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Nd (6,6 \pm 0,5)</td>
<td>(7,4 \pm 0,8)</td>
<td>(6,0 \pm 0,6)</td>
<td>(7,4 \pm 0,8)</td>
<td>(6,0 \pm 0,6)</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

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 \( \ln R_{L,0}(\text{Ce}) \) et de \( \ln R_{L,0}(\text{Th}) \) 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 ≤ \( T \) ≤ 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 \( \text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2} \) (Figure 50A), des énergies d’activation apparentes proches de 80 kJ.mol\(^{-1}\) sont obtenues pour 0,285 ≤ \( x_{\text{Nd}} \) ≤ 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 \( \text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{2-x/2} \) (\( x_{\text{Er}} = 0,335 \) et 0,795).

Pour le taux de substitution le plus faible (\( x_{\text{Nd}} = 0,10 \)), 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 \( \text{Ce}_{0,91}\text{Nd}_{0,09}\text{O}_{1,95} \) et de \( \text{CeO}_2 \) 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 lanthane trivalent sont moins affectées par une modification de la température du milieu. Il apparaît donc qu’en-deçà d’un certain taux d’incorporation (vraisemblablement proche de \(x_{\text{Nd}} = 0,10\)), les quantités de néodyme et de lacunes en oxygène introduites dans la solution solide ne sont pas suffisamment 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 \(x_{\text{Nd}} = 0,10\), l’augmentation de la quantité d’élément lanthane 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 \emph{et al.} pour ThO\(_2\) (20 kJ.mol\(^{-1}\))\(^{25}\) ou pour les solutions solides Th\(_{1-x}\)U\(_x\)O\(_2\) (Tableau 18). Cela suggère également une dépendance plus importante de la vitesse de dissolution des solutions solides Th\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\) 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 $\ln R_{L,0}(\text{Ce})$ (A) et de $\ln R_{L,0}(\text{Th})$ (B) en fonction de l’inverse de la température pour plusieurs oxydes mixtes $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (HNO$_3$ 4M).
### Tableau 18. Energies d’activation apparentes de la réaction de dissolution (E<sub>A</sub>) et constantes de vitesses k<sub>T</sub> associées déterminées pour les oxydes M<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Solide</th>
<th>Milieu d’étude</th>
<th>E&lt;sub&gt;A&lt;/sub&gt; (kJ.mol&lt;sup&gt;-1&lt;/sup&gt;)</th>
<th>k&lt;sub&gt;T&lt;/sub&gt; (g.m&lt;sup&gt;-2&lt;/sup&gt;.j&lt;sup&gt;-1&lt;/sup&gt;)</th>
<th>Réf.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Ce&lt;sub&gt;0.90&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.10&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.95&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>62 ± 8</td>
<td>1,7 × 10&lt;sup&gt;6&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Ce&lt;sub&gt;0.71&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.28&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.86&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>86 ± 3</td>
<td>3,3 × 10&lt;sup&gt;11&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Ce&lt;sub&gt;0.57&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.42&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.79&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>81 ± 5</td>
<td>7,3 × 10&lt;sup&gt;11&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Ce&lt;sub&gt;0.41&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.59&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.70&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>84 ± 5</td>
<td>2,6 × 10&lt;sup&gt;13&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Ce&lt;sub&gt;0.27&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.73&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.63&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>81 ± 8</td>
<td>6,0 × 10&lt;sup&gt;14&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Ce&lt;sub&gt;0.21&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.78&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.61&lt;/sub&gt;</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 4M</td>
<td>82 ± 8</td>
<td>4,0 × 10&lt;sup&gt;14&lt;/sup&gt;</td>
<td>Cette étude</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce&lt;sub&gt;0.66&lt;/sub&gt;Er&lt;sub&gt;0.33&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.83&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>82 ± 5</td>
<td>3,8 × 10&lt;sup&gt;10&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Ce&lt;sub&gt;0.20&lt;/sub&gt;Er&lt;sub&gt;0.79&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.60&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>74 ± 3</td>
<td>5,5 × 10&lt;sup&gt;15&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Tb&lt;sub&gt;0.90&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.10&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.95&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>91 ± 5</td>
<td>1,7 × 10&lt;sup&gt;10&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Th&lt;sub&gt;0.71&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.29&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.855&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>95 ± 3</td>
<td>6,1 × 10&lt;sup&gt;12&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Th&lt;sub&gt;0.58&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.42&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.79&lt;/sub&gt;</td>
<td></td>
<td>98 ± 5</td>
<td>7,0 × 10&lt;sup&gt;14&lt;/sup&gt;</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Gd&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt;</td>
<td>NO&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt; 1,5M dans TBP/TCE*</td>
<td>31</td>
<td>55</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>CeO&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 4M + H&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt; 0,5M</td>
<td>81 ± 4</td>
<td>30</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>CeO&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 7M</td>
<td>102 ± 9</td>
<td>35</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>CeO&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 0,1 à 6M</td>
<td>36</td>
<td>44</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Ce&lt;sub&gt;0.91&lt;/sub&gt;Nd&lt;sub&gt;0.09&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;1.955&lt;/sub&gt;</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 0,1 à 6M</td>
<td>37</td>
<td>44</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Th&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 0,1M</td>
<td>20 ± 3</td>
<td>25</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Th&lt;sub&gt;0.63&lt;/sub&gt;U&lt;sub&gt;0.37&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 0,01M</td>
<td>38 ± 7</td>
<td>22</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Th&lt;sub&gt;0.47&lt;/sub&gt;U&lt;sub&gt;0.53&lt;/sub&gt;O&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 0,01M</td>
<td>16 ± 3</td>
<td>22</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>UO&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 0,01M</td>
<td>26 ± 3</td>
<td>22</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Monazite naturelle</td>
<td>HCl 0,01M</td>
<td>43 ± 13</td>
<td>56</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Monazite GdPO&lt;sub&gt;4&lt;/sub&gt;</td>
<td>HCl 10&lt;sup&gt;-1&lt;/sup&gt;M à 10&lt;sup&gt;-4&lt;/sup&gt;M</td>
<td>39 - 45</td>
<td>57</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Apatite naturelle</td>
<td>HCl 10&lt;sup&gt;-1&lt;/sup&gt;M à 10&lt;sup&gt;-6&lt;/sup&gt;M</td>
<td>46</td>
<td>58</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>PDT / PDTU / PDTPu †</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 0,1M ou 5M</td>
<td>38 - 42</td>
<td>59</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Britholite</td>
<td>HNO&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; 8×10&lt;sup&gt;-3&lt;/sup&gt;M</td>
<td>30</td>
<td>59</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Diopside (silicate naturel)</td>
<td>HCl 10&lt;sup&gt;-1&lt;/sup&gt;M à 3×10&lt;sup&gt;-4&lt;/sup&gt;M</td>
<td>95 ± 7</td>
<td>60</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Anthophyllite (silicate naturel)</td>
<td>HCl 10&lt;sup&gt;-1&lt;/sup&gt;M à 3×10&lt;sup&gt;-4&lt;/sup&gt;M</td>
<td>82 ± 4</td>
<td>60</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Albite (silicate naturel)</td>
<td>H&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;O&lt;sup&gt;+&lt;/sup&gt; 0,04M</td>
<td>72</td>
<td>61</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

* 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\(_3\)O\(^+\), 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\(_3\)O\(^+\) 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\(_{L,0}\) 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).

<table>
<thead>
<tr>
<th>Milieu d'étude</th>
<th>a((H_3O^+))</th>
<th>Elément</th>
<th>R(_{L,0}) (g.m(^{-2}).j(^{-1}))</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>Th(<em>{0.71})Nd(</em>{0.29})O(_{1.855})</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO(_3) 4M</td>
<td>3,82</td>
<td>Th, Ce</td>
<td>(1,6 ± 0,2) \times 10(^{1})</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>Nd</td>
<td>(2,3 ± 0,2) \times 10(^{1})</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO(_3) 1M</td>
<td>0,741</td>
<td>Th, Ce</td>
<td>(2,6 ± 0,3) \times 10(^{2})</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>Nd</td>
<td>(4,4 ± 0,4) \times 10(^{2})</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO(_3) 0,1M</td>
<td>7,96\times 10(^{2})</td>
<td>Th, Ce</td>
<td>(5,6 ± 0,6) \times 10(^{3})</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>Nd</td>
<td>(1,0 ± 0,1) \times 10(^{2})</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO(_3) 10(^{-2})M + KNO(_3) 0,09M</td>
<td>7,96\times 10(^{-3})</td>
<td>Th, Ce</td>
<td>(1,3 ± 0,6) \times 10(^{3})</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>Nd</td>
<td>(1,3 ± 0,6) \times 10(^{2})</td>
</tr>
<tr>
<td>HNO(_3) 10(^{-4})M + KNO(_3) 0,1M</td>
<td>8\times 10(^{-5})</td>
<td>Th, Ce</td>
<td>N.D.</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>Nd</td>
<td>N.D.</td>
</tr>
</tbody>
</table>
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 $\text{H}_3\text{O}^+$ (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 $\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86}$ (Figure 51A) et de $\text{Th}_{0.71}\text{Nd}_{0.29}\text{O}_{1.855}$ (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 $\text{Th}_{0.71}\text{Nd}_{0.29}\text{O}_{1.855}$ dans $\text{HNO}_3$ 10$^{-4}$M, probablement en raison de la précipitation de ces éléments sous forme d’hydroxydes ($\log K_{sp}^{\text{Th(OH)}_4} = -47,0 \pm 0,8$ $^{64}$ et $-26 < \log K_{sp}^{\text{Nd(OH)}_3} < -23$ $^{65}$). Il en est de même dans $\text{HNO}_3$ 10$^{-2}$M. Ainsi, pour $\text{Th}_{0.71}\text{Nd}_{0.29}\text{O}_{1.855}$ (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 $\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86}$ dans $\text{HNO}_3$ 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 $N_L(\text{Th})$ ou $N_L(\text{Ce})$ 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 ($T = 90^\circ\text{C}$). L’évolution de pertes de masse normalisées $N_L(\text{Th})$, $N_L(\text{Ce})$ (symboles pleins) et $N_L(\text{Nd})$ (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 : $n_{(Ce)} = 0.70 \pm 0.05$ et $n_{(Th)} = 0.74 \pm 0.05$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées pour CeO$_2$ $^{30,44}$, Ce$_{0.91}$Nd$_{0.06}$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$_3$O$^+$) de Ce$_{0.715}$Nd$_{0.285}$O$_{1.86}$ (▼) et de Th$_{0.71}$Nd$_{0.29}$O$_{1.855}$ (■) ($T = 90^\circ C$).
Tableau 20. Ordres partiels par rapport à l’activité en protons déterminés lors de la dissolution de $\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86}$ et de $\text{Th}_{0.71}\text{Nd}_{0.29}\text{O}_{1.855}$ 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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Solide</th>
<th>Milieu</th>
<th>Ordre partiel par rapport à $\text{H}_3\text{O}^+$ ($n$)</th>
<th>Réf.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>$\text{Th}<em>{0.71}\text{Nd}</em>{0.29}\text{O}_{1.855}$ (Th)</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 0,01 à 4M</td>
<td>0,74 ± 0,05</td>
<td>Cette étude</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Th}<em>{0.71}\text{Nd}</em>{0.29}\text{O}_{1.855}$ (Nd)</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 0,01 à 4M</td>
<td>0,76 ± 0,05</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Ce}<em>{0.715}\text{Nd}</em>{0.285}\text{O}_{1.86}$ (Ce)</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 10$^{-4}$ à 4M</td>
<td>0,70 ± 0,05</td>
<td>22,28</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Ce}<em>{0.715}\text{Nd}</em>{0.285}\text{O}_{1.86}$ (Nd)</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 10$^{-4}$ à 4M</td>
<td>0,71 ± 0,05</td>
<td>22,28</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{CeO}_2$</td>
<td>$\text{H}_2\text{O}_2$ 0,5M + $\text{HNO}_3$ 1 à 6M</td>
<td>0,88 ± 0,06</td>
<td>30</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{CeO}_2$</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 0,1 à 6M</td>
<td>0,63 ± 0,05</td>
<td>44</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Ce}<em>{0.91}\text{Nd}</em>{0.09}\text{O}_{1.955}$</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 0,1 à 6M</td>
<td>1,1 ± 0,1</td>
<td>44</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Th}<em>{0.81}\text{Ce}</em>{0.19}\text{O}_2$</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 0,1 à 6M</td>
<td>0,50 ± 0,05</td>
<td>41</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{ThO}_2$</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 0,01 à 5M</td>
<td>0,26 ± 0,05</td>
<td>22,28</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Th}<em>{0.76}\text{U}</em>{0.24}\text{O}_2$</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 0,01 à 5M</td>
<td>0,20 ± 0,05</td>
<td>22,28</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ (0,023 ≤ x ≤0,163)</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 10$^{-2}$ à 10$^{-6}$M</td>
<td>0,20 ± 0,05</td>
<td>66</td>
</tr>
<tr>
<td>Apatite</td>
<td>$\text{HCl}$ 10$^{-1}$ à 10$^{-6}$M</td>
<td>0,6</td>
<td>58</td>
</tr>
<tr>
<td>Monazite $\text{GdPO}_4$</td>
<td>$\text{HCl}$ 10$^{-1}$ à 10$^{-4}$M</td>
<td>0,6</td>
<td>57</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$</td>
<td>Divers acides</td>
<td>0,35-0,44</td>
<td>67</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Th}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$</td>
<td>$\text{HNO}_3$ 10$^{-1}$ à 10$^{-4}$M</td>
<td>0,40</td>
<td>20</td>
</tr>
<tr>
<td>Anthophyllite (silicate naturel)</td>
<td>$\text{HCl}$ 10$^{-1}$ à 3×10$^{-4}$M, à 25°C</td>
<td>0,24 ± 0,03</td>
<td>60</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>$\text{HCl}$ 10$^{-1}$ à 3×10$^{-4}$M à 90°C</td>
<td>0,63 ± 0,04</td>
<td>60</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Afin de savoir si le changement de concentration de la solution acide impacte de manière identique les oxydes étudiés, cinq solutions solides $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ de composition variables ont été dissoutes dans $\text{HNO}_3$ 0,1M (Tableau 21). À l’exception de $\text{Ce}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}\text{O}_{1.705}$ 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 $\text{HNO}_3$ 4M. De même, la régression linéaire des valeurs de Log$R_{1,0}(\text{Ce})$ déterminées lors des cinq expérimentations à 0,1M en fonction de $x_{\text{Nd}}$ conduit à une pente de 8,7, en bon accord avec celle relevée dans $\text{HNO}_3$ 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 Log\(R_{L,0}(Ce)\) en fonction du taux d’incorporation \(x_{Nd}\) déterminées lors de la dissolution de solutions solides Ce\(_{1-x}\)Nd\(_x\)O\(_{2-x/2}\) 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\(_x\)O\(_{2-x/2}\) dans HNO\(_3\) 0,1M à T = 90°C.

<table>
<thead>
<tr>
<th>(x_{Nd})</th>
<th>(R_{L,0}(Ce)) (g.m(^{-2}).j(^{-1}))</th>
<th>(R_{L,0}(Nd)) (g.m(^{-2}).j(^{-1}))</th>
<th>(R_{L,0}(Nd) / R_{L,0}(Ce))</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0,100</td>
<td>((1,1 \pm 0,1)\times10^{-3})</td>
<td>((1,9 \pm 0,2)\times10^{-5})</td>
<td>1,7</td>
</tr>
<tr>
<td>0,200</td>
<td>((5,7 \pm 0,6)\times10^{-4})</td>
<td>((5,6 \pm 0,6)\times10^{-4})</td>
<td>1,0</td>
</tr>
<tr>
<td>0,285</td>
<td>((7,3 \pm 0,7)\times10^{-4})</td>
<td>((8,1 \pm 0,8)\times10^{-4})</td>
<td>1,1</td>
</tr>
<tr>
<td>0,420</td>
<td>((9,6 \pm 1,0)\times10^{-3})</td>
<td>((1,7 \pm 0,2)\times10^{-2})</td>
<td>1,8</td>
</tr>
<tr>
<td>0,590</td>
<td>((3,8 \pm 0,4)\times10^{-1})</td>
<td>3,4 ± 0,2</td>
<td>8,9 *</td>
</tr>
</tbody>
</table>

* 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$_x$O$_{2-x/2}$

**II.B-3.1. Étude de la dissolution de Ce$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$ 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$_x$O$_{2-x/2}$. 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 Log$R_{L,0}$(Ce) en fonction de $x_{Er}$ atteint 7,4 (contre 9,1 pour les composés Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$). Cette différence est vraisemblablement corrélée à la vitesse de dissolution de Er$_2$O$_3$ bien plus faible que celle de Nd$_2$O$_3$: 0,23 g.m$^{-2}$.j$^{-1}$ pour Er$_2$O$_3$ contre 71 g.m$^{-2}$.j$^{-1}$ pour Nd$_2$O$_3$ 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, $T = 60^\circ C$. 
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).

<table>
<thead>
<tr>
<th>Ln$^{III}$</th>
<th>R$_{L,0}$(Ce)</th>
<th>R$_{L,0}$(Ln)</th>
<th>R$<em>{L,0}$(Ln) / R$</em>{L,0}$(Ce)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Ce$<em>{0.70}$Ln$</em>{0.30}$O$_{1.85}$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>La</td>
<td>$(6.6 \pm 0.7) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(8.5 \pm 0.9) \times 10^{-3}$</td>
<td>1.3</td>
</tr>
<tr>
<td>Nd</td>
<td>$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-2}$</td>
<td>$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-2}$</td>
<td>1.0</td>
</tr>
<tr>
<td>Sm</td>
<td>$(4.9 \pm 0.8) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(6.4 \pm 0.7) \times 10^{-3}$</td>
<td>1.3</td>
</tr>
<tr>
<td>Gd</td>
<td>$(7.9 \pm 0.7) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(9.2 \pm 0.9) \times 10^{-3}$</td>
<td>1.2</td>
</tr>
<tr>
<td>Dy</td>
<td>$(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(3.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$</td>
<td>1.2</td>
</tr>
<tr>
<td>Er</td>
<td>$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$</td>
<td>1.1</td>
</tr>
<tr>
<td>Yb</td>
<td>$(3.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(7.5 \pm 0.8) \times 10^{-3}$</td>
<td>2.4</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce$<em>{0.40}$Ln$</em>{0.60}$O$_{1.70}$</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>La*</td>
<td>$45 \pm 5^*$</td>
<td>$50 \pm 5^*$</td>
<td>1.1</td>
</tr>
<tr>
<td>Nd</td>
<td>$4.6 \pm 0.5$</td>
<td>$5.1 \pm 0.5$</td>
<td>1.1</td>
</tr>
<tr>
<td>Sm</td>
<td>$3.2 \pm 0.3$</td>
<td>$3.5 \pm 0.4$</td>
<td>1.1</td>
</tr>
<tr>
<td>Eu</td>
<td>$2.7 \pm 0.3$</td>
<td>$3.1 \pm 0.3$</td>
<td>1.1</td>
</tr>
<tr>
<td>Gd</td>
<td>$2.4 \pm 0.2$</td>
<td>$2.4 \pm 0.2$</td>
<td>1.0</td>
</tr>
<tr>
<td>Dy†</td>
<td>$(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-1}$</td>
<td>1.0</td>
</tr>
<tr>
<td>Er†</td>
<td>$2.3 \pm 0.2$</td>
<td>$2.5 \pm 0.2$</td>
<td>1.1</td>
</tr>
<tr>
<td>Yb</td>
<td>$(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(3.4 \pm 0.3) \times 10^{-1}$</td>
<td>1.2</td>
</tr>
</tbody>
</table>

* 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 paraît très éloignée de la droite obtenue lors de la régression linéaire des vitesses de dissolution des solutions solides Ce$_{1-x}$Er$_{x}$O$_{2-x/2}$ (Figure A-1).

Quel que soit l’élément lanthane 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 lanthane 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 lanthane 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$_{1.7}$ : la fraction en élément lanthane 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 lanthane 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. L’énergie réticulaire augmente ainsi le long de la série des éléments lanthanide de 12452 kJ.mol$^{-1}$ pour La$_2$O$_3$ à 13380 kJ.mol$^{-1}$ pour Yb$_2$O$_3$. 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 ou carbonate, 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, 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$_2$SO$_4$ 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.\textsuperscript{22,42} lors de la dissolution de ThO\textsubscript{2}. En effet, ces travaux ont démontré un impact important de la nature de l’acide sur la vitesse de dissolution normalisée de ThO\textsubscript{2} (facteur 8 entre les milieux sulfurique et chlorhydrique). Cette différence entre ThO\textsubscript{2} et les oxydes mixtes Ce\textsubscript{0,4}Ln\textsubscript{0,6}O\textsubscript{1,7} est donc très probablement liée à la plus grande durabilité chimique de ThO\textsubscript{2} par rapport aux oxydes mixtes Ce\textsubscript{0,4}Ln\textsubscript{0,6}O\textsubscript{1,7}. Cela suggère également que, pour ces derniers, la substitution des cations tétravalents par des éléments lanthaneide 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\textsubscript{0,715}Nd\textsubscript{0,285}O\textsubscript{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 1050 cm\textsuperscript{-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\textsubscript{3}\textsuperscript{-} est lié, le mode de vibration \textit{v1} conduit à une bande très intense en spectroscopie Raman (par rapport aux autres modes actifs). Cette bande est positionnée autour de 1050 cm\textsuperscript{-1} et sa position dépend très peu de la nature du contre-anion\textsuperscript{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 $\text{Ce}_{0.4} \text{Ln}_{0.6} \text{O}_{1.7}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Yb}$) à $T = 60^\circ\text{C}$ dans $\text{HCl}$ 4M (A) et dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 4M (B).
II : Cinétiques de dissolution des oxydes mixtes

PARTIE B) : Résultats

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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Ln$^{III}$</th>
<th>HCl 4M</th>
<th>H$_2$SO$_4$ 4M</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td>$R_{L,0}(Ce)$</td>
<td>$R_{L,0}(Ln)$</td>
</tr>
<tr>
<td>La</td>
<td>140 ± 14</td>
<td>78 ± 8</td>
</tr>
<tr>
<td>Nd</td>
<td>10 ± 1,0</td>
<td>11 ± 1,1</td>
</tr>
<tr>
<td>Sm</td>
<td>2,5 ± 0,3</td>
<td>2,8 ± 0,3</td>
</tr>
<tr>
<td>Eu</td>
<td>1,4 ± 0,1</td>
<td>1,4 ± 0,1</td>
</tr>
<tr>
<td>Gd</td>
<td>1,3 ± 0,1</td>
<td>1,4 ± 0,1</td>
</tr>
<tr>
<td>Dy</td>
<td>0,78 ± 0,08</td>
<td>0,69 ± 0,07</td>
</tr>
<tr>
<td>Er</td>
<td>1,9 ± 0,1</td>
<td>1,2 ± 0,1</td>
</tr>
<tr>
<td>Yb</td>
<td>0,43 ± 0,04</td>
<td>0,47 ± 0,05</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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$_2$SO$_4$ 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. En effet, les produits de solubilité associés sont très faibles (à force ionique nulle : $-28 < \log K^0_{sp} \text{Ln(OH)}_3 < -19^{65}$, $\log K^0_{sp} \text{Ce(OH)}_4 = -50,476$ et $\log K^0_{sp} \text{Th(OH)}_{4,(am)} = -47^{64}$). En revanche, pour des acidités plus importantes, il est vraisemblable que des phases gelatineuses 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. À titre d’exemple, la comparaison de l’évolution de la perte de masse normalisée $N_{L}(\text{Ce})$ obtenue pour $\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86}$ (dans $\text{HNO}_3$ 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.
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 durée des expérimentations demeurent insuffisantes 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 \( \text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86} \) et pour \( \text{Th}_{0.71}\text{Nd}_{0.29}\text{O}_{1.85} \). Par ailleurs, il a aussi été possible d’observer cette saturation lors de la dissolution des solutions solides \( \text{Ce}_{0.7}\text{Ln}_{0.3}\text{O}_{1.85} \) 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 \( R_{L,t}(\text{M}^{IV})/ R_{L,t}(\text{Ln}^{III}) \) 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 $\log R_{L,t}(\text{Ce})$ en fonction de la fraction de néodyme, $x_{\text{Nd}}$, 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 apparaît 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 lixiviant 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$_x$O$_{2-x/2}$ et Th$_{0,71}$Nd$_{0,29}$O$_{1,855}$ dans HNO$_3$ 4M.

<table>
<thead>
<tr>
<th>$x_{Nd}$</th>
<th>T (°C)</th>
<th>$R_{L,t}$(Ce) (g.m$^{-2}$.j$^{-1}$)</th>
<th>$R_{L,t}$(Nd) (g.m$^{-2}$.j$^{-1}$)</th>
<th>$R_{L,t}$(Nd) / $R_{L,t}$(Ce)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0,100</td>
<td>60</td>
<td>$(2,6 ± 0,5) \times 10^{-5}$</td>
<td>$(3,1 ± 0,6) \times 10^{-5}$</td>
<td>1,2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>75</td>
<td>$(6,9 ± 1,4) \times 10^{-5}$</td>
<td>$(9,3 ± 1,9) \times 10^{-5}$</td>
<td>1,3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>90</td>
<td>$(2,9 ± 0,6) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(2,8 ± 0,6) \times 10^{-4}$</td>
<td>1,0</td>
</tr>
<tr>
<td>0,285</td>
<td>2</td>
<td>$(6,7 ± 1,4) \times 10^{-6}$</td>
<td>$(7,9 ± 1,6) \times 10^{-6}$</td>
<td>1,2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>25</td>
<td>$(7,3 ± 1,5) \times 10^{-5}$</td>
<td>$(7,7 ± 1,5) \times 10^{-5}$</td>
<td>1,1</td>
</tr>
<tr>
<td>0,340</td>
<td>40</td>
<td>$(1,1 ± 0,2) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(1,4 ± 0,3) \times 10^{-4}$</td>
<td>1,3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>60</td>
<td>$(5,3 ± 1,0) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(4,8 ± 1,0) \times 10^{-4}$</td>
<td>0,9</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>75</td>
<td>$(5,4 ± 1,1) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(4,9 ± 1,0) \times 10^{-3}$</td>
<td>0,9</td>
</tr>
<tr>
<td>0,420</td>
<td>60</td>
<td>$(1,8 ± 0,4) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(1,5 ± 0,3) \times 10^{-3}$</td>
<td>0,8</td>
</tr>
<tr>
<td>0,590</td>
<td>75</td>
<td>$(1,3 ± 0,2) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(1,4 ± 0,2) \times 10^{-1}$</td>
<td>1,1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>25</td>
<td>$(2,5 ± 0,5) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(2,6 ± 0,5) \times 10^{-4}$</td>
<td>1,0</td>
</tr>
<tr>
<td>0,675</td>
<td>60</td>
<td>$(2,2 ± 0,4) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(2,5 ± 0,5) \times 10^{-1}$</td>
<td>1,1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>75</td>
<td>$(9,5 ± 1,9) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(8,9 ± 1,8) \times 10^{-1}$</td>
<td>0,9</td>
</tr>
</tbody>
</table>

<table>
<thead>
<tr>
<th>$x_{Nd}$</th>
<th>T (°C)</th>
<th>$R_{L,t}$(Th) (g.m$^{-2}$.j$^{-1}$)</th>
<th>$R_{L,t}$(Nd) (g.m$^{-2}$.j$^{-1}$)</th>
<th>$R_{L,t}$(Nd) / $R_{L,t}$(Ce)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0,290</td>
<td>25</td>
<td>$(1,5 ± 0,3) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(2,1 ± 0,4) \times 10^{-4}$</td>
<td>1,4</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>40</td>
<td>$(4,0 ± 0,8) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(5,9 ± 1,2) \times 10^{-4}$</td>
<td>1,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>75</td>
<td>$(1,6 ± 0,3) \times 10^{-2}$</td>
<td>$(1,6 ± 0,3) \times 10^{-2}$</td>
<td>1,0</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>90</td>
<td>$(8,9 ± 1,8) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(6,9 ± 1,4) \times 10^{-3}$</td>
<td>0,8</td>
</tr>
</tbody>
</table>
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$_x$O$_{2-x/2}$ (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 $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_{x}O_{2-x/2}$ ($M = Ce, Th$) 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$_x$O$_{2-x/2}$ augmente de plus de sept ordres de grandeur 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$_3$O$^+$ ont permis de suggerer l’existence de phénomènes de surface guidant la dissolution, tel que cela a été reporté pour de nombreux minéraux$^{19}$ et matériaux$^{20-22,51}$.

Au contraire, la nature de l’acide (HNO$_3$ / HCl / H$_2$SO$_4$) 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’influent 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$_x$O$_{2-x/2}$ et Th$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$ 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.
Chapitre II

RÉSUMÉ

Effets sur la vitesse de dissolution normalisée

- Incorporation de LnIII : e.g. Th_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9} vs. Th_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}

- Température : eg. 75°C vs. 60°C

- Acidité : eg. 1M vs. 0,1M HNO₃

- Nature de l’élément LnIII : Ce₀.₄La₀.₆O₁.₇ vs. Ce₀.₄Yb₀.₆O₁.₇

- Nature de l’acide HNO₃/H₂SO₄/HCl

- Changement de phase cristalline

- Nature de l’élément tétravalent : Ce vs. Th

Vitesse de dissolution normalisée la plus faible lors du régime initial (R_{L,0}(i)) i.e. durabilité chimique la plus forte

Evolution à long terme : approche de conditions saturantes

Ralentissement de la dissolution due à des phénomènes diffusifs

(R_{L,4}(i)) vs. (R_{L,0}(i))

÷ 10

×10

×5

×3
<table>
<thead>
<tr>
<th>Références Chapitre II</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>22. G. Heisbourg, Thèse : « <em>Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO₂ et des solutions solides Thₓ,uMₓO₂ (M = U, Pu) »</em> Université Paris-Sud-XI, N° d’Ordre : IPNO-T-03-09, <strong>2003</strong>.</td>
</tr>
</tbody>
</table>


III. 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 pulvéreulent 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) = $(1,9 ± 0,2) \times 10^{-1}$ g.m$^{-2}$.j$^{-1}$ contre $R_{L,0}$(Ce) = $(1,3 ± 0,1) \times 10^{-1}$ 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.

155
Figure 59. Progression de la dissolution de $\text{Ce}_{0,715}\text{Nd}_{0,285}\text{O}_{1,86}$ 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 $N_L\text{Ce}$ (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 $\text{Ce}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ (A) et $\text{Th}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ (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 $\text{Ce}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ ($R_{L,0}(\text{Ce}) = (5,9 \pm 0,6) \times 10^{-4}$ g.m$^{-2}$.j$^{-1}$ ; $R_{L,0}(\text{Nd}) = (8,3 \pm 0,8) \times 10^{-4}$ g.m$^{-2}$.j$^{-1}$).

Au contraire, la dissolution de $\text{Th}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ demeure incongruente durant les trois semaines de dissolution ($R_{L,0}(\text{Nd}) / R_{L,0}(\text{Th}) = 5,3$ ). 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 $R_L(\text{M}^{IV})$ paraît peu influencée par le relâchement initial préférentiel du néodyme. Une vitesse $R_{L,0}(\text{Th}) = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ 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 $\text{Ce}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$, 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.
Chapitre III : Evolution microstructurale

PARTIE A) : Dissolution de frittés

**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).

<table>
<thead>
<tr>
<th>Echantillon</th>
<th>Température (°C)</th>
<th>Poudre (conditions statiques)</th>
<th>Fritté Conditions statiques</th>
<th>Fritté Conditions dynamiques</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Ce$<em>{0.90}$Nd$</em>{0.10}$O$_{1.95}$</td>
<td>90</td>
<td>$(1,1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$</td>
<td>-</td>
<td>$(8,0 \pm 0.8) \times 10^{-3}$</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce$<em>{0.90}$Nd$</em>{0.10}$O$_{1.95}$</td>
<td>90</td>
<td>$(1,6 \pm 0.2) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(1,0 \pm 0.5) \times 10^{-4}$</td>
<td>$(8,3 \pm 0.8) \times 10^{-4}$</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce$<em>{0.71}$Nd$</em>{0.285}$O$_{1.86}$</td>
<td>90</td>
<td>$(1,3 \pm 0.1) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(2,1 \pm 0,9) \times 10^{-1}$</td>
<td>$(5,9 \pm 0,6) \times 10^{-3}$</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce$<em>{0.71}$Er$</em>{0.29}$O$_{1.855}$</td>
<td>90</td>
<td>$(6,9 \pm 0,7) \times 10^{-3}$</td>
<td>$(6 \pm 3) \times 10^{-3}$</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce$<em>{0.41}$Nd$</em>{0.59}$O$_{1.705}$</td>
<td>60</td>
<td>$3,6 \pm 0,4$</td>
<td>$1,6 \pm 0,8$</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce$<em>{0.235}$Nd$</em>{0.765}$O$_{1.62}$</td>
<td>60</td>
<td>$200 \pm 20$</td>
<td>$430 \pm 40$</td>
<td>-</td>
</tr>
</tbody>
</table>

1 Dissolution réalisée dans HNO$_3$ 2M sur la solution solide Ce$_{0.91}$Nd$_{0.09}$O$_{1.95}$.

**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$_{1.86}$ lixiviiée dans HNO$_3$ 4M à $T = 90^\circ$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 $\text{Ce}_{0.715}\text{Nd}_{0.285}\text{O}_{1.86}$ lors de sa dissolution ($\text{HNO}_3$ 4M, $T = 90^\circ\text{C}$). 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.

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. Cette zone présente un ordre cristallin détérioré, voire un état amorphe et peut éventuellement conduire à la formation de phases de compositions chimiques différentes du matériau. 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. Une composition enrichie en élément lanthanide trivalent enrichissant la formule Ce\(_{0,6}\)Gd\(_{0,4}\)O\(_{1,8-1/3}\) 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 ainsi qu’à une plus grande densité de défauts cristallins ce qui peut conduire à des vitesses de dissolution plus élevées.
supérieures au niveau de telles zones. Ainsi, le premier régime de dissolution observé pour 
$\text{Ce}_{0.71}\text{Er}_{0.29}\text{O}_{1.855}$ 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 $7 \times 10^{-3}$ 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 $\text{Ce}_{0.71}\text{Er}_{0.29}\text{O}_{1.855}$ (HNO$_3$ 4M à $T = 90^\circ$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 $1 \times 10^{-3} \text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ 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 $(R_L(Ce) = (6,6 \pm 1,3) \times 10^{-2} \text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$. 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 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, $T = 60 ^\circ C$) a été suivi parallèlement par ICP-AES et par MEPE (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.
Chapitre III : Evolution microstructurale

PARTIE A) : Dissolution de frittés

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$_2$Cl$_2$CO$_3$, groupe d’espace $P4/mbm$). 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 pyramidaire, 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\textsuperscript{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\textsuperscript{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)\textsuperscript{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 \textit{et al.}\textsuperscript{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 paraît 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 entraîne 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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 pulvéruents$^2$.

**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$_2$O$_3$, 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. À l’opposé, la phase de type C semble visiblement peu altérée lors de ces premiers instants de dissolution. Cependant, on observe à fort grossissement 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 microographies 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). 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 $\text{Ce}_{0,235}\text{Nd}_{0,765}\text{O}_{1,62}$ en cours de dissolution dans $\text{HNO}_3$ 4M à $T = 60^\circ$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 Nd₂O₃ 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 Ce₀,235Nd₀,765O₁,62 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 ± 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 Ce₀.235Nd₀.765O₁.₆₂ (HNO₃ 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$_x$O$_{2-x/2}$ 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 $T = 90^\circ$C (A), représentative de toutes les solutions solides Ce$_{1-x}$Ln$_x$O$_{2-x/2}$ et de l’oxyde polyphasé Ce$_{0.235}$Nd$_{0.765}$O$_{1.62}$ (B) (HNO$_3$ 4M, $T = 60^\circ$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 HNO₃ 4M à 60°C.

**III.B.1.1. Dissolution de Th₀,7₁Nd₀,2₉O₁,₈₅₅**

L’évolution morphologique des grains de la solution solide Th₀,7₁Nd₀,2₉O₁,₈₅₅ 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 ± 0,8) × 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 Th₀,7₁Nd₀,2₉O₁,₈₅₅. 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 Th₀,7₁Nd₀,2₉O₁,₈₅₅ (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 (R₂). 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 $T = 60^\circ$C. La micrographie B a été enregistrée en mode environnemental.
III.B.1.2. Dissolution des solutions solides Ce$_{1-x}$Nd$_x$O$_{2-x/2}$

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 apparaît 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$_x$O$_{2-x/2}$, 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 HNO₃ 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 Ce₀.₇₁₅Nd₀.₂₈₅O₁.₈₆ 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 : Ce₀.₉₀Nd₀.₁₀O₁.₉₅, Ce₀.₇₁₅Nd₀.₂₈₅O₁.₈₆ et Th₀.₇₁Nd₀.₂₉O₁.₈₅₅. 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 N₂, 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.

<table>
<thead>
<tr>
<th></th>
<th>Ce$<em>{0,90}$Nd$</em>{0,10}$O$_{1,95}$</th>
<th>Ce$<em>{0,715}$Nd$</em>{0,285}$O$_{1,86}$</th>
<th>Th$<em>{0,71}$Nd$</em>{0,29}$O$_{1,855}$</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Temps (jours)</td>
<td>Fraction dissoute (%)</td>
<td>Surface spécifique (m$^2$.g$^{-1}$)</td>
<td>Temps (jours) Fraction dissoute (%)</td>
</tr>
<tr>
<td>0</td>
<td>0,0</td>
<td>4,7 ± 0,1</td>
<td>0</td>
</tr>
<tr>
<td>0,4</td>
<td>0,2</td>
<td>1,8 ± 0,6</td>
<td>0,13</td>
</tr>
<tr>
<td>0,8</td>
<td>0,4</td>
<td>1,7 ± 0,6</td>
<td>0,9</td>
</tr>
<tr>
<td>3</td>
<td>0,8</td>
<td>2,6 ± 0,9</td>
<td>3</td>
</tr>
<tr>
<td>7</td>
<td>1,2</td>
<td>1,3 ± 0,6</td>
<td>8</td>
</tr>
<tr>
<td>20</td>
<td>2,5</td>
<td>2,6 ± 1,0</td>
<td>21</td>
</tr>
<tr>
<td>35</td>
<td>4,5</td>
<td>0,8 ± 0,5</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>70</td>
<td>8</td>
<td>1,3 ± 0,6</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

**Figure 73.** Evolution du rapport $S_{spe}(t)/S_{spe}(0)$ (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 m².g⁻¹.

**Th₀.7₁Nd₀.2₉O₁.₈₅₅ et Ce₀.₇₁₅Nd₀.₂₈₅O₁.₈₆** - L’évolution de la surface spécifique des deux oxydes incorporant environ 30% de néodyme apparaît en revanche nettement différente. Pour Th₀.7₁Nd₀.2₉O₁.₈₅₅, 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 m².g⁻¹. De même, un comportement similaire est observé pour Ce₀.₇₁₅Nd₀.₂₈₅O₁.₈₆. La surface spécifique de ce dernier évolue ainsi rapidement de 3,5 ± 0,1 à 10,9 ± 0,2 m².g⁻¹ en moins d’une journée (6,5% de solide dissous), puis croît plus lentement pour atteindre 15,4 ± 0,2 m².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 Th₀.7₁Nd₀.2₉O₁.₈₅₅, des blocs de cristallites se détachent (Figures 70B et C), tandis que les lamelles de Ce₀.₇₁₅Nd₀.₂₈₅O₁.₈₆ 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 Th₀.7₁Nd₀.2₉O₁.₈₅₅ (Figure 70E) et 8 jours pour Ce₀.₇₁₅Nd₀.₂₈₅O₁.₈₆, le solide n’est quasiment plus constitué que de cristallites isolées. À 50 jours, plus aucune lamelle de Ce₀.₇₁₅Nd₀.₂₈₅O₁.₈₆ 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 m².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 Th₀.7₁Nd₀.2₉O₁.₈₅₅ (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 paraît 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\textsubscript{0.90}Nd\textsubscript{0.10}O\textsubscript{1.95}) et surestimées dans le cas d’un accroissement de la surface (Th\textsubscript{0.71}Nd\textsubscript{0.29}O\textsubscript{1.855} et Ce\textsubscript{0.715}Nd\textsubscript{0.285}O\textsubscript{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 apparaît 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 (\textit{i.e.} Ce\textsubscript{0.7}Ln\textsubscript{0.3}O\textsubscript{1.85} et Ce\textsubscript{0.4}Ln\textsubscript{0.6}O\textsubscript{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\textsubscript{0.90}Nd\textsubscript{0.10}O\textsubscript{1.95}, Ce\textsubscript{0.715}Nd\textsubscript{0.285}O\textsubscript{1.86} et Th\textsubscript{0.71}Nd\textsubscript{0.29}O\textsubscript{1.855} en prenant en compte (uniquement) la surface initiale ou son évolution tout au long de la dissolution.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Réactif</th>
<th>Surface spécifique initiale</th>
<th>Evolution de surface spécifique</th>
<th>Rapport des vitesses</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Ce\textsubscript{0.90}Nd\textsubscript{0.10}O\textsubscript{1.95}</td>
<td>R\textsubscript{L,0}(Ce) (2,5 \pm 0,3).10\textsuperscript{-5}</td>
<td>R\textsubscript{L,t}(Ce) (7,1 \pm 1,4).10\textsuperscript{-4}</td>
<td>× 3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>R\textsubscript{L,0}(Ce) (2,6 \pm 1,0).10\textsuperscript{-5}</td>
<td>R\textsubscript{L,t}(Ce) (8 \pm 3).10\textsuperscript{-5}</td>
<td>× 3</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce\textsubscript{0.715}Nd\textsubscript{0.285}O\textsubscript{1.86}</td>
<td>R\textsubscript{L,0}(Ce) (7,1 \pm 0,7).10\textsuperscript{-3}</td>
<td>R\textsubscript{L,t}(Ce) (1,4 \pm 0,3).10\textsuperscript{-3}</td>
<td>÷ 2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>R\textsubscript{L,0}(Ce) (5,3 \pm 1,0).10\textsuperscript{-4}</td>
<td>R\textsubscript{L,t}(Ce) (1,3 \pm 0,3).10\textsuperscript{-4}</td>
<td>÷ 4</td>
</tr>
<tr>
<td>Th\textsubscript{0.71}Nd\textsubscript{0.29}O\textsubscript{1.855}</td>
<td>R\textsubscript{L,0}(Th) (8,0 \pm 0,8).10\textsuperscript{-3}</td>
<td>R\textsubscript{L,t}(Th) (2,5 \pm 0,5).10\textsuperscript{-3}</td>
<td>÷ 3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>R\textsubscript{L,0}(Th) (1,6 \pm 0,3).10\textsuperscript{-3}</td>
<td>R\textsubscript{L,t}(Th) (2,6 \pm 1,0).10\textsuperscript{-4}</td>
<td>÷ 6</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Chapitre III : Evolution microstructurale

PARTIE B) : Dissolution de poudres
Ce dernier chapitre a permis de mettre en évidence les évolutions microstructurales à l’interface solide-solution d’échantillons frittés et pulvéruents en cours de dissolution.

Du fait d’une surface réactive plus importante, la dissolution d’un échantillon est beaucoup plus rapide sous sa forme pulvéruente 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 trivaux, 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 pulvéruents, 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.
Chapitre III :

RÉSUMÉ

Solide pulvéruent

Solide fritté

Observation de couches de gels

Modification au cours de la dissolution de la surface réactive

Confirmation de l’apparition de phénomènes de saturation

Renormalisation des vitesses de dissolution

Dissolution aux joints de grains :
Zone plus soluble

Déchauffements des grains

✓ 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


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
CONCLUSION GENERALE

oxydes d’actinides tétravalents (type F, groupe d’espace Fm$ar{3}$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 $Ia\overline{3}$).

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$_2$SO$_4$ 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.
CONCLUSION GENERALE

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 trivaIents. 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$_3$O$^+$ entraîne 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 lanthane trivaents 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 trivaents ($^{241}$Am, $^{243}$Am, $^{244}$Cm, …) ou tétraivaents ($^{237}$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 divaents (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 gélateuse en surface. Des expérimentations de micro-diffraction X sont également planifiées de manière à évaluer la localisation des zones éventuellement enrichies en éléments trivaents (tels que les joints de grains et/ou l’extrême surface des grains).

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\textsuperscript{n+}, sont alors complexés par ajout d’un excès stœchiométrique d’acide éthylène diamine tétracétique (EDTA, noté en solution H\textsubscript{2}Y\textsuperscript{2-}) selon\textsuperscript{1,2} :

\[
M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MH_{4-n}Y + (n-2)H^+ \quad (A-1)
\]

Que le cation M\textsuperscript{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 :

\[
Cu^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow CuY^{2-} + 2H^+ \quad (A-2)
\]

La concentration en cation M\textsuperscript{n+} de la solution à titrer est alors donnée (dans le cas d’un prélèvement volumique) par :

\[
[M^{n+}] = \frac{n_1(EDTA) - C_{CuSO_4} \times V_{eqi}}{V_{pe}} \quad (A-3)
\]
Où $[M^{n+}]$ est la concentration de $M^{n+}$ dans la solution à doser $(\text{mol} \cdot l^{-1})$, $n_i(\text{EDTA})$ est la quantité d’EDTA introduite (mol), $C_{\text{CuSO}_4}$ est la concentration de la solution titrante $(\text{mol} \cdot l^{-1})$ et $V_{\text{équi}}$, le volume équivalent du dosage obtenue après complexation de tout l’EDTA et $V_{\text{PE}}$ 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 Kα1,2, $\lambda = 1,5418$ Å), équipé d’un détecteur linéaire Lynx-eye. Les diffractogrammes d’oxalates et d’oxydes ont été habituellement enregistrés en mode 0-20 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 :

\[
l = \frac{k \times \lambda}{H \times \phi}
\]

où $l$ est la longueur moyenne de cohérence (nm), $k$ est un facteur de correction instrumental (0,89), $\phi$ et $H$ sont respectivement les positions angulaire et la largeur de pic à mi-hauteur du pic de diffraction considéré (en radians) et $\lambda$ 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 \(\mu\)m\(^2\). Cet appareil est équipé de deux lasers : un laser Nd :YAG (\(\lambda = 532\) 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 4000 Pa sous différentes atmosphères (eau, gaz inerte, air…). Ce mode de fonctionnement, est appelé mode environnemental, permet l’étude en MEB sans préparation préalable (mé tallisation) 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 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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Acronyme</th>
<th>Nom complet (traduction)</th>
<th>Conditions de fonctionnement optimales</th>
<th>Application(s)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>BSED</td>
<td>Détecteur d’électrons rétro-diffusés</td>
<td>Vide poussé (&lt;10&lt;sup&gt;-2&lt;/sup&gt;Pa)</td>
<td>Mise en évidence de contraste(s) chimique(s)</td>
</tr>
<tr>
<td>ETD</td>
<td>Détecteur Everhart-Thornley (détecteur d’é secondaires)</td>
<td>Vide poussé (&lt;10&lt;sup&gt;-2&lt;/sup&gt;Pa)</td>
<td>Réalisation d’images (topographie)</td>
</tr>
<tr>
<td>EDS</td>
<td>Analyseur de photons X</td>
<td>Vide poussé (&lt;10&lt;sup&gt;-2&lt;/sup&gt;Pa)</td>
<td>Détermination quantitative et qualitative de la composition chimique locale</td>
</tr>
<tr>
<td>GAD</td>
<td>Détecteur d’analyse en phase gazeuse</td>
<td>Vide dégradé (10-200 Pa) ou conditions environnementales (200-1000Pa)</td>
<td>Mise en évidence de contraste(s) chimique(s)</td>
</tr>
<tr>
<td>LFD</td>
<td>Détecteur à champ large</td>
<td>Vide dégradé (10-200 Pa)</td>
<td>Réalisation d’images (topographie)</td>
</tr>
<tr>
<td>GSED</td>
<td>Détecteur d’électrons secondaires en phase gazeuse</td>
<td>Conditions environnementales (200-1000Pa)</td>
<td>Réalisation d’images (topographie)</td>
</tr>
</tbody>
</table>

- 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) ont été accomplies par adsorption/désorption de N\textsubscript{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. 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).

<table>
<thead>
<tr>
<th>Eléments</th>
<th>Longueurs d’ondes (nm)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Ce, La</td>
<td>413,380 398,852</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce, Nd</td>
<td>413,765 406,109 415,608</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce, Sm</td>
<td>394,275 359,260 366,136</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce, Eu</td>
<td>394,275 271,698 280,284</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce, Gd</td>
<td>413,765 310,050 335,047</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce, Dy</td>
<td>413,765 353,170 353,602</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce, Er</td>
<td>413,765 326,478 337,271</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce, Yb</td>
<td>413,765 222,446 289,138</td>
</tr>
<tr>
<td>Th, Nd</td>
<td>269,241 274,716 318,019</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>401,225 406,109 430,358</td>
</tr>
</tbody>
</table>
**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\(^1\) (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).
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 oxalate 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\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), 5H\(_2\)O de structure monoclinique (P\(_2_1/c\)) 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\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), 3H\(_2\)O (triclinique) et de type Er(C\(_2\)O\(_4\))\(_{1,5}\), 5H\(_2\)O (monoclinique, P\(_2_1/c\)). 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
Annexes

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 \(v_{1s}(C-O)\) et \(v_{2s}(C-C)\) 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 \(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}\) et \(\text{H}_2\text{O}\) 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 lanthaneide 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$_2$O$_4$)$_{1,5}$, yH$_2$O. 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).

<table>
<thead>
<tr>
<th>xEr</th>
<th>0</th>
<th>0,100</th>
<th>0,255</th>
<th>0,390</th>
<th>0,585</th>
<th>0,765</th>
<th>0,900</th>
<th>1</th>
<th>Attribution</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>IR</td>
<td>489</td>
<td>484</td>
<td>484</td>
<td>482</td>
<td>483</td>
<td>482</td>
<td>483</td>
<td>484</td>
<td>δ_{10} (O-C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>498</td>
<td>501</td>
<td>508</td>
<td>510</td>
<td>514</td>
<td>517</td>
<td>519</td>
<td>510</td>
<td>\δ_{3} (O-C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>510</td>
<td>512</td>
<td>515</td>
<td>522</td>
<td>527</td>
<td>527</td>
<td>529</td>
<td>532</td>
<td>\δ_{6} (O-C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>791</td>
<td>786</td>
<td>788</td>
<td>789</td>
<td>790</td>
<td>792</td>
<td>792</td>
<td>793</td>
<td>δ_{12} (O-C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td>IR</td>
<td>489</td>
<td>484</td>
<td>484</td>
<td>482</td>
<td>483</td>
<td>482</td>
<td>483</td>
<td>484</td>
<td>δ_{10} (O-C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>498</td>
<td>501</td>
<td>508</td>
<td>510</td>
<td>514</td>
<td>517</td>
<td>519</td>
<td>510</td>
<td>\δ_{3} (O-C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>510</td>
<td>512</td>
<td>515</td>
<td>522</td>
<td>527</td>
<td>527</td>
<td>529</td>
<td>532</td>
<td>\δ_{6} (O-C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>791</td>
<td>786</td>
<td>788</td>
<td>789</td>
<td>790</td>
<td>792</td>
<td>792</td>
<td>793</td>
<td>δ_{12} (O-C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td>Raman</td>
<td>917</td>
<td>917</td>
<td>919</td>
<td>921</td>
<td>921</td>
<td>922</td>
<td>923</td>
<td>916</td>
<td>v_{2} (C-C)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1311</td>
<td>1306</td>
<td>1307</td>
<td>1307</td>
<td>1296</td>
<td>1294</td>
<td>1292</td>
<td>1292</td>
<td>v_{11s} (C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1312</td>
<td>1313</td>
<td>1314</td>
<td>1314</td>
<td>1348</td>
<td>1346</td>
<td>1350</td>
<td>1351</td>
<td>v_{11s} (C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1352</td>
<td>1350</td>
<td>1350</td>
<td>1350</td>
<td>1350</td>
<td>1350</td>
<td>1350</td>
<td>1350</td>
<td>v_{11s} (C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td>Raman</td>
<td>1458</td>
<td>1458</td>
<td>1465</td>
<td>1458</td>
<td>1478</td>
<td>1477</td>
<td>1487</td>
<td>1487</td>
<td>v_{1s} (C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1478</td>
<td>1478</td>
<td>1480</td>
<td>1481</td>
<td>1483</td>
<td>1485</td>
<td>1485</td>
<td>1485</td>
<td>v_{1s} (C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1603</td>
<td>1593</td>
<td>1598</td>
<td>1600</td>
<td>1612</td>
<td>1617</td>
<td>1619</td>
<td>1622</td>
<td>v_{5as} (C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1622</td>
<td>1622</td>
<td>1628</td>
<td>1630</td>
<td>1640</td>
<td>1642</td>
<td>1647</td>
<td>1648</td>
<td>v_{5as} (C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1657</td>
<td>1661</td>
<td>1666</td>
<td>1666</td>
<td>1711</td>
<td>1710</td>
<td>1708</td>
<td>1708</td>
<td>v_{5as} (C-O)</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1721</td>
<td>1716</td>
<td>1717</td>
<td>1718</td>
<td>1721</td>
<td>1717</td>
<td>1717</td>
<td>1720</td>
<td>v_{5as} (CO-H)</td>
</tr>
</tbody>
</table>
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 \[IX\]_{(Ce^{3+})} = 1,196 Å et Z_{Nd} = 60 et \[IX\]_{(Nd^{3+})} = 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_{2}O_{4})_{1,5}, yH_{2}O, 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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>x_{Nd}</th>
<th>0</th>
<th>0,100</th>
<th>0,285</th>
<th>0,590</th>
<th>0,765</th>
<th>0,900</th>
<th>1</th>
<th>Attribution</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>IR</td>
<td>489</td>
<td>487</td>
<td>484</td>
<td>486</td>
<td>484</td>
<td>480</td>
<td>480</td>
<td>(\delta_{10} (O-C-O))</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>498</td>
<td>498</td>
<td>498</td>
<td>499</td>
<td>499</td>
<td>500</td>
<td>506</td>
<td>(\delta_{3} (O-C-O))</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>510</td>
<td>510</td>
<td>510</td>
<td>511</td>
<td>512</td>
<td>514</td>
<td>515</td>
<td>(\delta_{6} (O-C-O))</td>
</tr>
<tr>
<td>Raman</td>
<td>791</td>
<td>796</td>
<td>793</td>
<td>789</td>
<td>791</td>
<td>792</td>
<td>797</td>
<td>(\delta_{12} (O-C-O))</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>917</td>
<td>917</td>
<td>915</td>
<td>914</td>
<td>915</td>
<td>920</td>
<td>920</td>
<td>(\nu_{2} (C-C))</td>
</tr>
<tr>
<td>IR</td>
<td>1311</td>
<td>1312</td>
<td>1310</td>
<td>1308</td>
<td>1311</td>
<td>1312</td>
<td>1315</td>
<td>1360</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1478</td>
<td>1477</td>
<td>1477</td>
<td>1476</td>
<td>1477</td>
<td>1480</td>
<td>1481</td>
<td>(\nu_{1s} (C-O))</td>
</tr>
<tr>
<td>Raman</td>
<td>1603</td>
<td>1602</td>
<td>1598</td>
<td>1594</td>
<td>1600</td>
<td>1604</td>
<td>1605</td>
<td>(\nu_{5as} (C-O))</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1622</td>
<td>1622</td>
<td>1619</td>
<td>1622</td>
<td>1620</td>
<td>1611</td>
<td>1623</td>
<td>(\nu_{5as} (C-O))</td>
</tr>
<tr>
<td>Raman</td>
<td>1720</td>
<td>1721</td>
<td>1721</td>
<td>1715</td>
<td>1714</td>
<td>1721</td>
<td>1722</td>
<td>(\nu_{5as} (CO-H))</td>
</tr>
</tbody>
</table>
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). À l’instar des oxalates mixtes à base de cérum 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 $(\text{H}_3\text{O})_y\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_z \cdot y\text{H}_2\text{O}$. 
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 $\delta_3$ (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 $\nu_{1s}$(CO) et $\nu_2$(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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>$x_{Nd}$</th>
<th>0</th>
<th>0,100</th>
<th>0,285</th>
<th>0,450</th>
<th>0,840</th>
<th>1</th>
<th>Assignation</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td><strong>Raman</strong></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>482</td>
<td>481</td>
<td>475</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>503</td>
<td>502</td>
<td>503</td>
<td>502</td>
<td>505</td>
<td>506</td>
<td>δ$3$ (O-C-O)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>520</td>
<td>521</td>
<td>523</td>
<td>521</td>
<td>521</td>
<td>515</td>
<td>δ$6$ (O-C-O)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td><strong>IR</strong></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>795</td>
<td>792</td>
<td>796</td>
<td>796</td>
<td>792</td>
<td>797</td>
<td>δ$12$ (O-C-O)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td><strong>Raman</strong></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>917</td>
<td>916</td>
<td>920</td>
<td>917</td>
<td>916</td>
<td>920</td>
<td>$\nu_2$ (C-C)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>926</td>
<td>926</td>
<td>928</td>
<td>925</td>
<td>928</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td><strong>IR</strong></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>1310</td>
<td>1307</td>
<td>1311</td>
<td>1312</td>
<td>1311</td>
<td>1315</td>
<td>$\nu_{11s}$ (C-O)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>1354</td>
<td>1350</td>
<td>1352</td>
<td>1351</td>
<td>1351</td>
<td>1360</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td><strong>Raman</strong></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>1491</td>
<td>1490</td>
<td>1485</td>
<td>1488</td>
<td>1485</td>
<td>1481</td>
<td>$\nu_{1s}$ (C-O)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td><strong>IR</strong></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>1625</td>
<td>1608</td>
<td>1613</td>
<td>1605</td>
<td>1602</td>
<td>1605</td>
<td>$\nu_{5as}$ (C-O)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td><strong>Raman</strong></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>1708</td>
<td>1709</td>
<td>1713</td>
<td>1709</td>
<td>1713</td>
<td>1722</td>
<td>$\nu_{5as}$ (C-O)</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>
Annexes

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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Nature du lanthanide trivalent</th>
<th>x_{Ln}</th>
<th>Surface spécifique (m².g⁻¹)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>CeO₂</td>
<td></td>
<td>1,8</td>
</tr>
<tr>
<td>La</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,085</td>
<td>8,4</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,28</td>
<td>8,1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,58</td>
<td>4,0</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,1</td>
<td>4,7</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,2</td>
<td>4,9</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,24</td>
<td>5,4</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,285</td>
<td>3,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,34</td>
<td>4,0</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,39</td>
<td>5,2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,42</td>
<td>4,1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,48</td>
<td>3,1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,59</td>
<td>4,1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,675</td>
<td>2,8</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,73</td>
<td>3,8</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,74</td>
<td>3,7</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,765</td>
<td>3,0</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,785</td>
<td>2,9</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,9</td>
<td>5,4</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,965</td>
<td>5,1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,075</td>
<td>5,9</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,275</td>
<td>5,0</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,62</td>
<td>2,8</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,075</td>
<td>4,0</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,605</td>
<td>5,4</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,075</td>
<td>3,4</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,26</td>
<td>3,3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,635</td>
<td>2,9</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,105</td>
<td>3,8</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,275</td>
<td>2,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,615</td>
<td>2,3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,115</td>
<td>1,3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,145</td>
<td>1,1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,195</td>
<td>3,3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,245</td>
<td>2,6</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,335</td>
<td>0,8</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,405</td>
<td>3,6</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,505</td>
<td>1,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,585</td>
<td>2,6</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,745</td>
<td>4,0</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,795</td>
<td>2,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,9</td>
<td>3,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,08</td>
<td>4,3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,285</td>
<td>1,9</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,6</td>
<td>3,2</td>
</tr>
<tr>
<td>ThO₂</td>
<td></td>
<td>0,97</td>
</tr>
<tr>
<td>La</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,045</td>
<td>5,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,1</td>
<td>3,7</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,12</td>
<td>3,8</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,25</td>
<td>3,8</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,29</td>
<td>3,3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,34</td>
<td>2,2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,425</td>
<td>2,6</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,45</td>
<td>3,0</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,49</td>
<td>2,7</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,605</td>
<td>4,2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,84</td>
<td>5,5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>1</td>
<td>15</td>
</tr>
<tr>
<td>Sm</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,11</td>
<td>4,8</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,335</td>
<td>2,3</td>
</tr>
<tr>
<td>Eu</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,095</td>
<td>5,7</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,11</td>
<td>3,0</td>
</tr>
<tr>
<td>Gd</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,27</td>
<td>3,0</td>
</tr>
<tr>
<td>Dy</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,9</td>
<td>3,6</td>
</tr>
<tr>
<td>Er</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,105</td>
<td>4,4</td>
</tr>
<tr>
<td>Yb</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>0,285</td>
<td>8,5</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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 \( \text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{2-x/2} \) en milieu nitrique

En complément de l’étude réalisée sur la série de composés \( \text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2} \), l’influence de la fraction d’erbium sur la cinétique de dissolution des oxydes \( \text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{2-x/2} \) a été effectuée dans HNO\(_3\) 4M à 60°C. Dans cette série, des solutions solides homogènes et monophasées sont formées pour \( 0 \leq x_{\text{Er}} \leq 1 \), ce qui permet de comparer les vitesses de dissolution sur l’ensemble de la gamme de compositions 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 \( \text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{2-x/2} \) tandis que la Figure A-4 traduit l’évolution de \( \log R_{L,0}(\text{Ce}) \) en fonction de \( x_{\text{Er}} \). 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 \( \text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2} \) (9,1) et \( \text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2} \) (10,7). Ceci peut être corrélé au caractère plus réfractaire de \( \text{Er}_2\text{O}_3 \) par rapport à \( \text{Nd}_2\text{O}_3 \). En effet, d’après les expérimentations réalisées dans HNO\(_3\) 4M à 2°C, la dissolution de \( \text{Er}_2\text{O}_3 \) est environ 300 fois plus lente que celle de \( \text{Nd}_2\text{O}_3 \).

Tableau A-7. Vitesses de dissolution normalisées lors du régime initial des solutions solides \( \text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{2-x/2} \) (HNO\(_3\) 4M, \( T = 60°C \)).

<table>
<thead>
<tr>
<th>( x_{\text{Er}} )</th>
<th>( R_{L,0}(\text{Ce}) ) (g.m(^{-2}).j(^{-1}))</th>
<th>( R_{L,0}(\text{Er}) ) (g.m(^{-2}).j(^{-1}))</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0,115</td>
<td>(1,3 ± 0,1)\times 10^{-4}</td>
<td>(1,4 ± 0,1)\times 10^{-4}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,145</td>
<td>(1,6 ± 0,1)\times 10^{-4}</td>
<td>(1,6 ± 0,1)\times 10^{-4}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,195</td>
<td>(3,4 ± 0,3)\times 10^{-4}</td>
<td>(2,8 ± 0,3)\times 10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,245</td>
<td>(2,8 ± 0,3)\times 10^{-3}</td>
<td>(2,0 ± 0,2)\times 10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,335</td>
<td>(4,0 ± 0,4)\times 10^{-3}</td>
<td>(3,7 ± 0,4)\times 10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,400</td>
<td>(1,8 ± 0,2)\times 10^{-2}</td>
<td>(1,8 ± 0,2)\times 10^{-2}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,505</td>
<td>(1,1 ± 0,1)\times 10^{-1}</td>
<td>(1,1 ± 0,1)\times 10^{-1}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,585</td>
<td>2,3 ± 0,2</td>
<td>2,5 ± 0,2</td>
</tr>
<tr>
<td>0,745</td>
<td>8,8 ± 0,9</td>
<td>9,4 ± 0,9</td>
</tr>
<tr>
<td>0,795</td>
<td>(1,7 ± 0,2)\times 10^{1}</td>
<td>(1,7 ± 0,2)\times 10^{1}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,900</td>
<td>(5,5 ± 0,6)\times 10^{1}</td>
<td>(6,2 ± 0,6)\times 10^{1}</td>
</tr>
<tr>
<td>1</td>
<td>-</td>
<td>(1,2 ± 0,1)\times 10^{2}</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Figure A-4. Variation du logarithme de la vitesse de dissolution normalisée des solutions solides Ce\textsubscript{1-x}Er\textsubscript{x}O\textsubscript{2-x/2} en fonction de la fraction en erbium \(x_{\text{Er}}\) (HNO\textsubscript{3} 4M, \(T = 60^\circ\text{C}\)). 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\textsubscript{1-x}Nd\textsubscript{x}O\textsubscript{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](image-url)

**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

\(\text{Ce}_{0,7}\text{Ln}_{0,3}\text{O}_{1,85}\)

Les valeurs de vitesses de dissolution normalisées correspondant à l’établissement de phénomènes diffusifs lors de la lixiviation dans \(\text{HNO}_3\) 4M \((T = 60^\circ\text{C})\) des solutions solides de formules générale \(\text{Ce}_{0,7}\text{Ln}_{0,3}\text{O}_{1,85}\) 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 \(\text{Ce}^{4+}\) et \(\text{Ln}^{3+}\) 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 \((1,0 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}\text{.j}^{-1} \ (R_{L,t}(\text{Nd}))\) et \((3,4 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}\text{.j}^{-1} \ (R_{L,t}(\text{Gd}))\). 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 \(\text{Ce}_{0,7}\text{Ln}_{0,3}\text{O}_{1,85}\), 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 \(\text{Ce}_{0,7}\text{Ln}_{0,3}\text{O}_{1,85}\) \((\text{HNO}_3\ 4\text{M, } T = 60^\circ\text{C})\).

<table>
<thead>
<tr>
<th>Elément lanthanide</th>
<th>(R_{L,t}(\text{Ce})) (g.m(^{-2}).j(^{-1}))</th>
<th>(R_{L,t}(\text{Ln})) (g.m(^{-2}).j(^{-1}))</th>
<th>(\frac{R_{L,t}(\text{Ln})}{R_{L,t}(\text{Ce})})</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>(\text{La})</td>
<td>((3,1 \pm 0,6)\times 10^{-3})</td>
<td>((3,0 \pm 0,6)\times 10^{-3})</td>
<td>1,0</td>
</tr>
<tr>
<td>(\text{Nd})</td>
<td>((1,2 \pm 0,2)\times 10^{-3})</td>
<td>((1,0 \pm 0,2)\times 10^{-3})</td>
<td>1,2</td>
</tr>
<tr>
<td>(\text{Sm})</td>
<td>((1,6 \pm 0,3)\times 10^{-3})</td>
<td>((1,9 \pm 0,4)\times 10^{-3})</td>
<td>1,2</td>
</tr>
<tr>
<td>(\text{Gd})</td>
<td>((3,0 \pm 0,6)\times 10^{-3})</td>
<td>((3,4 \pm 0,7)\times 10^{-3})</td>
<td>1,1</td>
</tr>
<tr>
<td>(\text{Dy})</td>
<td>((2,3 \pm 0,5)\times 10^{-3})</td>
<td>((2,6 \pm 0,5)\times 10^{-3})</td>
<td>1,1</td>
</tr>
<tr>
<td>(\text{Er})</td>
<td>((1,6 \pm 0,3)\times 10^{-3})</td>
<td>((1,8 \pm 0,4)\times 10^{-3})</td>
<td>1,1</td>
</tr>
<tr>
<td>(\text{Yb})</td>
<td>((2,4 \pm 0,5)\times 10^{-3})</td>
<td>((2,4 \pm 0,5)\times 10^{-3})</td>
<td>1,0</td>
</tr>
</tbody>
</table>
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).

<table>
<thead>
<tr>
<th>x_{Nd}</th>
<th>90°C</th>
<th>75°C</th>
<th>40°C</th>
<th>25°C</th>
<th>2°C</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0,100</td>
<td>(2,0±0,2) × 10^{-3}</td>
<td>(8,2±0,8) × 10^{-4}</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,200</td>
<td>(5,0±0,5) × 10^{-3}</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,240</td>
<td>(4,6±0,5) × 10^{-2}</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,285</td>
<td>(1,4±0,1) × 10^{-1}</td>
<td>(9,6±1,0) × 10^{-2}</td>
<td>(9,3±0,9) × 10^{-4}</td>
<td>(3,7±0,4) × 10^{-4}</td>
<td>(3,3±0,3) × 10^{-5}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,340</td>
<td>(1,7±0,2) × 10^{-1}</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,390</td>
<td>2,4±0,2</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,420</td>
<td>2,5±0,2</td>
<td>(5,8±0,6) × 10^{-1}</td>
<td>(4,3±0,4) × 10^{-2}</td>
<td>(5,2±0,5) × 10^{-3}</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,480</td>
<td>(1,0±0,1) × 10^{1}</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,590</td>
<td>(5,5±0,6) × 10^{1}</td>
<td>(1,1±0,1) × 10^{1}</td>
<td>1,1±0,1</td>
<td>(1,8±0,2) × 10^{-1}</td>
<td>(6,7±0,6) × 10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>0,675</td>
<td>(9,7±0,9) × 10^{2}</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,730</td>
<td>(1,0±0,5) × 10^{3}</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,740</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,785</td>
<td>(2,1±0,2) × 10^{2}</td>
<td>(4,5±0,4) × 10^{1}</td>
<td></td>
<td>3,3±0,3</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,900</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>0,965</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>1</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>(7,1±0,7) × 10^{1}</td>
</tr>
</tbody>
</table>

* 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}).

<table>
<thead>
<tr>
<th>Echantillon</th>
<th>Température (°C)</th>
<th>Poudre (conditions statiques)</th>
<th>Fritté</th>
<th>Fritté</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>Conditions statiques</td>
<td>Conditions dynamiques</td>
</tr>
<tr>
<td>Th_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}</td>
<td>90</td>
<td>(1,8±0,1) × 10^{-3}</td>
<td>-</td>
<td>(8,0±0,8) × 10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,95}</td>
<td>90</td>
<td>(2,0±0,2) × 10^{-3}</td>
<td>(1,0±0,5) × 10^{-4}</td>
<td>(8,3±0,8) × 10^{-4}</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}</td>
<td>90</td>
<td>(1,4±0,1) × 10^{-1}</td>
<td>(2,1±0,9) × 10^{-1}</td>
<td>(5,9±0,6) × 10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce_{0,71}Er_{0,29}O_{1,855}</td>
<td>90</td>
<td>(6,9±0,7) × 10^{-3}</td>
<td>(6±3) × 10^{-3}</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}</td>
<td>60</td>
<td>4,0±0,4</td>
<td>1,6±0,8</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Ce_{0,235}Nd_{0,765}O_{1,62}</td>
<td>60</td>
<td>220±20</td>
<td>430±40</td>
<td>-</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Références des Annexes

Caractérisation structurale d’oxydes mixtes $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$ ($M =$ Ce, Th) préparés par voie oxalique. Étude 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 $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_2$ ($M =$ Ce, Th) préparés à partir de précurseurs oxalate. La structure fluorite 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 reactive 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 $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$ ($M =$ 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 $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_2$ ($M =$ 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.