THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5257 - ICSM

Conception et élaboration de matériaux hybrides à base d'oxyde d'uranium et de thorium

Présentée par **Elisa RE**

Le 17 mai 2021

Sous la direction de **Daniel Meyer**

Devant le jury composé de

Pr. Christophe Volkringer, Professeur, CNRS – Centrale Lille	Rapporteur
Pr. Olivier Durupthy, Professeur, CNRS - LCMCP	Rapporteur
Pr. Mona Tréguer-Delapierre, Professeur, CNRS - ICMCB	Examinatrice
Pr. Joulia Larionova, Professeur, Université de Montpellier - ICGM	Examinatrice
Dr. Daniel Meyer, Directeur de Recherche, CEA Marcoule - ICSM	Directeur de thèse
Dr. Jérôme Maynadié, Maître de Conférences, Université de Montpellier - ICSM	Encadrant

Remerciements

Ce sont sur ces dernières phrases que j'écris pourtant comme un point final, que commence ce manuscrit. C'est donc sur une conclusion personnelle de l'évolution au cours de ces trois dernières années que j'entame cette expérience enrichissante.

Je tiens dans un premier temps à remercier mon directeur de thèse, Daniel Meyer. Je te remercie infiniment pour l'opportunité que tu m'as donnée en me faisant confiance sur ce projet. Je te remercie cependant plus personnellement pour tes discussions passionnées autour de la cinétique car je cite « Tout est régit par la cinétique. », pour ta curiosité et ton savoir scientifique impressionnant mais surtout pour ton soutien sans faille. J'ai beaucoup appris à tes côtés, beaucoup sur la chimie mais surtout sur moi-même.

Ensuite vient le tour de mon encadrant, Jérôme Maynadié. Merci d'avoir su être aussi présent à mes côtés dans les réussites et les victoires personnelles mais aussi dans l'échec et la frustration. Merci de m'avoir rassurée quand je doutais, d'avoir écouté, rit, râlé encore et encore chaque jour de mon passage à l'ICSM. Merci de m'avoir montré que j'avais simplement parfois besoin d'un peu de temps et de patience mais aussi énormément de relativisme pour que tout s'enchaine sereinement. Je garderai un excellent souvenir de ta bienveillance, de ton humour mais surtout d'avoir eu la chance de travailler avec toi.

J'adresse mes plus sincères remerciements auprofesseur Christophe Volkringer et au professeur Oliver Durupthy pour avoir acceptés de rapporter ce travail de thèse. J'adresse également mes remerciements au professeure Mona Tréget-Delapierre et au professeure Joulia Larionova pour avoir fait partie de mon jury de thèse. Leurs remarques pertinentes et critiques constructives ainsi que la discussion qui a suivi la soutenance ont sans nul doute permis d'améliorer la qualité de ce rapport et d'envisager des perspectives intéressantes à la suite de cette étude.

Je souhaite également remercier toute les personnes ayant pu m'apporter une aide précieuse concernant diverses techniques d'analyse ou de caractérisations. Je pense à Renaud Podor et Joseph Lautru pour leurs expertises concernant le MEB, mais aussi à Franck Godiard ainsi qu'à Xavier Le Geoff pour leurs formations sur le MET de la plateforme de Montpellier

ainsi que dans le traitement des images. Les résultats de microscopies présentés dans ce travail n'auraient jamais atteint la même qualité sans vous. Et pour finir, je veux remercier Franck Carminati et Renaud Varon, les personnes sans qui l'ICSM ne tournerait plus qui m'ont sorti de problèmes techniques plus d'une fois toujours avec la bonne humeur et l'humour que tous les gens qui passent par l'ICSM leur connaissent désormais.

J'ai également eu la chance au cours de cette thèse d'encadrer Lara Di Mascio. Je te remercie énormément pour ton travail sans fausses notes, pour ton énergie et ton investissement sur la synthèse des matériaux monométalliques d'oxyde d'uranium et de thorium par voie électrostatique. Je te souhaite une belle réussite pour la suite de ton projet professionnel malgré ton choix de changer de laboratoire pour celui du LIME (quelle idée voyons...). Je remercie ici aussi Sébastien Cher pour son travail de technicien sur le développer des synthèses liées aux nanoparticules d'or. Ton travail aura été remarqué et apprécié à sa juste valeur.

Je remercie maintenant l'ensemble des doctorants passés par l'ICSM en générale, les docteurs désormais adoubés : Marine, Victor, Danwen, Thomas, Solène, Laura, Ali, Julia, Laetitia et Julie (bientôt mais ton bout de chou justifie à merveille ce petit retard).

J'associe également à ces remerciements ceux qui ont fait partie de la vie du labo au cours de ces 3 ans : Alvaro, Régis, Elizabeth, Tony, Max, Justine, Eléonore. Je tiens à remercier plus particulièrement Jérémie sans qui ces dernières années n'auraient pas eu la même saveur. Il y a, je le sais, une liste immense de moments importants et de détails pour lesquels je dois te remercier d'être entré dans ma vie. Alors je vais simplement te dire que tout ceci n'est que le commencement d'une longue histoire. J'élargis aussi ces remerciements aux doctorants, post-docs, stagiaires et CDD de l'ICSM et du CEA Marcoule que j'ai côtoyé pendant 3 ans, ainsi qu'à l'Aisther pour tout ce qu'ils organisent. Merci pour les fous rires, les soirées, les danses (mon dos s'en souvient encore Sirella…), les photomontages, les pique-niques, les Mont Ventoux, les après-midi piscine, les repas filles. Merci pour tout l'amour, l'amitié et la bienveillance qu'il s'est dégagé autour de nous tout au long de ce parcours du combattant.

Sur un plan extra-professionnelle, je souhaite remercier mes deux meilleures amies Morgane et Marion. Merci de m'avoir soutenue, de m'avoir écouté râler, paniquer puis rire,

douter puis me ressaisir. Vous êtes la famille que j'ai choisie et c'est à vos côtés que je me sens aussi forte que je dois l'être.

Pour terminer, mes derniers mots iront à ma famille. Tout d'abord à mes parents, merci d'avoir toujours été là pour moi et de m'avoir constamment encouragé sans jamais me pousser à réussir. Plus particulièrement, merci Maman de m'avoir permis de devenir qui je suis en m'inculquant de nombreuses valeurs dont je suis fière désormais et merci Papa de toujours me regarder avec une fierté qui ne semble pas connaitre de limite. Merci également à mon frère Maxime, merci d'être toi tout simplement, de m'avoir pris dans tes bras quand j'en avais besoin et d'avoir pris de ton temps pour répondre à mes appels à l'aide. Je suis fière d'être la grande sœur de l'homme que tu es devenu. Merci aussi à ma grand-mère pour être responsable d'une grande partie de la femme que je suis désormais. Merci enfin à l'homme qui fait battre mon cœur, que j'ai rencontré durant cette période éprouvante. Alors merci Rémi d'avoir calmé mes peurs et de m'avoir rattrapé quand je tombais, merci pour ta maladresse, ton honnêteté et ton amour qui ont emplis mon cœur de joie et de rire. J'aurais probablement tout laissé tomber sans ta présence à mes côtés. Merci pour tout.

Ainsi se termine la partie personnelle mais nécessaire de ce manuscrit. Je souhaite une bonne lecture à tous ceux qui se lanceraient dans la poursuite de la lecture de ces travaux.

Table des matières générales

Table des matières générales 7

Introduction générale 12

Chapitre I : Etat de l'art 17

Liste des figures 20

Liste des tables 22

I.1. La famille des actinides 23

I.1.1. Propriétés fondamentales 23

I.1.2. Oxyde d'Uranium et de Thorium 27

I.2. Synthèse d'oxydes d'actinides 35

I.2.1. Synthèse par voie sèche 35

I.2.2. Synthèse par co-précipitation 37

I.2.3. Synthèse par voie sol-gel hydrolytique 39

I.3. Les nanoparticules 45

I.3.1. Généralité sur la synthèse de nanoparticules 45

I.3.2. Synthèses classiques de nanoparticules 47

I.3.3. Introduction au sol-gel non hydrolytique pour la synthèse de nanoparticules 50

I.3.4. Différentes approches de synthèse 52

I.3.5. Synthèse des oxydes d'actinides par sol-gel non hydrolytique 54

I.4. Les matériaux nanostructurés 57

I.4.1. Généralité sur les matériaux nanostructurés 57

I.4.2. Synthèses 58

I.6. Fiche résumé du chapitre I 68

Référence bibliographique du Chapitre I 69

Chapitre II : Synthèse de matériaux nanostructurés à base d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium 81

Liste des figures 85

II.1. Introduction 88

II.2. Synthèses et analyses des nanoparticules d'oxyde d'actinide 90

II.2.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium 90

II.2.2. Caractérisation des nanoparticules 92

II.3. Post-fonctionnalisation des nanoparticules 105

II.3.1. Choix de molécules réactives 105

II.3.2. Synthèse des molécules réactives 109

II.3.3. Echange de molécules (post-fonctionnalisation) 111

II.4. Assemblages monométalliques des nanoparticules 126

II.4.1. Voie covalente : Click chemistry 126

II.4.2. Voie ionique 133

II.5. Conclusion 150

II.6. Fiche résumé du chapitre II 150

Référence Bibliographique du Chapitre II 153

Chapitre III : Synthèse de matériaux nanostructurés mixtes de type UO_2-ThO_2 et UO_2-Au 155

Liste des figures 158

Liste des tables 160

III.1. Introduction 161

III.2. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'or 163

III.3. Post-fonctionnalisation des nanoparticules d'or 168

III.3.1. Echange de ligands (post-fonctionnalisation) 169

III.3.2. Caractérisation des nanoparticules après fonctionnalisation 171

III.4. Assemblages monométalliques des nanoparticules d'or 176
III.4.1. Assemblage par voie covalente 176
III.4.2. Assemblage ionique 178
III.5. Assemblages hétéro-métalliques des nanoparticules 181
III.5.1. Assemblages mixtes à base d'oxyde d'actinides 181
VI.5.2. Assemblages mixtes à base d'oxyde d'uranium et d'or par voie ionique 187
III.6. Conclusion 194
III.7. Fiche résumé du chapitre III 196
Référence Bibliographique Chapitre III 197
Chapitre IV : Synthèse de matériaux hybrides lamellaires à base d'oxyde d'uranium par synthèse « one-pot » 199
Table des matières 201
Liste des figures 202
Liste des tables 204
IV.1. Généralité sur les matériaux lamellaires. 205
IV.2. Synthèse et caractérisations structurales 211
IV.2.1. Synthèse 211
IV.2.2. Caractérisations du matériau oxyde d'uranium/acide naphtalène-2,6-di-carboxylique 214
IV.2.3. Etude du milieu de synthèse 226
IV.3. Influence de la température 234
IV.4. Etude de l'effet du ligand 237
IV.3.1. Diacide carboxylique 237
IV.3.2. Monoacide 241
IV.5. Conclusion 244
IV.6. Fiche résumé du chapitre IV 246

Référence Bibliographique du Chapitre IV 247

Conclusion générale et perspectives 252

Conclusion générale 254

Perspectives 256

Annexes 260

Liste des figures 264

A.1. Généralités 266

A.2. Protocole de synthèse des nanoparticules 268

A.2.1. Synthèse des nanoparticules d'oxydes d'actinides [1] 268

A.2.2. Synthèse des nanoparticules d'or adapté de [2] 269

A.2.3. Traitement d'images pour la mesure du diamètre des nanoparticules 269

A.3. Protocole de synthèse des molécules réactives 271

A.3.1. Protocoles de synthèse des molécules du chapitre II 271

A.3.2. Protocoles de synthèse des molécules du chapitre III 275

A.4. Analyses MEB complémentaires du chapitre II 280

A.4.1. Assemblages des nanoparticules UO_2 – BDC 280

A.4.2. Assemblages des nanoparticule ThO_2 – BDC 281

A.4. 3. Assemblages des nanoparticule UO_2 – BDC en milieu dilué 282

A.4. 4. Assemblages des nanoparticule ThO_2 – BDC en milieu dilué 283

A.4. 5. Assemblages des nanoparticule UO_2 – BTC 284

A.4. 6. Assemblages des nanoparticule ThO_2 – BTC 285

A.5. Analyse complémentaire du chapitre III 286

A.5.1. Images MEB de l'assemblage ionique mixte ThO_2 et d'UO_2 en présence de BDC sur gel de silice 286

A.5.4 Cartographies des assemblages mixtes U-Au 286

A.6. Analyse complémentaire du chapitre IV 298

A.6.1 Analyse DRX brut du matériau lamellaire obtenus avec l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique 298

A.6.2. Images et profils de gris des matériaux lamellaires à bases des ligands Acide 1,4-Phénylène di acrylique et Acide 4,4'-Stilbène di carboxylique 299

Résumé : 302

Abstract : 302

Introduction générale

Le besoin énergétique actuel est devenu une problématique mondiale du fait de la demande croissante de cette ressource. Les choix énergétiques dépendant de chaque pays, différentes options existent. Ainsi, durant de très nombreuses années, l'énergie fossile basée sur l'utilisation de ressources épuisables telles que le pétrole par exemple a été intensément utilisé. Désormais, il existe plusieurs formes d'énergies différentes. On distingue alors, les énergies renouvelables (hydraulique, solaire, géothermique et éolienne) et l'énergie nucléaire. Cette dernière basée sur la réaction exothermique de fission de l'uranium 235 ou de composés mixtes à base d'uranium et de plutonium fonctionne en cycle ouvert ou fermé (c'est-à-dire en extrayant l'uranium et le plutonium du combustible usé pour être recyclés dans de nouveaux assemblages de combustible). C'est sur ce dernier choix que la France a développé la base de son système énergétique puisqu'environ 78 % de l'énergie d'origine électrique est produite par le parc des réacteurs nucléaires à eau pressurisé (REP) délivrant des puissances de 900 MW ou de 1300 MW. Dans ce contexte, le dioxyde d'uranium (UO_2) est le combustible utilisé dans les réacteurs d'une puissance de 1300 MW, alors que dans les réacteurs de 900 MW du combustible à base d'oxydes mixtes d'actinides (MOx) tel que $(U,Pu)O_2$ contenant 5 - 10 % de plutonium, est souvent mis en œuvre. Ces différents oxydes après un séjour dans le cœur du réacteur sont alors retraités puisque la France s'est positionnée sur une politique de cycle du combustible fermé. Sur les pastilles de combustible MOx, on observe après passage en réacteur un phénomène d'accumulation du plutonium en bord de pastille (figure 1). Ce phénomène a également été observé dans les réacteurs à neutron rapide de type Phenix, avec des teneurs en Pu plus important (jusqu'à 30 % de Pu).

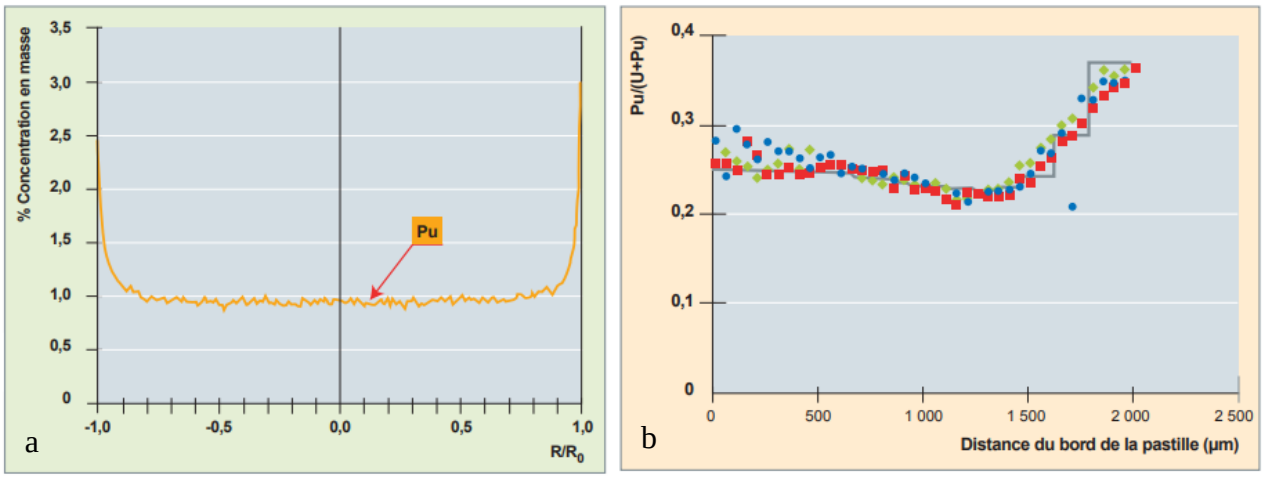


Figure 1. Distribution radiale de la teneur en Pu dans une pastille REP-UOX irradiée quatre cycles (a), distribution radiale de la teneur en Pu dans une pastille RNR Phénix irradié à un taux de 15.8% (b) [1]

Les synthèses de matériaux de type MOx U - Pu, actuellement mis en œuvre ou étudiés, consistent soit en une co-précipitation sous forme de solution solide soit en un mélange de poudres dont la taille des grains est micrométrique. Cette dernière technique est celle mise en œuvre industriellement pour la fabrication des combustible MOx. Par ailleurs, d'autres phénomènes de modification du combustible nucléaire provenant de la formation des produits de fission modifient considérablement le matériau. Ainsi par exemple les métaux nobles, comme le rhodium et le palladium, démixent sous forme des particules intermétalliques.

La genèse de ces hétérogénéités dans le combustible nucléaire irradié induit une modification du comportement physico-chimique du matériau comme la formation de points chauds liés à une modification de la concentration de Pu ou à des modifications de conductivité thermique par les intermétalliques. Ces phénomènes impactent non seulement la tenue et le comportement du matériau en réacteur, mais aussi l'ensemble des opérations de retraitement du combustible nucléaire irradié : le stockage, le refroidissement, la dissolution, la séparation et la préfabrication. Il devient important d'avoir un lien entre ces phénomènes qui apparaissent en réacteur et les propriétés du matériau initial, non seulement d'un point de vue scientifique et technique, mais aussi du point de vue de la sûreté nucléaire. Par ces aspects, l'étape de fabrication apparaît comme cruciale [2], [3].

L'étude des relations entre les propriétés du matériau (structure, morphologie, texture…) et son comportement nécessitent de disposer de matériaux modèle bien définis. Les modèles de matériaux constitués de mélange d'actinides ou de produits de fission, sont essentiellement étudiés à l'échelle micrométrique sur des matériaux obtenus par métallurgie des poudres (mélange de poudre), et à l'échelle atomique sur des matériaux obtenus par co-précipitation (solution solide) [4]. L'importance de l'échelle nanométrique dans le comportement des matériaux mixtes actinide-actinide et actinide-métal de transition n'est pas étudiée. Il a été montré que certaines propriétés fondamentales (conductivité, magnétique, covalence) évoluent pour les composés d'oxydes d'actinides quand on passe de l'échelle du micromètre à celle de quelques nanomètres [5], [6].

Si les nanoparticules d'oxydes d'actinides (Th, U, Np, Pu) simples et mixtes (U-Th) ont été étudiées, leur association, pour former un matériau n'a pas été abordée à ce jour et il n'existe pas de matériau modèle d'oxyde d'actinide mixte nanométrique. Les études réalisées dans le cadre de ces travaux s'intéressent à l'élaboration et la caractérisation de tels matériaux. L'objectif réside dans l'apport de la preuve de concept d'une approche, de type bottom-up, pour élaborer des composés hybrides mixtes oxyde d'actinide-oxyde d'actinide et oxyde d'actinide-métal de transition par association contrôlée de nanoparticules via des molécules organiques. Pour réaliser le couplage deux voies sont envisagées, une première covalente basée sur la chimie click et une deuxième ionique basée sur un couplage anion-cation. Les matériaux visés dans le cadre de ces travaux sont à base de nanoparticules d'UO_2, de ThO_2 (modèle du Pu) et d'Au (modèle pour le Rh et le Pd). L'obtention de tels matériaux modèle permet d'étudier précisément les effets de texture, de morphologie et d'organisation des éléments sur les propriétés physico-chimique et chimiques des matériaux et d'évaluer leur impact dans les différents domaines du cycle du combustible nucléaire irradié.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Le premier chapitre débute par une revue de l'état de l'art concernant les oxydes de thorium et d'uranium en rappelant leurs caractéristiques d'un point de vue thermodynamique et structural. Différentes méthodes de synthèses de ces composés à l'échelle micrométrique seront ensuite abordées, pour finir par une partie dédiée aux différentes méthodes de synthèse de nanoparticules et aux nanomatériaux décrites dans la littérature.

Le second chapitre décrira la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides nanométriques simple à base de nanoparticules d'oxyde d'uranium ou d'oxyde de thorium

nécessaires à la validation de notre approche. Des nanoparticules, synthétisées par condensation non hydrolytique, seront fonctionnalisées avec des ligands d'intérêts et caractérisées. Leur assemblage sera étudié afin de valider les approches par voie covalente et par voie ionique pour l'obtention des matériaux organisés à l'échelle nanométrique.

Le troisième chapitre de ce manuscrit portera sur la transposition des études sur les composés simples vers les assemblages mixtes de différentes nanoparticules afin de former des systèmes UO_2 - ThO_2 ou UO_2 - Au.

Le quatrième chapitre s'intéressera à une voie alternative d'obtention de matériau d'oxyde d'actinide hybride nanostructuré par une approche en une étape impliquant l'utilisation d'un ligand diacide carboxylique. Cette voie de synthèse basée sur la formation et l'assemblage concomitante des nano-objets à basse température sera comparée à celle décrite pour les lanthanides par Nicolas Pinna et Markus Niederberger [7]. Basée sur un mélange de précurseurs à base d'actinide et de ligands structurants organiques, l'impact de différents paramètres de synthèse ainsi que de la nature des réactifs initiaux sur les matériaux hybrides sera étudié.

Chapitre I :

Etat de l'art

Table des matières

Liste des figures 20

Liste des tables 22

I.1. La famille des actinides 23

I.1.1. Propriétés fondamentales 23

I.1.2. Oxyde d'Uranium et de Thorium 27

I.2. Synthèse d'oxydes d'actinides 35

I.2.1. Synthèse par voie sèche 35

I.2.2. Synthèse par co-précipitation 37

I.2.3. Synthèse par voie sol-gel hydrolytique 39

I.3. Les nanoparticules 45

I.3.1. Généralité sur la synthèse de nanoparticules 45

I.3.2. Synthèses classiques de nanoparticules 47

I.3.3. Introduction au sol-gel non hydrolytique pour la synthèse de nanoparticules 50

I.3.4. Différentes approches de synthèse 52

I.3.5. Synthèse des oxydes d'actinides par sol-gel non hydrolytique 54

I.4. Les matériaux nanostructurés 57

I.4.1. Généralité sur les matériaux nanostructurés 57

I.4.2. Synthèses 58

I.6. Fiche résumé du chapitre I 68

Référence bibliographique du Chapitre I 69

Liste des figures

Figure 1. Distribution radiale de la teneur en Pu dans une pastille REP-UOX irradiée quatre cycles (a), distribution radiale de la teneur en Pu dans une pastille RNR Phénix irradié à un taux de 15.8% (b) [1] 13
Figure I. 1 Positions relatives approximatives des configurations $f^n s^2$ et $f^{n-1} ds^2$ dans le cas des actinides et des lanthanides. [8] 24
Figure I.2. Rayons ioniques des actinides à différents degrés d'oxydation selon les valeurs de Shannon [12] 26
Figure I.3. Diagramme de phase U-O sur l'ensemble de la gamme de composition, à gauche, et centré sur la zone d'intérêt, à droite [23], [24]. 28
Figure I. 4. Diagramme de phase du système thorium-oxygène 31
Figure I.5. Structure type Fluorine CaF2, les anions (oxygène) sont représentés en vert, les cations (uranium, thorium) sont représentés en blanc. 32
Figure I.6. Analyse de la microstructure MOx obtenu par le procédé MIMAS (11% en Pu) (A) et le procédé COCA (6% en Pu) (B) par microsonde de Castaing [82]. Les zones claires représentent les zones riches en Pu. 36
Figure I.7. Clichés MEB d'$U(C_2O_4).2H_2O$ et de la poudre d'oxyde finale obtenue après traitement thermique à 500°C et 1000°C en fonction du traitement thermique envisagé [87]. 38
Figure I.8. Evolution de la teneur en carbone résiduel du précurseur après traitement thermique d'$U(C_2O_4).2H_2O$ sous atmosphère réductrice en noir et sous atmosphère oxydante puis réductrice en rouge [87]. 39
Figure I.9. Schéma général du procédé sol-gel hydrolytique [89] 40
Figure I. 10. Micrographie de microsphères densifiées $(U,Pu)O_2$ de 700µm de diamètre [99]. 44
Figure I. 11. Balance des énergies de surface et de volume prise en compte lors du phénomène de nucléation (r<r* : W augmente, germe instable vis-à-vis de la redissolution afin de faire diminuer W. r>r* : croissance du germe donc diminution de W) 46
Figure I. 12. Approche ascendante « bottom-up » et descendante « top-down » amenant à la formation de nanoparticules 47
Figure I. 13. (a, b, c, e) Images STEM et (d.) spectre EELS de nanoparticules ternaires (Ag, Fe et Si) et schéma du mécanisme de formation supposé tiré de [126]. 48

Figure I. 14. Image MET de l'évolution de la morphologie du composé obtenu α-Fe2O3 à 220°C après A) 10s, B) 50s, C) 5min, d'irradiation. Image MET de la formation du nano anneau après D) 50s, E) 100s, F) 25min d'irradiation. Echelle D-F : 20 nm. 50
Figure I. 15. Réactions principales lors du processus de sol-gel non hydrolytique résultant dans la formation d'une liaison métal-oxygène-métal. Elimination d'un halogénure d'alkyl (Eq. 4.1), élimination d'éther (Eq. 4.2), élimination d'ester (Eq. 4.3), couplage C-C (Eq. 4.4) et réaction de condensation d'aldol (Eq. 4.5)..... 52
Figure I. 16. Images STEM, MET et MET-HR des nano cristaux d'oxyde mixte de thorium/uranium en fonction du taux d'oxyde de thorium [148]..... 55
Figure I. 17. Tableau récapitulatif des différentes classes de matériaux nanostructurés en fonction de la forme des cristallites ainsi que de la composition [159]. 58
Figure I. 18. Micrographie MET de l'architecture Al-Mn/Al-Mg de 15 nm 59
Figure I. 19. Technique de dépôt PVD : a) Evaporation sous vide, b-c) Déposition par éjection en environnement plasma, d) déposition assistée par faisceau d'ions, e) Plaquage ionique en environnement plasma sous évaporation thermique, f) plaquage ionique par éjection d'atome, g) Plaquage ionique par vaporisation sous arc, h) déposition par éjection sous vide 61
Figure I. 20. Schéma du mécanisme vapeur-liquide-solide 62
Figure I. 21. Croissance assistée par les germes et par surfactant d'un nano bâtonnet d'or. ... 63
Figure I. 24. Illustration de la structure du MOF-5 construit à partir de zinc et de l'acide téréphtalique [176]. 64
Figure I. 22. Schéma représentant un auto assemblage par évaporation d'une solution de nanoparticules sur un substrat [186]..... 66
Figure I. 23. Différentes morphologie de cristaux d'AuMUA-AgTMA ainsi que leurs équivalents macroscopiques [192]. 67

Liste des tables

Table I. 1. Liste des états d'oxydations principaux des actinides (en gras, les états les plus stables) [11] 25
Table I. 2. Données cristallographiques relatives aux différents oxydes d'uranium reportés dans la littérature. 34
Table I. 3. Propriétés des microsphères d'UO_2 préparées par le procédé EGU 42
Table I. 4. Différences de propriétés entre la synthèse assistée par des surfactants et la synthèse contrôlée par le solvant. 53

I.1. La famille des actinides

I.1.1. Propriétés fondamentales

Les actinides se composent des éléments compris entre l'actinium, dont la famille tire son nom, et le Nobélium. Ils sont caractérisés par le remplissage de leurs orbitales atomiques 5f. La configuration électronique de la première moitié de la série, c'est-à-dire de l'actinium à l'américium, confère des propriétés qui les différencient à la fois des lanthanides (4f) et des métaux de transition. Dans le cas des lanthanides, le remplissage de la sous couche 4f commence au Cérium et se termine par l'Ytterbium dont la sous-couche 4f est pleine. Le remplissage des orbitales est plus perturbé dans le cas des actinides du fait d'un plus faible écart énergétique entre les sous-couches 5f et 6d qu'entre les sous-couches 4f et 5d des lanthanides (Figure I.1). Les orbitales 4f étant plus basses en énergie et plus contractées que les orbitales 5f, celles-ci interviennent au niveau des processus chimiques que dans des conditions expérimentales particulières. Le degré d'oxydation des lanthanides est principalement +III. Les orbitales 5f, moins localisées, participent un peu plus à la liaison chimique et les interactions entre orbitales 5f et les orbitales des ligands sont plus importantes que dans le cas des lanthanides.

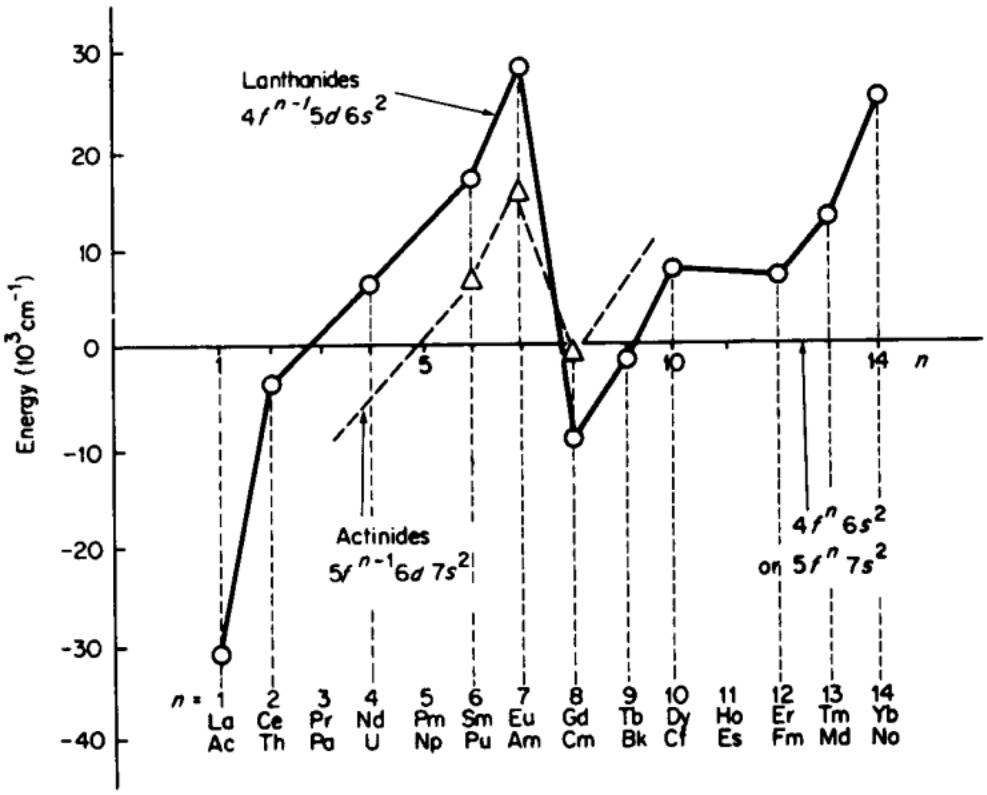


Figure I. 2 Positions relatives approximatives des configurations f^ns^2 et $f^{n-1}ds^2$ dans le cas des actinides et des lanthanides. [8]

La seconde partie de la série allant du curium au nobélium présente, quant à elle, des propriétés plus proches de celles des lanthanides. La série des actinides possède des exceptions à la règle de Klechkowski [9]. Dans le cas de l'actinium et du thorium, la sous-couche 6d est plus basse en énergie que la sous-couche 5f, ce qui explique que la sous-couche 6d se remplisse avant la sous-couche 5f, celle-ci commence donc à se remplir à partir du protactinium tout en continuant d'impliquer la sous-couche d jusqu'au neptunium. De même, le Curium se voit remplir sa sous-couche 6d avec un électron lorsque sa sous couche 5f se trouve stabilisée grâce au semi-remplissage de celle-ci.

Une des propriétés notables du faible écart énergétique entre les sous couches 5f et 6d réside dans l'obtention d'un large panel d'état d'oxydation pour les actinides du début de la série, contrairement aux lanthanides, qui sont décrits sur la table I.2. Cette propriété est plus prononcée pour les éléments de la première moitié de la série, avec des degrés d'oxydation pouvant aller de +II à +VII. De plus, la différence d'énergie entre les orbitales de valence et les

premiers niveaux excités est suffisamment faible pour permettre des transitions électroniques dans les domaines du visible et du proche infrarouge. Ce qui signifie que les ions issus des actinides, à l'instar des ions lanthanides, possèdent des propriétés optiques [10].

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	2					**2**							**2**	
3		3	3	3	3	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**		**3**
	4	4	4	4	**4**	4	4	4	4					
		5	5	**5**	5	5								
			6	**6**	6	6								
				7	7									

Table I. 1. Liste des états d'oxydations principaux des actinides (en gras, les états les plus stables) [11]

Le rayon ionique des actinides décroît le long de la série des actinides pour un degré d'oxydation donné ainsi qu'avec le degré d'oxydation mais aussi lorsque le degré d'oxydation de l'élément augmente. (Figure I.2). Ce phénomène s'explique par la contraction des rayons ioniques, c'est-à-dire que les électrons f, à cause des effets relativistes, possèdent une capacité plus faible à écranter les charges entre le noyau et les électrons de valence. Ce raisonnement est cependant valide pour les éléments de valence allant jusqu'à +IV car au-delà de, les éléments à valence supérieure sont de type AnO_2.

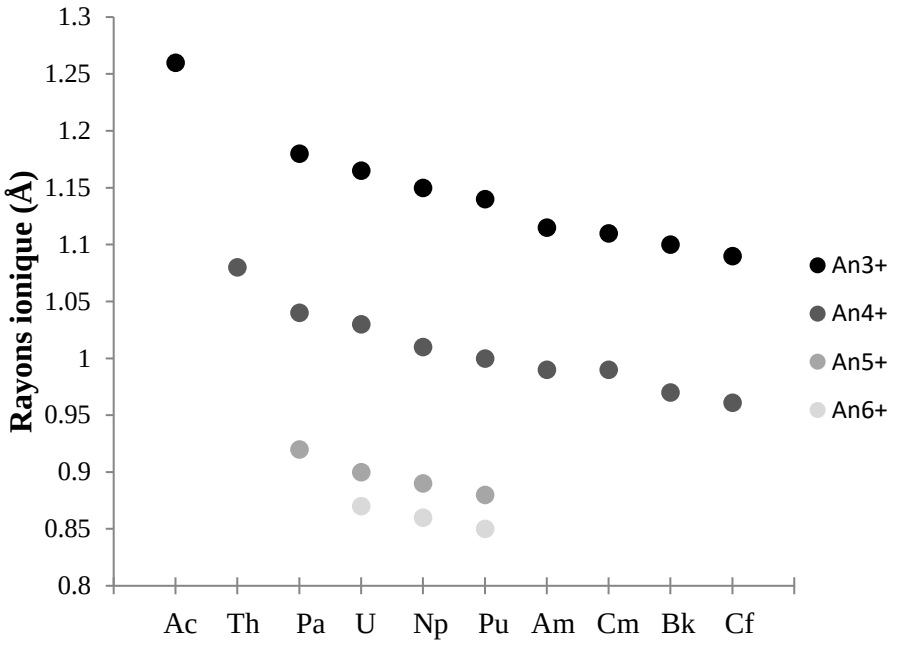


Figure I.3. Rayons ioniques des actinides à différents degrés d'oxydation selon les valeurs de Shannon [12]

On observe également une grande extension radiale sur les orbitales 5*f* par rapport aux orbitales 7*s* et 7*p*. Grâce à cela, il est possible de considérer la liaison actinide-ligand des actinides du début de la série comme une liaison partiellement covalente ; c'est le cas classique des actinyles. Par contre, ce comportement n'est pas observé dans le cas des lanthanides et de la fin de la série des actinides pour lesquels la liaison métal-ligand est purement ionique. Cet effet est dû à la forme de l'orbitale fz^3 positionnée de façon plus externe dans le cas des éléments 5f que dans le cas des éléments 4f permettant ainsi des recouvrements. Cette extension radiale des orbitales 5f a été démontrée expérimentalement par l'étude en RPE de UF_3 dans un réseau CaF_2 [8] et existe aussi dans le cas de UF_6. En effet, une interaction a été mise en évidence entre le noyau de fluor et le spin électronique de l'uranium. Un chevauchement a été observé lors de cette expérience suggérant un faible recouvrement entre les orbitales 5*f* de l'uranium et celles des atomes de fluor caractérisant par conséquent une contribution covalente à la liaison. Il est communément admis que pour les hauts degrés d'oxydation des actinides (supérieur à +IV) il est nécessaire d'avoir une stabilisation de la grande densité de charge au niveau du centre actinide par un transfert de charge du ligand vers l'actinide. Ce processus conduit dans pratiquement tous les cas à la formation de liaison covalente dont la plus connue est la liaison

actinyl. Ce recouvrement d'orbitales n'est possible que dans le cas où les orbitales 5f sont accessibles (jusqu'à l'Am).

Cette contribution covalente a été longuement discutée dans la littérature lors de l'étude des orbitales des actinides [13], [14]. De nombreuses études expérimentales et théoriques ont mis en évidence le caractère covalent de la liaison, notamment dans des complexes organométalliques d'uranium comme par exemple lors de la complexation avec du monoxyde de carbone [15], [16]. Cependant, bien que la liaison soit partiellement covalente, l'interaction n'est pas directionnelle ; elle dépend énormément de la géométrie du ligand, c'est-à-dire de son encombrement stérique ainsi que du degré d'oxydation de l'actinide. Un grand nombre de géométries de coordination sont donc accessibles [17]–[22].

I.1.2. Oxyde d'Uranium et de Thorium

I.1.2.1. Domaine de stabilité des phases oxyde d'uranium

Le nombre d'états d'oxydation de l'uranium conduit à de nombreux oxydes dont certains à valences mixtes comme il est possible de le voir sur la figure I.3. On distingue 4 phases solides stables dans ce domaine de stœchiométrie en oxygène, les phases UO_2, U_3O_8, U_4O_9 et UO_3, ainsi qu'une phase métastable U_3O_7.

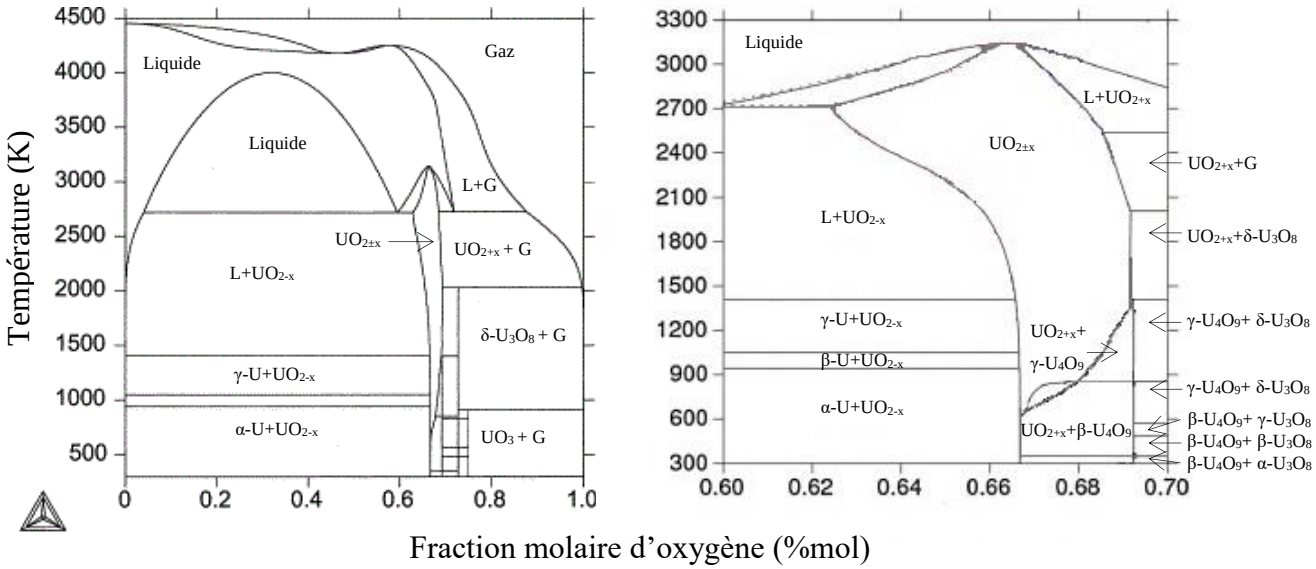


Figure I.4. Diagramme de phase U-O sur l'ensemble de la gamme de composition, à gauche, et centré sur la zone d'intérêt, à droite [23], [24].

I.1.2.1.1. $UO_{2\pm x}$ (+IV)

La phase $UO_{2\pm x}$ de valence +IV est présente sur un large domaine d'existence aussi bien en température, car elle conserve sa structure jusqu'à fusion du matériau, qu'en rapport O/U [24], [25]. Jusqu'à 600 K cette phase n'existe que pour des rapports O/U extrêmement proches de deux. Cependant, il a été reporté dans la littérature l'existence d'un écart à la stœchiométrie (jusqu'à x = 0,13) même dans ce domaine menant à des composés métastables [26]–[30]. Ces composés comportent probablement deux phases : UO_2 et U_4O_9 [31], bien qu'une vérification expérimentale reste compliquée notamment par diffraction des rayons X. Au-delà de 600K, l'écart à la stœchiométrie grandit jusqu'à atteindre un maximum à 2100 K avec une fraction molaire de 0,69 %, soit une composition $UO_{2,24}$. On remarque aussi un élargissement du domaine stœchiométrique à partir de 1500 K où le composé atteint sa forme sous-stœchiométrique la plus basse $UO_{1,66}$ à 2700 K. Enfin, la température de fusion d'$UO_{2\pm x}$ est atteinte à 3142 K avec une composition $UO_{1,98}$ [23] ; elle s'effectue de manière congruente, car la composition des phases liquide et solide sont identiques. Expérimentalement, ces valeurs ont été retrouvées pour des compositions proches de la stœchiométrie [32]–[34].

I.1.2.1.2. U_4O_9 (IV-V)

La phase U_4O_9 de valence mixte +IV / +V est présente sur un domaine restreint du diagramme de phase U-O. Elle est présente pour des compositions O/U comprises entre 2,235 et 2,240 jusqu'à 1300 K et de O/U entre 2,235 et 2,245 à température ambiante. Elle comprend aussi la composition stœchiométrique à 2,250 [35]. Cette phase est présente sous 3 formes allotropiques : α-, β-, γ- U_4O_9 [25]. Elle compte aussi une dernière transition à 1425 K où U_4O_9 devient UO_{2+x}. Les températures de ces différentes transitions ont été étudiées grâce à différentes méthodes expérimentales telle que la diffraction des rayons X ou la conductivité électrique [36]–[44]. Ainsi la transition α-U_4O_9 → β-U_4O_9 a lieu à 348 K et la transition β-U_4O_9 → γ-U_4O_9 a lieu à 850 K, ces températures variant légèrement en fonction de la stœchiométrie en oxygène.

I.1.2.1.3. U_3O_8 (V-VI)

À l'instar de U_4O_9 de valence mixte +V / +VI, cette phase est aussi présente sur un domaine restreint du diagramme de phase U-O. Cette phase résulte du changement de la structure superposée ABC dans le plan (111) en une simple superposition de type A lors de l'inclusion d'atome d'oxygène dans la matrice [45]. Quatre formes allotropiques ont été mises en évidence (α' → α → β → δ) avec des températures de transition respectives à 483 K, 648 K et 830 K [46]–[51]. U_3O_8 se décompose en UO_{2+x} + O_2, à pression ambiante, avant d'atteindre sa température de fusion expérimentalement à 2032 K. Ces composés possèdent une structure cristallographique orthorhombique extrêmement proche. De ce fait, il subsiste des incohérences dans la détermination exacte de ces phases [51]–[54].

I.1.2.1.4. UO_3 (VI)

UO_3 de valence +V existe dans un domaine stable en température plus restreint que les autres composés précédemment cités (de 0 à 950 °C). On distingue 5 formes allotropiques

d'UO_3, dont la phase α a été déterminée comme amorphe grâce à des analyses thermiques et structurales [55]–[59]. UO_3 se décompose à 861 K sous air [23], [60] tandis que la théorie prévoyait sa transformation en U_3O_8 + O_2 à 913 K.

I.1.2.1.5. U_3O_7

U_3O_7 est un composé métastable présent entre la phase U_4O_9 et U_3O_8 dont la valence n'a pas été formellement déterminée dans la littérature; son instabilité et sa localisation lui permettent d'entretenir une relation particulière entre ces deux phases [46], [61], [62]. Résultant de l'oxydation d'UO_{2+x}, il passe par 3 formes allotropiques α-U_3O_7, β-U_3O_7 et γ-U_3O_7 qui seront détaillées ultérieurement.

I.1.2.2. Domaine de stabilité de la phase oxyde de thorium

Le thorium possède la particularité de ne former qu'un seul oxyde stable connu dans la littérature : ThO_2 (IV). Cet oxyde ne tolère qu'un très faible écart à la stœchiométrie, contrairement au système uranium-oxygène, d'environ 0,003 [63]. La figure I.4 représente le diagramme de phase du système thorium-oxygène, on peut donc voir que la température de fusion de ThO_2 est de 3390 °C [64].

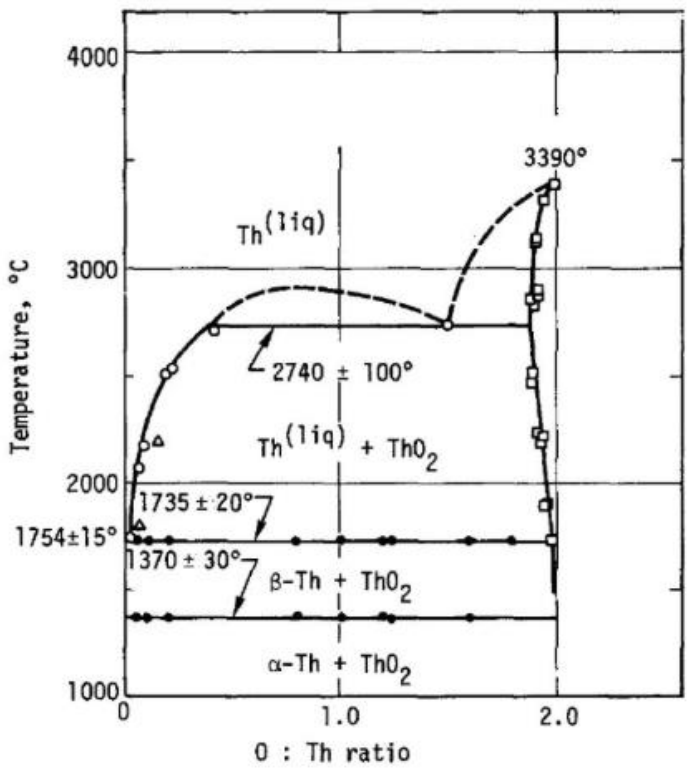


Figure I. 5. Diagramme de phase du système thorium-oxygène

I.1.2.3. Caractéristiques structurales

Le dioxyde d'uranium ainsi que le dioxyde de thorium comme l'ensemble des oxydes d'actinide (Th à Cm) cristallisent dans un système cubique de type fluorine CaF_2 comme présenté sur la figure I.5, de groupe d'espace *Fm3m*. On peut décrire cette structure à partir du réseau anionique ou cationique. Les anions O^{2-} (en vert) forment un système cubique simple et les cations An^{4+} (en gris) occupent un site cubique sur deux. Cette structure peut également être décrite en considérant que les cations forment un système cubique face centrée et que les anions occupent la totalité des sites tétraédriques. Les cations ont donc une coordinence de 8 et les anions une coordinence de 4.

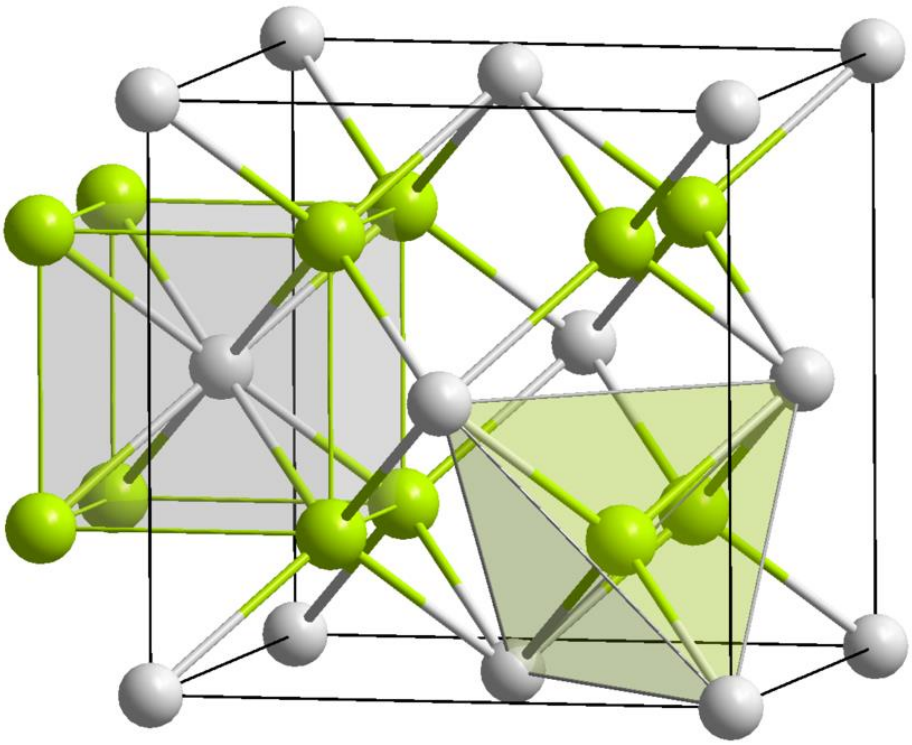


Figure I.6. Structure type Fluorine CaF2, les anions (oxygène) sont représentés en vert, les cations (uranium, thorium) sont représentés en blanc.

Cette structure cubique des oxydes binaires d'actinides est d'une très grande stabilité et la rend donc responsable de l'existence de dioxyde tétravalent de composés normalement instables dans un degré d'oxydation +IV. Le protactinium, l'américium, le curium et le

californium sont donc stables sous forme AnO_2. Les autres oxydes binaires d'actinides ne cristallisant pas dans une structure cubique, l'état d'oxydation +IV est plus difficile à stabiliser. On peut aussi noter que cette propriété permet d'obtenir des composés de haute valence. Notamment pour les oxydes d'uranium, car la sous structure UO_2 reste présente quelle que soit la structure finale. Dans le processus d'oxydation de UO_2 jusqu'à U_3O_8, les phases intermédiaires U_4O_9 et U_3O_7 sont stables, car elles coexistent avec la structure fluorine d'UO_2. Des études montrent cette coexistence de deux valences sur l'uranium au sein du système jusqu'au composé U_4O_9. Initialement, la théorie proposait l'existence d'un cation U^{VI+} lors de l'oxydation de l'oxyde d'uranium [65]. Cependant une étude par EXAFS haute résolution semble montrer qu'en réalité il y a formation de cation U^{V+}, notamment pour l'oxydation de composés sur-stœchiométriques d'uranium [66], [67].

De plus, ces composés possèdent une forte tendance à la sur-stœchiométrie, car il existe un transfert aisé entre la structure fluorine d'UO_2 et l'oxygène ambiant. La littérature de ces oxydes présente donc 16 systèmes cristallographiques différents allant de l'oxyde le plus simple, UO_2 jusqu'à son oxyde monoclinique hexavalent UO_3 [68].

L'insertion d'atome d'oxygène dans la structure fluorine est un mécanisme bien étudié de nos jours, ce qui a permis d'expliquer les transitions de phases existantes pour l'uranium. Les modèles récents proposent qu'il y ait insertion d'atome d'oxygène dans les sites cubiques interstitiels de la maille fluorine tout en conservant la structure cubique liée à l'uranium qui reste dominante lors des études par diffraction des rayons X. Cependant, grâce à l'étude par diffraction des neutrons, il a été mis en évidence que l'oxygène ne s'intègre pas individuellement dans la structure, mais sous forme de cluster [26], [69]–[71]. Ce phénomène provoque un déplacement du site octaédrique idéal [69]. On obtient alors, par insertion d'atome d'oxygène dans la matrice, les structures cristallographiques présentées dans le tableau I.2.

Ratio O/U	Composés	Groupes d'espace	Paramètres de maille						Densité	Réf
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)		
2	UO_2	Fm-3m	5,4705	5,4705	5,4705	90	90	90	10,96	[29]
2.25	α-U_4O_9	R3c	5,444	5,444	5,444	90,08	90,08	90,08	11,31	[40]
2.25	β-U4O9	I-43d	21,77	21,77	21,77	90	90	90	11,29	[73]
2.25	γ-U_4O_9	Cubique	†	†	†	90	90	90	†	[42]
2.33	α-U_3O_7	I4/m	5,46	5,46	5,4	90	90	90	9,84	[61], [74]
2.33	β-U_3O_7	I-42d	5,363	5,363	5,531	90	90	90	9,96	[75], [76]
2.33	γ-U_3O_7	Quadrat.	5,41	5,41	5,49	90	90	90	9,86	[77]
2.67	α'-U_3O_8	C2mm	6,716	11,96	4,147	90	90	90	8,4	[50]
2.67	α-U_3O_8	P-62m	6,812	6,812	4,142	90	90	120	8,4	[50]
2.67	β-U_3O_8	Cmcm	7,069	11,445	8,303	90	90	90	8,33	[78]
3	α-UO_3	C2mm	3,913	6,936	4,167	90	90	90	7,20	[55]
3	β- UO_3	$P2_1$	10,34	14,33	3,91	90	99,03	90	†	[56]
3	γ- UO_3	$I4_1$/amd	6,89	6,89	19,94	90	90	90,34	†	[57]
3	δ-UO_3	Cubique	4,165	4,165	4,165	90	90	90	†	[58]

Table I. 2. Données cristallographiques relatives aux différents oxydes d'uranium reportés dans la littérature.

I.2. Synthèse d'oxydes d'actinides

On distingue deux types de synthèses de particules d'oxydes. Une voie sèche, par conversion thermique haute température d'un précurseur et une voie humide par hydrolyse-condensation classique, hydrothermale ou solvothermale, généralement à basse température

Bien que la voie sèche soit une des plus utilisées industriellement de nos jours, elle est régie par la diffusion d'atome ou d'espèces ioniques dont peu de paramètres peuvent être contrôlés. La voie humide, plus complexe, permet de développer des systèmes entièrement contrôlés à la fois par les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des précurseurs d'oxydes, mais aussi contrôlés par la température, le pH, la concentration des espèces présentes dans le milieu, la nature du milieu et sa formulation. La maîtrise de ces systèmes liquides permet notamment d'accéder à un espace des paramètres de contrôle du matériau final plus large.

I.2.1. Synthèse par voie sèche

Le principe de cette méthode consiste à réaliser une réaction en phase solide en mélangeant intimement des solides pulvérulents, par exemple à travers des étapes de co-broyage. En France, la production industrielle de combustible nucléaire est réalisée de cette façon lors du procédé MIMAS (MIcronization of a MASter blend) [79], notamment pour la fabrication de combustible MOx $(U,Pu)O_2$. Les solides initiaux utilisés sont les poudres d'oxydes d'actinides UO_2 et PuO_2 issus principalement du retraitement du combustible usé. Le procédé de fabrication se divise en deux étapes :

- Le broyage des deux poudres d'oxydes d'actinide dans un broyeur à boule, à une teneur de l'ordre de 25 wt% à 30 wt% de PuO_2
- Une dilution de ce mélange dans UO_2 dans un mélangeur à sec afin de descendre la quantité de plutonium à une teneur finale d'environ 4,5 wt%.

La première étape permet d'homogénéiser le système tandis que la deuxième permet de faciliter l'écoulement et l'approvisionnement de la matière dans la matrice de pressage.

Cependant, cette technique ne permet pas une homogénéisation totale puisqu'en fin de vie du combustible, il existe une forte disparité dans la teneur en plutonium induisant la formation potentielle de points chauds. L'étude microstructurale a permis de mettre en évidence 3 zones différentes [80] :

- Une phase à faible teneur en Pu (2,7 $\%_m$) contenant 14,4 % du Pu total
- Une phase à teneur intermédiaire en Pu (7,3 $\%_m$) contenant 45,5% du Pu total
- Une phase à forte teneur en Pu constituée d'amas (20,2 $\%_m$) contenant 37,7 % du Pu total

On observe aussi différentes microstructures en fonction de la technique de co-broyage utilisée comme présenté sur la figure I.6. Dans le cas du procédé COCA (CO-broyage CAdarache) [81], des mélanges d'oxydes en teneurs visées sont broyés directement. De cette manière, il est possible de diminuer l'hétérogénéité cationique *in fine* du combustible irradié.

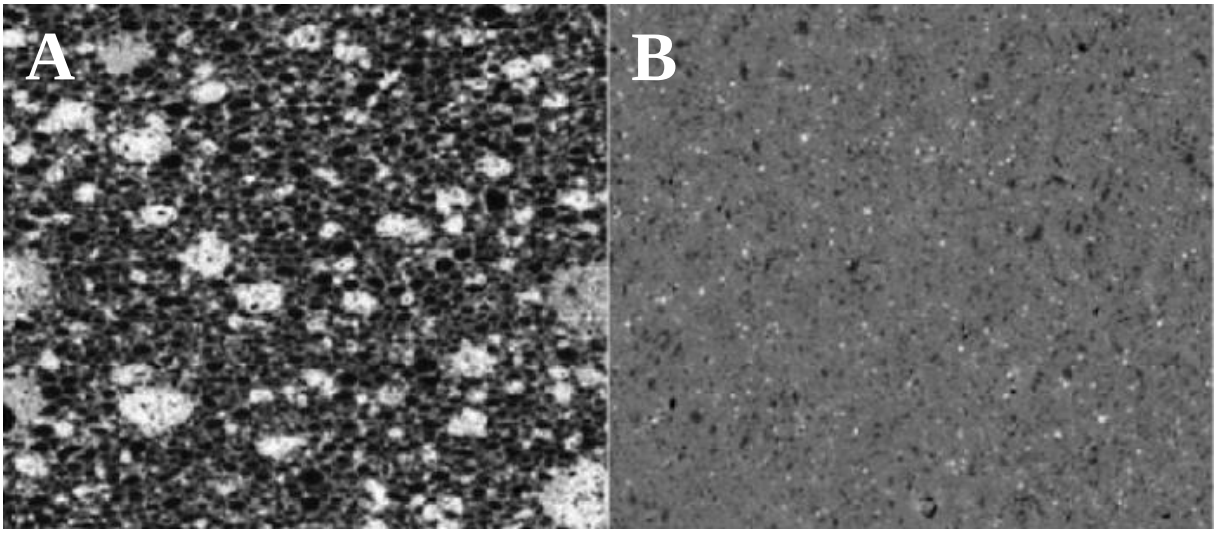


Figure I.7. Analyse de la microstructure MOx obtenu par le procédé MIMAS (11% en Pu) (A) et le procédé COCA (6% en Pu) (B) par microsonde de Castaing [82]. Les zones claires représentent les zones riches en Pu.

Afin de pallier ce souci d'inhomogénéité finale pouvant rendre difficiles l'utilisation du combustible et son retraitement après usage, des méthodes de synthèse par voie humide ont été

étudiées montrant des résultats prometteurs dans la répartition cationique au sein de l'échantillon.

I.2.2. Synthèse par co-précipitation

Les préparations d'oxyde d'actinide dans le cadre du combustible nucléaire ont été développées par des techniques de co-précipitation des actinides à partir d'ions en solution. Une première étape permet d'obtenir les précurseurs d'actinides qui seront ensuite traités thermiquement afin de les transformer en oxyde. Le principe de cette technique consiste à atteindre un état de sursaturation en ajoutant des anions permettant de complexer des cations métalliques. Plusieurs voies ont été étudiées, car les anions complexants peuvent être de différentes natures : carbonates [83], hydroxydes [84] ou oxalates [85]–[87]. Il a été démontré que la précipitation oxalique permettait d'obtenir une distribution plus homogène des cations métalliques dans la structure finale, grâce à une précipitation quantitative des cations, sous réserve de certaines conditions [88] :

- Il doit exister des conditions assurant une solubilité comparable et suffisamment élevée des cations mélangés en solution avant précipitation.
- Il doit exister des conditions assurant une solubilité comparable et suffisamment faible des phases néo-formées lors de la précipitation.
- La cinétique de précipitation des espèces néo-formées doit être sensiblement identique.

De nombreux paramètres entrent en jeu lors de la mise en place de cette méthode de synthèse. Il est donc nécessaire de contrôler les différentes concentrations des espèces en présence ainsi que leurs méthodes d'ajout, la température, le pH, l'agitation et la période de maturation. Il est aussi nécessaire de contrôler les paramètres après synthèse lors de la récupération de l'échantillon (centrifugation, filtration) ainsi que le temps et la température de séchage.

Dans le milieu du nucléaire, la précipitation oxalique demeure la voie de référence. Cette technique de synthèse conduit à la formation de plaquettes agglomérées constituées par

l'assemblage de cristallites nanométriques. De plus, quelle que soit la température ou l'atmosphère utilisées lors du traitement thermique conduisant à l'oxyde, on observe une conversion isomorphe, comme montré sur la figure I.7.

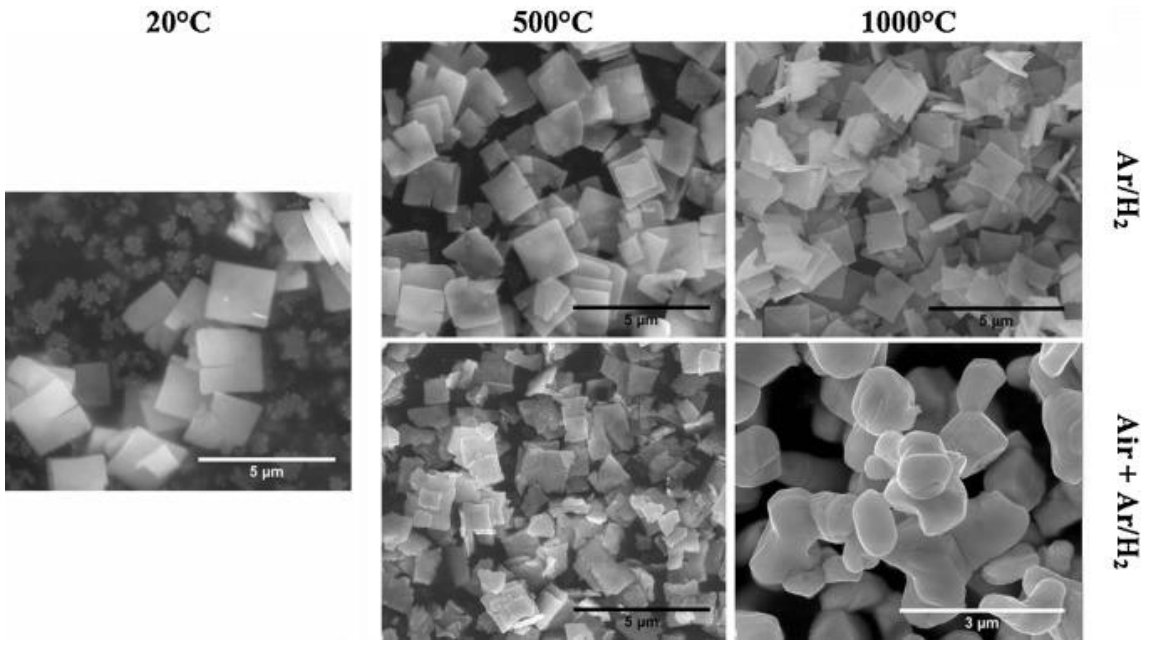


Figure I.8. Clichés MEB d'$U(C_2O_4).2H_2O$ et de la poudre d'oxyde finale obtenue après traitement thermique à 500°C et 1000°C en fonction du traitement thermique envisagé [87].

Par contre, des résidus carbonés persistent dans la matrice UO_2 après traitement thermique pouvant poser problème lors de la mise en forme du matériau final. Ces résidus sont présents sous forme amorphe dans le matériau. On peut voir sur la figure I.8 que, quelle que soit l'atmosphère utilisée lors du traitement thermique réalisé, il est nécessaire de dépasser 300 °C pour que la teneur en carbone résiduel descende en dessous de 0,8 $\%_m$. On remarque également que le traitement combinant une phase d'oxydation et de réduction permet une meilleure élimination du carbone avec des teneurs 4 à 5 fois plus faibles que le traitement thermique réalisé uniquement sous atmosphère réductrice.

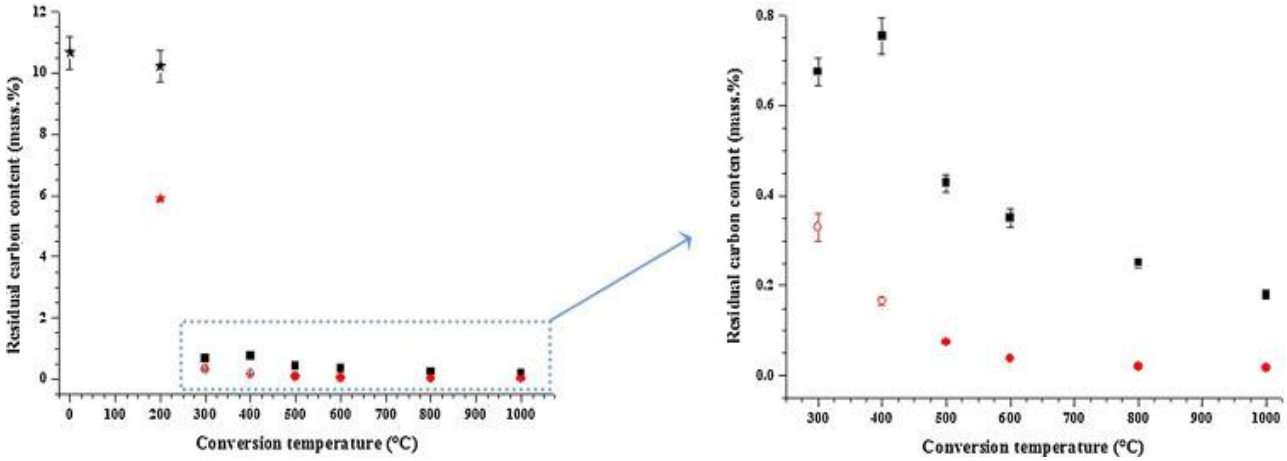


Figure I.9. Evolution de la teneur en carbone résiduel du précurseur après traitement thermique d'U(C_2O_4).2H_2O sous atmosphère réductrice en noir et sous atmosphère oxydante puis réductrice en rouge [87].

En résumé, cette technique permet d'obtenir des poudres d'oxydes d'actinide présentant des taux de carbone résiduel variable en fonction des conditions opératoires. De plus, même si certaines voies donnent des poudres cristallisées, la plupart génère des composés amorphes nécessitant un traitement thermique, tel que la calcination, hautement énergivore afin d'induire la cristallinité dans la structure ainsi qu'une étape de frittage pour la mise en forme. Les caractéristiques des cristallites obtenues sont aussi peu modifiables par changement des paramètres de synthèse. D'autre voies humides ont donc aussi été étudiées pour la synthèse d'oxydes d'actinides.

I.2.3. Synthèse par voie sol-gel hydrolytique

Le procédé sol-gel hydrolytique correspond à l'abréviation solution-gélification et s'apparente à la fabrication d'un matériau polymère en général, et dans le cas des actinides, à la création d'un réseau d'oxyde par l'hydrolyse et la condensation de précurseurs en solution. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offrent les colloïdes dans le domaine de l'élaboration des matériaux. Dans ce domaine précis, il peut être défini comme la

conversion d'un précurseur en solution en solide inorganique grâce à des réactions de polymérisation induites par l'eau. De façon générale, les précurseurs les plus utilisés et les plus étudiés sont soit de type alcoxyde ou des sels de métaux. Dans le domaine du nucléaire, ce sont plus généralement des sels d'actinides qui sont utilisés en tant que précurseurs. Cette technique se déroule en plusieurs étapes comme décrit sur la figure I.9 :

- Préparation d'une solution homogène par dissolution des précurseurs dans un solvant organique miscible à l'eau ou par dissolution d'un sel métallique dans l'eau
- Conversion de la solution homogène en sol par ajout de l'agent déclenchant la réaction (eau avec ou sans acide ou base)
- Vieillissement
- Mise en forme
- Traitement thermique ou frittage

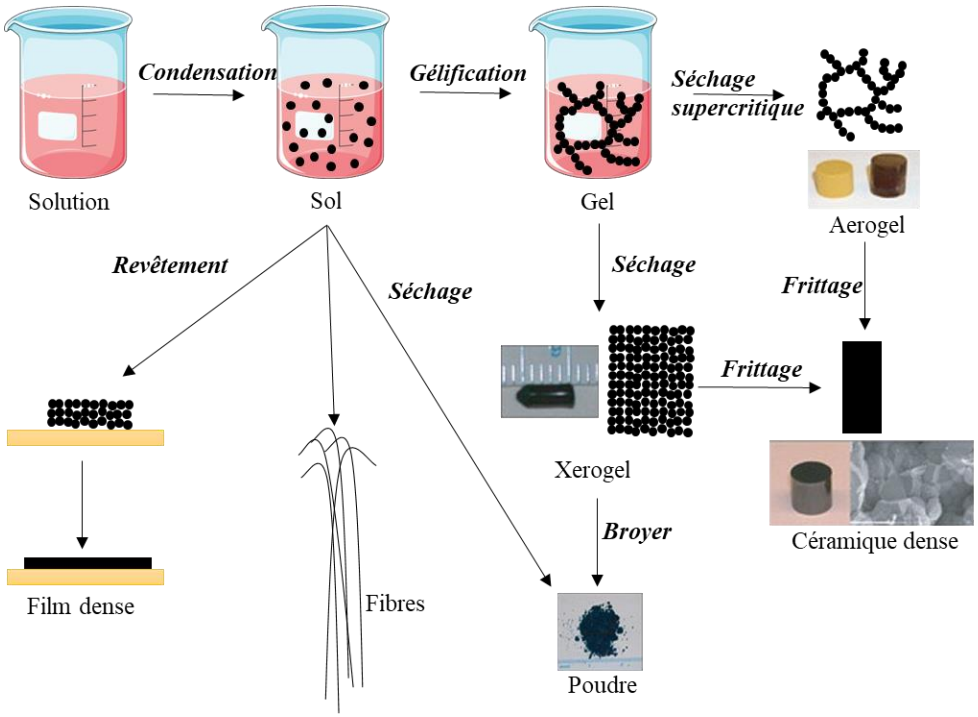


Figure I.10. Schéma général du procédé sol-gel hydrolytique [89]

Les matériaux à base d'actinide sont issus de l'hydrolyse de gouttelettes de sol ou de solution entrainant la condensation et la polymérisation du matériau désiré. Trois techniques ont été mises en œuvre : la déshydratation de sol, le procédé EGU (External Gelation of Uranium) et le procédé IGP (Internal Gelation Process).

I.2.3.1. Déshydratation de sol

Datant des années 1960, ce procédé consiste à obtenir un sol d'oxyde d'uranium, de thorium ou de plutonium à partir des éléments tétravalents correspondants. Les sels de nitrate d'uranium, thorium ou plutonium tétravalents en solution sont mis en contact avec une solution d'ammonium afin de faire précipiter les hydroxydes d'actinides $Ac(OH)_4$ [90], [91]. Les sols sont ensuite déshydratés progressivement dans une colonne en mettant en contre-courant un flux de 2-ethyl-1-hexanol. Les gouttelettes se densifient et forment un gel qui est récupéré en bas de la colonne. Le gel est alors séché à 220 °C afin d'éliminer la partie organique et de réaliser un frittage réactif permettant d'obtenir les dioxydes d'actinides de haute densité. Ce procédé reste difficile à mettre en place, car le temps de contact pour la déshydratation est long et les précurseurs tétravalents, notamment pour l'uranium, ne sont pas stables sous air. Ce procédé a donc été abandonné au profit de techniques plus simples.

I.2.3.2. Processus de gélation externe (EGU)

Cette technique a été développée en Italie [92] dans l'optique de convertir un précurseur nitrate d'uranyle en microsphères sans utilisation d'un précurseur tétravalent. $UO_2(NO_3)_2$ en solution est mis en contact avec de l'ammoniac liquide en présence de polymère organique hydrosoluble gélifiant tel que le polyvinyl alcool. Des gouttes obtenues par ce mélange sont ensuite mises en présence d'ammoniac gazeux. De cette façon, une coquille dure se forme autour de la goutte. Elle résiste ainsi à la coalescence lors de son passage dans une colonne d'hydroxyde d'ammonium. Après avoir été laissées dans la solution d'hydroxyde d'ammonium

afin de terminer la phase de gélification, les billes sont traitées thermiquement afin d'obtenir les oxydes correspondants. Les caractéristiques des microsphères d'UO_2 synthétisées en présence de différentes quantités d'additifs sont présentées sur le tableau I.3 [93].

Propriétés	Microsphères larges 40%vol THFA / 1.7%wt PVA	Microsphères fines 40%vol THFA / 1.1%wt PVA
Diamètre (µm)	908 ± 17	65 ± 1,0
Ellipsité	1,03	1,03
Densité relative (%)	98,3	98,1

Table I. 3. Propriétés des microsphères d'UO_2 préparées par le procédé EGU

I.2.3.3. Processus de gélation interne (IGP)

Le procédé IGP a été développé dans l'année 1960 par le laboratoire KEMA afin de produire des microsphères d'UO_2 sans que la condensation soit initiée par l'utilisation d'additif gélifiant. Il permet de produire NH_4^+ par décomposition à haute température d'un précurseur aminé, le HMTA (hexamethylenetetramine), directement en présence d'uranium hexavalent et d'urée servant à prévenir une éventuelle précipitation de l'uranium [94]. Les réactifs sont refroidis à 273 K afin d'augmenter la stabilité de la solution. La formation du gel sans additif est assurée par l'utilisation d'une solution de nitrate d'uranyle déficient en acide. Le mélange de ces solutions provoque une augmentation de l'acidité grâce à l'hydrolyse partielle de l'ion uranyle. La formation du gel se fait en contact d'huile de paraffine chaude (60 – 90 °C). Cette mise en température permet la protonation du HMTA et le relargage de NH_4^+. Cinq réactions principales sont alors établies pour l'hydrolyse et la condensation de l'ion uranyle [95]:

- Décomplexation du cation (T ≈ 0°C) :
  $UO_2[CO(NH_2)_2]_2^{2+} \leftrightarrow 2CO(NH_2)_2 + UO_2^{2+}$
- Hydrolyse et condensation (T ≈ 90°C) :

$UO_2^{2+} + xH_2O \rightarrow UO_2(OH)_2 + (x-2)H_2O + 2H^+$

- Protonation du HMTA :

  $(CH_2)_6N_4 + H^+ \leftrightarrow (CH_2)_6N_4H^+$

- Décomposition du HMTA protoné :

  $(CH_2)_6N_4H^+ + 3H^+ + 4\ NO_3^- + 6H_2O \leftrightarrow 4NH_4^+ + 4NO_3^- + 6CH_2O$

- Formation du gel :

  $2UO_2(OH)_{0.5}(NO3)_{1.5} + 3NH_4OH \rightarrow 2UO_3H_2O + 3NH_4NO_3$

Il est important de noter que l'utilisation d'une huile visqueuse lors de l'étape de formation du gel permet de garder la forme sphérique des gouttes. De plus, la morphologie, après densification des microsphères, est dépendante du rapport molaire HMTA/U et NO_3^-/U, de la température de formation du gel ainsi que de la méthode de préparation du mélange HMTA/urée [96], [97].

I.2.3.4. Le procédé SGMP

Le procédé SGMP (Sol-Gel Microsphere Pelletisation Process) permet d'obtenir des microsphères gélifiées qui sont ensuite densifiées par frittage sous charge [98]. Ce procédé est issu du procédé précédemment abordé. Il varie au niveau des compositions puisqu'il nécessite une plus grande quantité de matière active ainsi que moins de HMTA et d'urée. Cette variation de composition permet d'obtenir des microsphères plus malléables. Ainsi, elles sont plus facilement déformables lors de l'étape de frittage. De plus, ce procédé permet un contrôle total de la porosité [98]. L'ajout de carbone agit en tant que formateur de pores, il est ensuite éliminé par oxydation contrôlée. Une fois densifiée, la microstructure du matériau issu des microsphères est équivalente à celle obtenue par de la poudre.

Bien que cette technique permette l'obtention aisée de composés de haute qualité, relativement purs pouvant être de compositions multiples, elle produit des microsphères de taille importante souvent structurées en « framboise ». Les gouttelettes étant de l'ordre du millimètre, les microsphères ont une taille d'environ 500 à 700 µm comme nous pouvons le voir sur la figure I.10.

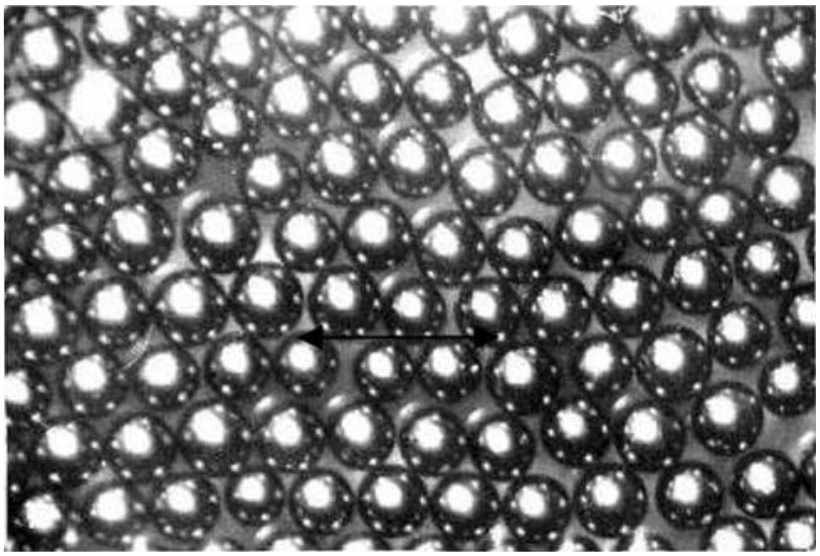


Figure I. 11. Micrographie de microsphères densifiées (U,Pu)O_2 de 700µm de diamètre [99].

De manière plus récente, cette technique a été développée pour le thorium, le plutonium, le néodyme et le cérium. Notamment dans le but d'obtenir des solutions solides de composition, microstructure et densité contrôlées [100]–[108]. Récemment, des synthèses de microsphères poreuses ont été réalisées sans ajout d'additif [109].

Tous les exemples cités précédemment dont certains sont appliqués dans l'industrie permettent l'obtention de matériaux d'oxydes d'actinide dimensionnés à l'échelle micrométriques. Or, depuis quelques décennies, le développement de la synthèse contrôlée des nanoparticules a conduit à un renouveau dans la chimie des matériaux. Ces entités nanométriques présentent en effet des propriétés particulières inhérentes à leur rapport surface sur volume élevé. De nombreux efforts ont été dévoués à la synthèse contrôlée de ces entités nanométriques notamment pour des applications en catalyse. Par contre, peu d'études ont été consacrées à la synthèse de nano-objets à base d'oxyde d'actinide malgré le fait que la littérature présente de nombreuses techniques permettant l'obtention de ce type de composés. Ces techniques ainsi que celle adaptées à la synthèse de nanoparticules d'oxyde d'actinides sont décrites dans la partie I.3 de ce chapitre.

I.3. Les nanoparticules

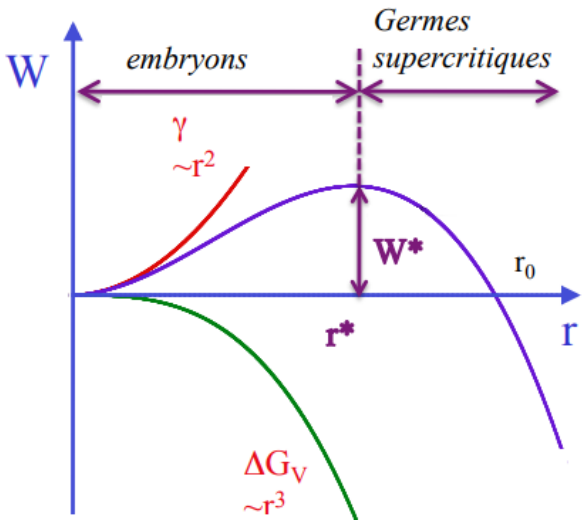
I.3.1. Généralité sur la synthèse de nanoparticules

À l'échelle mondiale, à titre d'exemple, plus de 300 000 tonnes de nanoparticules ont été produites pour l'année 2014. Le type de synthèse utilisé requiert souvent une température élevée (>250 °C) du mélange réactionnel, ainsi que la présence de solvant organique et de surfactants et d'un post traitement thermique visant à obtenir certaines propriétés [110]. Afin de pouvoir synthétiser de telles quantités, les industriels utilisent un procédé peu coûteux énergiquement, la co-précipitation en condition douce. Il consiste à mélanger deux réactifs en phase aqueuse, l'eau ayant des propriétés remarquables vis-à-vis du processus de condensation, elle permet d'enclencher la synthèse de nanoparticules. Bien que cette voie soit douce et économe, elle reste limitée en termes de tailles accessibles [111]. Les gammes de taille dépassent rarement la soixantaine de nanomètres comme c'est le cas pour l'oxyde de fer [112]–[118].

La synthèse de nanoparticules telle qu'on la connaît de nos jours repose entièrement sur la théorie de la nucléation décrite par les modèles de Gibbs, Volmer et Weber, puis Becker et Döring [119]. Cette théorie part des hypothèses suivantes :

- Quelle que soit la taille du germe, il peut être décrit avec des variables macroscopiques (même propriétés, même structure et composition).
- Le germe minimise son énergie de surface en étant totalement sphérique.

Dans le cas d'une nucléation homogène, les atomes commencent à se regrouper grâce aux réactions d'hydrolyse et de condensation. Petit à petit, le cluster (embryon) voit son rayon augmenter jusqu'à ce qu'il atteigne un rayon critique (r*) et que l'énergie volumique (r^3) devienne plus importante que l'énergie de surface (r^2). Le germe devient alors stable (diminution de l'énergie libre W) vis-à-vis de la dissolution et commence à croître comme présenté sur la figure I.11.



$$W = 4\pi r^2\gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V$$

Figure I. 12. Balance des énergies de surface et de volume prise en compte lors du phénomène de nucléation (r<r* : W augmente, germe instable vis-à-vis de la redissolution afin de faire diminuer W. r>r* : croissance du germe donc diminution de W)

Ce modèle est à l'origine censé décrire la condensation de réactif en phase vapeur [120]. Dans ce cas, il existe un écart acceptable dans les ordres de grandeurs entre la théorie et l'expérimental. Mais pour la description de synthèse de nanocristaux d'oxyde synthétisés par voie douce ou de clusters de seulement quelques atomes, le modèle est peu adapté. Ce modèle ne prend en considération que la taille du germe. Il est donc admis que beaucoup de petites nanoparticules apparaissent lors d'un phénomène de nucléation rapide et peu de grosses nanoparticules lorsque la nucléation est lente. Si l'on considère un cluster plus petit que la taille critique, la théorie indique que le cluster n'est pas stable et qu'il doit disparaître spontanément. De nombreuse zones d'ombre sont encore étudiées, telle que l'influence de la microstructure et la présence d'état intermédiaire lors de la synthèse des nanoparticules [121] ou la non prise en compte de la rotation du degré de liberté [122].

I.3.2. Synthèses classiques de nanoparticules

La synthèse des nanoparticules est basée sur deux approches basiques. La première étant l'approche descendante « top-down » qui consiste à réduire par différentes manières mécaniques un matériau massif en grains de taille nanométrique. À l'inverse, l'approche ascendante « bottom-up » consiste à associer des atomes individuels ou des molécules afin de former des nanoparticules. Un rappel de quelques techniques possibles est présenté sur la figure I.12.

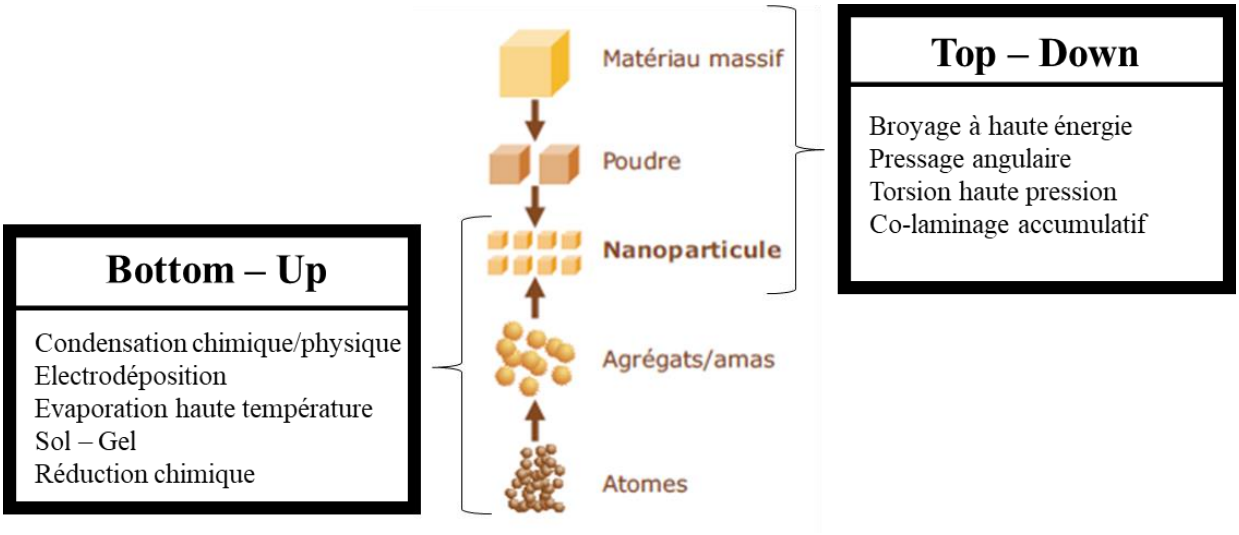


Figure I. 13. Approche ascendante « bottom-up » et descendante « top-down » amenant à la formation de nanoparticules

On considère que les techniques bottom-up sont réalisées en conditions plus douces que les techniques top-down tout en permettant d'obtenir une plus vaste gamme de nanostructures. On atteint, grâce à ce mode de synthèse, un contrôle plus fin de la morphologie, de la taille et de la dispersion en taille. Ce sont ces méthodes qui seront développées tout au long de ces travaux de thèse. Ces techniques et procédés sont multiples et sont divisés en différentes catégories telles que la synthèse en phase gaz, dont la plus étudiée est la condensation sous gaz inerte (IGC), ou en procédé chimique par voie humique par exemple.

I.3.2.1. Synthèse en phase gaz : Le procédé IGC

Ce procédé est une technique de synthèse de nanoparticules bottom-up qui s'effectue en deux temps. La première étape correspond à l'évaporation des matériaux d'une cible présente dans un setup mis sous vide. La cible est lentement chauffée par micro-onde avant d'être mise sous atmosphère inerte. S'en suit un chauffage rapide permettant la formation d'ultra fines particules correspondant alors à l'évaporation de la cible. Dans un second temps, les particules sont condensées sur une surface réfrigérée. Les paramètres tels que la température, la vitesse de chauffe et le flux de gaz inerte permettent de contrôler précisément les nanoparticules formées. La plupart du temps, les nanoparticules sont de la composition de la cible à évaporer. Elles peuvent être monométalliques [123], bi- ou tri-métalliques [124]–[126] ou de type cœur-coquille [127] comme on peut le voir sur l'exemple présenté en figure I.13 où les nano-objets sont composés de nano clusters formés par la collision de nanoparticules de fer et d'argent. Ces nano clusters servent de substrat à la nucléation d'une couche protectrice de silicium. Les nano-objets peuvent ensuite se rencontrer et coalescer ensemble afin de former des entités nanométriques de taille plus importante.

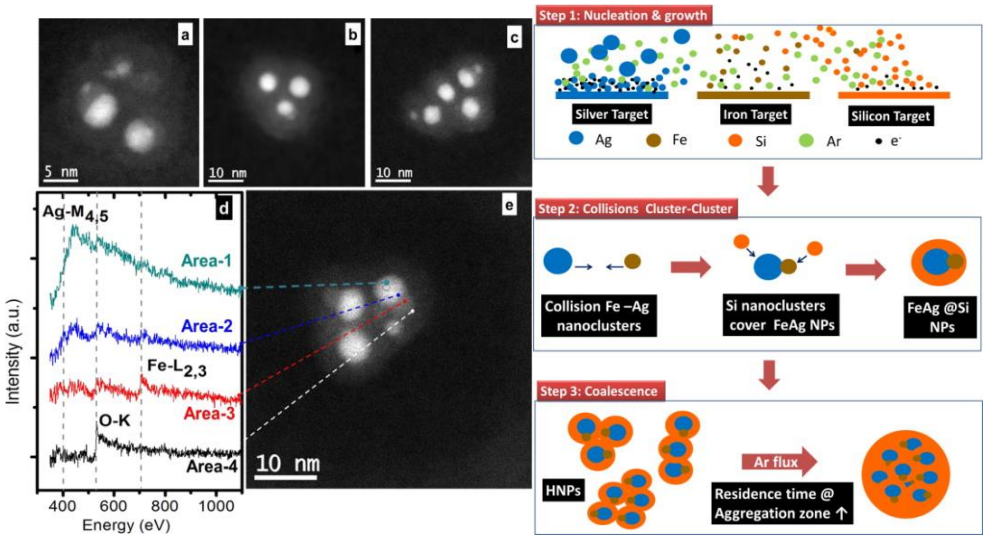


Figure I. 14. (a, b, c, e) Images STEM et (d.) spectre EELS de nanoparticules ternaires (Ag, Fe et Si) et schéma du mécanisme de formation supposé tiré de [126].

Bien que ce procédé soit normalement réalisé sous gaz inerte, il existe des systèmes sous atmosphères réactives. C'est notamment le cas pour la formation de nanoparticules d'oxyde métallique tel que TiO_2 [128] ou Al_2O_3 [129] qui sont formées respectivement par adjonction de dioxygène ou d'air à 1000 °C.

I.3.2.2. Synthèse assistée par micro-onde

La chimie assistée par micro-onde s'est fortement développée ces dernières années de par la diminution significative du temps de réaction vis-à-vis d'une réaction chimique classique. De nombreux articles montrent l'efficacité de cette technique sur l'élaboration de nanostructures à base de métaux [130], [131] ou de carbone [132], d'entités nano poreuses [133], [134], de nano cristaux colloïdaux [135], d'entités inorganiques [136]–[138] ou de nanoparticules [139].

Ce type de procédé a été mis à profit par Hu *et al.* lors de la synthèse de nanostructures d'oxyde métallique à base de fer [140]. Cette synthèse est normalement réalisée par voie hydrothermale classique. L'utilisation des micro-ondes dans ce cas permet de simplifier, d'accélérer et d'être plus efficace énergiquement vis-à-vis d'une synthèse hydrothermale classique. Cette approche de synthèse permet alors une nucléation plus homogène conduisant à l'obtention de nano-disques présentant une distribution en taille plus fine en un temps plus court. L'utilisation des micro-ondes provoque également un phénomène de dissolution du nano disque en fonction du temps d'irradiation. Un trou se forme en centre des nano-objets et s'élargit au fur et à mesure de l'application des micro-ondes dans le système comme on peut le constater sur la figure I.14. Ce phénomène de dissolution dépend notamment des concentrations en espèces réactives dans le milieu qui doivent atteindre une valeur optimale.

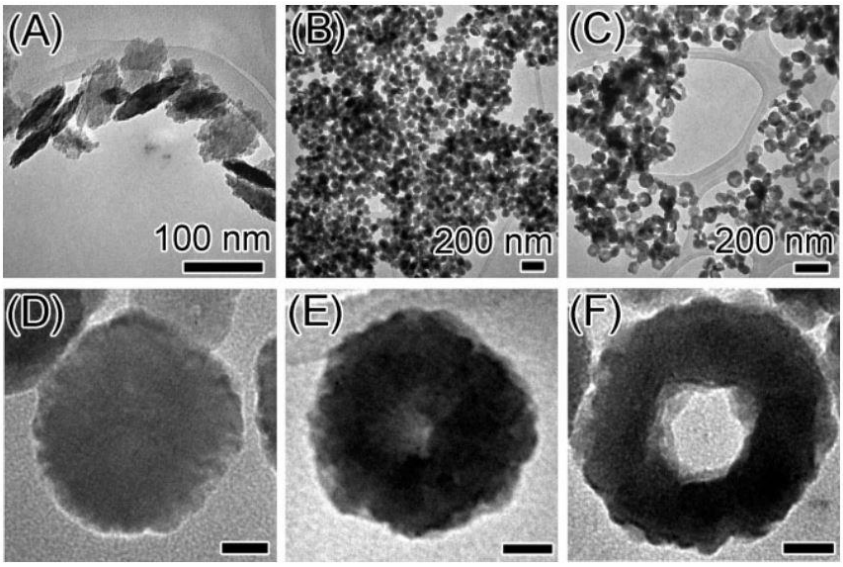


Figure I. 15. Image MET de l'évolution de la morphologie du composé obtenu α-Fe2O3 à 220°C après A) 10s, B) 50s, C) 5min, d'irradiation. Image MET de la formation du nano anneau après D) 50s, E) 100s, F) 25min d'irradiation. Echelle D-F : 20 nm.

De par ses caractéristiques, cette technique peut s'appliquer à une très large gamme de synthèse de nanoparticules. Ainsi, on dénombre des utilisations dans de nombreux solvants, qu'ils soient utilisés seuls ou en mélange binaire [141]. L'inconvénient de cette technique réside dans le manque de précision concernant les conditions opératoires répertoriées dans les publications existantes. La reproductibilité du procédé devient alors difficile, ce qui freine la mise en lumière des mécanismes mis en jeu lors de la nucléation, et de la croissance des nanostructures.

I.3.3. Introduction au sol-gel non hydrolytique pour la synthèse de nanoparticules

Dans le procédé sol-gel non hydrolytique, la transformation du précurseur a lieu dans un solvant organique en l'absence d'eau. Cette technique permet notamment d'élargir la liste des précurseurs utilisables. En plus des traditionnels sels halogénés de métaux et des alcoxydes, il est possible d'utiliser des acétates et des acétylacétonates de métaux ainsi que des composés

organométalliques. Dans le cas des composés organométalliques, la transformation se base davantage sur une décomposition thermique qu'une transition sol-gel à cause de la présence des liaisons métal-carbone.

L'étude de cette voie de synthèse s'est popularisé à partir du milieu du XIXème siècle lorsque des chercheurs se sont intéressés aux réactions entres des sels de chlorures et l'alcool. Ebelmen, en 1848, démontre qu'il est possible de former un gel de silice à partir de tétrachlorure de silicium en présence d'éthanol [142]. De nombreuses années plus tard, Dearing et Reid proposent deux voies sol-gel, aqueuse et non-aqueuse permettant de former des gels de silices en se basant sur l'idée qu'ils pouvaient présenter des capacités d'absorption différentes [143]. Bien que les résultats n'aient montré aucune différence significative, cette technique de synthèse s'est fortement popularisée. Deux voies de recherches se sont alors distinguées : une se basant sur la formation de gel métal-oxyde et l'autre sur la préparation de poudre métal-oxyde. Suite à ces travaux, la formation de composés nanométriques a été observée puis étudiée dans le cas de nanoparticules d'oxyde de titane par trois groupes indépendants en 1999 [144]–[146]. La recherche dans le domaine s'est par la suite intensifiée, augmentant rapidement la famille des nanoparticules d'oxyde obtenue par voie non hydrolytique. On compte désormais, en plus des oxydes simples et binaires, des composés multi-métalliques et dopés.

Le procédé sol-gel en milieu aqueux implique une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation conduisant à la formation de ponts oxo. Par contre, en milieu non-aqueux, l'atome d'oxygène pontant provient soit du solvant organique utilisé (alcool, éther, cétone ou aldéhyde) soit directement du précurseur utilisé (acétate, acétylacétonate…). Dans ce cas, seul cinq mécanismes de réaction décrits sur la figure I.15 ont été retenus :

- Elimination d'halogénure d'alkyl (Eq 3.1 : Réaction entre un halogénure métallique et un alcoxyde de métaux)
- Elimination d'éther (Eq 3.2 : Réaction entre deux alcoxydes de métaux)
- Condensation du groupement carboxylate (Eq 3.3 : Elimination d'ester et d'amide par réaction d'un alcoxyde de métaux avec un carboxylate ou un alcool et par analogie avec un amide)
- Couplage C-C d'alcool benzylique et de molécules d'alcoxyde (Eq 3.4 : Possible en mélange complexe avec des métaux ayant une forte acidité de Lewis tel que Nb, Y ou Ce)

- Condensation Aldol (Eq 3.5 : Dans le cas où un composé acétone est utilisé en tant que solvant)

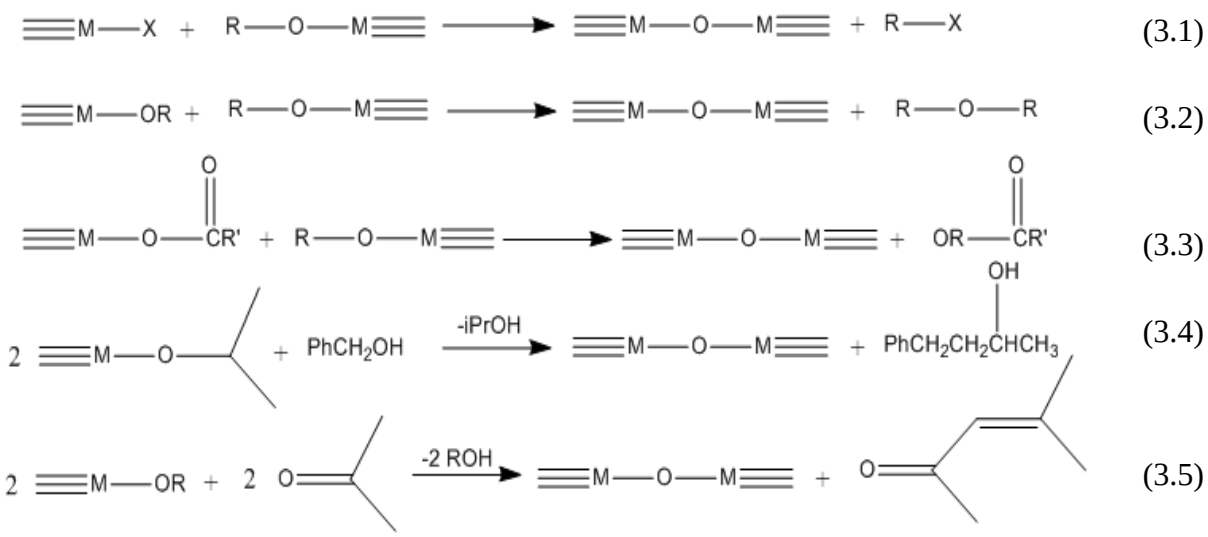


Figure I. 16. Réactions principales lors du processus de sol-gel non hydrolytique résultant dans la formation d'une liaison métal-oxygène-métal. Elimination d'un halogénure d'alkyl (Eq. 4.1), élimination d'éther (Eq. 4.2), élimination d'ester (Eq. 4.3), couplage C-C (Eq. 4.4) et réaction de condensation d'aldol (Eq. 4.5).

I.3.4. Différentes approches de synthèse

Deux techniques se sont développé pour la synthèse sol-gel de nanoparticules en milieu non-aqueux. On distingue la synthèse assistée par des surfactants de la synthèse contrôlée par le solvant. Les principales différences entre ces deux approches relèvent de la présence ou non de surfactants ainsi que de la température nécessaire à la réaction pour former les nanoparticules.

La synthèse assistée par des surfactants a généralement lieu à des températures de l'ordre de 150 à 350 °C. À cette température, on assiste à la transformation des précurseurs en nanoparticules d'oxyde métallique directement stabilisés par les surfactants. On obtient directement un colloïde stable dans son solvant. Largement développée pour la synthèse de

nanocristaux semi-conducteurs [147], cette technique est aussi utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium réalisée par Damien Hudry en 2014 dont les détails seront donnés par la suite [148]. Il est aussi possible de réaliser la synthèse par micro-onde de nanoparticules d'UO_2 avec assistance de surfactants [149]. En comparaison, la synthèse contrôlée par le solvant permet d'obtenir des nanoparticules dans des milieux moins complexes. Il est alors plus aisé de résoudre les mécanismes de formation des nanoparticules et d'obtenir des composés de très haute pureté [150]. De plus, cette technique s'effectue d'ordinaire entre 50 et 200 °C. On peut donc qualifier cette méthode de synthèse de chimie douce vis-à-vis de celle contrôlée par le solvant. Cependant, l'absence de surfactant provoque généralement un fort phénomène d'agrégation pouvant être amélioré ultérieurement par une post-fonctionnalisation des nanoparticules.

Ces deux techniques sont complémentaires, car chacune présente de nombreux avantages et inconvénients résumés dans la table I.4.

	Synthèse assistée par des surfactants	Synthèse contrôlée par le solvant
Avantage	→Bon contrôle de la taille des cristallites →Faible distribution en taille des nanoparticules →Bon contrôle de la morphologie →Faible agglomération →Bonne dispersion	→Faible taux d'impuretés organiques →Peu d'accessibilité de la surface des nanoparticules →Méthode de synthèse simple et versatile
Limitation	→Fort taux d'impuretés organiques →Toxicité des surfactants →Peu d'accessibilité de la surface des nanoparticules →Mélange réactionnel complexe	→Mauvais contrôle de la taille des cristallites →Large distribution en taille des nanoparticules →Forte agglomération →Dispersion limitée

Table I. 4. Différences de propriétés entre la synthèse assistée par des surfactants et la synthèse contrôlée par le solvant.

Cependant, bien que de nombreuses voies de synthèse non-aqueuse sont aujourd'hui employées, les différents mécanismes menant au phénomène de nucléation – croissance de nanoparticules ou de nanostructures restent en grande partie incompris. À la différence pour milieu aqueux grâce aux théories classiques de nucléation. Cette incompréhension est aussi valable pour la relation entre un système de synthèse et la morphologie finale des cristaux obtenus [116].

I.3.5. Synthèse des oxydes d'actinides par sol-gel non hydrolytique

La synthèse de nanoparticules d'oxyde d'actinide est un domaine de recherche relativement récent, car les premiers nanocristaux d'oxyde d'uranium de taille et de forme contrôlées ont été décrits par l'équipe de Cao *et al.* en 2006 [151]. Durant cette synthèse, de l'acetylacétonate d'uranyl(VI) est mis sous agitation en présence d'1-Octadécène et d'acide oléique puis chauffé jusqu'à 150 °C en utilisant une rampe de température de 50 °C/min. L'oleylamine est ajoutée lorsque le mélange brun obtenu est revenu à température ambiante avant d'être à nouveau mise en température à 29 5°C (35 °C/min) pendant 5 minutes. Les nanocristaux obtenus après précipitation à l'acétone ont un diamètre de 5,4 nm avec un écart-type de 2,6 %. En 2011, cette même équipe synthétise avec succès des nanocristaux hétérométalliques d'oxyde d'uranium et d'indium [152] afin d'étudier les mécanismes mis en jeu lors des synthèses par voie sol-gel non hydrolytique. Ils ont ainsi pu proposer une loi empirique sur la détermination des faces cristallographiques d'accroche des molécules organiques lors de la croissance de nanocristaux. Leurs travaux ont ensuite été repris par Hudry *et al*. conduisant à la formation des nanocristaux d'oxyde de thorium. Pour ce faire, il a été nécessaire de travailler dans un mélange quaternaire (précurseur d'uranium ; dibenzylether ; oleylamine ; acide oléique) permettant la nucléation et la croissance des nano-objets [6]. Lors de cette étude, les auteurs ont mis en évidence l'impact du précurseur de thorium sur la morphologie des nanoparticules à l'inverse de ce qui est observé pour l'uranium. Hudry *et al.* ont poursuivi leurs études en réalisant la synthèse de nanoparticules d'oxydes mixtes d'actinides. Cette étude a également mis en évidence l'influence de la nature et la quantité des précurseurs métalliques sur la morphologie des nano-objets (figure I.16) [148]. La présence d'oxyde de thorium provoque la transformation progressive des nanoparticules sphériques

d'oxyde d'uranium en nano-objets facettés puis en haricots branchés avant d'aboutir à la formation de bâtonnets pour le taux d'oxyde de thorium le plus élevé.

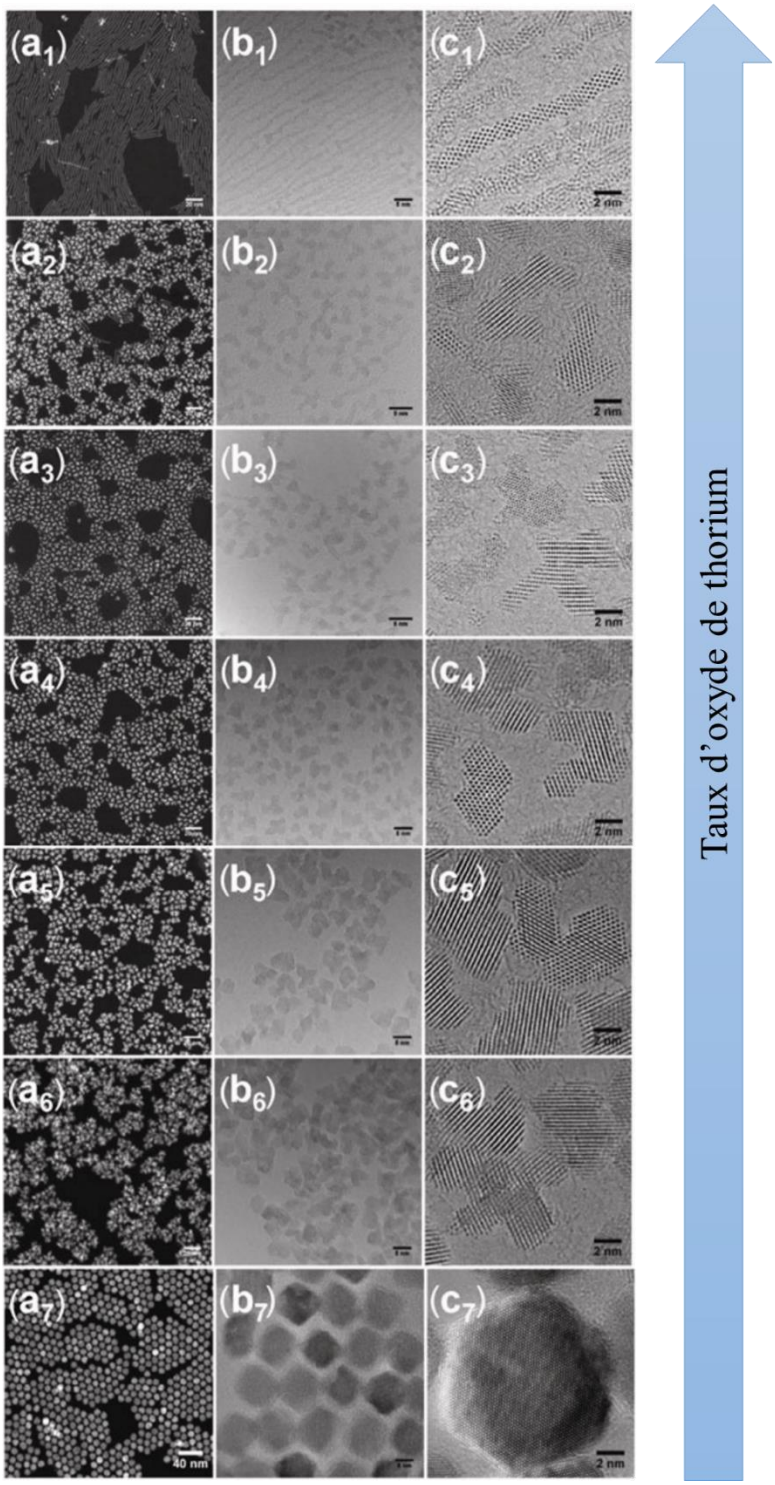


Figure I. 17. Images STEM, MET et MET-HR des nano cristaux d'oxyde mixte de thorium/uranium en fonction du taux d'oxyde de thorium [148].

Toutes les méthodes de synthèses citées précédemment permettent l'obtention de nanoparticules calibrées. Ces nanoparticules peuvent alors être considérées comme des entités nanométriques à part entière d'une structure à plus grande échelle. Ce domaine d'étude est considéré depuis de nombreuses décennies dans le but de maîtriser le plus possible les propriétés finales souhaitées d'un matériau. Il est tout à fait envisageable que suite à l'assemblage, les matériaux micrométriques conservent les propriétés des entités nanométriques qui les composent. Il est alors possible de synthétiser des matériaux modèle dont la composition, l'assemblage et l'organisation sont parfaitement contrôlés afin de maîtriser les propriétés à l'échelle micrométrique. La prochaine partie de ce chapitre sera donc dédiée aux matériaux nanostructurés, en particulier sur leurs méthodes d'obtention.

I.4. Les matériaux nanostructurés

Des techniques ont été mises en place afin de produire des édifices micrométriques à partir de particules ou d'entités nanométriques. On obtient alors des composés nanostructurés qui peuvent être organiques [153], inorganiques [154] ou hybrides tel que les Metal-Organique-Frameworks (MOFs) [155]–[157] ou les matériaux lamellaires [158]. Ceux-ci peuvent être synthétisés de différentes manières dont les techniques principales reposent sur des interactions physiques réversibles ou chimiques non-réversibles.

I.4.1. Généralité sur les matériaux nanostructurés

On considère un matériau nanostructuré lorsque celui-ci intègre des entités présentant des dimensions nanométriques (< 100 nm). Ces entités peuvent être des polymères, des dendrimères, des nano cristaux, des nanotubes ou des nanoparticules par exemple. Dans le cas des nanoparticules, la formation contrôlée de ces entités est importante afin de produire des blocs de constructions nanométriques homogènes en taille et en composition chimique. Les matériaux nanostructurés sont classés dans différentes catégories en fonction du nombre de dimensions qu'ils possèdent à l'échelle nanométrique. On distingue alors les matériaux à une dimension telles que les couches ou les structures lamellaires, ceux a deux dimensions dont les matériaux en filament puis les matériaux en trois dimensions qui sont formés à partir de cristallites nanométriques ou de nanoparticules. Ces matériaux peuvent être cristallins, quasi cristallins, amorphes ou polyphasés. Une classification plus précise a été mise en place par Gleiter en prenant en compte la composition, la morphologie et la distribution de nanocristaux composant les matériaux [159] comme on peut le voir sur la figure I.17.

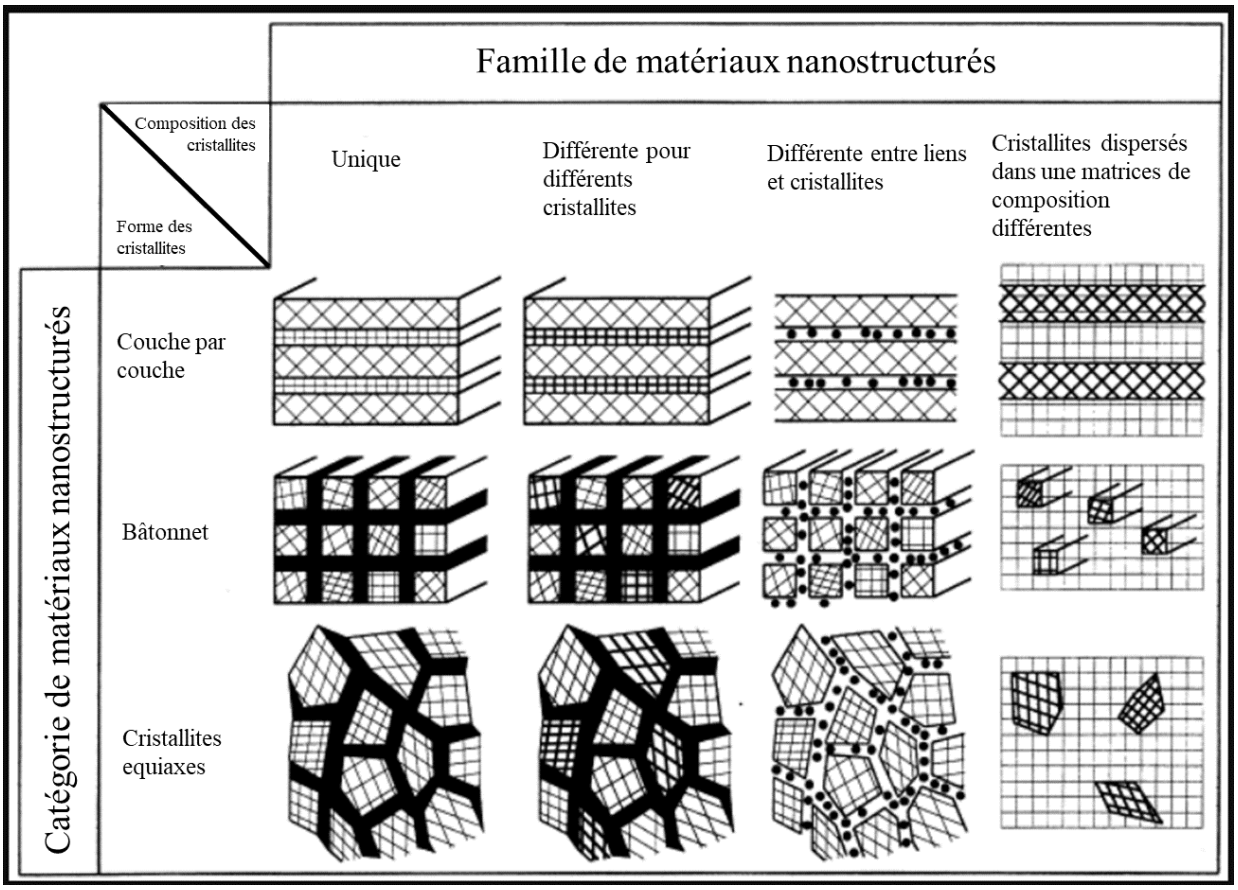


Figure I. 18. Tableau récapitulatif des différentes classes de matériaux nanostructurés en fonction de la forme des cristallites ainsi que de la composition [159].

I.4.2. Synthèses

La synthèse de nanomatériaux ou de nanostructures est un domaine vaste, la plupart des techniques de synthèse mis en œuvre pour ce type de matériaux sont de type bottom-up. On peut cependant distinguer différents procédés. Les procédés dits physiques s'appuient principalement sur des phénomènes d'évaporation – condensation alors que ceux dits chimiques mettent en œuvre des réactions chimiques parfois couplées avec des interactions faibles créant une sur-structure à l'échelle micrométrique.

I.4.2.1. Procédés physiques

I.4.2.1.1. Déposition physique en phase vapeur (PVD)

La déposition physique en phase vapeur aussi appelée procédé couches minces est une technique de déposition atomique dans laquelle un solide ou un liquide est vaporisé sous forme d'atomes ou de molécules. Cette technique est fortement utilisée dans le domaine de la microélectronique [160] mais tend désormais à la fabrication de matériaux nanostructurés de tout type. Ces entités sont transportées sous forme de vapeur à travers du vide, par une faible pression de gaz ou un plasma jusqu'à un substrat afin de se condenser. Typiquement, ce procédé est utilisé pour déposer des couches minces allant de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres d'épaisseur. En alternant les couches minces avec différents matériaux, il est alors possible de former un matériau nanostructuré hétérométallique comme on peut le voir sur la figure I.18 tiré des travaux de thèse d'Andréa Pérez [161]. Sur la figure, on peut voir l'alternance de couches minces à base alliage d'aluminium-manganèse et d'aluminium-magnésium avec une épaisseur de 15 nm déposées par PVD.

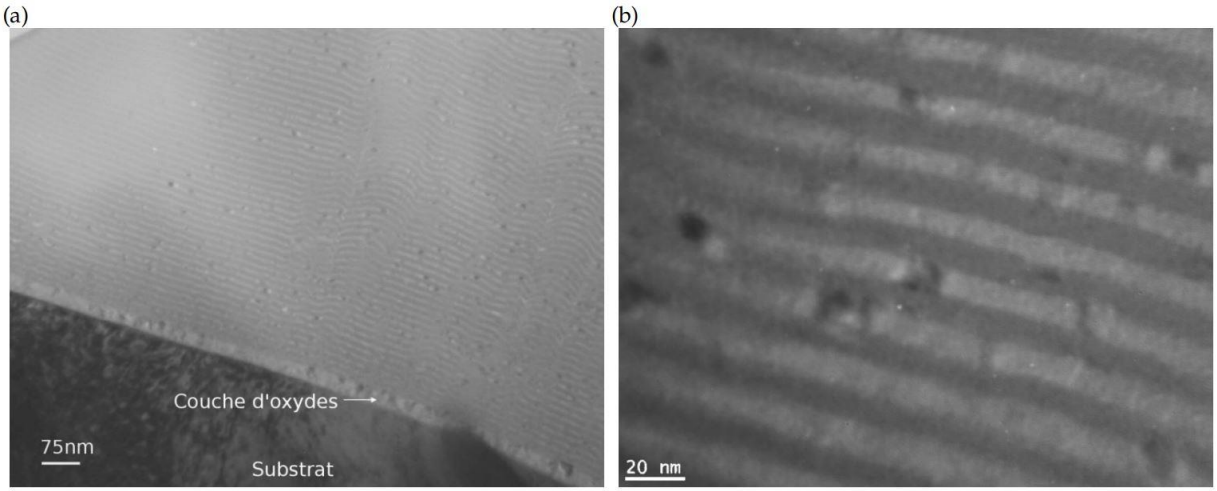


Figure I. 19. Micrographie MET de l'architecture Al-Mn/Al-Mg de 15 nm

On distingue plusieurs variantes de ce procédé comme on peut le voir sur la figure I.19. Ces différences viennent pour la plupart du mode de vaporisation de la cible à déposer.

- L'évaporation sous vide (vacuum evaporation) est réalisée par une vaporisation thermique sans collision des atomes à déposer, ce qui permet un dépôt en « ligne de mire » c'est-à-dire suivant une ligne directrice perpendiculaire à la source (a). Cette technique est le plus couramment utilisée pour la formation de dépôt d'interférence optique ou de film conducteur.
- La déposition dans un environnement plasma (sputter deposition) résulte d'une voie non-thermique (b-c). Elle consiste en un dépôt par éjection d'atome de la cible grâce à un bombardement d'ions accélérés grâce au plasma. Elle a été développée dans le but de déposer des couches minces métalliques sur des matériaux semi-conducteurs.
- La déposition sous arc électrique (g-h) utilise un fort courant électrique sous une faible tension afin de vaporiser une électrode cathodique (arc cathodique) ou anodique (arc anodique). Cette vaporisation provoque une forte ionisation de la vapeur à déposer sur le substrat ce qui accélère le dépôt. Elle est utilisée uniquement pour des dépôts de matériaux durs ou décoratifs.
- Le plaquage ionique (e-f-g) aussi appelé ion-assisted deposition (IAD) ou ion vapor deposition (IVD) utilise un bombardement d'ion périodique ou continu afin de modifier et de contrôler les propriétés finales du film déposé. La vaporisation peut se faire de toutes les manières citées précédemment. Cette technique peut être utilisée dans toutes les applications citées ci-dessus.

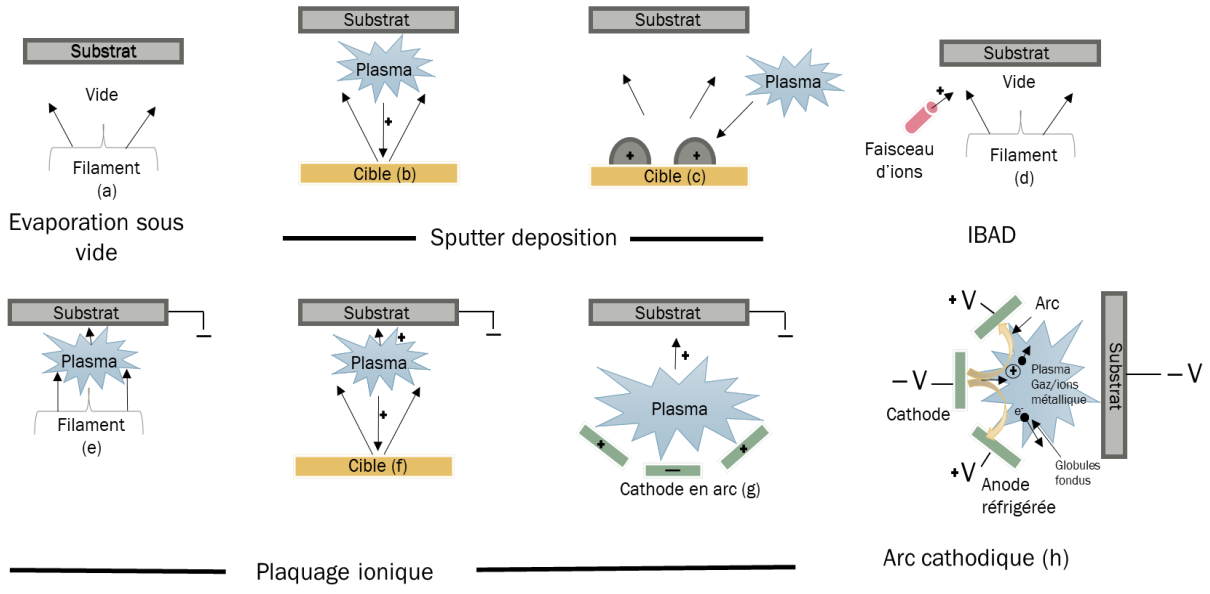


Figure I. 20. Technique de dépôt PVD : a) Evaporation sous vide, b-c) Déposition par éjection en environnement plasma, d) déposition assistée par faisceau d'ions, e) Plaquage ionique en environnement plasma sous évaporation thermique, f) plaquage ionique par éjection d'atome, g) Plaquage ionique par vaporisation sous arc, h) déposition par éjection sous vide

I.4.2.2. Procédés chimiques

I.4.2.2.1. Croissance par la méthode vapeur-liquide-solide

La technique par croissance vapeur-liquide-solide est la technique la plus utilisée pour la fabrication de nanomatériaux inorganiques 1D. Découverte par Wagner *et al* en 1964 [162], ils décrivent la croissance de bâtonnets de silice selon le plan 111 sur un substrat de silice initiée par une goutte d'alliage Au-Si. La taille de ces bâtonnets est de 0,2 µm de long pour 1 nm de large.

Le mécanisme de croissance du matériau nanostructuré est catalysé par la présence de la goutte d'alliage. Dans un premier temps, l'espèce à faire croître est décomposée thermiquement afin de produire une vapeur chargée d'espèces hautement réactives (précurseurs). Cette vapeur, chargée de précurseurs réactifs, entre en contact avec le catalyseur (goutte d'Au-Si) puis est dissoute dans le catalyseur liquide. Les précurseurs peuvent alors migrer dans cette goutte d'alliage afin de se réorganiser à la surface du substrat comme

schématisé sur la figure I.20. Le nano filament croît alors verticalement selon un plan unique entre le substrat et le catalyseur.

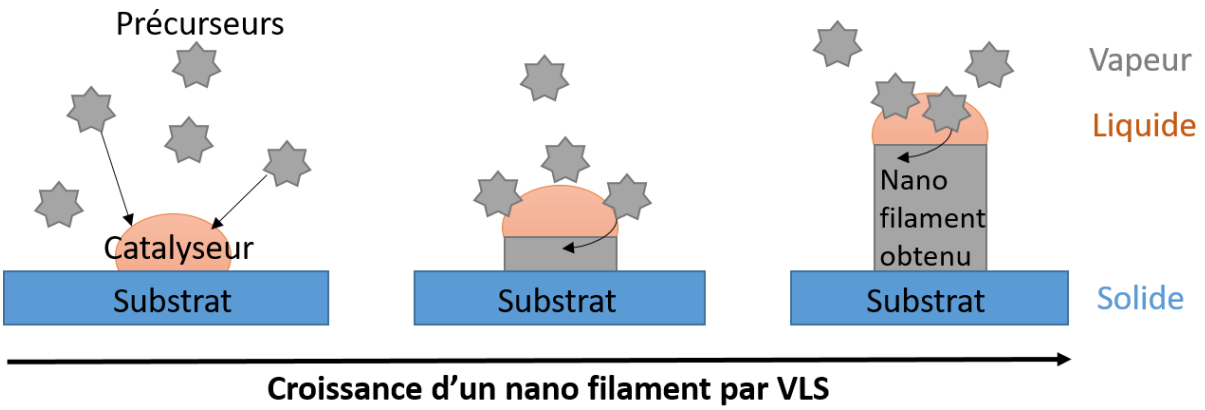


Figure I. 21. Schéma du mécanisme vapeur-liquide-solide

Cette méthode de croissance est largement utilisée pour la fabrication de conducteur métallique de type IV ou III-V. Cette morphologie permet d'obtenir d'excellentes propriétés électriques et optiques comme constater avec In_2O_3, SnO_2 et ZnO [163]–[165].

I.4.2.2.2. Croissance assistée par les germes

Cette technique est principalement utilisée pour la synthèse de nanoparticules, car elle est un exemple typique d'un processus de nucléation hétérogène. C'est-à-dire qui apparaît sur des sites de nucléation préférentiels (interfaces pré-existantes, phases ayant préalablement nucléées, défauts de surface, impuretés, bulles, radiation). La nucléation hétérogène s'oppose à la nucléation homogène qui est un événement stochastique où il existe la même probabilité de formation d'un nucléus critique dans tout élément de volume ou de surface (fluctuations de densité, composition ou d'entropie, une propriété intrinsèque).

Celle-ci a lieu en deux temps : la nucléation de germe en solution grâce aux précurseurs de métaux, aux agents réducteurs et aux agents limitants la croissance. Puis la mise en présence

de ces germes avec les précurseurs de métaux nobles nécessaires à la croissance de la nanoparticule. Cette technique permet de diminuer fortement l'énergie d'activation de la réduction du métal vis-à-vis d'une nucléation homogène. Par conséquent, elle ne permet que la croissance auto catalytique d'atomes métalliques sur les germes préexistants. C'est de cette façon que des nano bâtonnets d'or sont synthétisés en présence de bromure de cétylméthylammonium (CTAB) et d'acide ascorbique. La présence de germes d'or dans le milieu permet de catalyser la réduction d'Au^+ en Au^0 [166]. Le CTAB se coordonne ensuite sur les faces 100 du germe afin de permettre la croissance par les faces 111 comme cela est représenté sur la figure I.21.

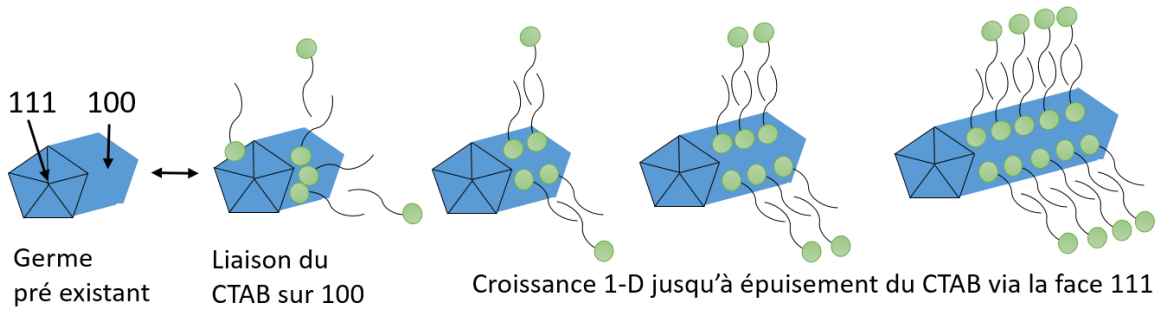


Figure I. 22. Croissance assistée par les germes et par surfactant d'un nano bâtonnet d'or.

Cette méthode peut aussi être modifiée à volonté et adaptée à la synthèse de matériaux nanostructurés. Par exemple, la croissance sur support peut être réalisée sur des plaques d'ITO (indium tin oxide In_2O_3+ SnO_2). La plaque est dans un premier temps immergée dans une solution favorable à la fabrication de germe. Ceux-ci seront créés à la surface de la plaque d'ITO afin de servir de point de croissance. Dans un second temps, la plaque est plongée dans une solution contenant un surfactant permettant de contrôler la croissance, un agent réducteur et un précurseur métallique, conduisant ainsi à la formation des entités nanométriques sur le support. Cette technique de synthèse peut conduire à la croissance de nanostructures bimétalliques comme c'est le cas dans les travaux de Prieto *et al.* en 2012 en recouvrant des plaques d'ITO de nano-objets à base d'argent, de nickel et de mélange argent/nickel de 20 à 30 nm [167]. Ainsi, on dénombre de nombreuse publications faisant référence à l'utilisation de cette

technique de synthèse. Cependant, il semble qu'elle n'ait été utilisée que pour la synthèse de nanomatériaux à base de métaux nobles ou de platinoïde [168]–[172].

I.4.2.2.3. Metal-Organic-Framework (MOFs)

Le terme polymère de coordination a émergé dans les années 1960 pour désigner des matériaux composés d'un métal et d'un ligand organique. Quelques dizaines d'années plus tard, Hoskins et al., publiaient la synthèse d'un composé hybride cristallin tridimensionnel appelé Metal-Organic Framework [173]. Le terme MOF est alors utilisé pour décrire un polymère de coordination à la fois poreux et cristallin [174]. Il est défini de manière générale comme un matériau poreux construit à partir de liaisons covalentes entre un ion métallique (SBU : Secondary Building Unit) et des ligands organiques pontants possédant deux fonctions coordinantes [175] comme cela est visible sur la figure I.24.

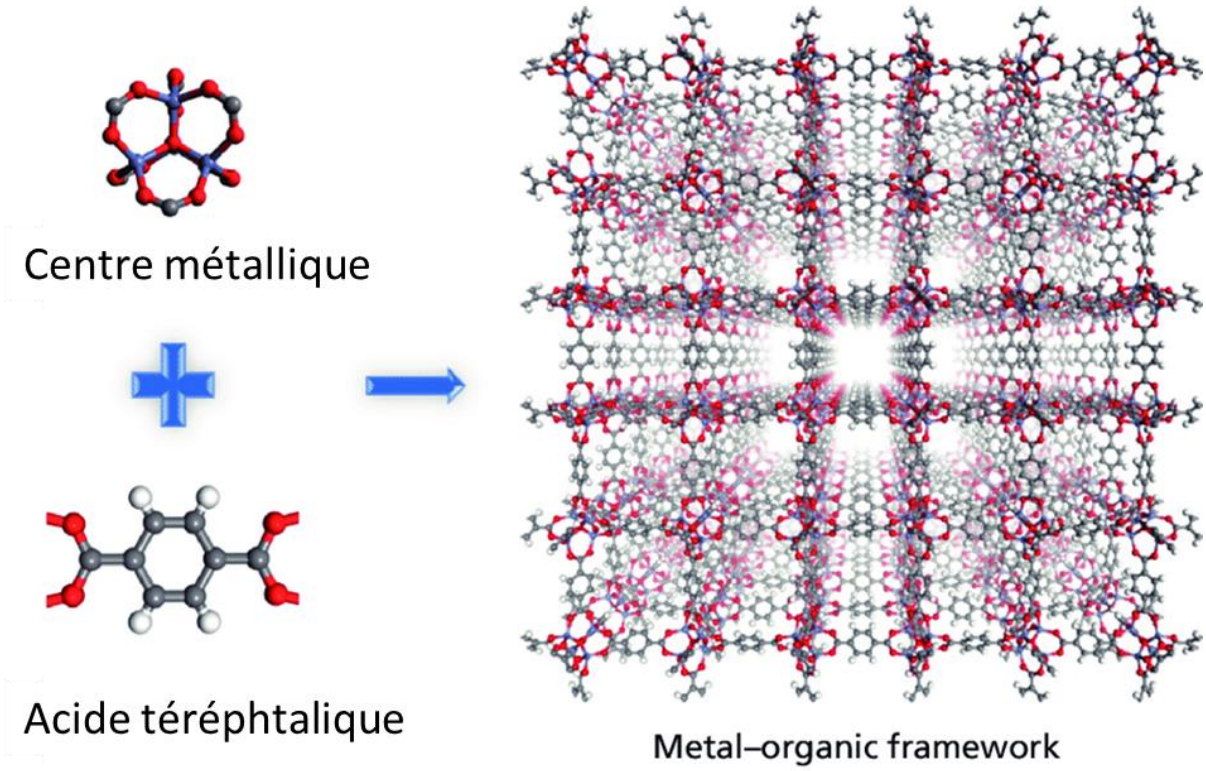


Figure I. 23. Illustration de la structure du MOF-5 construit à partir de zinc et de l'acide téréphtalique [176].

Plusieurs voies de synthèse ont été développées pour la conception des MOFs. Il a été prouvé qu'à partir d'une même solution initiale, il était possible d'obtenir différents matériaux en fonction des conditions opératoires [177]. On distingue alors la synthèse solvothermale impliquant l'utilisation d'un solvant de réaction (dans le cas de l'eau, la synthèse est de type hydrothermale.) chauffé au minimum à sa température d'ébullition dans un autoclave, et la synthèse dite non-solvothermale permettant une réduction de la température de synthèse à des températures inférieures à l'ébullition du solvant [178]. Dans ces deux voies de synthèse, le métal est introduit généralement sous forme de sel ou de clusters. Il est également reporté dans la littérature des synthèses de MOFs par micro-onde [179] et par sonochimie [180]. Ces deux voies en particulier ont montré qu'il était possible soit d'obtenir des cristaux beaucoup plus grands et de morphologies différentes soit de diminuer significativement le temps de synthèse [181], [182]. Il existe également des synthèses par mécano-chimie évitant ainsi l'utilisation de solvant [183] ou par voie électrochimique dans l'optique de synthèses en flux continue [184].

I.4.2.2.4. Auto assemblage

L'auto assemblage peut faire intervenir différents processus, mais tire profit dans tous les cas de la nature des ligands organiques qui constituent la couche stabilisant les nanoparticules. Dans le cas d'une évaporation, qui est la technique la plus simple pour assembler des objets colloïdaux sur une surface par exemple, le phénomène de retrait du solvant est généralement lent et irréversible. Les motifs ainsi assemblés sont donc hautement organisés (figure I.22). Les forces d'attraction sont faibles, ce sont des interactions de type Van der Waals. Cependant, celles-ci deviennent prépondérantes si le solvant s'évapore lentement, forçant ainsi le système à s'organiser. Ce phénomène observé pour la première fois par Denkov *et al*, avec des nanoparticules d'Ag_2S, montre que le choix du solvant ou la taille des nanoparticules ainsi que l'état de stabilité dans laquelle elles sont, impactent la morphologie finale des assemblages obtenus [185]. Cette technique est une stratégie intéressante, car en plus d'être simple et robuste, elle requiert de très faibles quantités de suspension colloïdale (µl). Cependant, elle nécessite une très faible dispersion en taille et le contrôle des paramètres telle que la vitesse et la direction de retrait de la ligne de contact de l'évaporation sont difficiles à contrôler.

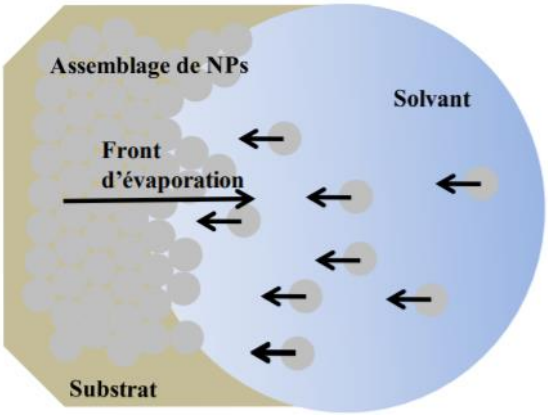


Figure I. 24. Schéma représentant un auto assemblage par évaporation d'une solution de nanoparticules sur un substrat [186].

Les forces de Van der Waals ne sont pas les seules à être mises à profit pour l'obtention d'auto-assemblage de nanoparticules. Les interactions électrostatiques permettent elles aussi de créer des assemblages nanostructurés. Ces assemblages peuvent être de type couche par couche afin de produire des matériaux possédant des propriétés optiques et électroniques telles que des diodes électroluminescentes ou des capteurs [187], [188]. La production de cristaux nanostructurés a aussi été étudiée par ces techniques notamment avec de l'or et de l'argent. Le principe consiste à synthétiser des nanoparticules d'Au^0 et d'Ag^0 puis à réaliser un échange de ligand à leur surface afin d'y placer des molécules organiques cationiques et anioniques [189]. Une fois les nanoparticules mises en contact dans des proportions équivalentes, on atteint le point d'électroneutralité ce qui permet l'assemblage des nanoparticules et leur précipitation. Il est alors possible d'obtenir des morphologies différentes et modulables (figure I.23). La concentration en nanoparticules, la polydispersité et le pH permettent quant à eux d'influencer la taille des cristaux nanostructurés obtenus [190], [191].

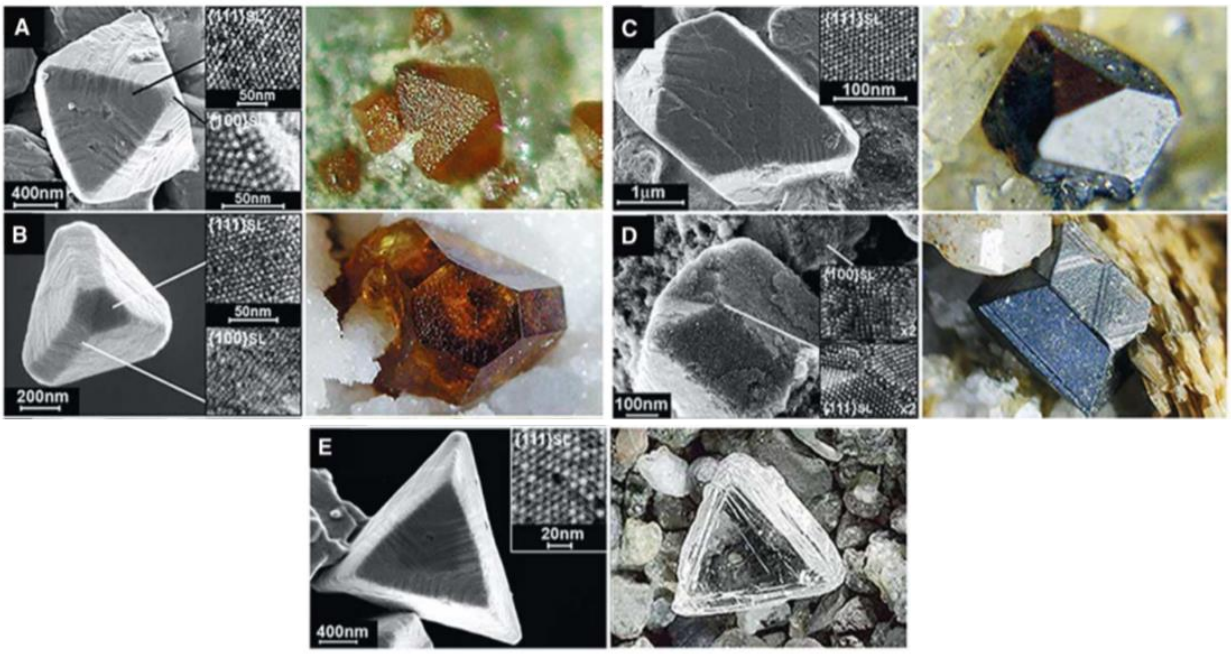


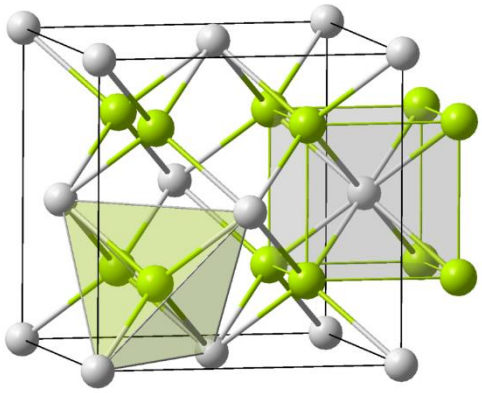
Figure I. 25. Différentes morphologie de cristaux d'AuMUA-AgTMA ainsi que leurs équivalents macroscopiques [192].

I.4.2.2.5. Couplage chimique

L'assemblage par couplage chimique est un procédé d'assemblage extrêmement puissant pour créer des matériaux nanostructurés [193], [194]. Cette technique fait appel à la fois à des interactions covalentes par formation d'une liaison chimique mais aussi non-covalentes au travers de la fonctionnalisation des surfaces des nanoparticules par des ligands adaptés. Les fonctionnalités chimiques terminales, ainsi, présentes à la surface des nanoparticules et des surfaces de greffages permettent aux entités d'interagir et de guider l'assemblage et l'organisation des nanostructures. Par exemple, il est possible de greffer de façon localisée des nanoparticules d'or sur des surfaces grâce aux affinités chimiques entre les ligands portés par les nanoparticules et la surface ou inversement entre la nanoparticule et les ligands disposés sur la surface [195]. Ce procédé présente un inconvénient majeur induit par la formation des liaisons covalentes, car les matériaux formés ne présentent pas de micro-réversibilité nécessaire à la formation d'assemblages hautement organisés.

I.6. Fiche résumé du chapitre I

Propriétés des oxydes



- ✓ Structure *Fm3m* pour la gamme des oxydes étudiés lors de ses travaux
- ✓ Système uranium-oxygène présentant une large gamme d'états d'oxydation possibles
- ✓ Système thorium-oxygène stable en +IV

Synthèses de particules et de nanoparticules d'oxyde d'actinides

Particules

- ✓ Voies sèches : inhomogène
- ✓ Voies humides : bon contrôle morphologique et de composition mais gamme de taille limitée et impossibilité d'obtenir UO_2

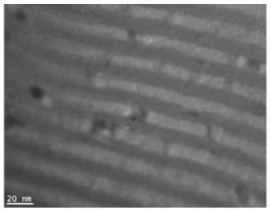
Nanoparticules : Voie sol-gel non hydrolytique

	Synthèse assistée par des surfactants	Synthèse contrôlée par le solvant
Avantage	→ Bon contrôle de la taille et morphologie des cristallites → Faible distribution en taille des nanoparticules	→ Faible taux d'impuretés → Peu d'accessibilité de la surface → Méthode de synthèse simple et versatile
Limitation	→ Fort taux d'impuretés → Peu d'accessibilité de la surface → Mélange réactionnel complexe	→ Mauvais contrôle de la taille des cristallites → Large distribution en taille des nanoparticules

Matériaux nanostructurés

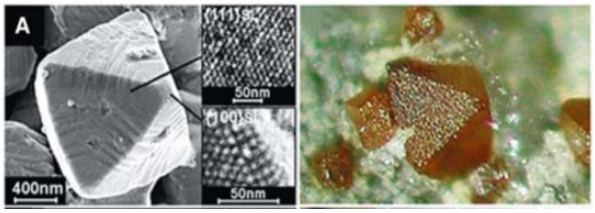
Procédés physiques

- ✓ Formation par évaporation sous vide
- ✓ Formation de composé multi métallique aisés
- ✓ Irréversible



Procédés chimique

- ✓ Excellent contrôle des morphologies finales
- ✓ Réversible (interactions faibles) ou irréversible (liaisons chimiques)



Référence bibliographique du Chapitre I

[1] M. Lecomte et B. Bonin, *Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*. CEA Saclay; Groupe Moniteur, 2008.

[2] R. Marini, D. Pantelis, C. Prioul, et L. Ledoux, « Traitement thermique superficiel des aciers frittés. Effet du traitement de surface par laser de puissance sur la microstructure et la tenue en fatigue des aciers frittés », *Matér. Tech.*, vol. 78, nº 9-10, p. 27-34, 1990, doi: 10.1051/mattech/199078090027.

[3] L. Olmos, « Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète », phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009.

[4] J.-L. Guillet, Y. Guerin, et B. Bonin, *Combustibles nucléaires*. CEA Saclay; Groupe Moniteur, 2008.

[5] S. M. Butorin, K. O. Kvashnina, J. R. Vegelius, D. Meyer, et D. K. Shuh, « High-resolution X-ray absorption spectroscopy as a probe of crystal-field and covalency effects in actinide compounds », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, nº 29, p. 8093-8097, juill. 2016, doi: 10.1073/pnas.1601741113.

[6] D. Hudry *et al.*, « Non-aqueous Synthesis of Isotropic and Anisotropic Actinide Oxide Nanocrystals », *Chem. – Eur. J.*, vol. 18, nº 27, p. 8283-8287, juill. 2012, doi: 10.1002/chem.201200513.

[7] N. Pinna, G. Garnweitner, P. Beato, M. Niederberger, et M. Antonietti, « Synthesis of Yttria-Based Crystalline and Lamellar Nanostructures and their Formation Mechanism », *Small*, vol. 1, nº 1, p. 112-121, janv. 2005, doi: 10.1002/smll.200400014.

[8] F. A. (Frank A. Cotton, 1930-2007, F. A. (Frank A. Cotton, et 1930-2007, *Advanced inorganic chemistry*. Wiley, 1999.

[9] T. Bahoueddine, « Beyond the Madelung-Klechkowski Rule of aufbau Orbital Filling Principle », *World J. Chem. Educ.*, p. 9.

[10] N. Aoyagi, G. Palladino, S. Nagasaki, et T. Kimura, « Optical Properties of Trinuclear Citrate Complexes Containing 4f and 5f Block Metals », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 91, nº 6, p. 882-890, mars 2018, doi: 10.1246/bcsj.20170419.

[11] P. Vitorge, « Chimie des actinides », *Ref : TIP180WEB - « Génie nucléaire »*, juill. 10, 1999. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/cycle-du-combustible-nucleaire-de-la-mine-a-la-fabrication-du-combustible-42201210/chimie-des-actinides-bn3520/ (consulté le mars 09, 2018).

[12] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. A*, vol. 32, nº 5, p. 751-767, sept. 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.

[13] K. N. Raymond et C. W. J. Eigenbrot, « Structural criteria for the mode of bonding of organoactinides and -lanthanides and related compounds », *Acc. Chem. Res.*, vol. 13, nº 8, p. 276-283, 1980.

[14] J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, S. H. Vollmer, C. S. Day, et V. W. Day, « Pentamethylcyclopentadienyl organoactinides. Trivalent uranium organometallic chemistry and the unusual structure of bis(pentamethylcyclopentadienyl)uranium monochloride », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, nº 17, p. 5075-5078, 1979.

[15] B. E. Bursten et R. J. Strittmatter, « f-Orbital to carbonyl 2π back-bonding: the electronic structures of (eta^5-C_5H_5)$_3$UCO and (eta^5-C_5H_5)$_3$UOC », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, nº 22, p. 6606-6608, 1987.

[16] J. G. Brennan, R. A. Andersen, et J. L. Robbins, « Preparation of the first molecular carbon monoxide complex of uranium, $(Me_3SiC_5H_4)_3UCO$ », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, nº 2, p. 335-336, 1986.
[17] N. Kaltsoyannis et P. Scott, « Evidence for actinide metal to ligand π backbonding. Density functional investigations of the electronic structure of [{(NH 2) 3 (NH 3)U} 2 (μ 2 -η 2 :η 2 -N 2)] », *Chem. Commun.*, vol. 0, nº 16, p. 1665-1666, 1998, doi: 10.1039/A803833C.
[18] R. A. Andersen, « Tris((hexamethyldisilyl)amido)uranium(III): preparation and coordination chemistry », *Inorg. Chem.*, vol. 18, nº 6, p. 1507-1509, juin 1979, doi: 10.1021/ic50196a021.
[19] P. L. Diaconescu, P. L. Arnold, T. A. Baker, D. J. Mindiola, et C. C. Cummins, « Arene-Bridged Diuranium Complexes: Inverted Sandwiches Supported by δ Backbonding », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, nº 25, p. 6108-6109, juin 2000, doi: 10.1021/ja994484e.
[20] M. Mazzanti, R. Wietzke, J. Pécaut, J.-M. Latour, P. Maldivi, et M. Remy, « Structural and Density Functional Studies of Uranium(III) and Lanthanum(III) Complexes with a Neutral Tripodal N-Donor Ligand Suggesting the Presence of a U−N Back-Bonding Interaction », *Inorg. Chem.*, vol. 41, nº 9, p. 2389-2399, mai 2002, doi: 10.1021/ic010839v.
[21] H. Nakai, X. Hu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, et K. Meyer, « Synthesis and Characterization of N-Heterocyclic Carbene Complexes of Uranium(III) », *Inorg. Chem.*, vol. 43, nº 3, p. 855-857, févr. 2004, doi: 10.1021/ic035142j.
[22] P. Roussel et P. Scott, « Complex of dinitrogen with trivalent uranium », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, nº 5, p. 1070-1071, 1998.
[23] C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, et B. Sundman, « Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system », *J. Nucl. Mater.*, vol. 304, nº 2, p. 161-175, août 2002, doi: 10.1016/S0022-3115(02)00878-4.
[24] C. Guéneau *et al.*, « Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems », *J. Nucl. Mater.*, vol. 419, nº 1, p. 145-167, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.07.033.
[25] R. J. M. Konings et O. Beneš, « The Thermodynamic Properties of the f-Elements and Their Compounds. I. The Lanthanide and Actinide Metals », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 39, nº 4, p. 043102, oct. 2010, doi: 10.1063/1.3474238.
[26] B. T. M. Willis, « Positions of the Oxygen Atoms in UO2.13 », *Nature*, vol. 197, nº 4869, p. 755-756, févr. 1963, doi: 10.1038/197755a0.
[27] H. He et D. Shoesmith, « Raman spectroscopic studies of defect structures and phase transition in hyper-stoichiometric UO 2+x », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, nº 28, p. 8109-8118, 2010, doi: 10.1039/B925495A.
[28] J. M. Elorrieta, L. J. Bonales, N. Rodríguez-Villagra, V. G. Baonza, et J. Cobos, « A detailed Raman and X-ray study of UO 2+x oxides and related structure transitions », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, nº 40, p. 28209-28216, 2016, doi: 10.1039/C6CP03800J.
[29] K. Teske, H. Ullmann, et D. Rettig, « Investigation of the oxygen activity of oxide fuels and fuel-fission product systems by solid electrolyte techniques. Part I: Qualification and limitations of the method », *J. Nucl. Mater.*, vol. 116, nº 2, p. 260-266, juin 1983, doi: 10.1016/0022-3115(83)90110-1.
[30] B. T. M. Willis, « The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide », *Acta Crystallogr. A*, vol. 34, nº 1, p. 88-90, janv. 1978, doi: 10.1107/S0567739478000157.
[31] B. E. Schaner, « Metallographic determination of the UO2-U409 phase diagram », *J. Nucl. Mater.*, vol. 2, nº 2, p. 110-120, juin 1960, doi: 10.1016/0022-3115(60)90038-6.

[32] R. E. Latta et R. E. Fryxell, « Determination of solidus-liquidus temperatures in the uo2 + x system (−0.50 », *J. Nucl. Mater.*, vol. 35, nº 2, p. 195-210, mai 1970, doi: 10.1016/0022-3115(70)90100-5.
[33] R. E. Latta, E. C. Duderstadt, et R. E. Fryxell, « Solidus and liquidus temperatures in the UO2-ThO2 system », *J. Nucl. Mater.*, vol. 35, nº 3, p. 347-349, juin 1970, doi: 10.1016/0022-3115(70)90219-9.
[34] D. Manara, C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Lewis, et M. Brykin, « Melting of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide », *J. Nucl. Mater.*, vol. 342, nº 1, p. 148-163, juin 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.002.
[35] W. Van Lierde, J. Pelsmaekers, et A. Lecocq-Robert, « On the phase limits of U4O9 », *J. Nucl. Mater.*, vol. 37, nº 3, p. 276-285, déc. 1970, doi: 10.1016/0022-3115(70)90157-1.
[36] K. Gotoo et K. Naito, « Study on U4O9—part I. An anomaly of the heat capacity near the room temperature », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 26, nº 11, p. 1673-1677, nov. 1965, doi: 10.1016/0022-3697(65)90061-2.
[37] T. Ishii, K. Naito, et K. Oshima, « X-ray study on a phase transition and a phase diagram in the U4O9 phase », *Solid State Commun.*, vol. 8, nº 9, p. 677-683, mai 1970, doi: 10.1016/0038-1098(70)90194-8.
[38] N. Keiji, « Phase transitions of U4O9 », *J. Nucl. Mater.*, vol. 51, nº 1, p. 126-135, mai 1974, doi: 10.1016/0022-3115(74)90122-6.
[39] E. F. Westrum, Y. Takahashi, et F. Grønvold, « λ-Type Thermal Anomaly in Tetrauranium Enneaoxide at 348°K. », *J. Phys. Chem.*, vol. 69, nº 9, p. 3192-3193, sept. 1965, doi: 10.1021/j100893a515.
[40] B. Belbeoch, J. C. Boivineau, et P. Perio, « Changements de structure de l'oxyde U4O9 », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 28, nº 7, p. 1267-1275, juill. 1967, doi: 10.1016/0022-3697(67)90070-4.
[41] F. Grønvold, N. J. Kveseth, A. Sveen, et J. Tichý, « Thermodynamics of the UO2+x phase I. Heat capacities of UO2.017 and UO2.254 from 300 to 1000 K and electronic contributions », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 2, nº 5, p. 665-679, sept. 1970, doi: 10.1016/0021-9614(70)90042-X.
[42] K. Naito, T. Tsuji, et T. Matsui, « An electrical conductivity and X-ray study of a high-temperature transition in U4O9 », *J. Nucl. Mater.*, vol. 48, nº 1, p. 58-66, août 1973, doi: 10.1016/0022-3115(73)90078-0.
[43] H. Blank et C. Ronchi, « Electron diffraction of U4O9 », *Acta Crystallogr. A*, vol. 24, nº 6, p. 657-666, nov. 1968, doi: 10.1107/S0567739468001427.
[44] L. Desgranges, G. Baldinozzi, D. Simeone, et H. E. Fischer, « Structural Changes in the Local Environment of Uranium Atoms in the Three Phases of U4O9 », *Inorg. Chem.*, vol. 55, nº 15, p. 7485-7491, août 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b00654.
[45] G. C. Allen et N. R. Holmes, « A mechanism for the UO2 to α-U3O8 phase transformation », *J. Nucl. Mater.*, vol. 223, nº 3, p. 231-237, juin 1995, doi: 10.1016/0022-3115(95)00025-9.
[46] H. L. Girdhar et E. F. Westrum, « Lambda-type thermal anomaly in triuranium octaoxide at 482.7.deg.K », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 13, nº 4, p. 531-533, oct. 1968, doi: 10.1021/je60039a023.
[47] I. Tamotsu, N. Keiji, et O. Keichi, « Electrical conductivity study on phase transitions in U3O8 », *J. Nucl. Mater.*, vol. 35, nº 3, p. 335-344, juin 1970, doi: 10.1016/0022-3115(70)90217-5.
[48] I. Hideaki, S. Hisashi, et N. Keiji, « Lambda-type heat capacity anomalies in U3O8 », *J. Nucl. Mater.*, vol. 64, nº 1, p. 66-70, janv. 1977, doi: 10.1016/0022-3115(77)90009-5.

[49] K. Naito, H. Inaba, et S. Takahashi, « Phase transitions in U3O8−z: I, heat capacity measurements », *J. Nucl. Mater.*, vol. 110, nº 2, p. 317-323, oct. 1982, doi: 10.1016/0022-3115(82)90161-1.
[50] B. O. Loopstra, « The Phase Transition in a-U308 at 210°C », p. 3.
[51] B. O. Loopstra, « Neutron diffraction investigation of U3O8 », *Acta Crystallogr.*, vol. 17, nº 6, p. 651-654, juin 1964, doi: 10.1107/S0365110X6400158X.
[52] A. F. Andresen, « The structure of U3O8 determined by neutron diffraction », *Acta Crystallogr.*, vol. 11, nº 9, p. 612-614, sept. 1958, doi: 10.1107/S0365110X5800164X.
[53] R. J. Ackermann, A. T. Chang, et C. A. Sorrell, « Thermal expansion and phase transformations of the U3O8−z phase in air », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 39, nº 1, p. 75-85, janv. 1977, doi: 10.1016/0022-1902(77)80436-3.
[54] N. King, J. Boltersdorf, P. A. Maggard, et W. Wong-Ng, « Polymorphism and Structural Distortions of Mixed-Metal Oxide Photocatalysts Constructed with α-U3O8 Types of Layers », *Crystals*, vol. 7, nº 5, p. 145, mai 2017, doi: 10.3390/cryst7050145.
[55] Loopstra B. O. et Cordfunke E. H. P., « On the structure of α-UO3 », *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 85, nº 2, p. 135-142, sept. 2010, doi: 10.1002/recl.19660850204.
[56] P. C. Debets, « The structure of β-UO3 », *Acta Crystallogr.*, vol. 21, nº 4, p. 589-593, oct. 1966, doi: 10.1107/S0365110X66003505.
[57] R. Engmann et P. M. de Wolff, « The crystal structure of γ-UO3 », *Acta Crystallogr.*, vol. 16, nº 10, p. 993-996, oct. 1963, doi: 10.1107/S0365110X63002656.
[58] M. T. Weller, P. G. Dickens, et D. J. Penny, « The structure of δ-UO3 », *Polyhedron*, vol. 7, nº 3, p. 243-244, janv. 1988, doi: 10.1016/S0277-5387(00)80559-8.
[59] W. H. Zachariasen, « Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXIII. On the crystal chemistry of uranyl compounds and of related compounds of transuranic elements », *Acta Crystallogr.*, vol. 7, nº 12, p. 795-799, déc. 1954, doi: 10.1107/S0365110X54002472.
[60] E. H. P. Cordfunke et P. Aling, « System UO3+ U3O8: dissociation pressure of -UO3 », 1965, doi: 10.1039/TF9656100050.
[61] L. Nowicki, F. Garrido, A. Turos, et L. Thomé, « Polytypic arrangements of cuboctahedral oxygen clusters in U3O7 », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, nº 11, p. 1789-1804, nov. 2000, doi: 10.1016/S0022-3697(00)00057-3.
[62] F. Grønvold, « High-temperature X-ray study of uranium oxides in the UO2-U3O8 region », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 1, nº 6, p. 357-370, déc. 1955, doi: 10.1016/0022-1902(55)80046-2.
[63] C. A. Colmenares, « The oxidation of thorium, uranium, and plutonium », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 9, p. 139-239, janv. 1975, doi: 10.1016/0079-6786(75)90016-3.
[64] R. Benz, « Thorium-thorium dioxide phase equilibria », *J. Nucl. Mater.*, vol. 29, nº 1, p. 43-49, janv. 1969, doi: 10.1016/0022-3115(69)90125-1.
[65] S. D. Conradson *et al.*, « Local Structure and Charge Distribution in the UO2−U4O9 System », *Inorg. Chem.*, vol. 43, nº 22, p. 6922-6935, nov. 2004, doi: 10.1021/ic049748z.
[66] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, et P. Glatzel, « Chemical State of Complex Uranium Oxides », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, nº 25, p. 253002, déc. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.111.253002.
[67] F. N. Skomurski, J. W. Wang, R. C. Ewing, et U. Becker, « Charge distribution and oxygen diffusion in hyperstoichiometric uranium dioxide UO2+x (x⩽0.25) », *J. Nucl. Mater.*, vol. 434, nº 1, p. 422-433, mars 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.09.003.
[68] R. J. McEachern et P. Taylor, « A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C », *J. Nucl. Mater.*, vol. 254, nº 2, p. 87-121, avr. 1998, doi: 10.1016/S0022-3115(97)00343-7.

[69] B. T. M. Willis, « Structures of UO2, UO2+x andU4O9 by neutron diffraction », *J. Phys.*, vol. 25, nº 5, p. 431-439, mai 1964, doi: 10.1051/jphys:01964002505043100.
[70] C. R. A. Catlow et M. J. Norgett, « Shell model calculations of point defect formation energie in fluorite crystals », *J. Phys. Colloq.*, vol. 34, nº C9, p. C9-45-C9-48, nov. 1973, doi: 10.1051/jphyscol:1973906.
[71] G. C. Allen et P. A. Tempest, « Ordered defects in the oxides of uranium », *Proc R Soc Lond A*, vol. 406, nº 1831, p. 325-344, août 1986, doi: 10.1098/rspa.1986.0078.
[72] B. T. M. Willis, « Crystallographic studies of anion-excess uranium oxides », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 83, nº 7, p. 1073-1081, 1987, doi: 10.1039/F29878301073.
[73] B. Belbeoch, C. Piekarski, et P. Pério, « Structure de U4O9 », *Acta Crystallogr.*, vol. 14, nº 8, p. 837-843, août 1961, doi: 10.1107/S0365110X61002448.
[74] H. R. Hoekstra, S. Siegel, L. H. Fuchs, et J. J. Katz, « The Uranium–Oxygen System:$UO_{2.5}$ to U_3O_8 », *J. Phys. Chem.*, vol. 59, nº 2, p. 136-138, févr. 1955, doi: 10.1021/j150524a010.
[75] L. Desgranges *et al.*, « Influence of the U3O7 domain structure on cracking during the oxidation of UO2 », *J. Nucl. Mater.*, vol. 402, nº 2, p. 167-172, juill. 2010, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.05.014.
[76] L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Rousseau, J.-C. Nièpce, et G. Calvarin, « Neutron Diffraction Study of the in Situ Oxidation of UO2 », *Inorg. Chem.*, vol. 48, nº 16, p. 7585-7592, août 2009, doi: 10.1021/ic9000889.
[77] H. R. Hoekstra, S. Siegel, et F. X. Gallagher, « The uranium-oxygen system at high pressure », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 32, nº 10, p. 3237-3248, oct. 1970, doi: 10.1016/0022-1902(70)80206-8.
[78] B. O. Loopstra, « The structure of β-U3O8 », *Acta Crystallogr. B*, vol. 26, nº 5, p. 656-657, mai 1970, doi: 10.1107/S0567740870002935.
[79] R. Ducroux, Y. Couty, et J. C. Leroux, « The advanced Mimas process », *Nucl. Recycl. RECOD 98 5 Int. Nucl. Conf. Recycl. Cond. Dispos.*, 1998, Consulté le: sept. 03, 2020. [En ligne]. Disponible sur: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:32043428.
[80] P. Dehaudt, *Le combustible nucléaire et son état physico-chimique à la sortie des réacteurs*. CEA Saclay, Direction de l'information scientifique et technique, 2000.
[81] M. Bauer, Y. Marc, D. DeMarc, et M. Seiss, « Process for the production of nuclear fuel pellets based on mixed (U, Pu)O2 oxide with the addition of an organic, sulphur product », US5841200A, nov. 24, 1998.
[82] V. Ghetta, D. Gorse, D. Mazière, et V. Pontikis, *Materials Issues for Generation IV Systems: Status, Open Questions and Challenges*. Springer Science & Business Media, 2008.
[83] I. Grenthe, B. Lagerman, H. Mediaas, W. Ravlo, et T. Østvold, « Studies on Metal Carbonate Equilibria. 23. Complex Formation in the Th(IV)--H2O--CO2(g) System. », *Acta Chem. Scand.*, vol. 45, p. 231-238, 1991, doi: 10.3891/acta.chem.scand.45-0231.
[84] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, et N. Baglan, « Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide », *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, nº 2, p. 206-213, août 2001, doi: 10.1016/S0022-3115(01)00604-3.
[85] V. Tyrpekl, M. Beliš, T. Wangle, J. Vleugels, et M. Verwerft, « Alterations of thorium oxalate morphology by changing elementary precipitation conditions », *J. Nucl. Mater.*, vol. 493, p. 255-263, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.06.027.

[86] G. D. White, L. A. Bray, et P. E. Hart, « Optimization of thorium oxalate precipitation conditions relative to derived oxide sinterability », *J. Nucl. Mater.*, vol. 96, nº 3, p. 305-313, févr. 1981, doi: 10.1016/0022-3115(81)90574-2.
[87] J. Martinez *et al.*, « From uranium(IV) oxalate to sintered UO2: Consequences of the powders' thermal history on the microstructure », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, nº 16, p. 4535-4546, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.010.
[88] S. Grandjean, « Brevet WO/2005/119699 », 2005. https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/20171129/patents/EP1756839NWB1/document.pdf (consulté le juin 11, 2018).
[89] L. Driss, « Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type MXOY-TiO2 (M = V, Zr et Si) par voie Sol-Gel. Application à l'époxydation du cyclohexène. », 2014.
[90] P. A. Haas, C. C. J. Haws, F. G. Kitts, et A. D. Ryon, « Engineering Development of Sol-Gel Processes at the Oak Ridge National Laboratory », Oak Ridge National Lab., Tenn., ORNL-TM-1978; CONF-671008-4, janv. 1968. doi: 10.2172/4496742.
[91] J. P. McBride, K. H. M. Jr, W. L. Pattison, et B. C. Finney, « The CUSP Process for Preparing Concentrated, Crystalline Urania Sols by Solvent Extraction », *Nucl. Technol.*, vol. 13, nº 2, p. 148-158, févr. 1972, doi: 10.13182/NT72-A31049.
[92] A. G. Fa≡ini et P. Gerontopoulos, « Present state of art of the SNAM process for preparation of ceramic nuclear fuel microspheres », 1974, Consulté le: août 29, 2018. [En ligne]. Disponible sur: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:5132965.
[93] Y. Tomita, M. Morihira, Y. Kihara, et Y. Tamaki, « Fuel microsphere fabrication tests for sphere-pac fuel by the external gelation process », Consulté le: août 30, 2018. [En ligne]. Disponible sur: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:37044252.
[94] J. Collins, M. H. Lloyd, et R. L. Fellows, « The Basic Chemistry Involved in the Internal-Gelation Method of Precipitating Uranium as Determined by pH Measurements », *Radiochim. Acta*, vol. 42, p. 121-134, janv. 1987, doi: 10.1524/ract.1987.42.3.121.
[95] A. C. Robisson, S. Lemonnier, et S. Grandjean, « Sol gel chemistry applied to the synthesis of actinide-based compounds for the fabrication of advanced fuels », CEA/VALRHO, INIS-FR--2925, 2004. Consulté le: août 31, 2018. [En ligne]. Disponible sur: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:36010979.
[96] V. N. Vaidya, S. K. Mukherjee, J. K. Joshi, R. V. Kamat, et D. D. Sood, « A study of chemical parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium dioxide », *J. Nucl. Mater.*, vol. 148, nº 3, p. 324-331, mai 1987, doi: 10.1016/0022-3115(87)90026-2.
[97] P. A. Haas, J. M. Begovich, A. D. Ryon, et J. S. Vavruska, « Chemical Flowsheet Conditions for Preparing Urania Spheres by Internal Gelation », p. 9.
[98] E. Zimmer, C. Ganguly, J. Borchardt, et H. Langen, « SGMP — an advanced method for fabrication of UO2 and mox fuel pellets », *J. Nucl. Mater.*, vol. 152, nº 2, p. 169-177, mai 1988, doi: 10.1016/0022-3115(88)90323-6.
[99] V. N. Vaidya, « Status of sol–gel process for nuclear fuels », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 46, nº 3, p. 369-381, juin 2008, doi: 10.1007/s10971-008-1725-0.
[100] B. Çetinkaya et H. Tel, « Preparation and characterization of sol-gel derived (ThxCe1−x)O2 microspheres », *Radiochim. Acta*, vol. 106, nº 1, p. 15–20, 2018, doi: 10.1515/ract-2015-2502.
[101] H. Daniels, S. Neumeier, et G. Modolo, « Synthesis of Uranium-based Microspheres for Transmutation of Minor Actinides », p. 22, 2010.
[102] C. Ganguly, H. Langen, E. Zimmer, et E. R. Merz, « Sol-Gel Microsphere Pelletization Process for Fabrication of High-Density ThO2—2% UO2 Fuel for Advanced

Pressurized Heavy Water Reactors », *Nucl. Technol.*, vol. 73, nº 1, p. 84-95, avr. 1986, doi: 10.13182/NT86-A16204.
[103] G. Gündüz *et al.*, « Effects of Different Parameters on the Densities of Uranium Dioxide and Uranium Dioxide–Gadolinium Oxide Fuels Produced by the Sol-Gel Technique », *Nucl. Technol.*, vol. 111, nº 1, p. 63-69, juill. 1995, doi: 10.13182/NT95-A35144.
[104] N. Kumar, R. V. Pai, J. K. Joshi, S. K. Mukerjee, V. N. Vaidya, et V. Venugopal, « Preparation of (U,Pu)O2 pellets through sol–gel microsphere pelletization technique », *J. Nucl. Mater.*, vol. 359, nº 1, p. 69-79, déc. 2006, doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.07.018.
[105] R. V. Pai, S. K. Mukerjee, et V. N. Vaidya, « Fabrication of (Th,U)O2 pellets containing 3 mol% of uranium by gel pelletisation technique », *J. Nucl. Mater.*, vol. 325, nº 2, p. 159-168, févr. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2003.11.010.
[106] R. V. Pai, J. V. Dehadraya, S. Bhattacharya, S. K. Gupta, et S. K. Mukerjee, « Fabrication of dense (Th,U)O2 pellets through microspheres impregnation technique », *J. Nucl. Mater.*, vol. 381, nº 3, p. 249-258, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.07.044.
[107] S. Yamagishi et Y. Takahashi, « Preparation of high density (Th, U)O2 pellets by sol-gel microsphere pelletization and 1300°C air sintering », *J. Nucl. Mater.*, vol. 217, nº 1, p. 127-137, nov. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90312-3.
[108] C. Ganguly, U. Linke, et E. Kaiser, « Characterization of (UCe)O2 pellets prepared by the sol-gel microsphere pelletization process », *Metallography*, vol. 20, nº 1, p. 1-14, févr. 1987, doi: 10.1016/0026-0800(87)90061-9.
[109] S. Suryanarayana, N. Kumar, Y. R. Bamankar, V. N. Vaidya, et D. D. Sood, « Fabrication of UO2 pellets by gel pelletization technique without addition of carbon as pore former », *J. Nucl. Mater.*, vol. 230, nº 2, p. 140-147, juin 1996, doi: 10.1016/0022-3115(96)00162-6.
[110] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, et C. J. O'Connor, « Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles », *Chem. Rev.*, vol. 104, nº 9, p. 3893-3946, sept. 2004, doi: 10.1021/cr030027b.
[111] M. Fernández-Garcia et J. A. Rodriguez, « Metal Oxide Nanoparticles », p. 60.
[112] I. Bilecka et M. Niederberger, « New developments in the nonaqueous and/or non-hydrolytic sol–gel synthesis of inorganic nanoparticles », *Electrochimica Acta*, vol. 55, nº 26, p. 7717-7725, nov. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.12.066.
[113] H. S. Dehsari, A. H. Ribeiro, B. Ersöz, W. Tremel, G. Jakob, et K. Asadi, « Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles », *CrystEngComm*, vol. 19, nº 44, p. 6694-6702, 2017, doi: 10.1039/C7CE01406F.
[114] M. Fang, V. Ström, R. T. Olsson, L. Belova, et K. V. Rao, « Particle size and magnetic properties dependence on growth temperature for rapid mixed co-precipitated magnetite nanoparticles », *Nanotechnology*, vol. 23, nº 14, p. 145601, mars 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/14/145601.
[115] P. Guardia, J. Pérez-Juste, A. Labarta, X. Batlle, et L. M. Liz-Marzán, « Heating rate influence on the synthesis of iron oxide nanoparticles : the case of decanoic acid », *Chem. Commun.*, vol. 46, nº 33, p. 6108-6110, 2010, doi: 10.1039/C0CC01179G.
[116] R. Hachani *et al.*, « Polyol synthesis, functionalisation, and biocompatibility studies of superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agents », *Nanoscale*, vol. 8, nº 6, p. 3278-3287, févr. 2016, doi: 10.1039/C5NR03867G.
[117] J.-P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, O. Durupthy, et D. Portehault, « Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and

functionalization by aqueous chemistry », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, nº 1, p. 40-51, janv. 2010, doi: 10.1016/j.crci.2009.09.012.
[118] V. Patsula, M. Moskvin, S. Dutz, et D. Horák, « Size-dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 88, p. 24-30, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jpcs.2015.09.008.
[119] K. Kelton et A. L. Greer, *Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology*. Elsevier, 2010.
[120] D. M. Martínez, F. T. Ferguson, R. H. Heist, et J. A. Nuth, « Experimental studies of the vapor phase nucleation of refractory compounds. VI. The condensation of sodium », *J. Chem. Phys.*, vol. 123, nº 5, p. 054323, août 2005, doi: 10.1063/1.1998834.
[121] A. Freitas, « Synthèse de nanoparticules cristallines en solution: rôle des états transitoires ».
[122] M. M. Kappes, R. W. Kunz, et E. Schumacher, « Production of large sodium clusters (Nax,.x⩽65) by seeded beam expansions », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 91, nº 6, p. 413-418, oct. 1982, doi: 10.1016/0009-2614(82)83080-7.
[123] M. Gracia-Pinilla, E. Martínez, G. S. Vidaurri, et E. Pérez-Tijerina, « Deposition of Size-Selected Cu Nanoparticles by Inert Gas Condensation », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, nº 1, p. 180-188, janv. 2010, doi: 10.1007/s11671-009-9462-z.
[124] H. Chang, C. J. Altstetter, et R. S. Averback, « Characteristics of nanophase TiAl produced by inert gas condensation », *J. Mater. Res.*, vol. 7, nº 11, p. 2962-2970, nov. 1992, doi: 10.1557/JMR.1992.2962.
[125] E. Pérez-Tijerina, M. G. Pinilla, S. Mejía-Rosales, U. Ortiz-Méndez, A. Torres, et M. José-Yacamán, « Highly size-controlled synthesis of Au/Pd nanoparticles by inert-gas condensation », *Faraday Discuss.*, vol. 138, nº 0, p. 353-362, 2008, doi: 10.1039/B705913M.
[126] M. Benelmekki, J. Vernieres, J.-H. Kim, R.-E. Diaz, P. Grammatikopoulos, et M. Sowwan, « On the formation of ternary metallic-dielectric multicore-shell nanoparticles by inert-gas condensation method », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 151, p. 275-281, févr. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.066.
[127] T. Oku *et al.*, « Formation and photoluminescence of Ge and Si nanoparticles encapsulated in oxide layers », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 74, nº 1, p. 242-247, mai 2000, doi: 10.1016/S0921-5107(99)00569-3.
[128] R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, L. Zongquan, L. Ting, et R. Gronsky, « Synthesis, characterization, and properties of nanophase TiO2 », *J. Mater. Res.*, vol. 3, nº 6, p. 1367-1372, déc. 1988, doi: 10.1557/JMR.1988.1367.
[129] J. A. Eastman, Y. X. Liao, A. Narayanasamy, et R. W. Siegel, « Processing and Properties of Nanophase Oxides », *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 155, ed 1989, doi: 10.1557/PROC-155-255.
[130] M. N. Nadagouda, T. F. Speth, et R. S. Varma, « Microwave-Assisted Green Synthesis of Silver Nanostructures », *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, nº 7, p. 469-478, juill. 2011, doi: 10.1021/ar1001457.
[131] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, et T. Tsuji, « Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution », *Chem. – Eur. J.*, vol. 11, nº 2, p. 440-452, 2005, doi: 10.1002/chem.200400417.
[132] X. Zhang et Z. Liu, « Recent advances in microwave initiated synthesis of nanocarbon materials », *Nanoscale*, vol. 4, nº 3, p. 707-714, janv. 2012, doi: 10.1039/C2NR11603K.

[133] G. A. Tompsett, W. C. Conner, et K. S. Yngvesson, « Microwave Synthesis of Nanoporous Materials », *ChemPhysChem*, vol. 7, nº 2, p. 296-319, 2006, doi: 10.1002/cphc.200500449.
[134] S.-E. Park, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, D. S. Kim, S. H. Jhung, et J. S. Hwang, « Supramolecular Interactions and Morphology Control in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials », *Catal. Surv. Asia*, vol. 8, nº 2, p. 91-110, juin 2004, doi: 10.1023/B:CATS.0000026990.25778.a8.
[135] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, et C. O. Kappe, « Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, nº 48, p. 11312-11359, 2011, doi: 10.1002/anie.201101274.
[136] I. Bilecka et M. Niederberger, « Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis », *Nanoscale*, vol. 2, nº 8, p. 1358-1374, août 2010, doi: 10.1039/B9NR00377K.
[137] Y. Li et W. Yang, « Microwave synthesis of zeolite membranes: A review », *J. Membr. Sci.*, vol. 316, nº 1, p. 3-17, mai 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2007.08.054.
[138] J. Klinowski, F. A. A. Paz, P. Silva, et J. Rocha, « Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks », *Dalton Trans.*, vol. 40, nº 2, p. 321-330, déc. 2010, doi: 10.1039/C0DT00708K.
[139] S. C. Motshekga, S. K. Pillai, S. Sinha Ray, K. Jalama, et R. W. M. Krause, « Recent Trends in the Microwave-Assisted Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes and Their Applications », *Journal of Nanomaterials*, 2012. https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/691503/ (consulté le févr. 25, 2020).
[140] X. Hu, J. C. Yu, J. Gong, Q. Li, et G. Li, « α-Fe2O3 Nanorings Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Process and Their Sensing Properties », *Adv. Mater.*, vol. 19, nº 17, p. 2324-2329, 2007, doi: 10.1002/adma.200602176.
[141] Y.-J. Zhu et F. Chen, « Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase », *Chem. Rev.*, vol. 114, nº 12, p. 6462-6555, juin 2014, doi: 10.1021/cr400366s.
[142] Ebelmen, *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers*. 1846.
[143] A. W. Dearing et E. E. Reid, « Alkyl orthosilicates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 50, nº 11, p. 3058-3062, nov. 1928, doi: 10.1021/ja01398a031.
[144] M. Ivanda, S. Musić, S. Popović, et M. Gotić, « XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO2 synthesized by the sol–gel method based on an esterification reaction », *J. Mol. Struct.*, vol. 480-481, p. 645-649, mai 1999, doi: 10.1016/S0022-2860(98)00783-2.
[145] T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal, et V. L. Colvin, « Synthesis of TiO2 Nanocrystals by Nonhydrolytic Solution-Based Reactions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, nº 7, p. 1613-1614, févr. 1999, doi: 10.1021/ja983361b.
[146] H. Kominami *et al.*, « Synthesis of titanium(IV) oxide of ultra-high photocatalytic activity: high-temperature hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 144, nº 1, p. 165-171, juill. 1999, doi: 10.1016/S1381-1169(98)00350-1.
[147] C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, et D. Vanmaekelbergh, « Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals », *Small*, vol. 1, nº 12, p. 1152-1162, déc. 2005, doi: 10.1002/smll.200500239.
[148] D. Hudry, « Thorium/uranium mixed oxide nanocrystals: Synthesis, structural characterization and magnetic properties | SpringerLink ».

https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-013-0379-6 (consulté le févr. 12, 2018).
[149] T. M. Nenoff *et al.*, « Synthesis and Low Temperature In Situ Sintering of Uranium Oxide Nanoparticles », *Chem. Mater.*, vol. 23, nº 23, p. 5185-5190, déc. 2011, doi: 10.1021/cm2020669.
[150] N. Pinna et M. Niederberger, « Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures », *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 47, nº 29, p. 5292-5304, 2008, doi: 10.1002/anie.200704541.
[151] H. Wu, Y. Yang, et Y. C. Cao, « Synthesis of Colloidal Uranium−Dioxide Nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, nº 51, p. 16522-16523, déc. 2006, doi: 10.1021/ja067940p.
[152] H. Wu *et al.*, « Formation of Heterodimer Nanocrystals: UO2/In2O3 and FePt/In2O3 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, nº 36, p. 14327-14337, sept. 2011, doi: 10.1021/ja2023724.
[153] G. Koller *et al.*, « Heteroepitaxy of Organic−Organic Nanostructures », *Nano Lett.*, vol. 6, nº 6, p. 1207-1212, juin 2006, doi: 10.1021/nl060629l.
[154] F. E. Osterloh, « Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, nº 6, p. 2294-2320, 2013, doi: 10.1039/C2CS35266D.
[155] Q. Wang, Q. Wang, B. Xu, F. Gao, F. Gao, et C. Zhao, « Flower-shaped multiwalled carbon nanotubes@nickel-trimesic acid MOF composite as a high-performance cathode material for energy storage », *Electrochimica Acta*, vol. 281, p. 69-77, août 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.159.
[156] C. Volkringer, I. Mihalcea, J.-F. Vigier, A. Beaurain, M. Visseaux, et T. Loiseau, « Metal–Organic-Framework-Type 1D-Channel Open Network of a Tetravalent Uranium Trimesate », *Inorg. Chem.*, vol. 50, nº 23, p. 11865-11867, déc. 2011, doi: 10.1021/ic2021963.
[157] D. O. Miles, D. Jiang, A. D. Burrows, J. E. Halls, et F. Marken, « Conformal transformation of [Co(bdc)(DMF)] (Co-MOF-71, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, DMF = N,N-dimethylformamide) into porous electrochemically active cobalt hydroxide », *Electrochem. Commun.*, vol. 27, p. 9-13, févr. 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2012.10.039.
[158] T. Taniguchi *et al.*, « Ce–surfactant lamellar assemblies with strong UV/visible emission and controlled nanostructures », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, nº 38, p. 20358-20362, sept. 2012, doi: 10.1039/C2JM33265E.
[159] H. Gleiter, « Nanostructured materials: basic concepts and microstructure », *Acta Mater.*, vol. 48, nº 1, p. 1-29, janv. 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00285-2.
[160] *PVD for Microelectronics: Sputter Desposition to Semiconductor Manufacturing*. Elsevier, 1998.
[161] A. Perez, « Influence de la nanostructuration sur le comportement à la corrosion de revêtements multicouches élaborés par PVD », Thèse, Université de La Rochelle, 2011.
[162] R. S. Wagner et W. C. Ellis, « Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, nº 5, p. 89-90, mars 1964, doi: 10.1063/1.1753975.
[163] Q. Wan *et al.*, « High-Performance Transparent Conducting Oxide Nanowires », *Nano Lett.*, vol. 6, nº 12, p. 2909-2915, déc. 2006, doi: 10.1021/nl062213d.
[164] C. Li, D. Zhang, S. Han, X. Liu, T. Tang, et C. Zhou, « Diameter-Controlled Growth of Single-Crystalline In2O3 Nanowires and Their Electronic Properties », *Adv. Mater.*, vol. 15, nº 2, p. 143-146, 2003, doi: 10.1002/adma.200390029.

[165] J. G. Lu, P. Chang, et Z. Fan, « Quasi-one-dimensional metal oxide materials—Synthesis, properties and applications », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 52, nº 1, p. 49-91, mai 2006, doi: 10.1016/j.mser.2006.04.002.
[166] B. Nikoobakht et M. A. El-Sayed, « Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method », *Chem. Mater.*, vol. 15, nº 10, p. 1957-1962, mai 2003, doi: 10.1021/cm0207321.
[167] P. Prieto, V. Nistor, K. Nouneh, M. Oyama, M. Abd-Lefdil, et R. Díaz, « XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, nº 22, p. 8807-8813, sept. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.05.095.
[168] N. R. Jana, Z. L. Wang, T. K. Sau, et T. Pal, « Seed-mediated growth method to prepare cubic copper nanoparticles », *Curr. Sci.*, vol. 79, nº 9, p. 4, 2000.
[169] F. Ye, H. Liu, J. Yang, H. Cao, et J. Yang, « Morphology and structure controlled synthesis of ruthenium nanoparticles in oleylamine », *Dalton Trans.*, vol. 42, nº 34, p. 12309-12316, août 2013, doi: 10.1039/C3DT51294K.
[170] D. Wang, D. Yu, M. Mo, X. Liu, et Y. Qian, « Seed-mediated growth approach to shape-controlled synthesis of Cu2O particles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 261, nº 2, p. 565-568, mai 2003, doi: 10.1016/S0021-9797(03)00110-3.
[171] W. Niu *et al.*, « Seed-Mediated Growth of Nearly Monodisperse Palladium Nanocubes with Controllable Sizes », *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, nº 12, p. 4440-4444, déc. 2008, doi: 10.1021/cg8002433.
[172] W. Niu, L. Zhang, et G. Xu, « Seed-mediated growth of noble metal nanocrystals: crystal growth and shape control », *Nanoscale*, vol. 5, nº 8, p. 3172-3181, mars 2013, doi: 10.1039/C3NR00219E.
[173] B. F. Hoskins et R. Robson, « Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments », p. 3.
[174] S. L. James, « Metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 32, nº 5, p. 276-288, août 2003, doi: 10.1039/B200393G.
[175] O. M. Yaghi, G. Li, et H. Li, « Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework », *Nature*, vol. 378, nº 6558, Art. nº 6558, déc. 1995, doi: 10.1038/378703a0.
[176] D. Bell, « The Promise of Metal–Organic Frameworks for Use in Liquid Chromatography », *Lc Gc N. Am.*, vol. 36, juin 2018.
[177] N. Stock et S. Biswas, « Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites », *Chem. Rev.*, vol. 112, nº 2, p. 933-969, févr. 2012, doi: 10.1021/cr200304e.
[178] V. Butova, M. Soldatov, A. Guda, K. Lomachenko, et C. Lamberti, « Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis, and characterization », *Russ. Chem. Rev.*, vol. 85, p. 280-307, mars 2016, doi: 10.1070/RCR4554.
[179] S.-H. Jhung, J.-H. Lee, et J.-S. Chang, « Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate », *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 26, nº 6, p. 880-881, 2005, doi: 10.5012/bkcs.2005.26.6.880.
[180] N. A. Khan, M. M. Haque, et S. H. Jhung, « Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2010, nº 31, p. 4975-4981, 2010, doi: https://doi.org/10.1002/ejic.201000541.
[181] S. H. Jhung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, et J.-S. Chang, « Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability », *Adv. Mater.*, vol. 19, nº 1, p. 121-124, 2007, doi: https://doi.org/10.1002/adma.200601604.

[182] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, et X. Jiang, « Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines », *Chem. Commun.*, nº 31, p. 3642-3644, juill. 2008, doi: 10.1039/B804126A.
[183] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, et S. L. James, « Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework », *CrystEngComm*, vol. 8, nº 3, p. 211-214, avr. 2006, doi: 10.1039/B513750K.
[184] I. Stassen *et al.*, « Electrochemical Film Deposition of the Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Application in a Miniaturized Sorbent Trap », *Chem. Mater.*, vol. 27, nº 5, p. 1801-1807, mars 2015, doi: 10.1021/cm504806p.
[185] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, et K. Nagayama, « Two-dimensional crystallization », *Nature*, vol. 361, nº 6407, p. 26-26, janv. 1993, doi: 10.1038/361026a0.
[186] S. Kinge, M. Crego-Calama, et D. N. Reinhoudt, « Self-Assembling Nanoparticles at Surfaces and Interfaces », *ChemPhysChem*, vol. 9, nº 1, p. 20-42, janv. 2008, doi: 10.1002/cphc.200700475.
[187] D. S. Koktysh *et al.*, « Biomaterials by Design: Layer-By-Layer Assembled Ion-Selective and Biocompatible Films of TiO2 Nanoshells for Neurochemical Monitoring », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 12, nº 4, p. 255-265, 2002, doi: 10.1002/1616-3028(20020418)12:4<255::AID-ADFM255>3.0.CO;2-1.
[188] H. Mattoussi, M. F. Rubner, F. Zhou, J. Kumar, S. K. Tripathy, et L. Y. Chiang, « Photovoltaic heterostructure devices made of sequentially adsorbed poly(phenylene vinylene) and functionalized C60 », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, nº 10, p. 1540-1542, août 2000, doi: 10.1063/1.1290723.
[189] K. J. M. Bishop et B. A. Grzybowski, « "Nanoions": Fundamental Properties and Analytical Applications of Charged Nanoparticles », *ChemPhysChem*, vol. 8, nº 15, p. 2171-2176, 2007, doi: 10.1002/cphc.200700349.
[190] A. M. Kalsin et B. A. Grzybowski, « Controlling the Growth of "Ionic" Nanoparticle Supracrystals », *Nano Lett.*, vol. 7, nº 4, p. 1018-1021, avr. 2007, doi: 10.1021/nl0701915.
[191] B. Kowalczyk *et al.*, « Size Selection During Crystallization of Oppositely Charged Nanoparticles », *Chem. – Eur. J.*, vol. 15, nº 9, p. 2032-2035, 2009, doi: 10.1002/chem.200802334.
[192] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, et S. O'Brien, « Structural Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary Nanoparticle Superlattices », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, nº 11, p. 3620-3637, mars 2006, doi: 10.1021/ja0564261.
[193] S. Liu, R. Maoz, et J. Sagiv, « Planned Nanostructures of Colloidal Gold via Self-Assembly on Hierarchically Assembled Organic Bilayer Template Patterns with In-situ Generated Terminal Amino Functionality », *Nano Lett.*, vol. 4, nº 5, p. 845-851, mai 2004, doi: 10.1021/nl049755k.
[194] J. H. Fendler, « Chemical Self-assembly for Electronic Applications », *Chem. Mater.*, vol. 13, nº 10, p. 3196-3210, oct. 2001, doi: 10.1021/cm010165m.
[195] H. X. He, H. Zhang, Q. G. Li, T. Zhu, S. F. Y. Li, et Z. F. Liu, « Fabrication of Designed Architectures of Au Nanoparticles on Solid Substrate with Printed Self-Assembled Monolayers as Templates », *Langmuir*, vol. 16, nº 8, p. 3846-3851, avr. 2000, doi: 10.1021/la991356v.

Chapitre II :

Synthèse de matériaux nanostructurés à base d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium

Table des matières

Liste des figures 85

II.1. Introduction 88

II.2. Synthèses et analyses des nanoparticules d'oxyde d'actinide 90

II.2.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium 90

II.2.2. Caractérisation des nanoparticules 92

II.2.2.1. Nanoparticules d'oxyde d'uranium 92

II.2.2.2. Nanoparticules d'oxyde de thorium 100

II.3. Post-fonctionnalisation des nanoparticules 105

II.3.1. Choix de molécules réactives 105

II.3.1.1. Molécules envisagées pour la voie covalente 105

II.3.1.2. Molécules envisagées pour la voie ionique 107

II.3.2. Synthèse des molécules réactives 109

II.3.2.1. Molécules pour l'assemblage covalent 109

II.3.2.2. Molécule pour l'assemblage ionique : Bromure de 16-Carboxy-N,N,N,-trimethylpentadecan-1-ammonium (Molécule 3) 111

II.3.3. Echange de molécules (post-fonctionnalisation) 111

II.3.3.1. Protocole de post-fonctionnalisation 112

II.3.3.2. Analyses des nanoparticules après fonctionnalisation 113

II.4. Assemblages monométalliques des nanoparticules 126

II.4.1. Voie covalente : Click chemistry 126

II.4.1.1. Assemblages des nanoparticules à base d'oxyde d'uranium 126

II.4.1.2. Assemblages à base d'oxyde de thorium 131

II.4.2. Voie ionique 133

II.4.2.1. Assemblages en solution 133

II.4.2.2. Matériaux obtenus par assemblages sur silice 135

II.5. Conclusion 150

II.6. Fiche résumé du chapitre II 150

Référence Bibliographique du Chapitre II 153

Liste des figures

Figure II. 1. Image MEB du précipité obtenu à partir des nanoparticules d'or et d'argent de charge opposée [3]. 89
Figure II. 2. Images MET et distribution en taille des nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium. 91
Figure II. 3. Diffractogramme des rayons X des nanoparticules d'oxyde d'uranium. (Fiche n° 00-005-0550) 93
Figure II. 4. Analyse infrarouge des nanoparticules d'oxyde d'uranium stabilisées par l'acide oléique. 94
Figure II. 5. Référence du spectre infrarouge de l'acide oléique pur issue de [12] 95
Figure II. 6. Représentation des modes de coordination monodente, chélatant bidente et pontant bidente possible par une tête acide carboxylique sur une surface UO_2. 96
Figure II. 7. Analyse thermogravimétrique des nanoparticules d'oxyde d'uranium 97
Figure II.8. Surface d'interaction d'une fonction de type carboxylate 99
Figure II. 9. Diffractogramme des rayons X des nanoparticules d'oxyde de thorium. (Fiche n° 01-071-6407) 100
Figure II. 10. Analyse infrarouge des nanoparticules d'oxyde de thorium stabilisé par l'acide oléique. 101
Figure II. 11. Analyse thermogravimétrique des nanoparticules de ThO_2. 102
Figure II. 12. Mécanisme de 1,3-cycloaddition catalysée par le cuivre (I). [19] 105
Figure II. 13. Contrôle de la séquence d'assemblage UO_2-ThO_2 par chimie click. 107
Figure II. 14. Représentation du couplage ionique cation-dianion-cation 108
Figure II. 15. Acide 1,4-benzène di-sulfonique (BDS), Acide téréphtalique (BDC) et acide trimésique (BTC). 109
Figure II. 16. Schéma réactionnel de l'acide octadec-17-ynoique. 110
Figure II. 17. Schéma réactionnel de l'acide 16-azidohexadecanoique. 110
Figure II. 18. Schéma réactionnel du bromure de 16-Carboxy-N,N,N,-trimethylpentadecan-1-ammonium. 111
Figure II. 19. Procédure d'échange de l'acide oléique avec les molécules d'intérêt pour les nanoparticules d'oxyde d'actinides. 112
Figure II. 20. Analyses infrarouges de la molécule 2 possédant la fonction réactive N_3 (noir) et de la molécule 1 possédant la fonction réactive C≡CH (vert). 114

Figure II. 21. Analyses infrarouges des nanoparticules d'oxyde d'uranium fonctionnalisées avec la molécule 1 possédant la fonction réactive C≡CH (rouge) et des nanoparticules d'oxyde d'uranium fonctionnalisées avec la molécule 2 possédant la fonction réactive N_3 (jaune).... 115
Figure II. 22. Analyses infrarouges des nanoparticules d'oxyde de thorium fonctionnalisées avec la molécule 1 possédant la fonction réactive C≡CH (vert) et des nanoparticules d'oxyde d'uranium fonctionnalisées avec la molécule 2 possédant la fonction réactive N_3 (orange). 116
Figure II. 23. Images MET des nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2 fonctionnalisées avec les molécules 1 et 2 possédant respectivement les fonctions C≡CH et N_3. 119
Figure II. 24. RMN du proton du surnageant de l'échange de la molécule 3 possédant la fonction N_3 sur les nanoparticules d'uranium avec un rapport 2,2:1 avec l'acide oléique. 120
Figure II. 25. Analyses infrarouges de la molécule de NMe+ (violet) et des nanoparticules d'oxyde d'uranium fonctionnalisées (orange) et des nanoparticules d'oxyde de thorium fonctionnalisées (vert). 122
Figure II. 26. Images MET des nanoparticules d'UO_2 (a) et ThO_2 (b) fonctionnalisées avec la molécule 3 NMe^+ 124
Figure II. 27. Images MEB et MET des assemblages d'oxyde d'uranium réalisés pendant 1h à température ambiante sans agitation (a), 1h à 0°C sans agitation (b), 1h à température ambiante avec agitation (c). 128
Figure II. 28. Schéma du procédé d'assemblage par imprégnation de silice. 129
Figure II. 29. Images MEB et MET des assemblages d'oxyde d'uranium réalisés pendant 1h sur silice imprégnée de catalyseur au cuivre (en bleu les grains de silice issus du procédé de synthèse). 130
Figure II. 30. Images MEB et MET des assemblages d'oxyde de thorium réalisés pendant 1h à température ambiante sans agitation (a) et avec agitation (b) 132
Figure II. 31. Images MEB et MET des assemblages de nanoparticules d'oxyde d'uranium en présence du connecteur BDS et BDC pour un rapport molaire de fonctionnalisation 1:2 (AO:NMe^+). 133
Figure II. 32. Analyse EDX des deux morphologies du matériau formé avec les nanoparticules d'oxyde d'uranium et le BDC. 135
Figure II. 33. Photos des échantillons au moment du dépôt de la solution colloïdales d'actinide (a) et 12 heures après (b). 136
Figure II. 34. Images MEB et MET des assemblages électrostatiques d'oxyde d'uranium réalisés avec un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d). 138

Figure II. 35. Images MEB et MET des assemblages électrostatiques d'oxyde de thorium réalisés avec un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d). 140
Figure II. 36. Images MEB et MET des assemblages électrostatiques en milieu dilué d'oxyde d'uranium réalisés avec un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d). 142
Figure II. 37. Images MEB des assemblages électrostatiques en milieu dilué d'oxyde de thorium réalisés avec un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d). 144
Figure II. 38. Images MEB et MET des assemblages électrostatiques avec le connecteur BTC et l'oxyde d'uranium réalisés dans un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d). 146

II.1. Introduction

Dans le cadre de cette étude, la nanostructuration des matériaux est réalisée grâce à l'assemblage d'une ou plusieurs populations de nanoparticules de même type ou de nature différente en utilisant la couronne de molécules organiques présente autour des nanoparticules. Ce type d'assemblage peut être intéressant pour conférer au matériau massif une propriété d'ensemble découlant des propriétés spécifiques des nanoparticules le constituant comme par exemple des propriétés plasmoniques dans le cas de matériaux formés à base de nanoparticules d'or [1]. La méthode d'assemblage en solution est une des techniques les plus utilisées pour la formation de matériaux à base de nanoparticules [2], menant à la formation de réseaux macroscopiques de structures et de formes diverses. Suivant cette méthode, Kalsin *et al.* ont réalisé l'assemblage par voie électrostatique de nanoparticules d'or et d'argent de 5,1 et 4,8 nm de diamètre respectivement et de charges opposées [3], [4]. Dans ce cas, les nanoparticules d'or sont chargées positivement tandis que les nanoparticules d'argent sont chargées négativement par fonctionnalisation de la surface des nanoparticules post-synthèse. Afin de suivre l'étape d'assemblage des nanoparticules de charge opposées, l'analyse de charge en temps réel permet de déterminer le point de neutralité de la solution, signifiant qu'il ne reste plus de nanoparticules chargées isolées en suspension. À la suite de la réaction d'assemblage, des objets micrométriques constitués d'entités nanométriques sont obtenus comme représenté sur la figure II.1.

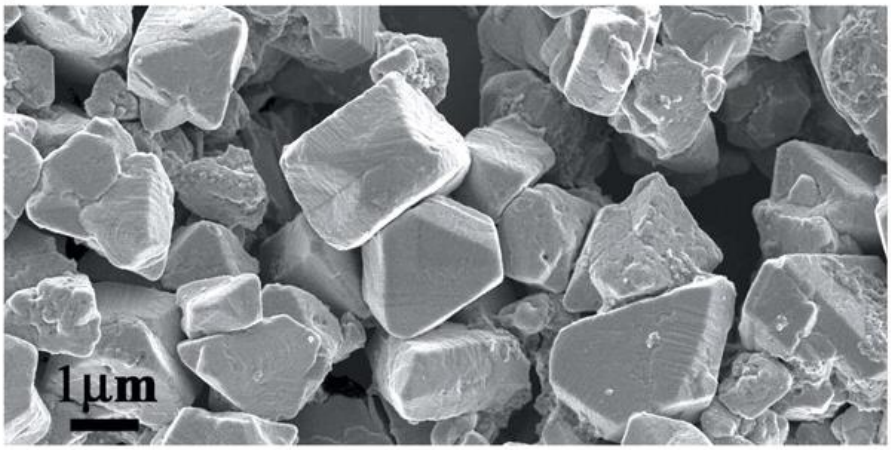


Figure II. 1. Image MEB du précipité obtenu à partir des nanoparticules d'or et d'argent de charge opposée [3].

Dans notre étude, l'approche d'assemblage en solution sera employée pour l'assemblage de nanoparticules d'oxyde d'actinides. Deux options sont envisagées pour créer les ponts organiques entre les nanoparticules. Dans un premier temps, l'assemblage sera réalisé grâce à la création d'un pont covalent entre les molécules organiques décorant la surface des nanoparticules. Cette méthode est utilisée dans le domaine de la médecine pour greffer des molécules organiques complexes à la surface des nanoparticules permettant ainsi de délivrer des principes actifs [5]. Dans un second temps, des assemblages seront réalisés en se basant sur les travaux de Kalsin *et al.* [4] (formation d'interactions ioniques) afin d'obtenir des édifices micrométriques de formes modulables compte tenu de la micro-réversibilité intrinsèque aux liaisons ioniques.

L'approche covalente devrait permettre un contrôle de la séquence de l'assemblage par réactivité complémentaire entre deux populations de nanoparticules différentes et la mise en œuvre du coulage ionique serait plus adaptée au contrôle des aspects morphologiques issu de l'assemblage. Ce chapitre s'intéresse au développement de synthèse de nanoparticules fonctionnalisées base d'oxyde d'actinides (U, Th), ainsi qu'à l'étude des paramètres pouvant influencer leurs assemblages. Ce chapitre s'intéresse à l'assemblage de systèmes dits simples ne comprenant qu'un type de nanoparticule.

II.2. Synthèses et analyses des nanoparticules d'oxyde d'actinide

II.2.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium

Toutes les synthèses sont réalisées sous argon purifié. Cette mesure est prise afin d'empêcher l'oxygène et l'eau présent dans l'air d'entrer en contact avec le précurseur d'uranium et de modifier l'état d'oxydation initial, mais également pour éviter l'hydrolyse du système. Les synthèses de nanoparticules d'oxyde d'uranium et de thorium sont réalisées exactement dans les mêmes conditions opératoires : sous atmosphère inerte, dans du dibenzyléther, en utilisant les mêmes profils de chauffe comprenant une montée en température de 10 °C/min jusqu'à 220 °C puis jusqu'à 280 °C en effectuant des paliers de 30 minutes à ces deux températures. La différence réside dans la composition du milieu réactionnel (table II.1). Les équivalences sont données en fonction du précurseur d'actinide en s'appuyant sur les travaux publiés par Damien Hudry *et al.* [6], [7].

Oxyde d'uranium	Oxyde de thorium
$U(acac)_4$ (1eq)	$Th(NO_3)_4$, $5H_2O$ (1eq)
Dibenzyléther (70 eq)	Dibenzyléther (110 eq)
Oleylamine (10 eq)	Acide oléïque (2 eq)
Acide oléïque (10 eq)	Trioctylphospine (10 eq)
	Trioctylamine (10 eq)

Table II. 1. Compositions et équivalences respectives des réactifs pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde d'actinides.

Le mélange dibenzyléther et agents stabilisants est introduit dans un ballon tricol avant d'être dégazé sous vide à 100°C pendant 20 minutes. Cette solution est ensuite refroidie naturellement à 50°C avant d'être transférée par canule dans un ballon bicol sous argon contenant la quantité désirée de précurseur métallique : soit l'acetylacétonate d'uranium, soit le nitrate de thorium pentahydraté. Le mélange est alors chauffé et agité sous argon à 100°C

pendant encore 10 minutes avant d'être monté en température à 10°C/min jusqu'à 220 °C puis à 280 °C en réalisant des paliers de 30 minutes à ces deux températures. Le mélange est ensuite refroidi naturellement jusqu'à température ambiante. De l'éthanol absolu est ajouté sous air au mélange. La solution se trouble immédiatement mettant en évidence la formation d'un précipité. Cette solution est centrifugée à 6500 tr/min pendant 2 minutes. Le surnageant est mis de côté et le précipité est redispersé dans un solvant apolaire (toluène). De l'éthanol absolu est à nouveau ajouté, puis la solution trouble est centrifugée, le surnageant mis de côté et le précipité redispersé. Cette procédure est répétée 3 fois afin d'éliminer la totalité des résidus organiques.

Les précipités obtenus sont des nanoparticules comme il est possible de le voir sur les résultats obtenus en microscopie électronique en transmission. Elles ont été analysées au MET afin de déterminer leurs tailles et leurs dispersions en taille. Les résultats sont visibles sur la figure II.2.

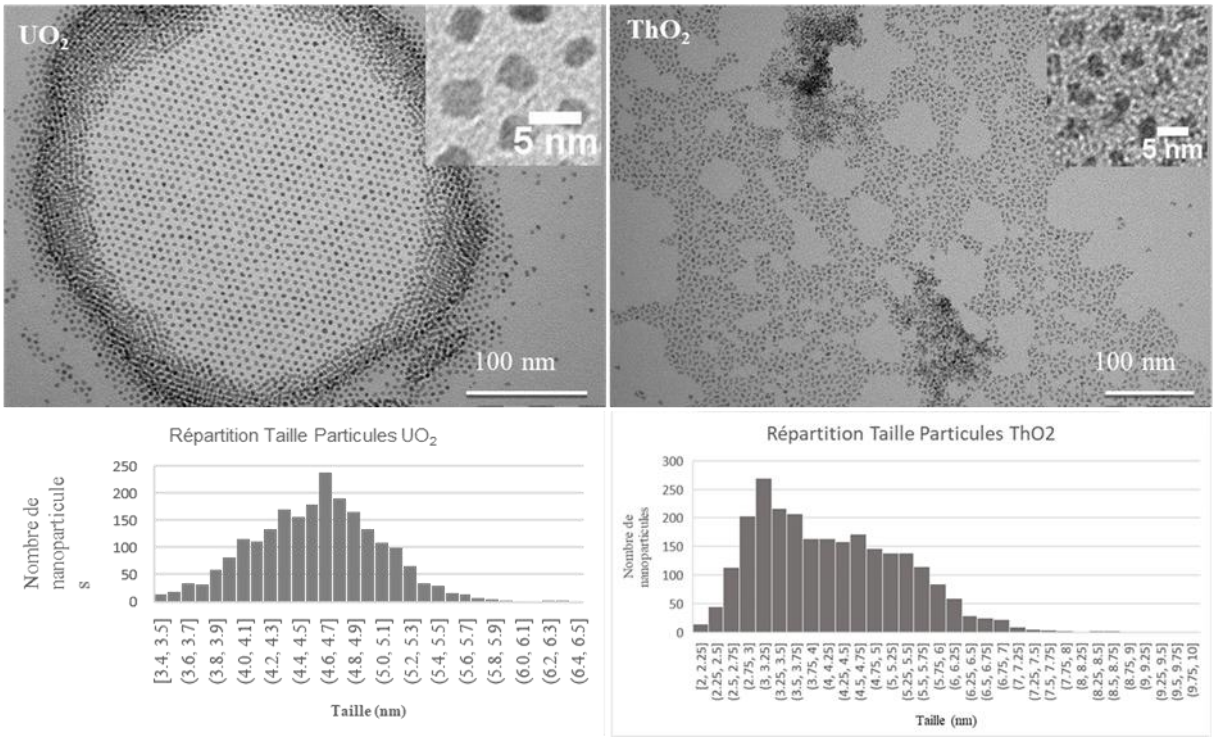


Figure II. 2. Images MET et distribution en taille des nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium.

On peut voir sur ces images MET que les nanoparticules d'oxyde d'uranium possèdent une forme pseudo-sphérique facettée tandis que les nanoparticules d'oxyde de thorium ont plutôt une forme mal définie en « haricot ». Les tailles des nanoparticules ont été déterminées par analyse d'images en utilisant le logiciel Fidji et le protocole est décrit en annexe de ce manuscrit (Annexe A.2.3). La distribution en taille montre alors une très faible dispersion centrée sur 4,6 nm avec un écart-type de 0,3 nm (6,5 %) pour les nanoparticules d'oxyde d'uranium et de 3,5 nm avec un écart-type de 0,4 (11,4 %) pour les nanoparticules d'oxyde de thorium.

Ces nanoparticules sont stabilisées par la présence de molécules organiques coordonnées à leur surface, ce qui permet d'éviter l'agrégation et permet la bonne redispersion des nano-objets. Les analyses suivantes vont permettre de caractériser précisément à la fois la nature, mais aussi les propriétés de cette couronne de molécule autour de la nanoparticule ainsi que de déterminer la nature de l'oxyde obtenu en fin de synthèse. Cette étape de caractérisation est notamment importante pour les nanoparticules à base d'oxyde d'uranium dont la composition est extrêmement sensible aux variations d'oxygène comme précisé dans le chapitre d'introduction.

II.2.2. Caractérisation des nanoparticules

II.2.2.1. Nanoparticules d'oxyde d'uranium

La structure des nanoparticules à base d'uranium est analysée par diffraction des rayons X afin de déterminer la nature de l'oxyde d'uranium final après les procédures de purification. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.3.

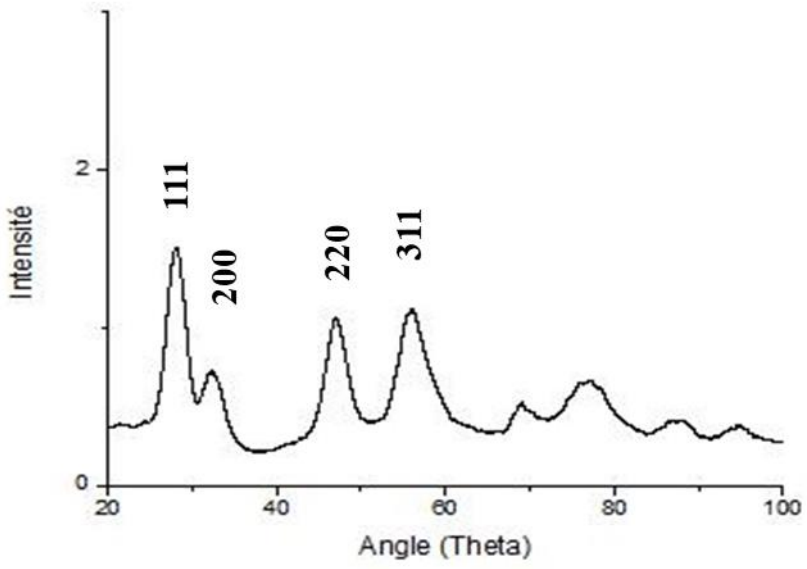


Figure II. 3. Diffractogramme des rayons X des nanoparticules d'oxyde d'uranium. (Fiche n° 00-005-0550)

Le diffractogramme montre des pics intenses mais larges caractéristiques de la formation d'un oxyde d'uranium de type UO_{2+x}. La largeur des pics met en évidence la présence de domaines cohérents d'une taille nanométrique. D'après la formule de Scherrer [8], des tailles de cristallite ont pu être calculé donnant respectivement des tailles de cristallites de 3,2 nm pour le pic (1 1 1), 2,9 nm pour le pic (2 2 0) et 2,5 nm pour le pic (3 1 1). Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus par Hudry et al. [6]. Le degré d'oxydation de l'uranium dans l'oxyde final demeure inchangé par rapport au précurseur initialement utilisé malgré les étapes de manipulation sous air. Ce comportement est potentiellement attribuable à un effet protecteur de la couche de molécules organiques recouvrant la surface des nanoparticules. L'hyperstœchiométrie en oxygène de l'oxyde d'uranium obtenu est un cas extrêmement fréquent et probablement imputable à une couche d'U_3O_8 formée par oxydation d'UO_2 de surface lors de l'étape de purification réalisée sous air.

Afin de comprendre comment les molécules d'agent stabilisant sont coordonnées et organisées à la surface des nanoparticules, une analyse infrarouge en mode ATR sur les nanoparticules lavées et séchées est réalisée. Les résultats et l'indexation des pics caractéristiques sont visibles sur la figure II.4.

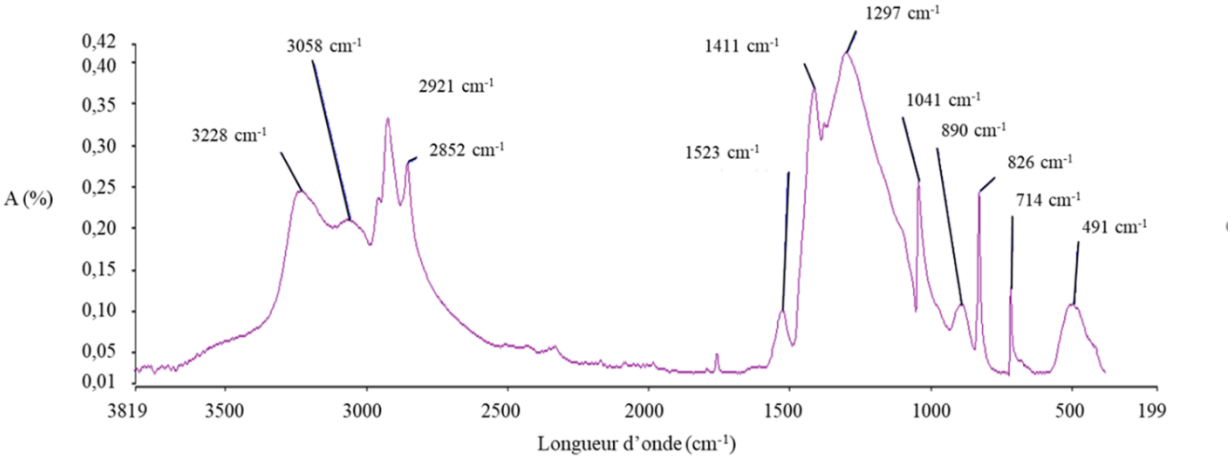


Figure II. 4. Analyse infrarouge des nanoparticules d'oxyde d'uranium stabilisées par l'acide oléique.

Sur le spectre infrarouge, on observe la présence de deux bandes à 1523 et 1411 cm^{-1} qui sont respectivement les bandes de vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la fonction acide carboxylique de l'acide oléique. Aux hauts nombres d'onde, les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons CH_2 de la chaîne alkyle de l'acide oléique à 2921 et 2852 cm^{-1} sont présentes. De même, il est visible la bande de vibration d'élongation de la liaison U=O à 890 cm^{-1} [9].

D'après des études réalisées sur de nombreuses nanoparticules de nature différente, il est possible de connaître les caractéristiques de la couche formée par l'acide oléique par comparaison avec l'acide oléique libre [10], [11]. Le spectre infrarouge de l'acide oléique pur est représenté sur la figure II.5. De cette façon, il est possible de comparer les signaux de la molécule lorsque celle-ci est dite « libre », c'est-à-dire non complexée sur une surface par rapport à ceux de la molécule en interaction avec la surface d'une nanoparticule comme l'étude a déjà pu être réalisée par Zhang *et al.* [10].

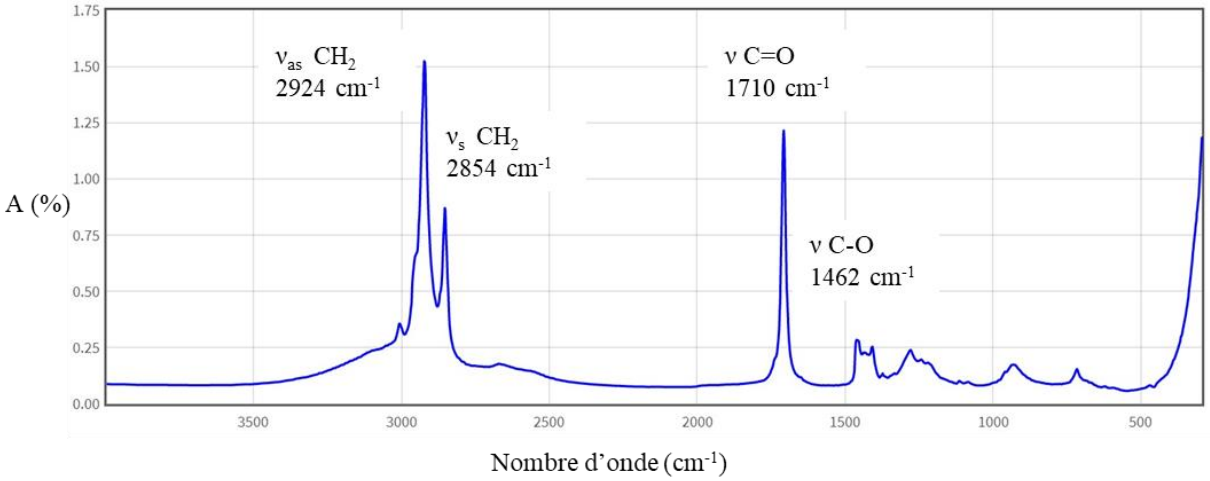


Figure II. 5. Référence du spectre infrarouge de l'acide oléique pur issue de [12]

On remarque dans un premier temps sur le spectre des nanoparticules d'oxyde d'uranium qu'il y a disparition de la bande de vibration à 1710 cm^{-1} caractéristiques d'une fonction carboxylate non complexée et apparition de deux nouvelles bandes de vibration à 1523 et 1411 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C=O respectivement. Cette modification du spectre IR est caractéristique de l'interaction du groupement carboxylate avec la surface de la nanoparticule [13], [14].

Des études réalisées par Tao *et al*. [11] sur l'interaction entre les carboxylates et une surface ont permis de catégoriser les différentes interactions envisageables en se basant sur l'écart de nombre d'onde entre les bandes de vibration d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C=O ($\Delta = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$). Cette étude distingue l'interaction monodente, l'interaction pontante bidente, l'interaction chélatante bidente et l'interaction ionique [15], [16]. Un écart important de nombre d'onde (Δ = 200 – 320 cm^{-1}) correspond à une interaction monodente tandis qu'un faible écart (Δ < 110 cm^{-1}) correspond à une interaction chélatante bidente. Un écart intermédiaire (Δ = 140 – 190 cm^{-1}) correspond à un mode de coordination pontant bidente. Les trois types d'interactions sont représentés sur la figure II.6. Dans le cas des nanoparticules d'oxyde d'uranium, Δ = 1523 - 1411 = 114 cm^{-1}. La valeur trouvée est proche de la valeur théorique de 110 cm^{-1}. Il est possible de conclure que dans ce cas l'acide oléique est principalement lié à la surface des nanoparticules par une interaction chélatante bidente.

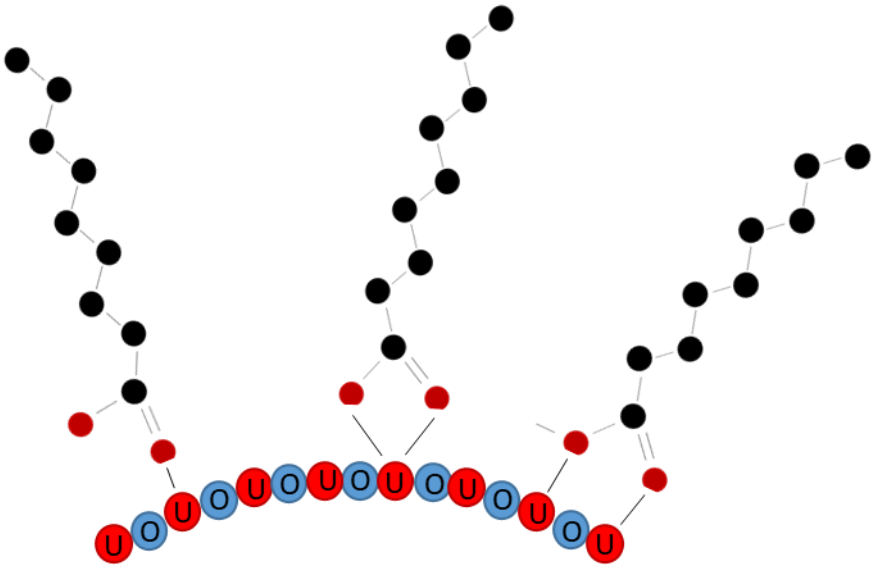


Figure II. 6. Représentation des modes de coordination monodente, chélatant bidente et pontant bidente possible par une tête acide carboxylique sur une surface UO_2.

D'après les travaux de Tao *et al.* [11], une information sur l'organisation de la couche de molécules organiques peut également être obtenue à partir du décalage de nombre d'onde observé sur les bandes de vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des fragments CH_2 situées aux hauts nombres d'onde. Pour les nanoparticules à base d'oxyde d'uranium, les bandes de vibration des CH_2 se déplacent à 2921 et 2852 cm^{-1}, soit un décalage de 3 cm^{-1} et de 2 cm^{-1} respectivement par rapport à l'acide oléique pur. Par comparaison avec l'étude réalisée par Tao *et al.* [11], ces variations laissent supposer que les chaînes hydrocarbonées des molécules d'acide oléique forment une couche plutôt compacte et organisée [16] dont la population d'acide oléique à la surface est proche de la saturation.

Afin d'avoir une idée de la densité de population d'acide oléique à la surface de la particule une étude thermogravimétrique couplée à un modèle géométrique a été réalisée. L'analyse thermogravimétrique des nanoparticules d'UO_2 est réalisée avec une montée en température de 10 °C/min sous air. Le résultat obtenu est présenté sur la figure II.7. Le graphique présente plusieurs pertes de masse successives intervenant entre 100 °C et 500 °C. La première perte de masse intervenant entre 100 °C et 200 °C provient de l'évaporation des

molécules d'eau faiblement et fortement liées aux nanoparticules correspondant à environ 1,5% de perte de masse. À partir de 200°C et jusqu'à 500°C, la courbe change brutalement de pente et montre une décomposition beaucoup plus importante qui se termine par un plateau. Cette nouvelle étape de décomposition correspond à une perte de masse de 18,7 % attribuable à la décomposition de la couronne de molécules organiques stabilisant les nanoparticules. Pour finir, une étude par DRX sur poudre du résidu obtenu après l'analyse thermogravimétrique a permis de montrer que le matériau final obtenu suite au traitement thermique sous air correspond à une phase U_3O_8 comme attendu.

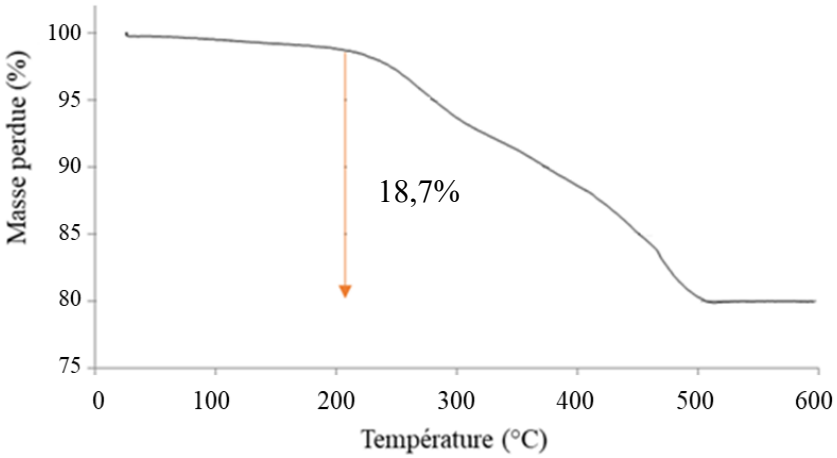


Figure II. 7. Analyse thermogravimétrique des nanoparticules d'oxyde d'uranium

Si l'hypothèse est émise que la partie organique décomposée lors du traitement thermique correspond uniquement à l'acide oléique présent à la surface des nanoparticules, cela signifie donc que 18,7 % de la masse initiale est constituée par de l'acide oléique. Il est donc possible d'estimer le nombre de molécules d'acide oléique présentes à la surface d'une nanoparticule grâce au volume des nanoparticules, si l'on considère les hypothèses suivantes :

- Les nanoparticules sont sphériques et de diamètre moyen de 4,6 nm.
- La distribution en taille est suffisamment étroite pour considérer qu'elles ont toutes la même taille.
- 18,7 % de la masse initiale est de l'acide oléique lié aux nanoparticules.

$$Volume_{NPs\ UO2} = \frac{4\pi r^3}{3} = 50{,}303\ nm^3 \quad (1)$$

$$masse_{Acide\ oléique} = \frac{M_{Acide\ oléique}}{N_a} = 4{,}692 \times 10^{-22} g \quad (2)$$

$$masse_{NPs} = V_{NPs} \times d_{UO_2} = 5{,}518 \times 10^{-19}\ g \quad avec\ d_{UO_2} = 10{,}97\ g/cm^3 (3)$$

$$Nbr_{Acide\ oléique} = \frac{18{,}7\% \times 19\ mg}{m_{Acide\ oléique}}$$

$$= 7{,}548 \times 10^{18}\ Acide\ oléique\ dans\ l'échantillon \quad (4)$$

$$Nbr_{NPs} = \frac{(100 - 18{,}7)\% \times 19\ mg}{m_{NPs}} = 2{,}804 \times 10^{16}\ NPs\ dans\ l'échantillon \quad (6)$$

$$Surface_{NPs\ UO2} = 4\pi r^2 = 65{,}899304\ nm^2 \quad (7)$$

$$Nbr_{Acide\ oléique/NPs} = \frac{Nbr_{Acide\ oléique}}{Nbr_{Nps}}$$

$$\approx 270\ Acide\ oléique/NPs \quad ou\ \ 4\ Acide\ oléique/nm^2 \quad (8)$$

Il y a donc environ 270 molécules d'acide oléique à la surface d'une nanoparticule d'oxyde d'uranium. Afin de déterminer si ce nombre s'approche de la saturation en acide oléique de la surface (cas idéal d'une mono-couche homogène et dense) il est nécessaire de déterminer quelle est la quantité maximale d'acide oléique que peut contenir la surface d'une nanoparticule. Pour cela, un modèle géométrique de la surface d'interaction d'une molécule de type carboxylate a été réalisé. Pour déterminer cette surface d'interaction nous avons utilisé un modèle géométrique basé sur la détermination de la surface 3D moléculaire accessible au solvant issue d'une géométrie optimisée par un calcul de type Huckel étendu, suffisant dans notre cas. À partir de cette surface 3D accessible au solvant nous avons défini une ellipsoïde 2D, au niveau de la fonction carboxylate représentatif de son encombrement local lors d'une interaction avec une surface (figure II.8).

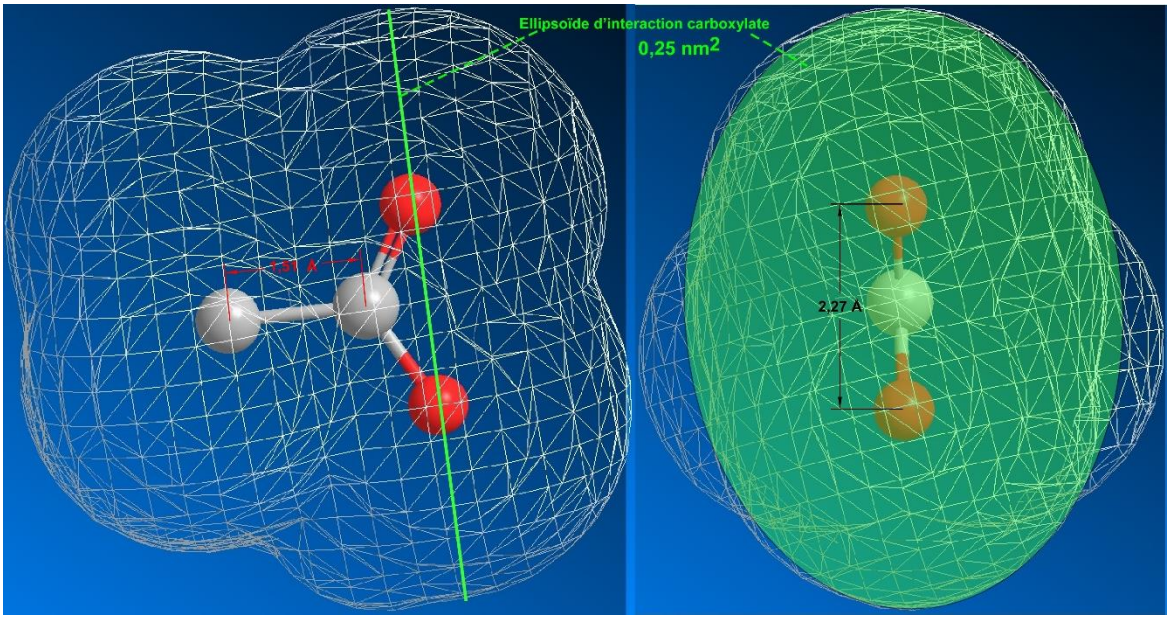


Figure II.8. Surface d'interaction d'une fonction de type carboxylate

$$Nbr\ théorique\ de\ molecules\ d'acide\ oléique\ maximum = \frac{Surface_{NPs\ UO2}}{Surface_{approche\ molécule}}$$

$$= 267\ molécules/NPs \qquad (9)$$

Le modèle utilisé nous donne une surface d'interaction d'une fonction carboxylate de 0,25 nm^2 conduisant à une densité de 4 molécules d'acide par nm^2, soit 267 molécules par nanoparticule d'oxyde d'uranium.

La comparaison de la population d'acide oléique estimée à partir des données expérimentales avec celle obtenue par le calcul théorique montrent des valeurs très proches. Dans la limite des approximations, il est raisonnable d'admettre que la fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde d'uranium par l'acide oléique est proche de la saturation.

II.2.2.2. Nanoparticules d'oxyde de thorium

La structure des nanoparticules à base de thorium réalisée par diffraction des rayons X montre l'obtention de la structure fluorine ThO_2 (figure II.9).

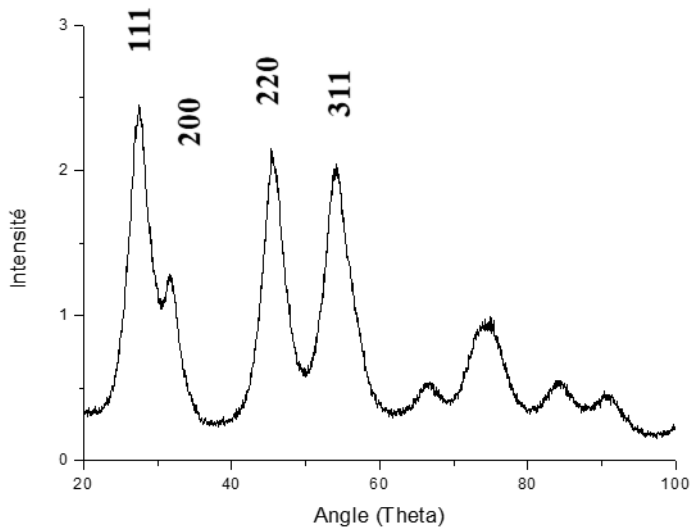


Figure II. 9. Diffractogramme des rayons X des nanoparticules d'oxyde de thorium. (Fiche n° 01-071-6407)

Le diffractogramme présente des pics intenses, mais larges indiquant la formation de domaines de diffraction de petite taille. Comme dans le cas de l'uranium, les pics sont larges indiquant la formation de domaines cohérents d'une taille nanométrique. D'après la formule de Scherrer [8], des tailles de cristallite ont pu être calculé donnant respectivement des tailles de cristallites de 3,2 nm pour le pic (1 1 1), 2,7 nm pour le pic (2 2 0) et 2,5 nm pour le pic (3 1 1).

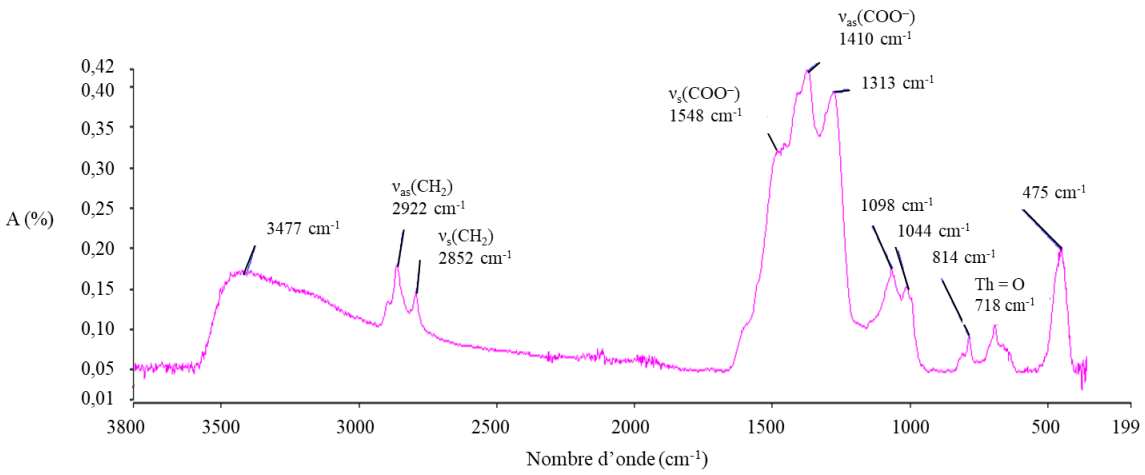


Figure II. 10. Analyse infrarouge des nanoparticules d'oxyde de thorium stabilisé par l'acide oléique.

L'analyse par infra-rouge des nanoparticules d'oxyde de thorium permet d'observer des modifications de spectre identiques à celles décrites précédemment pour les nanoparticules d'oxyde d'uranium. Sur le spectre infrarouge (figure II.10), on note la disparition de la bande de vibration d'élongation de la liaison C = O normalement présente à 1710 cm^{-1} pour l'acide oléique libre tandis qu'on observe l'apparition de deux nouvelles bandes de vibration à 1548 et 1410 cm^{-1} qui sont respectivement attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la fonction acide carboxylique coordonnée. Ces observations sont caractéristiques de la coordination de la fonction acide carboxylique à la surface des nanoparticules d'oxyde de thorium. De plus, en considérant l'écart de nombre d'onde entre ces deux bandes de vibration ($\Delta = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-) = 138\ cm^{-1}$), il est probable que, dans ce cas, l'acide oléique est lié de manière bidente pontant à la surface des nanoparticules. On note également la présence d'une bande de vibration d'élongation à 718 cm^{-1} caractéristique de la liaison O-Th-O [17].

De plus, à hauts nombres d'onde, les bandes de vibration d'élongation des groupements CH_2 de la chaîne alkyle de l'acide oléique se déplacent à 2922 et 2852 cm^{-1} par rapport à l'acide oléique libre. Ceci permet de dire que les molécules d'acide oléique s'organisent de façon compacte à la surface des nanoparticules d'oxyde de thorium. Cependant, cette organisation est légèrement moins dense que pour l'uranium. Ce résultat s'explique par la différence de

morphologie des nanoparticules. Dans le cas des nanoparticules de thorium, il est impossible de former une couche continue due à la forme branchée des nano-objets.

L'analyse thermogravimétrique des nanoparticules de ThO_2 a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les nanoparticules d'UO_2. L'analyse est réalisée avec une montée en température de 10 °C/min sous air. Le résultat obtenu est présenté sur la figure II.10. Le graphique présente deux pertes de masse successives intervenant entre 100 °C et 450 °C. La première perte de masse intervenant entre 100 °C et 250 °C provient de l'évaporation des molécules d'eau faiblement et fortement liées aux nanoparticules correspondant à environ 5% de la masse initiale. À partir de 250 °C et jusqu'à 420 °C, la courbe change brutalement de pente et montre une décomposition beaucoup plus rapide qui se termine par un plateau. Cette nouvelle étape de décomposition correspond à une perte de masse de 17,6 % et correspond à la décomposition de toute la partie organique.

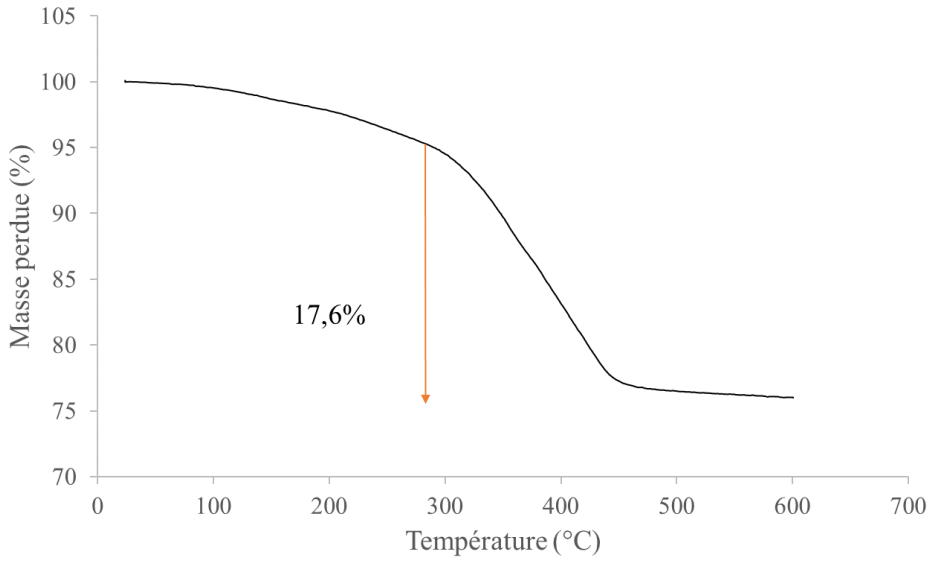


Figure II. 11. Analyse thermogravimétrique des nanoparticules de ThO_2.

On peut alors réaliser les mêmes calculs que sur les nanoparticules d'uranium afin d'estimer le nombre de molécules d'acide oléique présentes à la surface des nanoparticules d'oxyde de thorium en réalisant les mêmes hypothèses que précédemment (sachant que les

nanoparticules d'oxyde de thorium ne sont pas réellement sphériques, les résultats obtenus seront exacerbés par rapport à la réalité).

- Les nanoparticules sont sphériques et de diamètre moyen de 3,5 nm.
- La distribution en taille est suffisamment étroite pour considérer qu'elles ont toutes la même taille.
- 17,6 % de la masse initiale est de l'acide oléique lié aux nanoparticules.

$$Volume_{NPs\,ThO2} = \frac{4\pi r^3}{3} = 22{,}449\ nm^3 \quad (1)$$

$$masse_{Acide\ oléique} = \frac{M_{Acide\ oléique}}{N_a} = 4{,}692 \times 10^{-22} g \quad (2)$$

$$masse_{NPs} = V_{NPs} \times\ d_{ThO_2} = 2{,}245 \times 10^{-19}\ g \quad avec\ d_{ThO_2} =\ 10\ g/cm^3 (3)$$

$$Nbr_{Acide\ oléique} = \frac{17{,}6\%\ \times 18{,}1\ mg}{m_{Acide\ oléique}}$$

$$= 6{,}797\ \times 10^{18}\ Acide\ oléique\ dans\ l'échantillon \quad (4)$$

$$Nbr_{NPs} = \frac{(100 - 17{,}6)\%\ \times 18{,}1\ mg}{m_{NPs}} = 6{,}642\ \times 10^{16}\ NPs\ dans\ l'échantillon \quad (6)$$

$$Surface_{NPs\,ThO2} =\ 4\pi r^2 \approx 38{,}5\ nm^2 \quad (8)$$

$$Nbr_{Acide\ oléique/NPs} = \frac{Nbr_{Acide\ oléique}}{Nbr_{Nps}}$$

$$= 102\ Acide\ oléique/NPs \quad ou\ 2{,}6\ Acide\ oléique/nm^2 \quad (8)$$

De la même manière que pour les nanoparticules d'oxyde d'uranium, une estimation théorique peut être réalisée en supposant les nanoparticules de thorium sphériques.

$$Nbr\ théorique\ de\ molecule\ d'acide\ oléique\ maximum = \frac{Surface_{NPs\ ThO2}}{Surface_{approche\ molécule}}$$

$$= 154\ \ Acide\ oléique/NPs \qquad (9)$$

La théorie indique donc que si la nanoparticule est parfaitement sphérique, elle peut accueillir environ 150 molécules d'acide oléique. Dans le cas du thorium, la morphologie des nanoparticules est plus loin d'une sphère que pour l'uranium. Elles présentent des parties concaves peu propices à une complexation de surface. Le calcul issu de l'analyse thermogravimétrique permet d'estimer à environ 100 le nombre de molécules d'acide oléique autour d'une nanoparticule alors que la capacité théorique estimée serait d'environ 150. Il est vraisemblable qu'une partie de la surface des nanoparticules ne soit pas accessible aux acides carboxyliques à longue chaîne.

Maintenant, que les nanoparticules ont été synthétisées et caractérisées, elles vont pouvoir servir de blocs de construction pour la formation de matériaux de dimensionnalité supérieure dans la mesure où elles pourront être décorées par des molécules de type carboxylates fonctionnalisées pour réaliser un couplage covalent ou ionique.

II.3. Post-fonctionnalisation des nanoparticules

Cette partie s'intéresse à la fonctionnalisation des nanoparticules par des molécules réactives via un échange en solution de manière à rendre leur surface réactive.

II.3.1. Choix de molécules réactives

II.3.1.1. Molécules envisagées pour la voie covalente

Dans le cas de la voie covalente, il est nécessaire de choisir une réaction la plus simple et la plus rapide possible formant un pont covalent irréversible. Dans la littérature, les réactions de chimie « click » ou click chemistry sont utilisées dans le domaine de la médecine, notamment pour fixer des greffons organiques complexes permettant la délivrance de principes actifs [5] ou encore dans la fonctionnalisation de nano-objets tels que les fullerènes [18]. Dans la plupart des cas, cette voie de synthèse implique une réaction entre une fonction terminale alcyne et une fonction terminale azoture. Catalysée par du cuivre à l'état d'oxydation I, un mécanisme de 1,3-cycloaddition conduit à la formation d'un pont triazole (figure II.12).

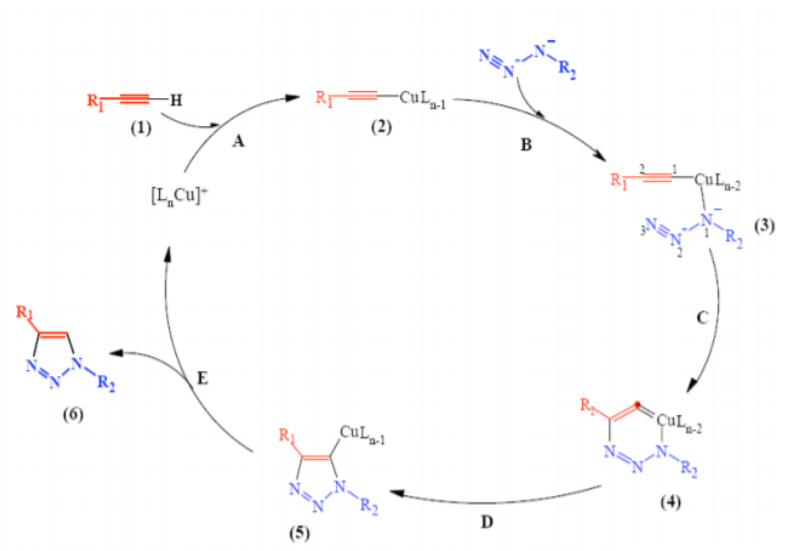


Figure II. 12. Mécanisme de 1,3-cycloaddition catalysée par le cuivre (I). [19]

- Etape A: L'alcyne (1) forme un complexe π avec le cuivre puis un acétylènure de cuivre par déprotonation de l'alcyne (2).
- Etape B: L'atome de cuivre active la fonction azoture par coordination pour former l'intermédiaire (3).
- Etape C: Les deux parties réactives se retrouvent suffisamment proches, rendant possible l'attaque du carbone 2 de l'acétylènure sur l'azote 3 de l'azoture pour donner le métallacycle à 6 chaînons (4).
- Etape D: Le métallacycle à 6 chaînons (4) évolue conduisant au dérivé cuivre-triazole (5).
- Etape E: Enfin, la protonation du dérivé cuprate de triazole permet de libérer le composé triazole 1,4-disubstitué (6) souhaité et de régénérer le catalyseur de cuivre.

Cette réaction possède aussi de nombreux avantages, car elle n'est pas affectée par les propriétés stériques et électroniques générées par des groupements fonctionnels attachés aux centres réactionnels azoture ou alcyne [19], [20]. Cette réaction se fait aussi bien dans des solvants polaires qu'apolaires ce qui signifie qu'elle est réalisable dans le solvant utilisé (toluène) pour la dispersion des nanoparticules d'oxyde d'actinides précédemment synthétisées et de nombreux types de catalyseurs au Cu^{I} peuvent être utilisés [21]. Dans notre étude, l'iodure de cuivre (CuI) sera utilisé en tant que catalyseur dans le toluène. Cette stratégie permet à priori de contrôler la séquence d'assemblage des nanoparticules (figure II.13) conduisant à la formation du matériau. Par exemple, si les nanoparticules d'oxyde d'uranium sont fonctionnalisées avec la molécule présentant une fonction alcyne terminale (A) et que celles d'oxyde de thorium sont fonctionnalisées avec une molécule possédant une fonction azoture terminale (B), les assemblages seront théoriquement de type A-B-A-B.

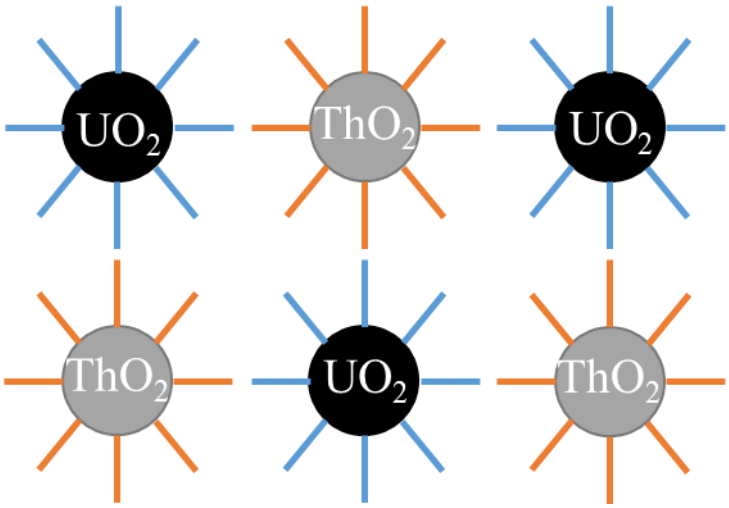


Figure II. 13. Contrôle de la séquence d'assemblage UO_2-ThO_2 par chimie click.

Les molécules sélectionnées seront respectivement l'acide octadec-17-ynoique (fonction C≡CH : Molécule 1) et l'acide 16-azidohexadecanoique (fonction N_3 : Molécule 2). Les synthèses de ces deux molécules seront décrites ultérieurement dans ce chapitre et sont présentés plus en détails dans les annexes A.3.

II.3.1.2. Molécules envisagées pour la voie ionique

Le couplage ionique envisagé s'inspire des résultats obtenus par Kalsin *et al.* avec des nanoparticules de métaux nobles [3], [4]. Cette stratégie repose sur la fonctionnalisation de nanoparticules avec des molécules disposants d'une partie cationique terminale pour une population de nanoparticules et d'une partie anionique pour une autre. Si cette stratégie s'est avérée fructueuse pour les nanoparticules de métaux nobles, la liaison avec la surface étant généralement induite par une fonction complexante à base de soufre, les nanoparticules d'oxydes d'actinides posent problème. La littérature de la chimie des actinides montre qu'ils forment facilement des complexes avec des espèces anioniques notamment avec les sulfates, sulfonâtes, phosphates ou nitrate [22]–[24]. L'échange entre un acide oléique et une molécule bi-anionique reste problématique à priori en raison d'une compétition entre un échange carboxylate/carboxylate et carboxylate/anion, à la surface de la nanoparticule.

De ce fait, il n'est envisageable de placer en surface des nanoparticules d'oxyde d'actinide que des molécules réactives possédant une fonction terminale cationique. La couronne de molécule sera alors majoritairement chargée positivement après échange comme représentée sur la figure II.14. Le choix de la molécule réactive se porte alors sur une molécule possédant une fonction terminale ammonium de par sa simplicité de synthèse et sa stabilité chimique. La molécule choisie est le 16-Carboxy-N,N,N,-trimethylpentadecan-1-ammonium bromide (fonction NMe^+ : Molécule 3). Nous avons ainsi préféré développer une nouvelle voie ionique statistique en utilisant un système de nanoparticules cationiques couplées via un di-anion non décrit à ce jour dans la littérature.

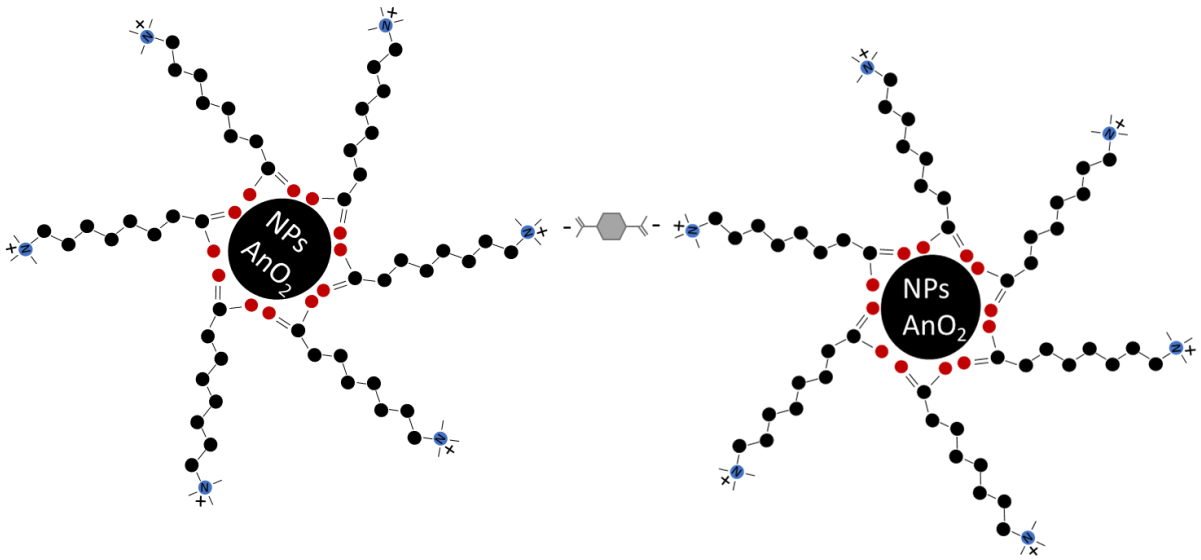


Figure II. 14. Représentation du couplage ionique cation-dianion-cation

Pour éviter tout échange possible entre le di-anion et les molécules positionnées à la surface des nanoparticules, nous avons opté pour un choix de molécules organiques di-anioniques de petite taille : l'acide 1,4-benzène di-sulfonique (BDS), l'acide téréphtalique (BDC) ainsi que l'acide trimésique (BTC) (figure II.15).

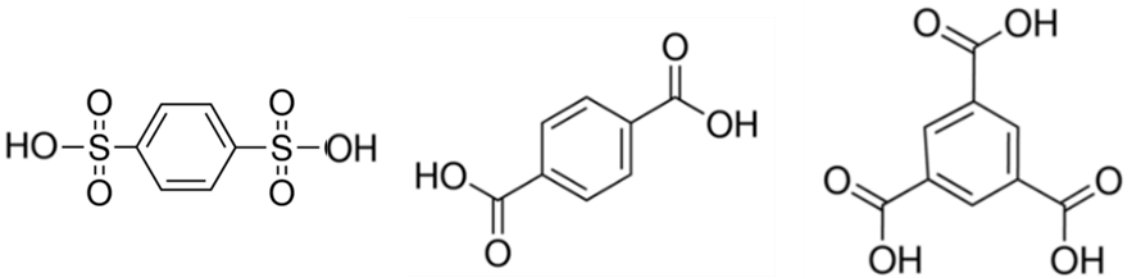


Figure II. 15. Acide 1,4-benzène di-sulfonique (BDS), Acide téréphtalique (BDC) et acide trimésique (BTC).

L'utilisation de molécules organiques de nature et de topologie différentes lors du processus d'assemblage ionique permettra d'évaluer l'influence de ce facteur sur la structuration du matériau final.

II.3.2. Synthèse des molécules réactives

II.3.2.1. Molécules pour l'assemblage covalent

Les synthèses des molécules utilisées pour la voie d'assemblage covalent sont entièrement adaptées des travaux de synthèses de molécules d'acide gras de Greaves *et al.* [25] et leurs mises en œuvre sur les acides carboxyliques d'intérêts sont précisément décrite en annexes.

II.3.2.1.1. Acide octadec-17-ynoique (Molécule 1)

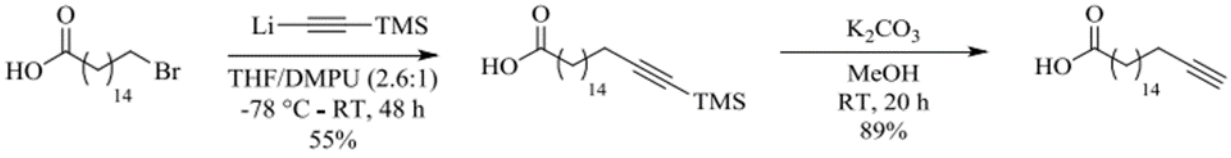


Figure II. 16. Schéma réactionnel de l'acide octadec-17-ynoique.

Dans un premier temps, le (Trimethylsilyl)ethynyllithium est mis en solution dans un mélange THF et DMPU à -78 °C. Le 16-bromohexadecanoique acide est ajouté avant de laisser le mélange réactionnel sous agitation pendant 48 heures à température ambiante. Cette première étape conduit à l'obtention de l'acide 18-(trimethylsilyl)octadec-17-ynoique sous forme d'une poudre blanche nacrée. Cette molécule est ensuite déprotégée dans une seconde étape par ajout de carbonate de potassium. Le composé présentant une fonction alcyne terminale sera ensuite utilisé pour réaliser une substitution sur un lot de nanoparticules afin de permettre la réaction de click chemistry.

II.3.2.1.2. Acide 16-azidohexadecanoique (Molécule 2)

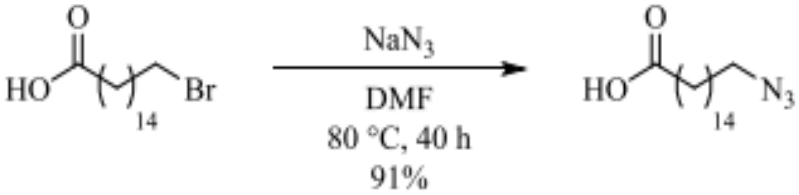


Figure II. 17. Schéma réactionnel de l'acide 16-azidohexadecanoique.

Le 16-bromohexadecanoique est dissout dans du DMF avant l'ajout de NaN_3. La solution est ensuite placée à 80 °C pendant 40 h afin de substituer le brome par l'azoture. Le composé présentant une fonction azoture terminale sera ensuite utilisé pour réaliser une substitution sur un lot de nanoparticules afin de permettre la réaction de click chemistry.

II.3.2.2. Molécule pour l'assemblage ionique : Bromure de 16-Carboxy-N,N,N,-trimethylpentadecan-1-ammonium (Molécule 3)

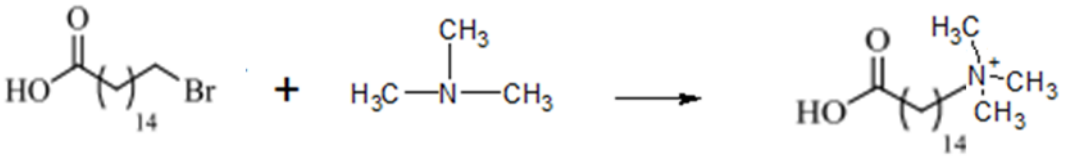


Figure II. 18. Schéma réactionnel du bromure de 16-Carboxy-N,N,N,-trimethylpentadecan-1-ammonium.

L'acide 16-bromohexadecanoique est mis en présence d'un large excès de triméthylamine puis chauffé à 80 °C pendant 4 jours. Le composé cationique ainsi formé sera utilisé pour post-fonctionnaliser les nanoparticules dans le cas de l'assemblage électrostatique.

II.3.3. Echange de molécules (post-fonctionnalisation)

L'objectif de cette étape consiste à échanger les molécules d'acide oléique en surface des nanoparticules en les substituant par les molécules réactives précédemment décrites. Étant donné la grande similarité entre l'acide oléique et les molécules réactives sélectionnées notamment en ce qui concerne la fonction permettant la coordination à la surface des nanoparticules, cette étape d'échange est généralement régie par un équilibre. Cela signifie qu'il restera toujours une fraction d'acide oléique en surface des nanoparticules d'oxyde d'actinide.

Cet équilibre, comme tout équilibre chimique, peut être déplacé si on augmente sensiblement la quantité de molécules fonctionnalisées par rapport à la quantité d'acide oléique présent à l'origine. Pour cela différents rapports molaires entre l'acide oléique et les molécules réactives seront testés afin de déterminer le rapport permettant un échange maximal.

Pour toutes les réactions d'échange de molécules, le nombre de moles d'acide oléique en surface des nanoparticules, calculé à partir de l'ATG, est considéré comme étant la référence et les quantités de molécules réactives sont adaptées en fonction des rapports molaires souhaités (1:1, 1:2, 1:3 ou 1:4).

II.3.3.1. Protocole de post-fonctionnalisation

L'ensemble des échanges de molécules sont réalisés en utilisant la même procédure (figure II.19). 10 ou 20 mg de nanoparticules lavées et séchées sont prélevées puis dispersées dans la quantité de toluène permettant d'obtenir une concentration de 10 mg/ml.

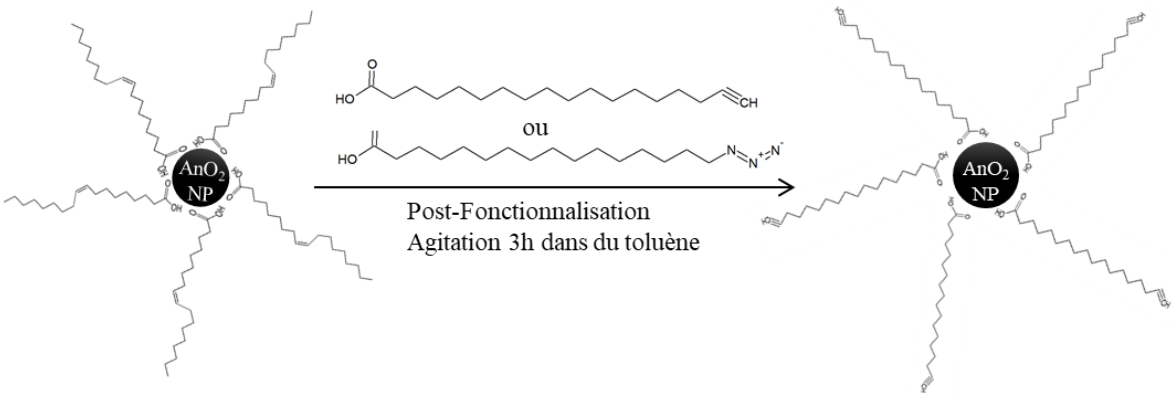


Figure II. 19. Procédure d'échange de l'acide oléique avec les molécules d'intérêt pour les nanoparticules d'oxyde d'actinides.

Cette solution est mise dans un bain à ultrason jusqu'à dispersion totale des nanoparticules. À cette concentration, la solution est entièrement opaque, de couleur noire pour

les nanoparticules d'oxyde d'uranium et blanche pour celle d'oxyde de thorium. La quantité molaire équivalente de molécules réactives est alors introduite et le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures. De l'éthanol est ensuite ajouté afin de déstabiliser la solution colloïdale est de faire précipiter les nanoparticules. Après centrifugation le surnageant est récupéré puis conservé dans un ballon bicol. Le précipité est lavé plusieurs fois à l'éthanol afin d'éliminer les résidus organiques excédentaires. L'ensemble des surnageants de lavage est récupéré puis conservé dans le ballon contenant le surnageant initial pour analyse ultérieure. Les nanoparticules sont immédiatement remises en solution dans du toluène puis dispersées aux ultrasons afin de reformer une solution colloïdale stable.

Le ballon contenant le surnageant est composé de l'excès des molécules d'intérêts qui n'ont pas été échangées ainsi que de l'acide oléique relargué lors de l'échange. Le solvant de synthèse est évaporé sous vide puis le résidu solide est dissous dans du toluène-*d8* pour une analyse qualitative et quantitative par RMN ^{1}H avec et sans étalon interne afin de déterminer le taux de substitution.

II.3.3.2. Analyses des nanoparticules après fonctionnalisation

II.3.3.2.1. Nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2 après post-fonctionnalisation avec les molécules de la voie covalente

Une fraction des nanoparticules obtenues après échange de molécules est analysée par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges des molécules utilisées pour la post fonctionnalisation sont présentés en figure II.20 tandis que ceux des nanoparticules d'oxyde d'uranium post-fonctionnalisées sont présentés en figure II.21 et ceux des nanoparticules d'oxyde de thorium post-fonctionnalisées en figure II.22.

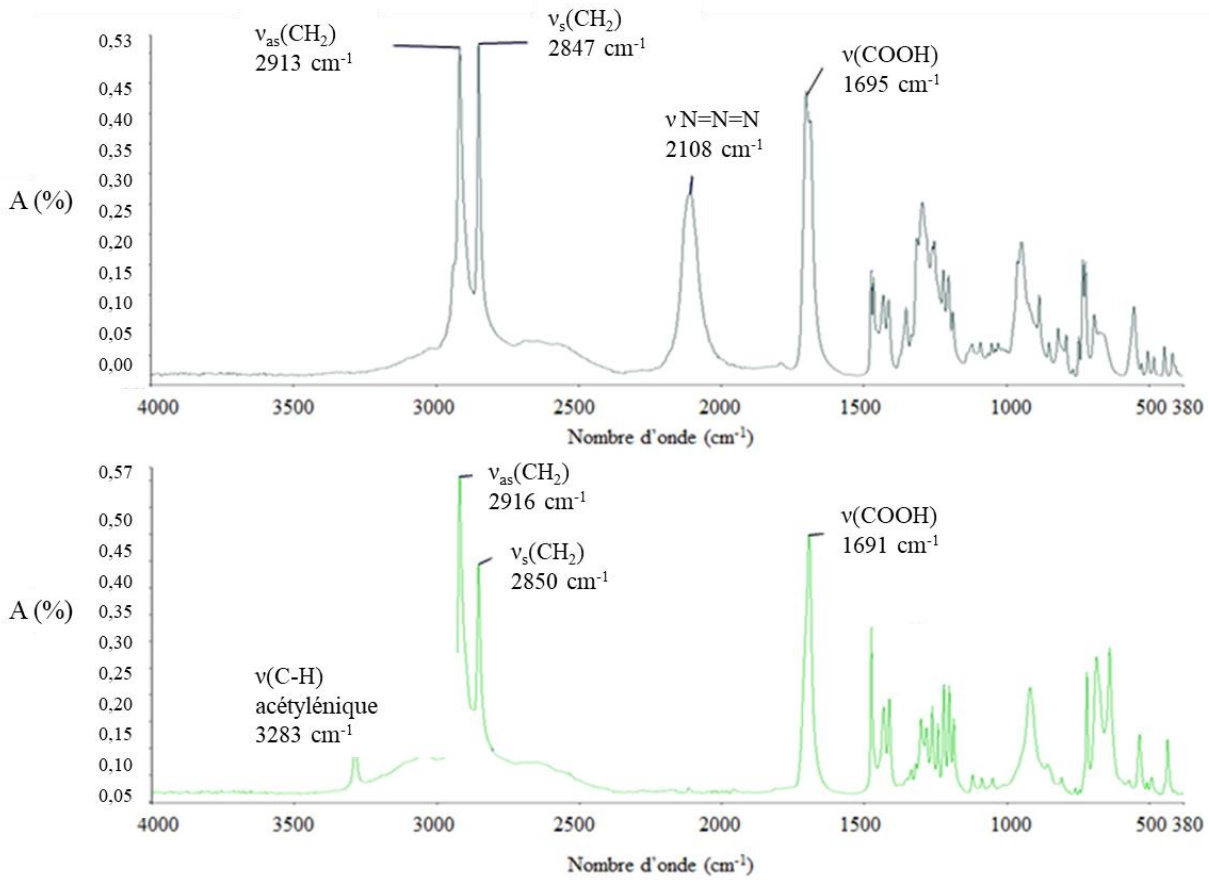


Figure II. 20. Analyses infrarouges de la molécule 2 possédant la fonction réactive N_3 (noir) et de la molécule 1 possédant la fonction réactive C≡CH (vert).

Sur la figure II.20, on distingue la présence des bandes de vibration caractéristiques des deux fonctions réactives terminales des molécules utilisées lors de la post-fonctionnalisation. Pour la molécule 1 possédant la fonction réactive C≡CH, la bande de vibration d'élongation caractéristique d'un C-H acétylénique est observée à 3283 cm^{-1} ; tandis que pour la molécule 2 possédant la fonction réactive N_3, la bande de vibration d'élongation caractéristique se situe à 2108 cm^{-1}.

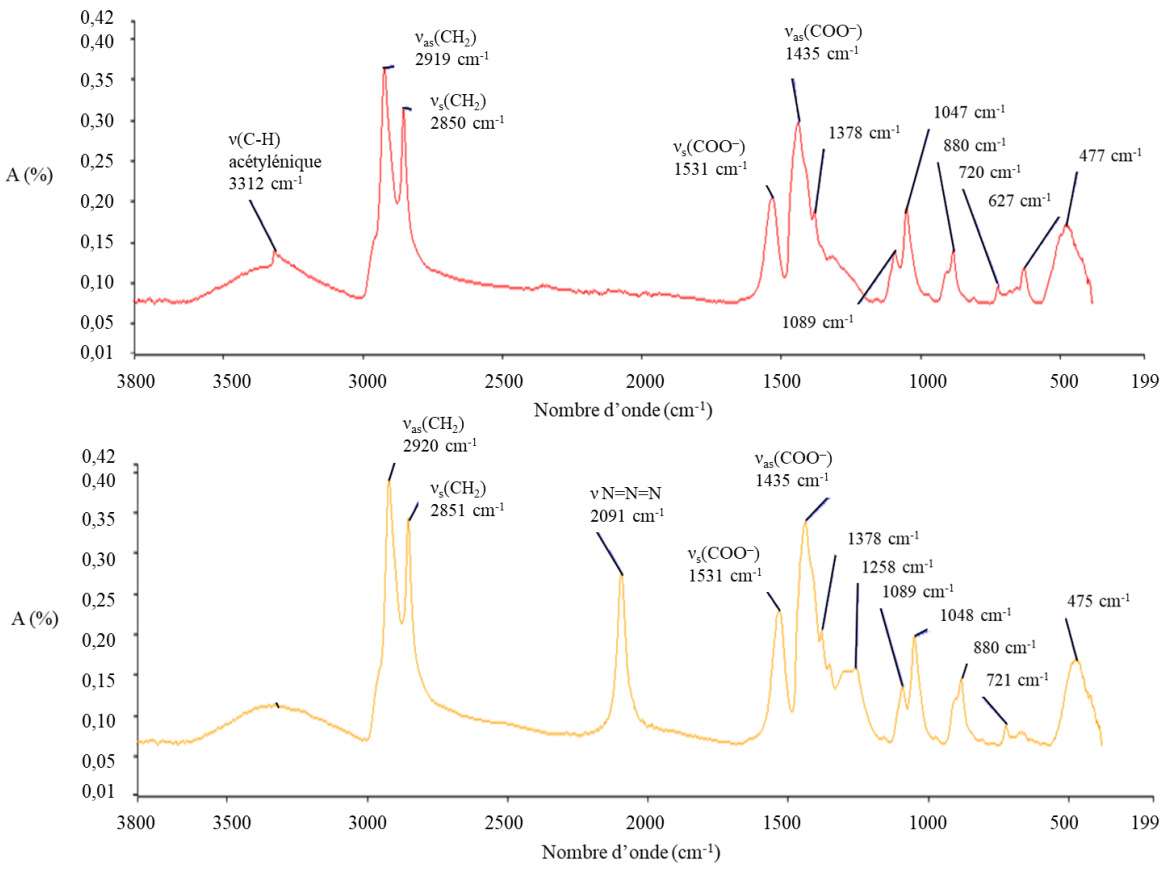


Figure II. 21. Analyses infrarouges des nanoparticules d'oxyde d'uranium fonctionnalisées avec la molécule 1 possédant la fonction réactive C≡CH (rouge) et des nanoparticules d'oxyde d'uranium fonctionnalisées avec la molécule 2 possédant la fonction réactive N_3 (jaune).

Sur la figure II.21, on distingue sur les spectres la présence des bandes de vibration caractéristiques des deux fonctions réactives terminales des molécules substituées. Pour la molécule 1 possédant la fonction réactive C≡CH, la bande de vibration d'élongation caractéristique d'un C-H acétylénique est observée à 3312 cm^{-1} ; tandis que pour la molécule 2 possédant la fonction réactive N_3, la bande de vibration caractéristique se situe à 2091 cm^{-1}. Ces observations confirment que les molécules réactives sont bien présentes dans la couronne de molécules disposée à la surface des nanoparticules.

De manière à caractériser le mode de coordination de la fonction carboxylate à la surface des nanoparticules, il faut s'intéresser à nouveau aux bandes de vibrations d'élongation symétriques et asymétriques de la liaison C=O. Pour les deux échantillons analysés, les deux

bandes de vibration se situent à 1531 et 1435 cm^{-1}. L'écart au nombre d'onde ($\Delta = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$) vaut 96 cm^{-1}. Cette valeur correspond à une interaction chélatante bidente.

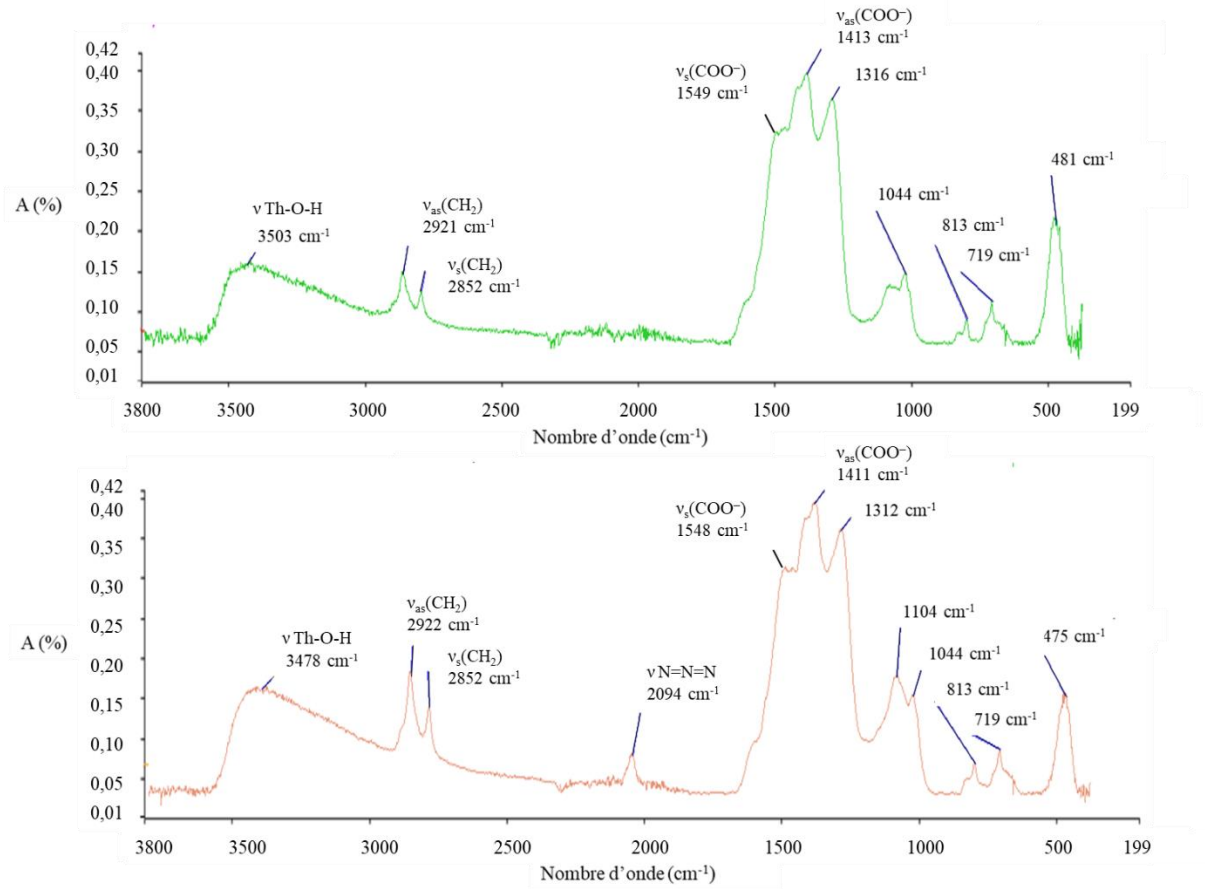


Figure II. 22. Analyses infrarouges des nanoparticules d'oxyde de thorium fonctionnalisées avec la molécule 1 possédant la fonction réactive C≡CH (vert) et des nanoparticules d'oxyde d'uranium fonctionnalisées avec la molécule 2 possédant la fonction réactive N_3 (orange).

Les nanoparticules d'oxyde de thorium post-fonctionnalisées ont également été caractérisées par IR (Figure II.22). Après fonctionnalisation par la molécule 2 présentant la fonction réactive N_3, le spectre présente la bande de vibration d'élongation caractéristique de la fonction réactive à 2094 cm^{-1} avec cependant une intensité plus faible que pour les nanoparticules d'oxyde d'uranium. Cela prouve que la molécule réactive est bien coordonnée à la surface des nanoparticules. Par contre, pour la molécule 1 possédant une terminaison C≡CH, la bande caractéristique (de faible intensité) normalement présente à 3312 cm^{-1} n'est

pas visible sur le spectre. Cela peut venir du fait qu'une trop faible quantité de molécule se soit coordonnée à la surface de la nanoparticule d'oxyde de thorium. Cependant, même si cette quantité est faible, il est raisonnable de penser qu'une fraction de l'acide oléique est bien été substituée par la molécule possédant la fonction C≡CH du fait de la présence d'un équilibre thermodynamique lors de l'échange.

Sur les spectres infrarouges des nanoparticules d'oxyde de thorium fonctionnalisées avec les molécules 1 et 2 possédant respectivement les fonctions C≡CH et N_3, les bandes de vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la fonction acide carboxylique des deux molécules sont visibles respectivement à 1549 et 1413 cm^{-1} pour la molécule 1 possédant la fonction C≡CH et 1548 et 1411 cm^{-1} pour la molécule 2 possédant la fonction N_3. Les écarts de nombre d'onde ($\Delta = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$) dans le cas de la nanoparticule d'oxyde de thorium valent 136 cm^{-1} (C≡CH) et 137 cm^{-1} (N_3). Ces valeurs permettent de mettre en évidence un mode de coordination bidente pontant.

D'après l'étude de Tao *et al.* [11] citée lors de l'analyse des nanoparticules stabilisées par l'acide oléique, les molécules forment une couche dense autour des nanoparticules. Le tableau récapitulatif II.3 montre le déplacement de bande de vibration d'élongation des liaisons CH_2 des molécules de la voie covalente libres vis-à-vis des molécules complexées sur les nanoparticules.

		$\nu_{as}(CH_2)$ cm^{-1}	$\nu_s(CH_2)$ cm^{-1}
Molécules libres	Molécule 1 C≡CH	2916	2850
	Molécule 2 N_3	2914	2847
UO_2 fonctionnalisées	Molécule 1 C≡CH	2919 (Δ=3)	2850 (Δ=0)
	Molécule 2 N_3	2920 (Δ=6)	2851 (Δ=4)
ThO_2 fonctionnalisées	Molécule 1 C≡CH	2921 (Δ=5)	2852 (Δ=2)
	Molécule 2 N_3	2922 (Δ=8)	2852 (Δ=5)

Table II. 2. Récapitulatif du déplacement (Δ) des bandes de vibrations asymétrique et symétrique de la liaison CH_2 des différentes molécules de la voie covalente lorsqu'elles sont libres ou complexées sur les nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2.

On remarque que lorsque l'on compare à la fois les nanoparticules fonctionnalisées avec les molécules libres correspondantes, un décalage du nombre d'onde est visible. La couche de molécule présente autour de la nanoparticule est dense comme le prouve le fort déplacement (Δ) des bandes de vibration asymétrique et symétrique des liaisons CH_2. Ce déplacement est dû aux interactions faibles entre les chaînes CH_2 présentes autour de la nanoparticule. Au plus ce déplacement est fort, au plus les chaînes CH_2 sont proches permettant alors d'obtenir une plus forte interaction entre les densités électroniques des chaînes des molécules. Des nuances apparaissent cependant, dans le cas des fonctionnalisations sur les nanoparticules d'oxyde d'uranium des différences de densité de la couche organique existent en fonction de la molécule, celle-ci est plus dense dans le cas de la molécule 2 possédant la fonction N_3 que dans le cas de la molécule 1 possédant la fonction C≡CH. Cet effet peut s'expliquer par la différence de gêne stérique entre les molécules autour d'une nanoparticule quasi-sphérique. Dans le cas des fonctionnalisations sur les nanoparticules d'oxyde de thorium, la densité de la couche est globalement équivalente quelle que soit la molécule. Dans ce cas, il est possible d'émettre l'hypothèse que la morphologie particulière de la nanoparticule d'oxyde de thorium entraîne une densité limite lors de la fonctionnalisation.

Une analyse MET a également été réalisée sur les nanoparticules après fonctionnalisation afin de vérifier si cette étape n'a pas engendré des phénomènes d'agrégation ou de formation de sur-structure. Les clichés MET sont présentés sur la figure II.23. Une différence de comportement est visible en fonction de la nature de l'actinide. Les nanoparticules d'UO_2 fonctionnalisées avec les molécules 1 et 2 possédant respectivement les fonctions C≡CH et N_3 restent sphériques et bien dispersées. Les nanoparticules de ThO_2 montrent une forte agglomération après fonctionnalisation alors qu'elles sont normalement bien dispersables en sortie de synthèse ; seule une petite quantité est retrouvée bien dispersée même lors d'une forte dilution de la solution colloïdale.

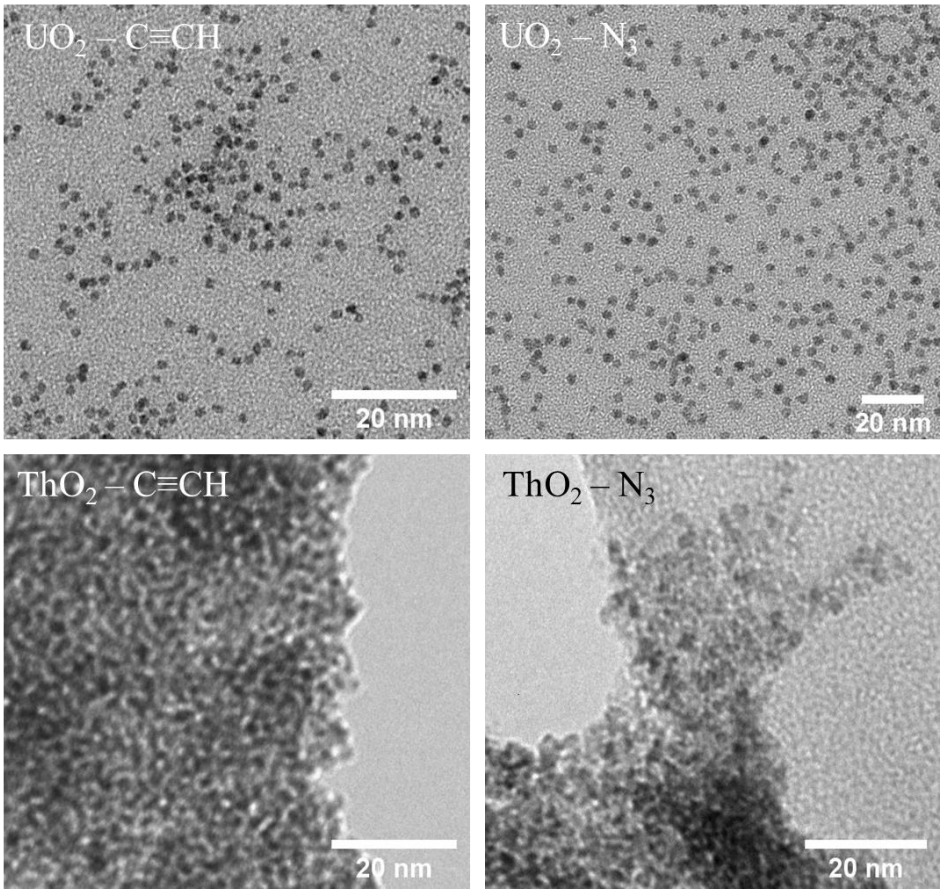


Figure II. 23. Images MET des nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2 fonctionnalisées avec les molécules 1 et 2 possédant respectivement les fonctions C≡CH et N_3.

II.3.3.2.2. Essaie de quantification de l'étape de post fonctionnalisation par RMN

De manière à optimiser par la suite l'étape de post-fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde d'uranium, un premier essai de quantification du taux de substitution a été réalisé. Pour ce faire, une analyse RMN ^{1}H a été réalisée sur le surnageant et les solvants de lavage après post-fonctionnalisation par la molécule 2 possédant la fonction N_3 dans un rapport molaire 2,2:1 afin de quantifier la proportion de molécule échangée vis-à-vis de l'acide oléique initialement présent. Le spectre RMN ^{1}H sur la figure II.24 montre entre 1 et 2 ppm un signal multiple et intense correspondant aux groupements CH_2 des chaînes alkyles. Il apparaît à 2,77 ppm la présence d'un triplet attribuable au groupement CH_2 juxtaposé au groupement N_3 de la molécule réactive. On note également la présence d'un signal large à 5,49 ppm attribuable aux

deux protons de la double liaison présente dans la chaîne carbonée de l'acide oléique. La présence de ce signal confirme bien l'échange opéré entre les deux molécules lors de l'étape de post-fonctionnalisation. L'intégration de ces deux signaux caractéristiques permet de quantifier de façon relative la présence des deux molécules organiques dans le milieu. En supposant que la quantité d'acide oléique présente dans le surnageant correspond à la quantité de molécules réactives coordonnées à la surface des nanoparticules et connaissant la masse de molécules réactives introduite initialement lors de la post-fonctionnalisation, il est possible d'estimer le taux de substitution lors de l'étape de post-fonctionnalisation. Pour cela, on utilise les dénominations et les équations suivantes :

$n_{N3_{initial}}$: Nombre de moles de molécule 3 N_3 ajoutée lors de la post-fonctionnalisation

x_{N3} : Nombre de moles de molécule 3 N_3 restante dans le milieu

$y_{acide\ oléique\ échangés}$: Nombre de moles d'acide oléique relargué / de molécule 3 N_3 placé sur la nanoparticule

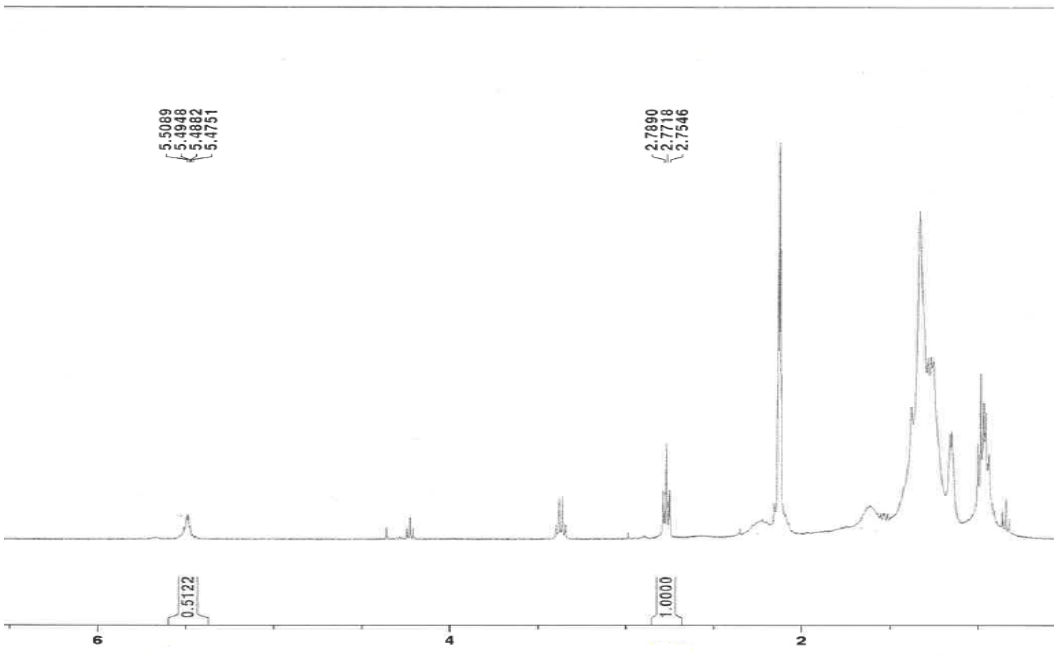


Figure II. 24. RMN du proton du surnageant de l'échange de la molécule 3 possédant la fonction N_3 sur les nanoparticules d'uranium avec un rapport 2,2:1 avec l'acide oléique.

$$x_{N3} + y_{acide\ oléique\ échangés} = n_{N3_{initial}} \qquad (8)$$

$$x_{N3} = \frac{1}{0{,}5122} \times y_{acide\ oléique\ échangés} = 1{,}95\ y_{acide\ oléique\ échangés} \qquad (9)$$

$$y_{acide\ oléique\ échangés} = \frac{n_{N3_{initial}}}{1 + 1{,}95} = 7{,}65 \times 10^{-6}\ mol\ d'acide\ oléique\ échangés \qquad (10)$$

$$\%échange = \frac{n_{acide\ oléique\ échangés}}{n_{acide\ oléique_{initial}}} = 74{,}8\% \qquad (11)$$

Ainsi pour une fonctionnalisation réalisée avec deux fois plus de molécule 2 possédant la fonction N_3 que d'acides oléiques présents en surface, un taux de fonctionnalisation d'environ 75 % est obtenu. Cet essai de quantification confirme qu'il est possible de quantifier correctement en vérifiant avec un étalon interne le taux de fonctionnalisation. Celui-ci n'a pas été calculé pour la totalité des échantillons, car cette analyse nécessite une mise en place de protocole unique à chaque molécule utilisée et doit répondre à de nombreuses exigences. Cependant, l'hypothèse est émise qu'un rapport de fonctionnalisation plus grand entraînera un taux de fonctionnalisation plus grand dû au déplacement de l'équilibre thermodynamique lors de l'échange, de même dans le cas d'un rapport de fonctionnalisation plus faible qui entraînera un taux de fonctionnalisation plus faible.

II.3.3.2.3. Nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2 après post-fonctionnalisation avec la molécule de la voie ionique

La procédure d'échange de molécule est rigoureusement la même que celle réalisée précédemment. 10 ou 20 mg de nanoparticules lavées et séchées sont dispersées dans du toluène à hauteur de 10 mg/ml avant d'être mis en contact avec la molécule réactive. Les nanoparticules sont ensuite récupérées par centrifugation et lavées en utilisant le même protocole que précédemment. Les nanoparticules sont ensuite analysées par spectroscopie infrarouge. Les résultats des analyses infrarouges obtenus après fonctionnalisation avec la molécule 3 NMe^+ sont visibles sur la figure II. 25.

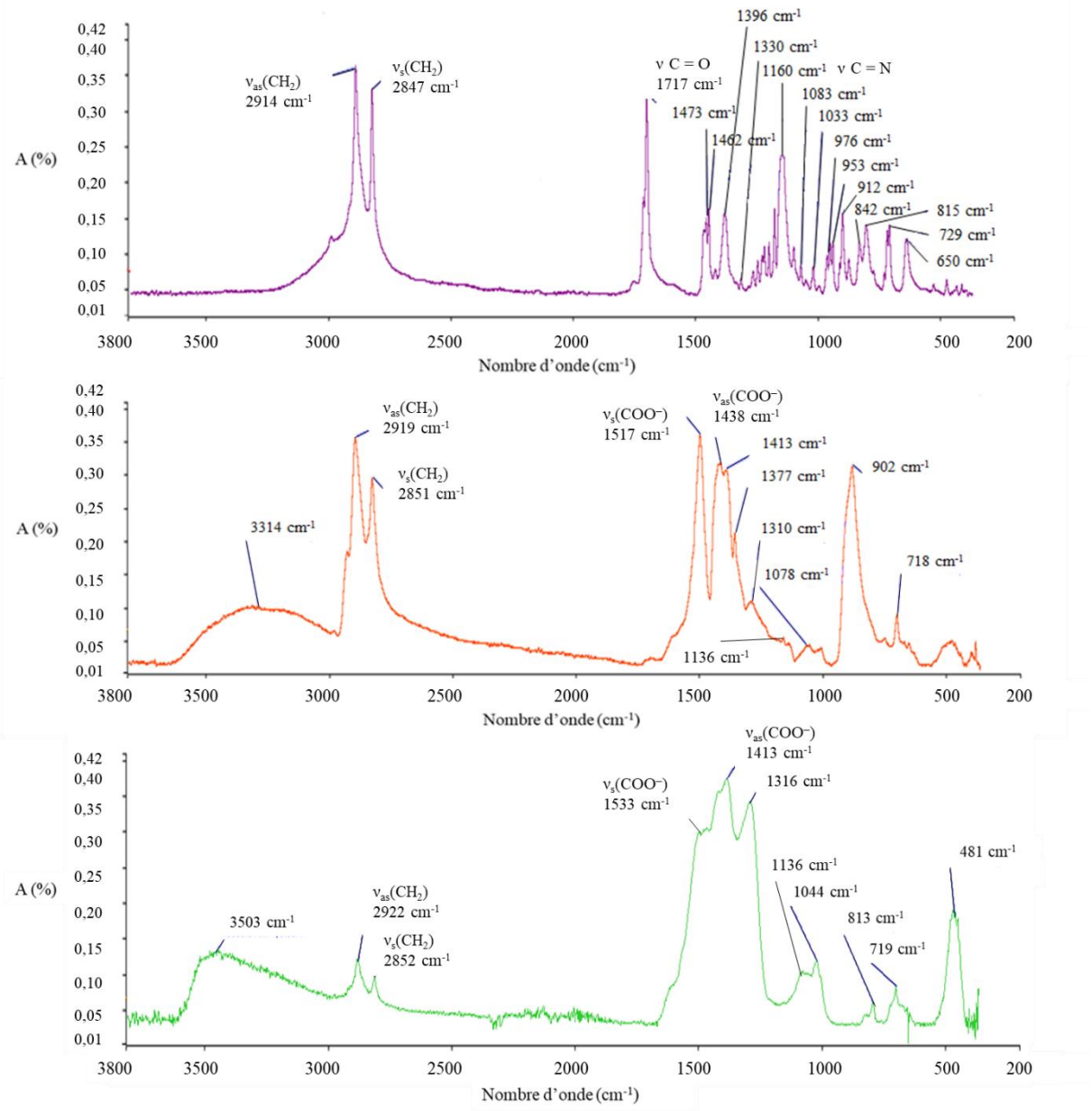


Figure II. 25. Analyses infrarouges de la molécule de NMe+ (violet) et des nanoparticules d'oxyde d'uranium fonctionnalisées (orange) et des nanoparticules d'oxyde de thorium fonctionnalisées (vert).

La molécule possédant la fonction NMe^+ libre présente deux bandes de vibration d'élongation à 2914 et 2847 cm^{-1} pour les vibrations asymétriques et symétriques des liaisons CH_2, une bande de vibration d'élongation pour la liaison C=O à 1731 cm^{-1} ainsi qu'une bande

de vibration d'élongation pour la liaison C-N à 1160 cm^{-1}. Les spectres des nanoparticules d'oxyde d'uranium et de thorium fonctionnalisées montrent la présence de la liaison C-N de la molécule 3 à 1136 cm^{-1} ce qui confirme la présence de la molécule 3 à la surface des nanoparticules. On note également la présence des deux bandes de vibration à 1517 et 1438 cm^{-1} pour l'oxyde d'uranium et 1533 et 1413 cm^{-1} pour l'oxyde de thorium attribuables respectivement aux bandes de vibrations asymétrique et symétrique de la fonction acide carboxylique. L'écart de nombre d'onde ($\Delta = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$), dans le cas des nanoparticules d'oxyde d'uranium vaut 79 cm^{-1} et 120 cm^{-1} pour l'oxyde de thorium. Cela signifie que la molécule se complexe avec une interaction chélatante bidente dans le cas de l'oxyde d'uranium alors qu'il adopte un mode de coordination bidente pontant pour l'oxyde de thorium.

Aux hauts nombres d'onde, on note la présence des bandes vibrations asymétriques et symétriques des liaisons CH_2 à 2919 et 2851 cm^{-1} pour les nanoparticules d'oxyde d'uranium et à 2922 et 2852 cm^{-1} pour celles à base d'oxyde de thorium. D'après l'étude de Tao *et al.* [11] citée lors de l'analyse des nanoparticules stabilisées par l'acide oléique, les molécules cationiques forment une couche dense autour des nanoparticules. Le tableau récapitulatif II.4 montre le déplacement de bande de vibration d'élongation des liaisons CH_2 de la molécule 3 libre vis-à-vis de celle complexée sur les nanoparticules.

		$\nu_{as}(CH_2)$ cm^{-1}	$\nu_s(CH_2)$ cm^{-1}
Molécule libre	Molécule 3 NMe+	2914	2847
UO_2 fonctionnalisées	Molécule 3 NMe+	2919 (Δ=5)	2851 (Δ=3)
ThO_2 fonctionnalisées	Molécule 3 NMe+	2922 (Δ=8)	2852 (Δ=5)

Table II. 4. Récapitulatif du déplacement (Δ) des bandes de vibrations asymétrique et symétrique de la liaison CH_2 de la molécule 3 lorsqu'elle est libre ou complexée sur les nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2.

On remarque que lorsque l'on compare à la fois les nanoparticules fonctionnalisées avec la molécule libre correspondante, un décalage du nombre d'onde est visible. La couche de molécule présente autour de la nanoparticule est dense comme le prouve le fort déplacement (Δ) des bandes de vibrations asymétriques et symétriques des liaisons CH_2. Ce déplacement est plus fort sur les nanoparticules d'oxydes d'uranium que de thorium comme cela a pu être remarqué dans le cas de la voie covalente. L'hypothèse émise précédemment misant que la morphologie particulière de la nanoparticule d'oxyde de thorium entraîne une densité limite lors de la fonctionnalisation est donc aussi valable dans le cas de la fonctionnalisation avec la molécule 3.

Des images MET ont été réalisées sur les nanoparticules d'oxyde d'uranium et de thorium fonctionnalisées avec la molécule 3 cationique afin de vérifier que cette étape n'a pas entraîné une modification de morphologie ou des phénomènes d'agrégation. Les images sont présentées sur la figure II.26.

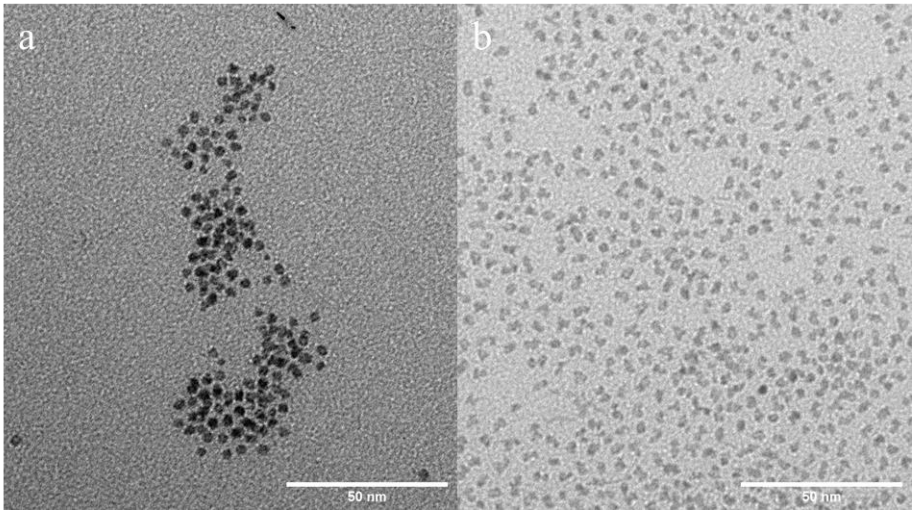


Figure II. 26. Images MET des nanoparticules d'UO_2 (a) et ThO_2 (b) fonctionnalisées avec la molécule 3 NMe^+.

Les nanoparticules après fonctionnalisation ne montrent pas d'agglomération particulière ou de formation de sur-structure après fonctionnalisation. La solution colloïdale formée dans le toluène est stable plusieurs jours. Cet effet semble logique puisque les

nanoparticules fonctionnalisées avec la fonction cationique sont soumises à un effet de répulsions entre elles. De ce fait, les nanoparticules sont utilisables sans traitement supplémentaire pour réaliser les assemblages par voie ionique.

II.4. Assemblages monométalliques des nanoparticules

Les nanoparticules étant fonctionnalisées et caractérisées, il est désormais possible de réaliser les assemblages par la voie covalente et la voie ionique.

Dans le cas de la voie covalente, la réaction de chimie « click » envisagée nécessite l'emploi d'un catalyseur au cuivre [19], [20]. Ce dernier sera donc introduit dans chaque milieu réactionnel à hauteur de 0,4 % massique vis-à-vis du nombre de fonctions réactives disposées à la surface des nanoparticules après post-fonctionnalisation. Le nombre de fonction réactive basé sur les données obtenues avec l'acide oléique est supposé maximal en fonction de la taille des nanoparticules.

Dans le cas de la voie ionique, nous avons mis en avant l'utilisation d'un connecteur organique poly-anionique afin d'assurer l'assemblage des nanoparticules chargées positivement en surface. Notre choix s'est porté sur des molécules poly-acide carboxylique qu'il sera nécessaire de déprotoner afin d'assurer une bonne réactivité. Pour cela, de la triméthylamine sera rajoutée dans le milieu réactionnel afin d'opérer la déprotonation totale des molécules de connecteur.

Dans tous les cas, nous avons étudié l'influence des méthodes d'assemblage ainsi que de la température sur les matériaux obtenus par assemblage des nanoparticules par la voie click. Dans le cas de la voie ionique, l'influence de rapport de fonctionnalisation initiale, l'effet de la concentration du colloïde ainsi que le nombre de ramifications du connecteur anionique seront mis en évidence.

II.4.1. Voie covalente : Click chemistry

II.4.1.1. Assemblages des nanoparticules à base d'oxyde d'uranium

Dans un premier temps une tentative d'assemblage dans les conditions opératoires les plus simples est réalisée à température ambiante.

- 1 ml de solution colloïdale de nanoparticules fonctionnalisées par la molécule 2 possédant la fonction N_3 à 10 mg/ml et 1 ml de solution colloïdale de nanoparticules fonctionnalisées par la molécule 1 possédant la fonction C≡CH à 10 mg/ml sont réunis dans un flacon en présence d'une quantité catalytique de CuI. (0,4 $\%_m$) Le flacon est ensuite laissé 1 heure sans agitation.

Au fur et à mesure du temps de réaction, une décoloration progressive de la suspension colloïdale est visible ainsi que l'apparition d'un précipité noir. La précipitation s'avère être rapide et s'achève en seulement quelques minutes. Après 1 heure de réaction, une fraction du précipité est récupérée, lavée, centrifugée et analysée par microscopie électronique à balayage et à transmission (figure II.27.a).

L'image MEB montre un matériau massif sans morphologie particulière présentant une surface granuleuse. Il apparaît également la présence de particules incluses dans le matériau et apparaissant en surbrillance dû à une différence de densité électronique. L'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) révèle que ces inclusions contiennent une forte proportion de cuivre (entourées en bleu). Il est très probable qu'elles correspondent à des grains de catalyseur non dissous. Les images MET réalisées sur un fragment de ce matériau montrent que les nanoparticules ne sont plus isolées et forment maintenant un réseau vraisemblablement induit par la formation des liaisons covalentes formant le pont triazole.

La réaction à température ambiante possédant une cinétique très rapide, nous avons étudié l'effet de la température et de l'agitation sur les matériaux obtenus par couplage click. Un essai a été effectué à 0 °C dans les mêmes conditions opératoires de manière à diminuer la vitesse de formation des ponts covalents. Dans ces conditions, la précipitation totale n'a lieu qu'au bout de plusieurs dizaines de minutes. Les clichés MEB obtenus pour ce matériau sont représentés sur la figure II.27.b. Le matériau est d'aspect similaire au précédent avec toujours la présence des inclusions de grains de CuI non dissout clairement visible à plus faible grossissement. Les clichés MET confirment également la formation de réseaux de nanoparticules.

Un essai de synthèse à -10 °C a été réalisé conduisant à l'obtention d'un matériau similaire à ceux obtenus précédemment, ce qui semble montrer que, pour ce système, les effets de l'abaissement de température sur le matériau obtenu sont à ce stade assez difficile à analyser et ne semble pas influencer de façon notable la morphologie ou encore l'organisation des nanoparticules dans le matériau.

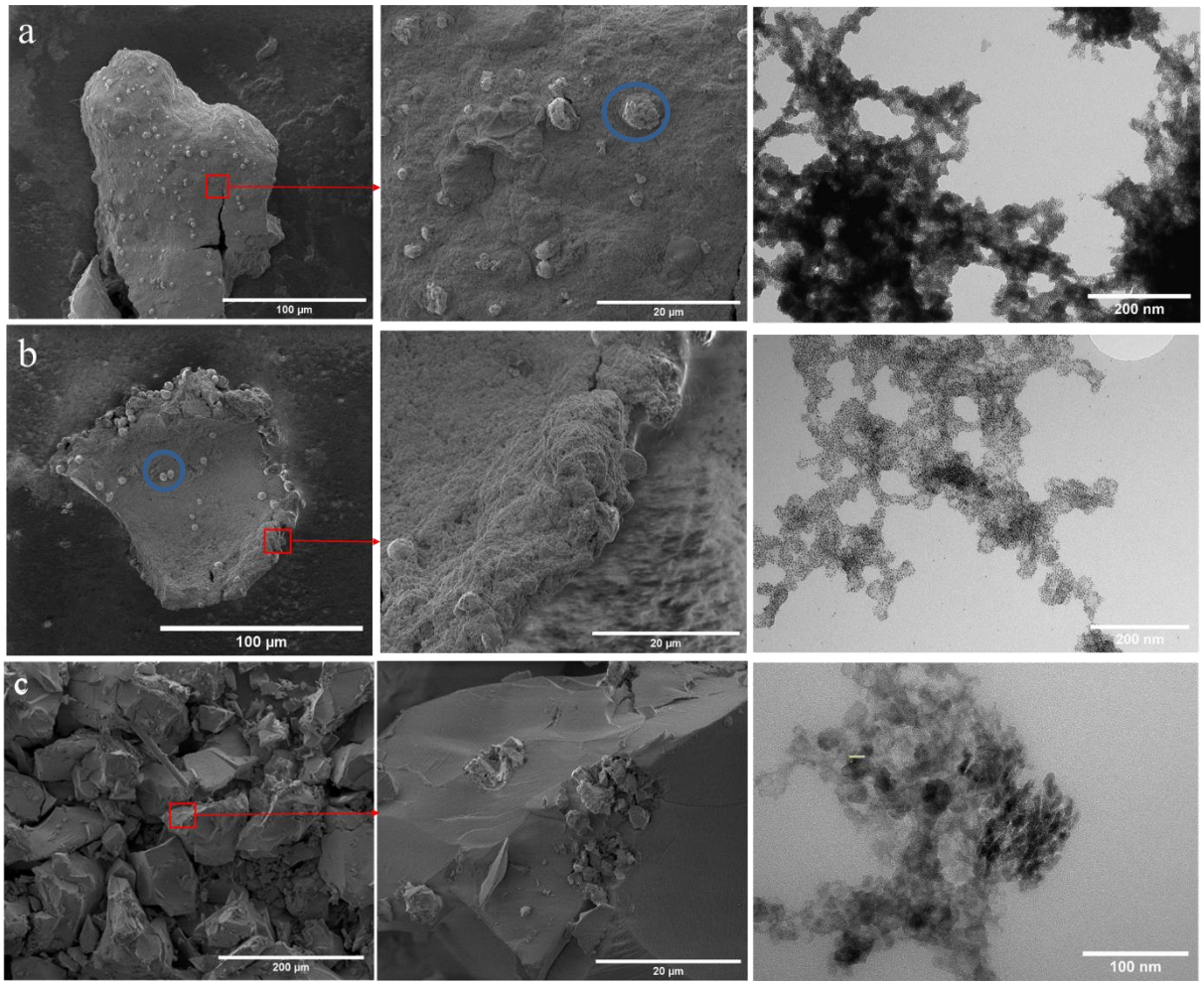


Figure II. 27. Images MEB et MET des assemblages d'oxyde d'uranium réalisés pendant 1h à température ambiante sans agitation (a), 1h à 0°C sans agitation (b), 1h à température ambiante avec agitation (c).

Les études en températures ayant été menées sans agitation, nous avons étudié l'effet de l'agitation sur le matériau obtenu. Un cliché MEB du matériau obtenu sous agitation (40 rpm sur anneau tournant) est présenté sur la figure II.27.c. Dans ces conditions, la réaction est extrêmement rapide (à peine quelques dizaines de secondes). L'analyse des images MEB montre la formation d'objets denses et facettés d'une centaine de micromètres présentant une rugosité de surface beaucoup moins importante que précédemment. Les images MET montrent que les nanoparticules ne sont plus dispersées après réaction.

En résumé, nous avons observé que le passage de 25 °C à -10 °C permet de moduler la vitesse de formation du matériau qui passe de la minute à la dizaine de minutes sans effet

notable sur la morphologie du matériau final ni à l'échelle micrométrique ni nanométrique. Par contre, l'agitation du milieu réactionnel montre un effet sur la morphologie du matériau final à l'échelle micrométrique, l'organisation à l'échelle nanométrique restant identique. Pour essayer de moduler la cinétique de formation des ponts triazole, nous avons utilisé une approche de diffusion plus lente du catalyseur dans le milieu réactionnel, en mettant un œuvre une approche expérimentale inspirée de la synthèse de monocristaux moléculaires. Pour cela, le catalyseur est mélangé dans une matrice de silice afin de former un gel humide compact. Cette silice humide, contenant le catalyseur, est déposée au fond du pilulier afin de former une couche épaisse. Les solutions colloïdales contenant les deux types de nanoparticules fonctionnalisées sont alors délicatement déposées sur le gel de silice imprégné à l'aide d'une pipette pasteur et le système est laissé à l'état statique jusqu'à décoloration totale de la solution colloïdale atteinte au bout de 6 heures (figure II.28).

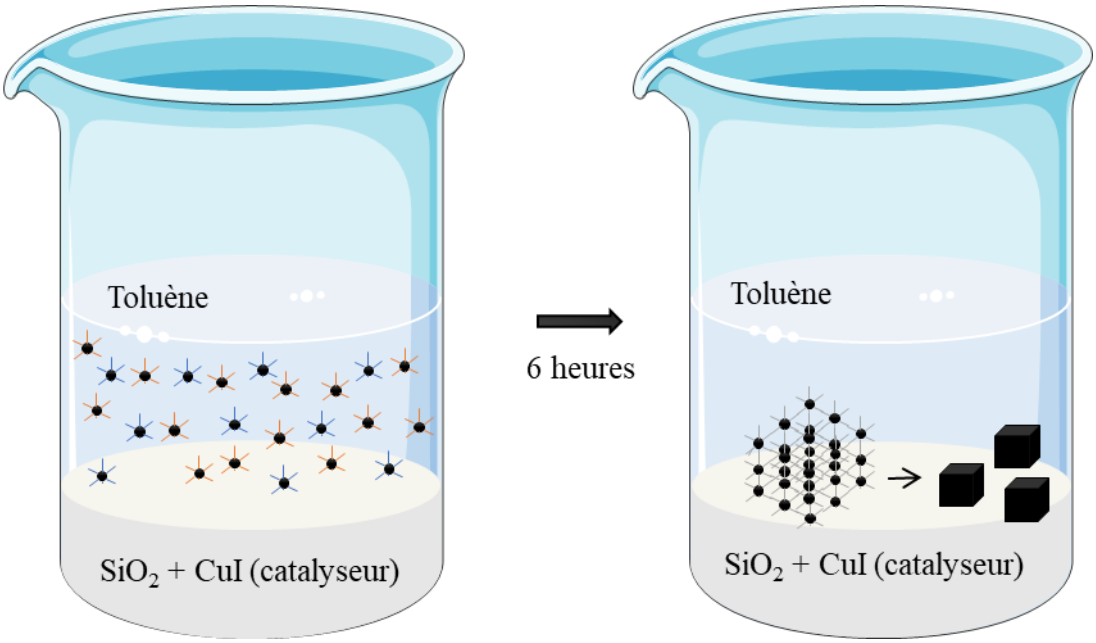


Figure II. 28. Schéma du procédé d'assemblage par imprégnation de silice.

Le matériau alors formé est ensuite récupéré à la surface de la silice pour analyse par microscopie électronique à balayage et à transmission (figure II.29). Les objets obtenus possèdent des caractéristiques proches de celles obtenus précédemment sous agitation. Ils sont de taille plus réduite, environ 50 µm, et apparemment moins dispersés en taille. Aux forts

grossissements, on note sur les clichés MEB une pollution de l'échantillon en silice (entourée en bleu). L'image MET présentée montre la formation d'un réseau connecté, mais non organisé, où plus aucune nanoparticule n'est retrouvée libre.

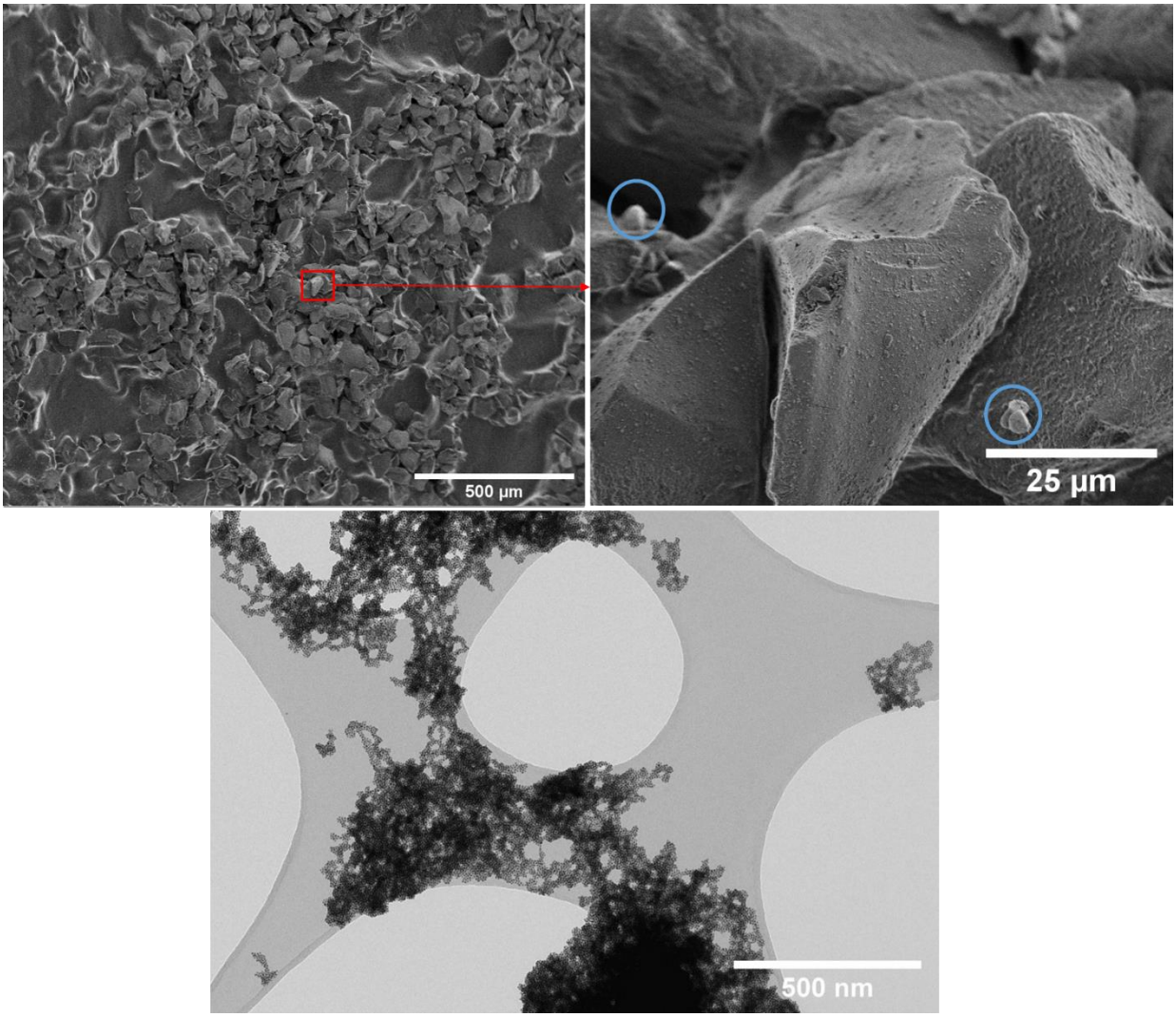


Figure II. 29. Images MEB et MET des assemblages d'oxyde d'uranium réalisés pendant 1h sur silice imprégnée de catalyseur au cuivre (en bleu les grains de silice issus du procédé de synthèse).

Ce type d'assemblage de nanoparticules d'uranium par voie covalente permet de former des matériaux sous forme de grains dont les tailles sont assez dispersées (de quelques microns à centaines de microns). De plus, des résidus de catalyseur sont soit inclus dans la matrice du

matériau soit présents à la surface des matériaux sous forme de grains non dissous sauf dans le cas où celui-ci est introduit dans la matrice de silice, où dans ce cas-là aucune trace de catalyseur n'est retrouvée dans le matériau. Malheureusement, aucune étape de lavage même celle réalisée avec de l'acétonitrile connu pour solubiliser l'iodure de cuivre n'a pas apporté de résultat probant. L'ensemble des solvants testés pour l'étape de lavage a systématiquement conduit à une forte détérioration des matériaux nanostructurés après lavage.

II.4.1.2. Assemblages à base d'oxyde de thorium

L'assemblage de nanoparticules d'oxyde de thorium, a été réalisé dans deux conditions : à température ambiante avec et sans agitation. Le protocole suivant a été utilisé :

- 1 ml de solution colloïdale de nanoparticules fonctionnalisées par la molécule 2 possédant la fonction N_3 à 10 mg/ml et 1 ml de solution colloïdale de nanoparticules fonctionnalisées par la molécule 1 possédant la fonction C≡CH à 10 mg/ml sont réunis dans un flacon en présence d'une quantité catalytique de CuI (0,4 $\%_m$). Le flacon est ensuite laissé 1 heure avec ou sans agitation.

Au fur et à mesure de la réaction, la solution colloïdale, initialement opaque blanche devient de plus en plus limpide et on observe la formation d'un précipité blanc. La réaction est extrêmement rapide et se termine visuellement en quelques dizaines de secondes dans les deux cas.

Après 1 heure, une fraction du précipité est récupérée, lavée, centrifugée et analysée par microscopie électronique à balayage et à transmission. Des clichés MEB et MET pour chacun des deux essais sont présentés sur la figure II.30. (a-b).

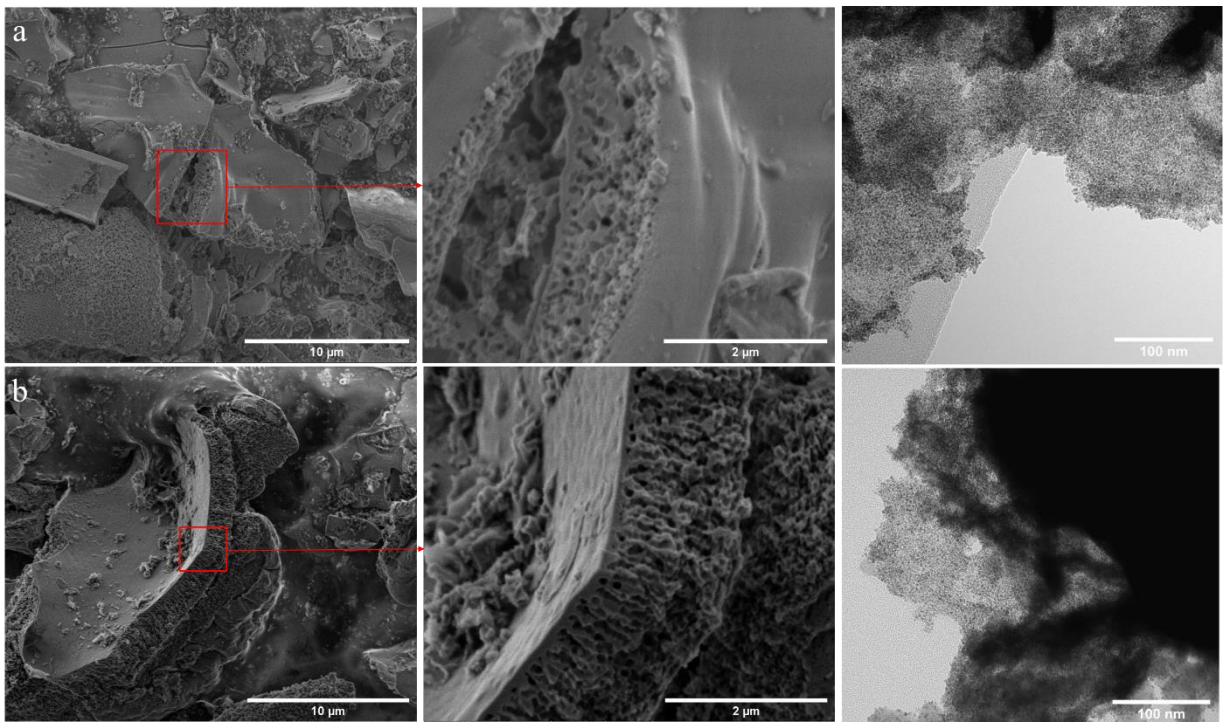


Figure II. 30. Images MEB et MET des assemblages d'oxyde de thorium réalisés pendant 1h à température ambiante sans agitation (a) et avec agitation (b)

Les matériaux, formés dans les deux cas, présentent la même morphologie massive et assez mal définie. On observe la présence importante de porosité ouverte, jamais observée dans le cas de l'uranium. Elle est également visible sous la forme d'un système de canaux internes, clairement identifiables sur les tranches des objets des deux matériaux sur la figure II.28. (a-b). Les images MET montrent, comme dans le cas des nanoparticules d'oxyde d'uranium, la formation de réseaux de nanoparticules connectées et aucune nanoparticule isolée n'est présente sur les clichés. Encore une fois, la présence du catalyseur CuI est retrouvée au sein du matériau par analyse EDX et il a été impossible de purifier le matériau sans l'endommager.

En résumé, des matériaux résultants de l'assemblage de nanoparticules d'oxyde d'actinide ont bien été obtenus grâce à la formation de ponts triazoles par réaction chimique entre les deux molécules fonctionnalisées et coordonnées à la surface des nano-objets. Des études préliminaires ont montré que la cinétique impacte essentiellement l'échelle micrométrique. Des études plus poussées sont nécessaires pour déterminer les mécanismes exacts de l'étape d'assemblage.

II.4.2. Voie ionique

II.4.2.1. Assemblages en solution

Les premiers essais d'assemblage par voie ionique avec les nanoparticules d'oxyde d'uranium fonctionnalisées avec un ammonium (molécule 3) ont été réalisés avec le BDS et le BDC comme connecteur poly anionique, mettant en jeu respectivement un sulfonate et un carboxylate.

Les nanoparticules sont mises en suspension dans le toluène à une concentration de 10 mg/mL. Les deux connecteurs poly-anioniques sont ensuite ajoutés au milieu en quantité molaire équivalente au nombre maximal de molécules possible à la surface des nanoparticules. De la triméthylamine est ajoutée en quantité équimolaire par rapport aux nombres de fonctions acide carboxylique portées par le connecteur poly-anionique afin d'assurer une déprotonation totale. Le mélange est agité pendant une heure avant lavage à l'éthanol et récupération des précipités formés. Les clichés MEB et MET, réalisés sur les matériaux obtenus, sont présentés sur la figure II.31.

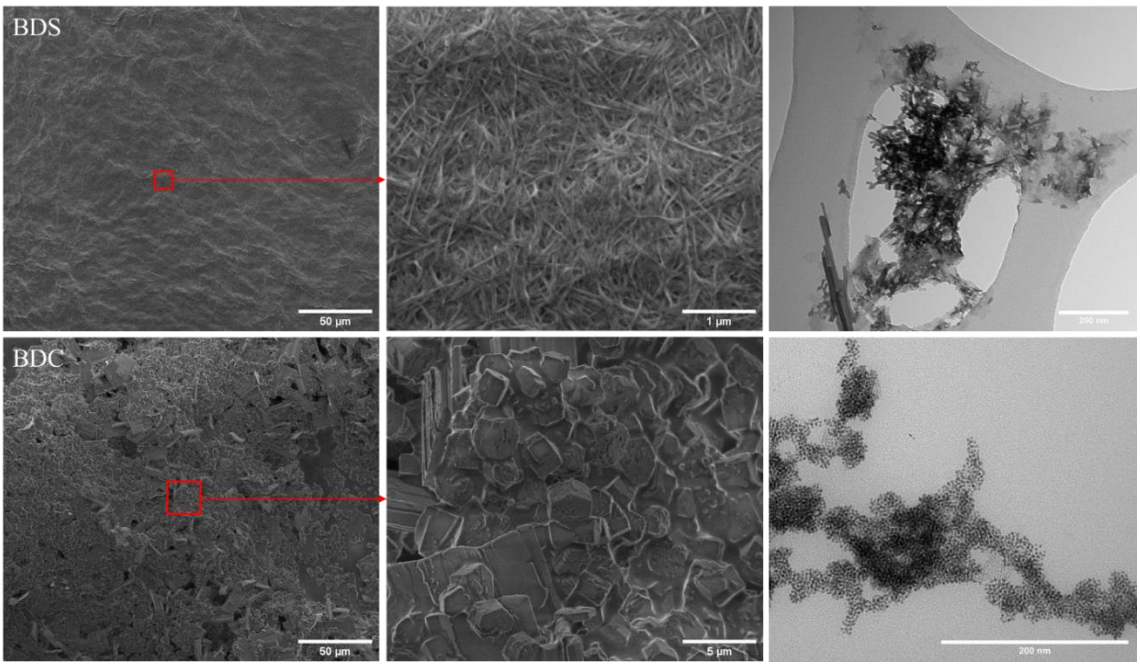


Figure II. 31. Images MEB et MET des assemblages de nanoparticules d'oxyde d'uranium en présence du connecteur BDS et BDC pour un rapport molaire de fonctionnalisation 1:2 (AO:NMe$^+$).

L'analyse des images MEB montre que le matériau obtenu avec le connecteur BDS est constitué d'aiguilles enchevêtrées formant un ensemble continu sans morphologie particulière. Nous n'avons jamais observé d'assemblage de nanoparticules par MET pour ce matériau mais uniquement des bâtonnets ou aiguilles nanométriques indiquant une modification de la morphologie des nanoparticules initiales induites lors de l'étape d'assemblage. Il serait intéressant d'étudier cette conversion, mais elle dépasse le cadre de ces travaux de thèse.

L'analyse des images MEB montre que le matériau obtenu avec le connecteur BDC est constitué de plusieurs collections de grains montrant des morphologies assez hétéroclites présentant pratiquement toujours des facettes et des angles. Ces grains présentent dans certains cas des morphologies parallélépipédiques ou encore hexagonales. Les éléments hexagonaux présentent une section d'environ 2 µm et sont souvent localisés à la surface de plaques d'environ 10 µm. C'est également le cas de certains parallélépipèdes moins bien définis. À l'échelle nanométrique, on constate que les nanoparticules sphériques d'oxyde d'uranium sont toujours présentes et qu'elles se sont assemblées pour former des réseaux. L'analyse par EDX (figure II.32) révèle la présence d'oxyde d'uranium ainsi que la présence de brome dans les deux types de morphologies observées à l'échelle micrométrique. Le brome correspond en fait au contre-ion de la fonction réactive NMe^+. Il semble donc que lors de l'assemblage ionique, il se forme par élimination un sel de bromure dont l'élimination totale est difficile par lavage à l'éthanol. Les sels de bromure sont peu solubles dans l'éthanol ce qui explique la présence d'une grande quantité de ce composé dans l'échantillon [26]. L'eau ne pouvant être utilisé en présence des nanoparticules d'oxyde d'uranium pour les lavages sous peine de conduire à une altération du matériau, l'ensemble des matériaux synthétisés dans la suite de ces travaux seront lavés plusieurs fois avec du méthanol afin de solubiliser le maximum de sel de bromure.

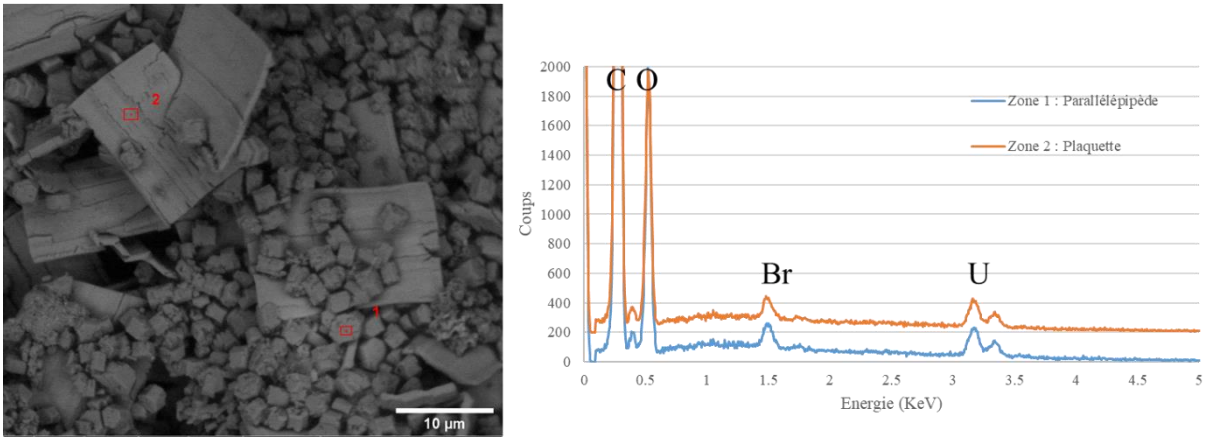


Figure II. 32. Analyse EDX des deux morphologies du matériau formé avec les nanoparticules d'oxyde d'uranium et le BDC.

Suite à ces premiers résultats, il semble que l'utilisation du connecteur possédant les fonctions acides carboxylique soit préférable par rapport aux fonctions sulfonates à cause des modifications induites à l'échelle nanométrique.

II.4.2.2. Matériaux obtenus par assemblages sur silice

Comme précédemment pour la voie covalente, de manière à essayer de contrôler la cinétique d'assemblage des nanoparticules, des essais ont été réalisés en immobilisant le connecteur poly-anionique dans un gel de silice. Les nanoparticules ont été fonctionnalisées en utilisant un rapport initial connu (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) afin d'étudier l'influence de ce paramètre. D'après l'hypothèse émise précédemment dans le cas des molécules liées à la voie covalente, l'échange de molécule de la voie ionique est aussi basé sur un équilibre, l'hypothèse est que le taux de substitution va augmenter en fonction du rapport de fonctionnalisation initial utilisé ce qui peut conduire, suite à l'étape d'assemblage, à la formation de matériau présentant des structurations différentes.

Pour l'ensemble des essais réalisés sur silice, le protocole suivant a été suivi. Dans un premier temps, un gel de silice est formé en mélangeant 0,6 g de silice dans 1 mL de toluène. Le connecteur poly-anionique est mélangé dans ce gel à hauteur de 4 équivalents molaires par

rapport à la quantité de molécules réactives cationiques (NMe^+) équivalente à une substitution totale de l'acide oléique autour des nanoparticules. Pour finir, de la triméthylamine est aussi ajoutée à hauteur de 2 équivalents molaires par rapport au connecteur di-anionique. Un exemple des quantités à peser est présenté dans la table II.4.

	Nanoparticules UO_2 – NMe^+	**Molécule 3 NMe^+ en surface**	**Acide téréphtalique (BDC)**	**Triméthylamine**
Masse (mg)	20	3,5	8,4	6 / 3,6µL
Equivalent molaire	/	1	4	2*4

Table II. 3. Exemple de quantité massique en fonction des équivalents molaires pour un assemblage de silice de nanoparticules d'UO_2 fonctionnalisées avec NMe^+ dans un rapport de 1:2

Une fois le gel de silice imprégné des réactifs, 2 mL d'une solution colloïdale de nanoparticules d'oxyde d'actinides à 10 mg/mL sont déposés délicatement sur la silice puis le système est laissé statique jusqu'à ce que les solutions deviennent limpides comme cela est représenté sur la figure II.33.

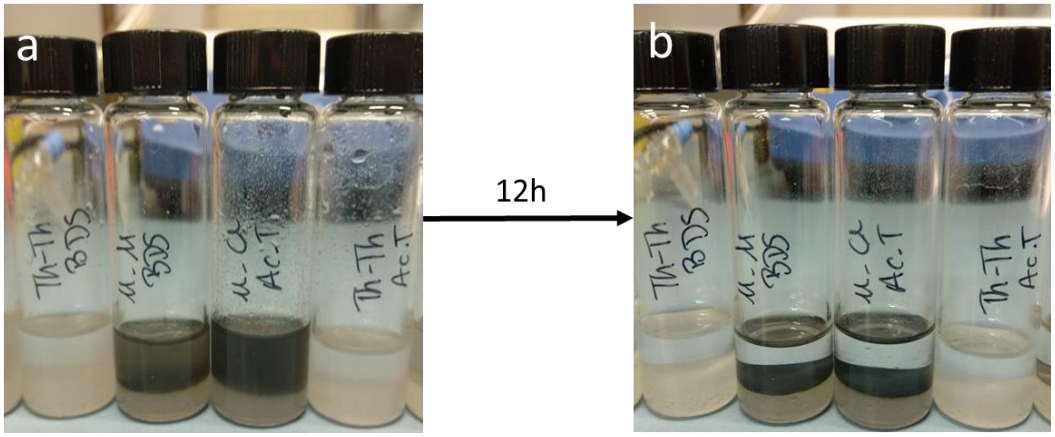


Figure II. 33. Photos des échantillons au moment du dépôt de la solution colloïdales d'actinide (a) et 12 heures après (b).

Après 12 heures, un dépôt noir est apparu à la surface de la silice pour les échantillons à base d'oxyde d'uranium et blanc-gris pour les échantillons à base d'oxyde de thorium. Les matériaux sont récupérés à la surface de la silice et lavés au méthanol avant d'être analysés par MEB et MET. Lors de cette étude, le rôle de plusieurs paramètres tel que le rapport de fonctionnalisation initial lors de l'échange de molécule, la concentration de la solution colloïdale en nanoparticules et la topologie du connecteur poly-anionique (c'est-à-dire le nombre de fonctions acide carboxylique) ont été étudié afin d'établir leur impact sur la structuration finale du matériau obtenu.

II.4.2.2.1. Etude du rapport de fonctionnalisation avec le connecteur BDC

II.4.2.2.1.1. Assemblages à base d'oxyde d'uranium

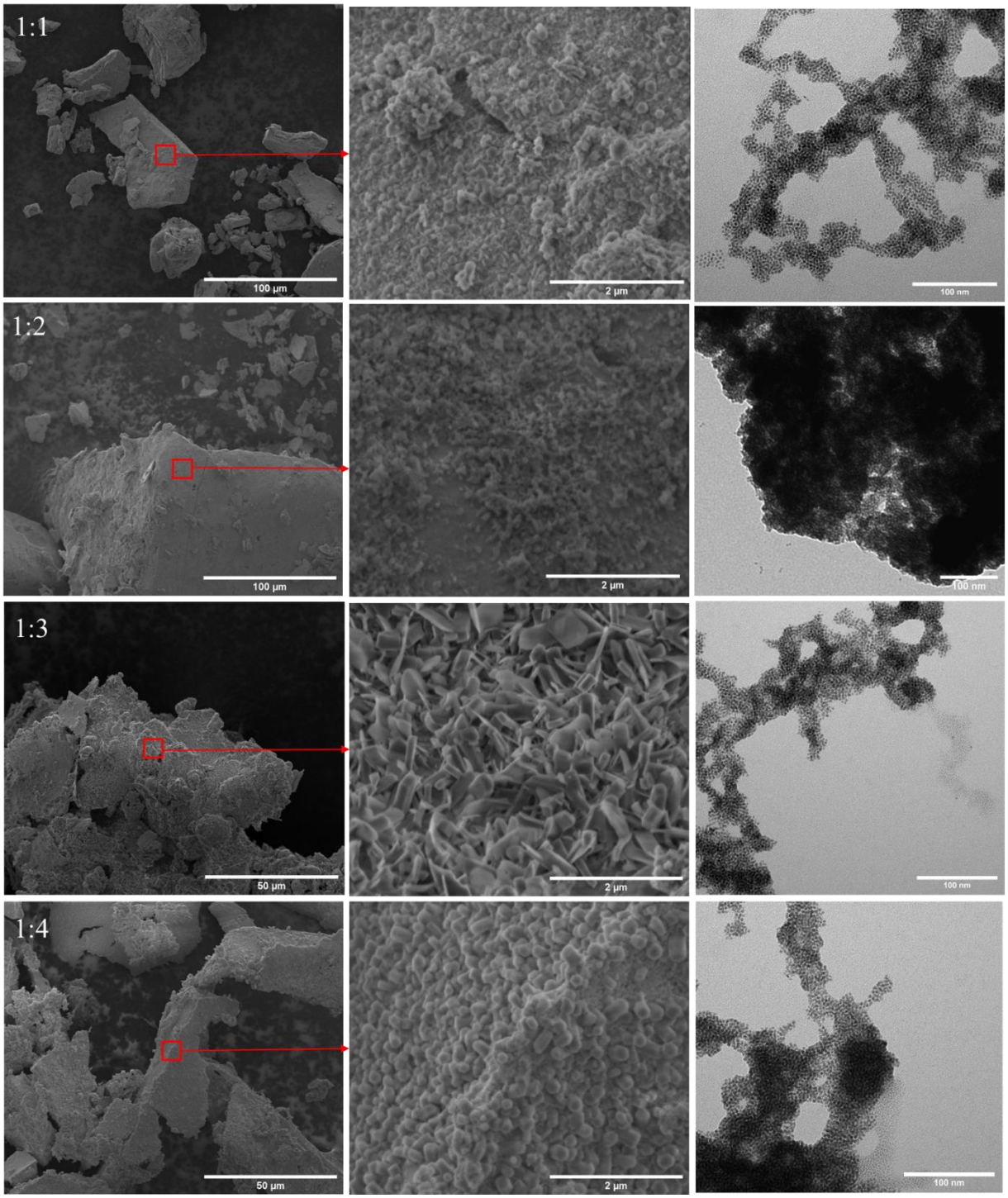


Figure II. 34. Images MEB et MET des assemblages électrostatiques d'oxyde d'uranium réalisés avec un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d).

Sur la figure II.34 sont présentées les images MEB et MET des assemblages obtenus à partir des nanoparticules d'oxyde d'uranium post-fonctionnalisées par la molécule 3 et du connecteur di-anionique BDC en fonction du rapport de fonctionnalisation initial utilisé lors de l'étape de post-fonctionnalisation. Quel que soit le rapport initial de fonctionnalisation utilisé, les matériaux obtenus sont composés d'objets massifs de plusieurs dizaines de micromètres. Une modification de la structuration du matériau apparaît au fur et à mesure que le rapport AO/NMe^+ de post-fonctionnalisation augmente. La morphologie de surface de ces objets micrométriques évolue en fonction du rapport initial de fonctionnalisation. En effet, l'état de surface passe d'une morphologie granuleuse peu définie (Figure II.34.a et b) pour les rapports 1:1 et 1:2 à la formation de plaquettes et d'hexagones pour un rapport 1:3 (Figure II.34.c) jusqu'à atteindre une morphologie bien définie pour un rapport 1:4 où l'on observe des prismes à section hexagonale à la surface des objets micrométriques (Figure II.34.d). Des analyses de composition élémentaire par MEB-EDS révèlent que les objets micrométriques comme les structures présentent à la surface sont constitués d'oxygène et d'uranium. La formation de cette double morphologie peut potentiellement s'expliquer par un facteur lié à la cinétique de croissance variable en fonction de l'évolution de la concentration en passant d'une croissance rapide à une croissance plus lente et organisée, localisée en divers points de la surface. Au travers de ses essais, il est donc clairement visible que le taux de fonctionnalisation a un impact sur la morphologie finale obtenue à l'échelle micrométrique. L'analyse des images MET montre que, pour l'ensemble des matériaux étudiés, les nanoparticules se sont assemblées pour former des réseaux. Cependant, aucune différence n'est notable à cette échelle et le lien avec les évolutions de la morphologie observée à l'échelle micrométrique n'est pas observé.

La synthèse ionique en solution montre la formation d'un matériau découlant de l'inter-croissance de particules micrométriques de type parallélépipède à section hexagonale recouvert de brome (figure II.31). En comparant ce matériau à celui obtenu sur silice (figure II.34, au rapport de fonctionnalisation équivalent, c'est-à-dire 1:2, le matériau sur silice ne présente pas encore de morphologie particulière, mais qu'il n'est pas enrobé d'une gangue de brome dû aux lavages successif au méthanol qui ont bien permis de solubiliser plus efficacement le sel de bromure. Ces remarques sont aussi valables en comparant avec la voie covalente ou des objets homogènes, denses, facettés d'environ 50 µm, sont obtenus.

II.4.2.2.1.2. Assemblages à base d'oxyde de thorium

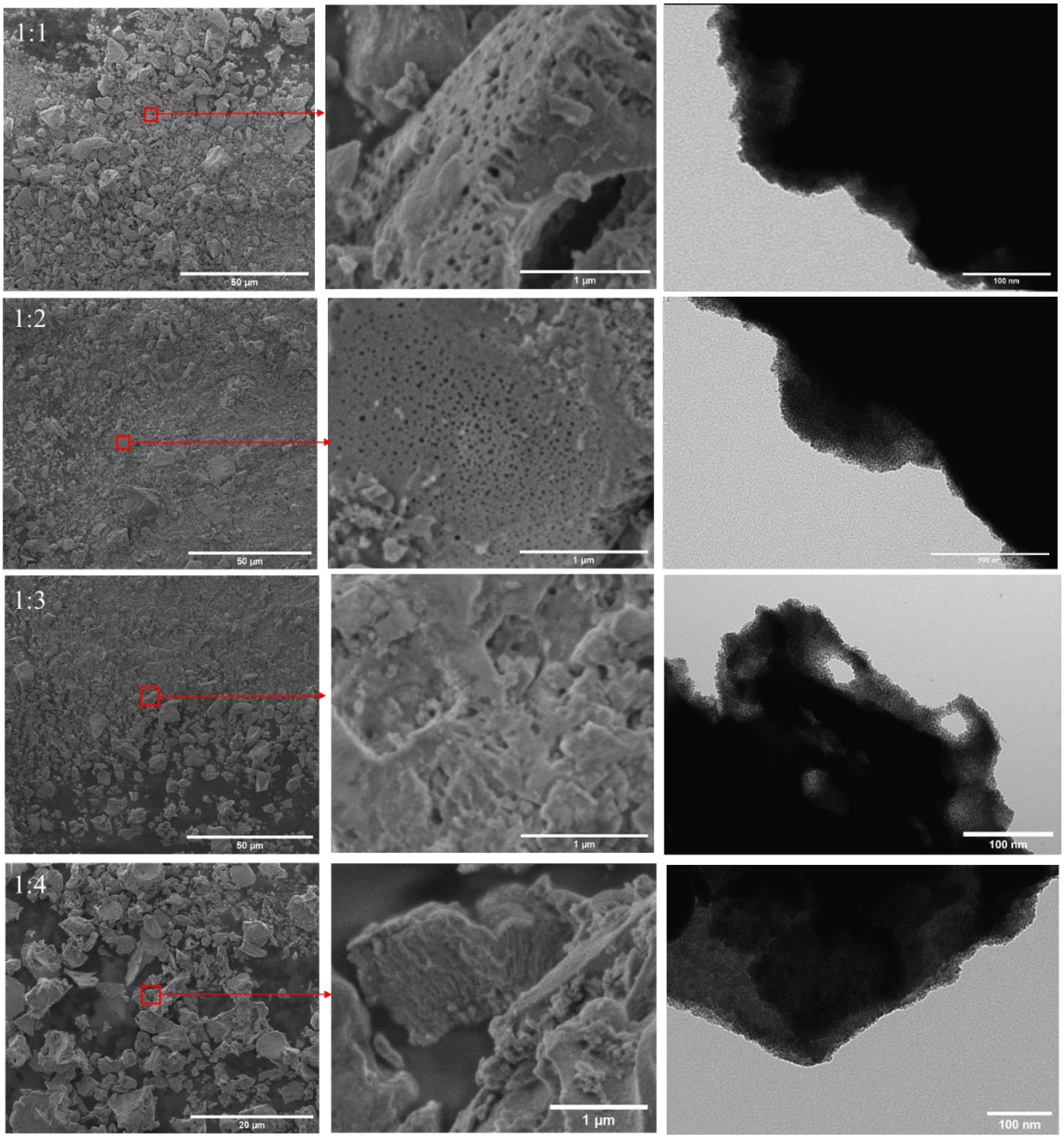


Figure II. 35. Images MEB et MET des assemblages électrostatiques d'oxyde de thorium réalisés avec un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d).

La figure II.35 représente l'évolution de la morphologie des matériaux obtenus sur silice en utilisant le connecteur di-anionique BDC en fonction du rapport de fonctionnalisation initial

utilisé lors de l'étape de post-fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de thorium. Les images MEB montrent la formation d'un matériau poreux constitué de grains micrométriques sans morphologie particulière pour les matériaux obtenus en utilisant des rapports de fonctionnalisation de 1:1 et 1:2 ; ceux obtenus avec les rapports de fonctionnalisation 1:3 et 1:4 ne présentent qu'une faible part de porosité. Il existe dans ces matériaux une porosité de surface et une porosité interne sous forme de canaux présentant une ouverture sur la surface. (Des images complémentaires sont disponibles en annexe A.4). À l'inverse de ce qui est observé pour l'assemblage ionique des nanoparticules d'oxyde d'uranium, le taux de fonctionnalisation ne semble avoir qu'un impact mineur sur la morphologie finale des matériaux formés à base de nanoparticules d'oxyde de thorium. L'analyse des images MET montre que, pour l'ensemble des matériaux étudiés, les nanoparticules se sont assemblées pour former des réseaux.

Si l'on compare maintenant les deux systèmes d'oxyde, les assemblages étant réalisés à concentration en colloïde, en condition de synthèse et en rapport de fonctionnalisation initiaux équivalents, on constate que les comportements des deux systèmes sont drastiquement différents. Une des différences notables entre les deux systèmes de nanoparticules réside dans la morphologie non-sphérique des nano-objets à base d'oxyde de thorium. La forme en « haricot » pourrait induire des orientations préférentielles lors de la formation des assemblages à l'instar de ce qui est observé pour l'assemblage de nano-bâtonnets [27]. Cette morphologie en « haricot » pourrait être à l'origine de la porosité importante observée uniquement pour les matériaux formés à partir des nanoparticules d'oxyde de thorium.

II.4.2.2.2. Assemblages en milieu dilué avec le connecteur BDC

En utilisant la méthode d'assemblage sur gel de silice, nous avons étudié l'influence de la concentration en nanoparticule (U et Th) sur les matériaux obtenus pour divers rapports de fonctionnalisation initial en passant de 10 mg/L à 2 mg/L.

II.4.2.2.2.1. Assemblages à base d'oxyde d'uranium

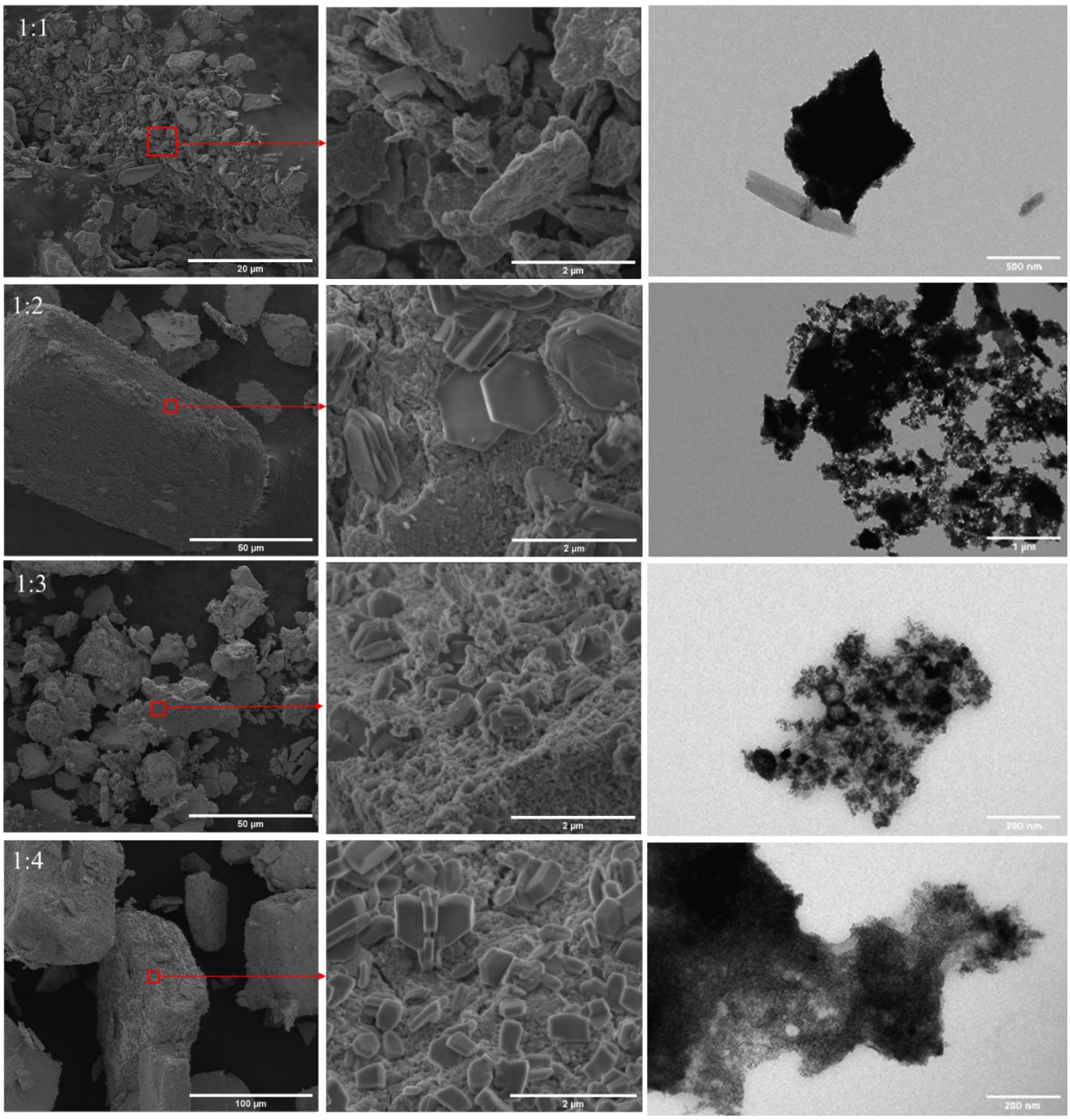


Figure II. 36. Images MEB et MET des assemblages électrostatiques en milieu dilué d'oxyde d'uranium réalisés avec un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d).

La figure II.36 présente les matériaux obtenus en milieu dilué en fonction du rapport de fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde d'uranium en utilisant le connecteur di-anionique BDC. Comme observé précédemment, quel que soit le rapport initial de

fonctionnalisation utilisé, les matériaux obtenus sont composés d'objets massifs de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres. Par contre la morphologie de surface de ces objets micrométriques évolue en fonction du rapport initial de fonctionnalisation. En effet, pour les rapports de fonctionnalisation supérieurs à l'équimolaire (1:2, 1:3 et 1:4), on observe des morphologies de surface plus ou moins bien définies allant de la plaquette hexagonale d'environ 1 µm (1:2) à des parallélépipèdes hexagonaux (1:3) dont le nombre augmente en allant vers un rapport de fonctionnalisation de 1:4. Comme précédemment décrit, le taux de fonctionnalisation initial semble avoir un impact sur la morphologie finale du matériau lors de l'assemblage ionique des nanoparticules d'oxyde d'uranium même en milieu dilué. De nouveau, la forme hexagonale est retrouvée et se décline cette fois-ci en plaquettes pour le rapport de fonctionnalisation 1:2 ou en petits parallélépipèdes pour le 1:4. L'analyse des images MET montre que, pour l'ensemble des matériaux étudiés, les nanoparticules se sont assemblées pour former des réseaux.

II.4.2.2.2.2. Assemblages à base d'oxyde de thorium

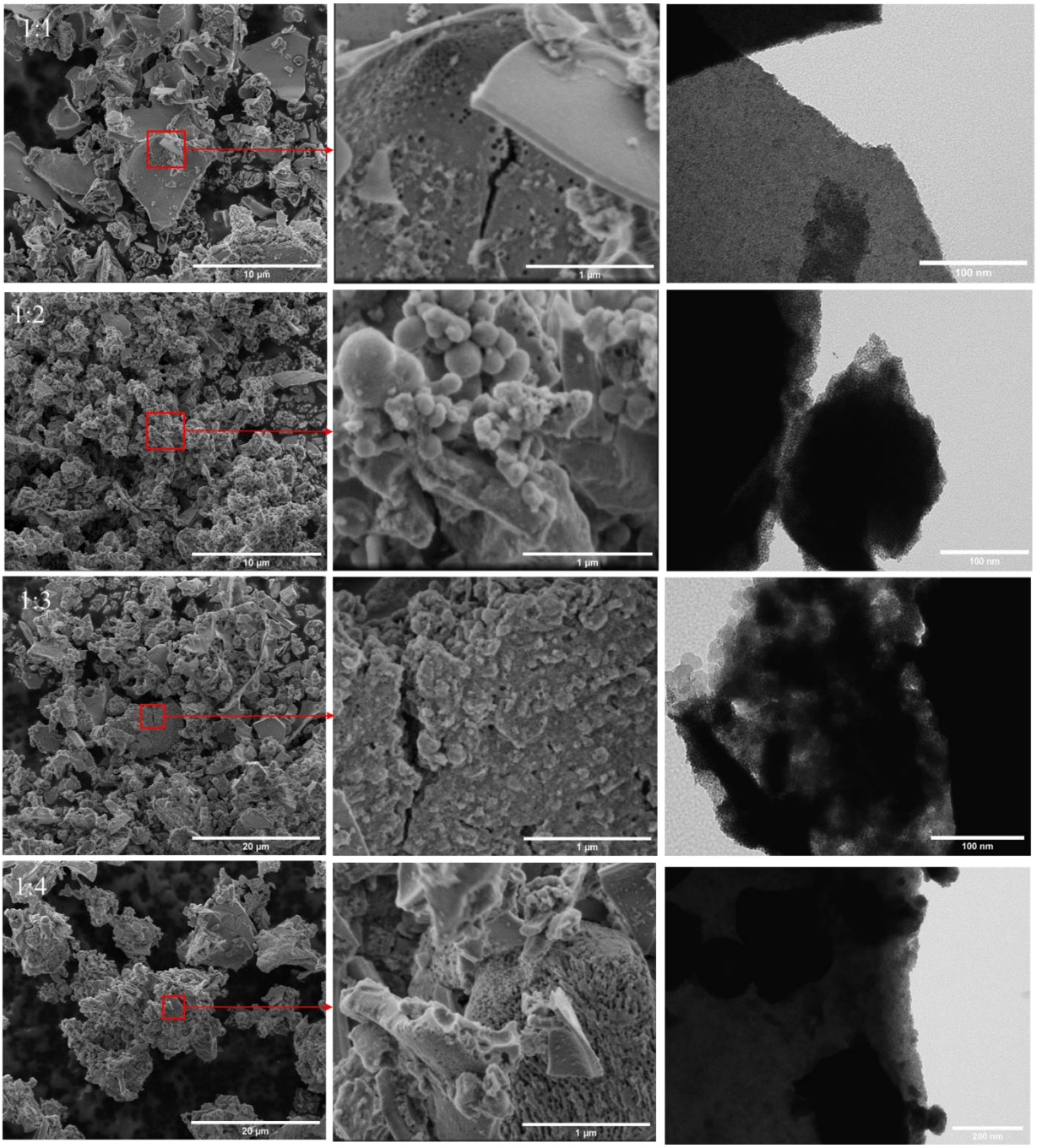


Figure II. 37. Images MEB des assemblages électrostatiques en milieu dilué d'oxyde de thorium réalisés avec un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d).

La figure II.37 représente les matériaux obtenus en fonction du rapport de fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de thorium en utilisant le connecteur di-

anionique BDC en milieu dilué. L'analyse des images MEB montre encore une fois la formation d'un matériau massif constitué de grains micrométriques. Par contre, la porosité, bien que présente, semble beaucoup moins importante que lors des synthèses en milieu non dilué sauf pour le rapport de fonctionnalisation 1:4. Le taux de fonctionnalisation, comme précédemment, semble avoir un impact beaucoup plus faible sur la structuration des matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de thorium. L'analyse des images MET montre que les nanoparticules se sont regroupées les unes avec les autres pour former des réseaux denses.

II.4.2.2.3. Assemblages avec le connecteur BTC

Afin d'évaluer l'impact de la topologie du connecteur poly-anionique sur la morphologie du matériau final, une étude a été réalisée en substituant le connecteur di-anionique BDC par le connecteur tri-anionique BTC. Le mode opératoire est la même que celui présenté précédemment, et l'étude est réalisée pour divers rapports de post-fonctionnalisation.

II.4.2.2.3.1. Assemblages à base d'oxyde d'uranium

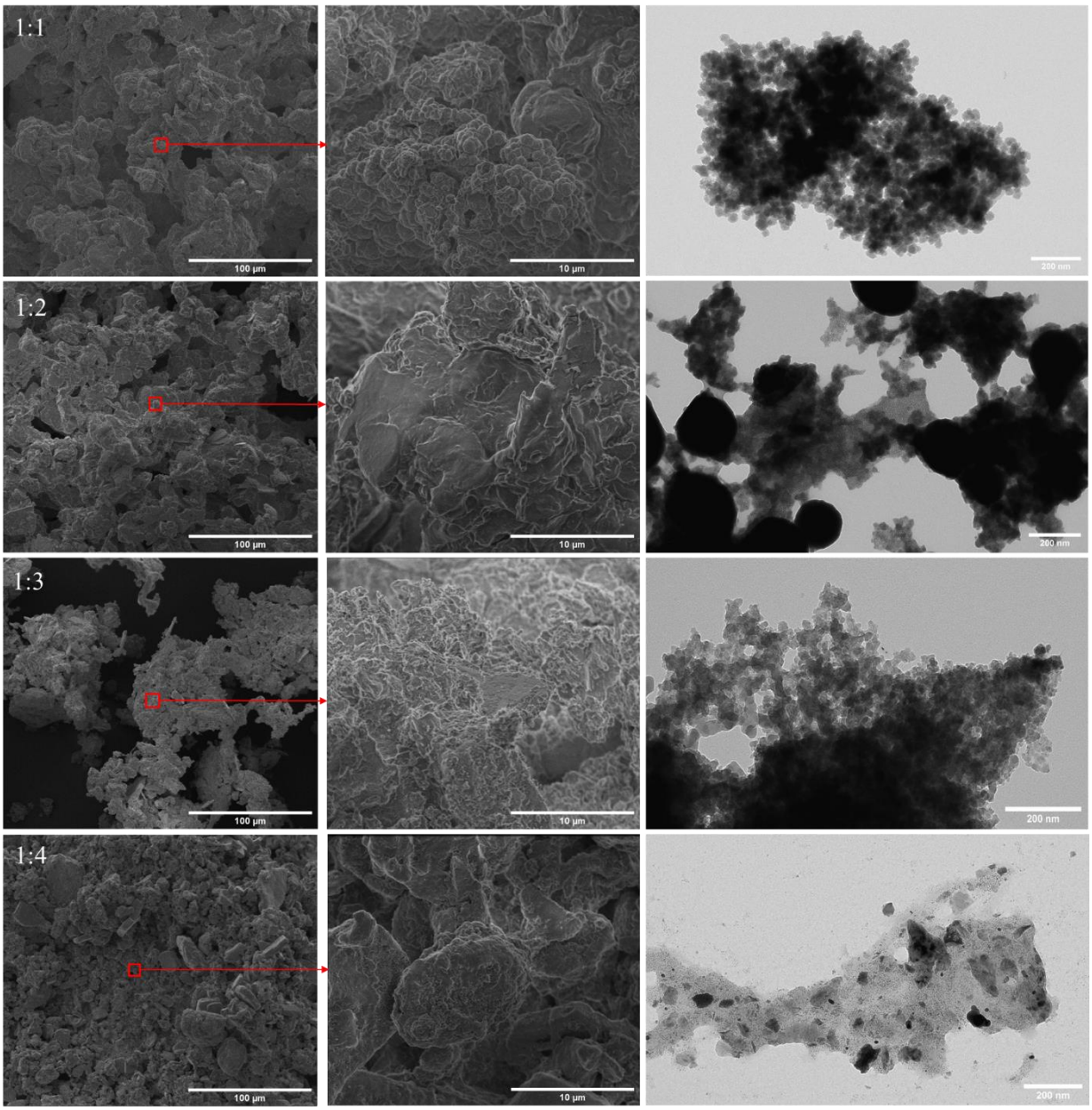


Figure II. 38. Images MEB et MET des assemblages électrostatiques avec le connecteur BTC et l'oxyde d'uranium réalisés dans un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d).

La figure II.38 montre les matériaux obtenus en fonction du rapport de fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde d'uranium en utilisant une suspension colloïdale à 10mg/ml et le connecteur tri-anionique BTC. Les images MEB montrent que les matériaux

obtenus sont constitués de grains ne présentant pas de morphologies bien définies quel que soit le rapport de fonctionnalisation, à contrario de ce qui a été observé lors de l'utilisation du connecteur di-anionique BDC. Les images MET semblent ici mettre en évidence une modification de la morphologie des nanoparticules et la formation d'assemblages de type « fractale », relativement cohérent avec la morphologie à l'échelle micrométrique.

II.4.2.2.3.2. Assemblages à base d'oxyde de thorium

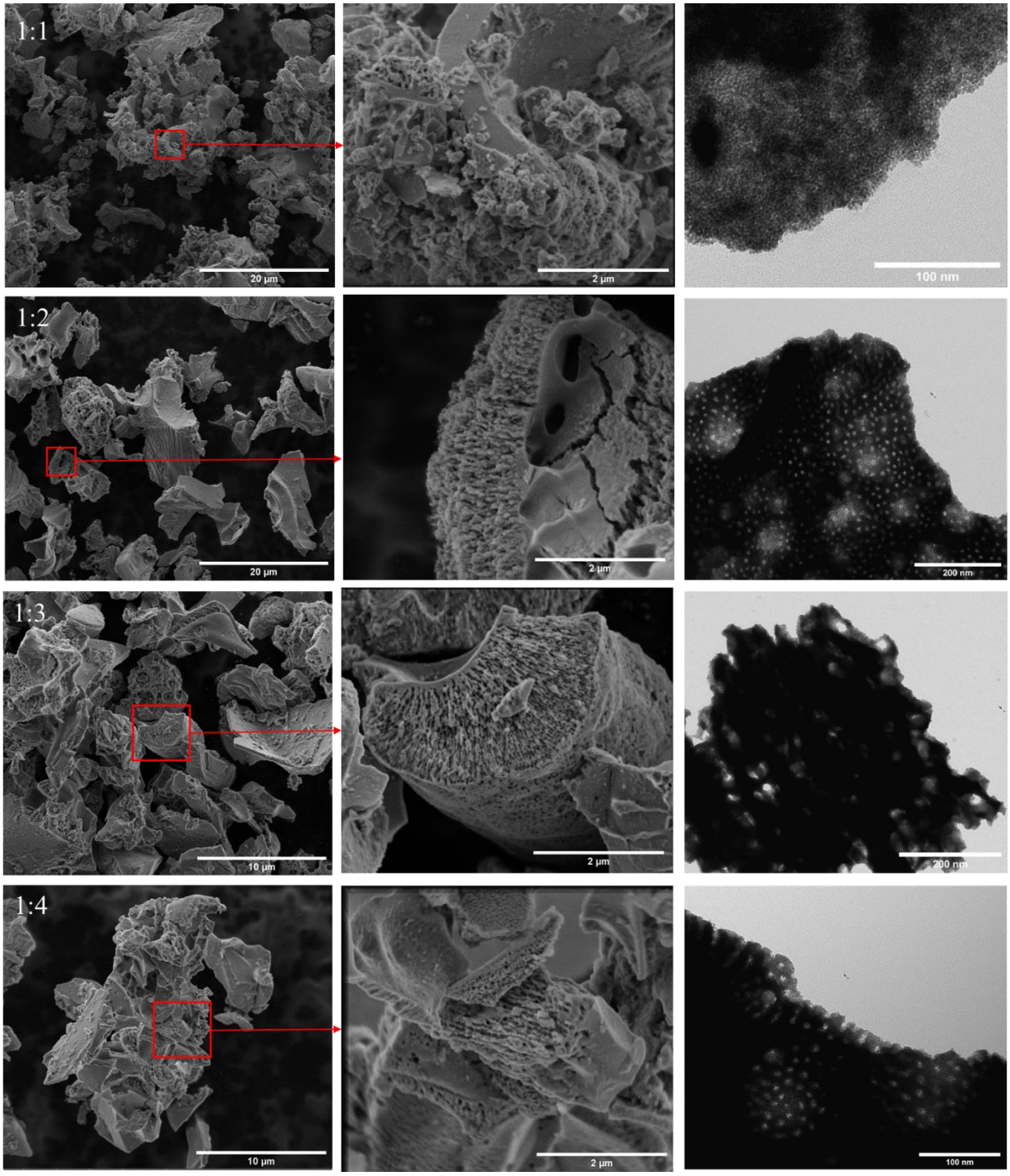


Figure II. 39. Images MEB et MET des assemblages électrostatiques avec le connecteur BTC et l'oxyde de thorium réalisés dans un rapport de fonctionnalisation de 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c) et 1:4 (d).

La figure II.39 présente les matériaux obtenus en fonction du rapport de fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de thorium en utilisant le connecteur tri-anionique BTC. L'analyse des images MEB montre encore une fois la formation d'un matériau poreux présentant un système de canaux internes plus prononcés que dans le cas des assemblages réalisés en utilisant le connecteur di-anionique BDC, et ce, quel que soit le rapport de fonctionnalisation. Le rapport de fonctionnalisation, encore une fois, ne semble avoir qu'un impact mineur sur la morphologie des matériaux formés à partir des nanoparticules d'oxyde de thorium. À l'échelle nanométrique, à partir du rapport de fonctionnalisation 1:2 les images MET montre l'apparition de pores plus ou moins organisés en lien avec la morphologie observée à l'échelle micrométrique.

II.5. Conclusion

Des nanoparticules d'oxyde d'uranium et de thorium ont pu être synthétisées par voie sol-gel non hydrolytique. Des analyses par MET montrent qu'elles ont des diamètres moyens respectivement de 4,6 nm et 3,5 nm avec une dispersion en taille plus importante pour ThO_2. Elles ont été caractérisées par diffraction des rayons X révélant la formation de phases UO_2 et ThO_2. Les analyses par thermogravimétrie et par infrarouge ont permis de déterminer que les nanoparticules d'oxyde d'actinide sont stabilisées en surface par des molécules d'acide oléique. La quantité de molécules stabilisantes a pu être calculée ainsi que le mode d'interaction avec la surface des nanoparticules. Ainsi, pour les nanoparticules d'UO_2, environ 270 molécules d'acide oléique sont présentes à la surface (soit 4 acide oléique nm^2) en étant coordonnées majoritairement de façon chélatante bidente tandis que pour celles de ThO_2, environ 100 molécules d'acide oléique sont présentes à la surface (soit 2,6 acide oléique nm^2) en étant coordonnées majoritairement de façon bidente pontante.

De manière à rendre les nanoparticules réactives, l'étape de post-fonctionnalisation a permis d'échanger les molécules stabilisantes à la surface des nanoparticules par des molécules d'intérêt permettant d'envisager par la suite la formation de liaisons covalentes ou ioniques. Après une réaction d'échange basée sur un équilibre thermodynamique, la substitution a été mise en évidence par analyse infrarouge en observant sur les spectres la présence des bandes de vibrations caractéristiques des fonctions réactives. Une étude préliminaire (suivie par RMN ^1H) menée sur la substitution par la molécule possédant la fonction terminale N_3 a permis d'estimer un taux de fonctionnalisation de 75 % en utilisant un rapport molaire initial de 2:1 (molécule d'intérêt/acide oléique).

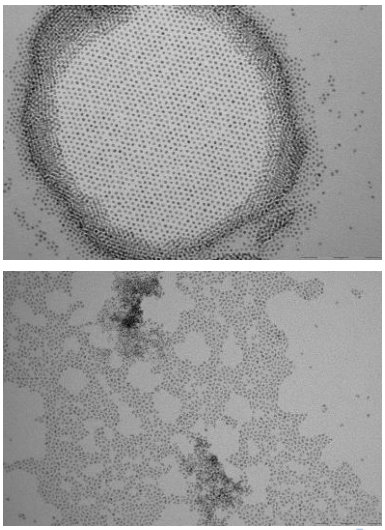
Les nanoparticules post-fonctionnalisées ont ensuite été utilisées pour former des assemblages micrométriques en suivant deux voies de synthèse distinctes. Dans le cas de la voie covalente, l'utilisation des nanoparticules post-fonctionnalisées à base d'oxyde d'uranium conduit à la formation de grains denses dont la croissance peut être modulée en utilisant une technique de croissance sur gel de silice. Par contre, l'utilisation des nanoparticules post-fonctionnalisées à base d'oxyde de thorium conduit systématiquement à la formation d'un matériau présentant une forte porosité de surface et interne (présence de canaux). La voie d'assemblage covalente implique l'utilisation d'un catalyseur au cuivre (CuI) difficile à éliminer après assemblage que l'on retrouve inclus dans les matériaux nanostructurés. Dans le

cas de la voie ionique, l'utilisation des nanoparticules post-fonctionnalisées à base d'oxyde d'uranium conduit à la formation de matériaux présentant différentes morphologies denses basées sur des formes hexagonales en utilisant une technique de croissance sur gel de silice. Par contre, l'utilisation des nanoparticules post-fonctionnalisées à base d'oxyde conduit de nouveau à la formation d'un matériau présentant une forte porosité de surface et interne (présence de canaux). Les connecteurs utilisés dans cette voie ainsi que les rapports de fonctionnalisation ont permis d'obtenir différentes morphologies.

Ces résultats laissent envisager que la morphologie de base des nanoparticules ainsi que le connecteur ont un impact direct sur la morphologie finale du matériau puisque la quasi-sphéricité des nanoparticules d'oxyde d'uranium mène à chaque fois à des matériaux denses tandis que les nanoparticules d'oxyde de thorium branchées mènent à des matériaux poreux. De plus, la nature du connecteur joue aussi un rôle important. Le BTC permet une organisation à l'échelle du nanomètre à la fois dans le cas de l'oxyde d'uranium et de l'oxyde de thorium contrairement au BDC bien que le BDC permette l'obtention de morphologies plus définies à l'échelle micrométrique dans le cas de l'oxyde d'uranium.

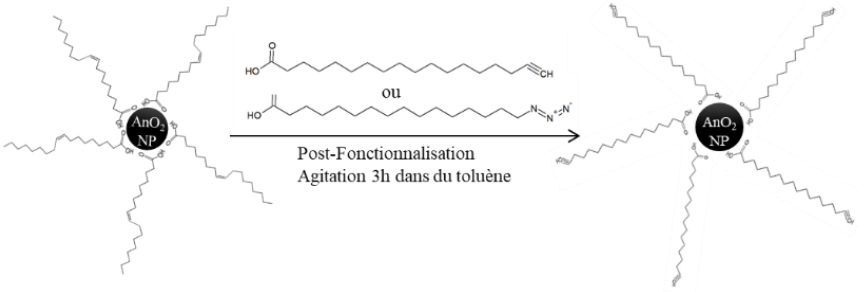
II.6. Fiche résumé du chapitre II

Synthèse de nanoparticules d'oxydes d'actinides



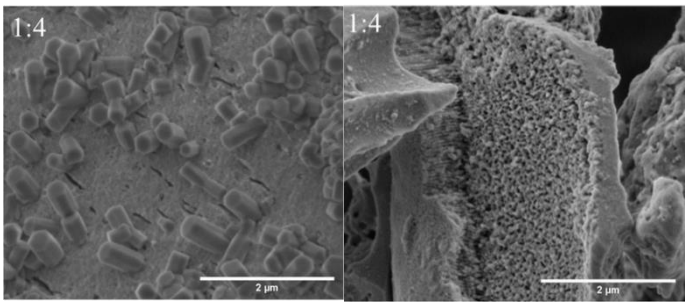
- ✓ Synthèse par voie non-hydrolytique
- ✓ Formation des nanoparticules calibrées de 4,5 nm pour l'oxyde d'uranium et 3,5 nm pour l'oxyde de thorium
- ✓ L'acide oléique stabilisant complexé de façon chélatante bidente majoritairement
- ✓ Estimation du nombre l'acide oléique à 269 par NPs d'UO_2 et 102 par NPs de ThO_2

Fonctionnalisation avec les molécules d'intérêts



- ✓ Conservation de la couche dense de ligand après fonctionnalisation
- ✓ Complexation chélatante bidente dans le cas des NPs d'UO_2 et par intéraction bidente dans le cas des NPs ThO2
- ✓ Conservation de la dispersibilité des NPs d'UO_2 après fonctionnalisation

Assemblages à base de nanoparticules d'oxyde d'actinides



- ✓ Structures denses organisées majoritaires sur base hexagonal pour les NPs d'UO_2
- ✓ Structures poreuses en surface et en canaux pour les NPs de ThO_2
- ✓ Impact direct de la morphologie de la nanoparticule
- ✓ Impact du taux de fonctionnalisation sur les nanoparticules D'UO_2

Référence Bibliographique du Chapitre II

[1] L. V. Brown, H. Sobhani, J. B. Lassiter, P. Nordlander, et N. J. Halas, « Heterodimers: Plasmonic Properties of Mismatched Nanoparticle Pairs », *ACS Nano*, vol. 4, nº 2, p. 819-832, févr. 2010, doi: 10.1021/nn9017312.

[2] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, et L. M. Liz-Marzán, « Directed Self-Assembly of Nanoparticles », *ACS Nano*, vol. 4, nº 7, p. 3591-3605, juill. 2010, doi: 10.1021/nn100869j.

[3] A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, et B. A. Grzybowski, « Electrostatic Self-Assembly of Binary Nanoparticle Crystals with a Diamond-Like Lattice », *Science*, vol. 312, nº 5772, p. 420-424, avr. 2006, doi: 10.1126/science.1125124.

[4] A. M. Kalsin et B. A. Grzybowski, « Controlling the Growth of "Ionic" Nanoparticle Supracrystals », *Nano Lett.*, vol. 7, nº 4, p. 1018-1021, avr. 2007, doi: 10.1021/nl0701915.

[5] E. Lallana, A. Sousa-Herves, F. Fernandez-Trillo, R. Riguera, et E. Fernandez-Megia, « Click Chemistry for Drug Delivery Nanosystems », *Pharm. Res.*, vol. 29, nº 1, p. 1-34, janv. 2012, doi: 10.1007/s11095-011-0568-5.

[6] D. Hudry *et al.*, « Controlled Synthesis of Thorium and Uranium Oxide Nanocrystals », *Chem. – Eur. J.*, vol. 19, nº 17, p. 5297-5305, avr. 2013, doi: 10.1002/chem.201203888.

[7] D. Hudry *et al.*, « Non-aqueous Synthesis of Isotropic and Anisotropic Actinide Oxide Nanocrystals », *Chem. – Eur. J.*, vol. 18, nº 27, p. 8283-8287, juill. 2012, doi: 10.1002/chem.201200513.

[8] A. Monshi, M. R. Foroughi, et M. Monshi, « Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD », *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 2, p. 154-160, sept. 2012, doi: 10.4236/wjnse.2012.23020.

[9] M. Zhou, L. Andrews, N. Ismail, et C. Marsden, « Infrared Spectra of UO2, UO2+, and UO2- in Solid Neon », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, nº 23, p. 5495-5502, juin 2000, doi: 10.1021/jp000292q.

[10] L. Zhang, R. He, et H.-C. Gu, « Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, nº 5, p. 2611-2617, déc. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.05.023.

[11] Y. T. Tao, « Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, nº 10, p. 4350-4358, mai 1993, doi: 10.1021/ja00063a062.

[12] « Smith, A. L. "The coblentz society desk book of infrared spectra." The Coblentz society desk book of infrared spectra 2 (1982). » Consulté le: nov. 25, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://webbook.nist.gov/chemistry/coblentz/desk-bk.pdf.

[13] C. Falaise *et al.*, « Coordination polymers of uranium(iv) terephthalates », *Dalton Trans.*, vol. 44, nº 6, p. 2639-2649, 2015, doi: 10.1039/C4DT02343A.

[14] Y. Zhang *et al.*, « Solvothermal synthesis of uranium(VI) phases with aromatic carboxylate ligands: A dinuclear complex with 4-hydroxybenzoic acid and a 3D framework with terephthalic acid », *J. Solid State Chem.*, vol. 234, p. 22-28, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2015.11.031.

[15] Y. Ren, K. Iimura, et T. Kato, « Structure of Barium Stearate Films at the Air/Water Interface Investigated by Polarization Modulation Infrared Spectroscopy and π−A Isotherms », *Langmuir*, vol. 17, nº 9, p. 2688-2693, mai 2001, doi: 10.1021/la000872e.

[16] « Applications in Inorganic Chemistry », in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 149-354.

[17] L. Andrews *et al.*, « Matrix Infrared Spectra and Theoretical Studies of Thorium Oxide Species: ThOx and Th2Oy », *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, nº 50, p. 14407-14416, déc. 2011, doi: 10.1021/jp208926m.

[18] U. Hahn et J.-F. Nierengarten, « The copper–catalyzed alkyne-azide cycloaddition for the construction of fullerene–porphyrin conjugates », *J. Porphyr. Phthalocyanines*, déc. 2016, doi: 10.1142/S1088424616500966.

[19] S. Chassaing, M. Kumarraja, A. Sani Souna Sido, P. Pale, et J. Sommer, « Click Chemistry in CuI-zeolites: The Huisgen [3 + 2]-Cycloaddition », *Org. Lett.*, vol. 9, nº 5, p. 883-886, mars 2007, doi: 10.1021/ol0631152.

[20] L. D. Pachón, J. H. van Maarseveen, et G. Rothenberg, « Click Chemistry: Copper Clusters Catalyse the Cycloaddition of Azides with Terminal Alkynes », *Adv. Synth. Catal.*, vol. 347, nº 6, p. 811-815, 2005, doi: 10.1002/adsc.200404383.

[21] « Cu-Catalyzed Azide−Alkyne Cycloaddition | Chemical Reviews ». https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr0783479 (consulté le mars 26, 2020).

[22] J. J. Lenhart, S. E. Cabaniss, P. MacCarthy, et B. D. Honeyman, « Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids », *Radiochim. Acta*, vol. 88, nº 6, p. 345-354, juin 2000, doi: 10.1524/ract.2000.88.6.345.

[23] A. Koban et G. Bernhard, « Complexation of uranium(VI) with glycerol 1-phosphate », *Polyhedron*, vol. 23, nº 10, p. 1793-1797, juin 2004, doi: 10.1016/j.poly.2004.04.022.

[24] L. Rao et G. Tian, « Thermodynamic study of the complexation of uranium(VI) with nitrate at variable temperatures », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 40, nº 6, p. 1001-1006, juin 2008, doi: 10.1016/j.jct.2008.02.013.

[25] J. Greaves *et al.*, « Molecular basis of fatty acid selectivity in the zDHHC family of S-acyltransferases revealed by click chemistry », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 114, nº 8, p. E1365-E1374, févr. 2017, doi: 10.1073/pnas.1612254114.

[26] S. P. Pinho et E. A. Macedo, « Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, nº 1, p. 29-32, janv. 2005, doi: 10.1021/je049922y.

[27] K. Liu, N. Zhao, et E. Kumacheva, « Self-assembly of inorganic nanorods », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, nº 2, p. 656-671, 2011, doi: 10.1039/C0CS00133C.

Chapitre III :

Synthèse de matériaux nanostructurés mixtes de type UO_2-ThO_2 et UO_2-Au

Table des matières

Chapitre III : Synthèse de matériaux nanostructurés mixtes de type UO_2-ThO_2 et UO_2-Au 155

Liste des figures 158

Liste des tables 160

III.1. Introduction 161

III.2. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'or 163

III.3. Post-fonctionnalisation des nanoparticules d'or 168

III.3.1. Echange de ligands (post-fonctionnalisation) 169

III.3.2. Caractérisation des nanoparticules après fonctionnalisation 171

III.3.2.1. Nanoparticules d'or fonctionnalisées avec les molécules de la voie covalente 171

III.3.2.2. Nanoparticules d'or fonctionnalisées avec les molécules de la voie ionique 173

III.4. Assemblages monométalliques des nanoparticules d'or 176

III.4.1. Assemblage par voie covalente 176

III.4.2. Assemblage ionique 178

III.5. Assemblages hétéro-métalliques des nanoparticules 181

III.5.1. Assemblages mixtes à base d'oxyde d'actinides 181

III.5.1.1. Voie covalente 181

III.5.1.2. Voie ionique 184

VI.5.2. Assemblages mixtes à base d'oxyde d'uranium et d'or par voie ionique 187

III.6. Conclusion 194

III.7. Fiche résumé du chapitre III 196

Référence Bibliographique Chapitre III 197

Liste des figures

Figure III. 1. Images MET et comptage des nanoparticules d'or 163
Figure III. 2. Analyse infrarouge en mode ATR de l'oleylamine pure (vert) et des nanoparticules d'or (jaune). 164
Figure III. 3. Analyse thermogravimétrique des nanoparticules d'or. 165
Figure III. 4. Liste des molécules permettant les assemblages covalents et ioniques. 169
Figure III. 5. Solution colloïdale à 1 mg/mL de nanoparticules d'or de 4,8 nm. 170
Figure III. 6. Analyse infrarouge en mode ATR des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec la molécule 4 possédant la fonction N_3 (violet) et avec la molécule 5 possédant la fonction C≡CH (bleu). 171
Figure III. 7. Clichés MET des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le ligand possédant la fonction C≡CH (a) le ligand possédant la fonction N_3 (b). 173
Figure III. 8. Analyse infrarouge en mode ATR des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le ligand TMA (vert) et avec le ligand MUA (rouge). 174
Figure III. 9. Clichés MET des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec) le ligand MUA (c) et avec le ligand TMA (d). 175
Figure III. 10. Images MEB et MET de l'assemblage covalent de nanoparticules d'or. 177
Figure III. 11. Images MEB et MET de l'assemblage ionique de nanoparticules d'or. 179
Figure III. 12. Image MEB (a), MET (b-c) et analyse élémentaire (d) de l'assemblage covalent obtenu avec les nanoparticules d'oxyde de thorium et d'uranium à température ambiante pendant 1 heure sur gel de silice. En rouge ThO_2, en vert UO_2. 182
Figure III. 13. Schéma représentatif du phénomène de métathèse entre les nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2 fonctionnalisées avec les ligands C≡CH et N_3. 183
Figure III. 14. Images MEB de l'assemblage ionique obtenu avec les nanoparticules de ThO_2 et d'UO_2 en présence de BDC sur gel de silice (autre zone en annexe A.5). 184
Figure III. 17. Schéma représentatif des deux types d'assemblages possibles anion-cation et cation-anion-cation. 188
Figure III. 18. Image MEB des assemblages ioniques mixtes à base d'UO_2 et d'or. a) U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion, b) U-Au 20%$_m$-80%$_m$ cation-anion, c) U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion-cation et d) U-Au 20%$_m$-80%$_m$ cation-anion-cation. 189
Figure III. 19. Cartographies élémentaires U et Au de l'échantillon U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion et spectre EDS correspondant. 190

Figure III. 20. Cartographies élémentaires U et Au de l'échantillon U-Au 20%$_m$-80% cation-anion et spectre EDS correspondant..... 190
Figure III. 21. Cartographies élémentaires U et Au de l'échantillon U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation et spectre EDS correspondant..... 191
Figure III. 22. Cartographies élémentaires U et Au de l'échantillon U-Au 20%$_m$-80%$_m$ cation-anion-cation et spectre EDS correspondant..... 191
Figure III. 23. Cliché MET, cartographies élémentaires Au (rouge) et U (vert), et analyse EDS d'un site de l'échantillon U-Au 50%m-50%m cation-anion..... 193

Liste des tables

Table III. 1. Tableau récapitulatif des quantités de matière utilisées pour les synthèses d'assemblage mixte à base d'UO_2 et d'or. 187

III.1. Introduction

Dans le cadre de cette étude, un intérêt particulier a été porté à la synthèse de matériaux nanostructurés mixtes de type Actinide$_1$ - Actinide$_2$ et Actinide - Métaux de transition. Le contrôle de l'assemblage à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des matériaux modèle qui pourront servir par exemple à la compréhension du comportement de certains matériaux mixtes rencontrés dans le cycle du combustible irradié. Les assemblages de nanoparticules conduisant à la formation des matériaux mixtes nanostructurés étudiés seront réalisés en se basant entièrement sur les différentes voies décrites au cours du chapitre II. La formation de matériaux mixtes à base de nanoparticules repose sur l'idée de contrôler leur morphologie, leur composition chimique ainsi que leur homogénéité à l'échelle nanométrique. Le contrôle de ces arrangements à l'échelle nanométrique s'inscrit également dans une volonté de conserver des propriétés issues du monde nanométrique au sein d'un matériau structuré à plus grande échelle, créant ainsi la notion de propriétés collectives [1]. Cette notion de propriété collective actuellement utilisée dans le domaine de la médecine [2] ou de la catalyse [3] pourrait avoir un intérêt pour les matériaux de l'énergie.

Dans ce chapitre, une étude de la formation de matériaux mixte à base de nanoparticules d'oxydes d'actinides UO_2-ThO_2 servant de modèle pour le combustible MOx sera réalisée. La synthèse de système UO_2-Métal de transition présente un intérêt particulier pour la compréhension du comportement de certains produits de fission dans le combustible irradié comme les métaux nobles (Pd, Rh) [4]. Pour modéliser ce dernier système et valider l'approche, des nanoparticules d'or seront utilisées, car leur synthèse et leur fonctionnalisation de surface sont plus simples à réaliser que dans le cas des platinoïdes.

Ce chapitre s'articule autour de quatre parties présentant des essais préliminaires de formation de matériaux mixtes nanostructurés. La première partie de l'étude consiste au développement de la synthèse de nanoparticules d'or de taille et de morphologie contrôlées et à leur caractérisation. Leur fonctionnalisation avec des molécules d'intérêts sélectionnées pour permettre les assemblages par voies covalente et ionique sera abordée dans la seconde partie de ce chapitre. Les deux dernières parties s'attacheront respectivement à la conception et à la caractérisation de matériaux mixtes à base d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium puis de matériaux mixtes à base d'oxyde d'uranium et d'or. Cette partie permettra de valider l'approche

mise en place dans le chapitre II sur des systèmes mixtes et de contrôler l'homogénéité (soit en séquence contrôlée par la voie covalente, soit de manière statistique par la voie ionique).

III.2. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'or

L'ensemble des synthèses de nanoparticules d'or sont réalisées sous flux d'argon et découlent d'une adaptation de la synthèse proposée par Peng *et al.* [5] dont le protocole précis est présenté en annexe A.2. Dans un ballon tricol de 100 mL, 5 mL d'heptane dégazés sous vide sont mélangés à 50 mg d'acide tétrachloraurique ($HAuCl_4$) et 5,5 mL d'oleylamine (OAm) à 18°C. 22 mg de bromure de tetra-*n*-butylammonium dissout dans 0,5 mL d'heptane et 0,5 mL d'OAm sont ajoutés puis le mélange est laissé sous agitation pendant 1 heure. Les nanoparticules sont ensuite centrifugées puis lavées trois fois à l'éthanol avant d'être séchées sous vide pendant 20 minutes. Afin de déterminer leur taille ainsi que la distribution en taille, les nanoparticules sont analysées par microscopie électronique en transmission. Les images MET des nanoparticules obtenues sont représentées sur la figure III.1.

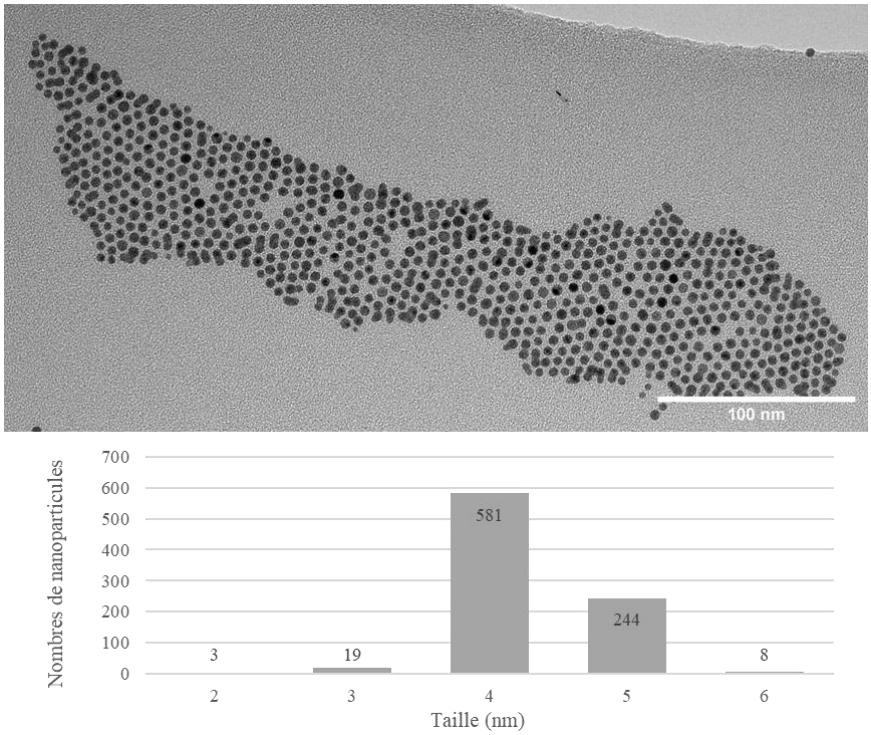


Figure III. 1. Images MET et comptage des nanoparticules d'or

L'image MET présentée ci-dessus montre que les nanoparticules d'or sont de forme quasi-sphérique et de taille relativement homogène. La taille moyenne a été déterminée par analyse d'images de la même façon que celle décrite dans le chapitre III partie 2. La répartition en taille montre une distribution centrée sur 4,8 nm avec un écart-type de 0,4 nm. Les nanoparticules d'or sont globalement homogènes en taille puisque que la distribution est fine avec un écart-type de moins de 10 %. Cette valeur est légèrement supérieure à l'écart-type obtenu pour les nanoparticules d'UO_2 (6,4 %) et à celui reporté dans la littérature par Peng *et al.* (7 %). Comme pour toutes les synthèses de nanoparticules réalisées en présence d'agent stabilisant, la couche de molécules organiques coordonnées à la surface des nanoparticules permet d'éviter l'agrégation et contribue à une bonne dispersion des nanoparticules en solution. La présence de cette molécule, qui est dans ce cas présent, de l'oleylamine est mise en évidence par analyse infrarouge en mode ATR comme cela est visible sur la figure III.2.

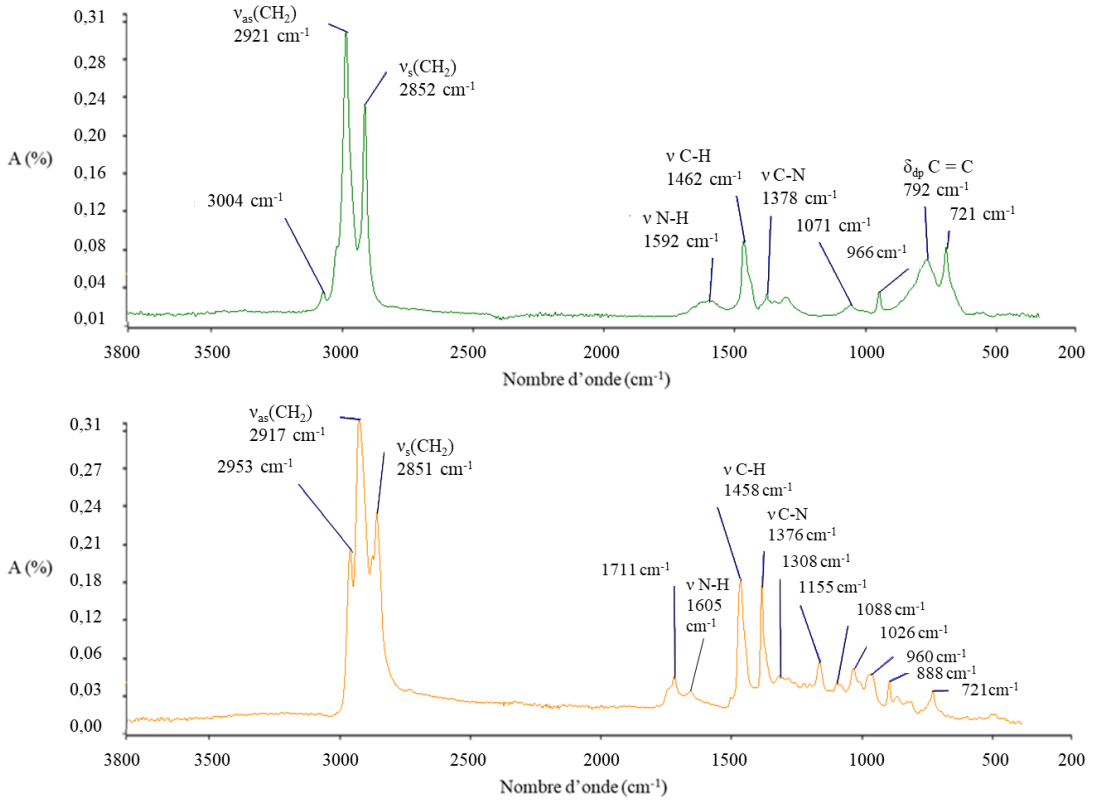


Figure III. 2. Analyse infrarouge en mode ATR de l'oleylamine pure (vert) et des nanoparticules d'or (jaune).

La figure III.2 présente les spectres infrarouges des nanoparticules d'or ainsi que de l'oleylamine pure. Il est visible sur le spectre de l'oleylamine en vert la présence de la bande de vibration d'élongation de la liaison C–N caractéristique de la fonction amine à 1378 cm^{-1}. Sur le spectre infrarouge des nanoparticules d'or stabilisées, cette bande de vibration est présente à 1376 cm^{-1} prouvant la présence de l'oleylamine autour des nanoparticules d'or. La bande de vibration caractéristique de la déformation dans le plan de la liaison N-H à 1592 cm^{-1} est retrouvée sur le spectre infrarouge des nanoparticules d'or à 1605 cm^{-1}. La bande de vibration de déformation des liaisons C-H de la double liaison de la molécule d'oleylamine stabilisante à 1462 cm^{-1} est également présente à 1458 cm^{-1} sur le spectre des nanoparticules. En ce qui concerne les bandes de vibration l'élongation symétrique et asymétrique présentes à 2851 et 2917 cm^{-1} caractéristiques des groupements CH_2 des chaînes alkyles de l'oleylamine, on observe un décalage vers les plus bas nombres d'ondes indiquant, comme explicité dans le chapitre II, la formation d'une couche d'oleylamine relativement dense autour des nanoparticules. De ce fait, la présence de molécules d'oleylamine est vérifiée autour des nanoparticules d'or.

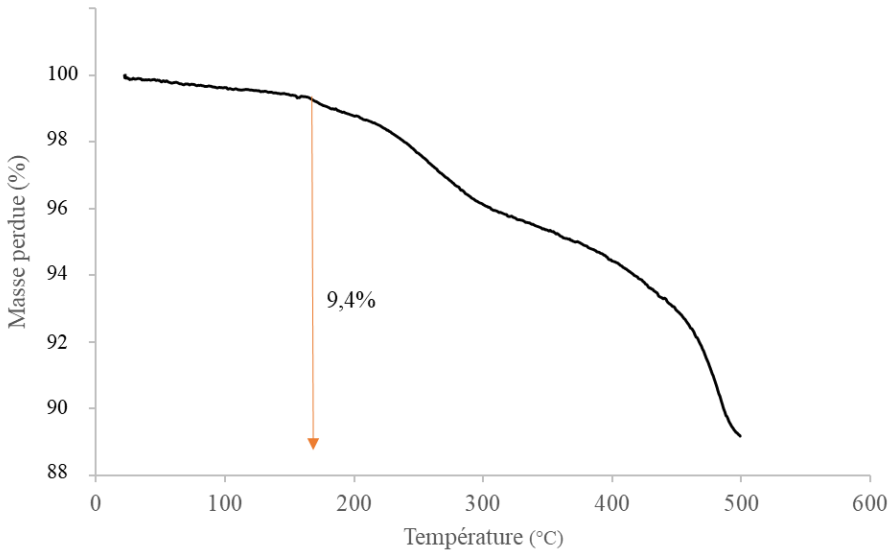


Figure III. 3. Analyse thermogravimétrique des nanoparticules d'or.

L'analyse thermogravimétrique des nanoparticules d'or est réalisée avec une montée en température de 10°C/min sous air. Le résultat obtenu est présenté sur la figure III.3. Le graphique montre plusieurs pertes de masse successives intervenant entre 100 °C et 500 °C. La

première perte de masse intervenant entre 100 °C et 180 °C provient probablement de l'évaporation des molécules d'eau faiblement et fortement liée aux nanoparticules correspondant environ 0,6 % de perte de masse. La présence de molécules d'eau provient très probablement des manipulations sous air des nanoparticules avant leur analyse. À partir de 180 °C jusqu'à 500 °C, la courbe change brutalement de pente par deux fois et montre une décomposition beaucoup plus importante. Cette nouvelle phase de décomposition correspond à une perte de masse totale de 9,4 % attribuable à la décomposition de la couronne de molécules organiques stabilisant les nanoparticules.

La partie organique décomposée lors du traitement thermique correspond uniquement à l'oleylamine présente à la surface des nanoparticules. Ce qui signifie donc que 9,4 % de la masse initiale (21,3 mg) est constituée par de l'oleylamine. Si les hypothèses suivantes sont émises :

- Les nanoparticules sont sphériques et de diamètre 4,8 nm.
- La distribution en taille est suffisamment faible pour considérer qu'elles ont toutes la même taille.
- 9,4 % de la masse initiale est de l'oleylamine liée aux nanoparticules.

Il est possible d'estimer le nombre de molécules d'oleylamine présentes à la surface d'une nanoparticule grâce au volume des nanoparticules comme cela a été fait dans le chapitre III lors de l'étude des nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2. D'après les calculs effectués, il y a donc environ 260 molécules d'oleylamine dans la couronne de ligand autour d'une nanoparticule d'or. Ce nombre est du même ordre de grandeur que celui trouvé pour l'acide oléique décorant la surface des nanoparticules d'UO_2 qui possèdent approximativement la même taille.

$$Volume_{NPs\ Au} = \frac{4\pi r^3}{3} = 57{,}906\ nm^3 \quad (1)$$

$$masse_{\text{oleylamine}} = \frac{M_{\text{oleylamine}}}{N_a} = 4{,}692 \times 10^{-22} g \quad (2)$$

$$masse_{NPs} = V_{NPs} \times\ d_{Au} = 5{,}518 \times 10^{-20}\ g \quad avec\ d_{Au} = 19{,}3\ g/cm^3 \quad (3)$$

$$Nbr_{\text{oleylamine}} = \frac{18{,}7\% \times 21{,}3\ mg}{m_{\text{oleylamine}}} = 7{,}548 \times 10^{18}\ \text{Oleylamine}\ \ dans\ l'échantillon \quad (4)$$

$$Nbr_{NPs} = \frac{(100 - 18{,}7)\% \times 21{,}3\ mg}{m_{NPs}} = 2{,}804 \times 10^{16}\ NPs\ dans\ l'échantillon \quad (6)$$

$$Nbr_{\text{oleylamine}\ /NPs} = \frac{Nbr_{\text{oleylamine}}}{Nbr_{Nps}} \approx 260\ Oleylamine\ /NPs \quad (7)$$

III.3. Post-fonctionnalisation des nanoparticules d'or

La couche de molécules organiques stabilisantes étant constituée d'oleylamine, il n'est pas possible d'envisager la formation d'assemblages par voie covalente ou par voie ionique. Comme dans le cas des nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2, il est donc nécessaire de placer à leur surface des molécules réactives qui permettront la formation d'assemblages covalents ou ioniques une fois mises en contact. De ce fait, il est nécessaire dans un premier temps de sélectionner des molécules réactives adaptées aux caractéristiques des nanoparticules d'or. Il est reporté dans la littérature que l'or (degré d'oxydation 0) à l'état nanométrique possède une forte affinité avec les atomes de soufre [6], [7]. Ces résultats sont basés sur la théorie HSAB (Hard Soft Acid Base) [8] qui repose sur le fait qu'un acide de Lewis dur s'associera plus facilement avec une base de Lewis dure et inversement pour un acide de Lewis mou. Or les métaux nobles à l'état d'oxydation 0 sont généralement considérés comme des acides de Lewis mous. Le choix s'est donc porté naturellement sur des molécules possédant une fonction de type thiol (qui est une base de Lewis molle) à une extrémité de manière à assurer la coordination avec la surface des nanoparticules d'or, et une fonction réactive à l'autre extrémité. Afin de réaliser un assemblage covalent, les fonctions terminales réactives seront les mêmes que dans le cas des nanoparticules d'oxydes d'actinides du chapitre II, à savoir une fonction alcyne et une fonction azoture : les molécules retenues sont le 11-azido undécane-1-thiol (N_3 : Molécule 4) et le 10-undécyne-1-thiol (C≡CH : Molécule 5). Ces deux molécules ne sont pas commerciales, elles seront donc synthétisées (leurs protocoles de synthèse sont décrits avec précision dans les annexes A.3). Dans le cas des assemblages ioniques, les molécules sélectionnées sont commerciales et largement utilisées dans la littérature. Les molécules retenues sont le bromure de N,N,N-triméthyl(11-mercaptoundecyl)ammonium (TMA) et l'acide 11-mercaptoundecanoique (MUA) [9], [10]. Les molécules choisies sont présentées sur la figure III.4.

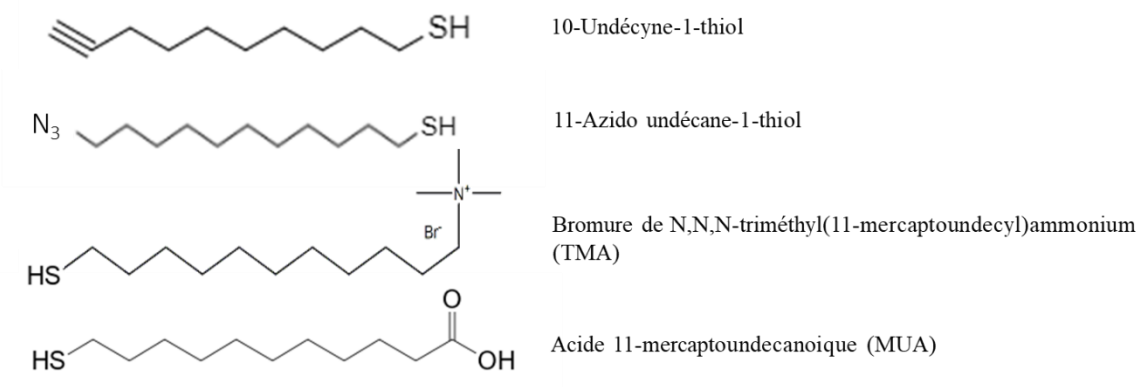


Figure III. 4. Liste des molécules permettant les assemblages covalents et ioniques.

III.3.1. Echange de ligands (post-fonctionnalisation)

De la même manière que dans le chapitre II, l'objectif de cette étape consiste à échanger le maximum de molécules d'oleylamine en surface des nanoparticules en les substituant par les molécules réactives précédemment citées. Les molécules à échanger sont cependant cette fois-ci de taille inférieure (oleylamine C_{18} *vs* molécules réactives C_{11}), de fonction de complexation et de conformation différentes. Cette étape d'échange sera régie par un équilibre déplacé vers la complexation de la fonction possédant l'affinité la plus élevée avec la surface d'or. De plus, comme tout équilibre, il est possible de le déplacer si l'on force le système à accepter plus de molécules réactives. Ainsi, pour toutes les réactions d'échange de ligands dans cette étude, un très large excès de molécules réactives sera introduits afin d'atteindre un échange maximal (supérieur à 50 fois la quantité molaire d'oleylamine autour des nanoparticules déterminées précédemment).

Les nanoparticules d'or isolées sont dispersées dans du toluène à la concentration de 1 mg/mL. La solution colloïdale est alors placée dans un bain à ultrasons afin de séparer les potentiels agrégats formés suite au séchage des nanoparticules. À cette concentration, une

solution limpide de couleur rouge-violette caractéristique de nanoparticules d'or d'une taille proche de 5 nm [11] est obtenue (figure III.5).

Figure III. 5. Solution colloïdale à 1 mg/mL de nanoparticules d'or de 4,8 nm.

- Dans le cas des molécules réactives de la voie covalente, un large excès molaire est ajouté directement dans la solution colloïdale avant d'être agitée pendant 2 heures. Les nanoparticules sont lavées au méthanol trois fois avant d'être dispersées dans du toluène.

- Dans le cas des molécules réactives nécessaires à la mise en place de la voie ionique, les molécules organiques sont solubilisées en très large excès dans 0,5 mL de méthanol. Puis les deux solutions sont mises en contact et le milieu réactionnel est agité pendant 2 heures. Ensuite, deux procédés de purification sont opérés en fonction de la solubilité de la molécule réactive utilisée :

  - Pour la molécule de TMA, de l'acétate d'éthyle est ajouté afin de déstabiliser la solution colloïdale et de faire précipiter les nanoparticules. Trois lavages sont effectués avec ce solvant avant de redisperser les nanoparticules dans du méthanol.
  - Pour le MUA, un mélange volume à volume de méthanol et de dichlorométhane est utilisé pour effectuer les lavages. Trois lavages sont effectués avec ce solvant avant de redisperser les nanoparticules dans du méthanol.

III.3.2. Caractérisation des nanoparticules après fonctionnalisation

III.3.2.1. Nanoparticules d'or fonctionnalisées avec les molécules de la voie covalente

Une fraction des nanoparticules obtenues après échange est analysée par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges de nanoparticules d'or fonctionnalisées sont présentés en figure III.6

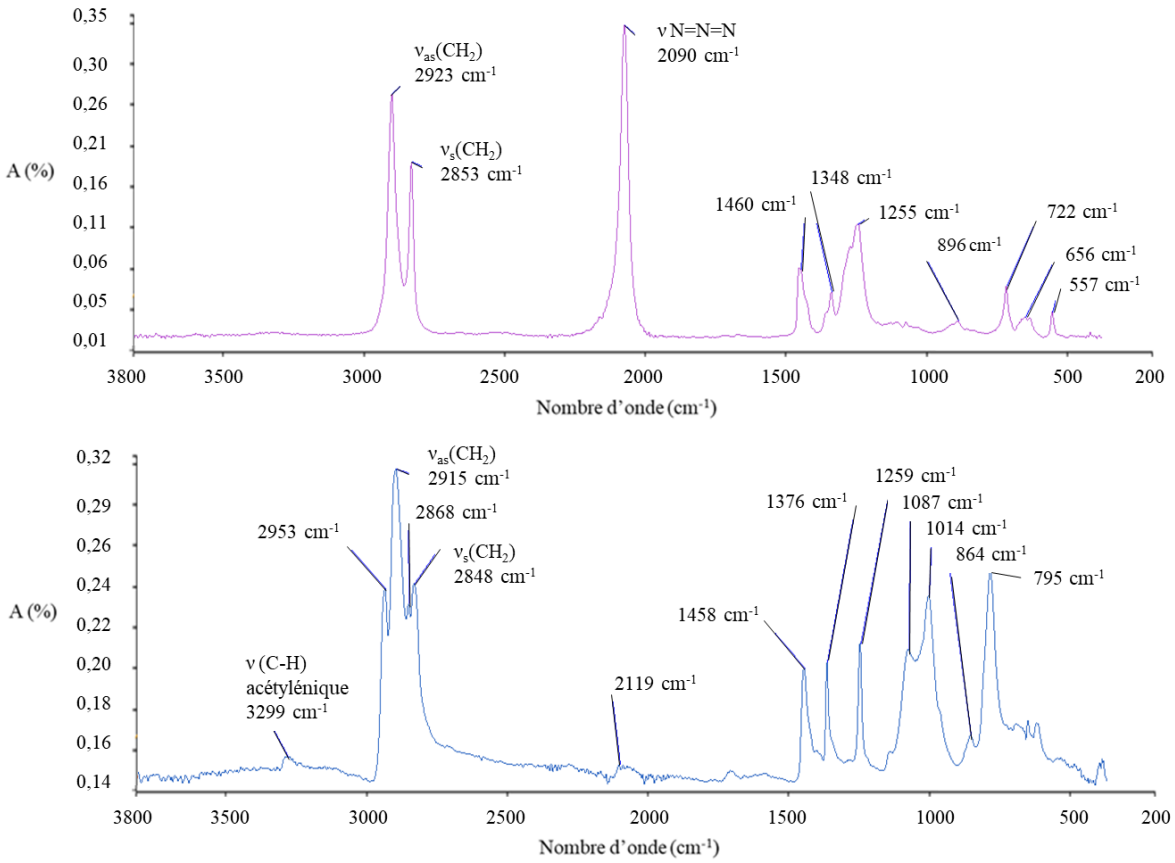


Figure III. 6. Analyse infrarouge en mode ATR des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec la molécule 4 possédant la fonction N_3 (violet) et avec la molécule 5 possédant la fonction C≡CH (bleu).

Sur les deux spectres, la présence de la bande de vibration caractéristique des fonctions terminales réactives est détectée : à 2090 cm^{-1} pour la bande de vibration d'élongation de la fonction N_3 sur le spectre violet et à 3299 cm^{-1} pour la bande de vibration d'élongation C-H de la triple liaison carbone-carbone terminale sur le spectre bleu. Ces deux signaux prouvent la présence des molécules réactives autour des nanoparticules. Cependant, sur les deux spectres, sont visibles les bandes à 1460 cm^{-1} et 1458 cm^{-1} pouvant être attribué à la bande de vibration d'élongation des liaisons C-H d'une double liaison signifiant qu'il est possible qu'il reste de l'oleylamine sur la surface de la nanoparticule.

Aux hauts nombres d'onde, les bandes de vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons CH_2 présentes sur la molécule 4 possédant la fonction N_3 sont situées à 2923 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} et pour la molécule 5 possédant la fonction C≡CH à 2915 cm^{-1} et 2848 cm^{-1}. Pour les molécules libres, les signaux $\nu_{as}(CH_2)_{libre}$ et $\nu_s(CH_2)_{libre}$ sont respectivement à 2924 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} pour la molécule 4 possédant la fonction N_3 et à 2921 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} pour la molécule 5 possédant la fonction C≡CH. Un shift très important est visible dans le cas la molécule 5 possédant la fonction C≡CH ($\Delta\nu_{as}(CH_2)$ = 6 cm^{-1} et $\Delta\nu_s(CH_2)$ = 4 cm^{-1}) alors que ce shift est beaucoup plus faible pour la molécule 4 possédant la fonction N_3 ($\Delta\nu_{as}(CH_2)$ = 1 cm^{-1} et $\Delta\nu_s(CH_2)$ = 0 cm^{-1}) [12]. Cela laisse supposer que, la molécule 5 possédant la fonction C≡CH permet certainement l'obtention d'une monocouche beaucoup plus compacte autour des nanoparticules que dans le cas de la nanoparticule de départ n'ayant que des oleylamines ($\nu_{as}(CH_2)$ et $\nu_s(CH_2)$ sont respectivement à 2917 cm^{-1} et 2851 cm^{-1}) leur surface. La couche de la molécule 4 possédant la fonction N_3 est dans un état moins compact qu'avec l'oleylamine [13]. La différence de compacité entre les deux couches autour des nanoparticules peut venir du fait que la substitution est moins bonne qu'avec la molécule 5 possédant la fonction C≡CH puisqu'il semble qu'il reste de l'oleylamine.

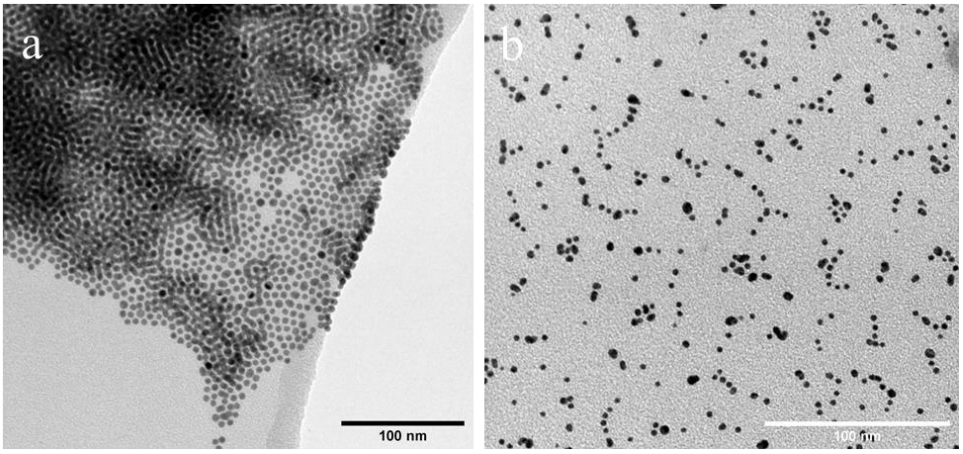


Figure III. 7. Clichés MET des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le ligand possédant la fonction C≡CH (a) le ligand possédant la fonction N_3 (b).

Sur la figure III.7 les clichés MET montrent les nanoparticules après fonctionnalisation avec les molécules d'intérêt de la voie covalente. Les nanoparticules d'or fonctionnalisées avec la molécule 5 possédant la fonction C≡CH présentent une certaine agglomération des nanoparticules contrairement à celles fonctionnalisées avec la molécule 4 possédant la fonction N_3 qui sont toujours relativement bien dispersées. Aucune variation de taille n'est visible. Cet effet peut venir d'une simple différence de concentration du colloïde lors du dépôt. En séchant celles étant plus concentré se sont regroupées entre elles.

III.3.2.2. Nanoparticules d'or fonctionnalisées avec les molécules de la voie ionique

Une fraction des nanoparticules obtenues après échange est analysée par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges de nanoparticules d'or fonctionnalisées sont présentés en figure III.8.

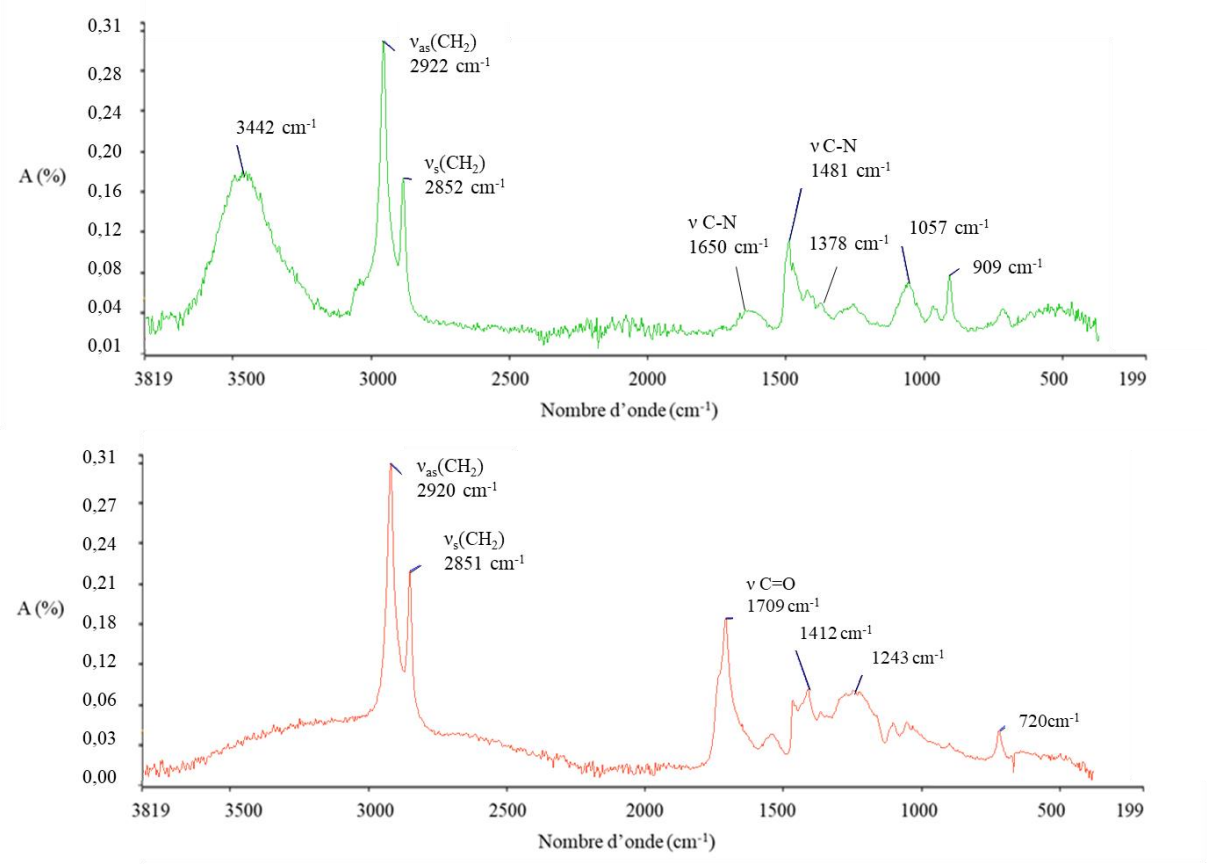


Figure III. 8. Analyse infrarouge en mode ATR des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le ligand TMA (vert) et avec le ligand MUA (rouge).

Sur le spectre infrarouge (en vert) des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le ligand TMA, les bandes de vibration caractéristiques de la fonction ammonium terminale sont visibles à 3442, 1650 et 1481 cm^{-1}. Sur le spectre infrarouge (en orange) des nanoparticules fonctionnalisées avec le MUA, la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction acide carboxylique terminale est présente à 1709 cm^{-1}. La présence de ces signaux montre que l'étape de fonctionnalisation conduit à la substitution au moins partielle des molécules d'oleylamine. Sur les deux spectres infra-rouge, il est difficile de repère les bandes de vibrations caractéristiques de l'oleylamine initialement présente à la surface des nanoparticules d'or, traduisant potentiellement d'une substitution importante par les molécules réactives.

Aux hauts nombres d'onde, les bandes de vibrations asymétriques et symétriques des liaisons CH_2 présente sur la molécule de TMA apparaissent à 2922 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} et pour la

molécule de MUA à 2920 cm^{-1} et 2851 cm^{-1}. Pour les molécules libres, les signaux $\nu_{as}(CH_2)_{libre}$ et $\nu_s(CH_2)_{libre}$ sont respectivement à 2915 cm^{-1} et 2849 cm^{-1} pour la molécule de TMA et à 2916 cm^{-1} et 2851 cm^{-1} pour la molécule de MUA. Le shift est présent dans les deux cas, pour la molécule de TMA ($\Delta\nu_{as}(CH_2)$ = 7cm^{-1} et $\Delta\nu_s(CH_2)$ = 3 cm^{-1}) alors que ce shift est beaucoup plus faible pour la molécule de MUA ($\Delta\nu_{as}(CH_2)$ = 4 cm^{-1} et $\Delta\nu_s(CH_2)$ = 0 cm^{-1}). De ce fait, on observe que le ligand TMA permet l'obtention d'une monocouche beaucoup plus compacte autour des nanoparticules que dans le cas du ligand MUA et que seul le TMA forme une couche plus compacte que l'oleylamine ($\nu_{as}(CH_2)$ et $\nu_s(CH_2)$ sont respectivement à 2917 cm^{-1} et 2851 cm^{-1}).

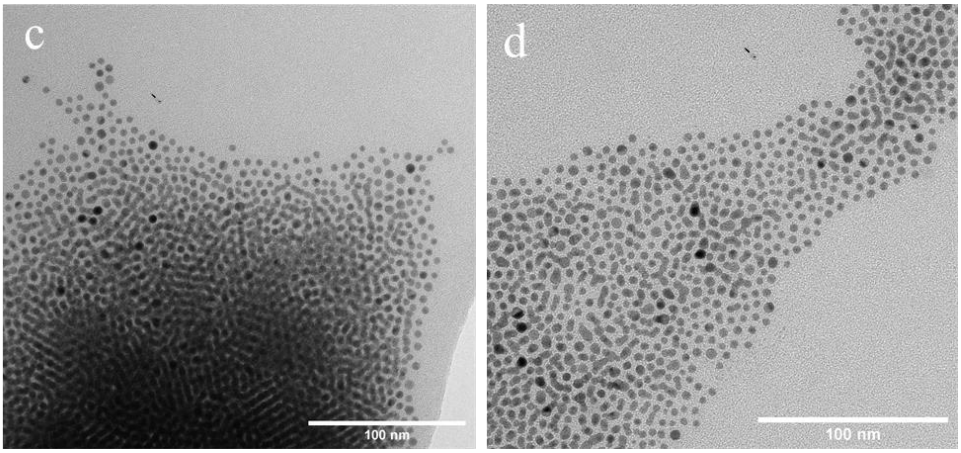


Figure III. 9. Clichés MET des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec) le ligand MUA (c) et avec le ligand TMA (d).

Sur la figure III.9, les clichés MET montrent les nanoparticules après fonctionnalisation avec les ligands d'intérêt. Dans les deux cas, les nanoparticules sont toujours sphériques et sont toujours de 4,8 nm (mesuré par analyse d'image). Celles-ci n'ont pas subi de modification lors de l'étape de post-fonctionnalisation.

III.4. Assemblages monométalliques des nanoparticules d'or

Afin de valider le fait que les nanoparticules d'or fonctionnalisées sont susceptibles de former des assemblages par les voies covalente et ionique, des essais de synthèse de matériaux nanostructurés monométalliques à base de nanoparticules d'or ont été réalisés.

III.4.1. Assemblage par voie covalente

Le matériau à base de nanoparticules d'or formé par assemblage covalent est obtenu en mettant en contact deux solutions colloïdales contenant respectivement les nanoparticules fonctionnalisées avec la molécule 5 possédant la fonction C≡CH et avec la molécule 4 possédant la fonction N_3. Comme décrit dans le chapitre précédent, afin de permettre la réaction de click-chemistry entre les deux fonctions concernées, il est nécessaire d'introduire un catalyseur au cuivre I (0,4 $\%_m$). Pour cela, dans un vial, 1,4 mg de CuI sont dissout dans 0,66 mL d'acétonitrile puis mis dans un bain à ultrason afin de le solubiliser. Ensuite, 1 mL de chaque solution colloïdale à 10 mg/mL est ajouté à la solution contenant le catalyseur. La solution est laissée en régime statique jusqu'à décoloration totale du mélange initialement rouge-violet.

Le matériau obtenu est lavé à l'acétonitrile, puis à l'acétone et à l'acétate d'éthyle afin d'enlever les éventuelles traces d'impuretés résiduelles. Le matériau est alors analysé par microscopie électronique à balayage et en transmission comme cela est représenté sur la figure III.10.

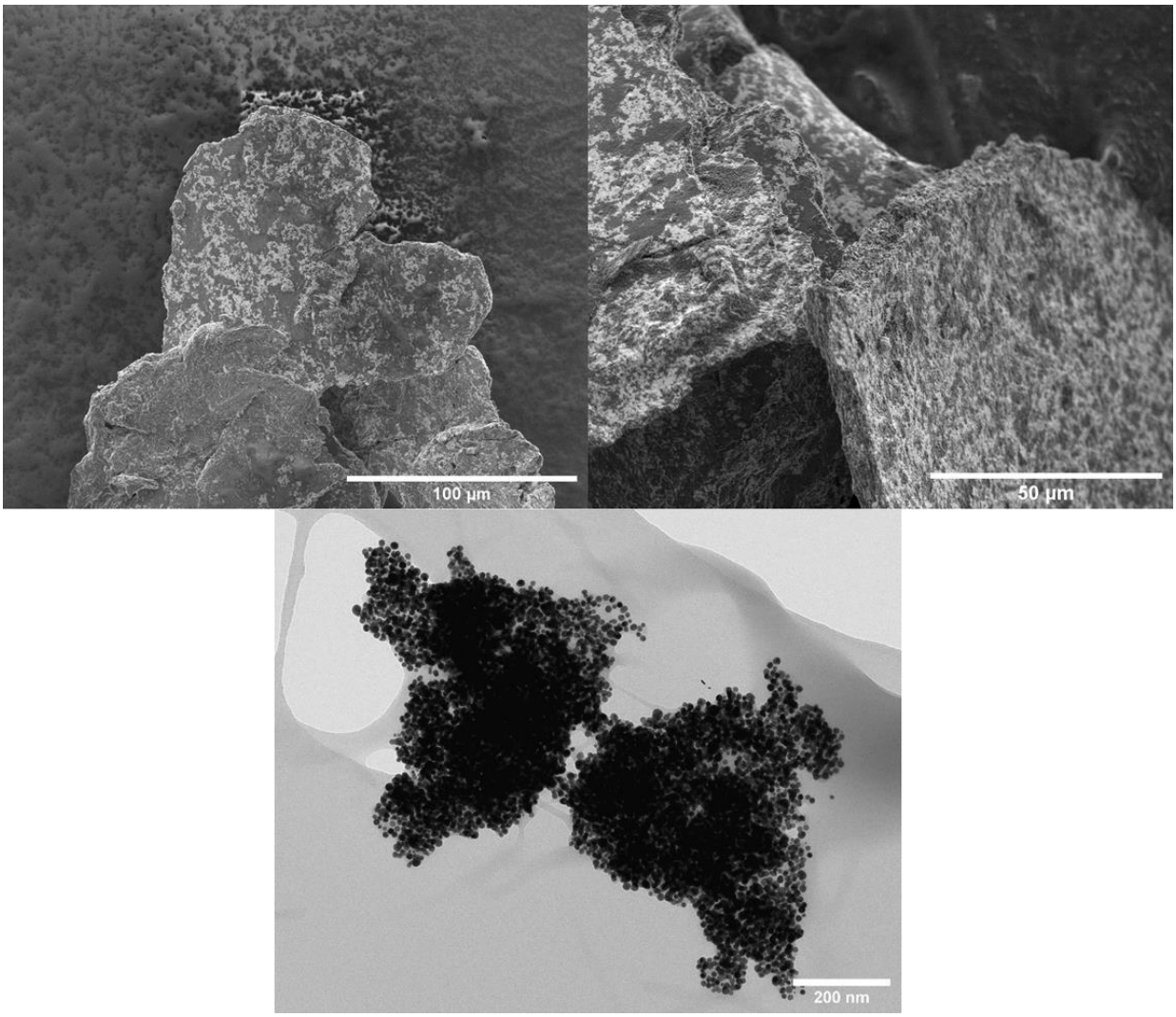


Figure III. 10. Images MEB et MET de l'assemblage covalent de nanoparticules d'or.

La formation de grains semblables à des plaques micrométriques denses de plusieurs dizaines de micromètres est visible sur les images MEB du matériau à base de nanoparticule d'or obtenu avec la voie covalente. Ces grains présentent une certaine rugosité de surface et sont recouverts par endroits d'une gangue organique malgré les différents lavages effectués. De plus, il est visible sur l'image MET que les nanoparticules forment désormais un réseau formé d'objets nanométriques de taille supérieur aux nanoparticules d'or initiales provenant probablement de l'agglomération de ces dernières. Cette voie d'assemblage aboutit donc bien à l'obtention d'un matériau nanostructuré présentant une morphologie en plaques micrométriques.

III.4.2. Assemblage ionique

Des études, précédemment réalisées par A. M. Kalsin *et al.* ont montré qu'il est possible de réaliser des assemblages ioniques extrêmement bien organisés entre des nanoparticules d'argent et d'or [14]–[17]. Nous avons donc essayé de reproduire ces procédures, mais en système monométallique n'impliquant que l'or.

L'assemblage de nanoparticule d'or par la voie ionique se fait ici sur les nanoparticules ayant été fonctionnalisées avec le TMA et le MUA. *A contrario* de la procédure utilisée avec les nanoparticules d'oxyde d'actinide, la présence additionnelle d'une molécule poly-anionique dans le milieu réactionnel n'est pas nécessaire. À partir de chaque lot de nanoparticules d'or, une solution colloïdale à 10 mg/mL dans du toluène est réalisée. 0,5 mL de chaque solution colloïdale sont prélevés avant d'être placés dans un vial contenant 2 mL de DMSO et d'être agité une nuit. Le mélange rouge-violet se décolore petit à petit indiquant la diminution du nombre de nanoparticules d'or isolée en suspension due à la formation d'un matériau massif. Le matériau obtenu est lavé à l'acétonitrile puis à l'acétone et à l'acétate d'éthyle afin d'enlever les éventuelles traces d'impuretés résiduelles avant d'être analysé par microscopie électronique à balayage et en transmission. Les résultats sont présentés sur la figure III.11.

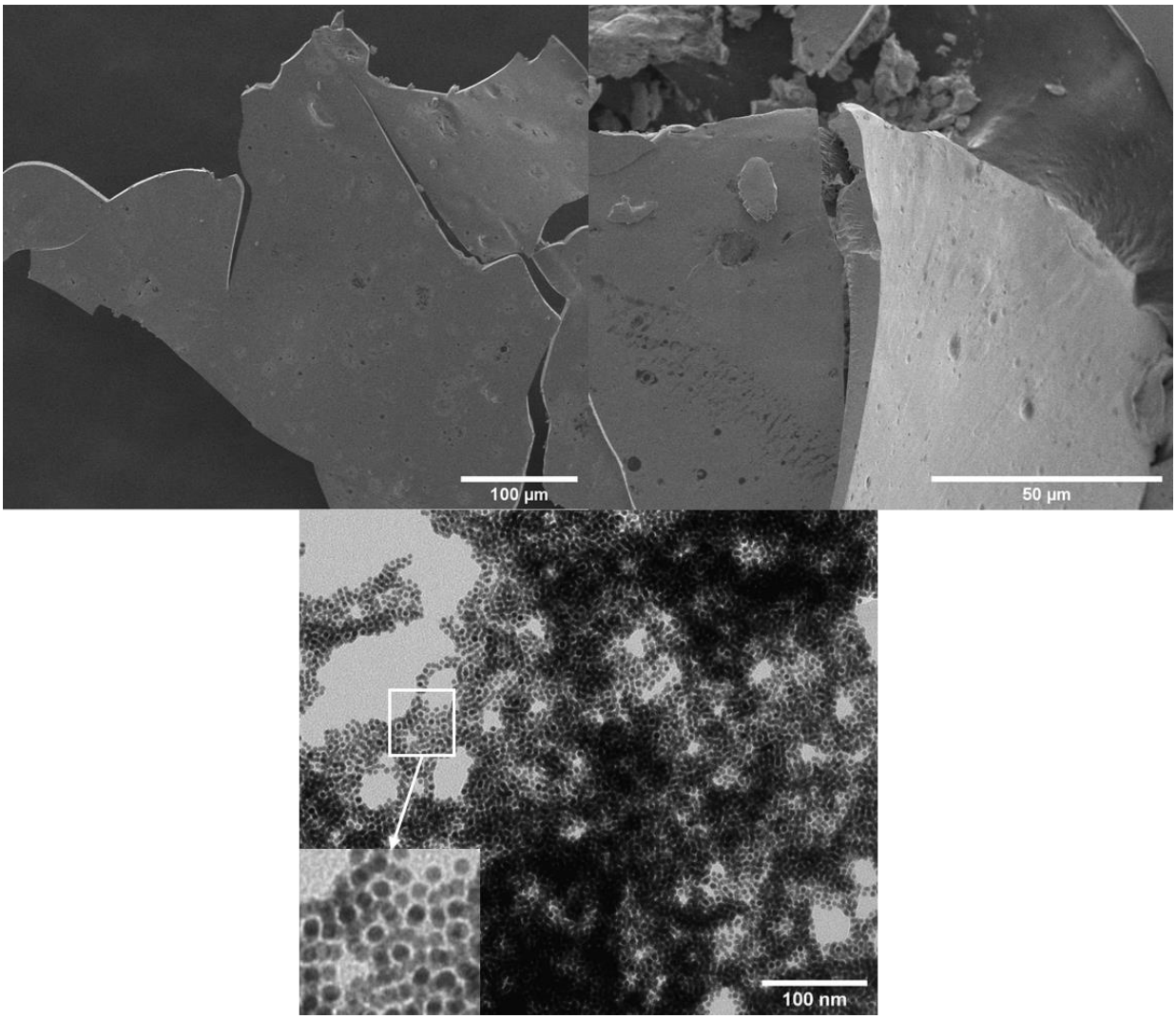


Figure III. 11. Images MEB et MET de l'assemblage ionique de nanoparticules d'or.

Sur les images MEB, le matériau à base de nanoparticules d'or obtenu avec la voie ionique se présente sous la forme de plaques denses de plusieurs dizaines de micromètres de large. En effet sur la tranche d'une plaque issue d'une cassure, aucune porosité n'est observable à l'intérieur du matériau. Ces plaques présentent une topographie plane et lisse en surface. De plus, il est visible sur l'image MET que les nanoparticules forment désormais un réseau relativement bien organisé. Cette voie résulte donc dans l'obtention d'un matériau nanostructuré présentant une morphologie en plaques micrométriques à l'instar du matériau obtenu par la voie covalente. La voie ionique semble conduire à un matériau mieux organisé à l'échelle nanométrique sans toutefois atteindre le niveau d'organisation décrit dans la littérature citée précédemment.

Cette partie valide donc que l'approche proposée permet bien d'envisager un couplage covalent ou ionique avec les nanoparticules d'or fonctionnalisées et qu'il est possible d'envisager la formation de matériaux mixtes. Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc aborder la synthèse et la caractérisation dans un premier temps des matériaux mixtes à base d'oxyde d'uranium et de thorium puis des matériaux mixtes à base d'oxyde d'uranium et d'or.

III.5. Assemblages hétéro-métalliques des nanoparticules

III.5.1. Assemblages mixtes à base d'oxyde d'actinides

Les deux voies sont basées sur les procédures élaborées dans le chapitre II. Les assemblages covalents et ioniques sont réalisés en utilisant la méthode sur gel de silice précédemment décrite de manière à essayer d'opérer un contrôle plus fin sur les assemblages. Le catalyseur au cuivre nécessaire à la formation du pont triazole de la voie covalente sera de nouveau dilué dans le gel de silice afin de ralentir sa diffusion est ainsi de permettre une cinétique lente. Cette procédure sera répétée dans le cadre de la voie ionique en diluant le connecteur di-anionique BDC dans la matrice de silice.

III.5.1.1. Voie covalente

Pour cette voie d'assemblage, le même protocole, que dans le cas des assemblages monométalliques décrits dans le chapitre II, est réalisé. 1 mL d'une solution colloïdale à 10 mg/mL de nanoparticules de ThO_2 fonctionnalisées avec la molécule 2 possédant la fonction N_3 et 1 mL d'une solution colloïdale à 10 mg/mL de nanoparticules d'UO_2 fonctionnalisées avec la molécule 1 possédant la fonction C≡CH sont déposés délicatement sur le gel de silice contenant le catalyseur au cuivre. Le pilulier est laissé une heure en régime statique à température ambiante avant disparition totale de la coloration sombre de la solution traduisant de la déstabilisation de la solution colloïdale. Le précipité obtenu est récupéré afin d'être analysé par MEB et MET. Une cartographie élémentaire EDS en MET a été réalisée pour vérifier l'homogénéité de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Les résultats sont présentés sur la figure III.12.

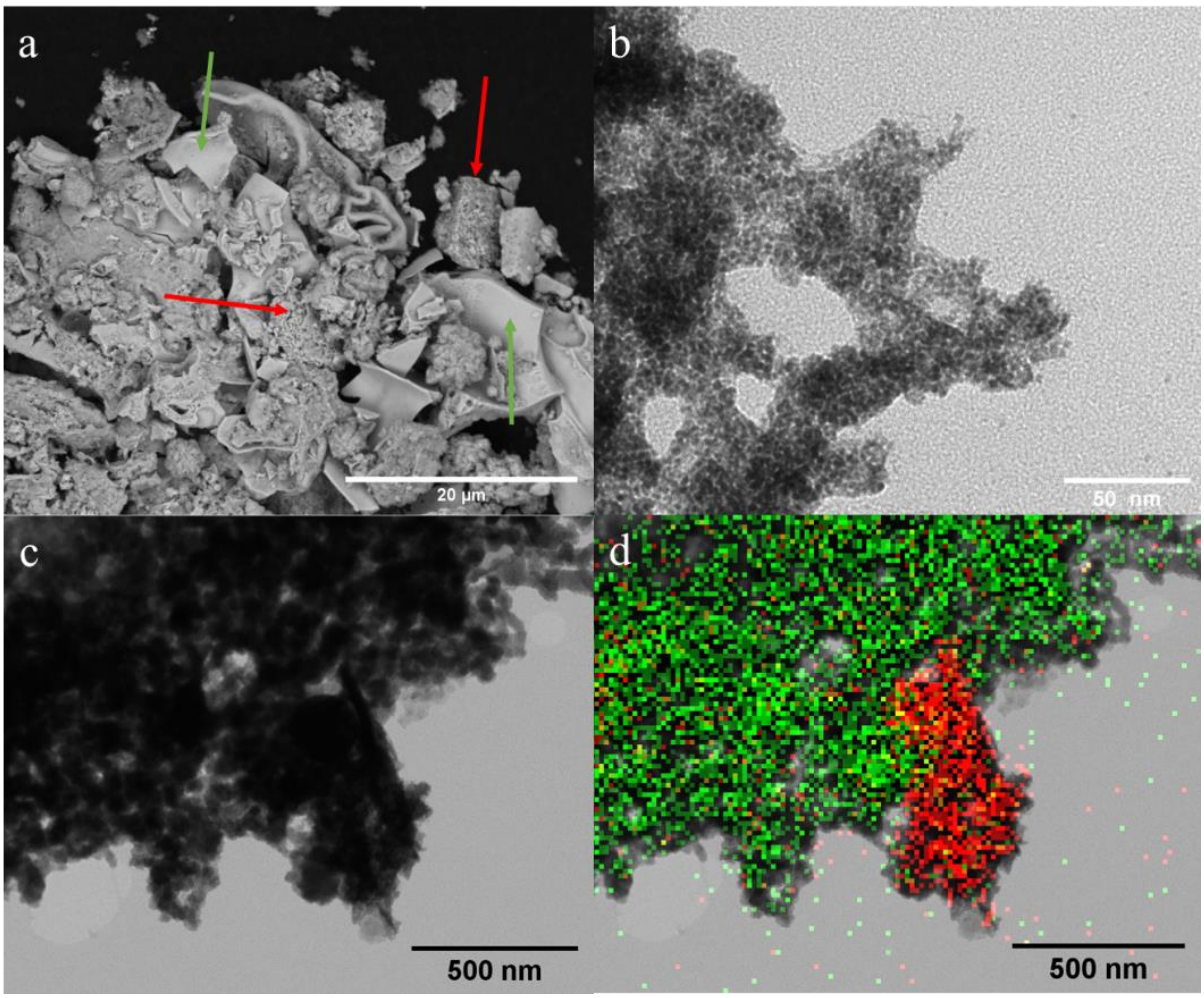


Figure III. 12. Image MEB (a), MET (b-c) et analyse élémentaire (d) de l'assemblage covalent obtenu avec les nanoparticules d'oxyde de thorium et d'uranium à température ambiante pendant 1 heure sur gel de silice. En rouge ThO_2, en vert UO_2.

Deux types de particules micrométriques de taille et de forme différentes sont visibles sur l'image MEB (Figure III.12.a). Certaines particules, identifiées par des flèches rouges sur la figure III.12.a, montrent un aspect granuleux et poreux en surface. Ces particules ressemblent aux matériaux monométalliques poreux obtenus en utilisant les nanoparticules de ThO_2 post-fonctionnalisées. L'autre type de particules, identifiées par des flèches vertes sur la figure III.12.a, est caractérisé par des plaques micrométriques très lisses. Cette morphologie se rapproche de celle obtenue lors de l'utilisation des nanoparticules de UO_2 post-fonctionnalisées conduisant à la formation de matériaux nanostructurés monométalliques. L'observation de ces deux types de morphologies laisse envisager la formation d'un matériau biphasé constitué de zones riches en ThO_2 et d'autres riches en UO_2. Des analyses EDS ponctuelles ont été réalisées

et confirment que les plaques micrométriques lisses sont majoritairement composées d'oxyde d'uranium tandis que les particules poreuses sont majoritairement composé d'oxyde de thorium. Ce comportement pourrait être relié à la cinétique lente de l'assemblage induite par la méthodologie utilisée. En effet, sur l'intervalle de temps de l'assemblage, il est tout à fait envisageable que les molécules réactives (possédant la même fonction de coordination) situées à la surface des différents lots de nanoparticules aient le temps de s'échanger (métathèse) conduisant à un mélange de nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2 possédant en surface les deux types de molécules organiques réactives (Figure III.13). Ensuite, on peut envisager que l'assemblage soit orienté par les morphologies des deux types de nanoparticules qui sont drastiquement différentes, conduisant donc à une ségrégation de phase lors de la structuration du matériau à l'échelle micrométrique.

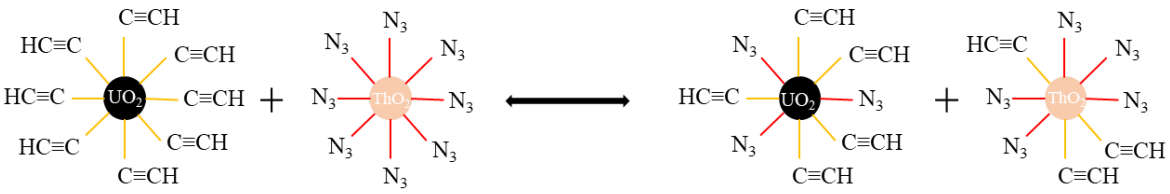


Figure III. 13. Schéma représentatif du phénomène de métathèse entre les nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2 fonctionnalisées avec les ligands C≡CH et N_3.

Les clichés MET montrent quant à eux que les nanoparticules sont liées les unes aux autres (figure III.12.b) sous forme d'agrégats de plusieurs dizaines de nanomètres (figure III.12.c) au sein desquels il est très difficile de différentier les deux types de nanoparticules bien que leurs morphologies soient différentes. L'analyse élémentaire met en évidence que même à l'échelle nanométrique, la ségrégation de phase est présente comme le montre l'inclusion d'un assemblage de nanoparticules riche en oxyde de thorium dans un assemblage de nanoparticules riche en oxyde d'uranium (figure III.12.d).

III.5.1.2. Voie ionique

Pour cette voie d'assemblage, 1 mL de chaque solution colloïdale à 10 mg/mL (où les différentes nanoparticules ont été fonctionnalisées avec la molécule 3 possédant la fonction NMe^+) est prélevé et déposé délicatement sur le gel de silice dans lequel le connecteur di-anionique BDC a été mélangé. Après plusieurs heures et une fois la solution colloïdale transparente, les objets présents à la surface du gel de silice sont récupérés pour être analysés. Le cliché MEB (Figure III.14), les cartographies MEB-EDS (Figure III. 15) ainsi que les analyses MET (Figure III.16) ont été réalisées pour caractériser la morphologie et la composition chimique de l'échantillon.

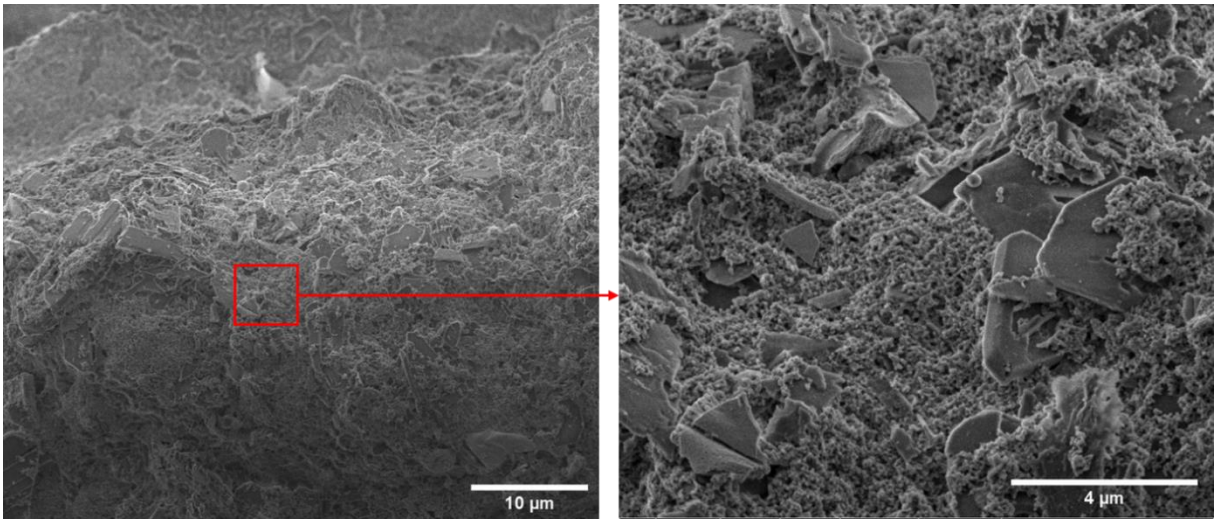


Figure III. 14. Images MEB de l'assemblage ionique obtenu avec les nanoparticules de ThO_2 et d'UO_2 en présence de BDC sur gel de silice (autre zone en annexe A.5).

Les clichés MEB montrent la présence d'entités denses sous forme de plaquettes parfois facettées entourées d'un matériau granuleux d'apparence poreuse. En se basant sur les résultats précédemment obtenus dans le chapitre II, les objets micrométriques denses ressemblent à ceux obtenus lors de l'assemblage des nanoparticules d'UO_2 tandis que le matériau poreux entourant les plaquettes denses se rapproche de celui obtenu lors de l'assemblage des nanoparticules de ThO_2.

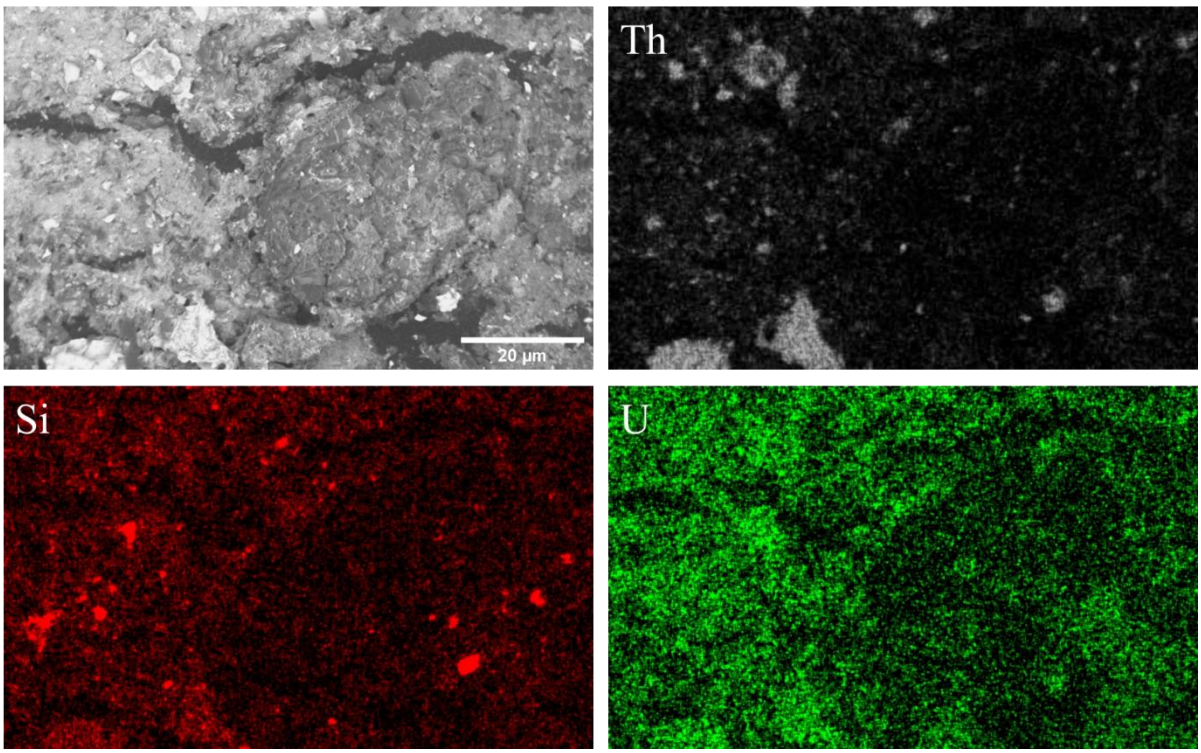


Figure III. 15. Image MEB et cartographies élémentaires EDS de l'assemblage ionique obtenu avec les nanoparticules de ThO_2 et d'UO_2 en présence de BDC sur gel de silice.

L'image MEB en mode électron rétrodiffusé de la figure III.15 montre, à plus grande échelle, la formation d'un matériau hétérogène dans lequel une différence de contraste entre des particules contenant des éléments lourds (Actinides) et des éléments plus légers. Ce contraste est caractéristique d'une différence de densité électronique dans ce mode d'imagerie, ce qui signifie qu'il y a des zones présentant des compositions élémentaires différentes. L'analyse EDS alors réalisée sur cette même zone montre dans un premier temps la présence de grains de silice dispersés un peu partout dans l'échantillon. La présence de silice s'explique par le mode de récupération de l'échantillon ; il est probable qu'une fraction de grains de silice soit retenue avec le matériau. L'analyse montre également que des inclusions de grains à forte teneur en oxyde de thorium sont présents de façon inhomogène dans une matrice d'oxyde d'uranium. Cette analyse confirme une ségrégation de phase conduisant à l'obtention d'un matériau biphasé hétérogène comme observé lors de l'utilisation de la voie covalente. Dans le processus d'assemblage par voie ionique qui dans ce cas devrait être de type statistique, puisque les nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium ont été fonctionnalisées avec le même ligand cationique, la formation de domaines micrométriques riches en uranium et

d'autres riches en thorium peut potentiellement être expliquée par la différence de morphologie des nanoparticules de ThO_2 et d'UO_2 qui pourrait induire une différence de réactivité.

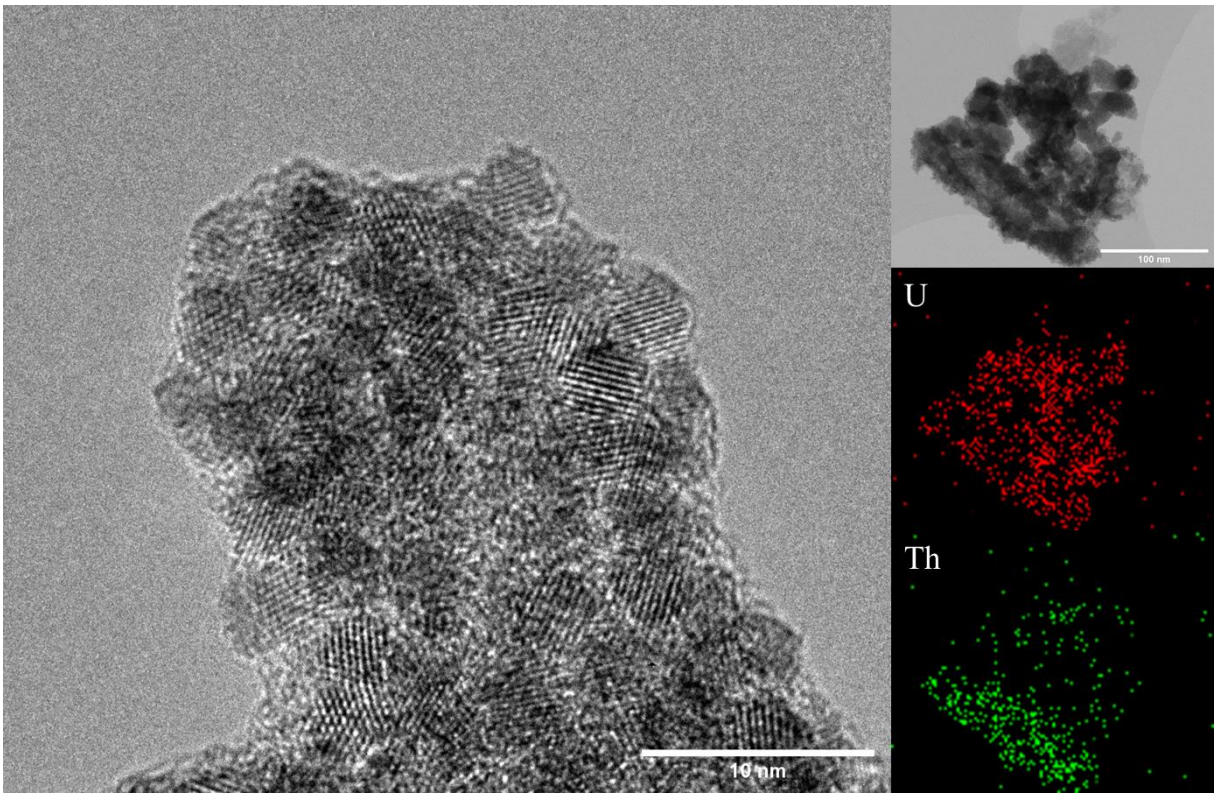


Figure III. 16. Clichés MET-HR, MET et analyse élémentaire du matériau mixte à base de ThO_2 et d'UO_2 formé avec le connecteur BDC sur silice.

À l'échelle nanométrique, le matériau est composé des nanoparticules assemblées entre elles sans formation de morphologie particulière ou d'arrangement cristallographique bien défini comme le montre l'image MET-HR sur la figure III.16. L'analyse élémentaire réalisée par MET montre des zones riches en uranium et d'autre en thorium caractérisant une ségrégation de phase à l'échelle nanométrique.

VI.5.2. Assemblages mixtes à base d'oxyde d'uranium et d'or par voie ionique

L'intégralité des assemblages mixtes décrits dans cette partie est réalisée en solution dans des tubes de 15 mL en mettant en contact deux ou trois lots de nanoparticules de nature et/ou de fonctionnalisation différentes dispersées dans du toluène et en les agitant une nuit à température ambiante. Pour chaque synthèse, de la triéthylamine est ajoutée dans le milieu réactionnel afin de déprotoner les fonctions acides carboxyliques du connecteur di-anionique additionnel (assemblages cation-anion-cation) et/ou des molécules réactives positionnées à la surface des nanoparticules d'or (assemblage cation-anion) permettant ainsi la formation des interactions ioniques. Les quantités utilisées sont présentées dans la table III.1.

	BDC	**UO_2 – NMe^+ (2:1)**	**Au – NMe^+**	**Au – COO^-**	**Triéthylamine**
a) U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion	Absent	10 mg	/	10mg	10,3 µL
b) U-Au 20%$_m$-80%$_m$ cation-anion	Absent	5,3 mg	7,9 mg	13,4 mg	13 ,6 µL
c) U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion-cation	Présent	9,8 mg	9,9 mg	/	7,3 µL
d) U-Au 20%$_m$-80%$_m$ cation-anion-cation	Présent	4,8 mg	19,4 mg	/	7,3 µL

Table III. 1. Tableau récapitulatif des quantités de matière utilisées pour les synthèses d'assemblage mixte à base d'UO_2 et d'or.

La voie d'assemblage cation-anion (lignes a et b du tableau III.1), faisant intervenir des nanoparticules d'UO_2 chargées positivement et des nanoparticules d'or chargées négativement, devrait conduire à une répartition homogène des différentes nanoparticules au sein du matériau.

A contrario, la voie d'assemblage cation-anion-cation avec utilisation de la molécule de BDC devrait conduire à une répartition statistique des nano-objets dans le matériau (Figure III.17).

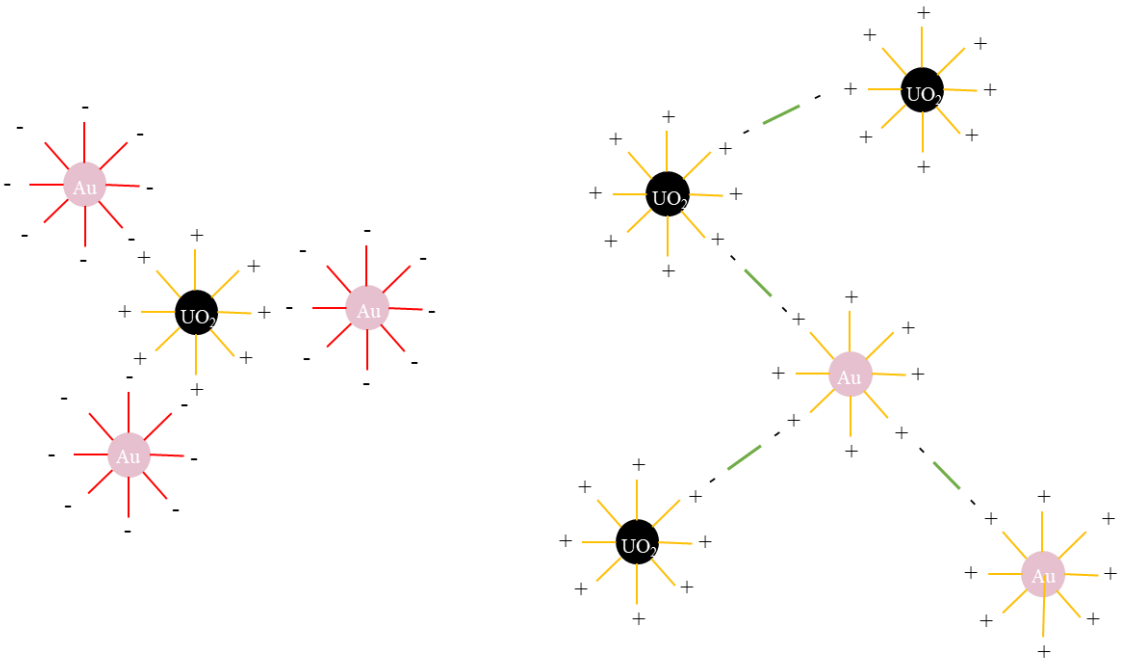


Figure III. 15. Schéma représentatif des deux types d'assemblages possibles anion-cation et cation-anion-cation.

Une fois les solutions colloïdales décolorées, généralement, signe de la fin de réaction, les matériaux sont récupérés par centrifugation et lavés plusieurs fois à l'acétate d'éthyle. Les différents matériaux obtenus sont alors analysés par MEB (figure III.18) et une cartographie MEB-EDS associée est réalisée sur chaque échantillon (Figure III.19, 20, 21, 22). Des analyses MET et l'analyse élémentaire à l'échelle nanométrique sont également réalisées afin de déterminer l'homogénéité des échantillons (figure III.23).

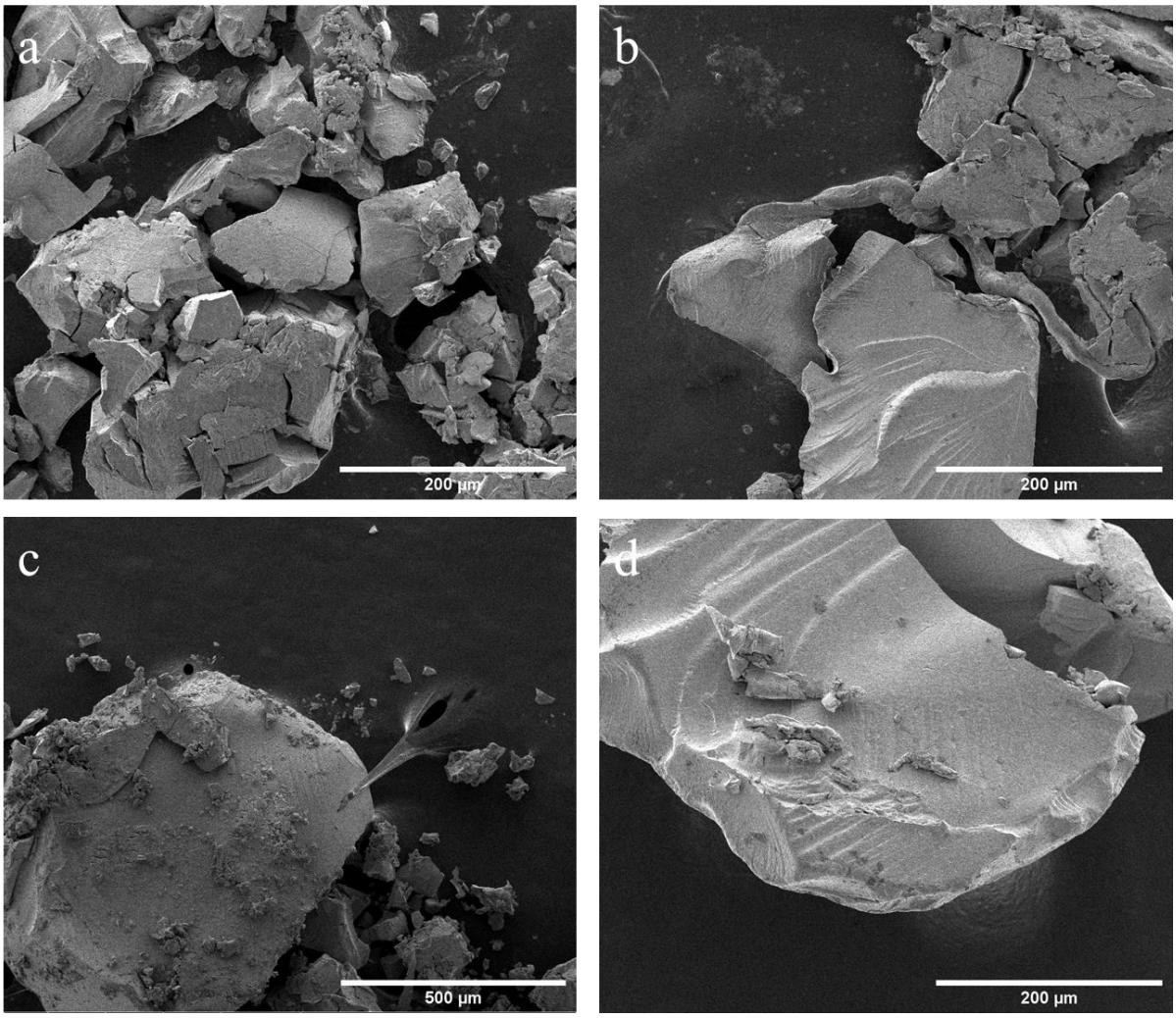


Figure III. 16. Image MEB des assemblages ioniques mixtes à base d'UO_2 et d'or. a) U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion, b) U-Au 20%$_m$-80%$_m$ cation-anion, c) U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion-cation et d) U-Au 20%$_m$-80%$_m$ cation-anion-cation.

Sur l'ensemble des échantillons, les matériaux obtenus se présentent sous forme de grains denses de plusieurs dizaines voire centaines de micromètres de larges plus ou moins fracturés dont la morphologie ressemble à celles obtenues avec les pôles purs à base de nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'or.

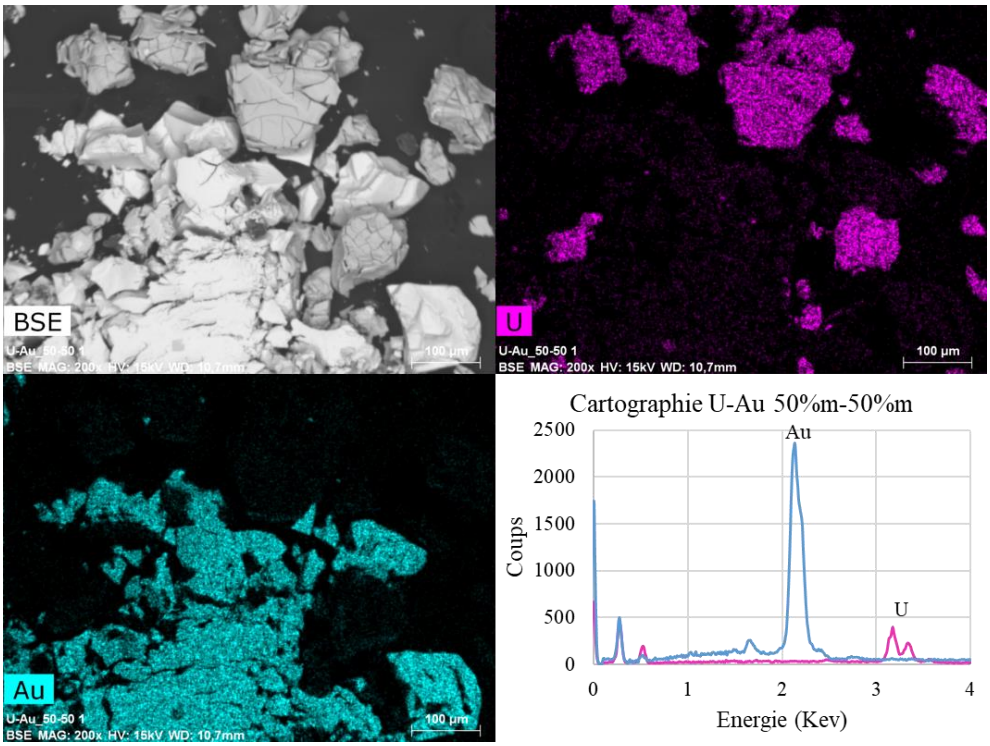


Figure III. 17. Cartographies élémentaires U et Au de l'échantillon U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion et spectre EDS correspondant.

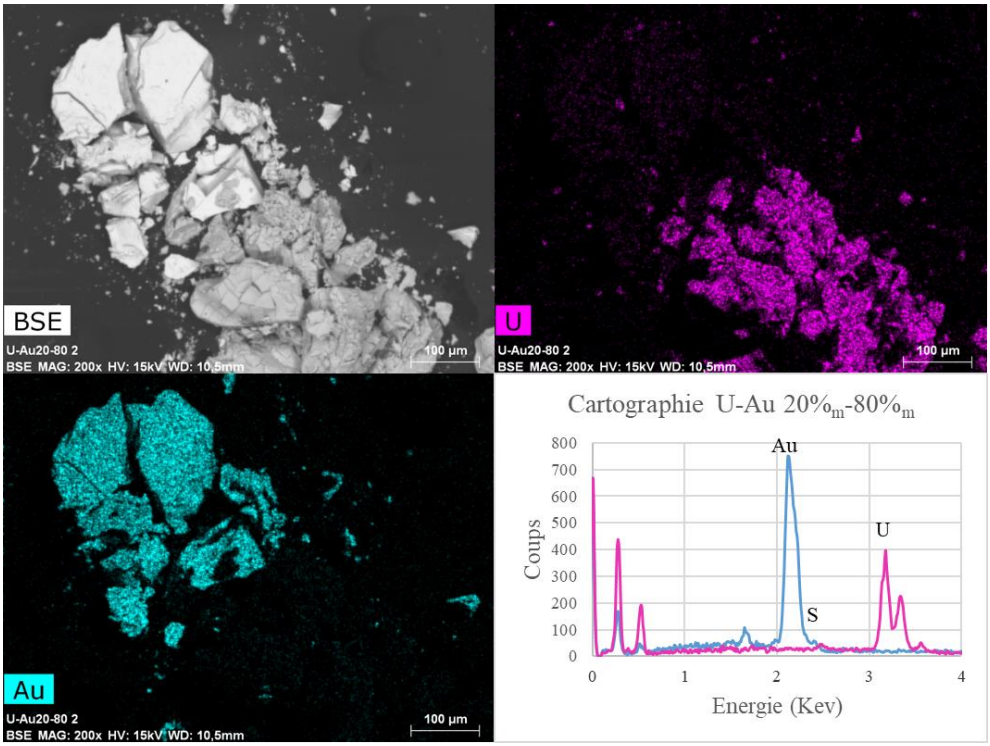


Figure III. 18. Cartographies élémentaires U et Au de l'échantillon U-Au 20%$_m$-80% cation-anion et spectre EDS correspondant.

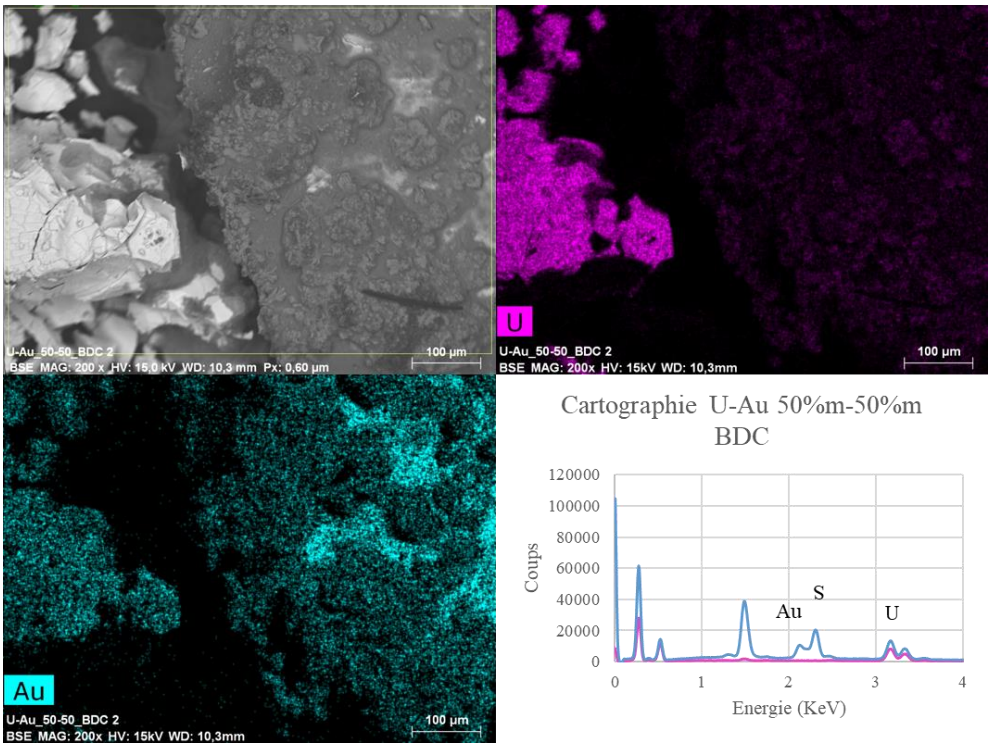


Figure III. 19. Cartographies élémentaires U et Au de l'échantillon U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation et spectre EDS correspondant.

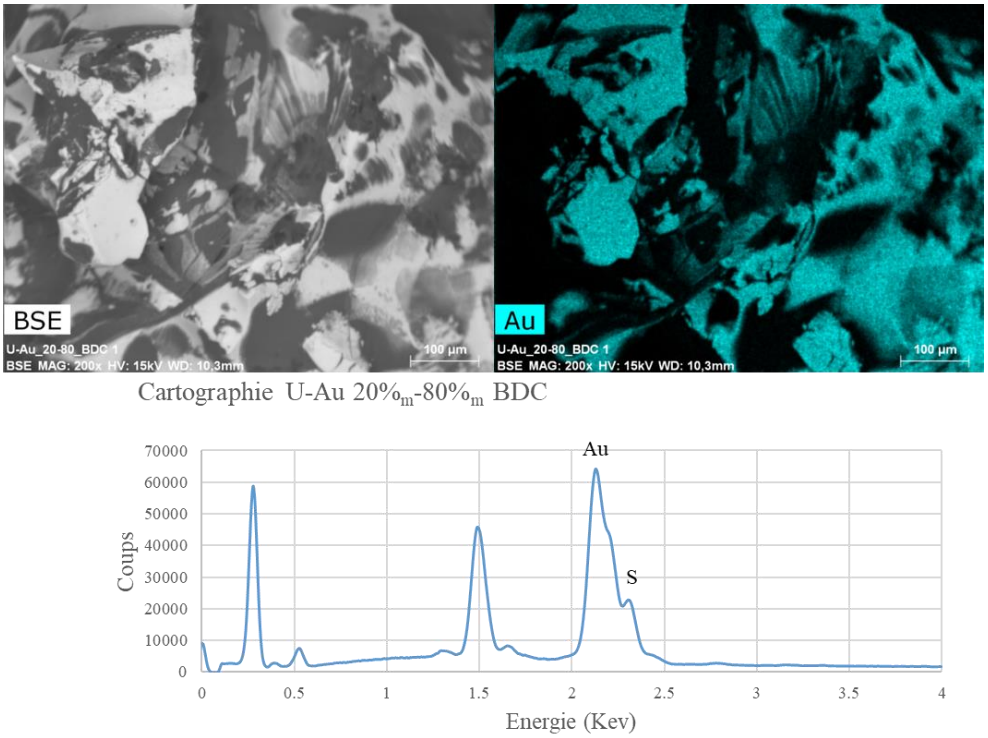


Figure III. 20. Cartographies élémentaires U et Au de l'échantillon U-Au 20%$_m$-80%$_m$ cation-anion-cation et spectre EDS correspondant.

L'imagerie par électrons rétrodiffusés laisse par contre apparaître une différence de contraste sur les échantillons qui est caractéristique d'une différence de densité de charge et donc de composition chimique. La cartographie élémentaire et les spectres EDS en énergie réalisés sur les échantillons U-Au 50 $\%_m$ - 50 $\%_m$ cation-anion-cation, 50 $\%_m$ - 50 $\%_m$ cation-anion et 20 $\%_m$ – 80 $\%_m$ cation-anion, mettent clairement en évidence deux populations de particules micrométriques dont l'une est très majoritairement composée d'or et l'autre d'oxyde d'uranium. Cette ségrégation de phase est difficilement explicable, notamment dans le cas des assemblages ioniques cation-anion qui devrait conduire à une répartition contrôlée des nano-objets comme illustré sur la figure III.17. En ce qui concerne l'échantillon U-Au 20 $\%_m$ – 80 $\%_m$ cation-anion-cation, seul de l'or a été détecté comme l'atteste le spectre EDS sur lequel les signaux attribuables à l'uranium au-dessus de 3 KeV ne sont pas observés.

Dans le cas de l'utilisation de ce connecteur di anionique, il est possible qu'un effet d'affinité intervienne en modulant la réactivité des nano-objets. Par contre, les nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'or étant de taille et de morphologie identiques, le phénomène de ségrégation de phase observé précédemment aurait dû être limité. De plus, aucun phénomène de métathèse n'est envisageable étant donné que les molécules organiques réactives, utilisées pour fonctionnaliser les deux types de nanoparticules, présentent des fonctions dédiées à la coordination différentes (carboxylate pour l'uranium et thiolate pour l'or). Il est alors possible d'envisager que cette ségrégation de phase soit liée à la potentielle différence du taux de fonctionnalisation.

Les analyses MET réalisées sur les différents échantillons permettent également de mettre en évidence une ségrégation de phase à l'échelle nanométrique comme illustré sur la figure III.23 pour l'échantillon U-Au 50 $\%_m$ – 50 $\%_m$ cation-anion.

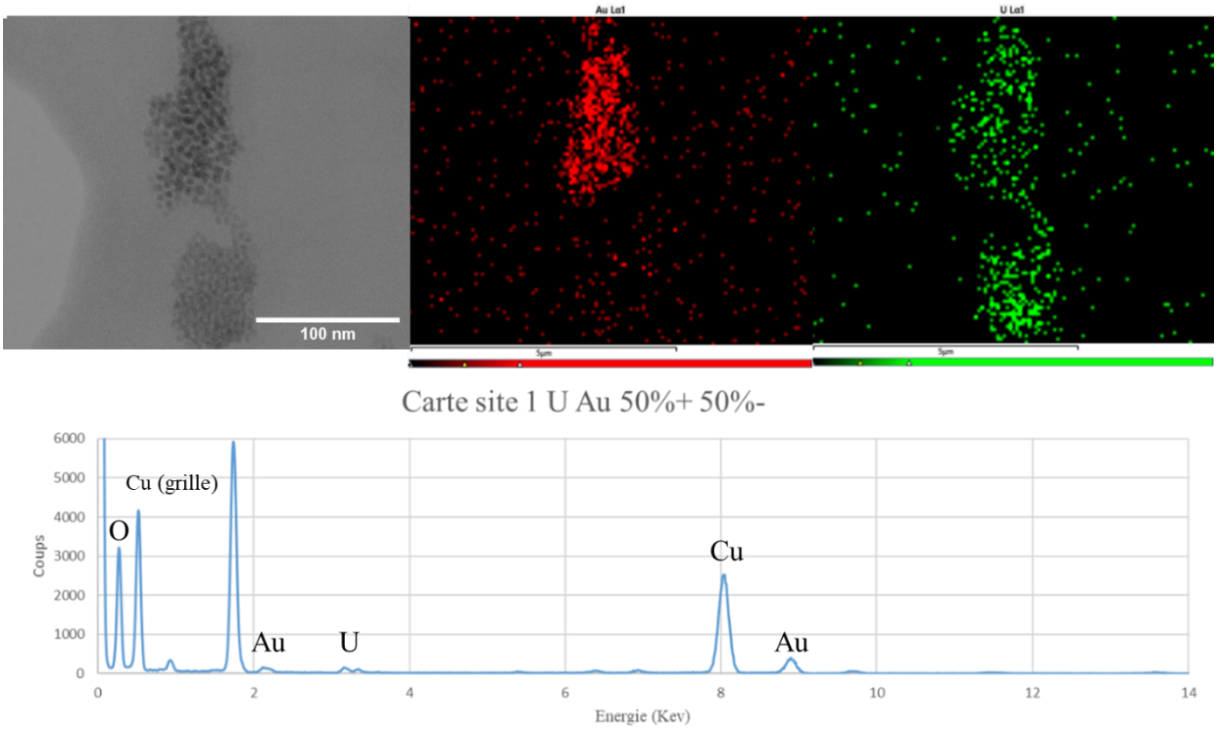


Figure III. 21. Cliché MET, cartographies élémentaires Au (rouge) et U (vert), et analyse EDS d'un site de l'échantillon U-Au 50%m-50%m cation-anion.

L'analyse MET permet de mettre en évidence la formation d'un réseau de nanoparticules induit par l'assemblage ionique. Par contre, l'analyse élémentaire montre une ségrégation de phase à l'échelle nanométrique entre les deux types de nanoparticules. Sur l'échantillon synthétisé par assemblage cation-anion avec des quantités équimassiques de nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'or, le réseau est formé de zones riches en or et d'autres riches en uranium. Certaines de ces zones peuvent être composées d'un seul élément ou des deux éléments dans des proportions différentes (figure III.23 et annexe A.4). L'hétérogénéité observée à l'échelle micrométrique est également observée à l'échelle nanométrique.

III.6. Conclusion

Au cours de cette étude, des nanoparticules d'or calibrées ont pu être synthétisées par voie réductrice. Ces nanoparticules possèdent un diamètre moyen de 4,8 nm et présentent une faible dispersion en taille. Elles ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique et par spectroscopie IR-ATR, ce qui a permis de calculer la quantité d'oleylamine stabilisant leur surface. De cette façon, le nombre de molécules d'oleylamine stabilisantes a pu être estimé aux environs de 260 (soit 4 oleylamine/nm²) soit un résultat équivalent à celui obtenu sur les nanoparticules d'UO_2 de taille similaire stabilisées par de l'acide oléique.

L'étape de post-fonctionnalisation a permis d'échanger le ligand stabilisant (oleylamine) à la surface des nanoparticules d'or par des ligands d'intérêts. Les molécules d'intérêts sélectionnées sont composées d'une chaîne alkyle terminée à une extrémité par divers groupements réactifs et à l'autre extrémité par une fonction thiol connue pour son affinité pour l'or. Ainsi, plusieurs lots de nanoparticules d'or post-fonctionnalisées ont été synthétisés, sans modification de morphologie ou de taille par rapport aux nanoparticules d'or initiales. La post-fonctionnalisation a été mise en évidence, par analyse infrarouge, en observant l'apparition des bandes de vibration caractéristiques des fonctions terminales réactives. La formation de matériaux nanostructurés homométalliques à base d'or a pu être obtenue par les voies covalente et ionique démontrant que les lots de nanoparticules d'or post-fonctionnalisées peuvent être utilisés pour la formation de matériaux mixtes.

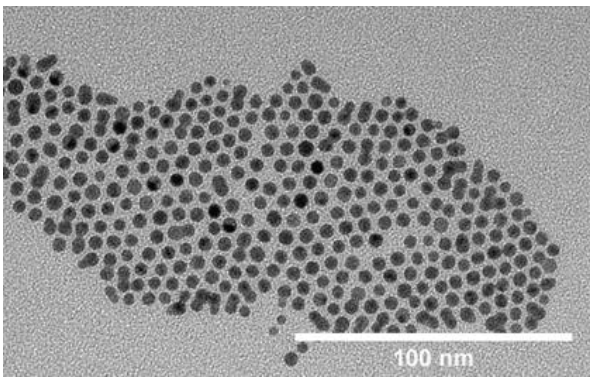
Concernant les matériaux mixtes à base d'oxydes d'actinides U-Th, les voies d'assemblage covalente et ionique ont conduit à l'obtention de matériaux nanostructurés biphasés constitués de particules micrométriques riches en oxyde d'uranium (plaquettes denses) et de particules micrométriques riches en oxyde de thorium (particules poreuses). Les analyses par MET montrent également que cette ségrégation a lieu à l'échelle nanométrique. Dans le cas de la voie d'assemblage covalente, ce comportement peut être relié à la fois à une métathèse des ligands réactifs entre les nanoparticules d'oxydes d'actinide avant assemblage ainsi qu'à la différence de morphologie des nano-objets utilisés. Dans le cas de la voie ionique, la ségrégation observée nécessite des études supplémentaires afin de déterminer l'importance de la nature des nanoparticules (morphologie) ainsi que celle du milieu (constante diélectrique).

Les assemblages mixtes à base de nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'or obtenus par voie ionique ont mené à la formation de matériaux nanostructurés d'apparence homogène à

l'échelle micrométrique constitués de particules denses de plusieurs dizaines de micromètres. L'utilisation d'un connecteur di-anionique ne semble pas avoir d'influence sur la structuration de ce type de matériaux. Par contre, les analyses MET ont permis de mettre en évidence une ségrégation à l'échelle nanométrique qui comme pour les matériaux mixtes U-Th nécessite des études supplémentaires afin de déterminer quels sont les verrous (nanoparticule et milieu) pour permettre un contrôle efficace de l'assemblage.

III.7. Fiche résumé du chapitre III

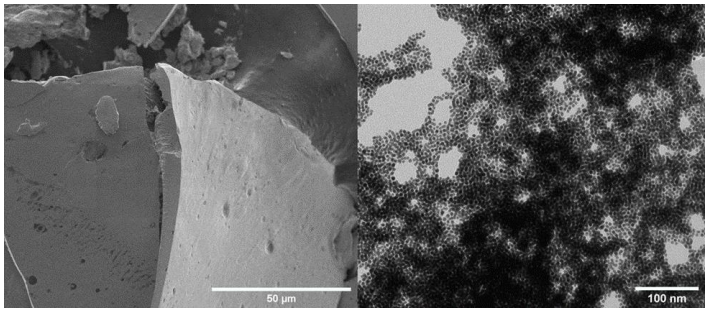
Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or



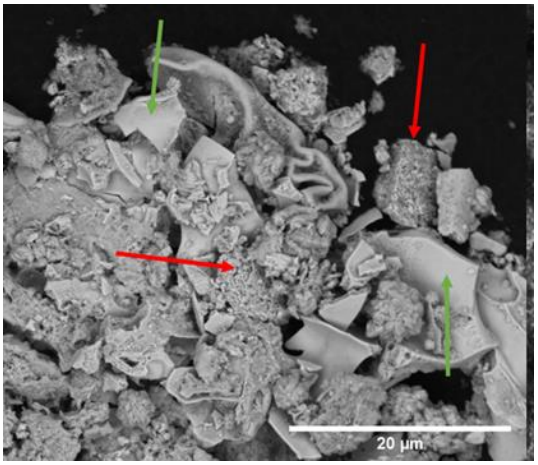
- ✓ Synthèse par voie non-hydrolytique
- ✓ Formation des nanoparticules calibrées de 4,8 nm avec une faible dispersion en taille
- ✓ L'oleylamine stabilisante est complexée
- ✓ Environ 260 oleylamine/NPs
- ✓ Fonctionnalisation avec un très large excès (>1 :50) menant à une fonctionnalisation quasiment totale.

Assemblages à base de nanoparticules d'or

- ✓ Formation de plaquettes par voie covalente et ionique
- ✓ Présence d'impuretés et de défauts par la voie covalente
- ✓ Validation des ligands choisis pour ces nanoparticules



Assemblages mixtes de nanoparticules



- ✓ Morphologie mixte pour UO_2/ThO_2 : dense pour les NPs d'UO_2 et poreuse pour les NPs ThO_2.
- ✓ Ségrégation marquée pour l'ensemble des mixtes synthétisés
- ✓ Phénomène de métathèse pour la voie covalente
- ✓ Phénomène d'affinité morphologique pour la voie ionique

Référence Bibliographique Chapitre III

[1] Z. Lu et Y. Yin, « Colloidal nanoparticle clusters: functional materials by design », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, nº 21, p. 6874-6887, 2012, doi: 10.1039/C2CS35197H.

[2] J. Kudr *et al.*, « Magnetic Nanoparticles: From Design and Synthesis to Real World Applications », *Nanomaterials*, vol. 7, nº 9, Art. nº 9, sept. 2017, doi: 10.3390/nano7090243.

[3] M. O. Nutt, J. B. Hughes, et M. S. Wong, « Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, nº 5, p. 1346-1353, mars 2005, doi: 10.1021/es048560b.

[4] Y. Wei, R. Liu, Y. Wu, J. Zu, X. Wang, et Z. Chen, « Chromatographic Separation of Actinides and Fission Products », *Energy Procedia*, vol. 39, p. 110-119, janv. 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.197.

[5] S. Peng, Y. Lee, C. Wang, H. Yin, S. Dai, et S. Sun, « A facile synthesis of monodisperse Au nanoparticles and their catalysis of CO oxidation », *Nano Res.*, vol. 1, nº 3, p. 229-234, sept. 2008, doi: 10.1007/s12274-008-8026-3.

[6] D. Capitao, B. Limoges, C. Fave, et B. Schöllhorn, « On the decisive role of the sulfur-based anchoring group in the electro-assisted formation of self-assembled monolayers on gold », *Electrochimica Acta*, vol. 257, p. 165-171, déc. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.09.163.

[7] J. M. Stouffer et T. J. McCarthy, « Polymer monolayers prepared by the spontaneous adsorption of sulfur-functionalized polystyrene on gold surfaces », *Macromolecules*, vol. 21, nº 5, p. 1204-1208, sept. 1988, doi: 10.1021/ma00183a003.

[8] R. G. Pearson, « Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles », *J. Chem. Educ.*, vol. 45, nº 9, p. 581, sept. 1968, doi: 10.1021/ed045p581.

[9] H. Li, X. Liu, N. Huang, K. Ren, Q. Jin, et J. Ji, « "Mixed-charge Self-Assembled Monolayers" as A Facile Method to Design pH-induced Aggregation of Large Gold Nanoparticles for Near-Infrared Photothermal Cancer Therapy », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, nº 21, p. 18930-18937, nov. 2014, doi: 10.1021/am504813f.

[10] S. Jeong *et al.*, « Modulatory Functionalization of Gold Nanorods Using Supramolecular Assemblies », *Chem. – Asian J.*, vol. 12, nº 19, p. 2591-2596, 2017, doi: 10.1002/asia.201700932.

[11] S. K. Ghosh et T. Pal, « Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications », *Chem. Rev.*, vol. 107, nº 11, p. 4797-4862, nov. 2007, doi: 10.1021/cr0680282.

[12] Y. T. Tao, « Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, nº 10, p. 4350-4358, mai 1993, doi: 10.1021/ja00063a062.

[13] J. S. Peanasky et R. L. McCarley, « Surface-Confined Monomers on Electrode Surfaces. 4. Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Undec-10-ene-1-thiol Self-Assembled Monolayers on Au », *Langmuir*, vol. 14, nº 1, p. 113-123, janv. 1998, doi: 10.1021/la970823a.

[14] A. M. Kalsin et B. A. Grzybowski, « Controlling the Growth of "Ionic" Nanoparticle Supracrystals », *Nano Lett.*, vol. 7, nº 4, p. 1018-1021, avr. 2007, doi: 10.1021/nl0701915.

[15] A. M. Kalsin, B. Kowalczyk, S. K. Smoukov, R. Klajn, et B. A. Grzybowski, « Ionic-like Behavior of Oppositely Charged Nanoparticles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 47, p. 15046-15047, nov. 2006, doi: 10.1021/ja0642966.

[16] A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, et B. A. Grzybowski, « Electrostatic Self-Assembly of Binary Nanoparticle Crystals with a Diamond-Like Lattice », *Science*, vol. 312, n° 5772, p. 420-424, avr. 2006, doi: 10.1126/science.1125124.

[17] B. Kowalczyk *et al.*, « Size Selection During Crystallization of Oppositely Charged Nanoparticles », *Chem. – Eur. J.*, vol. 15, n° 9, p. 2032-2035, 2009, doi: 10.1002/chem.200802334.

Chapitre IV :

Synthèse de matériaux hybrides lamellaires à base d'oxyde d'uranium par synthèse « one-pot »

Table des matières

Chapitre IV : Synthèse de matériaux hybrides lamellaires à base d'oxyde d'uranium par synthèse « one-pot » 199

Table des matières 201

Liste des figures 202

Liste des tables 204

IV.1. Généralité sur les matériaux lamellaires. 205

IV.2. Synthèse et caractérisations structurales 211

IV.2.1. Synthèse 211

IV.2.2. Caractérisations du matériau oxyde d'uranium/acide naphtalène-2,6-di-carboxylique 214

IV.2.2.1. Caractérisation structurale 214

IV.2.2.2. Etude de la partie inorganique 218

IV.2.2.3. Etude de la partie organique 222

IV.2.3. Etude du milieu de synthèse 226

IV.2.3.1. Equivalents molaires du solvant 227

IV.2.3.2. Effet de l'oleylamine 228

IV.2.3.3. Influence du précurseur d'uranium 229

IV.2.3.4. Le rapport molaire précurseur d'uranium/ligand ditopique 231

IV.3. Influence de la température 234

IV.4. Etude de l'effet du ligand 237

IV.3.1. Diacide carboxylique 237

IV.3.2. Monoacide 241

IV.5. Conclusion 244

IV.6. Fiche résumé du chapitre IV 246

Référence Bibliographique du Chapitre IV 247

Liste des figures

Figure IV. 1. Formule topologique du mésylate de déféroxamine et clichés MET de nanostructures d'oxyde de tungstène synthétisées à différentes températures à rapport molaire constant précurseur/DFOM. (a-c) 100°C, (d) 125°C, (e) 150°C, (f-h) 175°C [7]. 206
Figure IV. 2 Formule topologique du dihydroxynaphtalène et clichés MET de nanobatonnets synthétisés dans différents solvants. a) Ether benzylique (8nm), b) Ether phénylique (15nm), c) Oleylamine (20 nm), d) Ether dioctylique (70nm) et représentation de l'organisation inter-plaquette du dihydroxynaphtalène [8]. 207
Figure IV. 3. Mécanisme réactionnel de type Cannizzaro. 208
Figure IV. 4. Cliché MET et diffractogramme de nano oxyde d'erbium lamellaire [11] 209
Figure IV. 5. MET, MET-HR et DRX de matériaux lamellaires à base de lanthanide [12].. 209
Figure IV. 6. Formules de a) l'acide décanedioïque b) l'acide tetradécanedioique c) l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique d) l'acide 4,4'-stilbène dicarboxylique e) l'acide 1,4-phénylène diacrylique 212
Figure IV. 7. Cliché MET du matériau hybride lamellaire formé par l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique à 160°C. 213
Figure IV. 8. Images MEB (a) et MET (b) du matériau lamellaire obtenu grâce à l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique à 160°C. 215
Figure IV. 9. Profil des nuances de gris présentant la périodicité de la phase lamellaire du matériau obtenu grâce à l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique à 160°C. 216
Figure IV. 10. Spectre SAXS du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique à 160°C. 217
Figure IV. 11. Représentation des distances présentes dans le matériau hybride. 218
Figure IV.12. Cliché MET-HR d'un feuillet à base d'oxyde d'uranium. 219
Figure IV. 13. Spectres Raman du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique et de l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique (laser à 633nm). 220
Figure IV. 14. ATG/DTG du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique sous air à une rampe de température de 10°C/min. 222
Figure IV. 15. Spectre RMN ^{13}C du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-dicarboxylique (a) et de l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique (b). 224
Figure IV. 16. Spectres infrarouges du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique (rouge) et de l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique (noir). 225

Figure IV. 17. Images MET et profil de gris des synthèses de composés nano-hybrides formés en milieu concentré, de référence et dilué. 227
Figure IV. 18. Image MET et analyse SAXS d'un échantillon obtenu sans oleylamine 228
Figure IV. 19. Réaction principale durant un traitement solvothermal de $Fe(acac)_3$ dans de l'alcool benzylique impliquant une solvolyse de l'acetylacetonate par des réactions de condensation [45] 230
Figure IV. 20. Images MET et profils de gris des composés formés par synthèse avec $U(acac)_4$ (MET gauche) et UCl_4 (MET droite) avec l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique à 160°C. 231
Figure IV. 21. Clichés MET et profils de gris des matériaux formés à différents rapports molaires entre le précurseur d'uranium et le ligand ditopique. 232
Figure IV. 22. Analyses SAXS et images MET des matériaux hybrides obtenus à des températures de synthèse de 80°C (a), 120°C (b), 160°C (c) et 200°C (d). 235
Figure IV. 23. Evolution de la distance inter-feuillet en fonction de l'augmentation de la température de synthèse. 236
Figure IV. 24. Schéma des mesures réalisées pour les calculs DFT 239
Figure IV. 25. Structuration proposé des systèmes lamellaires lors d'une synthèse one pot. 240
Figure IV. 26. Cliché MET du matériau nanohybride formé à partir de l'acide téréphtalique. 241
Figure IV. 27. Acide 2-naphthoique et acide transcinnamique. 242
Figure IV. 28. Images MET et profil des nuances de gris des matériaux lamellaires obtenus avec l'acide 2-naphthoique (gauche) et acide transcinnamique (droite). 243

Liste des tables

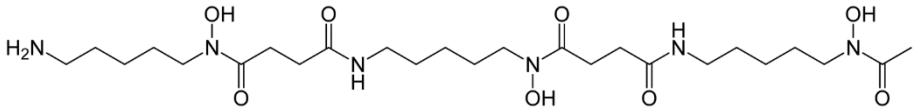
Table IV. 1. Résultats MET et SAXS obtenus pour les matériaux hybrides formés avec les différents ligands diacides carboxyliques. 237

Table IV. 2. Résultats théoriques par DFT et expérimentaux par mesure des franges des matériaux hybrides formés avec les différents ligands diacides carboxylique. 240

IV.1. Généralité sur les matériaux lamellaires.

Parmi les différentes classes de matériaux, le développement de matériaux 2D, notamment dans le cadre de l'énergie, s'est fortement étendu au-delà du domaine du graphite et inclus désormais les matériaux à base de métaux de transition de type oxyde/hydroxyde. Ceux-ci sont plus stables chimiquement, plus compatibles avec les électrolytes, plus en accord avec les objectifs environnementaux et sont plus facilement synthétisés [1]–[3]. Ces caractéristiques sont importantes pour atteindre un objectif de durabilité et de coût en termes de stockage de l'énergie. Historiquement, le développement de ce type de matériaux se faisait principalement de façon mécanique par utilisation de scotch ou par exfoliation chimique par agitation [4], [5]. De nos jours la synthèse de nanomatériaux lamellaires est un domaine d'étude en pleine expansion. Différentes approches ont été mises en œuvre afin de développer la croissance anisotrope de morphologie 2D. De nombreuses équipes travaillant sur la synthèse non-hydrolytique ont réussi à obtenir des matériaux lamellaires possédant différentes propriétés optiques ou luminescentes.

Dans la majorité des cas, les matériaux lamellaires sont obtenus par formation in-situ d'une molécule organique produite par la dégradation du solvant de synthèse (alcool benzylique). Cette molécule organique, produite de façon concomitante à la formation de nano-objets, contribue à leur assemblage par des interactions π-π entre les cycles aromatiques après interaction avec la surface des nano-objets. Par exemple, dans le cas de l'alcool benzylique, on observe la formation d'anions benzoate à l'origine de la structuration des matériaux [6]. Il est parfois nécessaire d'introduire dans le milieu un agent externe essentiel à la structuration. Par exemple, en ce qui concerne les nanomatériaux lamellaires à base de tungstène, le chlorure de tungstène servant de précurseur métallique est mélangé avec du mésylate de déféroxamine dans de l'alcool benzylique. Sans utilisation de ce bio-ligand, la réaction provoque la formation de nanoplaquettes d'oxyde de tungstène ; la nanostructuration lamellaire est observée uniquement en présence de ce bio-ligand. De plus, au-delà de la nécessité d'un agent externe, Julien Polleux *et al.* [7] ont montré que la structuration de ce type de matériaux était fortement influencée par la température de synthèse comme présenté sur la figure IV.1.



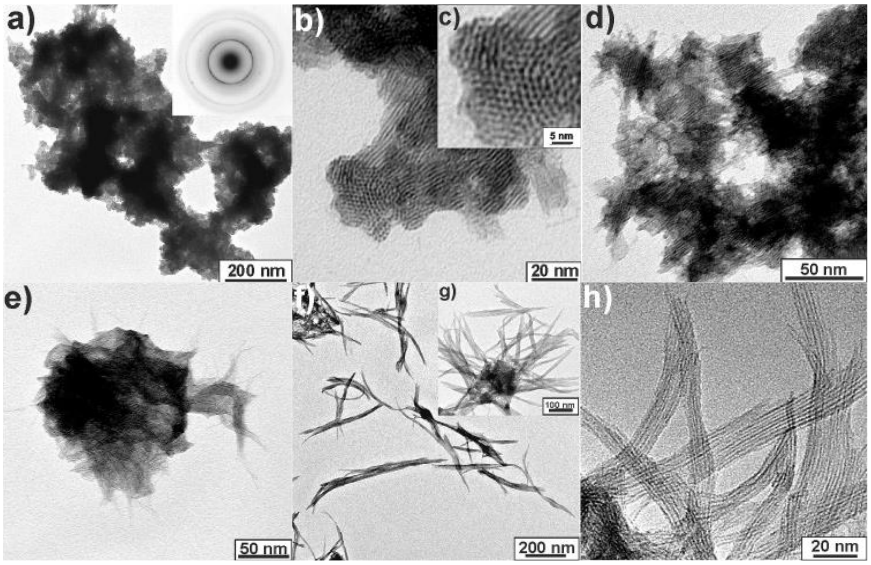


Figure IV. 1. Formule topologique du mésylate de déféroxamine et clichés MET de nanostructures d'oxyde de tungstène synthétisées à différentes températures à rapport molaire constant précurseur/DFOM. (a-c) 100°C, (d) 125°C, (e) 150°C, (f-h) 175°C [7].

Dans ce cas, l'augmentation de la température induit une modification de la structuration du matériau. À 100 °C, on distingue une sur-structure hexagonale des nano-objets organisée en domaines de tailles restreintes. À 125 °C, bien que l'organisation ressemble à la précédente, on distingue la formation de nanofilaments. Cette formation de nanofilaments devient plus marquée au fur et à mesure que l'on augmente la température de synthèse. À 175 °C, les nanofilaments sont devenus des nanofibres organisées en fagots imbriqués les uns dans les autres laissant apparaître une sous-structuration lamellaire. La température joue ici un rôle primordial d'un point de vue de l'organisation du système bien que celle-ci ne soit possible qu'en présence du bio-ligand.

Dans le cas du manganèse, Park *et al.* ont synthétisé des matériaux hybrides lamellaires à base d'oxyde de manganèse en utilisant de nombreux solvants tels que l'éther benzylique, l'éther phénylique, l'oleylamine et l'éther dioctylique. Pour cela, la synthèse a été effectuée en présence de dihydroxynaphtalène qui a servi d'agent structurant pour l'assemblage des nano-

plaquettes d'oxyde de manganèse (MnO) par formation d'interactions π-π. Des analyses par microscopie électronique en transmission ont permis de mettre en évidence l'organisation lamellaire des plaquettes d'oxyde métallique séparées par des molécules organiques, identifiées par l'alternance de frange sombres et claires sur les clichés (figure IV.2). La distance mesurée entre deux franges inorganiques sombres successives correspond à la taille de deux molécules de dihydroxynaphtalène placées tête bêche l'une par rapport à l'autre [8]. De plus l'effet du solvant a conduit à la formation de différentes morphologies pour les assemblages de nanoplaquettes d'oxyde de manganèse organisées en phase lamellaire (figure IV.2). Les morphologies vont du grain de riz (figure IV.2.a) à la plaquette (figure IV.2.b) puis au nano-bâtonnet (figure IV.2.c-d).

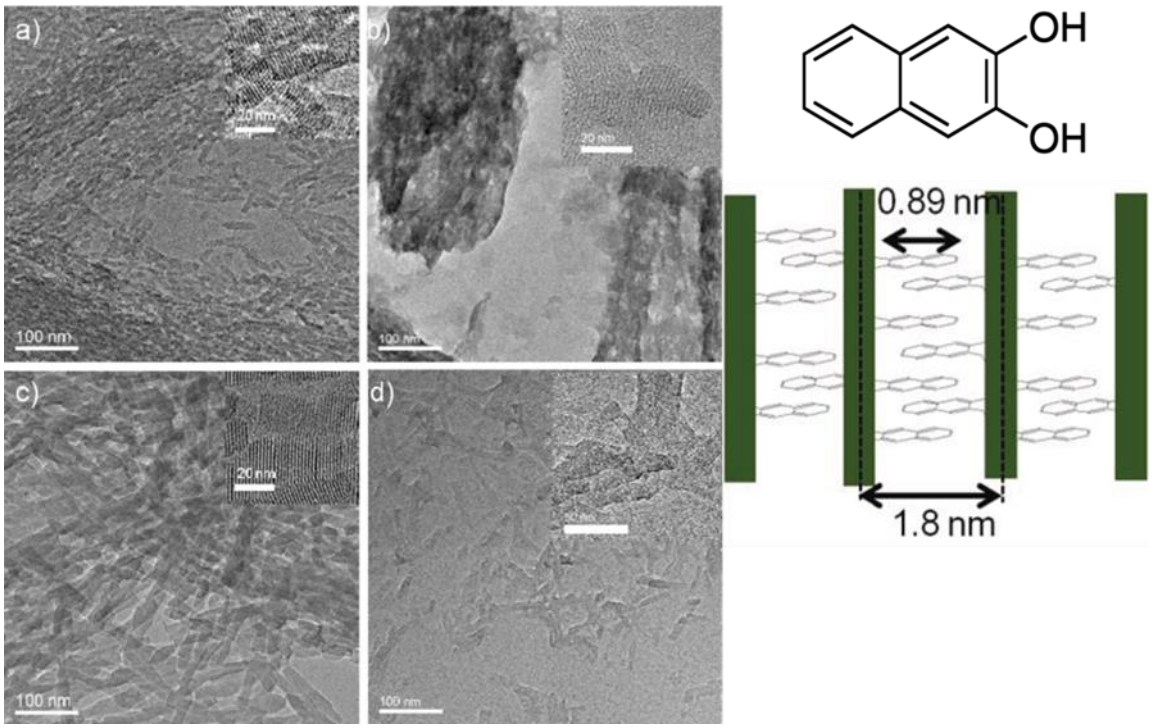


Figure IV. 2 Formule topologique du dihydroxynaphtalène et clichés MET de nanobatonnets synthétisés dans différents solvants. a) Ether benzylique (8nm), b) Ether phénylique (15nm), c) Oleylamine (20 nm), d) Ether dioctylique (70nm) et représentation de l'organisation inter-plaquette du dihydroxynaphtalène [8].

Ce type de nanostructures lamellaires s'étend également aux terres rares. La synthèse repose majoritairement sur une voie sol-gel non hydrolytique au cours de laquelle la dégradation de l'alcool benzylique conduit à la formation *in-situ* d'anions benzoates par une réaction de type Cannizzaro (Figure IV.3).

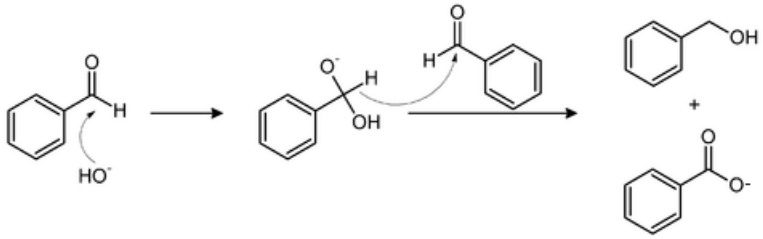


Figure IV. 3. Mécanisme réactionnel de type Cannizzaro.

Les anions benzoates formés *in situ* interagissent avec la surface des nano-objets formés et conduisent à une nanostructuration lamellaire comme on peut le constater clairement sur la figure IV.4. La cohésion de la structuration lamellaire est liée aux interactions π-π des cycles aromatiques des molécules de benzoate. Ce type de matériau lamellaire obtenu à partir de précurseurs de terres rares présente une extinction systématique de la réflexion du troisième ordre en diffraction des rayons X. Cet effet existe, car la partie inorganique du matériau (partie sombre non-transparente au MET) est deux fois plus épaisse que la partie organique (partie transparente au MET). Ce comportement se retrouve dans le cas de l'oxyde d'yttrium [9], de néodyme, de samarium et de gadolinium [10].

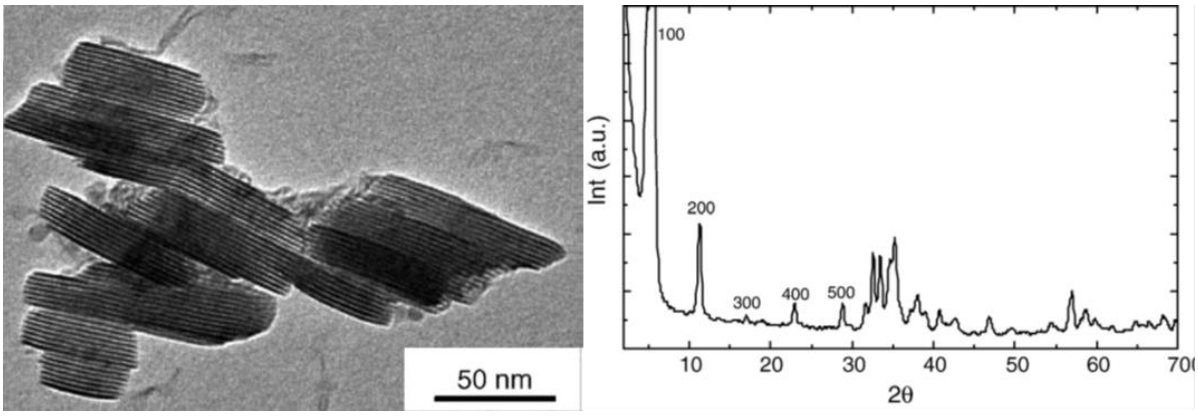


Figure IV. 4. Cliché MET et diffractogramme de nano oxyde d'erbium lamellaire [11]

L'ensemble des matériaux présentés possèdent une grande stabilité thermique, car la plupart d'entre eux conservent la nanostructuration lamellaire jusqu'à 400 °C comme c'est le cas pour l'yttrium et l'erbium. Ce phénomène est surprenant puisque la nanostructuration repose sur des interactions faibles de type π-π entre les cycles aromatiques.

Il existe également d'autres manières d'organiser un matériau à l'échelle nanométrique sous forme de phases lamellaires. En fonction des ligands stabilisants présents autour des nanoparticules, qui possèdent la plupart du temps de longues chaînes alkyles, une évaporation lente et contrôlée permet d'organiser les chaînes entre elles. Cette organisation, contrôlée par évaporation, a notamment permis la formation de matériaux lamellaires nanohybrides à base de cérium et de lanthane [12]. La force motrice permettant la formation de ce type d'architecture repose sur des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles des ligands dont la tête anionique interagit avec la surface des nano-objets à base de lanthanides (figure IV.5).

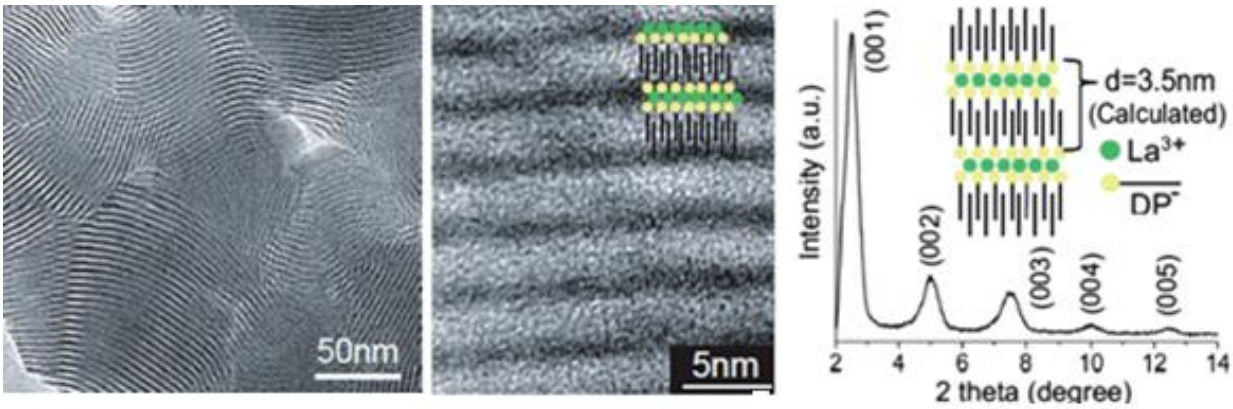


Figure IV. 5. MET, MET-HR et DRX de matériaux lamellaires à base de lanthanide [12].

Dans l'étude présentée dans ce chapitre, les matériaux lamellaires ont été obtenus par une voie sol-gel non hydrolytique. La synthèse utilisée est basée sur les résultats obtenus par Damien Hudry sur la synthèse de nanoparticules sphériques d'oxydes d'actinides [13]. La différence vis-à-vis des travaux de Damien Hudry consiste à réaliser la synthèse en une étape en remplaçant l'acide oléique par un ligand ditopique tout en conservant les autres paramètres de synthèse, afin de former la partie inorganique à base d'oxyde d'uranium et de l'assembler de façon concomitante. Le protocole envisagé est également différent de celui précédemment décrit pour l'obtention des matériaux lamellaires à base de terres rares utilisant des ligands monotopiques réalisés par Niederberger *et al.* Dans notre cas, l'utilisation d'un ligand ditopique devrait permettre de modifier l'interaction responsable de la structuration lamellaire par rapport aux phénomènes décrits dans la littérature. Le protocole envisagé sera réalisé à plus basse température et sur un temps de réaction plus court que ceux qui ont pu être répertoriés dans la littérature.

IV.2. Synthèse et caractérisations structurales

IV.2.1. Synthèse

Des travaux préliminaires réalisés dans l'équipe par Damien Hudry ont conduit à l'obtention de nanoparticules d'oxyde d'actinide stabilisées par de l'acide oléique (OA) par voie sol-gel non hydrolytique [14]. L'acide oléique a pour propriétés à la fois de stabiliser la nanoparticule, mais aussi de contrôler sa croissance en interagissant avec la surface ; la fonction acide carboxylique ayant une affinité avec les oxydes d'actinides [15], celle-ci ralentira la croissance de la partie inorganique. L'utilisation d'acide oléique est largement documentée dans la bibliographie en tant qu'agent stabilisant lors de la croissance de nanoparticules calibrées du type oxyde de fer par exemple [16]–[20]. L'idée principale du projet, suite au développement de cette méthodologie de synthèse, est de vouloir ajouter au phénomène de stabilisation/limitation de la croissance des nanoparticules un effet de structuration dans le but d'obtenir un matériau hybride nanostructuré par assemblage de nanoparticules. Si une molécule possédant une seule fonction complexante permet uniquement le phénomène de stabilisation/limitation, une molécule possédant deux fonctions complexantes devra pouvoir, en théorie, connecter deux nanoparticules dans une configuration particulière. Cette approche repose sur le fait que les molécules ditopiques notamment diacides carboxyliques sont depuis quelques années fortement utilisées pour la synthèse de matériaux hybrides. Plus particulièrement dans le cas de la synthèse des MOFs (Metal-Organic Frameworks), l'utilisation de l'acide téréphtalique et de ces analogues est extrêmement bien documentée conduisant à la formation de nombreux composés hybrides à base de différents clusters métalliques [21]–[23]. Il est également reporté, dans la littérature des MOFs, la formation de matériaux hybrides à base de clusters d'oxyde d'actinides à base d'U(IV) [24], de Th(IV) [25] et de Np(IV) [26] confirmant la possibilité d'obtenir un matériau hybride stable par cette voie de synthèse.

Le choix du ligand structurant diacide carboxylique est alors primordial. Pour cela, plusieurs molécules organiques de tailles, de structures et de rigidités différentes ont été envisagées (figure IV.6).

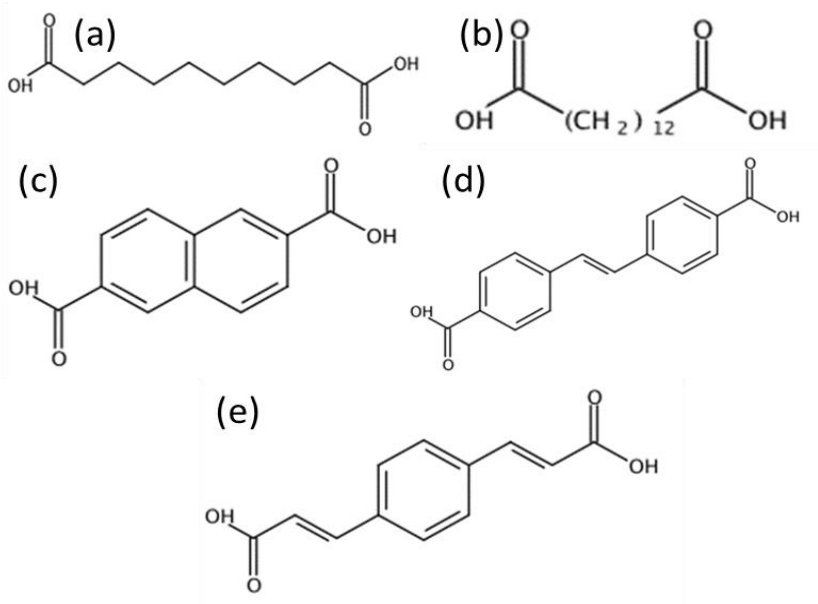


Figure IV. 6. Formules de a) l'acide décanedioïque b) l'acide tetradécanedioique c) l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique d) l'acide 4,4'-stilbène dicarboxylique e) l'acide 1,4-phénylène diacrylique

Au cours d'une synthèse classique, en boite à gant inerte, 50 mg d'acetylacetonate d'uranium ($U(acac)_4$) et 2 équivalents molaires de ligand diacide carboxylique sont dissouts dans 1,6 mL de dibenzylether (DBE) et 0,5 mL d'oleylamine (OAm). Cette solution est introduite dans le pot en téflon d'une autoclave Parr® avant d'être chauffée 1 heure à 160 °C dans une étuve. Après retour à température ambiante, de l'éthanol absolu est ajouté à la solution brune obtenue pour induire la précipitation du matériau hybride. La solution est centrifugée à 6500 rpm pendant 2 minutes puis lavée successivement au toluène (Tol), diméthylformamide (DMF) et éthanol absolu (EtOH) pour éliminer les résidus de synthèse. La poudre jaune pâle résultante est alors séchée à 40 °C dans une étuve jusqu'à atteindre une masse stable indiquant le départ de l'ensemble des molécules d'eau et de solvants résiduels. Les équivalents molaires utilisés dans cette synthèse correspondent à ceux utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'oxyde d'uranium par le protocole établi par Damien Hudry.

Les analyses MET réalisées sur l'ensemble des matériaux synthétisés montrent que la réaction entre le précurseur d'uranium et le diacide carboxylique dans du dibenzylether à basse température résulte dans la formation directe (« one-pot ») d'un matériau organisé. Celui-ci se présente sous la forme de feuillets nanométriques présentant une sous-structuration lamellaire

identifiée par l'alternance de franges sombres et claires comme il est possible de le voir sur l'exemple donné sur la figure IV.7.

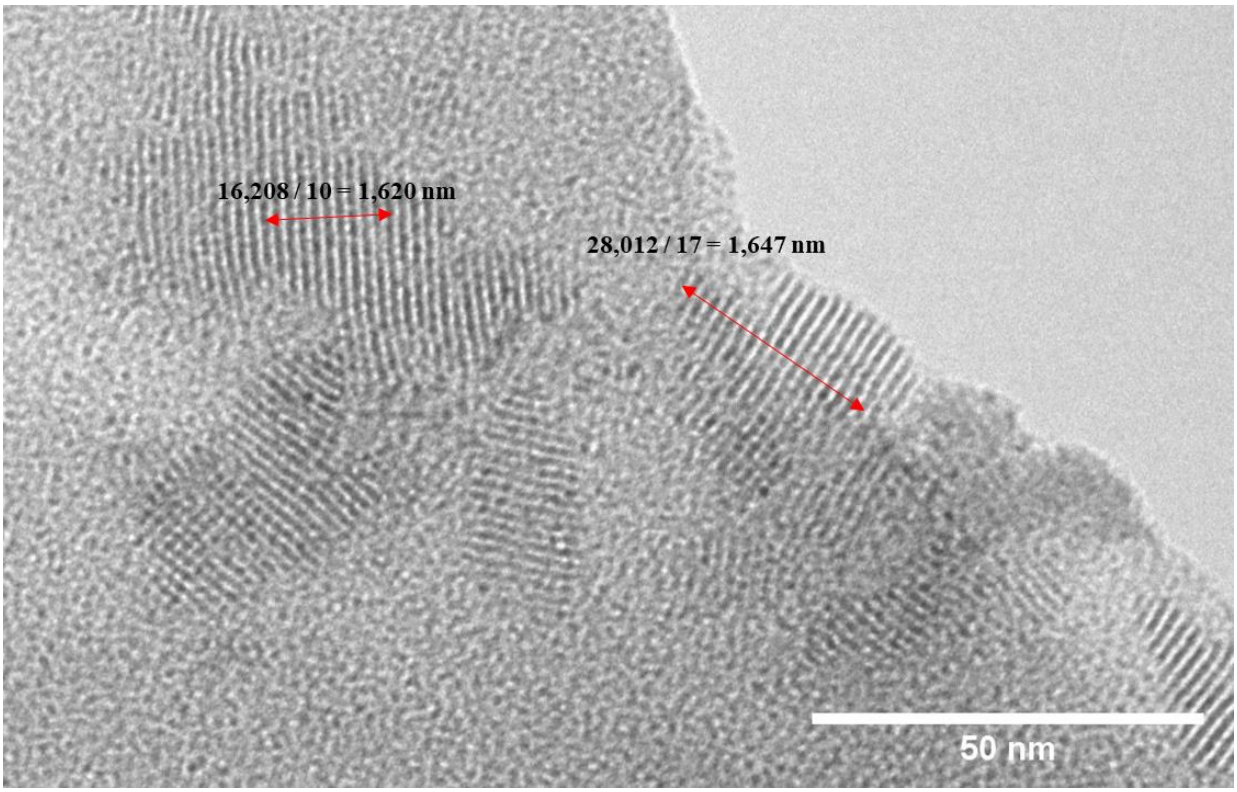


Figure IV. 7. Cliché MET du matériau hybride lamellaire formé par l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique à 160°C.

Les franges sombres caractéristiques d'une forte densité électronique représentent la partie inorganique du matériau, probablement constituée par une partie oxyde d'uranium. Les franges claires caractéristiques d'une faible densité électronique représentent vraisemblablement la partie organique intercalée dans la structure.

Différents essais de synthèse, avec chacun des diacides carboxyliques présentés précédemment, ont permis de mettre en évidence que la nanostructuration lamellaire totale ou partielle du matériau est obtenue dans tous les cas. L'acide tetradécanedioique et l'acide décanedioïque possédant une chaîne plus flexible que les autres diacides sont ceux menant à une structuration partielle. Ces deux molécules n'ont donc pas fait partie de l'étude plus approfondie qui suit. Le matériau obtenu dans les conditions de synthèse avec l'acide

naphtalène-2,6-dicarboxylique à 160 °C pendant 1 heure sera utilisé comme protocole de référence.

IV.2.2. Caractérisations du matériau oxyde d'uranium/acide naphtalène-2,6-di-carboxylique

Le matériau hybride nanostructuré obtenu suite à la synthèse de référence a été analysé par microscopie électronique à balayage et en transmission, par analyse de diffraction des rayons X aux petits angles et par analyse Raman pour la partie inorganique ainsi que par ATG, infrarouge et RMN solide pour la partie organique. L'ensemble de ces résultats ont permis de déterminer plus finement sa structuration ainsi que sa composition chimique. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans les parties suivantes.

IV.2.2.1. Caractérisation structurale

D'un point de vue micrométrique, le matériau obtenu lors de la synthèse de référence a été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB). L'ensemble de l'échantillon présente, à l'échelle micrométrique, une morphologie homogène sous forme de feuille froissée où l'on peut distinguer d'épais feuillets repliés et imbriqués les uns dans les autres comme on peut le voir sur l'image MEB de la figure IV. 8.a.

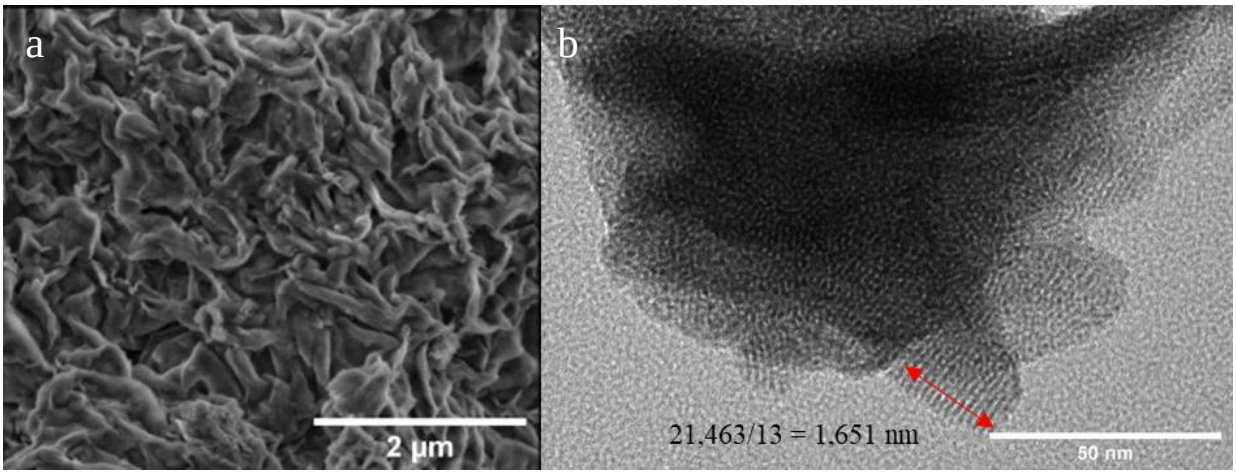


Figure IV. 8. Images MEB (a) et MET (b) du matériau lamellaire obtenu grâce à l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique à 160°C.

L'analyse par microscopie électronique à transmission montre qu'à l'échelle nanométrique l'échantillon présente une sous-structuration lamellaire périodique comme décrit précédemment (Figure 7 et figure IV.8.b). Le matériau est composé majoritairement des feuillets nanométriques présentant une sous-structuration lamellaire ainsi que de quelques nanoparticules agglomérées parfois visible à l'intérieur des structures obtenues. De manière à obtenir des mesures plus fiables du pas lamellaire, nous avons utilisé un algorithme d'analyse d'image capable de distinguer les nuances de gris sur un cliché TEM. Sur les zones, identifiées par la double flèche rouge sur les clichés TEM, l'algorithme construit un profil en fonction des nuances de gris ce qui permet d'identifier des maxima (franges sombres) et des minima (franges claires) qui s'alternent de manière périodique (figure IV.9). Chaque maximum correspond donc au centre d'une frange sombre et chaque minimum au centre d'une frange claire. Il est ainsi possible de mesurer la distance entre plusieurs maximas ou plusieurs minimas et d'en déduire la valeur du pas lamellaire. En réalisant plusieurs mesures de distances entre des maximas ou des minimas et en calculant l'écart type, les pas lamellaires mesurés sur deux feuillets présents sur le cliché MET sont de 1,62 ± 0,31 et de 1,65 ± 0,34 nm (figure IV.7), on trouve également pour un pas lamellaire de 1,64 ± 0,32 nm (maxima) et de 1,66 ± 0,38 nm (minima) pour la figure 8.b. soit une moyenne d'environ 1,65 nm. Il est également possible d'obtenir une valeur moyenne de 0,84 ± 0,16 nm pour l'épaisseur d'une frange sombre en extrayant les valeurs des distances à mi-hauteur pour les signaux correspondant aux franges sombres.

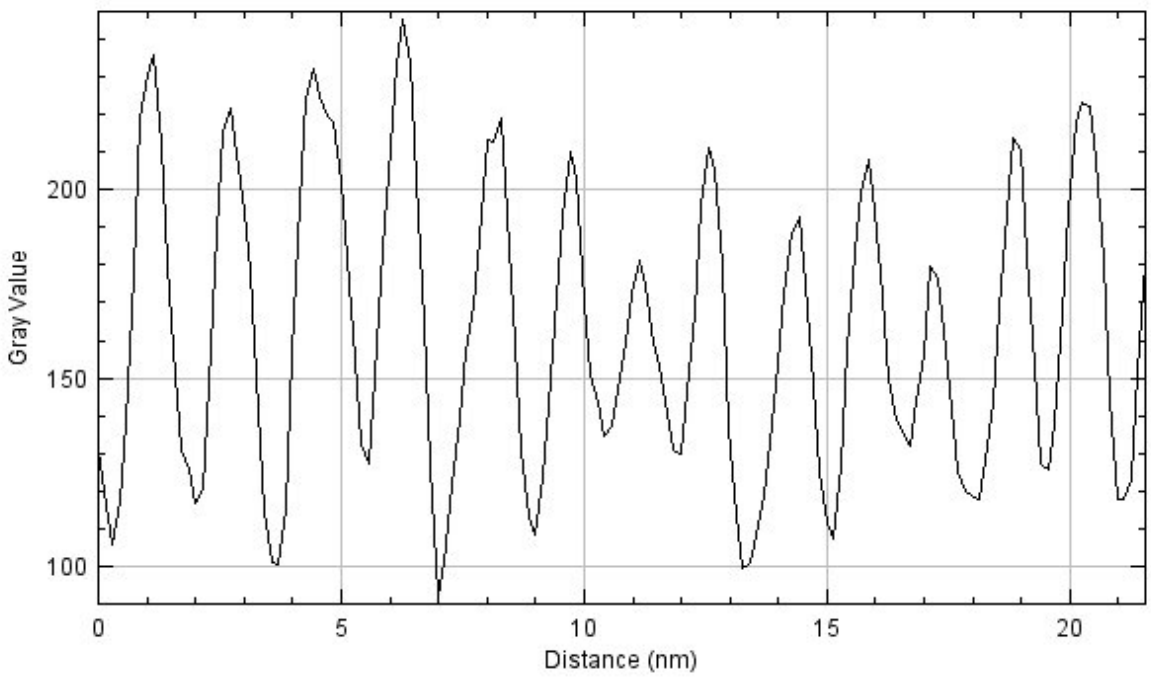


Figure IV. 9. Profil des nuances de gris présentant la périodicité de la phase lamellaire du matériau obtenu grâce à l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique à 160°C.

Ceci dit, les résultats extraits de l'analyse des clichés MET correspondent à des zones restreintes de l'échantillon (généralement en périphérie des amas) dû au fait que les nano-feuillets s'empilent pour former des agglomérats compacts empêchant ainsi une analyse globale. Il est donc difficile de déterminer la proportion de phase lamellaire nanostructurée par analyse MET puisque l'échantillon n'est pas analysé dans sa globalité. Pour pallier cet inconvénient, des analyses par diffusion des rayons X aux petits angles (small angle X-ray scattering : SAXS) ont été réalisées directement sur les poudres obtenues. Cette technique d'analyse, basée sur l'interaction élastique entre des photons et les nuages électroniques des atomes, permet d'étudier les propriétés structurelles des matériaux. Les photons sont diffusés en traversant l'échantillon donnant ainsi de l'informations sur la variation de densité électronique à l'intérieur des matériaux. La figure IV.10 représente le spectre SAXS obtenu pour le matériau synthétisé en utilisant l'acide naphtalène 2,6-dicarboxylique.

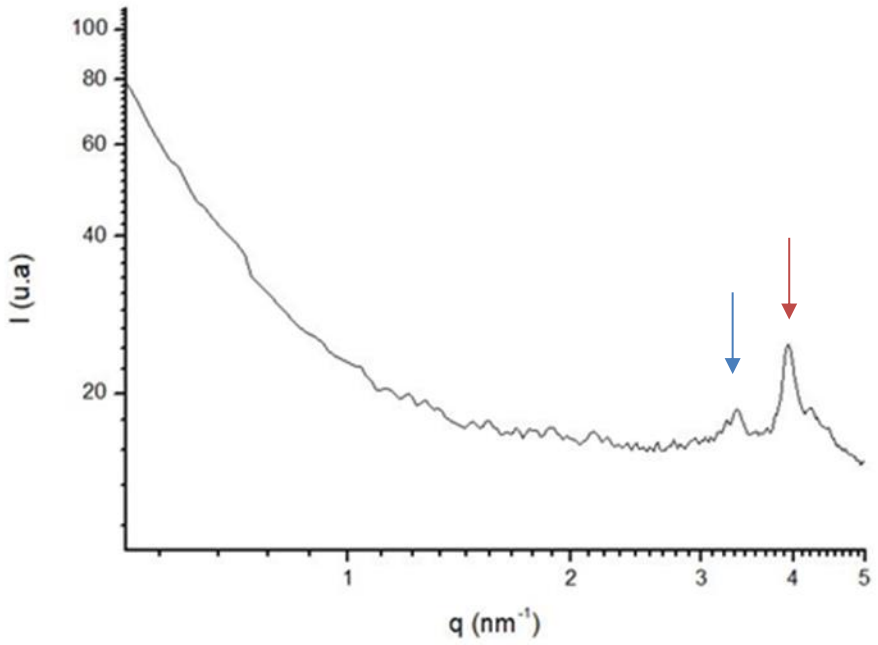


Figure IV. 10. Spectre SAXS du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique à 160°C.

Le spectre de diffusion des rayons X présente deux principaux signaux caractéristiques du matériau au-delà de 3 nm^{-1} dans l'espace réciproque. On observe un signal intense (identifié par une flèche rouge) à 3,91 nm^{-1} et un signal d'intensité modérée (identifié par une flèche bleue) à 3,18 nm^{-1}. Ramenés dans l'espace réel, en utilisant la formule $d = \frac{2\pi}{q}$, ces deux signaux correspondent respectivement à des distances égales à 1,60 nm et 1,97 nm. La distance égale à 1,60 nm peut être représentative de la taille du pas lamellaire puisqu'elle correspond aux mesures obtenues grâce aux analyses réalisées par microscopie électronique en transmission. Le second signal à 1,97 nm peut être corrélé à une autre distance caractéristique de la structure du matériau. Ce signal pourrait être attribué à la distance entre les feuillets lorsque ceux-ci se superposent les uns sur les autres. Une représentation schématique de la structure du matériau est donnée sur la figure IV.11, en rouge est représenté le pas lamellaire à l'intérieur d'un feuillet et en bleu est représenté la distance inter-feuillet.

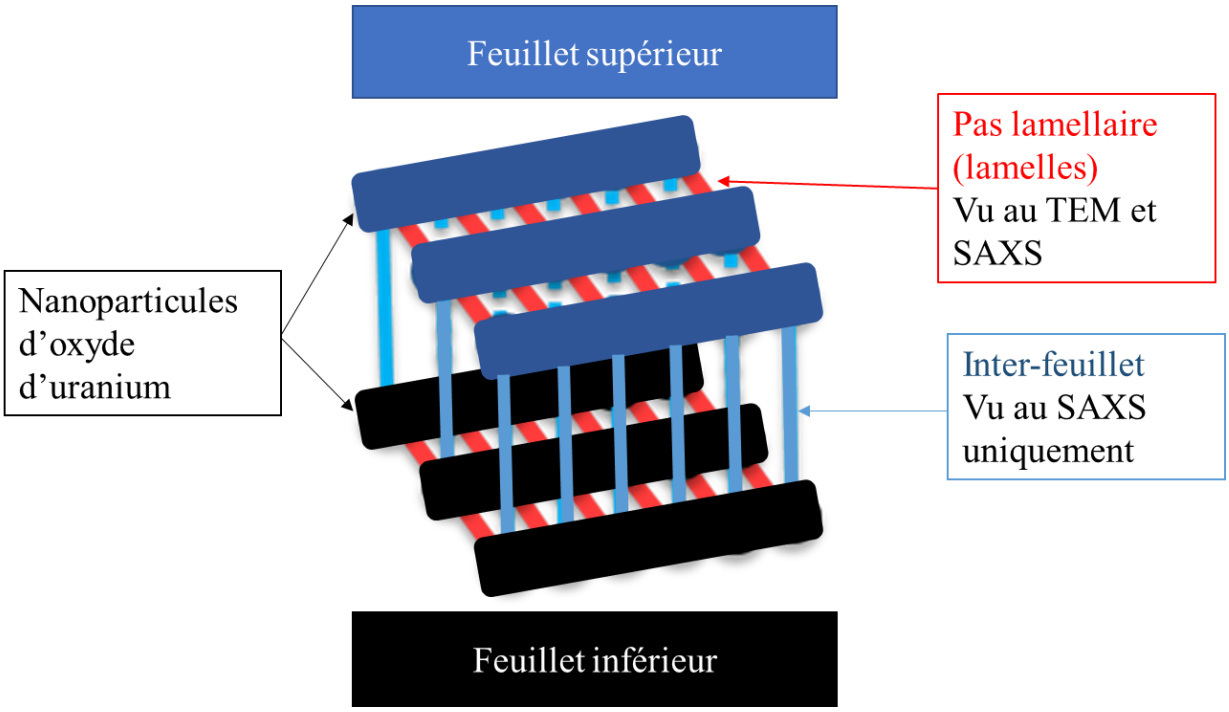


Figure IV. 11. Représentation des distances présentes dans le matériau hybride.

Les feuillets étant plats et souvent de grande taille, comme il a été possible de le voir précédemment, le pas lamellaire est facilement observable sur les clichés MET. A contrario, la distance inter-feuillet, correspondant à l'espacement entre les feuillets de grande taille, ne peut être observée par MET, car les feuillets se positionnent naturellement horizontalement sur la grille méchée en carbone nécessaire à l'analyse MET.

IV.2.2.2. Etude de la partie inorganique

Au cours de cette étude, nous avons cherché à déterminer plus précisément la nature de la partie inorganique du matériau. Lors de la synthèse, un composé d'uranium +IV sert de précurseur. Cependant malgré une préparation sous atmosphère contrôlée, et au vu de la structuration nanométrique du matériau obtenu, il est peu probable qu'une phase de type UO_2 reste stable après manipulation à l'air. Il est probable d'obtenir un oxyde différent en sortie de

protocole de lavage contrairement au nano-oxyde d'uranium formé par Damien Hudry bien que les deux protocoles soient quasiment identiques [14].

Afin de mettre en lumière la nature de l'oxyde d'uranium constituant la partie inorganique du matériau obtenu, l'échantillon a été analysé par diffraction des rayons X. Malgré de nombreuses tentatives d'analyse en diffraction des rayons X sur poudre et en capillaire, il a été impossible d'obtenir des résultats satisfaisants et interprétables (un exemple de résultat d'analyse DRX brut est présenté en annexe A.6). Cette problématique est probablement liée à la faible taille du domaine cohérent observable par MET-HR (Figure IV.12) ainsi qu'au phénomène d'auto-absorption des rayons X par l'uranium.

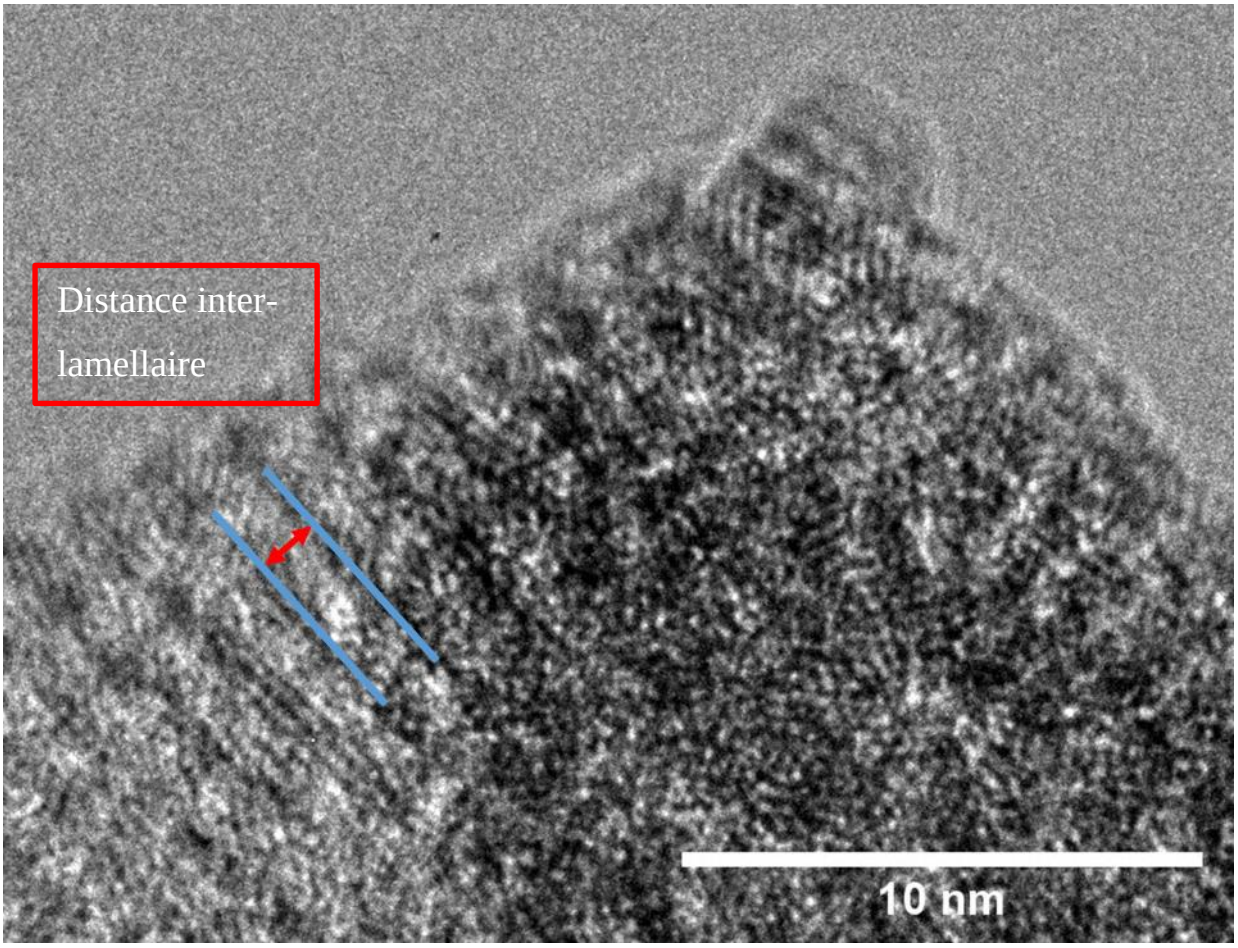


Figure IV.12. Cliché MET-HR d'un feuillet à base d'oxyde d'uranium.

Afin d'obtenir des informations sur la nature de la partie inorganique, l'échantillon a été analysé par microscopie Raman. Les signaux Raman caractéristiques de l'ensemble des oxydes d'uranium sont bien connus de la littérature [27] ce qui permet une identification de la nature de la phase oxyde constituant le matériau final. Les spectres Raman réalisés sur le matériau hybride et le ligand ditopique utilisé comme agent structurant sont présentés sur la figure IV.13.

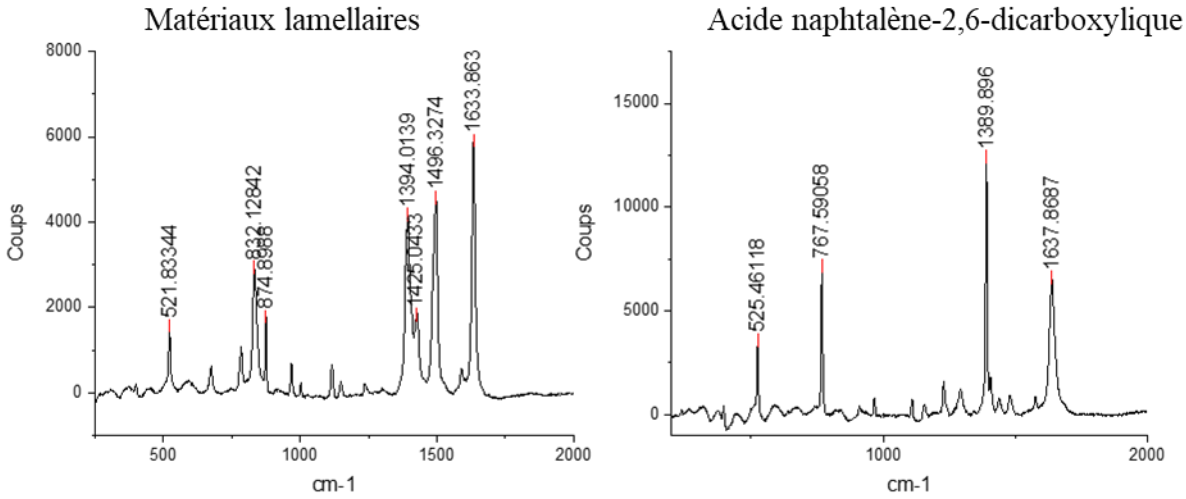


Figure IV. 13. Spectres Raman du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique et de l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique (laser à 633nm).

Les signaux à 874,9 cm^{-1} et 832,1 cm^{-1} sur le spectre du matériau hybride (Δ = 42,7 cm^{-1}) semblent correspondre aux signaux caractéristiques de la studtite qui, dans l'étude menée par Pointurier *et al.* [27], sont situés à 823 et 867 cm^{-1} (λ = 785 nm, Δ = 44 cm^{-1}). Le décalage de quelques cm^{-1} observé entre les deux jeux de signaux peut s'expliquer par la différence d'énergie entre les deux lasers utilisés lors des mesures. Par contre les écarts (Δ) entre les deux signaux sont quasiment identiques. On peut donc envisager que l'oxyde obtenu par notre voie de synthèse est bien de la studtite de formule générale ($[(UO_2)O_2(H_2O)_2].2H_2O$).

L'analyse des spectres Raman permet également d'obtenir des informations sur la nature de la partie organique constituant le matériau hybride. En effet, tous les signaux caractéristiques de l'acide naphtalène 2,6-dicarboxylique utilisé comme agent structurant sont retrouvés sur le spectre Raman du matériau hybride. Il y a cependant l'apparition d'un pic à 1496,3 cm^{-1} qui,

d'après la littérature sur les MOFs à base de métaux de transition, mais aussi à base d'uranium [28]–[30], corresponds à la vibration symétrique du groupement carboxylate après complexation. Ce signal, qui n'apparait que sur le spectre Raman du matériau hybride, montre que le naphtalène 2,6-di-carboxylique est coordonné par les fonctions acides carboxyliques à la surface de la partie inorganique.

L'analyse thermogravimétrique, dont le suivi est représenté sur la figure IV.14, est réalisée avec une élévation constante de la température de 10 °C/min sous air afin de déterminer la composition du matériau. Le matériau évolue en fonction de l'élévation de la température en suivant trois pertes de masse successives identifiées par des zones de couleurs sur la figure. La décomposition thermique du matériau intervient dans un premier temps entre 130 et 255 °C. Cette première perte de masse de 7 % correspondrait probablement au départ des molécules d'eau faiblement liées incluses dans la structure de la partie inorganique soit deux molécules d'eau. Ces molécules d'eau sont probablement insérées dans le matériau lors des lavages réalisées sous air. La seconde perte d'environ 7 % intervient entre 255 et 365 °C et correspondrait probablement au départ des molécules d'eau fortement liées soit deux molécules d'eau. Au total, ces deux pertes de masse cumulées correspondent au départ de 4 molécules d'eau de la formule générale de la studtite que l'on retrouve dans les mêmes proportions pour la décomposition thermique de la studtite pure [31]. La dernière perte de masse de 37 % commence à 365°C et correspondrait à la décomposition thermique de la partie organique constituant le matériau hybride. De plus, aucune perte de masse n'est observée après 560 °C. Une analyse des gaz par spectrométrie de masse permettrait de confirmer ces hypothèses. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre réalisée sur le résidu montre la présence d'octaoxyde d'uranium U_3O_8, composé normalement attendu après une calcination sous air. Cette dernière analyse permet d'émettre l'hypothèse que la stœchiométrie du matériau hybride originel est $[(UO_2)O_2(H_2O)_2].2H_2O$-L ou L est une molécule d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique.

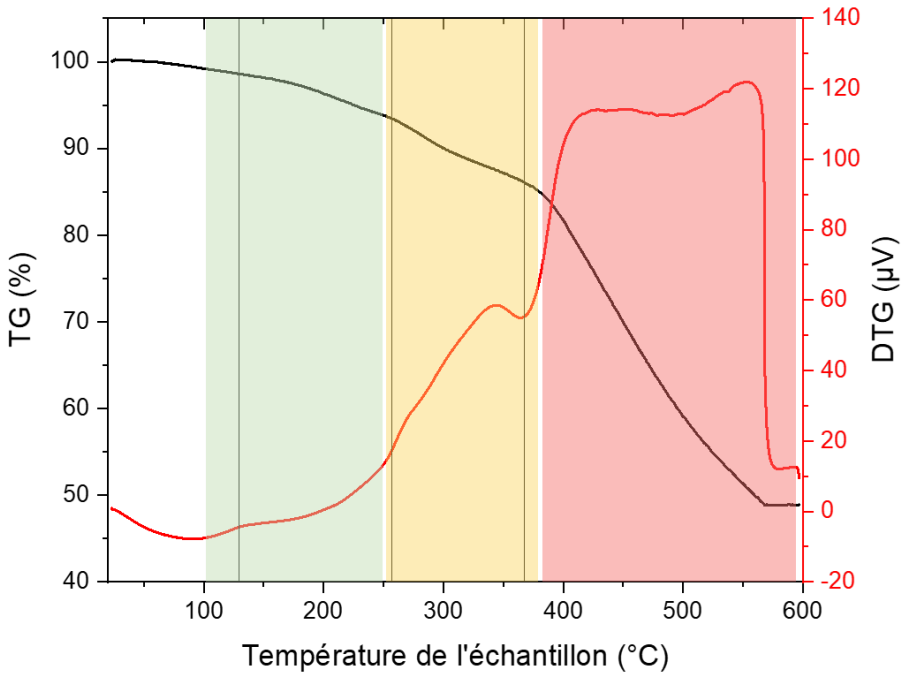


Figure IV. 14. ATG/DTG du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique sous air à une rampe de température de 10°C/min.

Ces différentes analyses ont permis de mettre en évidence de façon précise la nature de la partie inorganique constituant le matériau hybride. Une étude plus approfondie de la partie organique nous permettra de la caractériser plus finement et de préciser la nature de l'interaction entre les parties organique et inorganique.

IV.2.2.3. Etude de la partie organique

Dans un premier temps, une analyse RMN du carbone en phase solide est effectuée afin d'attester de la complexation du ligand structurant diacide carboxylique sur la surface de l'oxyde d'uranium. Sur la figure IV.15 sont représentés les spectres RMN ^{13}C solide du matériau hybride lamellaire formé en utilisant l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique et de l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique. Sur le spectre du ligand organique, seulement deux

groupes de signaux sont observés, un singulet autour de 175 ppm et un multiplet centré à 130 ppm. Ces deux groupes de signaux sont attribués respectivement aux atomes de carbone des fonctions carbonyles et à ceux du squelette aromatique du naphtalène. Les signaux représentés par des étoiles sont les bandes de rotation présentes classiquement en RMN du solide. Sur le spectre du matériau hybride, on observe également la présence de deux groupes de signaux situés dans les mêmes zones de déplacements chimiques. On note cependant des perturbations significatives notamment sur le signal correspondant aux groupements carbonyles. On observe ainsi une variation du déplacement chimique de 4 ppm pour ce signal indiquant un déblindage de ces atomes de carbones. Ce comportement est cohérent avec une complexation du diacide carboxylique avec la surface des nano-objets d'oxyde d'uranium. Ce comportement a déjà été observé durant la formation de microsphère d'oxyde d'uranium résultant de la réaction entre de l'UCl_4 et de l'acide aspartique induisant de façon intermédiaire la formation d'un polymère de coordination d'uranium (IV) et d'aspartate obtenu grâce à la coordination pontante du diacide carboxylique. Manaud *et al.* ont décrit un déplacement chimique de 15 ppm pour le signal attribué aux fonctions carbonyles [32]. Cependant le mode de coordination du ligand ditopique peut être différent en fonction de l'actinide étudié comme cela a pu être observé dans le cas du thorium avec l'acide aspartique [33] où le diacide se coordonne par une seule fonction acide carboxylique induisant deux signaux pour les atomes de carbones des fonctions carboxylates sur le spectre RMN solide. Dans notre cas, la présence d'un seul signal à 179 ppm sur le spectre RMN solide du matériau tend à prouver que l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique est coordonné de façon pontante entre deux surfaces inorganiques. Cette analyse permet de corroborer les résultats préliminaires obtenus par Raman au sujet de la complexation du groupement carboxylate à la surface de l'oxyde d'uranium.

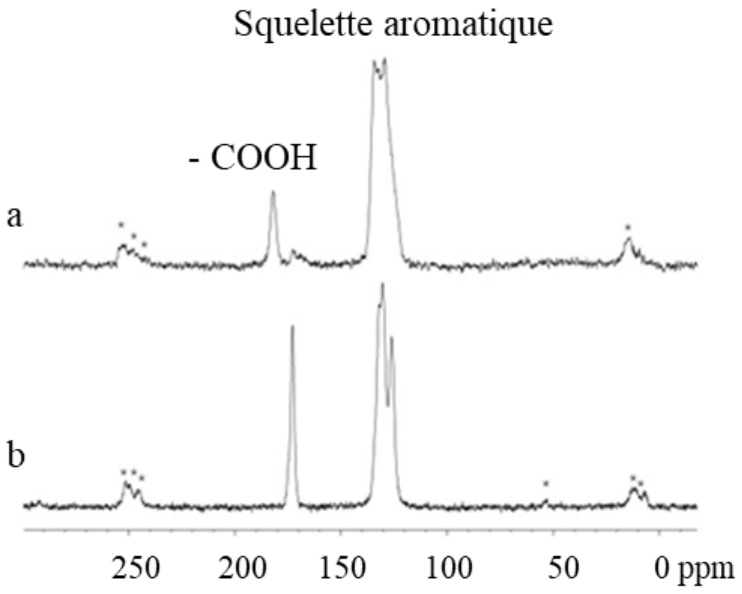


Figure IV. 15. Spectre RMN ^{13}C du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-dicarboxylique (a) et de l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique (b).

Une analyse infrarouge a également été réalisée sur le matériau hybride et à titre de comparaison sur le ligand organique. Sur la figure IV.16, le spectre de l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique est représenté en noir. A 1667 cm^{-1}, on observe un pic intense caractéristique de la vibration d'élongation asymétrique ($\nu_{as}(COO^-)$) des groupements carboxylates placés en positions 2 et 6 sur le squelette du naphtalène. Les vibrations dues à la distorsion et à la déformation hors du plan du squelette aromatique de la molécule sont observées à 638 et 555 cm^{-1} respectivement. La comparaison de la position de la vibration d'élongation de la fonction carboxylate sur le spectre IR du matériau hybride lamellaire, représenté en rouge, met en évidence un déplacement vers 1416 cm^{-1}. Ce déplacement est dû à l'interaction de la fonction carboxylate avec la surface de l'oxyde d'uranium. De plus, un second pic apparaît sur ce spectre à 1359 cm^{-1}, correspondant à la vibration d'élongation symétrique ($\nu_s(COO^-)$) de la fonction carboxylate. L'écart entre les valeurs de ces deux bandes de vibration dépend du type d'interaction de la fonction carboxylate vis-à-vis de la surface de l'oxyde comme démontré par Wu *et al.* et Steckel *et al.* avec des nanoparticules de cobalt et de séléniure de plomb respectivement [17], [34]. Dans notre cas, Δ ($\nu_{as}(COO^-)$ - $\nu_s(COO^-)$) = 57 cm^{-1} ; cette valeur étant inférieure à 100 cm^{-1}, les groupements carboxylates interagissent donc avec la surface d'oxyde d'uranium de façon chélatante bidente.

On observe également la présence des signaux caractéristiques de la studtite notés sur la figure par des points bleus. La bande à 1647 cm^{-1} correspond à la vibration de la déformation angulaire du motif H–O–H, δ(HOH), caractérisant la présence de molécules d'eau dans le matériau. Celles présentes à 991 cm^{-1} et 722 cm^{-1} sont les vibrations d'élongation symétriques et asymétriques respectivement de U=O, ν(U=O) [35]. On note également la présence de deux bandes à 2900 - 2800 cm^{-1} situées dans la région des vibrations d'élongation des liaisons C-H. Ces deux bandes de vibrations pourraient être liées à la présence de molécules de DMF résiduelles issues des étapes de lavage. Par ailleurs, il n'y a pas de signal attribuable à la vibration d'élongation de la liaison amine (3100-3500 cm^{-1}) de la molécule d'oleylamine ce qui prouve qu'elle ne fait pas partie des constituants du matériau et qu'elle est éliminée après lavage. Ces résultats concordent avec ceux précédemment obtenus par RMN et Raman.

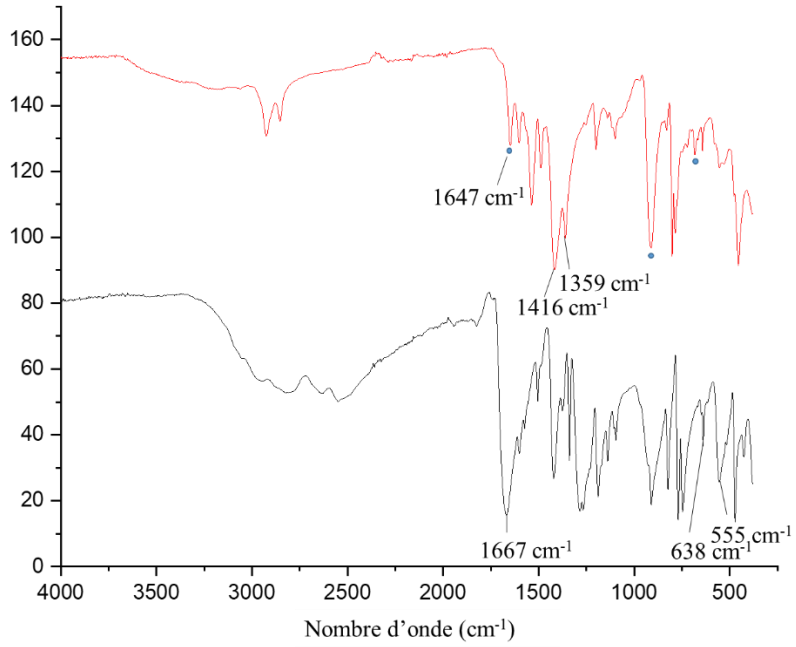


Figure IV. 16. Spectres infrarouges du matériau à base d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique (rouge) et de l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique (noir).

Ces résultats ont permis de caractériser précisément le matériau hybride lamellaire obtenu en utilisant l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique qui servira de référence pour la suite de l'étude sur les paramètres de synthèse. La partie organique du matériau est constituée de molécules d'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique compléxées de façon chélatante bidente et

pontante à la surface de la partie inorganique ; la partie inorganique est constituée d'un peroxyde d'uranium, dont l'épaisseur moyenne est de 0,84 ± 0,16 nm. Cette valeur correspond à la valeur du paramètre c (0,8428 nm) de la maille cristalline de la studtite [36]. Cela signifie que la partie inorganique du matériau lamellaire est constituée dans son épaisseur d'une seule maille cristalline orientée suivant l'axe c et qu'il y a probablement une complexation préférentielle du ligand ditopique sur certaines faces cristallines. La nature de la partie oxyde sera systématiquement vérifiée pour chaque échantillon par analyse Raman et ATG afin de vérifier que l'ensemble des matériaux hybrides formés sont bien composés de studtite. De même la complexation du diacide carboxylique utilisé comme agent structurant sera analysée par calcul de la différence entre les signaux infrarouges des vibrations symétrique et asymétrique des groupements carboxyles.

Afin d'étudier les paramètres influençant la structuration de ce type de matériaux lamellaires, une étude multiparamétrique a été réalisée. Le milieu dans lequel ces matériaux sont obtenus est cependant très complexe puisqu'il s'agit d'un mélange quaternaire (précurseur, agent structurant, oleylamine et solvant). L'étude multiparamétrique présentée dans la suite de ce chapitre permettra de déterminer l'influence des paramètres sur la nanostructuration du matériau final. Ceux qui permettent une réelle modulation de la structuration seront étudiés plus en détail.

IV.2.3. Etude du milieu de synthèse

Lors d'une synthèse par voie sol-gel non hydrolytique, il est nécessaire d'apporter de l'oxygène au système afin de permettre la formation du réseau métal-oxygène-métal. Celui-ci provient la plupart du temps de la dégradation du solvant lui-même, ce qui est le cas dans ce protocole de synthèse utilisé pour la formation des matériaux hybrides lamellaires étudiés puisque le solvant est du dibenzyléther. Des études ont montré que cette molécule était capable de s'auto-oxyder afin de former du benzaldéhyde qui permet de réaliser la réaction de Cannizzaro présentée dans l'état de l'art de ce chapitre [37]. L'oxygène nécessaire à la formation du réseau métal-oxygène-métal viendrait donc de la dégradation du solvant qui

subirait une transformation avant de céder son oxygène au système. Le solvant est donc un réactif dont la concentration peut avoir un effet sur la nanostructuration finale.

IV.2.3.1. Equivalents molaires du solvant

Lors de la synthèse de référence présentée précédemment (réalisée en présence d'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique), un équivalent molaire de précurseur d'uranium est mélangé dans 108 équivalents molaires de dibenzyléther. Des synthèses ont donc été réalisées avec deux fois moins et deux fois plus d'équivalents molaires de solvant.

Comme le montre la figure IV.17, représentant l'analyse MET des matériaux obtenus, quel que soit le nombre d'équivalents molaires de solvant du mélange quaternaire initial, on observe la formation de composés hybrides lamellaires à base d'oxyde d'uranium dont le pas lamellaire est équivalent à celui de la référence.

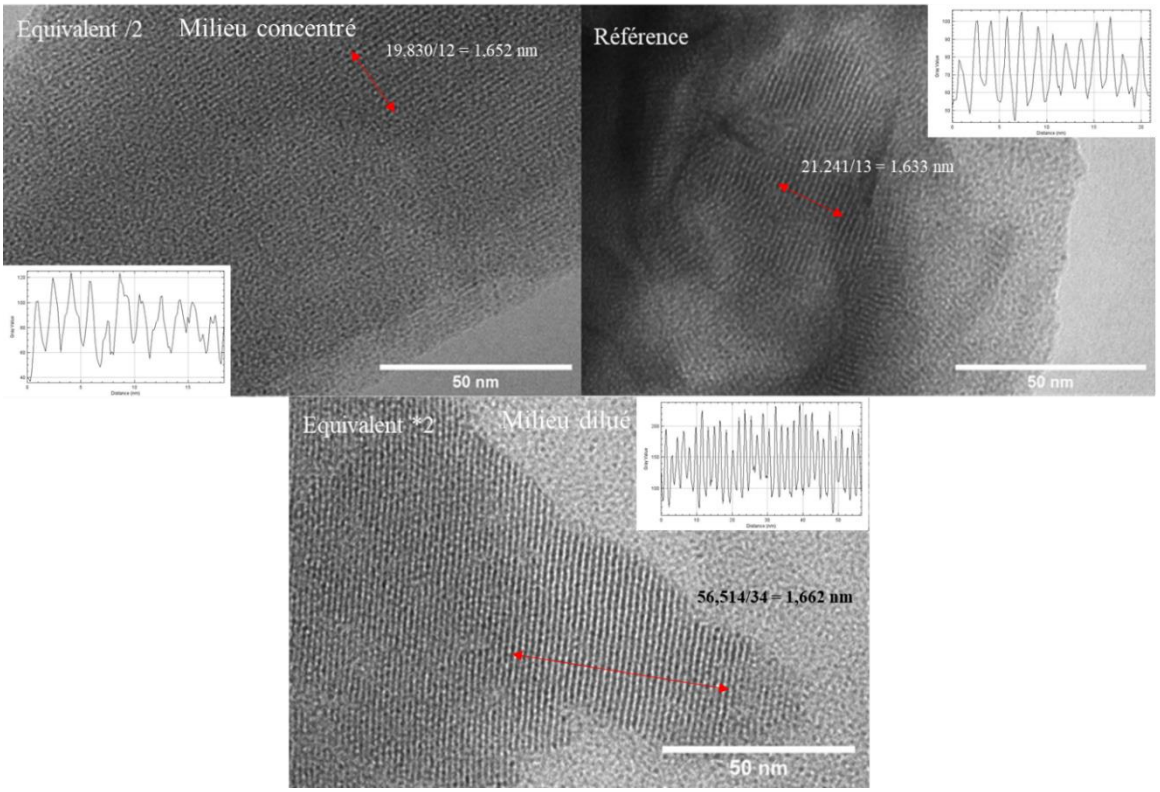


Figure IV. 17. Images MET et profil de gris des synthèses de composés nano-hybrides formés en milieu concentré, de référence et dilué.

D'un point de vue nanométrique, on ne distingue pas de réelle différence entre les échantillons puisque le même pas lamellaire de 1,65 nm est déterminé sur chaque échantillon (1,65 ± 0,32 nm pour le milieu concentré et 1,66 ± 0,21 nm pour le milieu dilué). Encore une fois, la frange oxyde possèdent une épaisseur proche de celle de la référence de 0,84 nm (0,86 ± 0,23 nm pour le milieu concentré et 0,86 ± 0,24 nm pour le milieu dilué). Ce paramètre est nécessaire au système et ne sera donc pas modifié, le rapport équimolaire de référence est conservé.

IV.2.3.2. Effet de l'oleylamine

L'oleylamine est une molécule largement utilisée de nos jours dans la synthèse de nanoparticules. Elle peut servir à la fois d'agent réducteur, de stabilisant, de solvant ou de co-solvant [38]. Elle intervient par exemple dans la synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique magnétiques tel que le CoO [39] ou du FeO [16], dans la synthèse de nanoparticules bimétallique [40] ou trimétallique comme dans le cas du $Fe_xCo_yPt_{100-x-y}$ [41]. Dans ce protocole de synthèse, l'oleylamine est présente à hauteur de 10 équivalents molaires pour la synthèse de référence. La figure IV.18 montre une image MET représentative de l'échantillon obtenu après synthèse sans oleylamine ainsi que le spectre SAXS de cet échantillon.

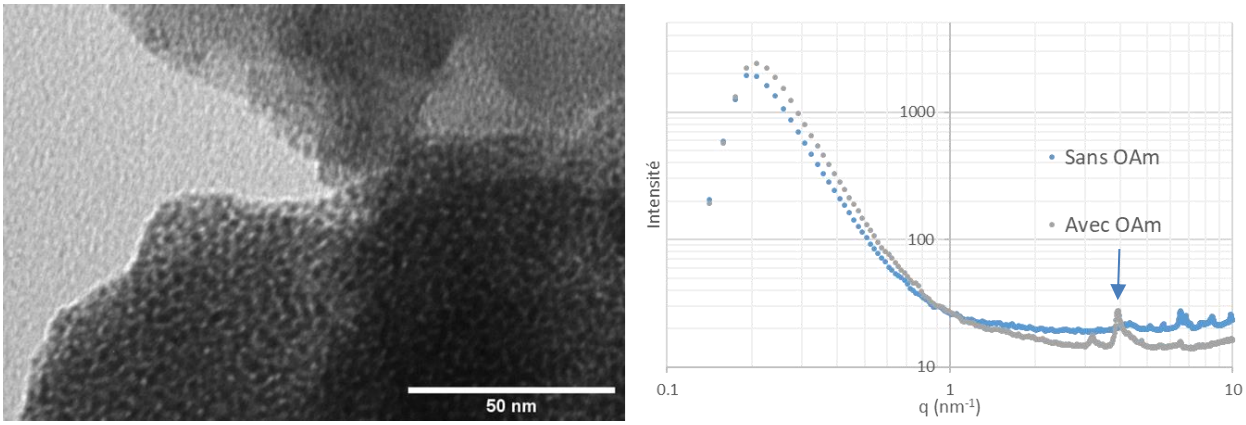


Figure IV. 18. Image MET et analyse SAXS d'un échantillon obtenu sans oleylamine

Comme le montre l'image MET présentée ci-dessus, il y a formation de nanoparticules agglomérées présentant une distribution en taille bimodale. Leurs tailles sont déterminées par analyse d'image grâce au logiciel Fidji. Etant donné l'agglomération des nanoparticules, il a été impossible de réaliser un traitement automatisé de la mesure de la taille des nanoparticules. Celles-ci sont alors mesurées manuellement sur une centaine de nanoparticules. Les résultats obtenus mettent en évidence deux populations en taille d'environ 2,4 ± 0,2 nm et 1,6 ± 0,2 nm de diamètre. L'absence d'oleylamine n'empêche pas la formation de nanoparticules sphériques d'oxyde d'uranium, mais ne permet pas la formation du matériau hybride lamellaire. De plus, l'analyse SAXS de l'échantillon synthétisé sans oleylamine ne révèle pas la présence du signal caractéristique à 3,9 nm^{-1} associé à la formation de la sous-structuration lamellaire. Cependant, bien que le rôle de l'oleylamine dans ce protocole de synthèse ne soit pas clairement identifié, celle-ci s'avère être indispensable à l'obtention d'une nanostructuration lamellaire du matériau hybride. Ce phénomène est comparable à celui présenté dans de la partie introductive lors de la présentation des travaux de Polleux *et al*, sans adjonction de mésylate de déféroxamine combiné au chlorure de tungstène, aucune nanostructuration n'est possible [7]. Le rapport molaire vis-à-vis de l'uranium de ce paramètre ne sera pas modifié pour la suite de l'étude puisqu'il est considéré comme un paramètre critique vis-à-vis de la formation du matériau hybride nanostructuré.

IV.2.3.3. Influence du précurseur d'uranium

Au cours de cette étude, l'influence du précurseur métallique sur la structuration du matériau final a été étudiée. Pour ce faire, deux précurseurs d'uranium +IV, le tétrachlorure d'uranium (UCl_4) et l'acétylacétonate d'uranium ($U(acac)_4$) ont été utilisés. UCl_4 est synthétisé à partir d'UO_3 selon le protocole décrit par Sigurdson *et al* en 1977 [42]. Ce précurseur permet par la suite de synthétiser l'$U(acac)_4$ en utilisant le protocole décrit par Guilard *et al* en 1987 [43].

De par sa nature chimique, lors de la synthèse du matériau hybride, l'UCl_4 subit une condensation non hydrolytique par élimination d'éther décrite sur l'équation 3.2 de la figure I.20 présentée précédemment dans l'état de l'art. Ce mécanisme est le plus largement observé

pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde grâce à la facilité d'obtention des nano-objets dû à la stabilité des intermédiaires réactionnels [44]. Par contre, la réaction de condensation non hydrolytique des précurseurs acetylacetonates en milieu dibenzylether n'a pas encore été décrite dans la littérature. Les mécanismes faisant intervenir des analogues tels que l'alcool benzylique et la benzylamine ont cependant été mis en évidence (Figure IV.19). L'oxygène nucléophile de l'alcool benzylique attaque la fonction carbonyle du ligand acetylacetonate (1). L'alcoolyse mène à un acétate de benzyle et un ligand énolate (2) puis l'alcool benzylique se coordonne au centre métallique relâchant l'acétate de benzyle avec une réaction d'échange de ligand, l'énolate attaque ensuite alcoxyde de benzyle coordonnée (3,4) et un 4-phenyl-2-butanone est relâché (5).

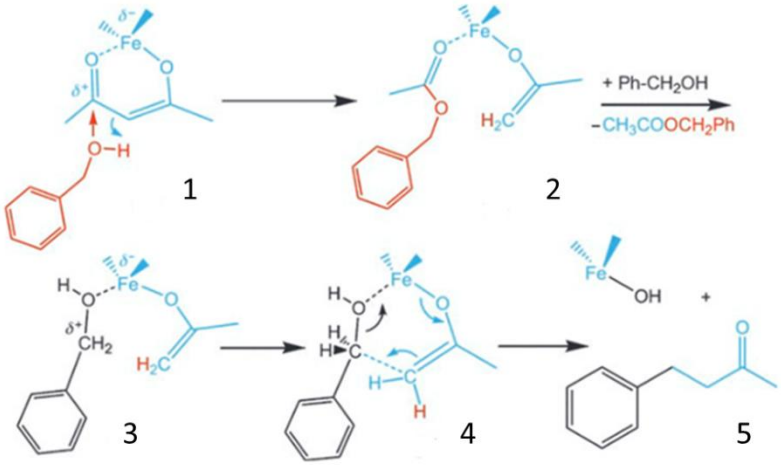


Figure IV. 19. Réaction principale durant un traitement solvothermal de $Fe(acac)_3$ dans de l'alcool benzylique impliquant une solvolyse de l'acetylacetonate par des réactions de condensation [45]

Les synthèses réalisées dans les conditions de référence avec les deux précurseurs d'uranium (IV) conduisent à la formation de matériaux nanostructurés présentant une structuration lamellaire (Figure IV.20). Les deux composés formés présentent des caractéristiques structurelles identiques avec une même valeur pour le pas lamellaire (1,65 ± 0,14 nm avec UCl_4). On retrouve également une épaisseur de frange de 0,83 ± 0,06 nm pour le matériau hybride obtenu lors de l'utilisation de UCl_4, valeur équivalente à celle du matériau de référence. Ces résultats montrent que ce paramètre ne semble pas avoir d'effet sur la structuration du matériau hybride à l'échelle nanométrique.

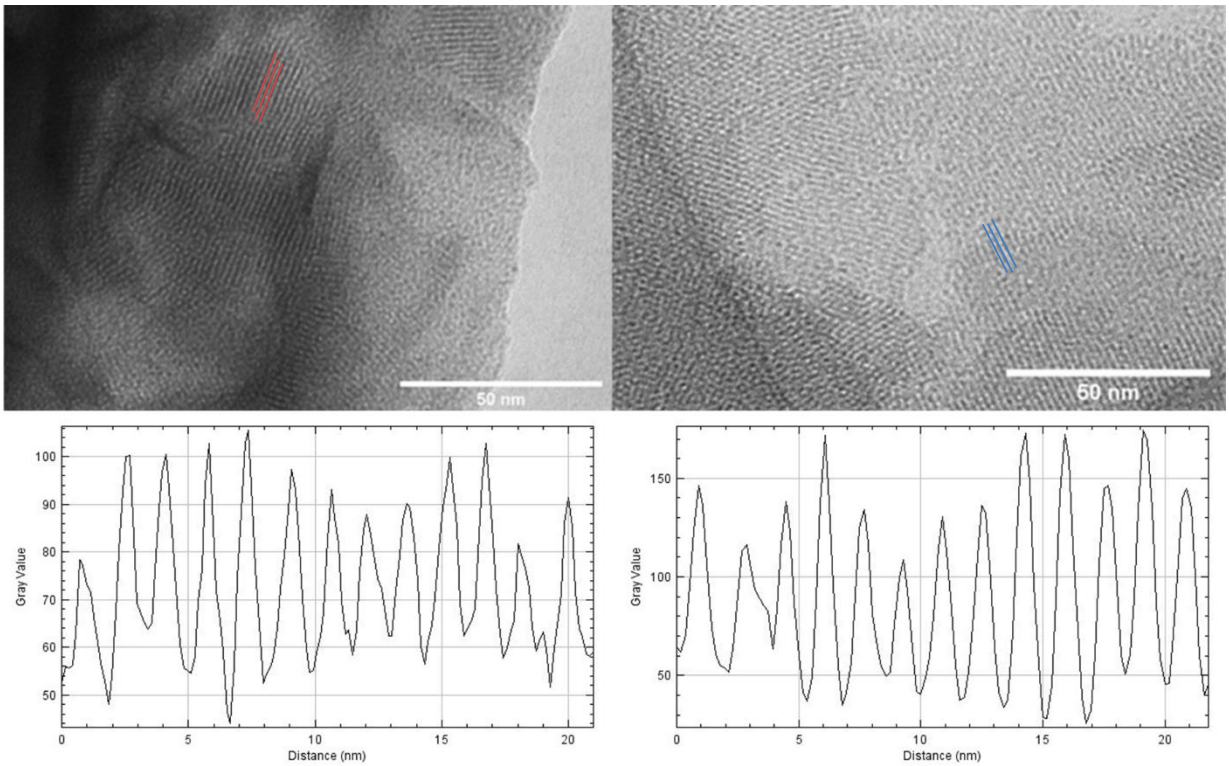


Figure IV. 20. Images MET et profils de gris des composés formés par synthèse avec $U(acac)_4$ (MET gauche) et UCl_4 (MET droite) avec l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique à 160°C.

Les complexes métalliques acétylacétonates ayant été les composés les plus utilisés dans l'état de l'art de la formation de ce type de matériaux notamment avec les terres rares [10], [11], c'est le précurseur $U(acac)_4$ qui servira pour la suite des synthèses présentées dans ce manuscrit.

IV.2.3.4. Le rapport molaire précurseur d'uranium/ligand ditopique

Il est communément admis que la nucléation et la croissance des nanoparticules sont contrôlées par le nombre de ligands présents dans la solution afin d'en limiter ou d'en contrôler le développement. Deux approches peuvent être envisagées, soit agir sur la concentration en ligand stabilisant, soit sur le moment précis où ils sont ajoutés au milieu de synthèse. Ainsi, il est possible d'obtenir des tailles et/ou des morphologies différentes en fonction du rapport précurseur/ligand stabilisant comme par exemple avec les oxydes de nickel ou de fer [46]–[48]

dont les tailles peuvent être ajustées de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètres. Dans cette étude, différentes synthèses ont été réalisées avec des rapports molaires entre le précurseur métallique et le ligand ditopique équivalents à 1:1, 1:2 et 1:4 (soit 1 équivalent molaire de précurseur pour X équivalents molaires de ligand). Le rapport 1:2 correspond à la référence. Les clichés MET des matériaux obtenus pour les différentes synthèses sont présentés sur la figure IV.21.

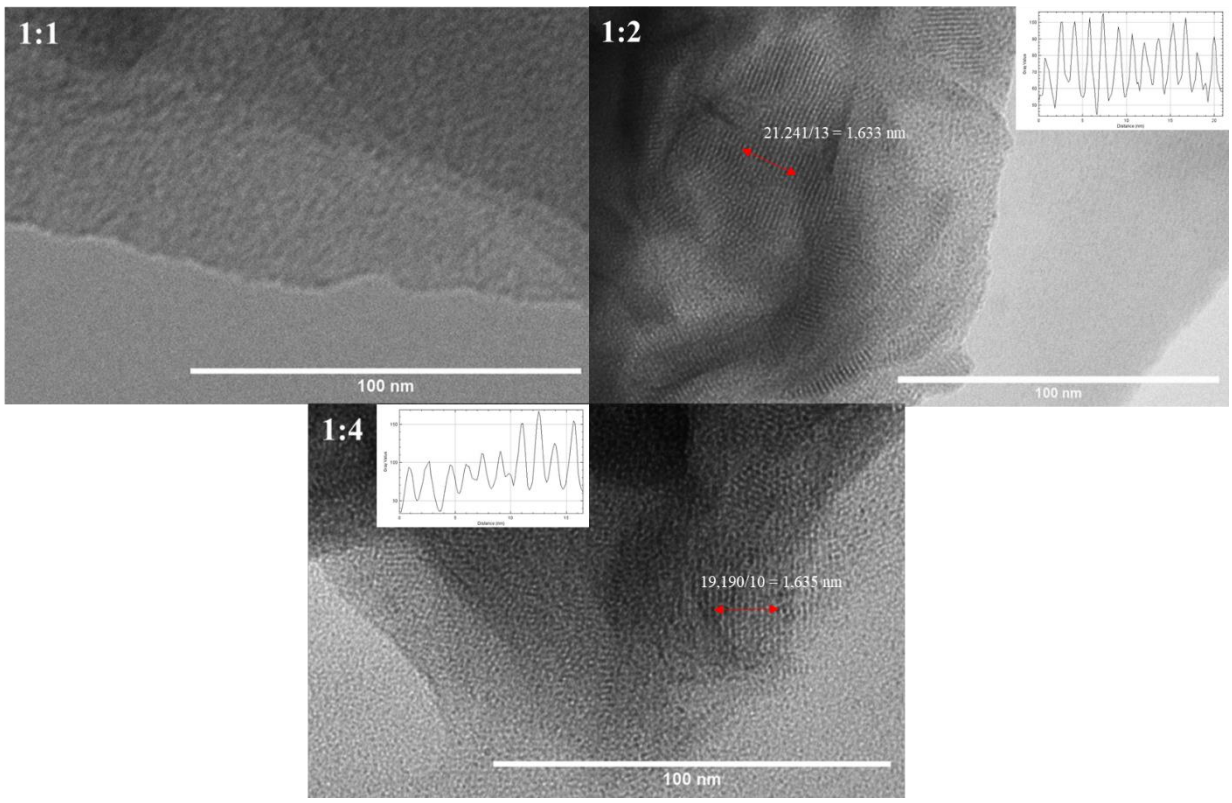


Figure IV. 21. Clichés MET et profils de gris des matériaux formés à différents rapports molaires entre le précurseur d'uranium et le ligand ditopique.

L'analyse des clichés MET obtenus pour le matériau issu de la synthèse réalisée en rapport molaire 1:1 entre l'U(acac)$_4$ et l'acide naphtalène 2,6-di-carboxylique montre qu'il y a formation de nanoparticules agglomérées d'environ 1 nm de diamètre. Aucune phase lamellaire n'est observable sur cet échantillon. Sur les clichés MET de la synthèse réalisée avec un rapport molaire 1:4, de nombreux feuillets nanométriques superposés présentant une sous-structuration lamellaire sont visibles. La mesure du pas lamellaire montre que celui-ci est équivalent à celui

de la référence soit 1,65 nm. Les caractéristiques structurales n'étant pas modifiées lorsque le rapport molaire précurseur/ligand ditopique est supérieur à 1:2, ce dernier sera conservé afin de limiter la quantité de réactifs.

IV.3. Influence de la température

Comme observer dans la littérature présentée au début de ce chapitre, la température de synthèse peut avoir une influence sur la structuration des matériaux hybrides lamellaires. L'influence de ce paramètre sur les caractéristiques structurales du matériau hybrides à base d'oxyde d'uranium a donc été étudiée.

À titre d'exemple, dans le cas des matériaux hybrides lamellaires à base d'oxydes de terres rares obtenus par Nicola Pinna *et al.*, la synthèse est effectuée à des températures comprises entre 250°C et 300 °C sur un temps de synthèse d'environ 2 jours [10]. Dans notre étude, la synthèse de référence est réalisée à température plus basse (160 °C) et sur une période de temps beaucoup plus courte (1 heure). Par conséquent, pour juger de l'effet de la température sur la structuration du matériau final, des synthèses ont donc été réalisées entre 80 et 230 °C. La figure IV.22 présente les différents spectres SAXS obtenus pour les différents matériaux formés ainsi que les clichés MET associés.

On constate dans un premier temps sur les clichés MET que l'ensemble des échantillons présentent une nanostructuration sous forme de feuillets possédant une sous-structure lamellaire. Quelques distinctions sont cependant à noter :

- À 80 °C, le cliché MET permet de mettre en évidence que l'échantillon n'est pas homogène et présente peu de phase lamellaire (pas de modification après 24 heures de synthèse, l'équilibre est atteint en 1 heure même à cette température). Le pas lamellaire retrouvé par analyse du profil de gris est de 1,64 ± 0,34 nm. Cette inhomogénéité est également observable sur le spectre SAXS. En effet, le signal caractéristique du pas lamellaire à 3,91 nm^{-1} est de faible intensité et présente un épaulement vers les hautes valeurs de q.
- Entre 120 et 160 °C, une très grande partie de l'échantillon est constituée de feuillets nanométriques lamellaires (pas lamellaire d'environ 1,64 nm). La formation de phases lamellaires est confirmée par la présence d'un signal sur le spectre SAXS centré sur 3,91 nm^{-1} relativement fin et intense.
- À partir de 200 °C, on constate la formation de feuillets nanométriques lamellaires dont le pas lamellaire est modifié à 1,70 ± 0,25 nm coexistant avec des nanoparticules agglomérées visibles sous la première couche de phase lamellaire ; de plus le signal du

spectre SAXS attribué au pas lamellaire semble avoir disparu traduisant d'une déstabilisation conséquente de la phase lamellaire dans le matériau.

Au-delà de 200 °C, la nanostructuration à complétement disparu, ce qui signifie que le matériau n'est pas stable thermiquement au-delà de cette température. En comparaison des matériaux cités dans l'état de l'art de ce chapitre, les matériaux à base de terres rares possèdent une stabilité thermique jusqu'à 400 °C.

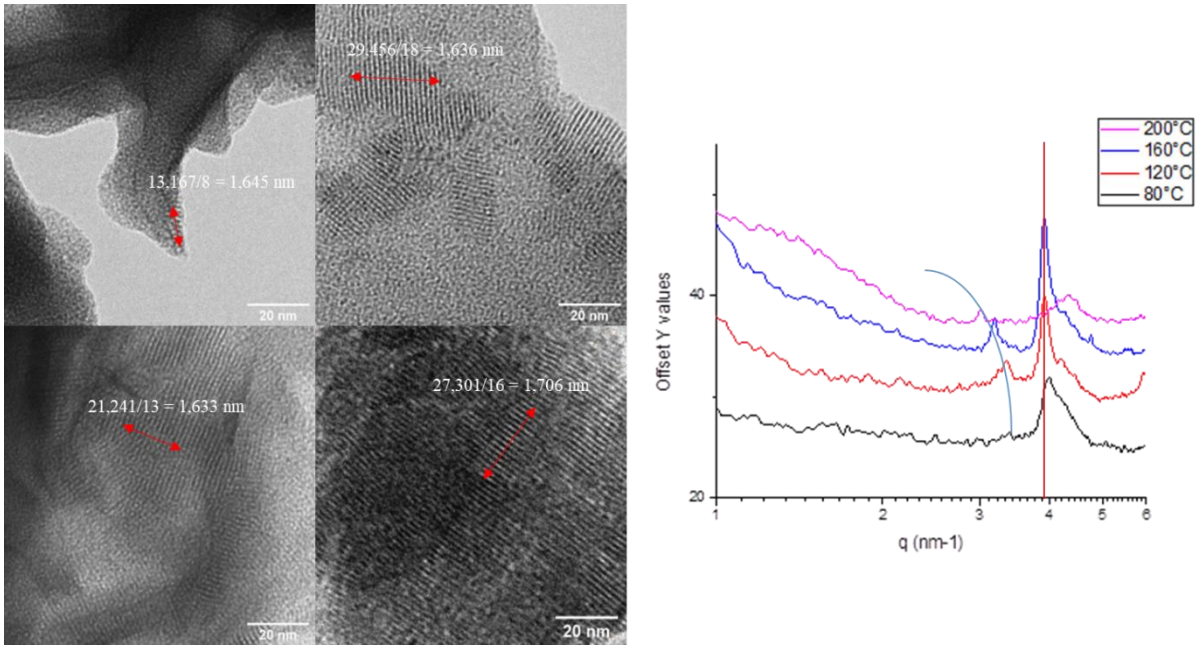


Figure IV. 22. Analyses SAXS et images MET des matériaux hybrides obtenus à des températures de synthèse de 80°C (a), 120°C (b), 160°C (c) et 200°C (d).

Sur les spectres SAXS des différents échantillons, on constate également une variation du signal de faible intensité observé avant le signal caractéristique du pas lamellaire et précédemment attribué à la distance entre les nano-feuillets lamellaires. Entre 80 °C et 200 °C le signal se déplace vers les faibles valeurs de q au fur et à mesure de l'élévation de la température de synthèse tout en devenant plus fin et intense. Ce comportement confirmerait que l'augmentation de la température à également une influence sur l'espacement entre les nano-feuillets au sein de matériau hybride. La figure IV.23 montre l'évolution de la distance entre deux feuillets en fonction de la température. Une augmentation de la distance de 1,85 nm

jusqu'à 2,1 nm est observable, ce qui correspond à une augmentation de 13,5 % de l'écart interfeuillet entre 80 °C et 200 °C.

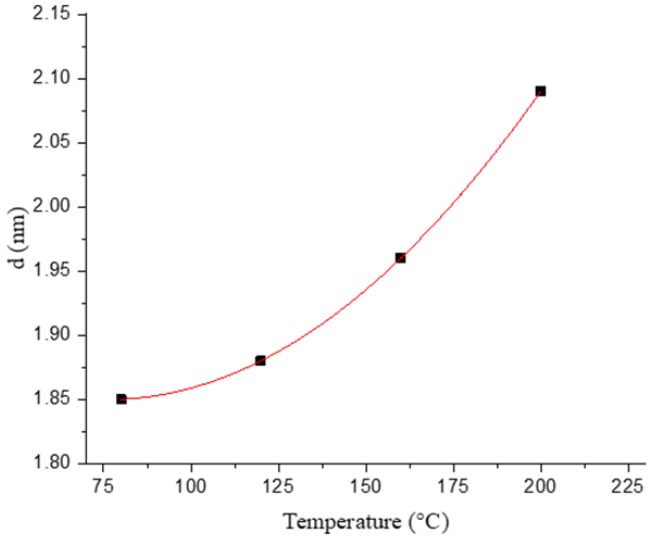


Figure IV. 23. Evolution de la distance inter-feuillet en fonction de l'augmentation de la température de synthèse.

Grâce à la modification de la température de synthèse, il serait donc possible de contrôler l'homogénéité du matériau et de moduler précisément une des dimensions présentes dans la structure à savoir l'écartement entre les nano-feuillets. Le pas lamellaire quant à lui dépend probablement de la taille du ligand structurant ; plusieurs synthèses ont donc été réalisées avec des acides dicarboxyliques de nature différente afin de permettre une modulation du pas lamellaire.

IV.4. Etude de l'effet du ligand

Cette partie de l'étude consiste dans un premier temps à mettre en évidence l'effet de la taille du ligand ditopique sur le pas lamellaire c'est-à-dire sur la structure même du matériau lamellaire. Pour cela, des acides di-carboxyliques de tailles variables seront utilisés. Dans un second temps, des synthèses réalisées avec des molécules monoacides carboxyliques (dont les structures sont équivalentes aux ligands ditopiques utilisés) seront explicitées afin de comparer les matériaux obtenus avec ceux présentés dans la littérature par Niederberger *et al.*

IV.3.1. Diacide carboxylique

Afin d'étudier l'influence de la taille du ligand ditopique sur l'organisation à l'échelle nanométrique du matériau obtenu, deux ligands plus longs que le ligand de référence ont été étudiés. Dans cette étude, l'acide 1,4-phénylène di acrylique et l'acide 4,4'-stilbène di carboxylique ont été utilisés en remplacement du ligand de référence. Les matériaux ont été synthétisés en suivant le protocole de référence en respectant le rapport molaire entre le précurseur d'uranium et le ligand. Toutes les synthèses ont conduit à l'obtention de matériaux hybrides constitués de nano-feuillets présentant une sous-structuration lamellaire. Des analyses MET et SAXS ont été réalisées et les résultats sont explicités dans la table IV.1. (Les images MET, les analyses des profils des nuances de gris et les données SAXS sont explicitées en annexe A.6)

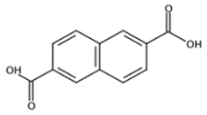
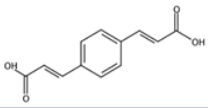
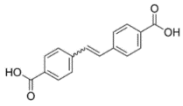
	Acide naphtalène-2,6-di carboxylique	**Acide 1,4-Phénylène di acrylique**	**Acide 4,4'-Stilbène di carboxylique**
Ligand			
MET (nm)	1,65 ± 0,33	1,83 ± 0,15	1,90 ± 0,14
SAXS (nm)	1,60	1,90	2,00

Table IV. 1. Résultats MET et SAXS obtenus pour les matériaux hybrides formés avec les différents ligands diacides carboxyliques.

Les résultats montrent une très bonne adéquation entre les valeurs des pas lamellaires obtenues par analyses des clichés MET et par analyse des spectres SAXS pour l'ensemble des ligands ditopiques étudiés. De plus, toutes les mesures obtenues par analyses d'images sur les clichés MET et par mesures SAXS sont en accord avec une augmentation de la distance du pas lamellaire en lien avec la taille du ligand structurant. Afin d'interpréter ces mesures, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés.

Les calculs DFT ont permis d'estimer la distance $d_{(U-U)}$ entre deux surfaces d'oxyde d'uranium consécutives dans la structure lamellaire comme représenté dans la figure IV.24. Dans un premier temps une optimisation de la géométrie de la molécule organique a été réalisée afin d'obtenir sa conformation la plus stable permettant ainsi de déterminer la distance $d_{(C-C)}$ entre les carbones terminaux des deux fonctions acide carboxylique. Celle-ci est égale à 0,80 nm, 1,05 nm et 1,24 nm pour l'acide naphtalène-2,6-di carboxylique, l'acide 1,4-Phénylène di acrylique et l'acide 4,4'-Stilbène di carboxylique respectivement. Ensuite, une distance moyenne $d_{(C-U)}$ de 2,858 Å, correspondant à la distance entre l'atome de carbone d'une fonction acide carboxylique et la surface de l'oxyde d'uranium, a été extraite de la Cambridge Data Base en utilisant près de deux mille structures cristallines connues de complexes uranium – carboxylate. La distance $d_{(U-U)}$ entre deux surfaces d'oxyde d'uranium consécutives reportée dans la table IV.2 correspond à la somme de $2d_{(C-U)}$ et de $d_{(C-C)}$. De manière à estimer une valeur de pas lamellaire théorique, il est nécessaire d'ajouter aux distances $d_{(U-U)}$ la valeur moyenne d'une frange inorganique soit 0,84 ± 0,16 nm, 0,91 ± 0,07 nm et 0,98 ± 0,11 nm pour l'acide naphtalène-2,6-di carboxylique, l'acide 1,4-phénylène di acrylique et l'acide 4,4'-stilbène di carboxylique respectivement. L'ensemble des résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.2.

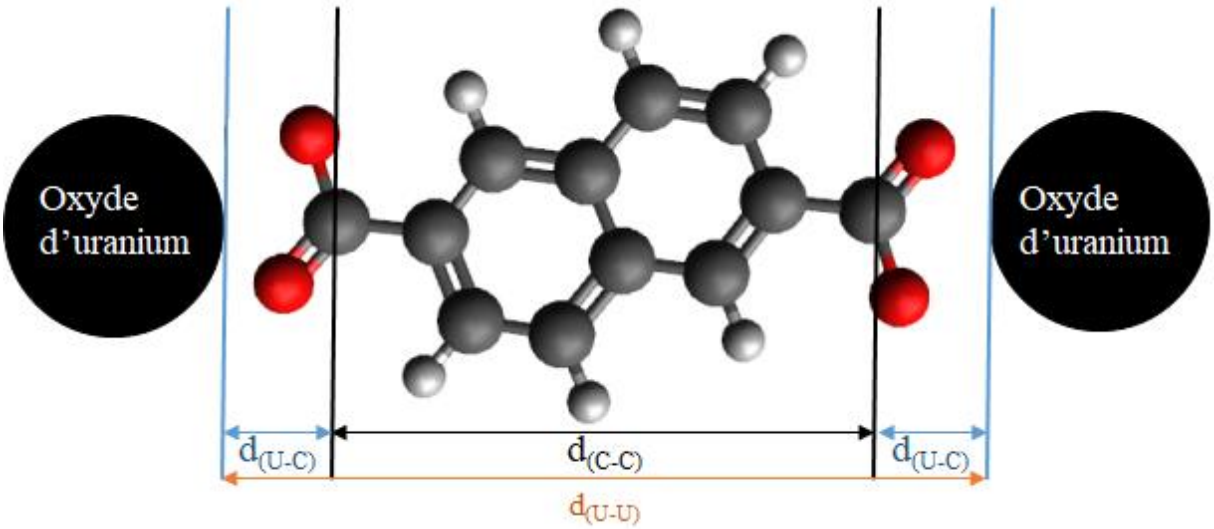


Figure IV. 24. Schéma des mesures réalisées pour les calculs DFT

En comparant les valeurs expérimentales de l'épaisseur de la frange organique et théoriques de la distance d_{U-U}, on constate que les valeurs obtenues expérimentalement sont plus petites que les valeurs théoriques. Les calculs théoriques ont été réalisés en supposant que le ligand structurant se positionne perpendiculairement aux surfaces d'oxyde d'uranium. De ce fait, l'hypothèse est émise que le ligand se place avec un angle de positionnement entre les franges inorganiques diminuant ainsi la distance entre les franges. En utilisant les valeurs théoriques et expérimentales ainsi que la règle de trigonométrie $Arccos\frac{d_{frange\ organique}}{d_{(U-U)}}$, il est possible de calculer l'angle de positionnement de la molécule entre les surfaces d'oxyde d'uranium et les ligands ditopiques structurants. Les valeurs calculées réunies dans le tableau IV-2 montrent que quelle que soit la nature du ligand organique utilisé la valeur de l'angle d'interaction est proche de 53° comme représenté sur la figure IV.25.

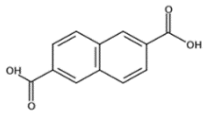
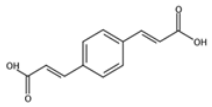
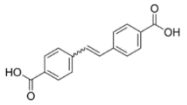
	Acide naphtalène-2,6-di carboxylique	**Acide 1,4-Phénylène di acrylique**	**Acide 4,4'-Stilbène di carboxylique**
Ligand			
DFT (d_{U-U}) (nm)	1,37	1,62	1,81
$d_{frange\ organique\ exp}$ (nm) (MET)	0,81	0,99	1,06
$d_{frange\ inorganique\ exp}$ (nm) (MET)	0,84	0,91	0,98
$d_{pas\ lamellaire\ exp}$ (nm) (MET et SAXS)	1,60	1,90	2,00
Angle de positionnement de la molécule (°)	53,7	52,3	54,1

Table IV. 2. Résultats théoriques par DFT et expérimentaux par mesure des franges des matériaux hybrides formés avec les différents ligands diacides carboxylique.

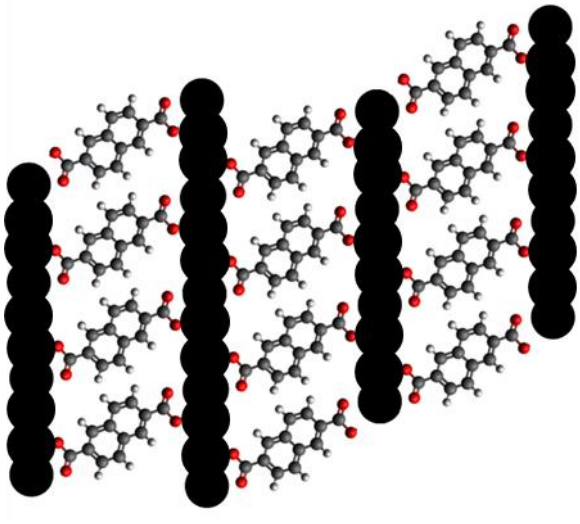


Figure IV. 25. Structuration proposé des systèmes lamellaires lors d'une synthèse one pot.

Lorsqu'un ligand de plus petite taille tel que l'acide téréphtalique est utilisé, le matériau obtenu est extrêmement inhomogène. Dans le cas de cet échantillon, la nanostructuration en phase lamellaire est observable sur certaines zones des clichés MET de la figure IV.26 avec un pas lamellaire de 1,43 nm. Cette valeur est obtenue par mesure manuelle en utilisant le logiciel fidji, car il a été impossible d'obtenir un profil de nuance de gris satisfaisant afin d'extraire une valeur plus précise. En utilisant la même méthodologie que précédemment et en calculant par

DFT la distance d_{U-U} pour cette molécule (d_{U-U} = 0,577 nm), il est possible de remonter à un angle d'interaction de 53°. Malheureusement, le spectre SAXS de cet échantillon ne présente pas de signal à 4,39 nm^{-1} qui correspondrait à la valeur du pas lamellaire obtenue par analyse MET, ce qui révèle donc la forte inhomogénéité du matériau incluant une très faible partie nanostructurée.

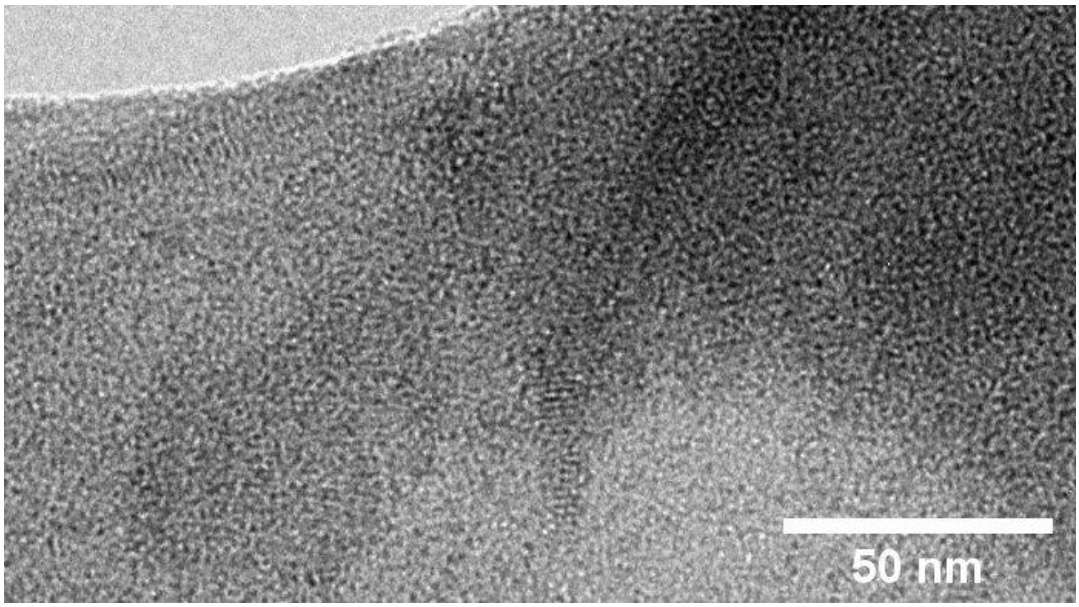


Figure IV. 26. Cliché MET du matériau nanohybride formé à partir de l'acide téréphtalique.

IV.3.2. Monoacide

Les monoacides carboxyliques sont utilisés dans la littérature pour la synthèse des nanoparticules ainsi que pour la formation des matériaux lamellaires hybrides nanostructurés. Comme présentés précédemment, de nombreux travaux sur la nano-organisation de matériaux à base de terres rares ont été réalisés en utilisant des anions benzoate produits *in situ* par décomposition de l'alcool benzylique. Dans notre étude, de manière à mettre en évidence la nécessité d'utiliser des agents structurant ditopiques, la synthèse a été réalisée en présence de ligands organiques ne présentant qu'une seule fonction acide carboxylique dans les conditions opératoires de référence. L'acide 2-naphthoique et l'acide transcinnamique, représentés sur la

figure IV.27, ont été choisis, car ce sont des analogues aux di acides carboxyliques précédemment utilisés.

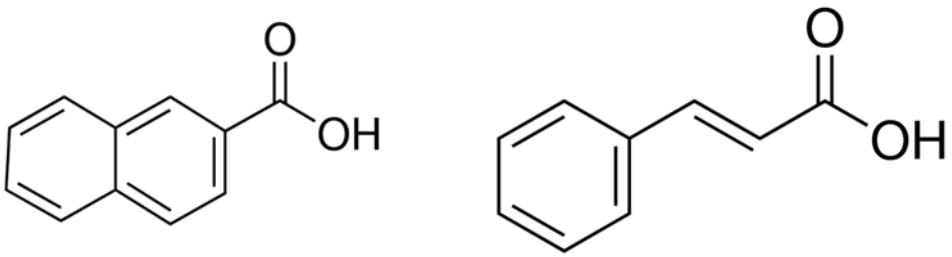


Figure IV. 27. Acide 2-naphthoique et acide transcinnamique.

Les synthèses en présence des deux ligands, réalisées dans les conditions de référence, ont permis d'obtenir des matériaux hybrides nanostructurés. Cependant, ces synthèses ne sont que peu reproductibles et dépendent fortement du rapport molaire vis-à-vis du précurseur d'uranium ou d'une agitation forcée du système. La nanostructuration nécessite d'avoir au minimum un rapport molaire précurseur/ligand de 1:4. La formation d'une phase lamellaire est visible sur les clichés MET de la figure IV.28. La phase lamellaire présente des différences par rapport à celles obtenues avec les ligands ditopiques. En effet, bien que dans ces matériaux, la largeur des franges organiques soit quasiment équivalente à celle des franges inorganiques comme c'est le cas pour les matériaux formés précédemment, on constate que ces franges sont plus épaisses qu'avec les ligands ditopiques. Le pas lamellaire est alors respectivement de 3,11 ± 0,14 nm pour le matériau formé en utilisant l'acide 2-naphtoique et de 2,93 ± 0,19 nm pour celui avec l'acide transcinnamique. De plus, l'épaisseur de la partie oxyde mesure respectivement environ 1,51 ± 0,16 nm et 1,47 ± 0,09 nm. Ces matériaux peuvent s'apparenter à ceux obtenus par l'équipe d'Antonietti *et al.* [9]. Dans ce cas, aussi, les interactions responsables de la formation de la structure lamellaire sont probablement des interactions π- π entre les cycles aromatiques des ligands monoacides. La différence réside dans le fait qu'ici les ligands sont introduits en tant que réactifs dans le milieu de synthèse et ne proviennent pas de la décomposition du solvant.

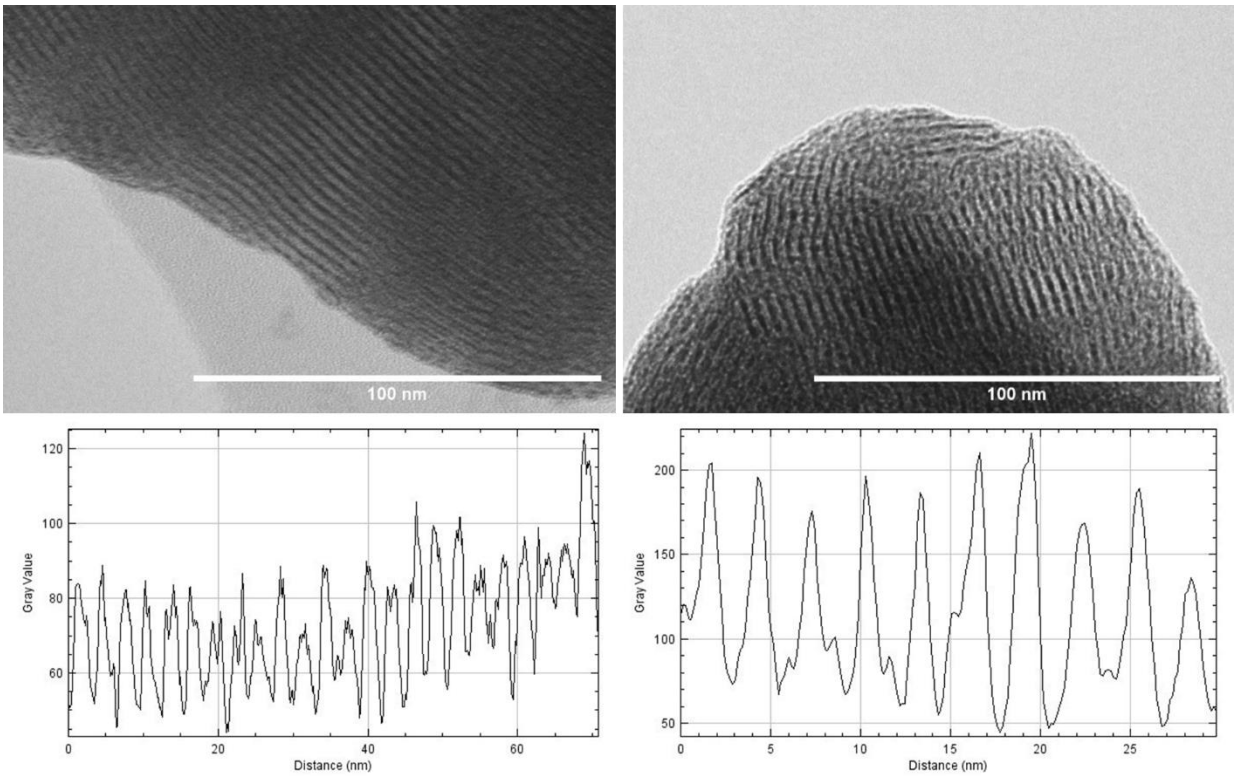


Figure IV. 28. Images MET et profil des nuances de gris des matériaux lamellaires obtenus avec l'acide 2-naphthoique (gauche) et acide transcinnamique (droite).

IV.5. Conclusion

Grâce à l'utilisation d'une nouvelle approche de synthèse combinant de façon concomitante la formation de nano-objets et leur assemblage à l'aide de ligands ditopiques, des matériaux hybrides constitués de feuillets nanométriques présentant une structuration lamellaire ont pu être obtenus. La sous-structure lamellaire, caractérisée notamment par analyse SAXS, consiste en l'alternance de couches nanométriques inorganiques (0,84 nm) composées d'oxyde d'uranium et de couches nanométriques organiques constituées par le ligand ditopique dont l'épaisseur dépend de la nature du ligand ditopique. Ces deux distances, mesurées expérimentalement expliquent qu'il n'est pas été possible de réaliser de diffraction au rayon X car le domaine cohérent est trop petit. La formation de ce type de matériau a déjà été présentée dans la littérature par Antonietti *et al.* pour des matériaux hybrides à base d'oxydes de lanthanides, mais dans des conditions de synthèse moins douces et sur des temps plus longs que ceux utilisés dans notre étude.

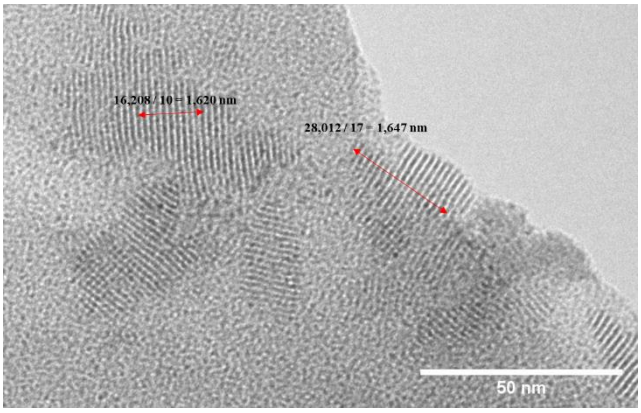
La caractérisation approfondie du matériau hybride obtenu en utilisant l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique comme ligand structurant a permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques de ce matériau. L'étude par SAXS a notamment permis de montrer que ce type de matériau possède deux dimensionnalités, l'une liée à la structuration lamellaire avec un pas de 1,65 nm et l'autre liée à l'empilement des feuillets avec un espacement inter-feuillets de 1,96 nm. L'étude par spectroscopie Raman de la partie inorganique a permis de mettre en évidence la formation d'une phase studtite de formule $(UO_2)O_2(H_2O)_2$. La caractérisation de la partie organique a permis de mettre en évidence une coordination chélatante et pontante du ligand diacide carboxylique à la surface des couches inorganiques. Grâce à la combinaison des mesures expérimentales et de calculs DFT, il a été possible de mettre en évidence que le ligand ditopique ne se positionne pas de façon perpendiculaire à la surface inorganique, mais que l'interaction a lieu avec un angle de contact d'environ 53°.

Pour finir, l'étude multiparamétrique réalisée sur le milieu de synthèse a permis de mettre en évidence les paramètres ayant une influence sur la formation et/ou la structuration du matériau hybride nanostructuré lamellaire. Tout d'abord, même si son rôle n'a pas pu être établi, l'oleylamine est un réactif nécessaire à la formation des nano-feuillets lamellaires. Sans adjonction d'oleylamine, seules des nanoparticules sphériques sont obtenues. Cette étude a permis de mettre en lumière que la valeur du pas lamellaire est directement corrélée à la taille

du ligand structurant utilisé. En effet, l'utilisation de l'acide 1,4-phénylène diacrylique et de l'acide 4,4'-stilbène dicarboxylique a permis d'atteindre des valeurs de pas lamellaire de 1,90 nm et 2,00 nm respectivement, démontrant de la modularité de ce type de matériau. De plus, grâce à l'étude sur l'effet de la température de synthèse, un contrôle précis a pu être démontré sur la distance entre les feuillets nanométriques avec des valeurs allant de 1,85 nm pour 80 °C à 2,10 nm pour 200 °C.

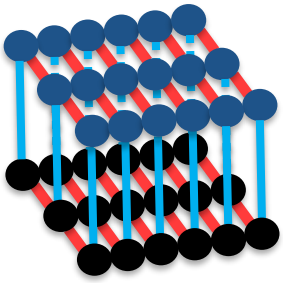
IV.6. Fiche résumé du chapitre IV

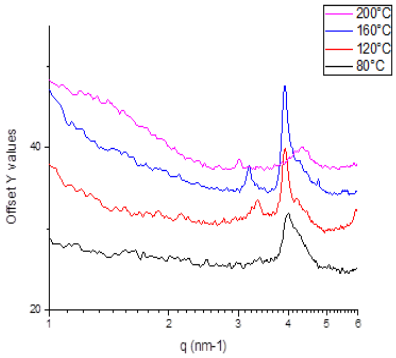
Matériaux hybrides lamellaires

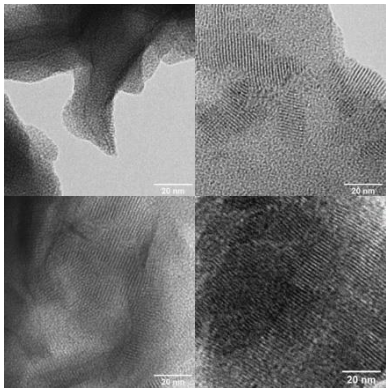


- ✓ Synthèse rapide, reproductible et réalisée en conditions douces
- ✓ Oleylamine essentielle dans la formation du matériau hybride
- ✓ Effet de la température et de la taille du ligand organique sur la structuration

Effet de la température

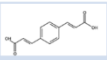






- ✓ Augmentation de la distance inter-feuillet avec l'augmentation de la température de synthèse

Effet de la taille du ligand

	Acide naphtalène-2,6-di carboxylique	Acide 1,4-Phénylène di acrylique	Acide 4,4'-Stilbène di carboxylique
Ligands			
DFT (dU-U) (nm)	1,37	1,62	1,81
MET (nm)	1,65 ± 0,33	1,83 ± 0,15	1,90 ± 0,14
SAXS (nm)	1,60	1,90	2,00
Angle d'interaction de la molécule (°)	53,7	52,3	54,1

- ✓ Corrélation des mesures SAXS, DFT, MET
- ✓ Augmentation du pas lamellaire avec l'augmentation de la taille du ligand diacide
- ✓ Positionnement et interactions similaire pour l'ensemble des molécules étudiées

Référence Bibliographique du Chapitre IV

[1] H. Zhang, « Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials », *ACS Nano*, vol. 9, nº 10, p. 9451-9469, oct. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b05040.

[2] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, et M. S. Strano, « Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, nº 11, p. 699-712, nov. 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.193.

[3] B. L. Li *et al.*, « Low-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Nanostructures Based Sensors », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, nº 39, p. 7034-7056, 2016, doi: 10.1002/adfm.201602136.

[4] K. S. Novoselov *et al.*, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, nº 5696, p. 666-669, oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.

[5] K. R. Paton *et al.*, « Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids », *Nat. Mater.*, vol. 13, nº 6, p. 624-630, juin 2014, doi: 10.1038/nmat3944.

[6] N. Pinna, « The " benzyl alcohol route": an elegant approach towards organic–inorganic hybrid nanomaterials », *J. Mater. Chem.*, vol. 17, nº 27, p. 2769-2774, 2007, doi: 10.1039/B702854G.

[7] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, et M. Niederberger, « Growth and Assembly of Crystalline Tungsten Oxide Nanostructures Assisted by Bioligation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, nº 44, p. 15595-15601, nov. 2005, doi: 10.1021/ja0544915.

[8] M. Park *et al.*, « Large-Scale Synthesis of Ultrathin Manganese Oxide Nanoplates and Their Applications to T1 MRI Contrast Agents », *Chem. Mater.*, vol. 23, nº 14, p. 3318-3324, juill. 2011, doi: 10.1021/cm200414c.

[9] N. Pinna, G. Garnweitner, P. Beato, M. Niederberger, et M. Antonietti, « Synthesis of Yttria-Based Crystalline and Lamellar Nanostructures and their Formation Mechanism », *Small*, vol. 1, nº 1, p. 112-121, janv. 2005, doi: 10.1002/smll.200400014.

[10] M. Karmaoui, R. A. Sá Ferreira, A. T. Mane, L. D. Carlos, et N. Pinna, « Lanthanide-Based Lamellar Nanohybrids: Synthesis, Structural Characterization, and Optical Properties », *Chem. Mater.*, vol. 18, nº 18, p. 4493-4499, sept. 2006, doi: 10.1021/cm060705l.

[11] M. Karmaoui, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, et N. Pinna, « Lanthanide-based lamellar nanohybrids: The case of erbium », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, nº 5, p. 1368-1371, sept. 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.08.019.

[12] T. Taniguchi *et al.*, « Ce–surfactant lamellar assemblies with strong UV/visible emission and controlled nanostructures », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, nº 38, p. 20358-20362, sept. 2012, doi: 10.1039/C2JM33265E.

[13] M. Karmaoui, L. Mafra, R. A. Sá Ferreira, J. Rocha, L. D. Carlos, et N. Pinna, « Photoluminescent Rare-Earth Based Biphenolate Lamellar Nanostructures », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, nº 6, p. 2539-2544, févr. 2007, doi: 10.1021/jp0672609.

[14] D. Hudry *et al.*, « Controlled Synthesis of Thorium and Uranium Oxide Nanocrystals », *Chem. – Eur. J.*, vol. 19, nº 17, p. 5297-5305, avr. 2013, doi: 10.1002/chem.201203888.

[15] J. J. Lenhart, S. E. Cabaniss, P. MacCarthy, et B. D. Honeyman, « Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids », *Radiochim. Acta*, vol. 88, nº 6, p. 345-354, juin 2000, doi: 10.1524/ract.2000.88.6.345.

[16] Y. Hou, Z. Xu, et S. Sun, « Controlled Synthesis and Chemical Conversions of FeO Nanoparticles », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, nº 33, p. 6329-6332, 2007, doi: 10.1002/anie.200701694.

[17] N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, et V. P. Dravid, « Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 4, nº 2, p. 383-386, févr. 2004, doi: 10.1021/nl035139x.

[18] L. Zhang, R. He, et H.-C. Gu, « Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, nº 5, p. 2611-2617, déc. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.05.023.

[19] V. Patsula, M. Moskvin, S. Dutz, et D. Horák, « Size-dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 88, p. 24-30, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jpcs.2015.09.008.

[20] H. Wu, Y. Yang, et Y. C. Cao, « Synthesis of Colloidal Uranium−Dioxide Nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, nº 51, p. 16522-16523, déc. 2006, doi: 10.1021/ja067940p.

[21] M. Cognet, J. Cambedouzou, S. Madhavi, M. Carboni, et D. Meyer, « Targeted removal of aluminium and copper in Li-ion battery waste solutions by selective precipitation as valuable porous materials », *Mater. Lett.*, vol. 268, p. 127564, juin 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.127564.

[22] D. O. Miles, D. Jiang, A. D. Burrows, J. E. Halls, et F. Marken, « Conformal transformation of [Co(bdc)(DMF)] (Co-MOF-71, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, DMF = N,N-dimethylformamide) into porous electrochemically active cobalt hydroxide », *Electrochem. Commun.*, vol. 27, p. 9-13, févr. 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2012.10.039.

[23] D. Esken, X. Zhang, O. I. Lebedev, F. Schröder, et R. A. Fischer, « Pd@MOF-5: limitations of gas-phase infiltration and solution impregnation of [Zn4O(bdc)3] (MOF-5) with metal–organic palladium precursors for loading with Pd nanoparticles », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, nº 9, p. 1314-1319, févr. 2009, doi: 10.1039/B815977G.

[24] C. Falaise *et al.*, « Coordination polymers of uranium(iv) terephthalates », *Dalton Trans.*, vol. 44, nº 6, p. 2639-2649, 2015, doi: 10.1039/C4DT02343A.

[25] C. Falaise, J.-S. Charles, C. Volkringer, et T. Loiseau, « Thorium Terephthalates Coordination Polymers Synthesized in Solvothermal DMF/H2O System », *Inorg. Chem.*, vol. 54, nº 5, p. 2235-2242, mars 2015, doi: 10.1021/ic502725y.

[26] N. P. Martin *et al.*, « Synthesis and structural characterization of the first neptunium based metal–organic frameworks incorporating {Np 6 O 8 } hexanuclear clusters », *Chem. Commun.*, vol. 54, nº 51, p. 6979-6982, 2018, doi: 10.1039/C8CC03121E.

[27] F. Pointurier et O. Marie, « Identification of the chemical forms of uranium compounds in micrometer-size particles by means of micro-Raman spectrometry and scanning electron microscope », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, nº 9, p. 797-804, sept. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.06.008.

[28] Y. Wang, Y. Wu, H. Ge, H. Chen, G. Ye, et X. Hu, « Fabrication of metal-organic frameworks and graphite oxide hybrid composites for solid-phase extraction and preconcentration of luteolin », *Talanta*, vol. 122, p. 91-96, mai 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2014.01.049.

[29] Y. Wu, H. Luo, et H. Wang, « Synthesis of iron(IVi)-based metal–organic framework/graphene oxide composites with increased photocatalytic performance for dye degradation », *RSC Adv.*, vol. 4, nº 76, p. 40435-40438, 2014, doi: 10.1039/C4RA07566H.

[30] Y. Zhang *et al.*, « Solvothermal synthesis of uranium(VI) phases with aromatic carboxylate ligands: A dinuclear complex with 4-hydroxybenzoic acid and a 3D

framework with terephthalic acid », *J. Solid State Chem.*, vol. 234, p. 22-28, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2015.11.031.

[31] R. Thomas *et al.*, « Thermal decomposition of (UO2)O2(H2O)2·2H2O: Influence on structure, microstructure and hydrofluorination », *J. Nucl. Mater.*, vol. 483, p. 149-157, janv. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.11.009.

[32] V. Trillaud *et al.*, « Synthesis of size-controlled UO 2 microspheres from the hydrothermal conversion of U(iv) aspartate », *CrystEngComm*, vol. 20, nº 48, p. 7749-7760, 2018, doi: 10.1039/C8CE01352G.

[33] N. Clavier *et al.*, « Thorium aspartate tetrahydrate precursor to ThO2: Comparison of hydrothermal and thermal conversions », *J. Nucl. Mater.*, vol. 487, p. 331-342, avr. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.02.035.

[34] J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, et M. G. Bawendi, « On the Mechanism of Lead Chalcogenide Nanocrystal Formation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, nº 40, p. 13032-13033, oct. 2006, doi: 10.1021/ja062626g.

[35] S. Bastians, G. Crump, W. P. Griffith, et R. Withnall, « Raspite and studtite: Raman spectra of two unique minerals », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 35, nº 8-9, p. 726-731, 2004, doi: 10.1002/jrs.1176.

[36] P. C. Burns et K.-A. Hughes, « Studtite, [(UO2)(O2)(H2O)2](H2O)2: The first structure of a peroxide mineral », *Am. Mineral.*, vol. 88, nº 7, p. 1165-1168, juill. 2003, doi: 10.2138/am-2003-0725.

[37] F. G. Eichel et D. F. Othmer, « Benzaldehyde by Autoxidation by Dibenzyl Ether », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, nº 11, p. 2623-2626, nov. 1949, doi: 10.1021/ie50479a054.

[38] Z. Xu, C. Shen, Y. Hou, H. Gao, et S. Sun, « Oleylamine as Both Reducing Agent and Stabilizer in a Facile Synthesis of Magnetite Nanoparticles », *Chem. Mater.*, vol. 21, nº 9, p. 1778-1780, mai 2009, doi: 10.1021/cm802978z.

[39] W. S. Seo, J. H. Shim, S. J. Oh, E. K. Lee, N. H. Hur, et J. T. Park, « Phase- and Size-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic CoO Nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, nº 17, p. 6188-6189, mai 2005, doi: 10.1021/ja050359t.

[40] C. Wang, S. Peng, L.-M. Lacroix, et S. Sun, « Synthesis of high magnetic moment CoFe nanoparticles via interfacial diffusion in core/shell structured Co/Fe nanoparticles », *Nano Res.*, vol. 2, nº 5, p. 380-385, mai 2009, doi: 10.1007/s12274-009-9037-4.

[41] M. Chen et D. E. Nikles, « Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Properties of FexCoyPt100-x-y Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 2, nº 3, p. 211-214, mars 2002, doi: 10.1021/nl015649w.

[42] E. R. Sigurdson et G. Wilkinson, « Lithium alkyl anions of uranium(IV) and uranium(V). Addition compounds of uranium(VI) hexaisopropoxide with lithium, magnesium, and aluminium alkyls », *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, nº 8, p. 812-818, janv. 1977, doi: 10.1039/DT9770000812.

[43] R. Guilard, A. Dormond, M. Belkalem, J. E. Anderson, Y. H. Liu, et K. M. Kadish, « First Example of 1:1 Actinide-Phthalocyanine Complexes: Synthesis, Electrochemical, and Spectral Characterization of Bis(diketonato)thorium(IV) and -uranium(IV) Phthalocyaninates », *Inorg. Chem.*, vol. 26, nº 9, p. 1410-1414, 1987, doi: 10.1021/ic00256a016.

[44] R. Pazik *et al.*, « Precursor and Solvent Effects in the Nonhydrolytic Synthesis of Complex Oxide Nanoparticles for Bioimaging Applications by the Ether Elimination (Bradley) Reaction », *Chem. – Eur. J.*, vol. 15, nº 28, p. 6820-6826, juill. 2009, doi: 10.1002/chem.200900836.

[45] Nicola Pinna, Georg Garnweitner, and Markus Antonietti, et M. Niederberger*, « A General Nonaqueous Route to Binary Metal Oxide Nanocrystals Involving a C−C Bond

Cleavage », mars 24, 2005. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja042323r (consulté le janv. 19, 2021).

[46] Y. K. Park, E. H. Tadd, M. Zubris, et R. Tannenbaum, « Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides », *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, nº 9, p. 1506-1512, sept. 2005, doi: 10.1016/j.materresbull.2005.04.031.

[47] S. Sun et H. Zeng, « Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, nº 28, p. 8204-8205, juill. 2002, doi: 10.1021/ja026501x.

[48] Y. Hou, H. Kondoh, T. Ohta, et S. Gao, « Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 241, nº 1, p. 218-222, févr. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.09.045.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Dans un contexte énergétique nucléaire nécessitant la compréhension physico-chimique du combustible et de son retraitement, il est nécessaire d'étudier des matériaux modélisant ce dernier notamment à l'échelle nanométrique. Les résultats présentés dans les différentes parties démontrent que grâce à l'utilisation d'une approche moléculaire, des matériaux hybrides à base de nanoparticules peuvent être obtenus.

Dans un premier temps, afin d'obtenir des matériaux hybrides nanostructurés à base d'oxyde d'actinides, des nanoparticules d'oxyde d'uranium et de thorium ont été synthétisées par voie sol-gel non hydrolytique. Celles-ci font respectivement 4,6 nm et 3,5 nm avec des écarts types proches de 10 % témoignant de la faible dispersion en taille. Il a été possible de calculer le nombre de molécules d'acide oléique à la surface des nanoparticules, ce nombre s'élevant à environ 270 (soit 4 acide oléique nm²) pour les nanoparticules d'UO_2 et à environ 100 (soit 2,6 acide oléique nm²) pour les nanoparticules de ThO_2, se coordinant généralement de façon bidendate. La post-fonctionnalisation a permis d'échanger le ligand stabilisant à la surface des nanoparticules avec des ligands d'intérêt de manière à rendre les nanoparticules réactives vis-à-vis de la formation de liaisons covalentes par chimie click ou ioniques. Les molécules substituées dans le cas de la chimie click sont respectivement, une molécule portant une fonction acide carboxylique (pour la complexation) et une fonction azide terminale ainsi qu'une molécule portant une fonction acide carboxylique et une fonction alcyne terminale. En présence d'un catalyseur au cuivre (CuI), ces deux fonctions terminales conduisent à la formation d'un pont covalent par formation d'un cycle triazol. Grâce à l'utilisation d'un connecteur di-anionique (BDC) il a été possible pour la première fois de former un lien entre des nanoparticules chargées positivement et ainsi de créer un assemblage de type ionique original. Des analyses par infrarouge ont permis de mettre en évidence que ces trois molécules se sont complexées à la surface des nanoparticules par des interactions chélatantes bidentes dans le cas d'UO_2 et par des interactions bidentes pontante dans le cas de ThO_2. Aucune modification significative des nanoparticules n'a été observée après fonctionnalisation autant dans leurs morphologies que dans leurs dispersions en taille.

Les nanoparticules post-fonctionnalisées ont conduit après assemblages à différents matériaux hybrides nanostructurés. Avec les deux voies d'assemblage mises en œuvre, les matériaux à base d'oxyde d'uranium ont montré un panel de morphologies denses dépendant

fortement du rapport de fonctionnalisation. Cet effet est notamment marqué avec la voie ionique qui conduit fréquemment à l'obtention de morphologies hexagonales. Dans le cas des matériaux à base d'oxyde de thorium, des matériaux poreux sont systématiquement obtenus quelles que soient les conditions d'assemblages mises en place. L'ensemble des résultats de ce chapitre met en évidence que la morphologie de base des nanoparticules ainsi que le taux de fonctionnalisation ont un impact direct sur la morphologie finale des matériaux hybrides. L'ensemble des matériaux mixte obtenus avec les nanoparticules d'UO_2 et de ThO_2 dans cette étude montre une très forte inhomogénéité dans l'organisation de nanoparticules. Une ségrégation entre les lots de nanoparticules est clairement visible à l'échelle nanométrique et micrométrique. Dans le cas de la voie covalente sur les assemblages mixtes d'actinide, le phénomène de ségrégation peut être relié à une métathèse de ligands dont la cinétique est plus rapide que la réaction de chimie click. Dans le cas de la voie ionique, le même effet morphologique est constaté. Cependant, dans ce cas particulier, le phénomène de métathèse n'a pas d'influence, car la fonctionnalisation est réalisée avec un ligand unique sur les deux types de nanoparticules. Il y a donc une affinité dans l'assemblage provenant probablement de la morphologie des nanoparticules.

Dans un deuxième temps, des nanoparticules d'or ont pu être synthétisées par réduction d'un sel d'or en présence d'agent stabilisant dans l'optique de former des matériaux hybrides mixtes de type UO_2 - Md de manière à simuler la présence des produits de fission. Celles-ci font 4,8 nm de diamètre avec une faible dispersion en taille de 10 % et sont stabilisées en surface par des molécules d'oleylamine. De la même manière que pour les nanoparticules d'oxyde d'actinides, il a été possible d'estimer le nombre de molécules stabilisantes à la surface des nanoparticules d'or (environ 260 molécules d'oleylamine ou 4 molécules/nm²). La post-fonctionnalisation a permis d'échanger les molécules d'oleylamine à la surface des nanoparticules d'or avec des ligands d'intérêt. Pour la voie covalente, des molécules possédant une fonction de complexation de type thiol ainsi qu'une fonction azide ou une fonction alcyne terminale ont été utilisées. Dans le cas de la voie ionique, des molécules commerciales possédant aussi une fonction de complexation de type thiol ainsi qu'une fonction carboxylate ou une fonction ammonium terminale ont été sélectionnées. L'échange a bien été mis en évidence par analyse infrarouge. Les assemblages mixtes à base de nanoparticules d'oxyde d'uranium et d'or ont formé des matériaux massifs encore une fois très hétérogènes aussi bien à l'échelle micrométrique que nanométrique. Les deux méthodologies d'assemblage par voie

ionique (cation-anion ou cation-anion-cation) conduisent à des matériaux hybrides hétérogènes présentant des morphologies équivalentes.

Enfin en utilisant une voie de synthèse originale combinant la formation et l'assemblage de nano-objets, des matériaux hybrides lamellaires ont pu être obtenus par voie sol-gel non hydrolytique en une seule étape nécessitant l'utilisation d'un ligand diacide carboxylique. Ces matériaux, obtenus par approche moléculaire, se présentent sous la forme de feuillets constitués d'une alternance de couches inorganiques et de couches organiques. La phase inorganique est composée d'une phase studtite et la phase organique du ligand ditopique, le matériau hybride est de composition $[(UO_2)O_2(H_2O)_2].2H_2O\text{-}L_1$ ou L est une molécule de ligand ditopique. La façon dont le ligand se complexe à la surface inorganique a été démontrée par des analyses infrarouges combinées à des calculs DFT et met en évidence que les ligands ditopiques se complexent de manière chélatante bidente à la phase inorganique avec un angle de 53 °C entre les deux phases inorganiques. Des paramètres tels que la température et la taille du ligand ditopique permettent l'obtention d'un contrôle précis à la fois sur la distance entre les feuillets et sur la distance entre les lamelles inorganiques (pas lamellaire). Une augmentation de l'espace inter-feuillets allant de 1,8 nm à 2,1 nm a pu être observée lors des synthèses entre 80 °C et 200 °C. Une augmentation du pas lamellaire a aussi été mise en évidence en lien avec la taille des ligands ditopiques de topologies moléculaires différentes.

Perspectives

En reliant les deux types d'études effectuer dans ces travaux, de nombreuses perspectives peuvent être envisagées notamment dans l'étude liée à l'assemblage mono et hétéro-métallique. Un contrôle partiel de la structuration a été possible sur les matériaux lamellaires. En ce qui concerne les assemblages de nanoparticules, la faisabilité a pu être mise en évidence pour l'ensemble des voies d'assemblages tout en montrant un potentiel du contrôle de ces assemblages.

Il est dans un premier temps nécessaire de consolider le contrôle chimique et physico-chimique des assemblages de nanoparticules par des modifications de milieu pour le couplage

ionique comme la modulation de la constante diélectrique ou d'éviter la métathèse de ligand dans le cas covalent en réalisant des études cinétiques suivies par RMN ^{1}H.

Au cours de cette étude, il a été mis en évidence que le taux de substitution peut avoir un effet sur la structuration des matériaux hybrides obtenus par assemblages de nanoparticules post-fonctionnalisées. Il serait donc intéressant d'approfondir et d'affiner l'étude préliminaire menée sur le taux de fonctionnalisation en utilisant la RMN ^{1}H. Cela permettra d'évaluer l'effet de ce paramètre sur le couplage entre nanoparticules et d'évaluer son éventuelle importance sur la nano-organisation.

Il serait intéressant d'étudier l'influence de la taille des ligands d'intérêt réactifs en travaillant notamment avec des ligands possédant des chaînes alkyles plus courtes. De ce fait, des arrangements plus compacts pourraient être envisagés permettant éventuellement d'influencer ou de moduler le caractère poreux des assemblages obtenus à partir des nanoparticules à base d'oxyde de thorium. Enfin, afin de savoir s'il est possible d'opérer un contrôle post-assemblage de l'organisation des nanoparticules, notamment dans le cas des matériaux formés par voie ionique, des essais basés sur la micro-réversibilité des liaisons ioniques peuvent être mis en place, à l'instar des processus appliqués à la synthèse des MOFs, afin d'évaluer s'il est possible d'orienter l'assemblage vers une organisation thermodynamiquement plus stable.

Pour aller plus loin dans le contrôle de l'assemblage et de la nanostructuration ; une extension intéressante de ces travaux serait d'évaluer l'influence de la taille relative des nanoparticules. En effet, à taille équivalente, les arrangements entre les particules seront limités. Si une distribution en taille bimodale est réalisée, il est possible d'obtenir une organisation permettant aux petites nanoparticules de venir s'insérer entre les plus grandes nanoparticules menant potentiellement à de nouvelles nano-organisation particulière (Figure P.1).

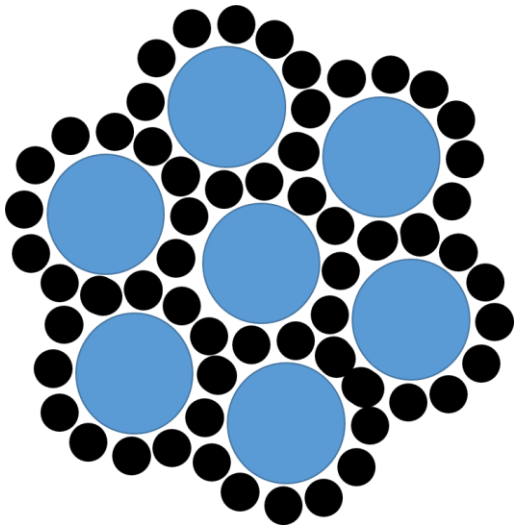


Figure P. 1. Schéma représentant une organisation possible entre deux nanoparticules de taille bimodale.

Annexes

Table des matières

Annexes 260

Liste des figures 264

A.1. Généralités 266

A.2. Protocole de synthèse des nanoparticules 268

A.2.1. Synthèse des nanoparticules d'oxydes d'actinides [1] 268

A.2.2. Synthèse des nanoparticules d'or adapté de [2] 269

A.2.3. Traitement d'images pour la mesure du diamètre des nanoparticules 269

A.3. Protocole de synthèse des molécules réactives 271

A.3.1. Protocoles de synthèse des molécules du chapitre II 271

A.3.1.1. Synthèse de l'acide 18-(trimethylsilyl)octadec-17-ynoique 271

A.3.1.2. Synthèse de l'acide octadec-17-ynoique (C≡CH : Molécule 1) 272

A.3.1.3. Synthèse de l'acide 16-azidohexadecanoique (N_3 : Molécule 2) 273

A.3.1.3. Synthèse du 16-Carboxy-N,N,N,-trimethylpentadecan-1-ammonium bromide (NMe^+ : Molécule 3) 274

A.3.2. Protocoles de synthèse des molécules du chapitre III 275

A.3.2.1. Synthèse des molécules de la voie covalente [4], [5] 275

A.4. Analyses MEB complémentaires du chapitre II 280

A.4.1. Assemblages des nanoparticules UO_2 – BDC 280

A.4.2. Assemblages des nanoparticule ThO_2 – BDC 281

A.4. 3. Assemblages des nanoparticule UO_2 – BDC en milieu dilué 282

A.4. 4. Assemblages des nanoparticule ThO_2 – BDC en milieu dilué 283

A.4. 5. Assemblages des nanoparticule UO_2 – BTC 284

A.4. 6. Assemblages des nanoparticule ThO_2 – BTC 285

A.5. Analyse complémentaire du chapitre III 286

A.5.1. Images MEB de l'assemblage ionique mixte ThO_2 et d'UO_2 en présence de BDC sur gel de silice 286

A.5.4 Cartographies des assemblages mixtes U-Au 286

A.5.4.1. Cartographies de différentes zones du matériau U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion 286

A.5.4.2. Cartographies de différentes zones du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion 289

A.5.4.3. Cartographies de différentes zones du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation 293

A.5.4.4. Cartographies de différentes zones du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion-cation 296

A.6. Analyse complémentaire du chapitre IV 298

A.6.1 Analyse DRX brut du matériau lamellaire obtenus avec l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique 298

A.6.2. Images et profils de gris des matériaux lamellaires à bases des ligands Acide 1,4-Phénylène di acrylique et Acide 4,4'-Stilbène di carboxylique 299

Liste des figures

Figure A. 1. Clichés issus du traitement d'image pour le comptage des nanoparticules d'oxyde d'uranium. 270
Figure A. 2. Schéma réactionnel de l'acide 18-(trimethylsilyl)octadec-17-ynoique. 271
Figure A. 3. Schéma réactionnel de l'acide octadec-17-ynoique. 272
Figure A. 4. Schéma réactionnel de l'acide 16-azidohexadecanoique. 273
Figure A. 5. Schéma réactionnel du bromure de 16-Carboxy-N,N,N,-trimethylpentadecan-1-ammonium. 274
Figure A. 6. Schéma réactionnel de la synthèse du 11-Azido-1-undécanol 275
Figure A. 7. Schéma réactionnel de la synthèse du 11-Azido-1-méthanesulfonylundécane. 275
Figure A. 8. Schéma réactionnel de la synthèse du 11-Azido undécane-1-thioate. 276
Figure A. 9. Schéma réactionnel de la synthèse du 11-Azido undécane-1-thiol 277
Figure A. 10. Schéma réactionnel de la synthèse du 10-undécyne-1-méthanesulfonyl. 277
Figure A. 11. Schéma réactionnel de la synthèse du 10-Undécyne-1-thioate 278
Figure A. 12. Schéma réactionnel de la synthèse du 10-Undécyne-1-thiol. 279
Figure A. 13. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'UO2 de type cation-anion-cation 280
Figure A. 14. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'ThO2 de type cation-anion-cation 281
Figure A. 15. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'UO2 de type cation-anion-cation en milieu dilué 282
Figure A. 16. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'ThO2 de type cation-anion-cation en milieu dilué 283
Figure A. 17. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'UO2 de type cation-anion-cation (anion : BTC) 284
Figure A. 18. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'ThO2 de type cation-anion-cation (anion : BTC) 285
Figure A. 19. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'UO2 et de ThO2 de type cation-anion-cation (anion : BDC) sur silice 286
Figure A. 20. Cartographie du site 2 du matériau U-Au 50%m-50%m cation-anion 287
Figure A. 21. Cartographie du site 3 du matériau U-Au 50%m-50%m cation-anion 287
Figure A. 22. Cartographie du site 4 du matériau U-Au 50%m-50%m cation-anion 288

Figure A. 23. Cartographie du site 5 du matériau U-Au 50%m-50%m cation-anion 288
Figure A. 24. Cartographie du site 1 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion 289
Figure A. 25. Cartographie du site 2 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion 289
Figure A. 26. Cartographie du site 3 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion 290
Figure A. 27. Cartographie du site 4 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion 290
Figure A. 28. Cartographie du site 5 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion 291
Figure A. 29. Cartographie du site 6 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion 291
Figure A. 30. Cartographie du site 7 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion 292
Figure A. 31. Cartographie du site 1 du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation 293
Figure A. 32. Cartographie du site 2 du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation 294
Figure A. 33. Cartographie du site 3 du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation 294
Figure A. 34. Cartographie du site 4 du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation 295
Figure A. 35. Cartographie du site 1 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion-cation 296
Figure A. 36. Cartographie du site 2 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion-cation 297
Figure A. 37. Diffractogramme brut du matériau lamellaire obtenus avec l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique 298
Figure A. 38. Images TEM et profils de gris des matériaux lamellaires à bases des ligands Acide 1,4-Phénylène di acrylique et Acide 4,4'-Stilbène di carboxylique 299

A.1. Généralités

L'ensemble des manipulations impliquant de la matière active ont été effectuées sous atmosphère inerte (Argon) en utilisant des tubes Schlenk et une ligne à vide ou une boîte à gants inertée. La teneur en eau de l'ensemble des solvants utilisés est vérifiée par la méthode de Karl Fischer.

Les réactifs à base d'actinide UO_3 et $Th(NO_3)$, $4H_2O$ ont été fournis par le CEA. Les réactifs organiques commerciaux sont utilisés sans purification : (Trimethylsilyl)ethynyllithium (100%, Aldrich), 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1*H*)-pyrimidinone (99%, Aldrich), acid 16-bromohexadecanoic (99%, Aldrich), K_2CO_3 (99%, Aldrich), NaN_3 (99%, Aldrich), triméthylamine (100%, Aldrich), Oleic acid (98%, Aldrich), trioctylamine (98%, Aldrich), oleylamine (70%, Aldrich), trioctylphosphine (97%, Aldrich).

Les images MET sont enregistrées sur un microscope électronique en transmission JEOL 1200 EXII – 120 kV sur la plateforme de microscopie de l'Université de Montpellier. Il s'agit d'un microscope 120 kV équipé d'une caméra numérique bas de colonne EMSIS modèle Quemesa de 11 Mega pixels (4008 x 2664 pixels). La résolution point à point de ce MET est de 0,4 nm et sa résolution sur réseaux est de 0,2 nm. La source à base de tungstène peut atteindre une tension de 120 kV, le porte-objet utilisé est une multi-grilles (2 grilles) JEOL à simple tilt. Les échantillons sont déposés sous la forme d'une goutte de solution colloïdale sur les grilles MET séchées à l'air libre.

Les images MET-HR sont enregistrées sur un microscope électronique en transmission JEOL 2200FS – 200 kV sur la plateforme de microscopie de l'Université de Montpellier. Il s'agit d'un microscope 200 kV équipé d'une caméra numérique bas de colonne CCD GATAN USC (4092×4092 px²). La résolution point à point de ce MET est de 0,23 nm et sa résolution sur réseaux est de 0,1 nm. La source, de type FEG, peut atteindre une tension de 200 kV, le porte-objet utilisé est une grille JEOL à double inclinaison. Les échantillons sont déposés sous la forme d'une goutte de solution colloïdale sur les grilles MET séchées à l'air libre.

Les images MEB ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage de type FEI Quanta 200 sous vide à 5 kV. Les spectres et cartographies EDX ont été collectés à l'aide d'un

détecteur EDX Bruker XFlash 5010 avec une résolution de 125 eV et en utilisant un détecteur SDD de 10 mm². Le logiciel d'analyse associé est « Esprit 1.9.5 ». Les cartographies EDX ont été réalisées avec un temps de comptage de 20 min environ et une énergie de 1 à 2 keV.

Les spectres infrarouges ont été réalisés en mode ATR sur des poudres séchées à 40°C à l'étuve. Le spectromètre utilisé pour l'ensemble des mesures de ces travaux de thèse est un Perkin Elmer 100 en mode ATR. Les échantillons sont mis en contact avec le diamant et une pression est exercée à l'aide d'un piston pour améliorer le contact échantillon-cristal. Chaque spectre correspond à une moyenne de 4 mesures réalisées avec une résolution de 4 cm^{-1}.

Les analyses micro-Raman ont été réalisées avec un dispositif LabRAM ARAMIS de Horiba. Le logiciel de mesure et de traitement de données est LabSpec V 5.78.24. Les mesures ont été effectuées avec le laser de 532 ou 633 nm et les paramètres tels que le diamètre du trou, la largeur de la fente, les filtres et l'énergie du laser, ont été adaptés en fonction des échantillons.

Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8, utilisant la radiation $k\alpha_1$ du cuivre ($\lambda k\alpha_1$ = 1.54 Å soit 8.05 keV), en mode θ-2θ avec une géométrie Bragg-Brentano sur les poudres de nanoparticules et sur les matériaux hybrides lamellaires. Les données sont enregistrées entre 2θ = 5° et 90° avec un pas de 0,02° pendant 1h30. Les échantillons sont analysés en rotation. Le traitement des diffractogrammes est faite à l'aide du logiciel EVA.

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées grâce à un appareil Setaram Setsys Evolution équipé d'un thermocouple de type S (Platine/Platine-10%Rhénium). Dans un premier temps, un blanc est réalisé en utilisant un creuset en alumine vide de 100µl. La perte de masse a été mesurée avec une précision de 10^{-3} mg lors d'un traitement thermique jusqu'à 600°C avec une montée en température de 10°C/min sous air.

L'ensemble des spectre RMN ^{1}H sont obtenus à 25°C sur un spectromètre Brucker 400 advance III opérant à 400,13 MHz pour le proton ^{1}H. Pour les spectres en solution, une sonde BBFO avec un z-gradient de 5 mm a été utilisée. Les spectres ^{1}H sont collectés avec un temps d'acquisition de 4s et un temps de relaxation de 30s. Les molécules sont dissoutes dans du toluène-d_8 ou du $CDCL_3$ avant d'être analysées. Dans le cas des analyses en RMN du solide, l'appareil a été équipé d'une sonde CP-MAS VTN4 4mm $^{1}H/X$. Les échantillons sont insérés et compactés dans un rotor en zirconium et pivoté à 12 kHz. Les spectres RMN ^{13}C sont

collectés en utilisant du TMS (liq.) en tant que référence et les expériences ^{13}C CPMAS sont réalisés avec un temps de contact de 2s et un temps de relaxation de 5s

La diffusion des rayon-X aux petits angles (SAXS small angle X-ray Scattering) a été utilisée afin de déterminer l'ordre et organisation de la matière aux distances au-delà de la liaison chimique des composés étudiés (en particulier les systèmes lamellaires). Les données SAXS sont obtenus à l'aide d'un banc de diffusion TG-DSC 92-15 Xenocs équipé d'une source en molybdène et d'un monochromateur miroir Xenocs qui délivre des rayons-X d'une longueur d'onde de 0,71 Å. Un détecteur 2D permet l'acquisition des données. La géométrie de banc de diffusion permet d'accéder à l'organisation de la matière dans la gamme de distance de 0,3 nm à 21 nm. Les poudres de matériaux lamellaires obtenues dans les travaux du premier chapitre de cette thèse sont analysées dans des capillaires de 2 mm de diamètre après un léger tassage de la poudre au fond du capillaire. Les solutions colloïdales du chapitre 3 sont aussi analysées dans des capillaires de 2 mm de diamètre à une concentration de 10 mg/ml.

A.2. Protocole de synthèse des nanoparticules

A.2.1. Synthèse des nanoparticules d'oxydes d'actinides [1]

Dans un ballon tricol est introduit 1,30 ml d'oleylamine, 1,25 ml d'acide oléique et 4,4 ml de dibenzylether avant d'être dégazés sous vide à 100°C pendant 20 minutes pour les nanoparticules d'oxyde d'uranium (0,164 ml d'acide oléique, 2,26 ml de trioctylamine, 10,85 ml de dibenzylether et 2,01 g de trioctylphosphine pour les nanoparticules de ThO_2). Le mélange est ensuite refroidi naturellement à 50°C avant d'être transférée par canule dans un ballon bicol sous argon contenant 250 mg d'acetylacétonate d'uranium (ou 250 mg de nitrate de thorium pentahydraté pour les nanoparticules de ThO_2). Le mélange est chauffé et agité sous argon à 100°C pendant 10 minutes puis chauffé à 10°C/min jusqu'à 220°C puis à 280°C avec des paliers de 30 minutes à ces deux températures. Le mélange est ensuite refroidi naturellement jusqu'à température ambiante. De l'éthanol absolu est ajouté sous air au mélange. Cette solution colloïdale est centrifugée à 6500tr/min pendant 2 minutes. Le surnageant est éliminé et les nanoparticules sont redispersées dans du toluène. De l'éthanol absolu est à nouveau ajouté puis

centrifugée. Cette procédure est répétée 2 fois supplémentaire afin d'éliminer la totalité des résidus organiques.

A.2.2. Synthèse des nanoparticules d'or adapté de [2]

Dans un ballon tricol de 100 ml, 5 ml d'heptane sont dégazés sous vide avant d'introduire 50 mg (1 équivalent molaire) d'acide tétrachloraurique ($HAuCl_4$) et 5,5 ml (0,12 équivalent molaire) d'oleylamine (OAm). Le ballon est placé dans un bain thermostaté à 18°C. Une solution contenant 22 mg (1,75 équivalent molaire) de bromure de tetra-*n*-butylammonium dissout dans 0,5 ml d'heptane et 0,5 ml d'OAm est ajoutée puis le mélange est laissé sous agitation pendant 1 heure. La solution devient violette après quelques secondes caractérisant la formation des nanoparticules d'or. Les nanoparticules sont ensuite centrifugées puis lavées trois fois à l'éthanol avant d'être séchées sous vide pendant 20 minutes. Les nanoparticules sont ensuite remises en suspension dans du toluène et dispersées à l'aide d'ultrasons.

A.2.3. Traitement d'images pour la mesure du diamètre des nanoparticules

L'ensemble des images prises par MET d'un même échantillon sont analysées individuellement avant que leurs résultats soient combinés (Figure A.1). Celles-ci sont traitées afin de flouter la nuance de gris entre la démarcation des nanoparticules et le fond gris de la grille (Figure A.2). Une fois ce flou effectué, l'image est binarisée en noir et blanc pour faire clairement ressortir les nanoparticules du fond (Figure A.3) afin qu'elles puissent être comptabilisées par le logiciel. Chaque image est ensuite vérifiée afin d'exclure les objets n'étant pas des nanoparticules ou pour exclure les nanoparticules superposées que le logiciel a enregistré en tant qu'entité unique (Figure A.4). Le logiciel donne alors un diamètre propre à chaque nanoparticule. Ce procédé est répété sur un total d'au moins 1000 nanoparticules.

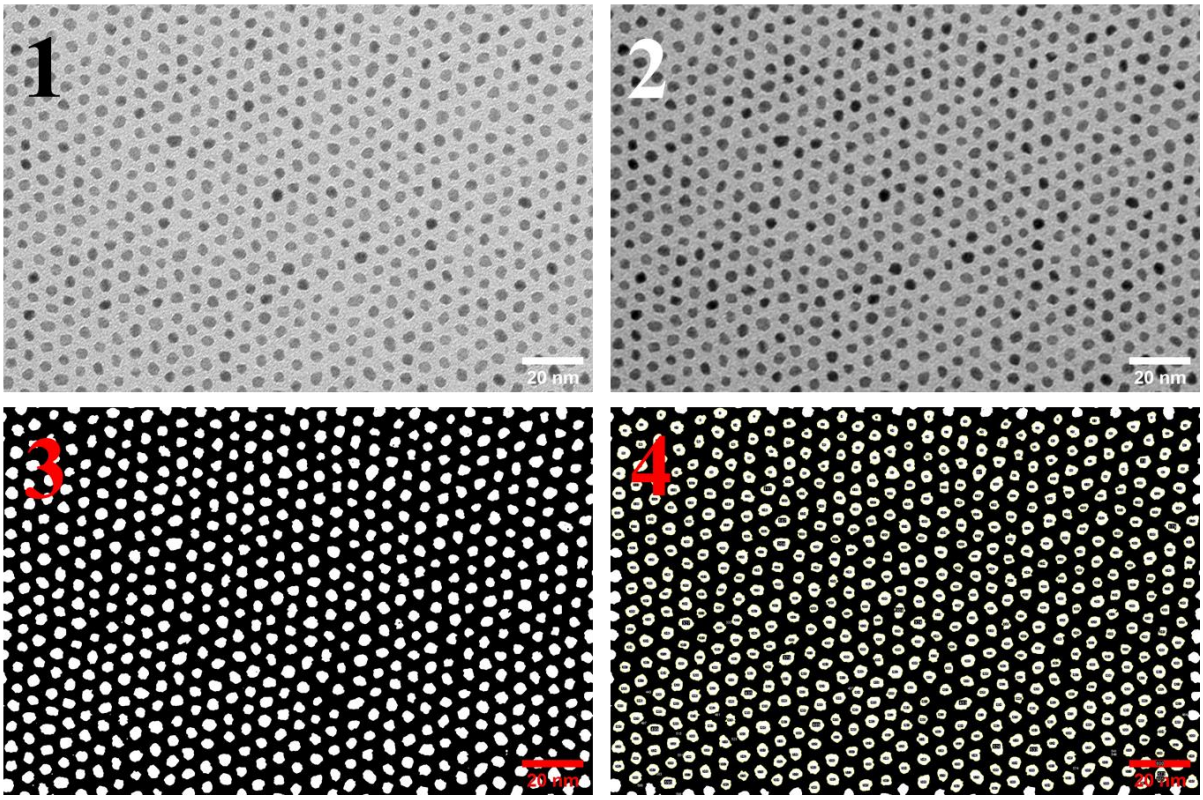


Figure A. 1. Clichés issus du traitement d'image pour le comptage des nanoparticules d'oxyde d'uranium.

A.3. Protocole de synthèse des molécules réactives

A.3.1. Protocoles de synthèse des molécules du chapitre II

L'ensemble des synthèses de cette voie d'assemblage sont entièrement adaptées des travaux de synthèses de molécules d'acide gras développés par Greaves *et al.* [3] et cités dans le chapitre II.3.2 de ce manuscrit.

A.3.1.1. Synthèse de l'acide 18-(trimethylsilyl)octadec-17-ynoique

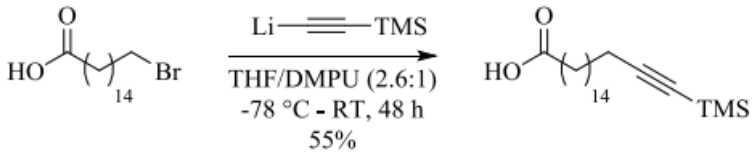


Figure A. 2. Schéma réactionnel de l'acide 18-(trimethylsilyl)octadec-17-ynoique.

Dans un ballon tricol de 100 ml sous argon, on introduit une solution de (Trimethylsilyl)ethynyllithium (1,63mmol, 0,5M dans du THF) et 10 ml de THF à -78°C. La solution est agitée pendant 1 heure sous bullage d'argon. Sous agitation, 18 ml de DMPU sont ajoutés et le mélange est agité pendant 30 minutes à -78°C. Ensuite, une solution de 16-bromohexadecanoique acide (0,546g, 1,63mmol) dans 37 ml de THF est ajoutée goutte à goutte à température ambiante à la solution initiale. L'agitation est maintenue pendant 48 heures. La réaction est stoppée par ajout de 20 ml d'HCl 1M. Les deux phases sont séparées et la phase aqueuse est lavée avec 4*20ml d'éther diéthylique. Les phases organiques sont recombinées et lavées avec 3*20 ml de saumure. On effectue pour finir un séchage sur $MgSO_4$, une filtration et une évaporation sur rampe à vide. Le résidu obtenu est purifié sur colonne chromatographique de silice avec un éluant heptane / acétate d'éthyle (+0,1% acide acétique) (8:2). Le composé est obtenu sous forme d'une poudre blanche nacrée.

RMN ^{1}H : δH (400 MHz, $CDCl_3$) 2,34 (t, 2H, J 7,5 Hz), 2,20 (t, 2H, J 7,2 Hz), 1,58–1,67 (m, 2H), 1,46–1,55 (m, 2H), 1,25–1,39 (m, 18H), 0,14 (s, 9H).

A.3.1.2. Synthèse de l'acide octadec-17-ynoique (C≡CH : Molécule 1)

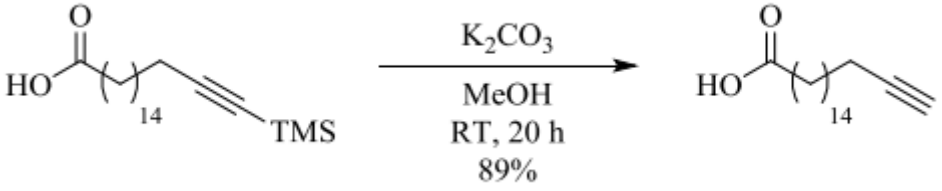


Figure A. 3. Schéma réactionnel de l'acide octadec-17-ynoique.

Dans un ballon monocol de 50 ml, on introduit l'acide 18-(trimethylsilyl)octadec-17-ynoique (183mg) dissout dans 5 ml de méthanol puis on rajoute le carbonate de potassium. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 heures puis le solvant est évaporé sur une rampe à vide. Le résidu est dissout dans 15 ml d'acétate d'éthyle et on ajoute 15 ml d'HCl 1M. La phase aqueuse est isolée et lavée avec 3*20 ml d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont recombinées et lavées avec 3*20 ml de saumure. On effectue pour finir un séchage sur $MgSO_4$, une filtration et une évaporation sur rampe à vide. Le résidu obtenu est purifié sur colonne chromatographique de silice avec un éluant heptane / acétate d'éthyle (+0,1% acide acétique) (8:2). Le composé est obtenu sous forme d'une poudre blanche nacrée.

RMN ^{1}H : δH (400 MHz, $CDCl_3$) 2,34 (t, 2H, J 7,5 Hz), 2,18 (td, 2H, J 7,1 Hz, 4 J 2,7 Hz), 1,93 (t, 1H, 4 J 2,7 Hz), 1,58–1,67 (m, 2H), 1,47–1,55 (m, 2H), 1,25–1,43 (m, 18H).

A.3.1.3. Synthèse de l'acide 16-azidohexadecanoique (N_3 : Molécule 2)

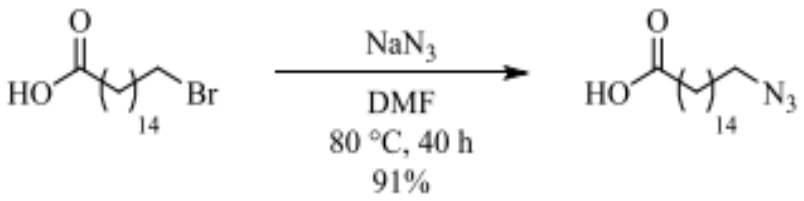


Figure A. 4. Schéma réactionnel de l'acide 16-azidohexadecanoique.

Dans un ballon tricol de 50 ml sous argon, on introduit une solution d'acide 16-bromohexadecanoique (0,5 g, 1,49 mmol) dans 6 ml de DMF que l'on dégaze sous argon pendant 20 minutes. On ajoute 635 mg de NaN_3 (attention explosif) et le mélange est agité pendant 40 heures à 80°C. Le mélange est refroidi jusqu'à température ambiante. Ensuite 30 ml d'un mélange acétate d'éthyle / H_2O (1:1) sont ajoutés. La phase aqueuse est isolée et lavée avec 3*10 ml d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont recombinées et lavées avec 3*10 ml de saumure. On effectue pour finir un séchage sur $MgSO_4$, une filtration et une évaporation sur rampe à vide. Le résidu obtenu est purifié sur colonne chromatographique de silice avec un éluant heptane / acétate d'éthyle (+0,1% acide acétique) (8:2). Le composé est obtenu sous forme d'une poudre blanche nacrée.

RMN ^{1}H : δH (400 MHz, $CDCl_3$) 3,25 (t, 2H, J 7,0 Hz), 2,34 (t, 2H, J 7,5 Hz), 1,55–1,68 (m, 4H), 1,23–1,38 (m, 18H).

A.3.1.3. Synthèse du 16-Carboxy-N,N,N,-trimethylpentadecan-1-ammonium bromide (NMe^+ : Molécule 3)

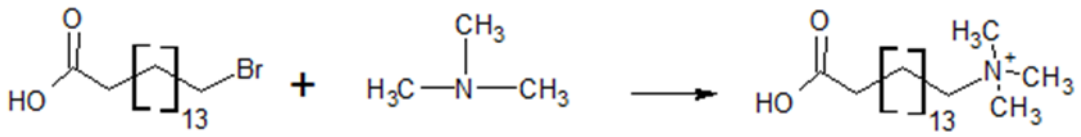


Figure A. 5. Schéma réactionnel du bromure de 16-Carboxy-N,N,N,-trimethylpentadecan-1-ammonium.

Dans un ballon de 50 ml, on introduit 6,0 g (0,3 mmol) d'acide 16-bromohexadecanoique ainsi que 10 équivalents de triméthylamine. Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 4 jours. Le mélange réactionnel est ensuite filtré, et le solide obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

RMN ^{1}H: δH (400 MHz, $CDCl_3$) 3,36 (t, 2H), 3,19 (s, 9H), 2,29 (t, 2H), 1,76 (m, 2H), 1,61 ppm (m, 2H), 1,12–1,45 (m + s à 1,27 ppm 22H).

A.3.2. Protocoles de synthèse des molécules du chapitre III

A.3.2.1. Synthèse des molécules de la voie covalente [4], [5]

A.3.2.1.1. Synthèse du 11-Azido-1-undécanol

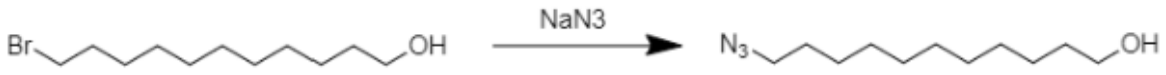


Figure A. 6. Schéma réactionnel de la synthèse du 11-Azido-1-undécanol.

Dans un ballon tricol de 100 ml sous argon, on introduit une solution d'acide 11-bromo-1-undecanol (4 g, 15,9 mmol) dans 50 ml de DMF que l'on dégaze sous argon pendant 20 minutes. On ajoute du NaN_3 (4 g, 61,8 mmol, 4 eq) et on chauffe le mélange à 100°C pendant 16 heures. Le mélange est refroidi jusqu'à température ambiante. On ajoute ensuite 50 ml d'eau. La phase aqueuse est isolée et lavée avec 3*10 ml de diéthyléther. Les phases organiques sont recombinées et lavées avec 3*30 ml d'eau. On effectue pour finir un séchage sur $MgSO_4$, une filtration et une évaporation sur rampe à vide. Le composé est obtenu sous forme d'une huile jaune.

A.3.2.1.2. Synthèse du 11-Azido-1-méthanesulfonyl undécane

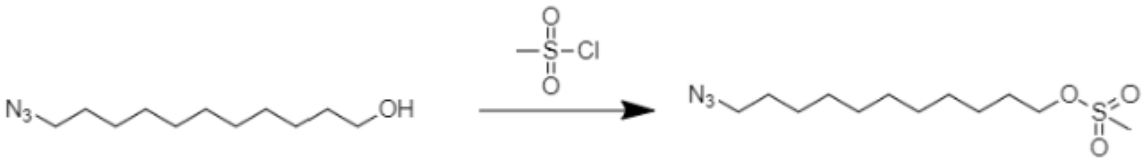


Figure A. 7. Schéma réactionnel de la synthèse du 11-Azido-1-méthanesulfonylundécane.

Dans un schlenk de 100 ml on introduit 20 ml de THF dégazé sous vide, 500 mg de 11-azido-1-ol et 2,46 ml de triméthylamine. Cette solution est mise sous agitation. A l'aide d'une seringue, une solution contenant 500 µl de chlorure de méthanesulfonyle dans 3 ml de THF est ajoutée goutte à goutte puis le mélange est agité pendant une nuit. Le THF est évaporé sous vide puis 15 ml d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est lavée avec 3*20 ml de diethyléther et les phases organiques recombinées sont lavées avec 30 ml d'eau. On effectue pour finir un séchage sur $MgSO_4$, une filtration et une évaporation sur rampe à vide. Le composé est obtenu sous forme de poudre blanche.

A.3.2.1.3. Synthèse du 11-Azido undécane-1-thioate

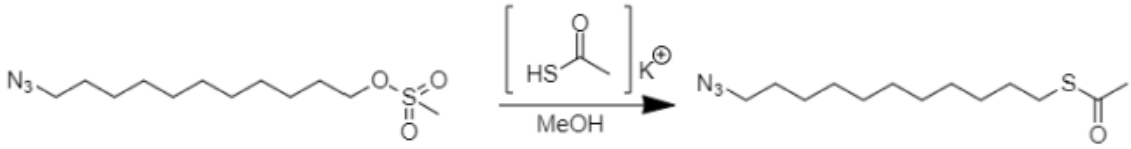


Figure A. 8. Schéma réactionnel de la synthèse du 11-Azido undécane-1-thioate.

Dans un ballon de 100 ml sous argon, on introduit du 11-Azido-1-méthanesulfonyl undécane (475 mg, 1,62 mmol), du thioacétate de potassium (330 mg, 2,89 mmol) dans 15 ml de méthanol dégazé sous argon. Le mélange est porté à reflux durant 3 heures puis refroidi jusqu'à température ambiante. Le méthanol est évaporé puis 20ml d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est lavée avec 3*30 ml de diéthyléther. Les phases organiques sont recombinées avant d'effectuer pour finir un séchage sur $MgSO_4$, une filtration et une évaporation sur rampe à vide. Le composé est obtenu sous forme de poudre blanche.

A.3.2.1.4. Synthèse du 11-Azido undécane-1-thiol (N_3 :Molécule 4)

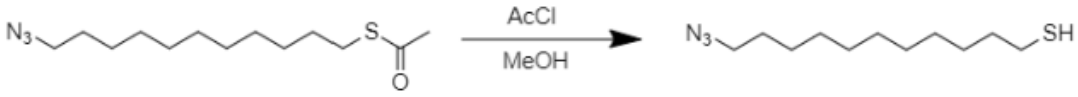


Figure A. 9. Schéma réactionnel de la synthèse du 11-Azido undécane-1-thiol.

Dans un ballon bicol de 100 ml, 40 ml de méthanol sont placés dans un bain de glace et 5,45 g de chlorure d'acétyle sont ajoutés (69,5 mmol, 25 eq). On introduit ensuite goutte à goutte une solution contenant 1 eq de 11-Azido undécane-1-thioate dissout dans 10 ml de méthanol. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. La réaction est stoppée par ajout de 25 ml d'eau et le produit est extrait avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont recombinées et séchées sur $MgSO_4$ puis filtrées et la totalité du solvant est retirée sous vide afin d'obtenir un solide blanc.

RMN ^{1}H (400 MHz, CDCl3, δ): 3.59-3.61 (m, 2H), 3.23-3.25 (m, 2H), 1.53-1.60 (m, 4H), 1.27-1.34 (m, 14H).

A.3.2.1.5. Synthèse du 10-undécyne-1-méthanesulfonyl

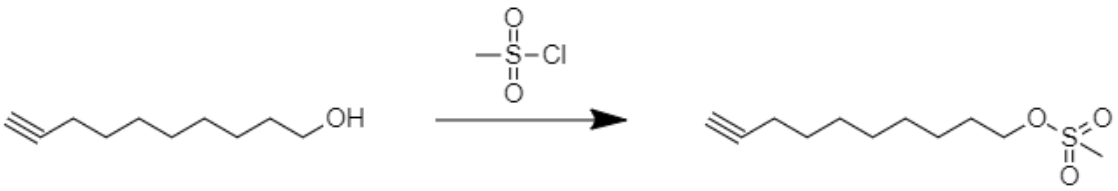


Figure A. 10. Schéma réactionnel de la synthèse du 10-undécyne-1-méthanesulfonyl.

Dans un schlenk de 100 ml, on introduit 20 ml de THF dégazé sous vide, 500 mg de 10-undécyne-1-ol et 2,46 ml de triméthylamine. Cette solution est mise sous agitation. A l'aide d'une seringue, une solution contenant 500µl de chlorure de méthanesulfonyle dans 3ml de THF est ajoutée goutte à goutte puis le mélange est agité pendant une nuit. Le THF est évaporé sous vide puis 15 ml d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est lavée avec 3*20ml de diethyléther et les phases organiques recombinées sont lavées avec 30 ml d'eau. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée pour obtenir le composé sous forme de poudre blanche.

A.3.2.1.6. Synthèse du 10-Undécyne-1-thioate

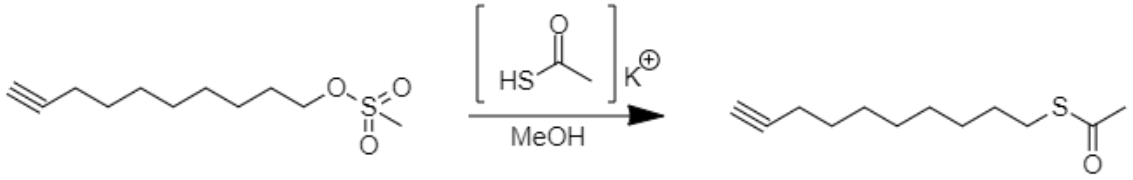


Figure A. 11. Schéma réactionnel de la synthèse du 10-Undécyne-1-thioate.

Dans un ballon de 100 ml sous argon, on introduit du 10-undécyne-1-méthanesulfonyl (460mg, 1,87mmol), du thioacétate de potassium (380mg, 3,33mmol) dans 20 ml de méthanol dégazé sous argon. Le mélange est porté à reflux durant 3 heures puis refroidi jusqu'à température ambiante. Le méthanol est évaporé puis 20ml d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est lavée avec 3*30ml de diéthyléther. Les phases organiques sont recombinées avant d'effectuer pour finir un séchage sur $MgSO_4$, une filtration et une évaporation sur rampe à vide. Le composé est obtenu sous forme de poudre blanche.

A.3.2.1.7. Synthèse du 10-Undécyne-1-thiol (C≡CH : Molécule 5)

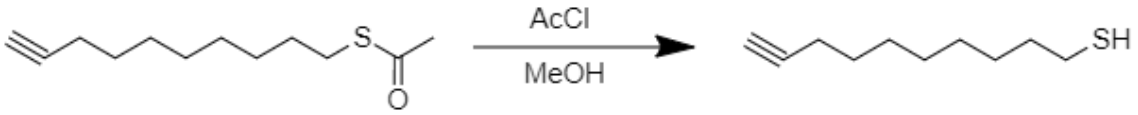


Figure A. 12. Schéma réactionnel de la synthèse du 10-Undécyne-1-thiol.

Dans un ballon bicol de 100 ml, 40 ml de méthanol sont placés dans un bain de glace et 5,45g de chlorure d'acétyle sont ajoutés (69,5mmol, 25 eq). On introduit ensuite goutte à goutte une solution contenant 1eq de 10-undécyne-1-thioate dissout dans 10 ml de méthanol. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. La réaction est stoppée par ajout de 25 ml d'eau et le produit est extrait avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont recombinées et séchées sur $MgSO_4$ puis filtrées et la totalité du solvant est retirée sous vide afin d'obtenir un solide blanc.

RMN ^{1}H : (CDCl3, 400 MHz): 2,52 (q, J = 7,3 Hz, 2H); 2,18 (dt, J = 6,8 et 2,6 Hz, 2H); 1,94 (t, J = 2,6 Hz, 1H); 1,61 (m, 4H); 1,22−1,41 (m, 11H).

A.4. Analyses MEB complémentaires du chapitre II

A.4.1. Assemblages des nanoparticules UO_2 – BDC

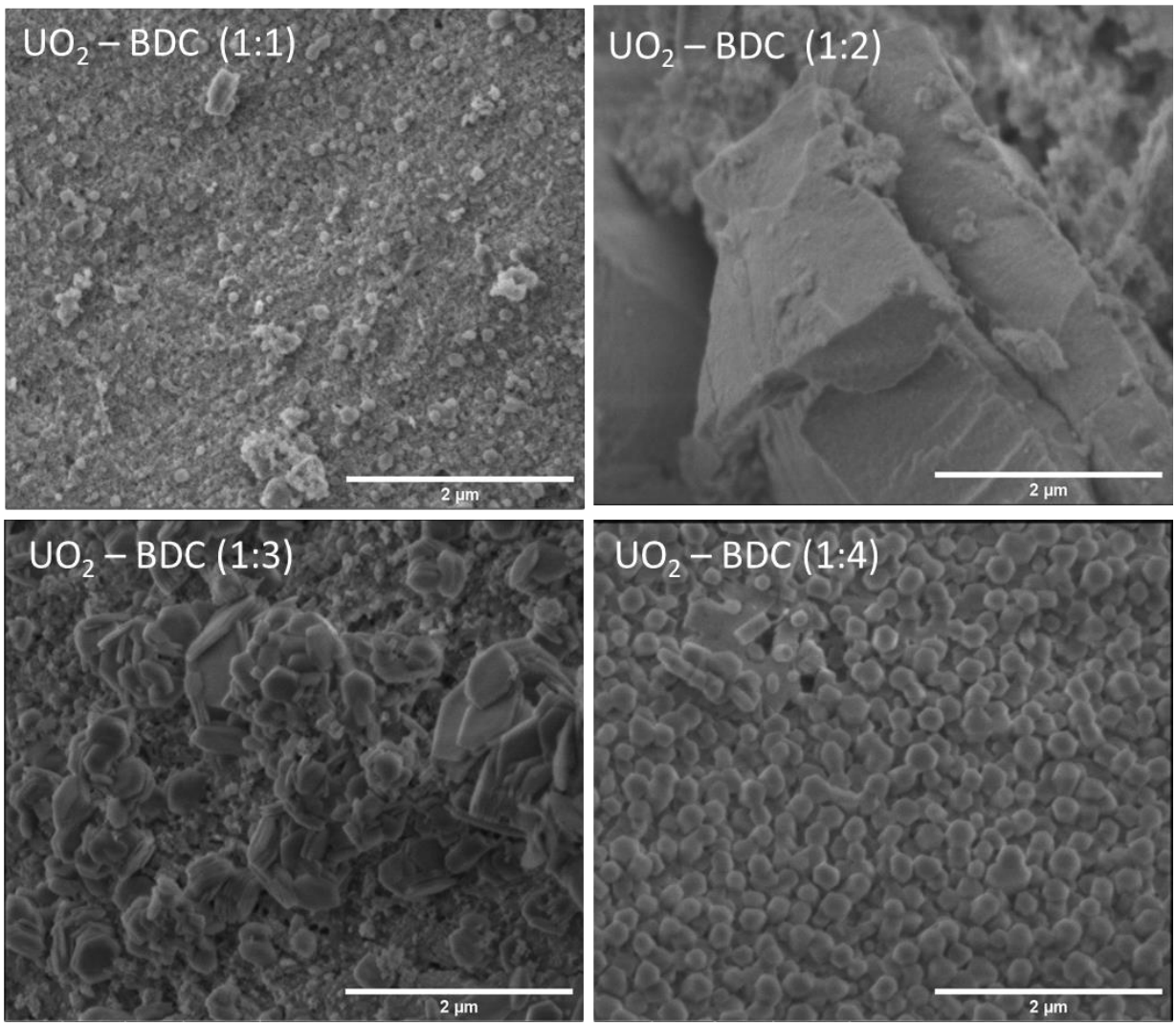


Figure A. 13. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'UO2 de type cation-anion-cation

A.4.2. Assemblages des nanoparticule ThO_2 – BDC

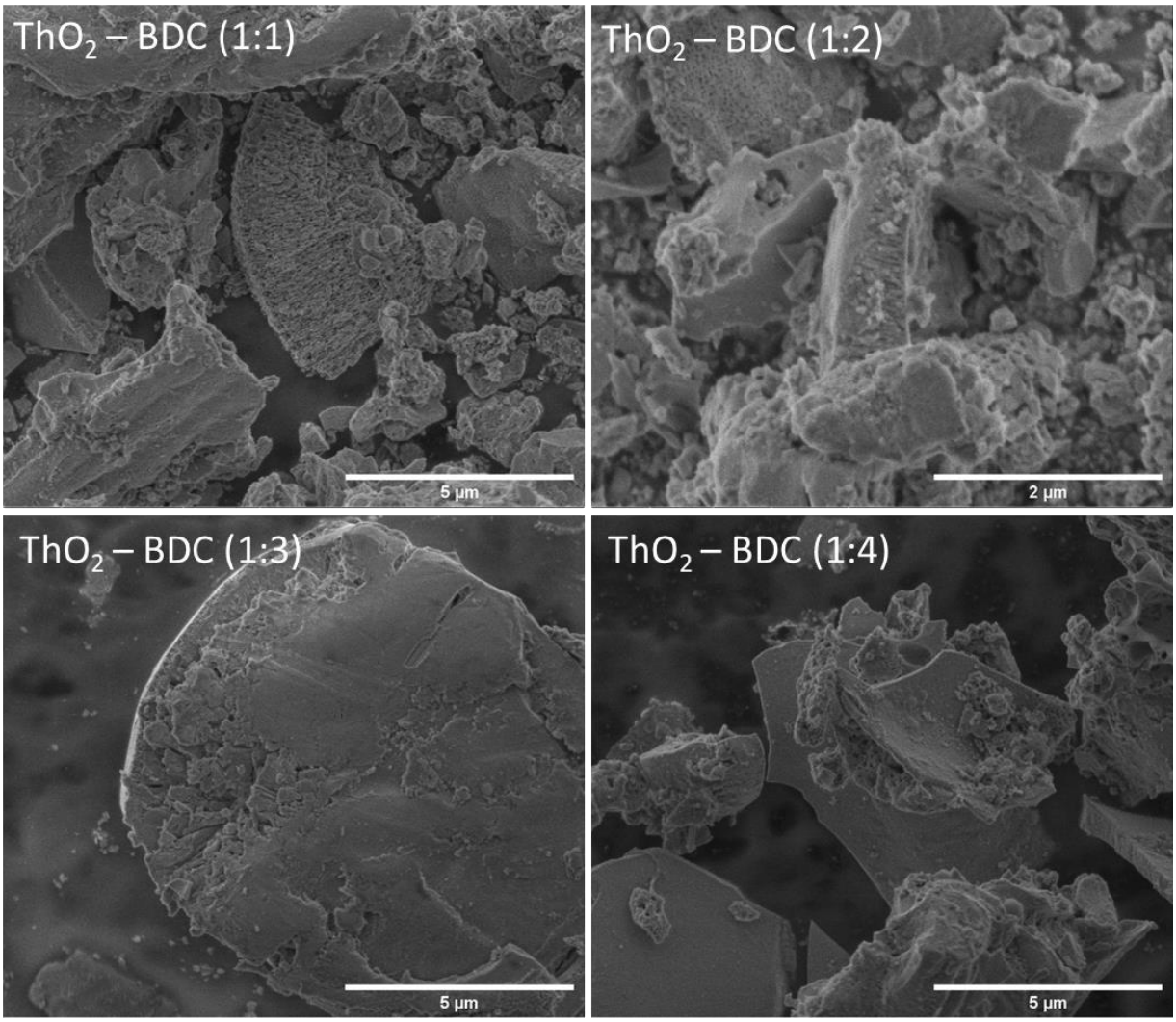


Figure A. 14. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'ThO2 de type cation-anion-cation

A.4. 3. Assemblages des nanoparticule UO_2 – BDC en milieu dilué

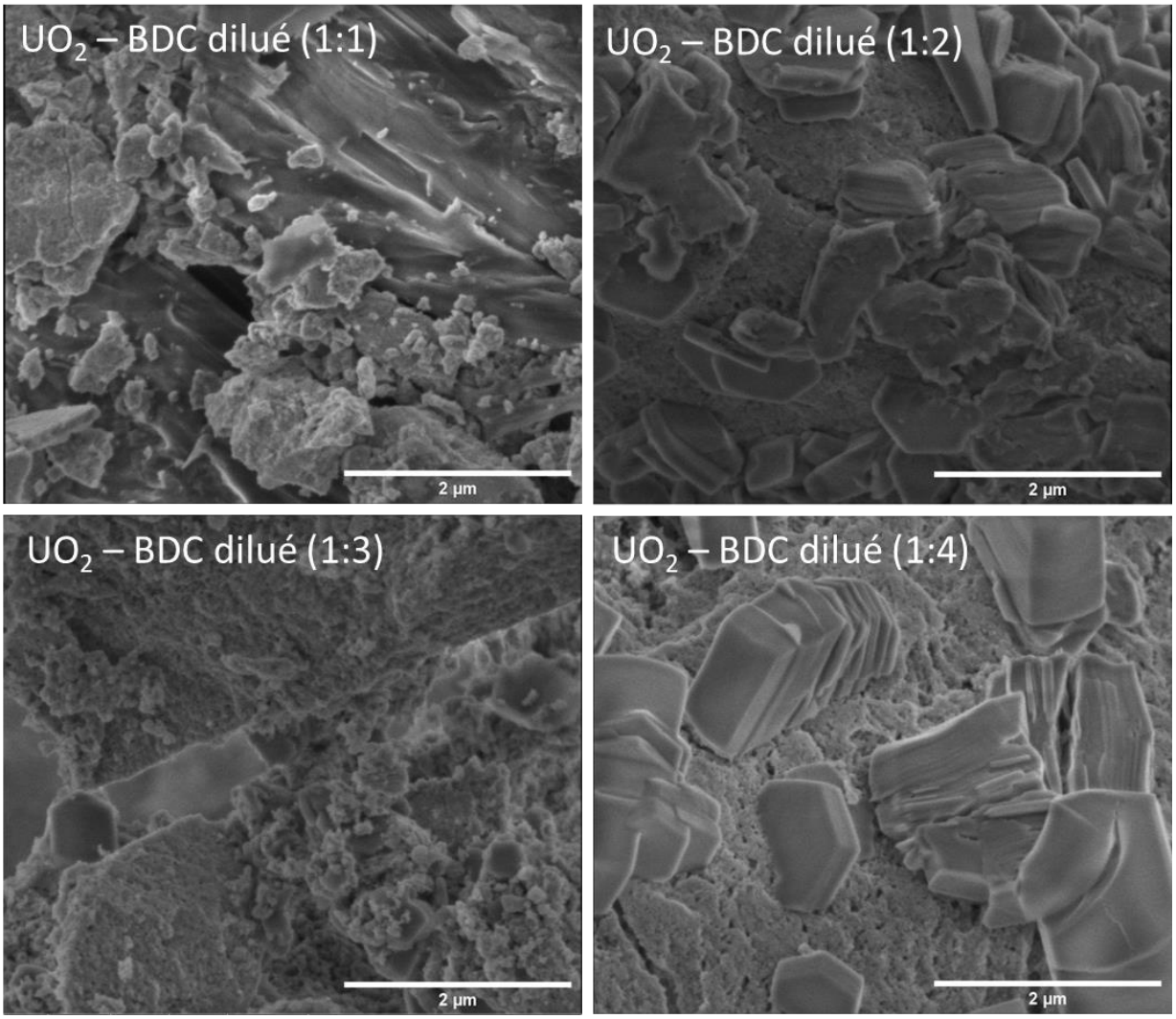


Figure A. 15. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'UO2 de type cation-anion-cation en milieu dilué

A.4. 4. Assemblages des nanoparticule ThO_2 – BDC en milieu dilué

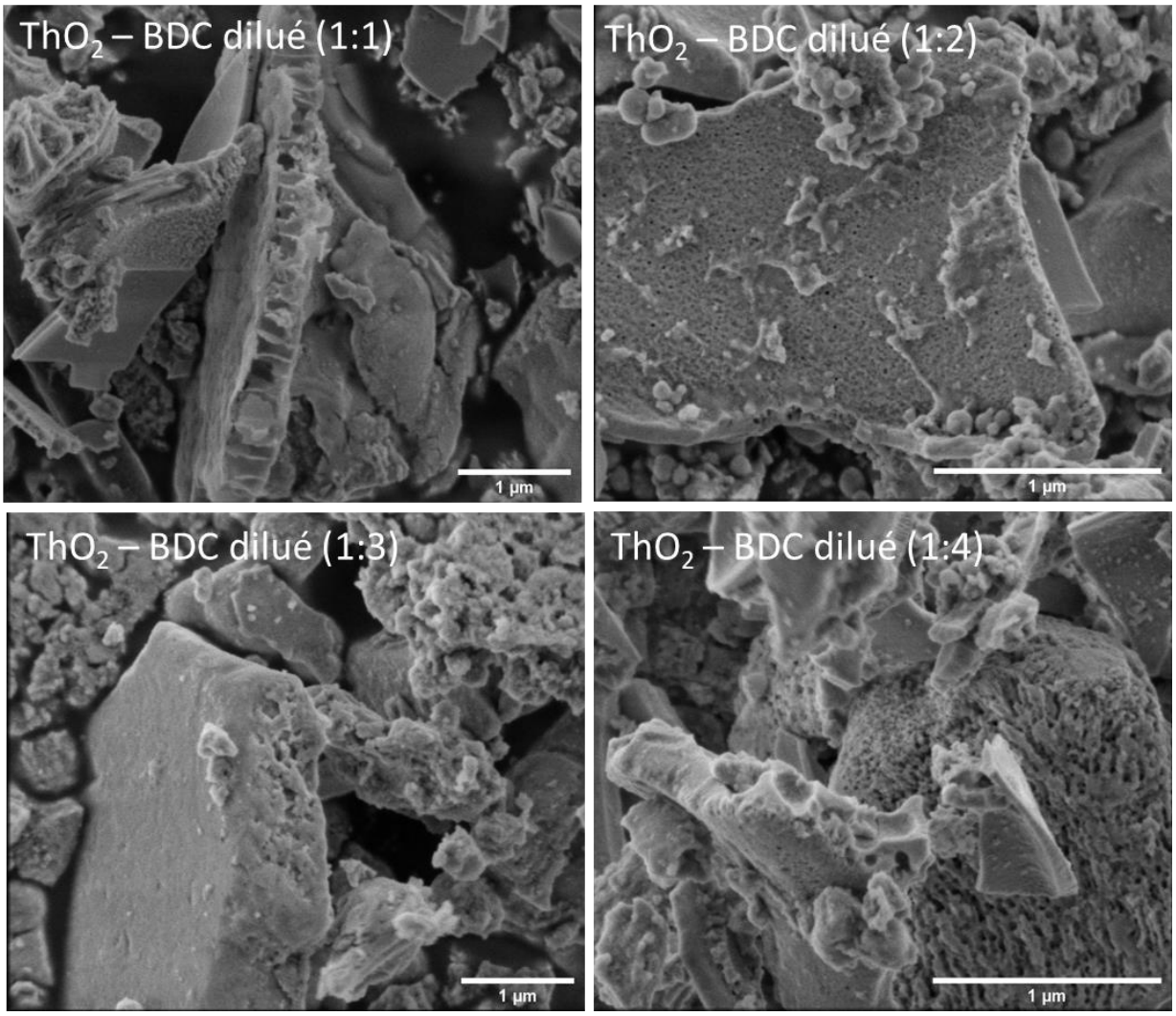


Figure A. 16. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'ThO2 de type cation-anion-cation en milieu dilué

A.4. 5. Assemblages des nanoparticule UO_2 – BTC

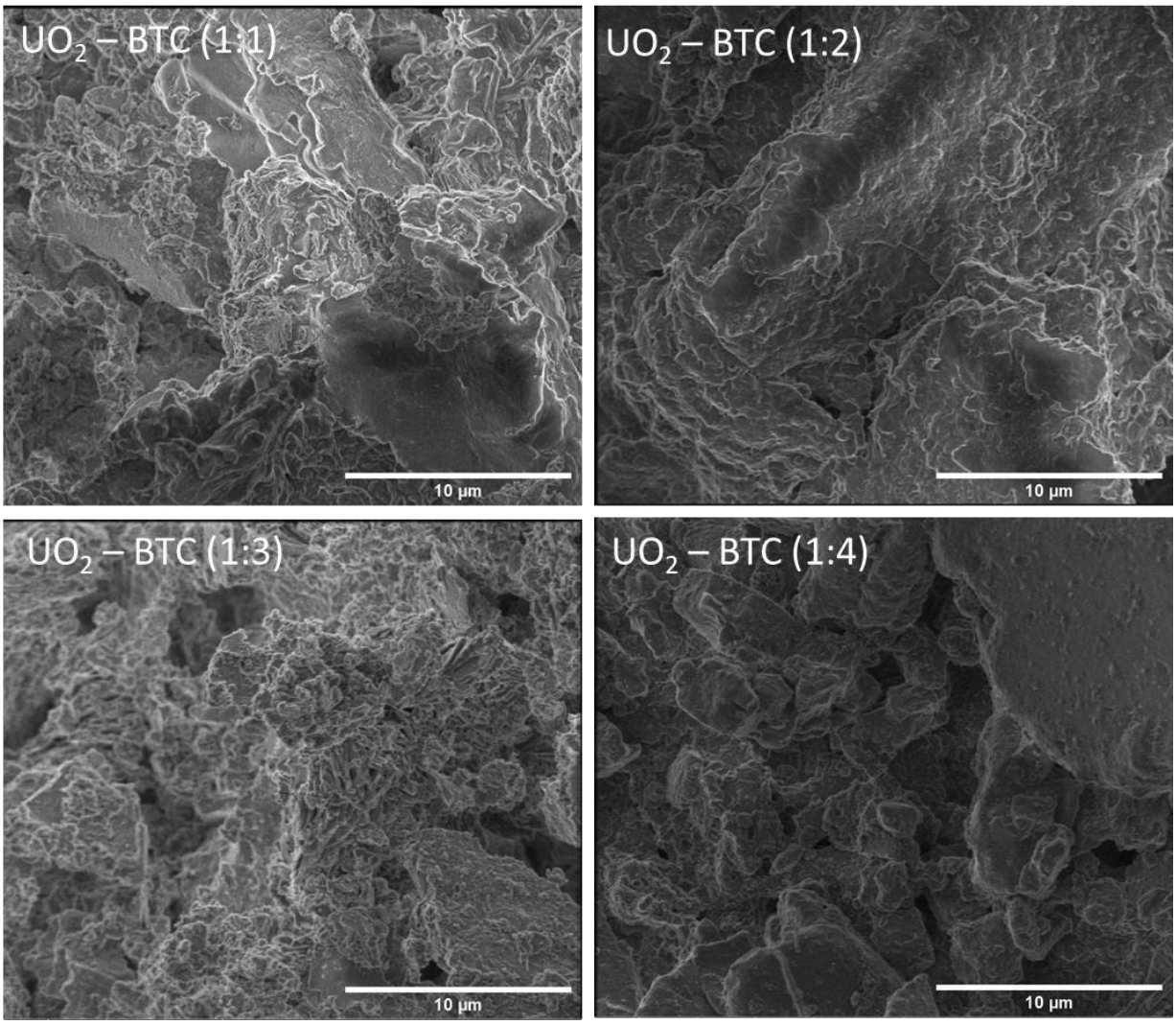


Figure A. 17. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'UO2 de type cation-anion-cation (anion : BTC)

A.4. 6. Assemblages des nanoparticule ThO_2 – BTC

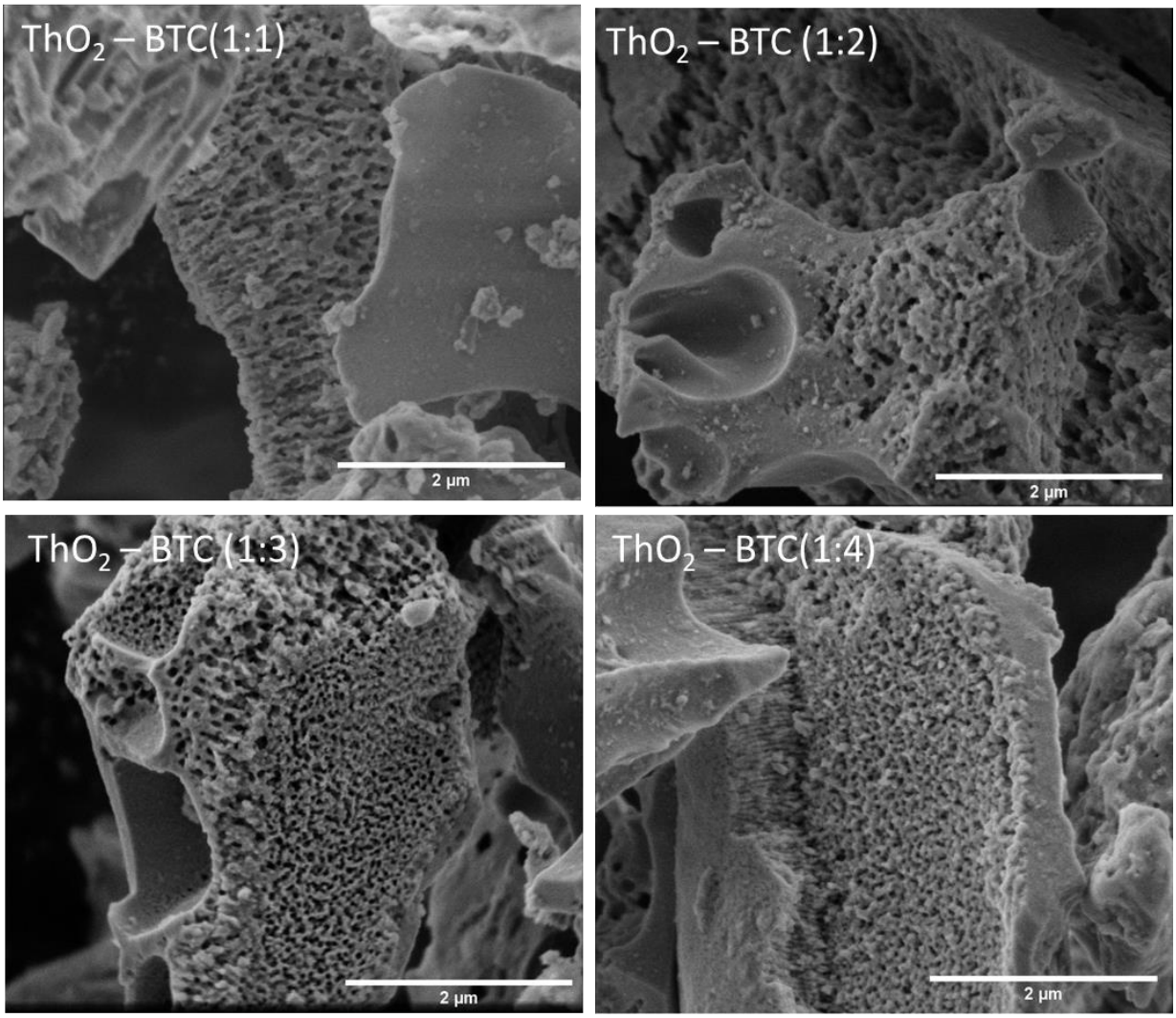


Figure A. 18. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'ThO2 de type cation-anion-cation (anion : BTC)

A.5. Analyse complémentaire du chapitre III

A.5.1. Images MEB de l'assemblage ionique mixte ThO_2 et d'UO_2 en présence de BDC sur gel de silice

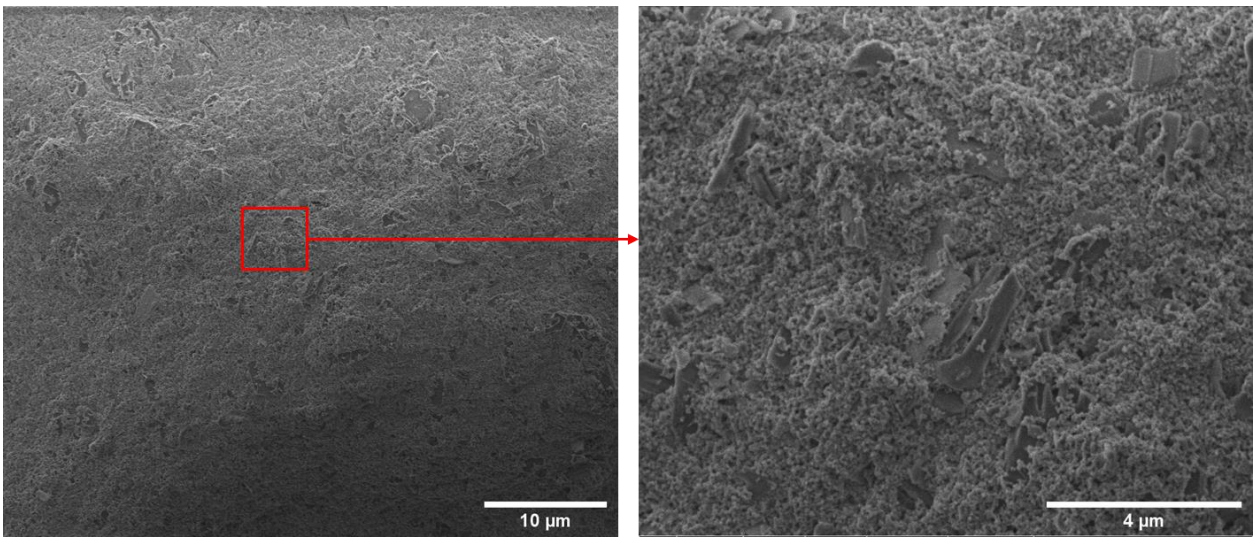


Figure A. 19. Images MEB des assemblages des nanoparticule d'UO2 et de ThO2 de type cation-anion-cation (anion : BDC) sur silice

A.5.4 Cartographies des assemblages mixtes U-Au

A.5.4.1. Cartographies de différentes zones du matériau U-Au 50%$_m$-50%$_m$ cation-anion

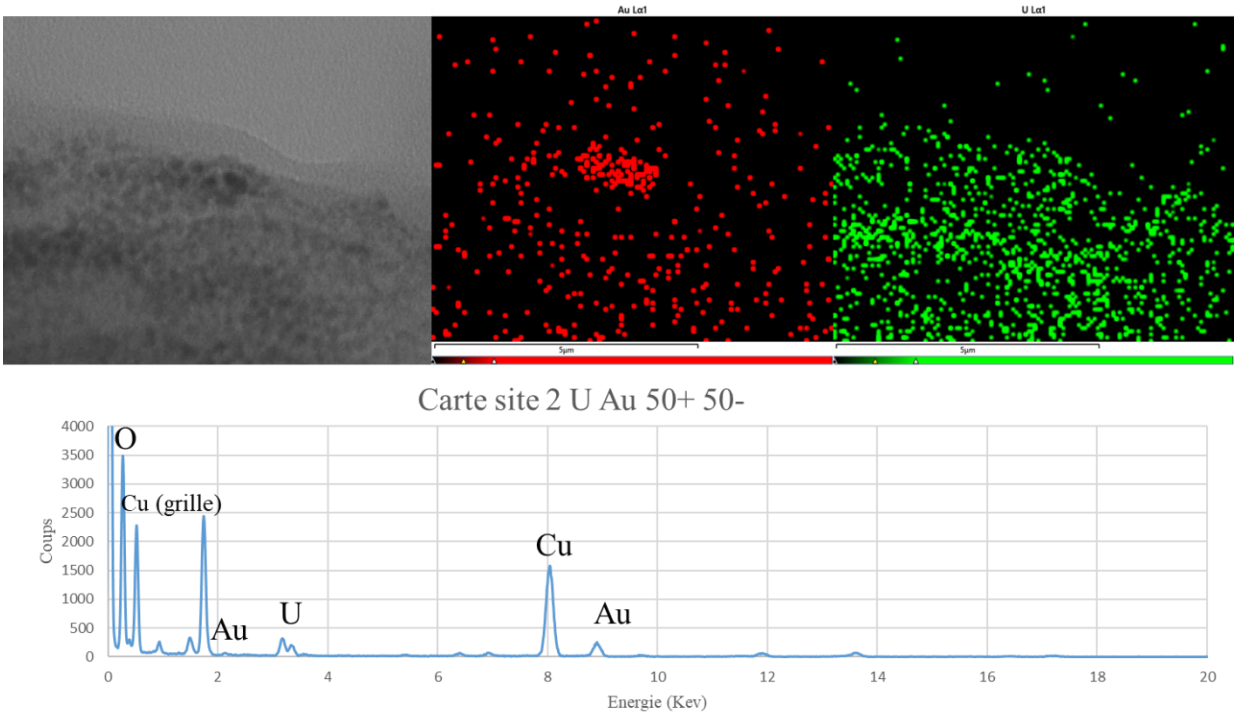


Figure A. 20. Cartographie du site 2 du matériau U-Au 50%m-50%m cation-anion

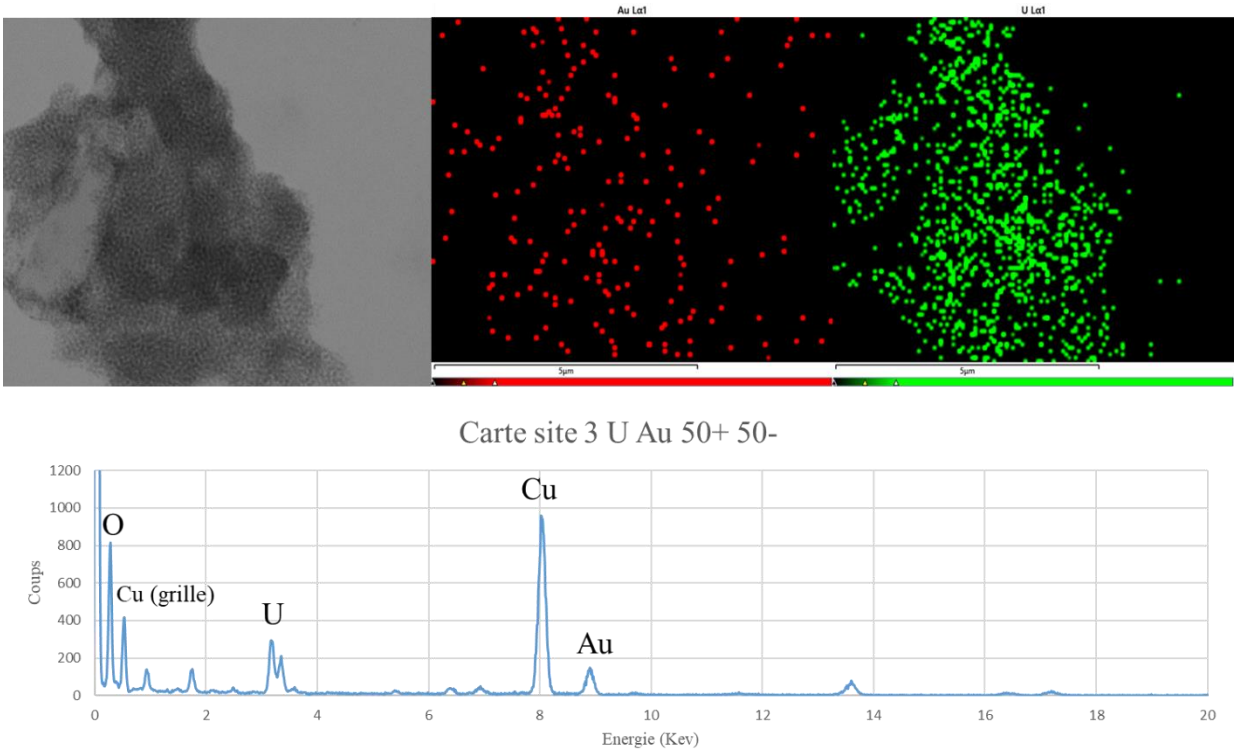


Figure A. 21. Cartographie du site 3 du matériau U-Au 50%m-50%m cation-anion

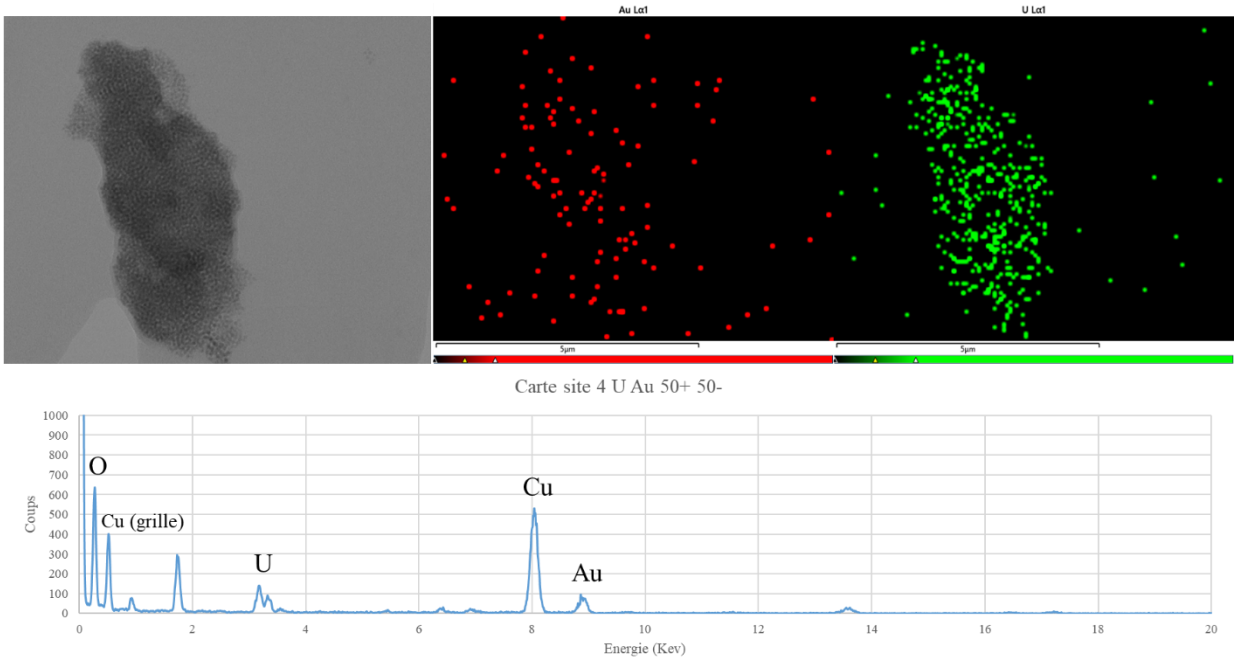


Figure A. 22. Cartographie du site 4 du matériau U-Au 50%m-50%m cation-anion

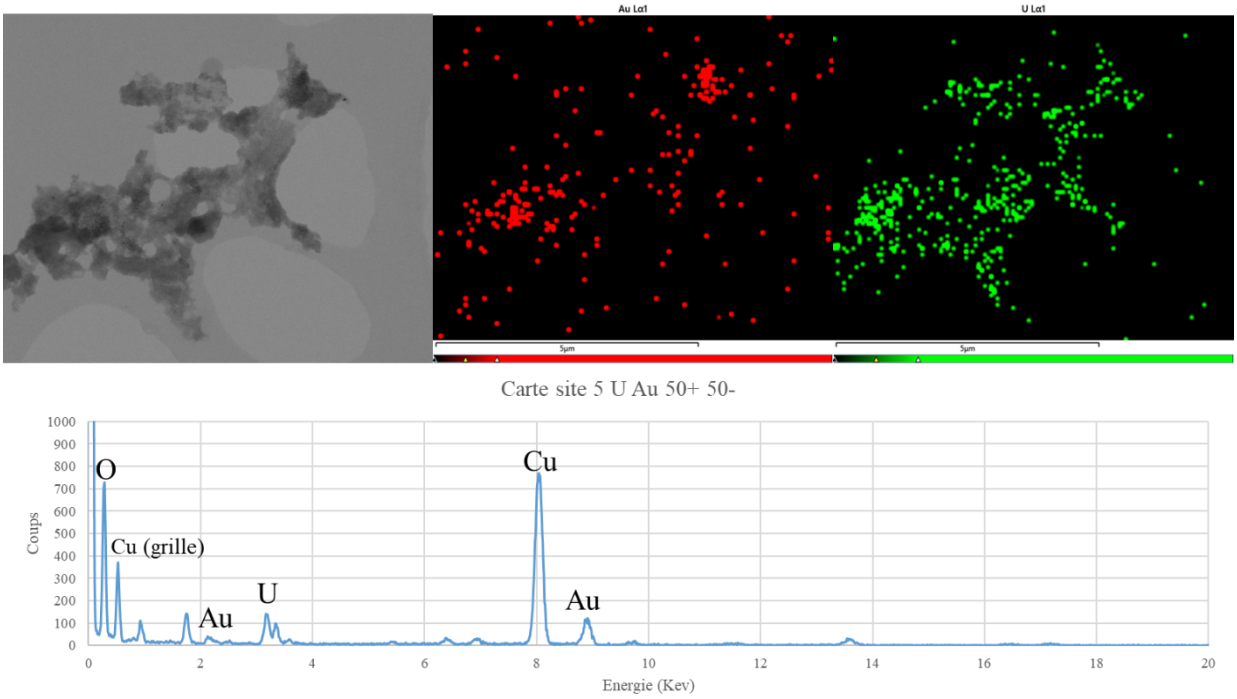


Figure A. 23. Cartographie du site 5 du matériau U-Au 50%m-50%m cation-anion

A.5.4.2. Cartographies de différentes zones du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion

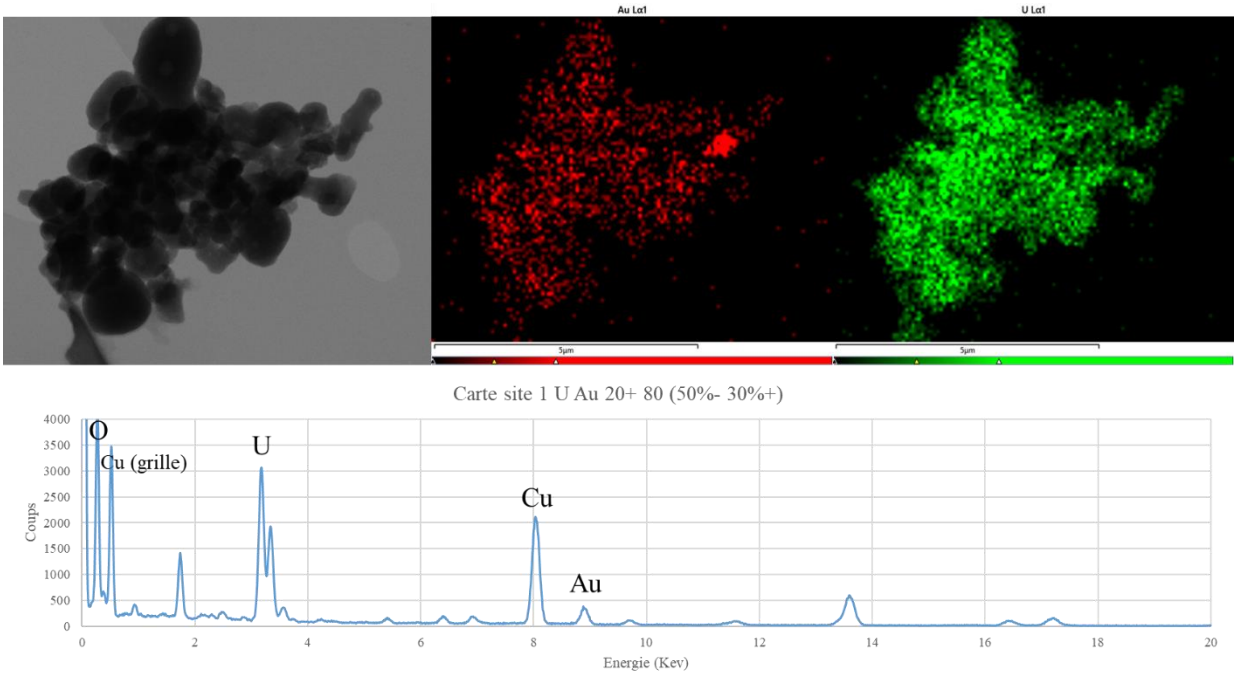


Figure A. 24. Cartographie du site 1 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion

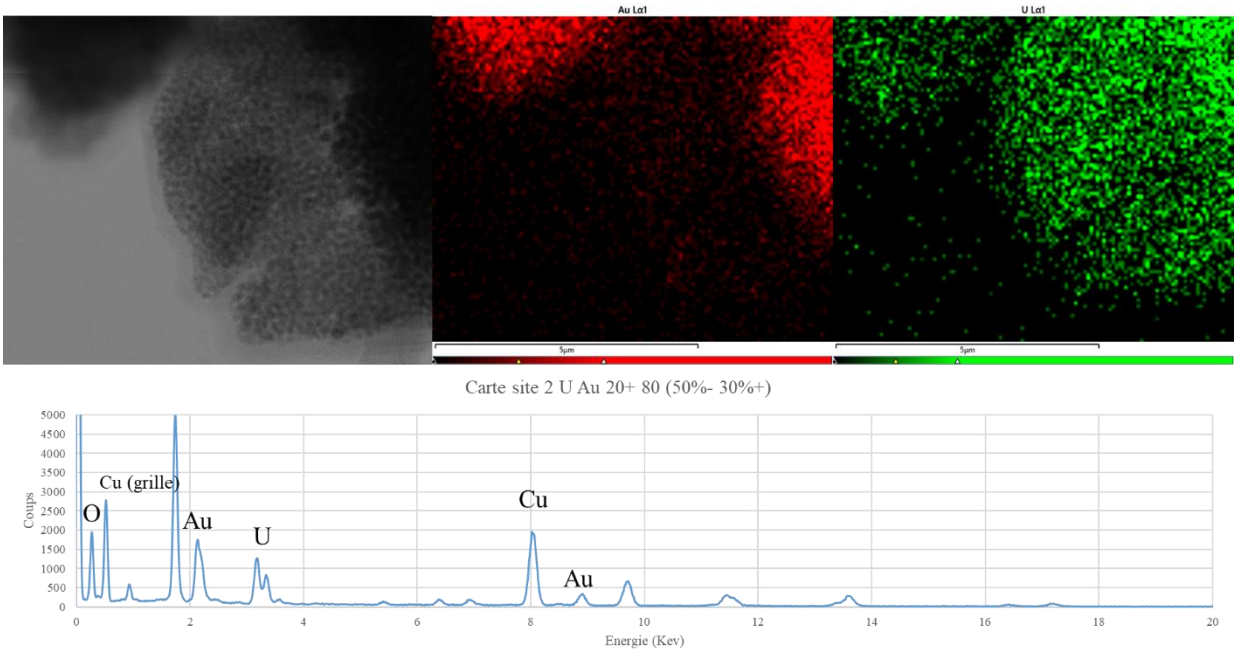


Figure A. 25. Cartographie du site 2 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion

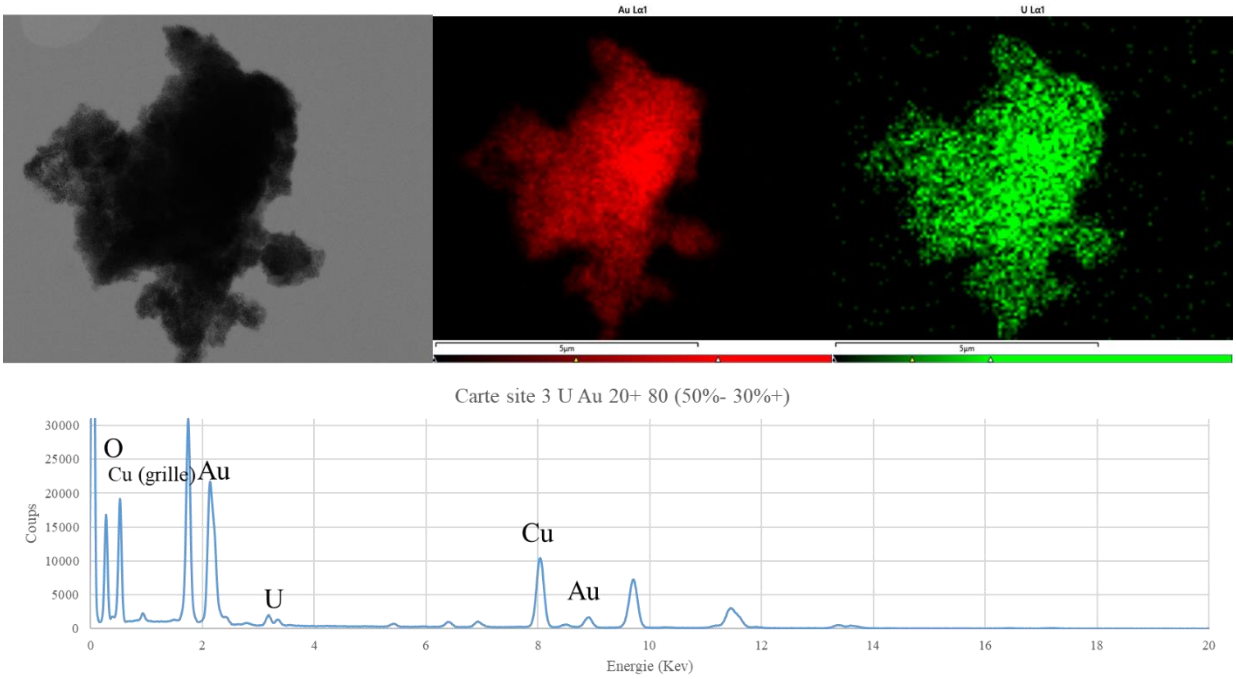


Figure A. 26. Cartographie du site 3 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion

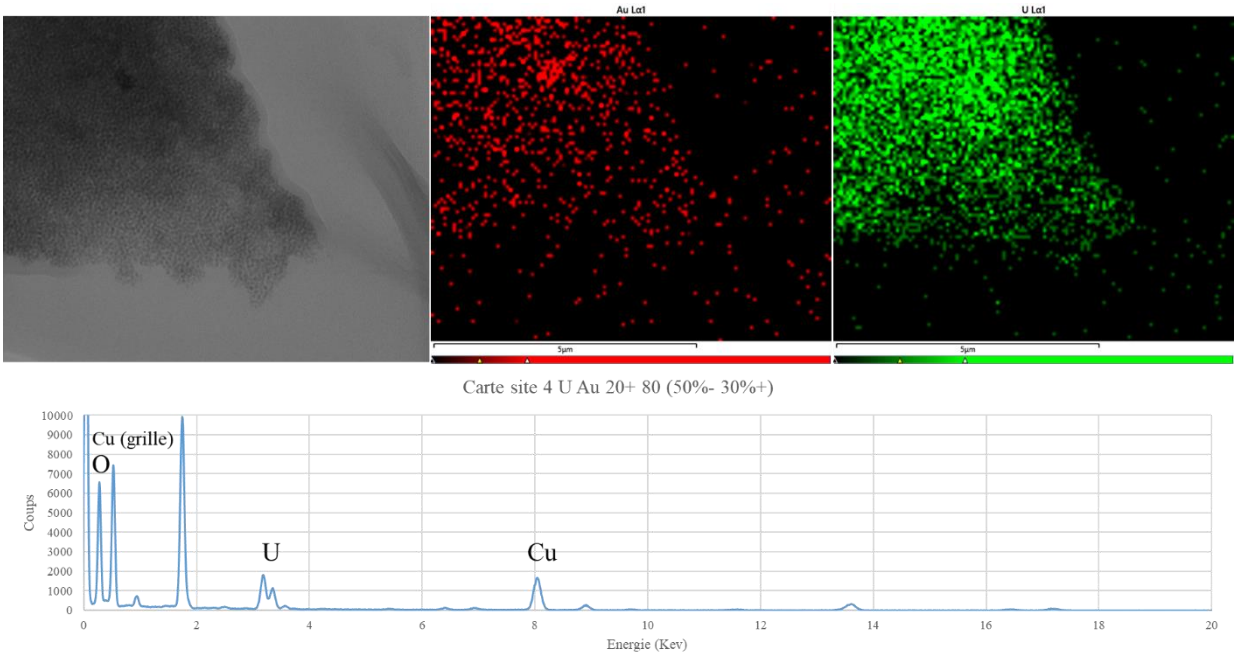


Figure A. 27. Cartographie du site 4 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion

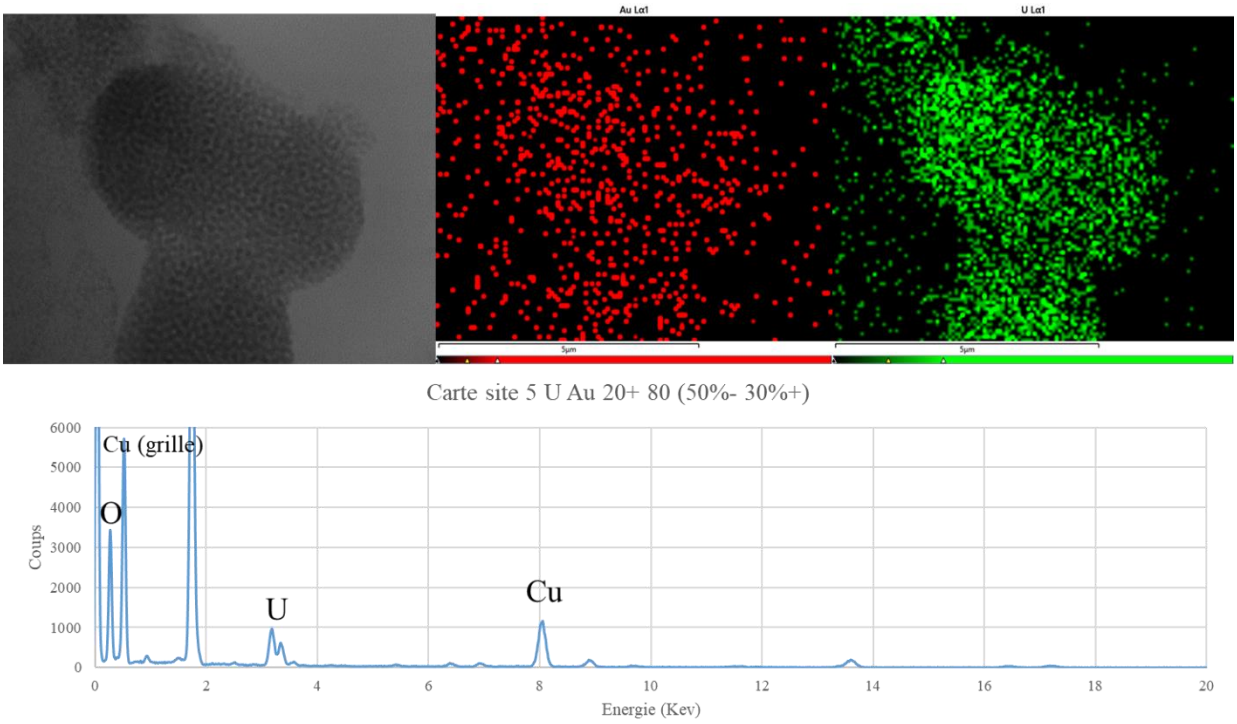


Figure A. 28. Cartographie du site 5 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion

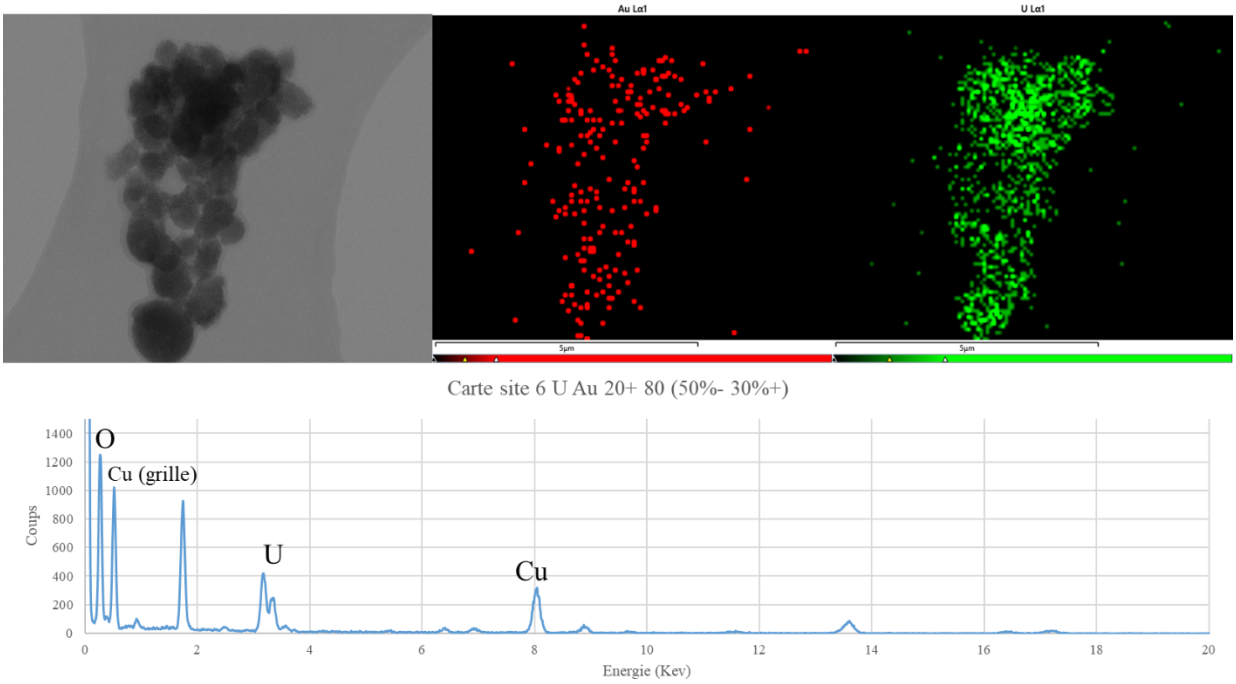


Figure A. 29. Cartographie du site 6 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion

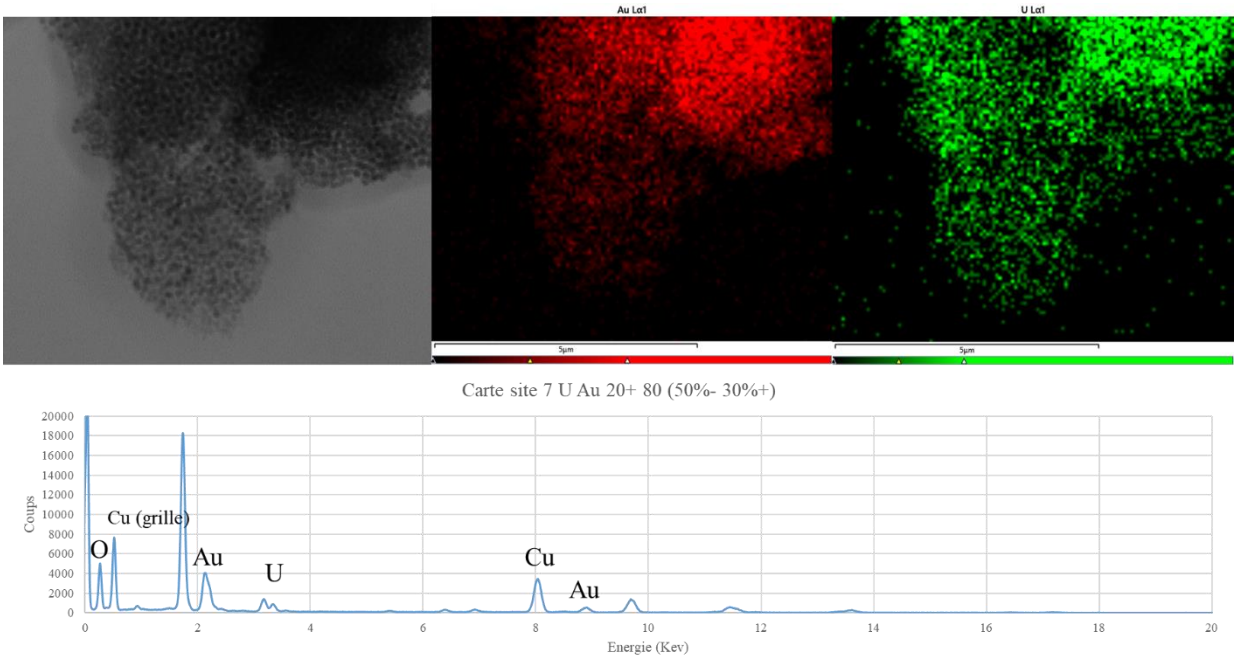


Figure A. 30. Cartographie du site 7 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion

A.5.4.3. Cartographies de différentes zones du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation

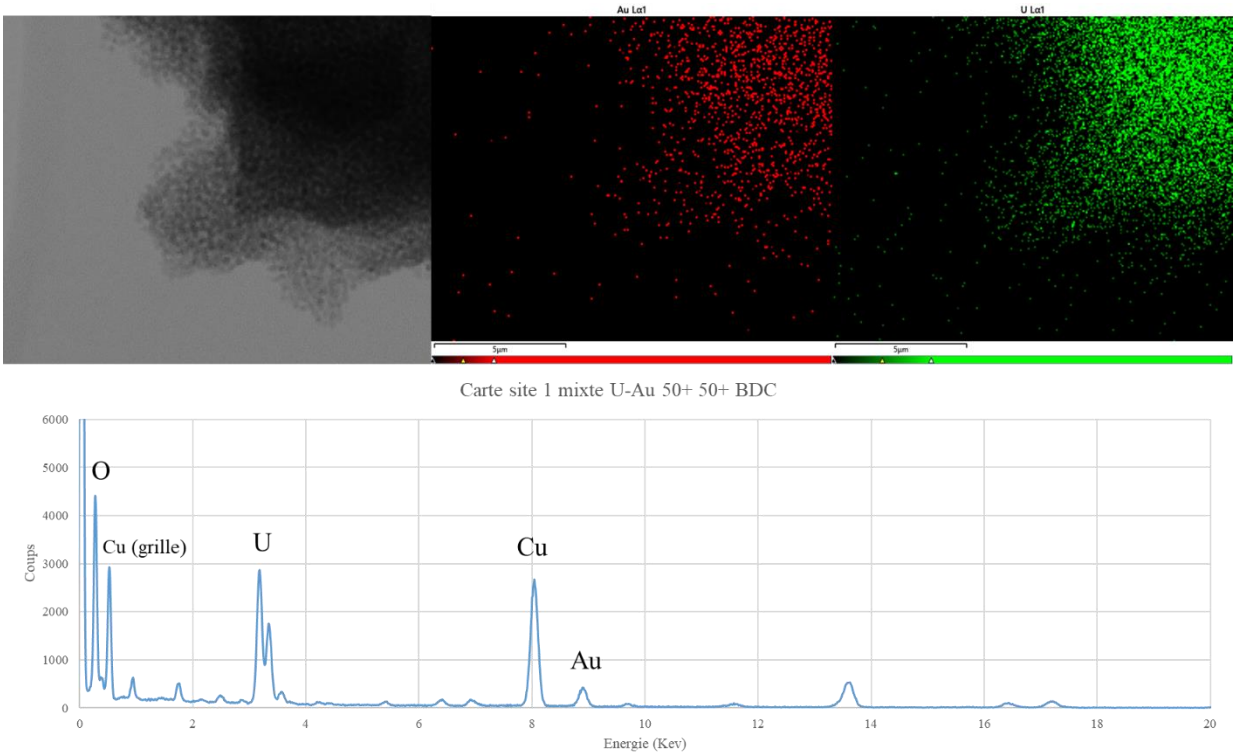


Figure A. 31. Cartographie du site 1 du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation

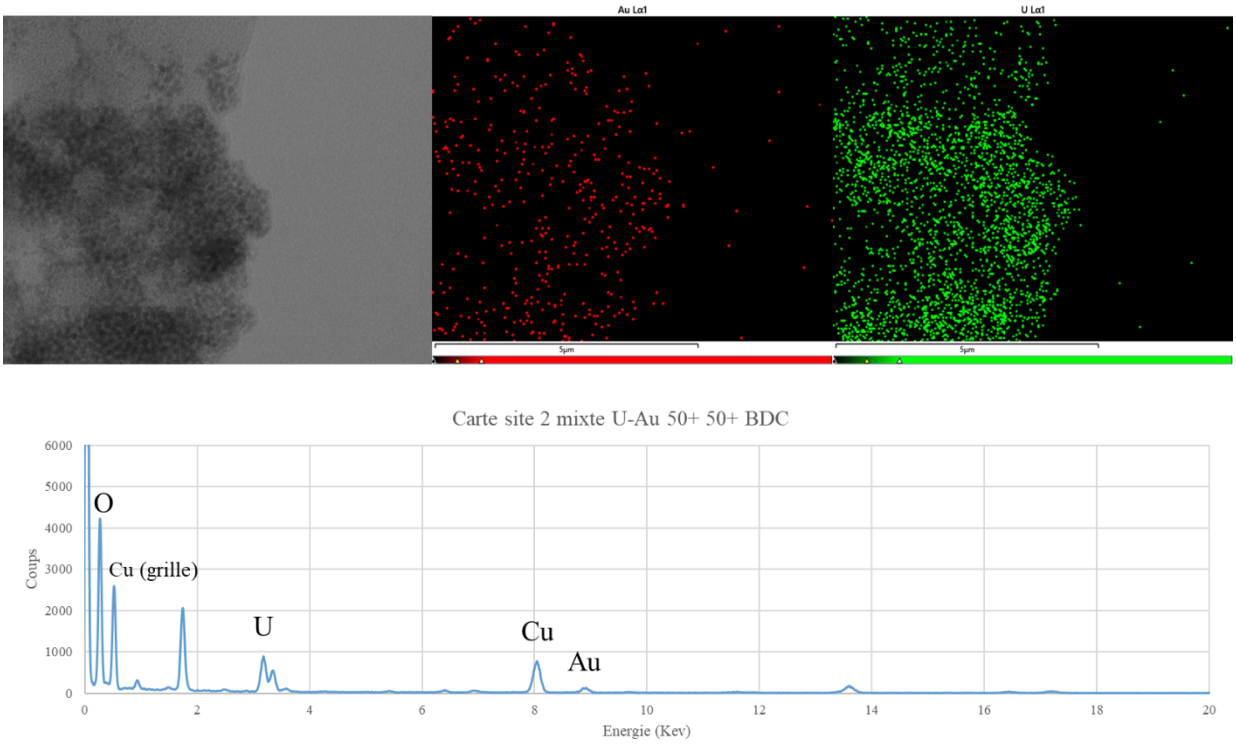


Figure A. 32. Cartographie du site 2 du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation

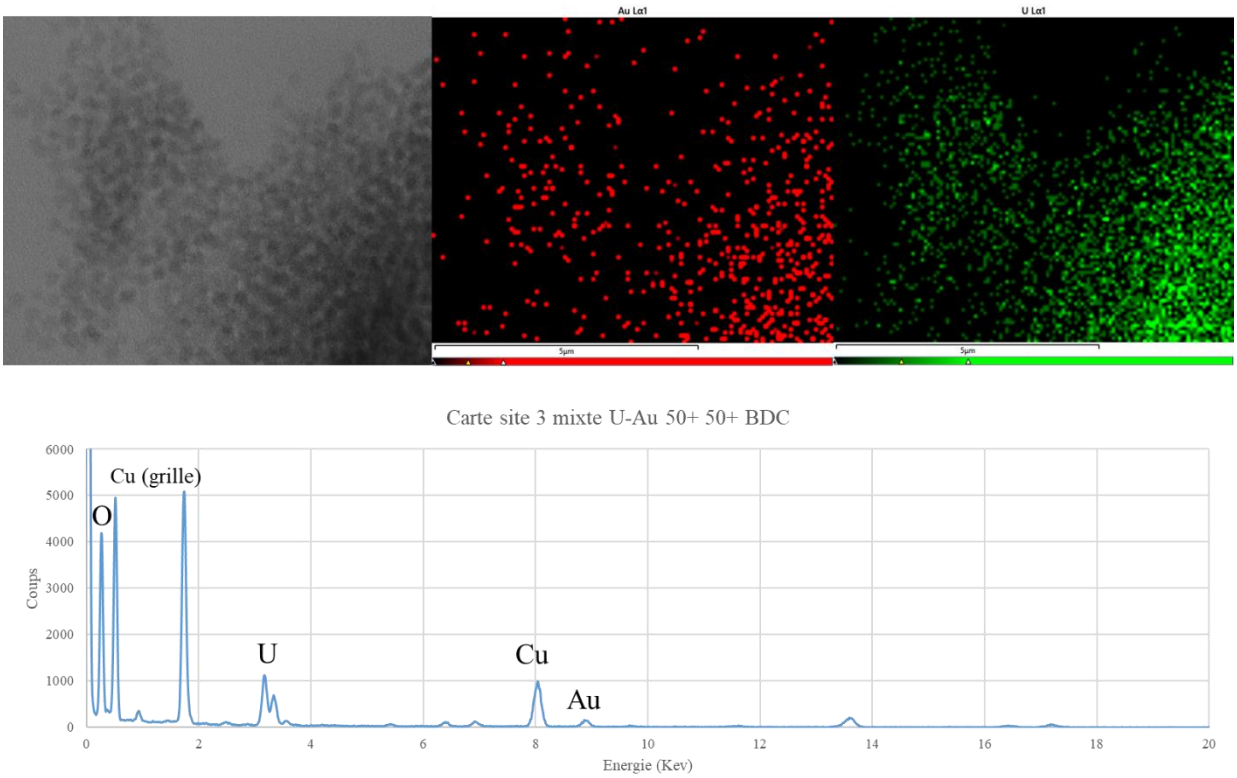


Figure A. 33. Cartographie du site 3 du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation

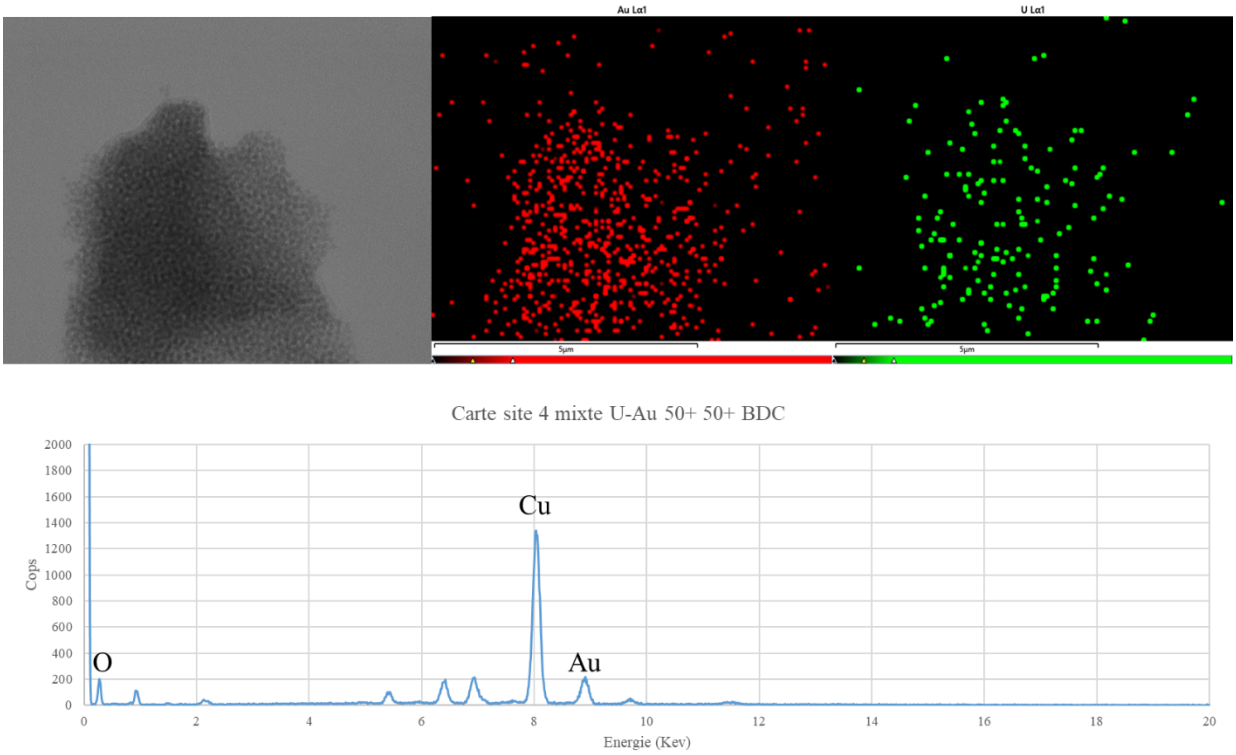


Figure A. 34. Cartographie du site 4 du matériau de U-Au 50%m-50%m cation-anion-cation

A.5.4.4. Cartographies de différentes zones du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion-cation

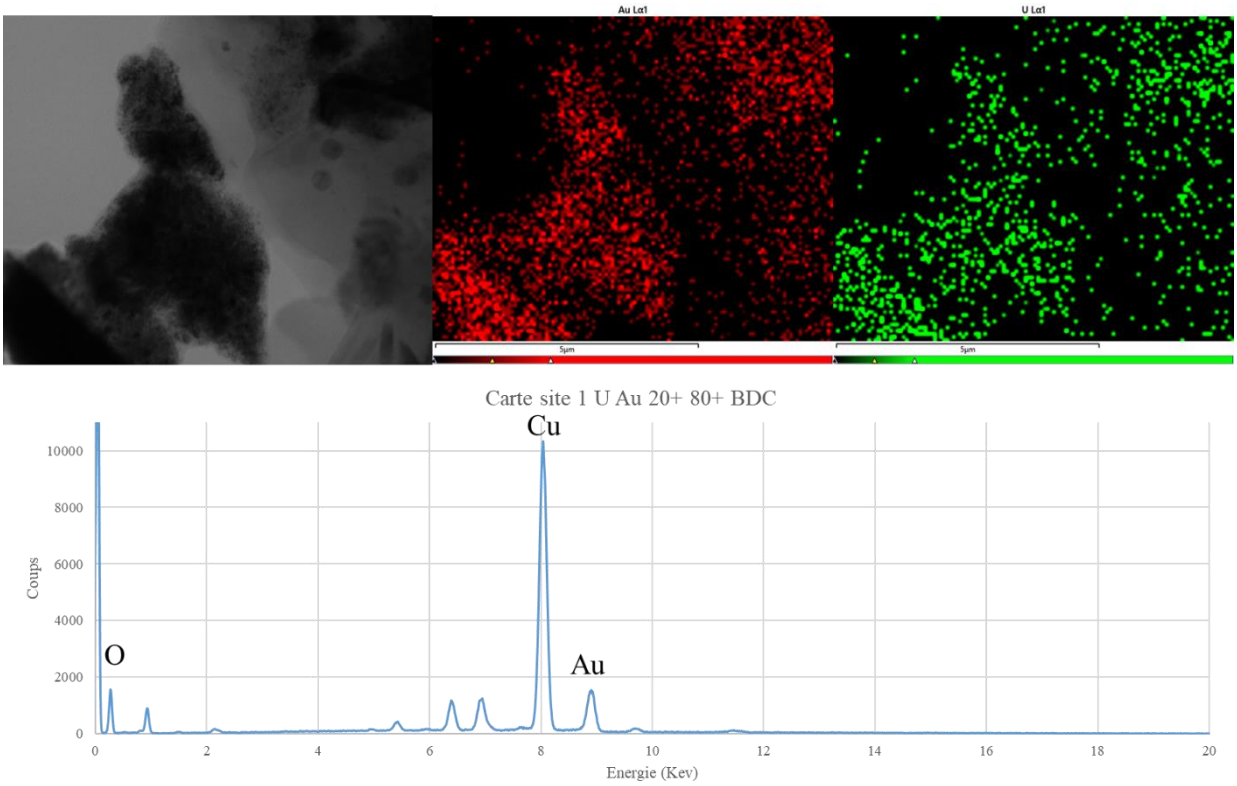


Figure A. 35. Cartographie du site 1 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion-cation

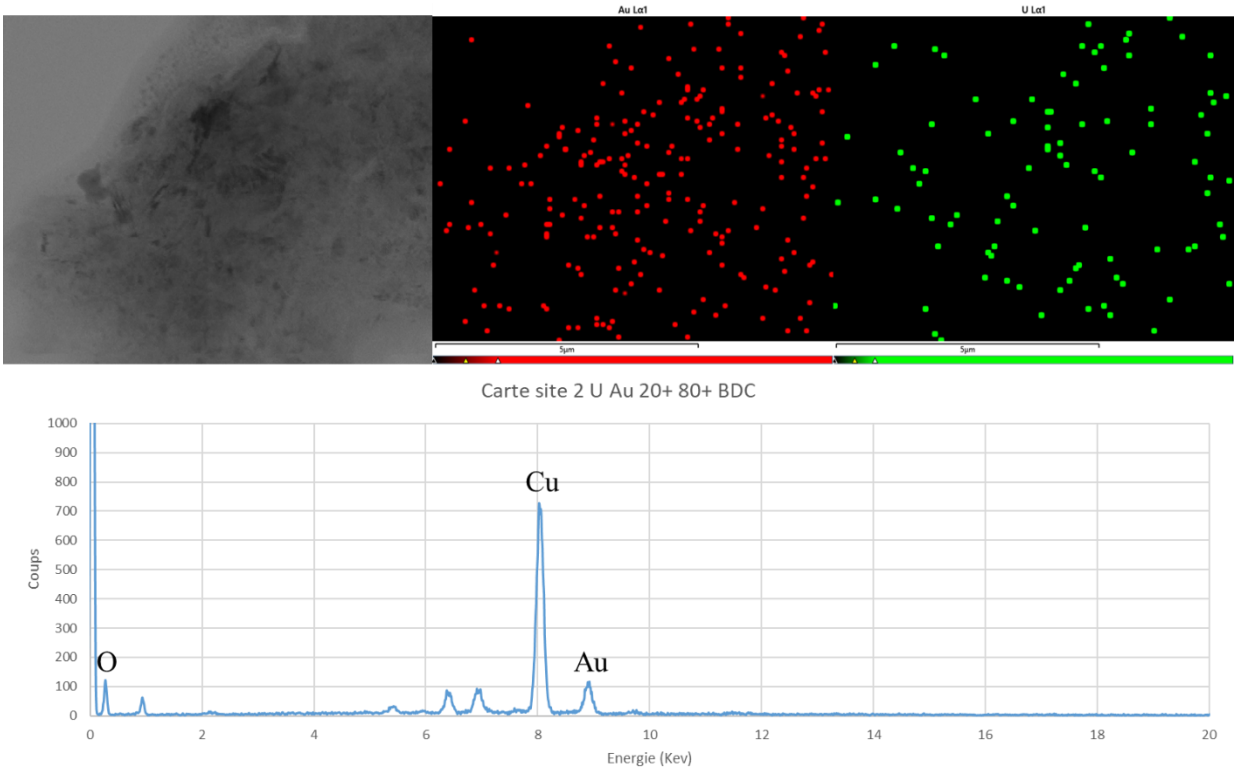


Figure A. 36. Cartographie du site 2 du matériau de U-Au 20%m-80%m cation-anion-cation

A.6. Analyse complémentaire du chapitre IV

A.6.1 Analyse DRX brut du matériau lamellaire obtenus avec l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique

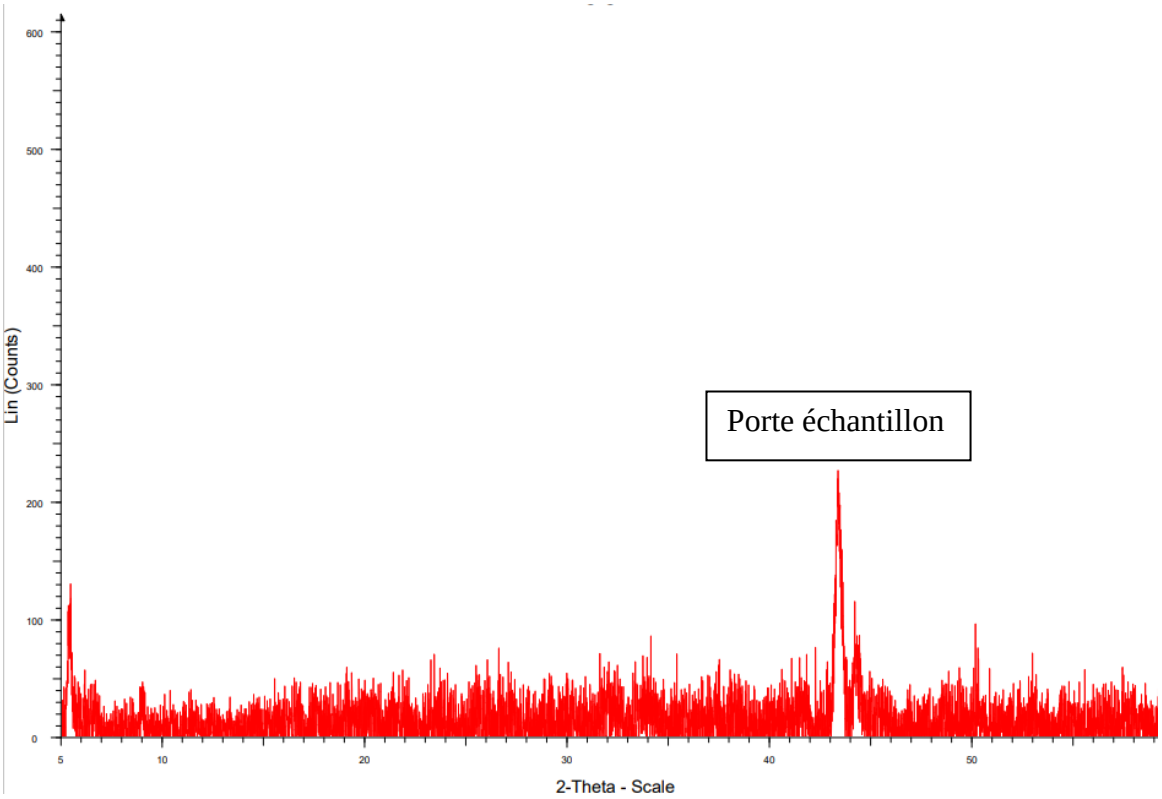


Figure A. 37. Diffractogramme brut du matériau lamellaire obtenus avec l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique

A.6.2. Images et profils de gris des matériaux lamellaires à bases des ligands Acide 1,4-Phénylène di acrylique et Acide 4,4'-Stilbène di carboxylique

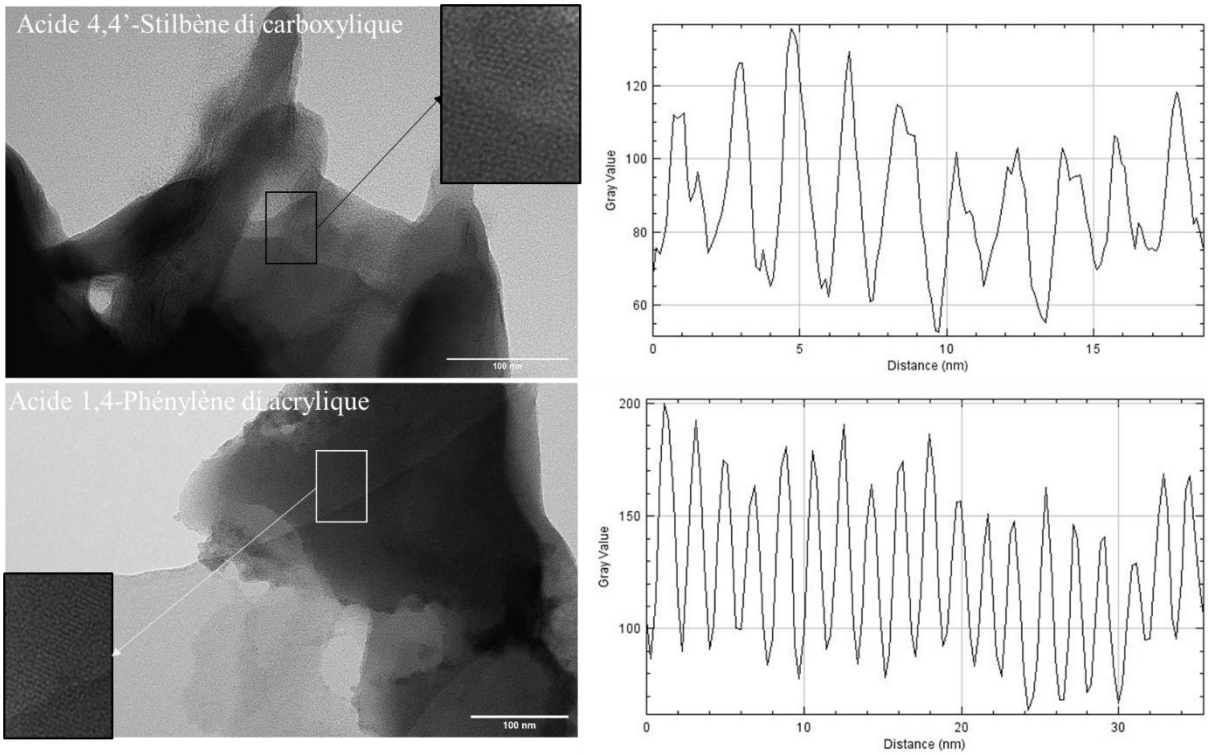


Figure A. 38. Images TEM et profils de gris des matériaux lamellaires à bases des ligands Acide 1,4-Phénylène di acrylique et Acide 4,4'-Stilbène di carboxylique

Résumé :

L'élaboration de matériaux modèle mixtes est une étape clé dans de nombreux domaines de recherche permettant l'étude et la compréhension de nombreux phénomènes. Ces matériaux mixtes modèle peuvent être élaborés par différentes méthodes et structurés à différentes échelles (micrométrique, nanométrique ou atomique). Cette étude propose de mettre en application des méthodes d'élaboration innovantes pour former des matériaux modèles structurés à l'échelle nanométrique à base de nanoparticules d'oxydes d'actinides. En particulier, une méthode d'assemblage directe a été envisagée ainsi que des méthodes d'assemblages basées sur la création de liaisons covalentes ou électrostatiques entre des nanoparticules préformées. La méthode directe repose sur un protocole de synthèse robuste et reproductible permettant l'obtention de matériaux hybrides à base de nano-oxyde d'uranium constitués de feuillets nanométriques lamellaires. L'étude multiparamétrique a permis de mettre en évidence que la température de synthèse et la taille des molécules organiques utilisées permettent un contrôle fin de la structure lamellaire ainsi que de l'espacement inter-feuillets. Les protocoles d'assemblages de type covalent et électrostatique, développés dans cette étude, ont permis l'obtention de matériaux hybrides mono-métalliques (UO_2, ThO_2 et Au) et hétéro-métalliques (UO_2-ThO_2 et UO_2-Au). Les observations effectuées mettent en avant une morphologie caractéristique liée à la nature des nanoparticules. De plus, il a été démontré que, dans le cas de UO_2, la morphologie peut être modulée au travers des conditions opératoires. Finalement, les premiers essais réalisés sur les assemblages mixtes ont en revanche montré un phénomène de ségrégation de phase.

Abstract :

The development of mixed model materials is a key step in many fields of research allowing the understanding of many phenomena. These mixed model materials can be elaborated by different methods and structured at different scales (micrometric, nanometric or atomic). This study proposes to apply innovative elaboration methods to form model materials structured at the nanometric scale based on actinide oxide nanoparticles. In particular, a direct assembly method has been considered as well as assembly methods based on the creation of covalent or electrostatic bonds between preformed nanoparticles. The direct method is based on a robust and reproducible synthesis protocol that allows hybrid materials based on uranium nano-oxide made up of lamellar nanometric sheets to be obtained. The multiparametric study showed that the synthesis temperature and the size of the organic molecules used allow a fine control of the lamellar structure as well as of the interleaf spacing. The covalent and electrostatic type assembly protocols developed in this study allowed to obtain mono-metallic (UO2, ThO2 and Au) and hetero-metallic (UO2-ThO2 and UO2-Au) hybrid materials. The observations carried out highlight a characteristic morphology related to the nature of the nano particles. Moreover, it has been shown that, in the case of UO2, the morphology can be modulated through the operating conditions. Finally, the first tests carried out on mixed assemblies showed a phenomenon of phase segregation.