



UNIVERSITÉ EVRY VAL D'ESSONNE

Ecole Doctorale Science & Ingénierie

NNT : 2011EVRY0019

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 12 Janvier 2012

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université d'Evry Val d'Essonne

Discipline ou Spécialité : CHIMIE DES MATERIAUX

par :

Coralie GAULARD

INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUR L'ALTERATION DE LA MATRICE UO₂ DU COMBUSTIBLE IRRADIE EN SITUATION DE STOCKAGE

COMPOSITION DU JURY

Président :	M. FERON Damien	CEA Saclay
Rapporteur :	M. DEVILLIERS Didier	Université Pierre et Marie Curie
Rapporteur :	M. DESLOUIS Claude	Université Pierre et Marie Curie
Examineur :	M. SPAHIU Kastriot	SKB Stockholm
Examinatrice :	Mme GRUET Nathalie	CEA Saclay
Examinatrice :	Mme MARTIN Christelle	ANDRA
Directrice de thèse :	Mme CHAUSSE Annie	Université Evry Val d'Essonne

Résumé

Dans le cadre de la loi programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs du 28 Juin 2006, la France a choisi comme solution de référence le retraitement de ses combustibles usés et le stockage en milieu géologique profond des déchets ultimes vitrifiés. Néanmoins, les études relatives à un stockage direct des combustibles usés se poursuivent par mesure de précaution. Le concept de stockage prévoit de conditionner les assemblages de combustibles usés dans un surconteneur en acier dont l'étanchéité est garantie sur une durée spécifiée de l'ordre de 10 000 ans. L'arrivée d'eau au contact du combustible après dégradation du conteneur initie les processus de dégradation de la matrice UO_2 conduisant au relâchement des radionucléides. Il est de ce fait, important de connaître et de comprendre le mécanisme d'altération de la matrice UO_2 . Pour cela, des techniques électrochimiques (voltammétries cyclique et linéaire) couplées à des techniques de caractérisation du solide et de la solution (XPS, ICP-MS) ont été utilisées.

Une étude thermodynamique et bibliographique du système $\text{U(VI)/UO}_2(\text{s})$ a permis de mettre en évidence l'influence des conditions physico-chimiques de la solution sur le système, et de mettre en évidence les différents mécanismes proposés pour décrire l'oxydation/dissolution d' UO_2 dans différents milieux (non-complexant, carbonaté et argileux). L'étude de l'oxydation/dissolution d' UO_2 en milieu acide non-complexant (NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $\text{pH} = 3$), milieu où le couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$ prédomine et où la formation de précipités est limitée voire évitée, a mis en évidence un mécanisme en deux étapes électrochimiques et un modèle caractéristique de l'oxydation d' UO_2 en milieu acide non-complexant. Ensuite, l'étude en milieu neutre non-complexant (NaCl 0,05 mol/L à $\text{pH} = 7,5$) a mis en évidence un mécanisme en deux étapes électrochimiques et une étape chimique (EEC) dans lequel les deux étapes électrochimiques sont similaires à celles proposées en milieu acide. Enfin, une première approche de l'oxydation/dissolution d' UO_2 a été réalisée en milieu carbonaté (NaCl 0,05 mol/L + NaHCO_3 2.10^{-3} mol/L à $\text{pH} = 7,5$) puis en présence d'une phase argileuse (MX80) dans la solution d'étude. Ces études ont respectivement montré l'influence des carbonates et de la MX80 sur la dissolution du dioxyde d'uranium.

Mots-clés : Dioxyde d'uranium, mécanisme d'oxydation et de dissolution du dioxyde d'uranium, milieu triflate, milieu carbonate, MX80, voltammétrie cyclique, électrode à disque tournant, XPS et ICP-MS.

Abstract

Within the framework of the geological disposal of spent nuclear fuel, research on the long term behavior of spent fuel is undertaken and in particular the study of mechanisms of UO_2 oxidation and dissolution in water-saturated host rock. Under the law program on the sustainable management of radioactive materials and waste of June 28, 2006, France was chose as the reference solution the retreatment of spent fuel and disposal in deep geological repository of vitrified final waste. Nevertheless, studies on a direct disposal of spent fuel will continue for safety. The disposal concept provides for conditioning spent fuel in a steel container whose seal is guaranteed for a period specified in the order of 10,000 years. It is also reasonable to assume that the groundwater comes into contact with the fuel after the deterioration of container and lead to the UO_2 matrix degradation and the release of radionuclides. The oxidation/dissolution of UO_2 has been studied by means electrochemical methods coupled to XPS and ICP-MS measurements.

A thermodynamic and bibliographic study of $\text{U(VI)/UO}_2(\text{s})$ system allowed to show the effect of the physical and chemical conditions of the solution on the system, and to show the different mechanisms proposed to describe the oxidation and the dissolution of the uranium dioxide in different media (non-complexing, carbonate and clay). The study of the oxidation/dissolution of UO_2 in acidic and non-complexing media (0.1 mol/L NaCF_3SO_3 , pH = 3), where $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2(\text{s})$ predominates and the formation of precipitates is limited or even avoided, showed a mechanism with two electrochemical steps and a model characteristic of UO_2 oxidation in acidic non-complexing media. Then, the study in neutral non-complexing media (0.05 mol/L NaCl , pH = 7.5) showed a mechanism with two electrochemical steps and one chemical step (EEC) in which both electrochemical steps are similar to those proposed in acidic media. Finally, a first approach of the UO_2 oxidation/dissolution was carried out in carbonate media (0.05 mol/L NaCl + 2×10^{-3} mol/L NaHCO_3 , pH = 7.5) and in the presence of clay (MX80) in the solution. These studies have respectively shown the influence of carbonates and MX80 on the dissolution of uranium dioxide.

Keywords : Uranium dioxide, mechanism of oxidation and dissolution of uranium dioxide, triflate solution, carbonate solution, MX80, cyclic voltammetry, rotating disc electrode, XPS and ICP-MS.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Commissariat à l'Énergie Atomique, au Laboratoire de Mesures et de Modélisation de la Migration des Radionucléides (CEA/DEN/DANS/DPC/SECR/L3MR) et a été financée par l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA/DRD/CM). Je tiens à remercier Thierry Advocat et Stéphane Schumacher, chefs de service du SECR (CEA Saclay) et à l'ANDRA, ainsi que Cécile Ferry, chef du laboratoire L3MR, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans d'excellentes conditions et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie Damien Feron, Ingénieur au CEA Saclay, d'avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie également Claude Deslouis, professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie, et Didier Devilliers, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, pour avoir accepté de rapporter cette thèse et pour les nombreux commentaires et remarques qu'ils y ont apportés. J'associe à ces remerciements Kastriot Spahiu, professeur à l'Université de Chalmers (Suède), pour sa participation à ce jury.

Mes remerciements vont également à ma directrice de thèse, Annie Chaussé, professeur à l'Université d'Evry Val d'Essonne pour avoir su, tout au long de ces trois années, regarder mon travail avec un regard neuf.

J'adresse mes remerciements à Christelle Martin, ingénieur de recherche à l'Andra, pour son encadrement et son suivi. Mes remerciements vont aussi à Didier Crusset, ingénieur de recherche à l'Andra, pour son intérêt porté à mon sujet et pour les nombreuses questions soulevées lors des réunions qui ont pu faire avancer le débat.

Je remercie sincèrement, Nathalie Gruet, ingénieur de recherche au CEA Saclay, pour son encadrement, son suivi et son soutien au jour le jour. Je tiens à la remercier pour son implication dans ce travail, son aide et sa grande disponibilité. Cette thèse n'aurait sûrement pas été la même sans ton précieux soutien au niveau scientifique, professionnel mais aussi personnel. J'ai appris énormément de choses à tes côtés et je t'en remercie. J'espère avoir fait honneur à ton travail titanesque qui m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.

Je remercie les membres de l'équipe PRECCI, Jean, Cécile, Delphine et Jacques, pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Un grand merci à Frédéric Miserque pour sa disponibilité, pour sa gentillesse et pour son soutien. Sans ton aide précieuse et ton temps, je n'aurais sûrement pas pu aboutir à des résultats aussi intéressants. Lors de cette thèse, j'ai aussi pu bénéficier de l'aide précieuse de Pierre Vitorge, de Dominique You et de Vincent Vivier pour leur aide sur le modèle, ainsi que de René Brennetot pour l'ICP-MS.

Je remercie également Nathalie pour ces précieux conseils, entre autres, sur les batchs, Céline, Marie et Catherine pour leur aide lors des essais ICP-MS, Jacques et Patrick pour leur aide avec la scintillation liquide et pour m'avoir permis de ne pas mourir de trouille en zone. Merci aussi à Guillaume pour ces nombreux coups de main avec la chromato et la spectro UV. Merci à Virginie pour avoir été là dans les bons comme dans les moments un peu moins sympa et pour toujours avoir eu une oreille attentive. Un grand merci aussi à Raphaël et Aurélie pour leur bonne humeur et leur soutien dans le labo dans un premier temps et à l'extérieur après leur départ très dur pour moi.

Merci à l'ensemble des membres du L3MR et du LECNA pour leur bonne humeur, leur accueil, et pour avoir contribué à la réussite de cette thèse.

Un très grand merci à mes amis Simon, Marie, Axel, Clo, la Belgique, Flo, Emilie et ceux que j'oublie, pour votre regard extérieur et pour m'avoir permis de souvent me changer les idées. Un grand merci aussi à ma famille, et en particulier mes parents, Cédric, Isa et Marie, pour avoir toujours cru en moi (même souvent plus que moi) et pour m'avoir toujours encouragé à aller de l'avant.

Et cette thèse n'aurait sans doute pas aboutie ni même eu lieu sans le précieux soutien de mon mari, Charles. Un grand merci pour m'avoir soutenue et pour avoir supporté les moments de joie et de fou-rire tout comme les (longs) moments de doute. Tu m'as souvent permis de ne pas broyer que du noir (ni que de l'argile). Merci d'avoir toujours été là pour moi tout en te réalisant pleinement et tout en apportant à notre petite famille (qui deviendra grande) un confort et un bonheur sans faille.

Table des matières

RESUME	3
ABSTRACT	4
REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	7
Liste des tableaux	12
Liste des figures	14
Liste des annexes	22
INTRODUCTION	23
CHAPITRE I : ETUDE THERMODYNAMIQUE ET BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTEME	
U(VI)/UO₂(S)	29
I - LE DIOXYDE D'URANIUM ET LA CHIMIE DE L'URANIUM	31
I.1 – Le dioxyde d'uranium	31
I.2 – La chimie de l'uranium	33
I.2.a – Généralités.....	33
I.2.b – Degrés d'oxydation	33
I.2.c – Système U(VI)/U(IV) en solution aqueuse	34
I.2.d – Solubilité	37
I.2.e – Complexation	38
II – OXYDATION ET DISSOLUTION DU DIOXYDE D'URANIUM : ETAT DE L'ART	44
II.1 – Mécanismes décrivant l'oxydation/dissolution de l'UO₂	44

II.1.a – Etudes en milieu non-complexant.....	45
II.1.b – Etudes en milieu carbonaté.....	50
II.2 – Influence de la phase argileuse sur le comportement de l’UO₂.....	56
II.2.a – Effet du pH.....	58
II.2.b – Effet du milieu et de la concentration en uranium.....	61
II.2.c – Effet des complexants.....	61
III – CONCLUSION.....	63
CHAPITRE II : PROTOCOLES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR L’ETUDE DU SYSTEME U(VI)/UO₂(S).....	65
I – ESSAIS ELECTROCHIMIQUES.....	67
I.1 – Dispositif expérimental.....	67
I.1.a – Aperçu général du dispositif.....	67
I.1.b – Le système à trois électrodes.....	68
I.2 – Le protocole expérimental.....	72
I.2.a – Le prétraitement.....	72
I.2.b – Voltammétrie : Courbes Intensité-Potentiel.....	75
I.3 – Effet du milieu.....	76
II – CARACTERISATION DU SOLIDE ET DE LA SOLUTION.....	78
III – PROTOCOLE DES EXPERIENCES DE RETENTION.....	80
CHAPITRE III : ETUDE DE L’OXYDATION ET DE LA DISSOLUTION DU DIOXYDE D’URANIUM EN MILIEU ACIDE NON-COMPLEXANT.....	83
I - EFFET DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	85
I.1 - Détermination des réactions électrochimique impliquées dans l’oxydation du dioxyde d’uranium en milieu acide non-complexant.....	86

I.2 - Influence des paramètres électrochimiques expérimentaux.....	91
I.2.a - Maîtrise de l'état de surface initial du matériau.....	91
I.2.b - Effet de la vitesse de rotation (ω)	93
I.2.c - Effet de la vitesse de balayage (v).....	96
II - IDENTIFICATION DES DIFFERENTES ESPECES IMPLIQUEES DANS L'OXYDATION DU DIOXYDE D'URANIUM EN MILIEU ACIDE NON-COMPLEXANT	98
II.1 - Caractérisation de l'état de surface du dioxyde d'uranium par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	98
II.2 - Quantification de l'uranium en solution par spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS)	101
III - DETERMINATION DU MECANISME D'OXYDATION/DISSOLUTION DU DIOXYDE D'URANIUM EN MILIEU ACIDE NON-COMPLEXANT.....	103
IV - MODELISATION DE LA REACTION D'OXYDATION/DISSOLUTION DE L'UO₂ EN MILIEU ACIDE NON-COMPLEXANT	104
IV.1 - Schématisation de l'état de surface du matériau	104
IV.2 - Mise en équation du système.....	105
IV.3 - Ajustement du modèle proposé aux expériences	107
IV.4 - Détermination de la constante de vitesse standard k_s^0	112
IV.5 - Comparaison de notre modèle avec la littérature.....	113
V - EFFET DU PH EN MILIEU ACIDE	115
CHAPITRE IV : ETUDE DE L'OXYDATION ET DE LA DISSOLUTION DU DIOXYDE D'URANIUM DANS DIFFERENTS MILIEU	119
PARTIE I - OXYDATION ET DISSOLUTION DU DIOXYDE D'URANIUM EN MILIEU NEUTRE NON-COMPLEXANT	121

I - EFFET DU PH SUR L'OXYDATION/DISSOLUTION DU DIOXYDE D'URANIUM EN MILIEU NON-COMPLEXANT	121
I.1 - Choix d'un tampon pour les essais à pH neutre	121
I.2 - Détermination du milieu neutre non-complexant se rapprochant des conditions du site de stockage français.....	122
I.2.a - Composition de l'eau synthétique simulant les conditions de stockage	122
I.2.b - Effet de l'électrolyte support	124
II – DETERMINATION DU MECANISME DE L'OXYDATION/DISSOLUTION D'UO₂(S) EN MILIEU NEUTRE NON-COMPLEXANT	125
II.1 - Effet du pH en milieu non-complexant	125
II.2 – Mise en évidence des processus électrochimiques impliqués dans l'oxydation/dissolution d'UO₂ en milieu neutre non-complexant.....	129
II.3 – Identification des différentes espèces impliquées dans l'oxydation du dioxyde d'uranium en milieu neutre non-complexant	130
II.3.a. Caractérisation de l'état de surface du dioxyde d'uranium par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	130
II.3.b - Quantification de l'uranium en solution par ICP-MS.....	132
II.4 - Mécanismes caractéristiques de l'oxydation/dissolution d'UO₂ en milieu neutre non-complexant	135
II.4.a – Proposition de deux mécanismes caractéristiques de l'oxydation et de la dissolution d'UO ₂ en milieu neutre non-complexant	135
II.4.b – Vérification du modèle proposé en milieu acide non-complexant.....	136
PARTIE II - OXYDATION ET DISSOLUTION DU DIOXYDE D'URANIUM EN MILIEU CARBONATE.....	139
I - IDENTIFICATION DES PROCESSUS ELECTROCHIMIQUES IMPLIQUES DANS L'OXYDATION/DISSOLUTION D'UO₂ EN MILIEU CARBONATE.....	139
II - DETERMINATION DES ESPECES IMPLIQUEES DANS LE PROCESSUS D'OXYDATION D'UO₂ EN MILIEU CARBONATE	142
II.1 - Caractérisation de la surface du matériau par XPS	142

II.2 - Quantification de l'uranium en solution par ICP-MS.....	145
PARTIE III – ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE UO₂ / EAU SYNTHETIQUE / MX80.....	147
I - DIMENSIONNEMENT DU SYSTEME EXPERIMENTAL.....	147
II - ETUDES DE RETENTION D'U(VI) SUR LA MEMBRANE DE DIALYSE ET SUR LA MX80	148
II.1 - Comportement d'U(VI) vis-à-vis de la membrane de dialyse en cellulose.....	148
II.2 - Comportement d'U(VI) vis-à-vis de la MX80.....	149
III - ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE	151
III.1 - Protocole expérimental pour l'étude du système ternaire	151
III.2 - Etude électrochimique du système ternaire : UO₂/MX80/eau synthétique	152
CONCLUSION.....	155
BIBLIOGRAPHIE.....	163

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude thermodynamique et bibliographique du système U(VI)/UO₂(s)

Tableau I. 1 : Potentiels standard des différents couples redox de l'uranium à 25°C [Guillaumont 2003]	34
--	----

Chapitre II : Protocoles et techniques expérimentales pour l'étude du système U(VI)/UO₂(s)

Tableau II. 1 : Teneurs des impuretés dans UO ₂ mesurées par GD-MS.....	69
Tableau II. 2 : Valeurs tirées de la littérature pour l'uranium (IV) et valeurs expérimentales obtenues par analyse XPS	74
Tableau II. 3 : Paramètres utilisés lors des analyses ICP-MS.....	79
Tableau II. 4 : Composants et paramètres utilisés lors de l'analyse par chromatographie ionique ...	79

Chapitre III : Etude de l'oxydation et de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant

Tableau III. 1 : Paramètres électrochimiques des courbes logJ-E des Figures III. 4 et III.5	93
Tableau III. 2 : Paramètres électrochimiques des courbes logJ-E de la Figure III. 9	97
Tableau III. 3 : Energies de liaison des trois états d'oxydation de l'uranium 4f _{7/2} et les positions de leurs pics satellites correspondants.	99
Tableau III. 4 : Comparaison entre l'estimation de la quantité d'U(VI) en solution par la loi de Faraday et la mesure par ICP-MS	102
Tableau III. 5 : Paramètres du modèle déterminés et estimés expérimentalement.....	108
Tableau III. 6 : Valeurs des paramètres du modèle obtenues par ajustement de l'expérience avec trois paramètres fixés	109
Tableau III. 7 : Valeurs des paramètres du modèle obtenues par ajustement de l'expérience avec quatre paramètres fixés	111

Chapitre IV : Etude de l'oxydation et de la dissolution du dioxyde d'uranium dans différents milieux

Tableau IV. 1 : Composition de l'eau synthétique obtenue après équilibre pendant 48 heures de la MX80 avec l'eau du Cox par chromatographie ionique	123
Tableau IV. 2 : Composition de l'eau synthétique déterminée pour les essais à pH neutre	123
Tableau IV. 3 : Paramètres électrochimiques estimés à partir des courbes logJ-E de la Figure IV. 7	129

Tableau IV. 4 : Comparaison entre l'estimation de la quantité d'U(VI) en solution par la loi de Faraday et la mesure par ICP-MS	132
Tableau IV. 5: Paramètres du modèle déterminés et estimés expérimentalement.....	137
Tableau IV. 6: Valeurs des paramètres du modèle obtenues par ajustement de l'expérience avec trois paramètres fixés	138
Tableau IV. 7: Paramètres estimés à partir des courbes logJ-E de la Figure IV. 16.....	141
Tableau IV. 8 : Quantité d'U(VI) en solution mesurées par ICP-MS en milieu carbonate à pH = 7,5, en milieu non-complexant à pH = 3 et à pH = 7,5	145
Tableau IV. 9 : Kd de l'U(VI) sur différents matériaux dans différentes conditions expérimentales	151

Annexes

Tableau A. 1 : Constantes d'équilibre à force ionique nulle ($\log_{10} K^0$) des composés de l'uranium.[Guillaumont 2003].....	171
Tableau B. 1: Composition de l'eau interstitielle des argilites du Callovo-Oxfordien [Gaucher 2007]	174
Tableau C. 1: Viscosités cinématique et dynamique d'une solution de NaCF ₃ SO ₃ 0,1 mol/L obtenues pour huit expériences	176
Tableau D. 1 : Courant limite et quantité d'oxygène dissous pour chaque étape du protocole expérimental.....	179
Tableau F. 1: Valeurs de ΔE pour différents pH.....	182
Tableau G. 1 : Energies de liaison des trois états d'oxydation de l'uranium 4f _{7/2} et les positions de leurs pics satellites correspondant.....	185
Tableau H. 1 : Conditions expérimentales de la méthode du courant interrompu.....	193
Tableau H. 2 : Concentrations en U(VI) dosées par fluorescence dans les solutions avant et après la méthode du courant interrompu	193
Tableau K. 1 : Caractéristiques observées sur les diagrammes d'impédances présentés Figure K. 6	205
Tableau N. 1 : Mise en évidence du pouvoir tampon du Tris.....	210
Tableau O. 1 :Composition des trois eaux de départ possible pour la détermination de l'eau synthétique	212
Tableau O. 2 : Comparaison de la composition des différentes eaux en équilibre avec la MX80 pendant 48 heures.....	212

Liste des figures

Chapitre I : Etude thermodynamique et bibliographique du système U(VI)/UO₂(s)

- Figure I. 1 : Théorie des bandes pour un isolant, un semi-conducteur et un métal [Darolles 2006] .31
- Figure I. 2 : Représentation semi-logarithmique des courbes I-E des substrats p-Si et n-Si dans une solution aqueuse de HF 5% [Darolles 2006]32
- Figure I. 3 : Diagrammes Eh-pH de l'uranium à 25°C, I = 0 mol/L pour [U]_{tot} = 1,7.10⁻⁷ mol/L (A), avec la superposition du domaine d'existence d'U(V) (B).....35
- Figure I. 4 : Diagramme Eh-pH de l'uranium à 25°C, I = 0 mol/L pour [U]_{tot} = 5.10⁻⁵ mol/L avec la superposition du domaine d'existence d'U(V).....36
- Figure I. 5 : Diagramme de solubilité de l'uranium (IV) dans l'eau (I = 0 mol/L, T = 25°C) 37
- Figure I. 6 : Diagramme de solubilité de l'uranium (VI) dans l'eau (I = 0 mol/L, T = 25°C)37
- Figure I. 7 : diagramme de prédominance des espèces carbonatées 38
- Figure I. 8 : Diagrammes Eh-pH du système U(VI)/U(IV) dans l'eau à 25°C avec (A) [HCO₃⁻]_{tot} = 3.10⁻³ mol/L et [U]_{tot} = 1,7.10⁻⁷ mol/L, avec (B) [HCO₃⁻]_{tot} = 3.10⁻³ mol/L et [U]_{tot} = 5.10⁻⁵ mol/L.....39
- Figure I. 9 : Diagramme de solubilité de l'uranium (VI) en solution aqueuse pour [HCO₃⁻]_{tot} = 3.10⁻³ mol/L (I = 0 mol/L, T = 25°C).....40
- Figure I. 10 : Diagrammes Eh-pH du système U(VI)/U(IV) dans l'eau à 25°C avec (A) [SO₄²⁻]_{tot} = 2.10⁻² mol/L et [U]_{tot} = 1,7.10⁻⁷ mol/L, avec (B) [SO₄²⁻]_{tot} = 2.10⁻² mol/L et [U]_{tot} = 5.10⁻⁵ mol/L.....41
- Figure I. 11 : Diagrammes Eh-pH du système U(VI)/U(IV) dans l'eau à 25°C avec (A) [Cl⁻]_{tot} = 5.10⁻² mol/L et [U]_{tot} = 1,7.10⁻⁷ mol/L, avec (B) [Cl⁻]_{tot} = 5.10⁻² mol/L et [U]_{tot} = 5.10⁻⁵ mol/L.....42
- Figure I. 12 : Diagrammes de répartition des formes hydroxylées de l'uranium en fonction du potentiel Eh, pour un pH de A) 7,3 et B) 9,543
- Figure I. 13 : Représentations semi-logarithmiques des courbes I-E obtenues pour la dissolution anodique de UO₂ dans A) 1 mol/L HClO₄ (○), 1 mol/L HClO₄ + 0,1 mol/L HClO₄ (▲) et 1 mol/L HClO₄, pH 2 (□) et dans B) pH 3 (○), pH 5 (▲), pH 9-10 (□), pH 12 (▼) et pH 13(●) [Nicol 1975]45
- Figure I. 14 : Voltammogrammes réalisés sur SIMFUEL à 10 mV/s dans NaCl 0,1 mol/L (A) pH = 3,5 et (B) pH = 9,5 [Santos 2006-a].....47
- Figure I. 15 : Caractérisation du matériau par XPS dans des solutions à pH 3,5 et 9,5 [Santos 2004, Santos 2006-a]. Les traits de couleurs sur la figure représentent les Energies de liaisons des pics U-4f_{7/2} tirées de la littérature [Miserque 2001, Ilton 2005, Muzeau 2009]48

Figure I. 16 : Schéma réactionnel proposé pour la dissolution d'UO ₂ en conditions oxydantes [Casas 1994]	49
Figure I. 17 : Schéma illustrant l'influence des carbonates sur la dissolution d'UO ₂ [Shoesmith 2000]	51
Figure I. 18 : Voltammogrammes réalisés sur SIMFUEL à 10 mV/s à pH = 9,7 dans 0,1 mol/L NaCl (- -) et 0,1 mol/L NaCl + 0,1 mol/L Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ (-) [Goldik 2006]	53
Figure I. 19 : Structure cristalline de la montmorillonite (A), sites réactionnels rencontrés sur la surface des matériaux (B)	57
Figure I. 20 : K _d d'U(VI) sur une montmorillonite en fonction du pH [Payne 2010].....	58
Figure I. 21 : Rétention d'U(VI) sur la montmorillonite en fonction du pH pour a) [U(VI)] = 10 ⁻⁴ mol/L, I = 0,5 mol/L b) [U(VI)] = 10 ⁻⁴ mol/L, I = 0,1 mol/L c) [U(VI)] = 10 ⁻³ mol/L, I = 0,5 mol/L d) [U(VI)] = 10 ⁻⁶ mol/L, I = 0,1 mol/L [Kowal-Fouchard 2004]. Les autres caractères (x, □, et ▲) correspondent à la modélisation de l'expérience selon différents modèles que nous ne détaillons pas dans cette étude bibliographique.	59
Figure I. 22 : Variation logarithmique du coefficient de distribution (D) d'U(VI) sur une smectite avec le pH et la concentration de perchlorate de sodium [Gorgeon 1994]	59
Figure I. 23 : Rétention d'U(VI) sur une bentonite purifiée en fonction du pH [Boult 1998].....	60
Figure I. 24 : Effet des ions carbonate sur la rétention d'U(VI) sur une bentonite purifiée [Boult 1998]	62
Figure I. 25 : Rétention d'U(VI) sur une Na-Montmorillonite ■ sans CaCO ₃ et Δ avec 3 mg de CaCO ₃ [Kowal-Fouchard 2004].....	63

Chapitre II : Protocoles et techniques expérimentales pour l'étude du système U(VI)/UO₂(s)

Figure II. 1: Montage de la cellule électrochimique utilisée pour les expériences	68
Figure II. 2 : Embout contenant la pastille d'UO ₂	70
Figure II. 3 : Schéma de fonctionnement d'une électrode à disque tournant et éléments la constituant [Bedioui 1999]	71
Figure II. 4 : Pastille d'UO ₂ avant et après polissage	72
Figure II. 5 : Courbe E _{corr} = f(t) indiquant la stabilité du système	73
Figure II. 6 : Courbe I = f(t) lors de l'imposition des potentiels à la pastille d'UO ₂	73
Figure II. 7 : Spectre XPS de la pastille d'UO ₂ après le prétraitement (en pointillés le spectre expérimental et en tracé rouge, le spectre recomposé)	74
Figure II. 8: Cycles de balayage de potentiels imposés à la pastille d'UO ₂	75

Figure II. 9: Comparaison des voltammogrammes réalisés en milieu NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $\omega = 300$ tr/min et $v = 1$ mV/s sur deux électrodes à disque tournant de platine et d'or à pH = 9,2 (A) et à pH = 3 (B)	77
Figure II. 10: Voltammogramme réalisé à pH = 3 en milieu NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $\omega = 300$ tr/min et $v = 1$ mV/s sur une électrode à disque tournant d' UO_2	78
Figure II. 11: Schéma du protocole des expériences de type batch pour l'acquisition des données de rétention de l'U(VI)	80

Chapitre III : Etude de l'oxydation et de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant

Figure III. 1 : A) Voltammogramme réalisé sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH = 3, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min. B) Agrandissement de la zone comprise entre -600 et 700 mV/ESH.	87
Figure III. 2 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH = 3, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min pour différents $E_{\text{anodique}} \text{ limite.}$..	89
Figure III. 3 : Agrandissement de la zone de réduction des protons sur les voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min à différents pH : pH = 3 (courbe rouge), pH = 7,5 (courbe bleue) et pH = 8,3 (courbe verte).	90
Figure III. 4 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 , dans les mêmes conditions expérimentales : NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH = 3 à $v = 1$ mV/s, $\omega = 300$ tr/min et $[\text{U(VI)}] = 10^{-5}$ mol/L.	91
Figure III. 5 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH = 3, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min après une imposition à -90 mV/ESH (courbe bleue) et 500 mV/ESH (courbe rose) durant 1 heure.....	92
Figure III. 6 : Mise en évidence du contrôle du système par le transfert de charge et par le transfert de masse [Devilliers 2007].....	94
Figure III. 7 : Courbe I-E réalisée sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH = 3, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min.	95
Figure III. 8 : Représentations semi-logarithmique des voltammogrammes obtenus sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH = 3 et $E_{\text{imp}} = -90$ mV/ESH à A) $v = 1$ mV/s et B) $v = 0,05$ mV/s à 3 ω différentes.....	96

Figure III. 9 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d'UO ₂ dans NaCF ₃ SO ₃ 0,1 mol/L à pH = 3, E _{imp} = -90 mV/ESH, ω = 300 tr/min et à 2 v différents : v = 0,05 mV/s (courbe bleue) et v = 1 mV/s (courbe rose).....	97
Figure III. 10 : Chronoampérométries réalisées pendant l'imposition des différents potentiels pendant 1 heure dans NaCF ₃ SO ₃ 0,1 mol/L à pH = 3 et ω = 300 tr/min	99
Figure III. 11 : Recomposition de la composante U 4f _{7/2} obtenue à partir des spectres XPS sur UO ₂ dans NaCF ₃ SO ₃ 0,1 mol/L à pH = 3 après imposition pendant 1 heure à A) -90 mV/ESH, B) 175 mV/ESH et C) 760 mV/ESH.	100
Figure III. 12 : Evolution de l'uranium au degré d'oxydation +IV et +V à la surface d'UO ₂ et du logarithme de la concentration d'uranium en solution en fonction du potentiel imposé pendant 1 heure. La droite représente la quantité moyenne initiale d'uranium en solution.	102
Figure III. 13 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant.....	103
Figure III. 14 : Schéma représentant l'état de surface du matériau lors de son oxydation/dissolution	105
Figure III. 15 : Schéma représentant le mécanisme d'oxydation d'UO ₂ en milieu non complexant à pH = 3	105
Figure III. 16 : Ajustement du modèle décrivant le mécanisme proposé Figure III. 13 à la branche anodique, décrivant l'oxydation d'UO ₂ à pH = 3 en milieu non-complexant obtenue expérimentalement (○).....	108
Figure III. 17 : Effet des paramètres du modèle sur l'oxydation/dissolution de l'UO ₂ à pH = 3 en milieu non complexant.....	109
Figure III. 18 : Ajustement, avec 4 paramètres fixés, du modèle décrivant le mécanisme proposé Figure III. 13 (-) à la branche anodique, décrivant l'oxydation de l'UO ₂ à pH = 3 en milieu non-complexant, obtenue expérimentalement (○)	111
Figure III. 19 : Ajustement de l'expérience réalisée à pH = 3 dans NaCF ₃ SO ₃ 0,1 mol/L à v = 1mV/s et ω = 300 tr/min par la solution analytique décrite par l'équation (4) et proposée par Nicol <i>et al.</i>	114
Figure III. 20 : Effet du pH sur l'ajustement de l'oxydation/dissolution de l'UO ₂ à pH = 3 en milieu non complexant à partir de l'équation (46).....	116
Figure III. 21 : Variation de J _{corr} en fonction du pH en milieu acide.....	117

Chapitre IV : Etude de l'oxydation et de la dissolution du dioxyde d'uranium dans différents milieux

Figure IV. 1 : Voltammogrammes réalisés avec une électrode à disque tournant d'Au dans NaCF ₃ SO ₃ 0,1 mol/L à pH ≈ 8,5 en présence ou non de Tris (v = 1 mV/s et ω = 300 tr/min)	122
Figure IV. 2 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d'UO ₂ dans différents milieux à pH = 7,5 et pH = 8,3 (v = 1 mV/s et ω = 300 tr/min).....	124
Figure IV. 3 : Diagramme Eh-pH de l'uranium à 25°C, I = 0 mol/L pour [U] _{tot} = 1,7.10 ⁻⁷ mol/L et superposition du domaine d'existence d'U(V).....	125
Figure IV. 4 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d'UO ₂ à v = 1 mV/s et ω = 300 tr/min dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5 (courbe verte) et dans NaCF ₃ SO ₃ 0,1 mol/L à pH = 3 (courbe rose).....	126
Figure IV. 5 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d'UO ₂ dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5, v = 1 mV/s et ω = 300 tr/min pour différents E _{anodique} limite.	127
Figure IV. 6 : Représentation semi-logarithmique du voltammogramme réalisé sur une électrode à disque tournant d'UO ₂ dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5, v = 1 mV/s et ω = 300 tr/min.....	128
Figure IV. 7 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d'UO ₂ dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5, v = 1 mV/s et ω = 300 tr/min	129
Figure IV. 8 : Chronoampérométries réalisées pendant l'imposition des différents potentiels pendant 1 heure dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5 et ω = 300 tr/min.....	130
Figure IV. 9 : Recomposition des pics U-4f _{7/2} obtenus par XPS sur UO ₂ dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5 après imposition pendant 1 heure de différents potentiels.....	131
Figure IV. 10 : Evolution des espèces U(IV), U(V) et U(VI) à la surface du matériau déterminées par XPS et du logarithme de la concentration d'uranium en solution mesurée par ICP-MS en fonction du potentiel imposé pendant 1 heure. La droite (-) représente la quantité moyenne d'uranium en solution au départ de l'expérience.	133
Figure IV. 11 : Histogrammes comparant les proportions d'uranium à la surface du matériau à pH = 3 et pH = 7,5 en fonction des potentiels imposés.....	134
Figure IV. 12 : Mécanismes proposés pour l'oxydation/dissolution de l'UO ₂ en milieu neutre non-complexant.....	135
Figure IV. 13 : Mécanisme proposé pour l'oxydation/dissolution de l'UO ₂ en milieu acide non-complexant.....	136

Figure IV. 14 : Ajustement de la branche anodique, décrivant l'oxydation d' UO_2 à $\text{pH} = 7,5$ en milieu non-complexant obtenue expérimentalement (\circ), par le modèle proposé en milieu acide non-complexant (-).....	137
Figure IV. 15 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 à $v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$ dans $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol/L} + \text{NaHCO}_3 2.10^{-3} \text{ mol/L}$ en présence de Tris à $\text{pH} = 7,5$ (courbe bleue) et dans $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol/L}$ en présence de Tris à $\text{pH} = 7,5$ (courbe verte). .	140
Figure IV. 16 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 à $v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$ dans $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol/L} + \text{NaHCO}_3 2.10^{-3} \text{ mol/L}$ en présence de Tris à $\text{pH} = 7,5$ (courbe bleue) et dans $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol/L}$ en présence de Tris à $\text{pH} = 7,5$ (courbe verte).....	141
Figure IV. 17 : Recomposition des pics $\text{U-4f}_{7/2}$ obtenus par XPS sur UO_2 dans $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol/L} + \text{NaHCO}_3 2.10^{-3} \text{ mol/L}$ à $\text{pH} = 7,5$, $\omega = 300 \text{ tr/min}$ après imposition pendant 1 heure de différents potentiels.....	143
Figure IV. 18 : Histogrammes comparant les proportions d'uranium à la surface du matériau en milieu non-complexant à $\text{pH} = 3$, $\text{pH} = 7,5$ et en milieu carbonate à $\text{pH} = 7,5$ en fonction des potentiels imposés.....	144
Figure IV. 19 : Diagramme de répartition des formes hydroxylées de l'uranium en fonction du potentiel en présence de carbonates (2.10^{-3} mol/L) et à $\text{pH} = 7,5$	145
Figure IV. 20 : Evolution des valences +IV, +IV et +VI à la surface du matériau déterminées par XPS et du logarithme de la concentration d'uranium en solution mesurée par ICP-MS en fonction du potentiel imposé. La droite (-) représente la quantité moyenne d'uranium en solution au départ de l'expérience.	146
Figure IV. 21 : Schéma du dispositif expérimental retenu pour l'étude du système ternaire.....	147
Figure IV. 22 : MX80 sous forme de poudre contenue dans une membrane de dialyse pour la mise en contact de la phase argileuse avec UO_2 pour l'étude du système ternaire.....	148
Figure IV. 23 : Cinétique de rétention de l' U(VI) sur la membrane en cellulose obtenue dans des batchs avec $\text{R/E} = 48 \text{ g/L}$, et pour trois concentrations en uranium.	149
Figure IV. 24 : Cinétique de rétention de l' U(VI) sur la MX80 obtenue pour $\text{R/E} = 48 \text{ g/L}$ et $[\text{U(VI)}] = 4,5.10^{-5} \text{ mol/L}$ à température ambiante.....	150
Figure IV. 25 : Rétention de l' U(VI) sur MX80 en fonction de la concentration en U(VI)	150
Figure IV. 26 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude du système ternaire.....	152
Figure IV. 27 : Comparaison des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 , en présence ou non de MX80, dans l'eau synthétique à $v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$	152

Figure IV. 28 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d'UO ₂ à $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min dans l'eau synthétique en présence de MX80 (violet), dans l'eau synthétique sans MX80 (orange), dans NaCl 0,05 mol/L + NaHCO ₃ 2.10 ⁻³ mol/L à pH = 7,5 (bleu), dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5 (vert) et dans NaCF ₃ SO ₃ 0,1 mol/L à pH = 3 (rose).....	153
--	-----

Annexes

Figure C. 1 : Viscosimètre à chute de bille utilisé pour mesurer la viscosité d'une solution de triflate de sodium	175
Figure D. 1: Courbe I-E de l'oxygène dissous dans une solution aqueuse de pH = 0 (HClO ₄ ~ 1 mol/L) sur électrode d'or [Trémillon 1993].....	177
Figure D. 2 : Courbes I-E, représentant les différentes étapes du protocole expérimental, obtenues par voltammétrie linéaire sur une électrode à disque tournant d'or dans une solution de NaCF ₃ SO ₃ 0,1 mol/L à pH = 9,2 à $v = 0,1$ V/s et $\omega = 2000$ tr/min.....	178
Figure E. 1 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode de Pt (bleue) et sur une électrode d'UO ₂ (rouge) dans 1,5 mol/L Cu ²⁺ + 10 ⁻² mol/L H ₂ SO ₄ + 10 ⁻¹ mol/L Na ₂ SO ₄ à pH = 2,25, sous agitation et à $v = 10$ mV/s	180
Figure G. 1: Principe de l'XPS	183
Figure G. 2 : Recomposition selon 3 composantes du spectre C-1s	184
Figure G. 3 : Recomposition selon 3 composantes du spectre O-1s.....	185
Figure G. 4 : Recomposition du spectre U-4f _{7/2} selon une composante.....	186
Figure G. 5 : Recomposition du spectre U-4f _{7/2} selon 2 composantes	186
Figure G. 6 : Spectre de valence obtenu lors de l'essai présentant 1 seule composante U(IV) (bleu), deux composantes U(IV) et U(V) (rose) et trois composantes U(IV), U(V) et U(VI) (violet).....	187
Figure G. 7 : Recomposition du spectre U-4f _{7/2} selon 3 composantes	188
Figure G. 8 : Comparaison du spectre de référence du composé UO ₂ (OH) ₂ (noir) au spectre U-4f _{7/2} de la Figure G. 7.....	188
Figure G. 9 : Schéma de principe d'une source ICP-MS [Bouchoux 2005].....	189
Figure G. 10 : Schéma de principe d'un chromatographe en phase liquide [Caudron 2010]. Les éléments en trait plein permettent d'opérer avec une composition de phase éluante constante. Les éléments en tireté permettent d'opérer avec une élution graduée.	190
Figure H. 1: Schéma du principe de la méthode du courant interrompu [Luht 1998].....	192
Figure J. 1 : Détermination de E _{corr} , J _{corr} et α à partir de l'approximation de Tafel [Devilliers 2007]	198

Figure K. 1 : Recomposition des pics O-1s du spectre XPS obtenus sur UO_2 après imposition pendant 1 heure à -980 mV/ESH, 450 mV/ESH, 560 mV/ESH et 760 mV/ESH	199
Figure K. 2 : Evolution des % OH^- et $U(\text{V})$ à la surface d' UO_2 en fonction du potentiel imposé (mV/ESH) pendant 1 heure.....	200
Figure K. 3 : Réponse en densité de courant à la perturbation sinusoïdale du potentiel en fonction de la fréquence a) 1 mHz, b) 100 Hz et c) 10 kHz.	201
Figure K. 4 : Diagrammes d'impédance présentant A) une seule boucle capacitive, B) deux boucles capacitives ou une boucle capacitive et une boucle inductive	202
Figure K. 5 : Voltammogramme réalisé sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH = 3, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min.	203
Figure K. 6 : Diagrammes de Nyquist obtenus par SIE à -90 mV/ESH, 420 mV/ESH et 550 mV/ESH.....	204
Figure P. 1 : Schéma de la première proposition du dispositif pour l'étude du système ternaire $\text{UO}_2/\text{MX80}/\text{eau}$ synthétique.....	214
Figure Q. 1 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude du système ternaire.....	215

Liste des annexes

Annexe A - Constantes d'équilibre à force ionique nulle ($\log_{10}K^0$) des composés de l'uranium [Guillaumont 2003].....	171
Annexe B – Composition de l'eau interstitielle des argilites du Callovo-Oxfordien [Gaucher 2007]	174
Annexe C – Détermination de la viscosité cinématique d'une solution de triflate de sodium (NaCF_3SO_3).....	175
Annexe D – Détermination de la quantité d' O_2 dissous en solution.....	177
Annexe E – Effet du cuivre sur le signal électrochimique de l' UO_2	180
Annexe F – Détermination du terme correctif	181
Annexe G – Techniques de caractérisation du solide et de la solution.....	183
Annexe H – Le calcul de la résistance de chute ohmique.....	192
Annexe I – Préparation de la solution d' $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	194
Annexe J – Rappel de cinétique électrochimique	195
Annexe K – Vérification des hypothèses : U(V) est une espèce hydroxylée par Spectroscopie de Photoélectrons X et U(V) est une espèce adsorbée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	199
Annexe L - Mise en équation du mécanisme proposé pour l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium à pH 3 en milieu non-complexant	207
Annexe M - Mise en équation du mécanisme proposé par Nicol et Needes [Nicol 1975].....	208
Annexe N – Evaluation de la concentration en Tris suffisante pour maintenir un pouvoir tampon	210
Annexe O – Détermination de l'eau synthétique simulant les conditions de stockage	211
Annexe P – Dimensionnement du système expérimental pour l'étude du système ternaire	214
Annexe Q – Protocole appliqué au système ternaire	215

Introduction

Aujourd'hui, les problèmes d'énergie sont des problèmes globaux. C'est à l'échelle mondiale que nous partageons les ressources et les risques, en particulier ceux liés aux changements climatiques, du fait des émissions de gaz à effet de serre. L'énergie nucléaire a beaucoup d'atouts pour être une réponse énergétique satisfaisante, pour le long terme, du point de vue des ressources et de l'environnement. Mais la gestion des déchets nucléaires est apparue ces dernières années comme l'un des problèmes majeurs de l'industrie du nucléaire, qui explique d'ailleurs une partie de la défiance à l'égard du nucléaire. Or, contrairement à l'idée souvent répandue, des solutions techniques existent. En France, comme dans d'autres pays d'ailleurs, la gestion des déchets les moins actifs et de ceux qui ont la durée de vie la plus courte, est une réalité déjà mise en œuvre dans des centres de stockage industriels (centre de stockage de la Manche (CSM), centres de stockage de l'Aube des déchets de faible et moyenne activité (CSFMA) et de très faible activité (CSTFA)). Il faut avoir en mémoire que cela représente plus de 90 % du volume total des déchets nucléaires. Reste la question des déchets de haute activité et à vie longue (HAVL), qui bien qu'ils ne représentent que quelques pour-cent en volume, concentrent l'essentiel de la radioactivité. Afin de mieux appréhender le problème de ces déchets HAVL, il faut se pencher sur leurs origines.

Le combustible nucléaire utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) constituant le parc nucléaire actuel est de l'oxyde d'uranium, obtenu après enrichissement de l'uranium naturel extrait des minerais, sous forme de poudre noire qui sera comprimée puis frittée afin d'obtenir des pastilles. Ces pastilles sont empilées dans des gaines cylindriques en alliage de zirconium d'une hauteur de 4 mètres fermées aux deux extrémités par des bouchons. Cet ensemble constitue un crayon de combustible. Dans un réacteur, plusieurs crayons maintenus par un squelette sont nécessaires. Ils constituent un assemblage de combustible qui forme le cœur du réacteur. Au bout d'un certain temps, le combustible devient moins performant du fait des transformations qu'il va subir (consommation d'uranium 235 et apparition de produits de fission gênant la réaction en chaîne). Les combustibles seront donc retirés du réacteur bien qu'ils contiennent encore de la matière valorisable.

Cette dualité des combustibles usés conduit la France à ne pas les considérer comme un déchet non réutilisable, mais à les traiter afin de récupérer et recycler les éléments valorisables. Le procédé mis en œuvre pour traiter les combustibles usés est le procédé Purex. Après le démantèlement des assemblages de combustibles dans le réacteur, le combustible usé est dissous dans une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO_3) concentré. L'uranium et le plutonium sont ainsi mis en solution afin de procéder à leur extraction sélective. Une fois récupérés, ils entrent dans la fabrication des combustibles MOX (oxyde d'uranium et de plutonium) et URE (uranium de retraitement).

Les produits de fission, produits d'activation et actinides mineurs, restant dans la solution d'acide nitrique, constituent les déchets nucléaires ultimes destinés à être stockés de manière durable. Ils sont incorporés dans une matrice en verre borosilicatée dont la capacité de confinement est particulièrement élevée et durable (plusieurs centaines de milliers d'années) lorsqu'elle se trouve dans des conditions d'environnement physico-chimiques favorables. Ces déchets vitrifiés sont coulés dans des fûts en inox. La haute activité de ces déchets vitrifiés se traduit par un dégagement thermique important qui diminue dans le temps.

Cette gestion spécifique permet donc de récupérer les éléments valorisables (uranium, plutonium) et de réduire le volume et la toxicité des déchets ultimes destinés au stockage.

A l'étranger, le Japon est comme la France, engagé dans la voie du recyclage et d'autres pays, comme la Chine, souhaitent s'y engager. A l'inverse, aux Etats-Unis, en Suède et en Finlande, le stockage en l'état du combustible usé est envisagé. En France, bien que le traitement du combustible usé reste la solution de référence, il a été demandé à l'Andra (Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs chargée de chercher une solution de gestion adaptée pour les différents déchets nucléaires français) d'intégrer dans ses études la possibilité d'un stockage direct des combustibles usés dans l'hypothèse d'un éventuel arrêt du traitement des combustibles usés.

Le stockage en couche géologique profonde est la solution de gestion que l'Andra étudie pour les déchets HAVL. Le principe d'un tel stockage repose sur un concept multi-barrières afin de limiter les phénomènes de transfert de la radioactivité depuis le site de stockage vers la biosphère pendant plusieurs centaines de milliers d'années. Ainsi, le concept de stockage étudié pour les combustibles usés, prévoit de placer le combustible usé dans un surconteneur qui vise à interdire l'arrivée d'eau au contact des assemblages combustibles pendant la phase thermique et ainsi limiter l'effet de la température sur la physico-chimie des radionucléides dans le milieu géologique constitué d'argilite du Callovo-Oxfordien¹. Le surconteneur proposé est cylindrique, constitué d'un corps et d'un couvercle en acier non allié. La durée d'étanchéité est déterminée par l'épaisseur de l'acier. Cette durée d'environ 10000 ans est estimée sur la base d'un modèle de corrosion généralisée.

Après rupture du surconteneur, la maîtrise du relâchement des radionucléides repose essentiellement sur l'existence d'une barrière diffusive permettant à l'alvéole de fonctionner en système chimique quasi-fermé. Les argilites par leur très faible perméabilité imposent un

¹ L'argilite du Callovo-Oxfordien est une roche constituée principalement de minéraux argileux (illite, interstratifiés illite/smectite, chlorite, et kaolinite) accompagnés de calcite, dolomite, quartz, muscovite et une fraction minoritaire de feldspaths et de pyrite.

environnement favorable à la protection des colis. Néanmoins, la décroissance de l'activité thermique des combustibles étant lente, l'Andra a choisi d'étudier la possibilité d'interposer une barrière ouvragée en argile gonflante pour limiter les effets thermo-hydro-mécaniques sur les argilites.

L'estimation de la vitesse de dissolution d' UO_2 est une donnée importante qui permet d'évaluer l'altération de la matrice du combustible utilisé, composée majoritairement d' UO_2 , dans différentes situations notamment pour le stockage direct en profondeur. L'électrochimie permet d'étudier l'oxydation et la dissolution d' UO_2 grâce à la mesure du courant anodique par l'imposition du potentiel, directement proportionnel à la vitesse d'oxydation, et d'accéder à la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'oxydation/dissolution de l' UO_2 qui est l'un des objectifs de cette thèse. Pour cela, les études sont réalisées sur une électrode à disque tournant d' UO_2 via des techniques électrochimiques.

La première partie de ce travail porte sur la détermination d'un modèle cinétique décrivant l'oxydation et la dissolution d' UO_2 en milieu acide non-complexant afin d'obtenir une loi cinétique générale. L'étude est réalisée en milieu anoxique dans l'obscurité, conditions où le caractère semi-conducteur du matériau n'apparaît quasiment pas. L'intérêt de travailler en milieu acide est de se placer dans un système où le couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$ prédomine et où la formation de précipités est limitée voire évitée.

La seconde partie de ce travail porte sur la complexification, au fur et à mesure, du système afin de valider cette loi en présence d'espèces complexantes. Pour ce faire, l'étude est réalisée successivement dans un milieu proche de la neutralité, en présence d'ions carbonate susceptibles de former des complexes avec l'uranium et en présence d'une phase argileuse grâce à la mise en œuvre d'un système permettant l'étude des interactions UO_2 - argile en solution carbonatée (système ternaire).

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres.

Le chapitre I présente dans un premier temps, l'étude thermodynamique réalisée sur le système $\text{U(VI)}/\text{UO}_2(\text{s})$ en solution aqueuse en présence ou non d'espèces complexantes. Puis, dans un second temps, est présenté un résumé non-exhaustif des différentes études réalisées sur l'oxydation et la dissolution du dioxyde d'uranium dans différents milieux.

Le chapitre II porte sur l'élaboration et l'optimisation du protocole expérimental utilisé pour étudier l'oxydation de l' UO_2 par voie électrochimique.

Le chapitre III présente l'étude du système U(VI)/UO₂(s) en milieu acide non-complexant dans le but de mettre en évidence un mécanisme décrivant l'oxydation d'UO₂ ainsi qu'une solution analytique de ce système.

Enfin, le chapitre IV est consacré à la complexification progressive du système avec une étude en milieu neutre non-complexant, puis en présence d'espèces carbonatées et enfin en présence de phase argileuse afin in fine de simuler les conditions de stockage.

Chapitre I
Etude thermodynamique et bibliographique du système
U(VI)/UO₂(s)

I - Le dioxyde d'uranium et la chimie de l'uranium

Actuellement en France, les combustibles usés sont traités afin de séparer les matières valorisables, tels que l'uranium et le plutonium, et les recycler. Néanmoins, le stockage en formation géologique profonde des combustibles usés sans traitement est également étudié en France. Cette étude est notamment réalisée au sein du projet PRECCI². Le dioxyde d'uranium (UO_2), composant majoritaire de la matrice de combustible usé (95% en masse), est souvent utilisé comme analogue des combustibles usés dans les études relatives à la problématique du stockage en formation géologique profonde.

I.1 – Le dioxyde d'uranium

Le dioxyde d'uranium est une céramique, un matériau semi-conducteur qui s'oxyde à l'air. Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les conducteurs et les isolants. La Figure I. 1 présente la théorie des bandes pour un matériau isolant, semi-conducteur et conducteur. Cette théorie conduit à une répartition des différents niveaux d'énergie électronique dans les bandes de valence et de conduction.

Un matériau conducteur a une partie de sa bande de valence en commun avec sa bande de conduction alors qu'un isolant a sa bande de valence séparée de sa bande de conduction par une bande interdite d'au moins 6 eV, ce qui empêche les électrons de valence de passer dans la bande de conduction.

Les matériaux semi-conducteurs, quant à eux, ont une structure électronique similaire à celle des matériaux isolants mais la bande interdite est simplement de l'ordre de 1 eV. Ainsi, les électrons de la bande de valence peuvent être éjectés vers la bande de conduction en laissant des trous dans la bande de valence créant ainsi des paires électron-trou.

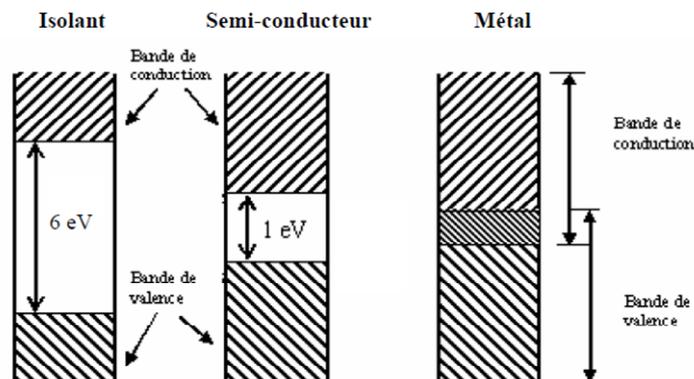


Figure I. 1 : Théorie des bandes pour un isolant, un semi-conducteur et un métal [Darolles 2006]

² PRECCI = Programme de Recherches sur l'Evolution à long terme des Colis de Combustible Irradié

Pour augmenter la conductivité d'un matériau, la proportion relative d'électrons et de trous est modifiée par dopage en introduisant dans le réseau cristallin un élément étranger en faible proportion. Lorsque l'élément étranger est susceptible de fournir un ou plusieurs électrons dans la bande de conduction, il est dit élément donneur. L'ajout de ces électrons, provenant de l'élément donneur, n'est pas compensé par la formation de trous. Les électrons sont donc majoritaires devant les trous et le semi-conducteur est dit dopé de type n. Par contre, lorsque l'élément étranger est susceptible de piéger un ou plusieurs électrons, il crée des trous dans la bande de valence et est dit élément accepteur. Le semi-conducteur est dit dopé de type p.

Le dioxyde d'uranium est un semi-conducteur de type p ou n selon sa stœchiométrie : dans l'écart de composition UO_{2,00}-UO_{2,25} il est de type p et sous forme UO_{2,33} il est de type n [Luht 1998].

Le comportement électrochimique d'un semi-conducteur est différent selon qu'il est de type n ou de type p comme le montrent les courbes Intensité-Potentiel présentées sur la Figure I. 2 dans le cas d'une structure Si/SiO₂.

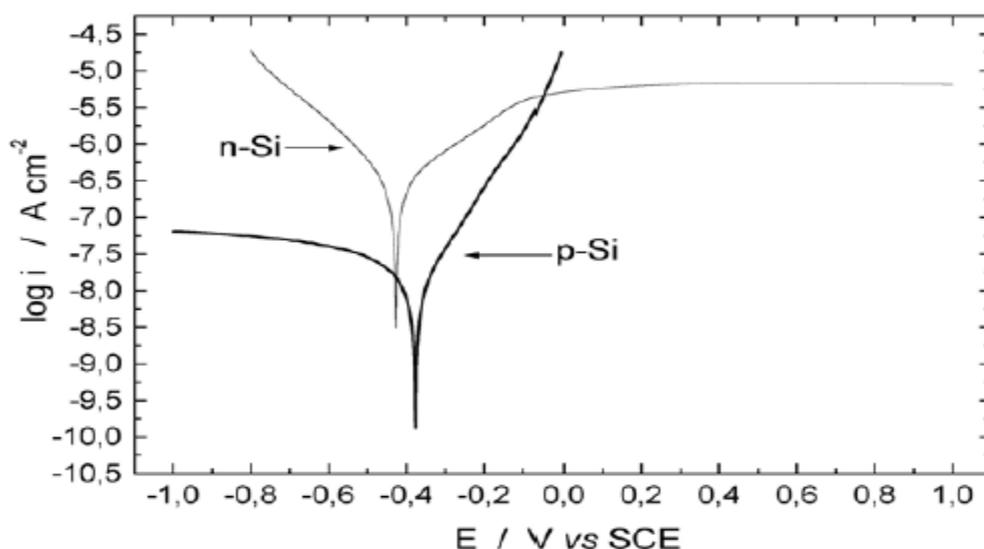


Figure I. 2 : Représentation semi-logarithmique des courbes I-E des substrats p-Si et n-Si dans une solution aqueuse de HF 5% [Darolles 2006]

Pour un semi-conducteur de type n, le courant anodique augmente jusqu'à une valeur limite alors que pour un semi-conducteur de type p c'est le courant cathodique qui tend vers une valeur limite. Le potentiel de corrosion d'un semi-conducteur de type p est supérieur à celui d'un semi-conducteur de type n alors que c'est l'inverse pour le courant de corrosion. Le type de semi-conducteur a donc une influence sur le comportement électrochimique et plus particulièrement sur la corrosion des matériaux. C'est pourquoi nos études seront réalisées dans l'obscurité afin de s'affranchir des réactions photoélectrochimiques liées au caractère semi-conducteur.

Même si le caractère semi-conducteur peut intervenir sur l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium, le paramètre qui a la plus grande influence est le potentiel redox car il joue sur la nature et la solubilité des composés formés. C'est pourquoi, au préalable, il est nécessaire de connaître les propriétés thermodynamiques de l'uranium constituant la matrice d' UO_2 .

1.2 – La chimie de l'uranium

1.2.a – Généralités

L'uranium est l'élément chimique de symbole U et de numéro atomique 92 ; il appartient à la famille des actinides qui comprend les éléments chimiques du tableau périodique se situant entre l'actinium ($Z = 89$) et le lawrencium ($Z = 103$). Les actinides sont tous des éléments radioactifs ; l'uranium et le thorium sont les plus abondants à l'état naturel.

A l'état naturel, l'uranium solide est un métal de couleur gris-blanc, dur et très dense. C'est l'atome le plus lourd présent naturellement sur Terre.

En raison de son affinité pour l'oxygène, l'uranium s'enflamme spontanément à l'air à température élevée. Il est toujours en combinaison avec d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, l'azote, le soufre et le carbone. L'uraninite (UO_2) et son analogue naturel la pechblende sont deux des principaux minerais d'uranium. Ces dioxydes d'uranium sont plus ou moins oxydés et leur composition varie entre UO_2 et UO_3 . Enfin, les ions uranyle UO_2^{2+} sont solubles dans la plupart des acides en donnant des sels d'uranyle.

L'uranium possède dix-sept isotopes, tous radioactifs, dont trois seulement sont présents à l'état naturel : ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U dont les abondances respectives sont 99,2739 %, 0,7204 % et 0,0054 %.

L'uranium impliqué dans ces oxydes est l' ^{238}U .

1.2.b – Degrés d'oxydation

L'uranium peut se trouver sous cinq degrés d'oxydation : (0), +III, +IV, +V, et +VI. Le

Tableau I. 1 regroupe les potentiels standard associés aux couples redox et aux demi-équations électroniques calculés à partir de l'Update de la NEA-OCDE [Guillaumont 2003].

Tableau I. 1 : Potentiels standard des différents couples redox de l'uranium à 25°C [Guillaumont 2003]

<i>Couple redox</i>	<i>demi-équation</i>	<i>E⁰ en V/ESH</i>
U(VI)/U(V)	$\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2^+$	0,088
U(VI)/U(IV)	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,267
U(VI)/U(IV)	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2$	0,411
U(VI)/U(III)	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,006
U(V)/U(IV)	$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,447
U(V)/U(IV)	$\text{UO}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2$	0,734
U(V)/U(III)	$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,053
U(IV)/U(III)	$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0,553
U(IV)/U(III)	$\text{UO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,840
U(III)/U(0)	$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U(s)}$	-1,646

U³⁺ est oxydé lentement par l'eau et rapidement par l'air en U⁴⁺. U⁴⁺ est stable et est oxydé lentement par l'air en UO₂²⁺. UO₂⁺ est instable en solution et se dismute en U⁴⁺ et UO₂²⁺. UO₂²⁺ est très stable et difficile à réduire. En conclusion, seuls U(IV) et U(VI) sont stables en solution aqueuse. Bien qu'U(V) ne soit pas stable en solution, plusieurs études ont mis en évidence la présence d'une phase solide U(V) à la surface du matériau UO₂ [Nicol 1975, Shoesmith 2000, Santos 2006-a, Santos 2006-b, Keech 2008]. Néanmoins, les données relatives à cette phase solide sont peu nombreuses car difficiles à obtenir.

Les différents diagrammes présentés ci-dessous sont tracés à l'aide du logiciel Jchess (version 2.0)³ à partir de la base de données déterminée par nos soins à partir des constantes thermodynamiques de la NEA-OCDE [Guillaumont 2003] à 25°C et à force ionique nulle. Ces constantes sont rappelées en Annexe A. Ces diagrammes ont été tracés pour des domaines de pH et de concentration en uranium dans lesquels l'oxydation de l'UO₂ sera étudiée au cours de ce travail.

I.2.c – Système U(VI)/U(IV) en solution aqueuse

La Figure I. 3A présente le diagramme Eh-pH de l'uranium en solution aqueuse, pour une concentration totale en espèces dissoutes de 1,7.10⁻⁷ mol/L. Elle correspond à la concentration dans la solution initiale avant oxydation de la pastille d'UO₂. La Figure I. 3B reprend ce diagramme, avec le domaine d'existence d'U(V) superposé en pointillé gris. Toutefois, ce domaine d'existence ne prend pas en compte les espèces solides de l'U(V) car les constantes relatives à U(V) solide sont difficiles à obtenir et les constantes ne sont actuellement pas citées dans la littérature.

³ Logiciel développé par l'Ecole des Mines de Paris

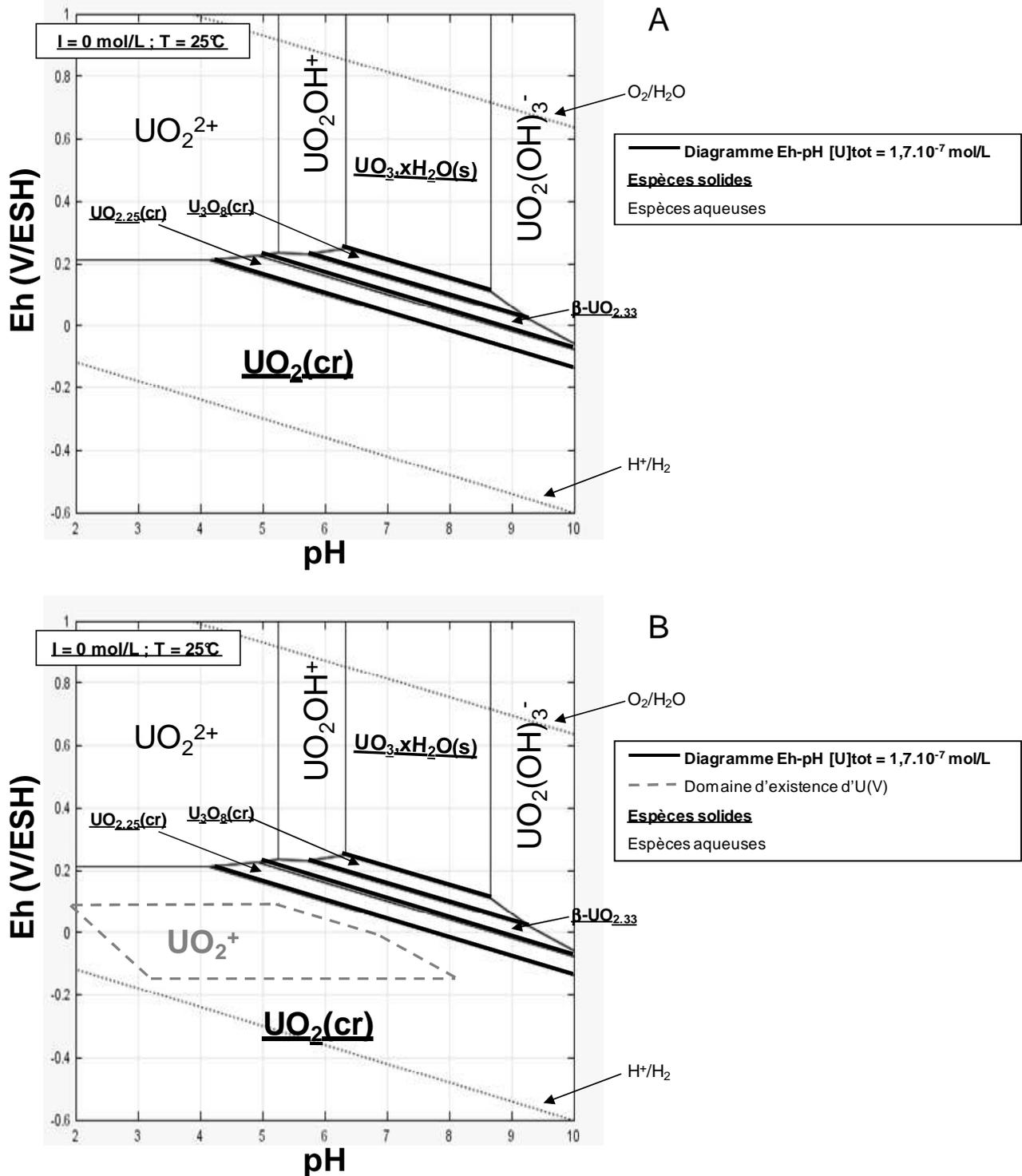


Figure I. 3 : Diagrammes Eh-pH de l'uranium à 25°C, $I = 0 \text{ mol/L}$ pour $[U]_{\text{tot}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ (A), avec la superposition du domaine d'existence d'U(V) (B)

Toutes les espèces d'uranium au degré d'oxydation +VI sont solubles en solution (UO_2^{2+} , UO_2OH^+ et $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$) exceptée la schoepite $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ dont le domaine de prédominance est compris entre $6,3 < \text{pH} < 8,7$ et pour $\text{Eh} > 0,25 \text{ V/ESH}$.

L'uranium au degré d'oxydation +IV se présente uniquement sous la forme solide : UO₂(cr). Pour des pH > 4,2, des espèces de valences mixtes existent sous forme solide : UO_{2,25}(cr), β-UO_{2,33} et U₃O₈(cr). La précipitation de ces phases secondaires à la surface d'UO₂(cr) dépend du pH et d'Eh.

A pH 3, valeur choisie pour notre étude en milieu acide (chapitre III), l'uranium, au degré d'oxydation +VI, est sous forme soluble et à pH 7,3, pH des eaux environnementales du site de stockage français, l'uranium aux degrés d'oxydation +IV et +VI, est principalement sous forme solide.

La superposition du domaine d'existence d'U(V) fait apparaître UO₂⁺ entre -0,15 et 0,1 V/ESH et entre pH 2 et 8,2.

La Figure I. 4 présente le diagramme Eh-pH de l'uranium en solution aqueuse, pour une concentration totale en espèces dissoutes de 5.10⁻⁵ mol/L. Cette concentration correspond à la concentration totale dans la solution acide après oxydation d'UO₂.

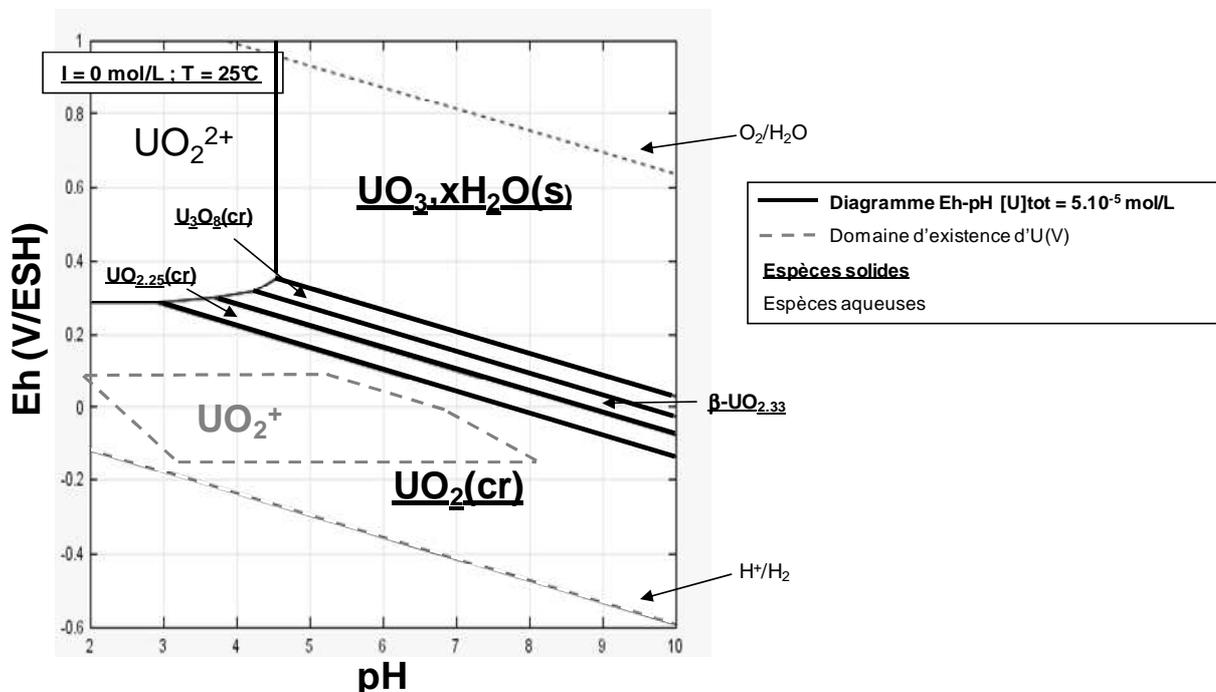


Figure I. 4 : Diagramme Eh-pH de l'uranium à 25°C, I = 0 mol/L pour [U]_{tot} = 5.10⁻⁵ mol/L avec la superposition du domaine d'existence d'U(V)

Lorsque la concentration en uranium augmente (Figure I. 4), le domaine de prédominance d'UO₂²⁺ diminue et celui d'UO₃.xH₂O(s) est plus large (Eh > 0,02 V/ESH et pH > 4,5) d'autant plus que l'espèce UO₂OH⁺ n'est plus majoritaire.

Le domaine d'existence des espèces de valences mixtes UO_{2,25}(cr), β-UO_{2,33} et U₃O₈(cr) s'étend sur une gamme de pH plus large lorsque la concentration en uranium augmente : le pH de début de formation est à 3,2 au lieu de 4,2. A pH ≤ 3 et pour Eh ≥ 0,3 V/ESH, il n'y a pas précipitation d'U(VI) qui reste toujours sous forme UO₂²⁺ en solution. Pour pH 7,3, pH des eaux

environnementales du site de stockage, l'uranium aux degrés d'oxydation +IV et +VI existe sous des formes solides ($\text{UO}_2(\text{cr})$ et $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$).

I.2.d – Solubilité

La solubilité de l'uranium varie de plusieurs ordres de grandeur selon son degré d'oxydation.

I.2.d.i – Solubilité de l'U(IV)

Le diagramme de solubilité de l'uranium au degré d'oxydation +IV (Figure I. 5) montre que le composé majoritaire est $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ tant que la concentration totale en U(IV) est inférieure à $3,2 \cdot 10^{-10}$ mol/L. Au-delà de cette concentration, le composé majoritaire devient $\text{UO}_2(\text{cr})$.

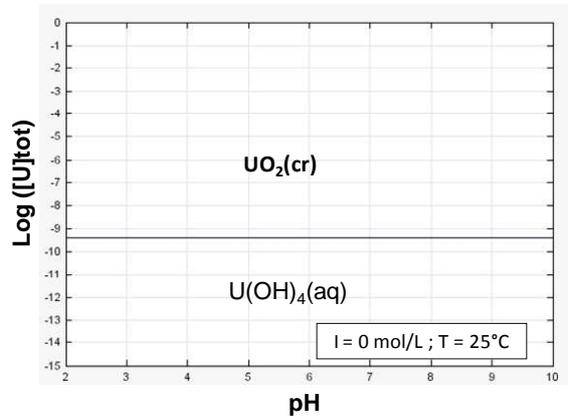


Figure I. 5 : Diagramme de solubilité de l'uranium (IV) dans l'eau ($I = 0$ mol/L, $T = 25^\circ\text{C}$)

I.2.d.ii – Solubilité de l'U(VI)

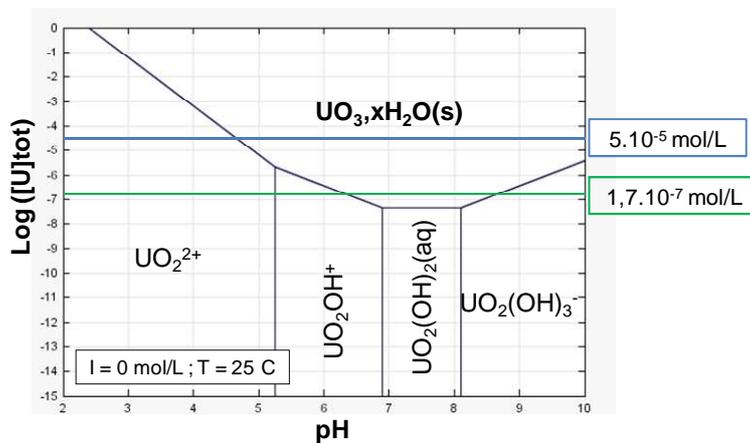


Figure I. 6 : Diagramme de solubilité de l'uranium (VI) dans l'eau ($I = 0$ mol/L, $T = 25^\circ\text{C}$)

Le diagramme de solubilité de l'uranium au degré d'oxydation +VI (Figure I. 6) montre que la solubilité minimale correspond à une concentration totale de $6,3 \cdot 10^{-8}$ mol/L pour des pH compris entre 6,9 et 8,1. Au-delà de cette concentration apparaît la schoepite ($\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). En dessous de pH

5,2, UO₂²⁺ est la forme en solution et pour des pH supérieurs à 5,2 ce sont les espèces hydroxylées qui prédominent. Dans la gamme de concentrations en uranium comprise entre 1,7.10⁻⁷ et 5.10⁻⁵ mol/L qui sont les valeurs obtenues lors de nos essais, U(VI) sera sous forme UO₂²⁺ à pH 3 et sous forme UO_{3,xH₂O(s)} à pH 7,3.

I.2.e – Complexation

Les ions UO₂²⁺ et U⁴⁺ peuvent subir, en plus des réactions d'hydrolyse, différentes réactions de complexation qui ont un effet déterminant sur la spéciation de l'uranium. La caractérisation des eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien, dont la composition chimique est donnée en Annexe B montre que les espèces carbonates, sulfates et chlorures sont susceptibles d'influencer le comportement de l'uranium.

I.2.e.i – Système uranium-carbonate

Les pKa des espèces carbonatées sont de 6,4 et 10,3 ; les espèces prédominantes des espèces carbonatées sont donc différentes selon le pH (Figure I. 7). Les eaux représentatives du site de stockage français ont un pH de 7,3 si bien que l'espèce majoritaire est l'ion hydrogénocarbonate (ou bicarbonate), HCO₃⁻.

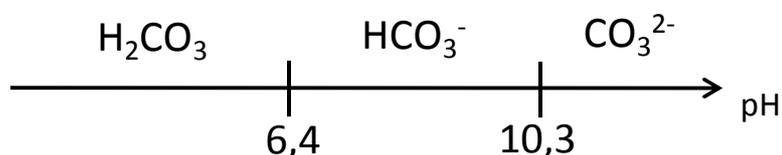


Figure I. 7 : diagramme de prédominance des espèces carbonatées

Les diagrammes Eh-pH de la Figure I. 8 ont été tracés en gardant les deux concentrations en uranium choisies plus haut et en considérant une concentration en carbonates de 3.10⁻³ mol/L (concentration obtenue dans l'eau du site de stockage français [Gaucher 2007]).

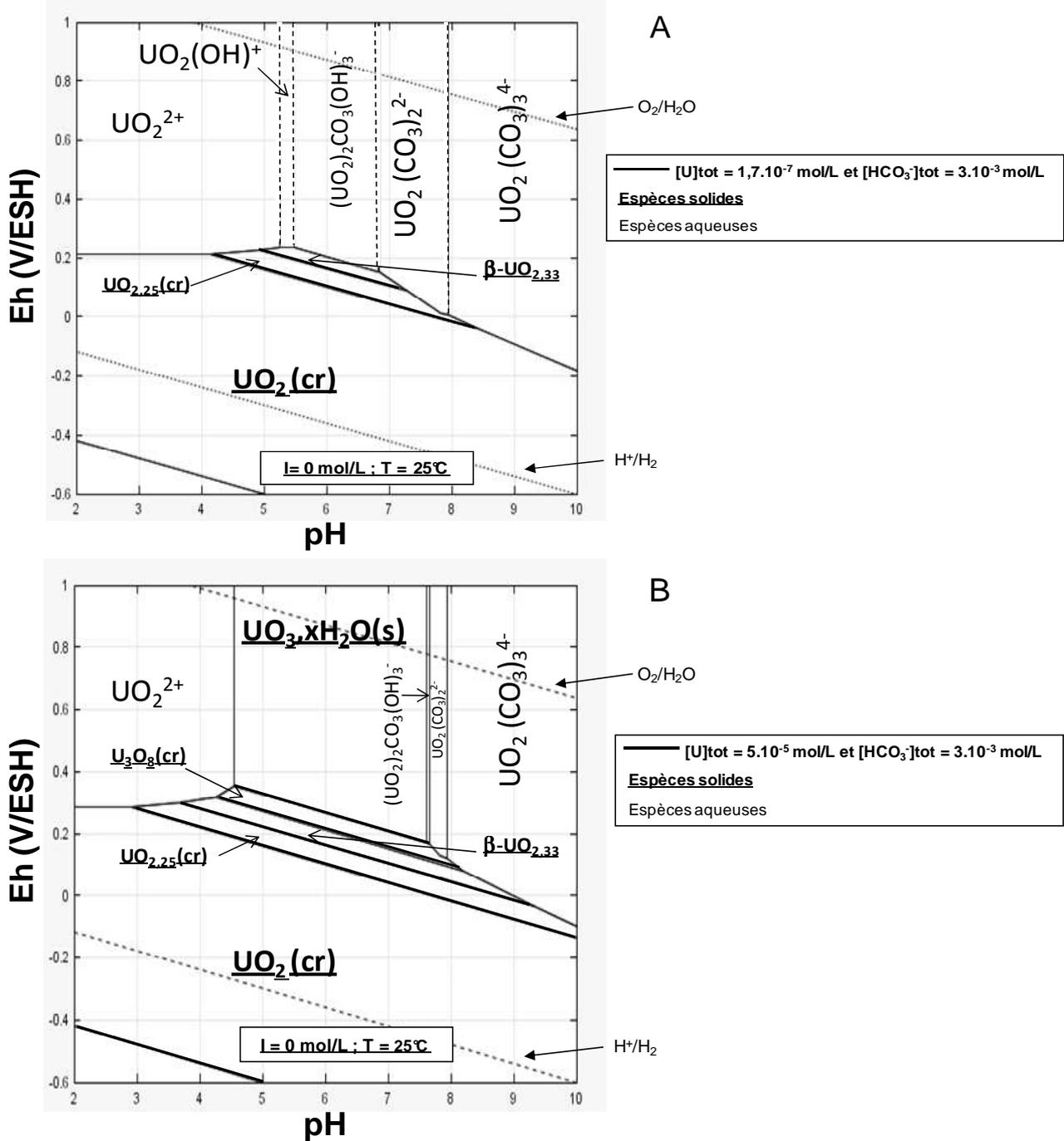


Figure I. 8 : Diagrammes Eh-pH du système U(VI)/U(IV) dans l'eau à 25°C avec (A) $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}} = 3.10^{-3} \text{ mol/L}$ et $[\text{U}]_{\text{tot}} = 1,7.10^{-7} \text{ mol/L}$, avec (B) $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}} = 3.10^{-3} \text{ mol/L}$ et $[\text{U}]_{\text{tot}} = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$

Pour la concentration en uranium de $1,7.10^{-7} \text{ mol/L}$ (Figure I. 8A), la présence de carbonates ne modifie pas le domaine d'existence d' UO_2 mais elle réduit celui des espèces hydroxylées d'U(VI) : seule UO_2OH^+ continue à être présente et la schoepite ($\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) n'est plus formée. Des espèces carbonatées sont par contre formées à partir de pH 5,5 : $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

Pour la concentration en uranium de 5.10^{-5} mol/L (Figure I. 8B), la présence de carbonates limite très légèrement le domaine d'existence d' UO_2 et réduit significativement le domaine d'existence de

la schoepite (UO₃.xH₂O) qui disparaît à pH 7,7 au profit d'espèces carbonatées ((UO₂)₂CO₃(OH)₃⁻, UO₂(CO₃)₂²⁻ et UO₂(CO₃)₃⁴⁻).

L'effet majeur des carbonates est la diminution voire la disparition du domaine correspondant à la formation de la schoepite pour la concentration la plus faible en uranium.

La Figure I. 9 qui présente la solubilité d'U(VI) en présence de carbonates confirme cette conclusion : la schoepite existe seulement lorsque la concentration en uranium est supérieure à 10⁻⁶ mol/L. Pour des pH supérieurs à 5,5 et pour une concentration en uranium inférieure à 10⁻⁶ mol/L, les complexes carbonatés de l'uranium (VI) sont majoritaires.

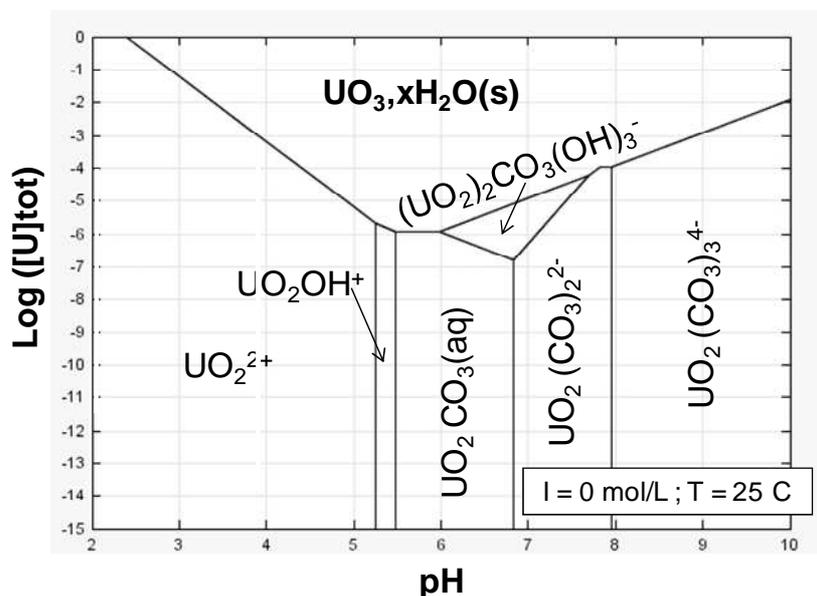


Figure I. 9 : Diagramme de solubilité de l'uranium (VI) en solution aqueuse pour [HCO₃⁻]_{tot} = 3.10⁻³ mol/L (I = 0 mol/L, T = 25°C)

La Figure I. 9 montre également qu'UO₂²⁺ existe pour des pH inférieurs à 5,3 et une concentration en uranium inférieure à 3,2.10⁻⁶ mol/L. L'espèce (UO₂)₂CO₃(OH)₃⁻ prédomine dans une zone restreinte comprise entre 6 < pH < 8 et 1,6.10⁻⁷ mol/L < [U]_{tot} < 6,3.10⁻⁵ mol/L.

I.2.e.ii – Système uranium-sulfate

Les diagrammes Eh-pH de la Figure I. 10 ont été tracés en gardant les deux concentrations en uranium choisies plus haut et en considérant une concentration en ions sulfate de 2.10⁻² mol/L (concentration obtenue dans l'eau du site de stockage français [Gaucher 2007]).

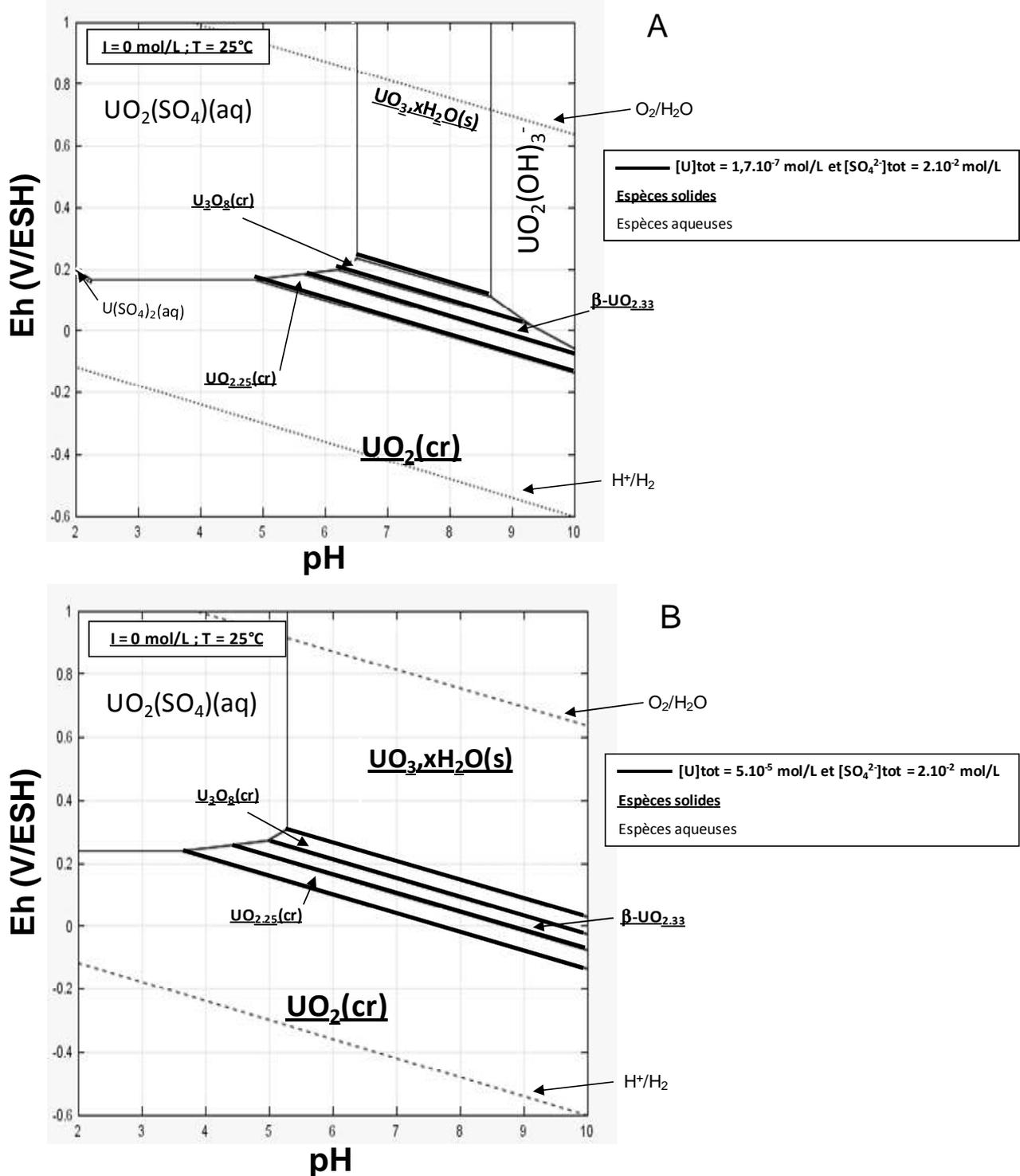


Figure I. 10 : Diagrammes Eh-pH du système U(VI)/U(IV) dans l'eau à 25°C avec (A) $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{U}]_{\text{tot}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, avec (B) $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{U}]_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Quelle que soit la concentration en uranium (Figure I. 10A et B), il y a disparition d' UO_2^{2+} au profit du complexe $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$. Le domaine d'existence de ce complexe diminue quand la concentration d'uranium augmente. La schoepite est par contre toujours formée mais son domaine d'existence est plus ou moins étendu selon la concentration en uranium.

Les ions sulfate ont une influence mineure sur le domaine d'existence d'UO₂(cr) et des espèces mixtes de l'uranium.

I.2.e.iii – Système uranium-chlorure

Les diagrammes Eh-pH de la Figure I. 11 ont été tracés en gardant les deux concentrations en uranium choisies plus haut et en considérant une concentration en ions chlorure de 5.10^{-2} mol/L (concentration obtenue dans l'eau du site de stockage français [Gaucher 2007]).

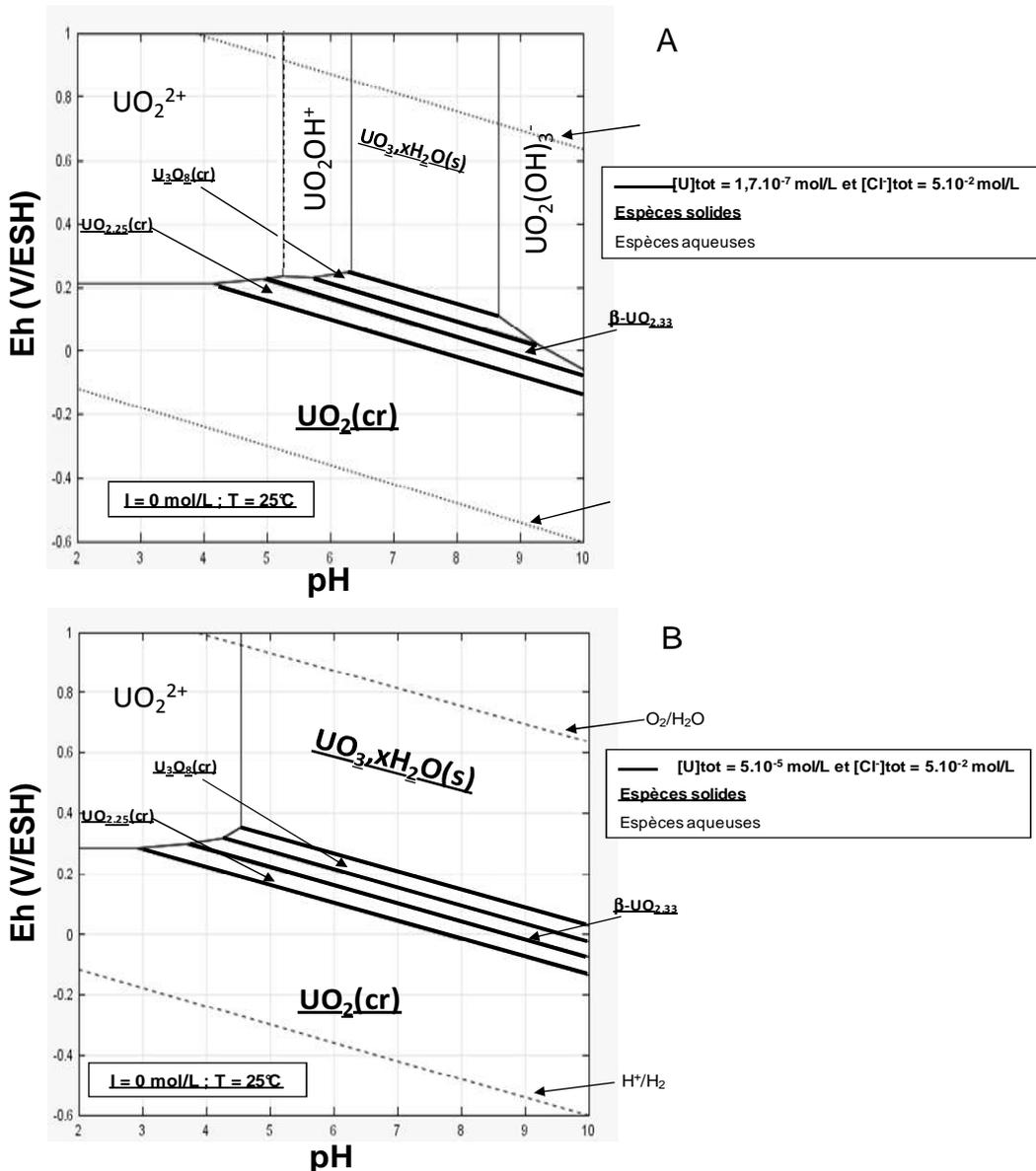


Figure I. 11 : Diagrammes Eh-pH du système U(VI)/U(IV) dans l'eau à 25°C avec (A) [Cl]^{tot} = 5.10^{-2} mol/L et [U]^{tot} = $1,7.10^{-7}$ mol/L, avec (B) [Cl]^{tot} = 5.10^{-2} mol/L et [U]^{tot} = 5.10^{-5} mol/L

Les diagrammes Eh-pH de la Figure I. 11 sont identiques à ceux obtenus en l'absence de complexant (Figure I. 3). Les ions chlorure n'ont donc pas d'effet sur la spéciation de l'uranium dans le domaine de pH et de Eh étudié.

La majorité des études consacrées à l'oxydation du dioxyde d'uranium ont été effectuées à pH 9,5 qui est le pH du site de stockage canadien (cf. paragraphe II), alors que le pH du site de stockage français est de 7,3. C'est pour cela qu'il est nécessaire dans un premier temps de comparer les diagrammes de répartition obtenus pour ces deux pH.

Ainsi, comme le montrent les diagrammes de répartition des formes hydroxylées de l'uranium en fonction du pH (Figure I. 12A et B), cette différence de pH peut avoir un effet sur l'oxydation d' UO_2 .

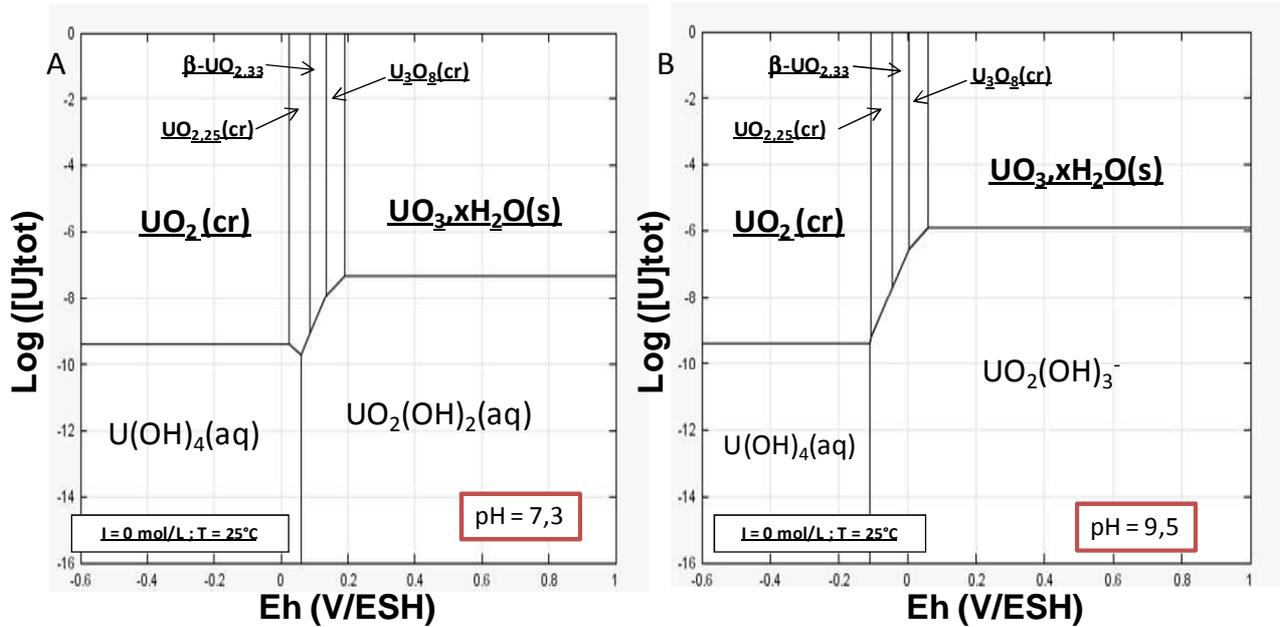


Figure I. 12 : Diagrammes de répartition des formes hydroxylées de l'uranium en fonction du potentiel Eh, pour un pH de A) 7,3 et B) 9,5

A pH 7,3, quel que soit le potentiel, l'uranium est sous forme hydroxylée ($\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$) si la concentration totale en uranium est inférieure à $2,5 \cdot 10^{-10}$ mol/L. Au-delà de cette valeur, ce sont les formes cristallisées qui prédominent.

A pH 9,5, les formes hydroxylées sont différentes ($\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$) et le domaine de prédominance d' $\text{UO}_2(\text{cr})$ est moins important qu'à pH 7,3 (0,025 V/ESH à pH = 7,3 et -0,1 V/ESH à pH = 9,5).

L'étude thermodynamique du système $\text{U}(\text{VI})/\text{UO}_2(\text{cr})$ a mis en évidence les points suivants :

- En milieu acide non-complexant, le système $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$ prédomine et la formation de précipité est évitée puisque $\text{U}(\text{VI})$ est soluble en solution avec l'intervention éventuelle

d'un précipité de U(V) sur la surface d'UO₂. En revanche, en milieu neutre non-complexant, l'U(VI) est présent uniquement sous forme solide.

- Les ions carbonate complexent l'uranium et limitent, voire empêchent, la formation de schoepite. Les ions sulfate complexent l'uranium mais les complexes formés prédominent plutôt à pH acide. Les ions chlorure n'ont pas d'influence sur l'uranium dans le domaine de pH étudié.

II – Oxydation et dissolution du dioxyde d'uranium : état de l'art

Depuis environ une trentaine d'années, l'oxydation et la dissolution du dioxyde d'uranium, composé majoritaire de la matrice de combustible usé, sont étudiées dans diverses conditions redox et au moyen de différentes techniques expérimentales. Dans cet état de l'art, qui n'est pas un résumé exhaustif de toutes ces études, nous avons voulu mettre l'accent sur les différents mécanismes d'oxydation d'UO₂ établis pour des milieux réactionnels comparables à ceux utilisés dans ce travail de thèse (milieu acide non-complexant, milieu neutre non-complexant, milieu neutre carbonaté, et milieu argileux).

II.1 – Mécanismes décrivant l'oxydation/dissolution de l'UO₂

Plusieurs années après la fermeture du stockage, la totalité de l'oxygène présent en profondeur est consommée par les minéraux réducteurs et les bactéries si bien que l'environnement devient réducteur et anoxique (Eh de l'ordre de -200 mV/ESH à 25°C [Gaucher 2007, Vinssot 2008]). Certaines études ont donc été réalisées en milieu réducteur afin de se rapprocher de ces conditions de stockage [Spahiu 2000, Röllin 2001, Christensen 1998, Broczkowski 2005]. Ces études ont mis en évidence que H₂ diminue le potentiel de corrosion d'UO₂ et de ce fait inhibe l'oxydation d'UO₂.

Par contre, lorsque le combustible usé (matériau radioactif) entre en contact avec l'eau environnementale après par exemple la rupture du surconteneur, la décomposition radiolytique de l'eau se produit. Cette décomposition radiolytique produit des espèces moléculaires (H₂O₂, O₂ et H₂) et radicalaires (OH•, O₂•-, HO₂•, H•) qui auront un impact important sur la dissolution du combustible usé. La radiolyse conduit à former autant d'espèces oxydantes (H₂O₂, O₂, OH•, ...) que d'espèces réductrices (H₂, ...). De ce fait, des études ont été réalisées dans des conditions oxydantes afin d'appréhender l'effet des produits de la radiolyse de l'eau sur l'oxydation d'UO₂ [Shoesmith 1992, De Pablo 1999, Clarens 2005, Shoesmith 2000]. Ces études ont mis en évidence que la

vitesse de dissolution d' UO_2 est plus rapide en conditions oxydantes qu'en conditions réductrices : la vitesse augmente avec la quantité d' O_2 en solution et la présence de H_2O_2 en solution.

II.1.a – Etudes en milieu non-complexant

Nicol et Needes ont étudié la dissolution anodique du dioxyde d'uranium dans des solutions à base d'ions perchlorate à l'aide de méthodes électrochimiques en utilisant une électrode disque-anneau composée d'un disque d' UO_2 et d'un anneau en or [Nicol 1975]. Ils ont proposé un mécanisme d'oxydation/dissolution d' UO_2 en milieu non complexant de type EEC (E = électrochimie, C = chimie) décrit par les équations suivantes :



Ce mécanisme comprend deux étapes électrochimiques monoélectroniques successives avec formation d'espèces intermédiaires de surface U(V) et U(VI) ; la dernière étape est une étape chimique correspondant à la dissolution de l'espèce U(VI). Ce mécanisme a été établi à partir de l'exploitation des courbes Intensité-Potentiel enregistrées à des pH acides (Figure I. 13A). Ces courbes présentent deux parties linéaires en accord avec deux transferts d'électrons successifs. En revanche, lorsque le pH augmente, une seule partie linéaire est observée (Figure I. 13B). Ceci devrait conduire à une seule étape électrochimique dans le mécanisme mais ce point n'a pas été discuté par les auteurs.

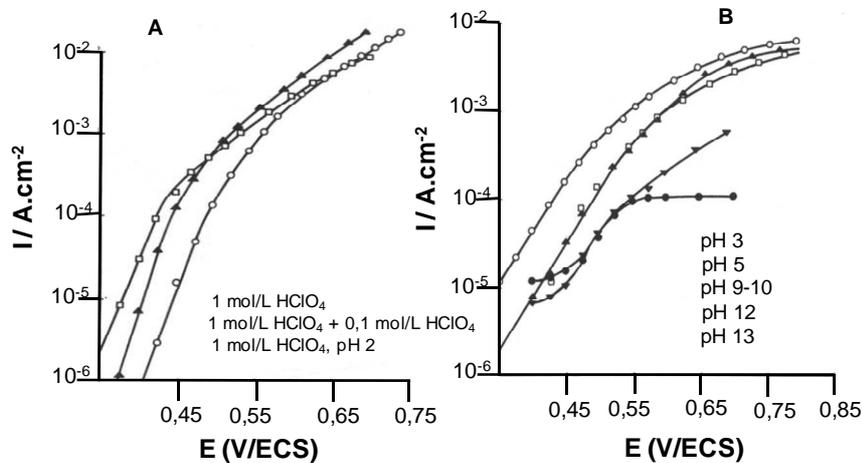


Figure I. 13 : Représentations semi-logarithmiques des courbes I-E obtenues pour la dissolution anodique de UO_2 dans A) 1 mol/L HClO_4 (\circ), 1 mol/L HClO_4 + 0,1 mol/L HClO_4 (\blacktriangle) et 1 mol/L HClO_4 , pH 2 (\square) et dans B) pH 3 (\circ), pH 5 (\blacktriangle), pH 9-10 (\square), pH 12 (\blacktriangledown) et pH 13 (\bullet) [Nicol 1975]

A faible densité de courant et/ou dans des solutions très acides, la dissolution d'UO₃ est beaucoup plus rapide que sa production : le recouvrement de la surface par UO₃ peut être négligé. Sous ces conditions, en admettant que la surface est entièrement recouverte par l'intermédiaire UO₂OH, l'équation suivante est établie [Nicol 1975] :

$$i = \frac{2Fk_1'k_2' \exp[(1-\alpha_{a1})EF/RT] \exp[(1-\alpha_{a2})EF/RT]}{k_1' \exp[(1-\alpha_{a1})EF/RT] + k_2' \exp[(1-\alpha_{a2})EF/RT] + k_{-1}' [H^+] \exp[-\alpha_{a1}EF/RT]} \quad (4)$$

avec la constante de vitesse k'^4 , le coefficient de transfert anodique de charge α_{ai} se référant à la réaction (i) correspondante et E le potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode de référence (électrode au calomel saturé).

Aucune simulation des courbes expérimentales n'a été faite à partir de cette équation pour déterminer les valeurs des divers paramètres.

Shoesmith *et al.* se sont aussi intéressés au mécanisme d'oxydation/dissolution d'UO₂ en fonction du pH [Santos 2006-a, Santos 2006-b, Keech 2008]. Santos *et al.* ont réalisé des études sur du SIMFUEL⁵ qui est un analogue non irradié du combustible usé canadien [Santos 2006-a]. Ils ont étudié les processus électrochimiques impliqués dans l'oxydation d'UO₂ à pH 3,5 et à pH 9,5 à partir des courbes Intensité-Potentiel et ils ont caractérisé le matériau par XPS.

La Figure I. 14 montre que le pH a une influence sur l'oxydation d'UO₂ en milieu non-complexant car les courbes Intensité-Potentiel sont différentes à pH 3,5 et à pH 9,5 sauf dans la région 1 où aucun courant significatif n'est enregistré. Cette absence de courant est liée au fait que le SIMFUEL est stœchiométrique [Shoesmith 2000].

⁴ Cette constante de vitesse $k'_i = J_i \exp(\alpha_i f(E - E_{corr}))$ est détaillée dans le chapitre III.

⁵ Le SIMFUEL est produit par le dopage de l'UO₂ naturel avec des éléments stables (Baryum, Cérium, Lanthane, Molybdène, Strontium, Yttrium, Rhodium, Palladium, Ruthénium, Néodyme, Zirconium) dans les proportions appropriées pour reproduire les effets chimiques de l'irradiation du combustible UO₂ dans le réacteur nucléaire Canadien.

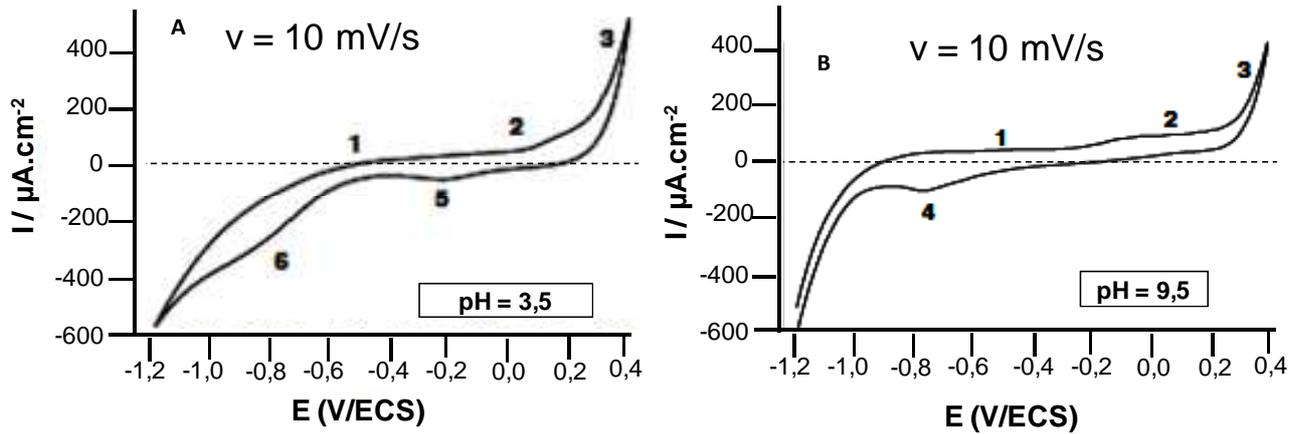


Figure I. 14 : Voltammogrammes réalisés sur SIMFUEL à 10 mV/s dans NaCl 0,1 mol/L (A) pH = 3,5 et (B) pH = 9,5 [Santos 2006-a]

Si on examine les deux courbes en dehors de cette région 1, on note les points suivants :

- Un pic 2 en oxydation, attribué à la transformation d' UO_2 en UO_{2+x} ⁶, situé à des potentiels différents selon le pH du milieu (à partir de -100 mV/ECS (140 mV/ESH) pour des solutions alcalines et à partir de 200 mV/ECS (440 mV/ESH) pour des solutions acides). Une espèce de valence mixte +IV et +V a été détectée par analyses XPS du solide quel que soit le pH de la solution [Santos 2004, Santos 2006-a].
- Un pic 3 caractéristique de l'oxydation du matériau en UO_2^{2+} .
- A pH 3,5, un pic cathodique 5 associé au pic anodique 2 situé autour de -200 mV/ECS (40 mV/ESH).
- A pH 9,5, un pic cathodique 4 apparaît à -800 mV/ECS (-560 mV/ESH) au détriment du pic 5. Les auteurs n'ont pas mis en évidence un pic anodique associé à ce pic cathodique 4. Ceci peut indiquer que l'espèce formée en réduction au pic 4 est différente de celle formée au pic 5 selon le pH du milieu.
- La région 6 correspond à la réduction des protons qui est plus importante à pH acide qu'à pH basique.

Les caractérisations XPS du matériau, obtenues par Santos *et al.*, dans des solutions de pH 3,5 ou 9,5 sont présentées Figure I. 15 [Santos 2004, Santos 2006-a].

⁶ L'espèce UO_{2+x} mise en évidence par Santos *et al.* n'est pas une simple suroxydation mais bien l'oxydation d' UO_2 en une espèce mixte U(IV)/U(V).

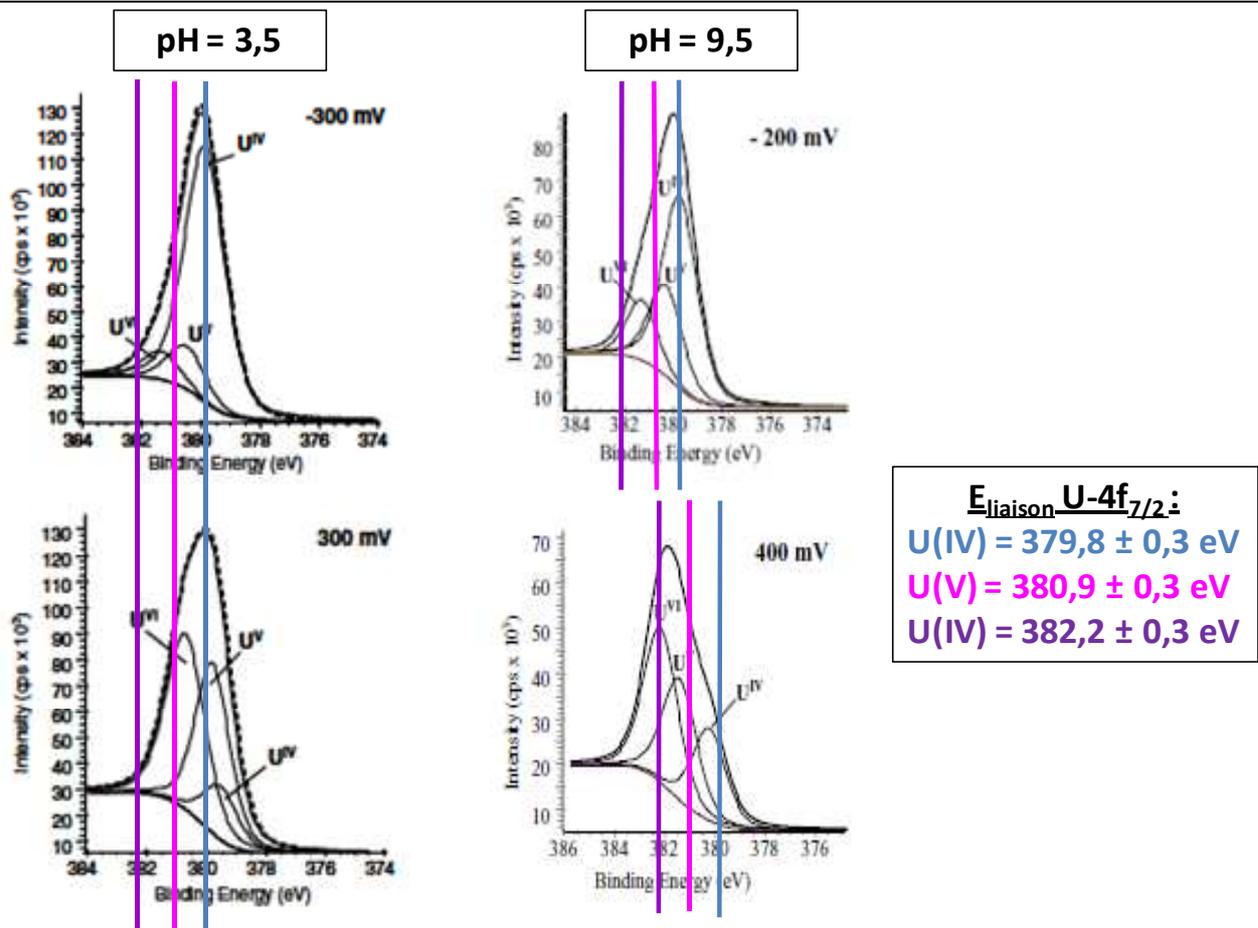
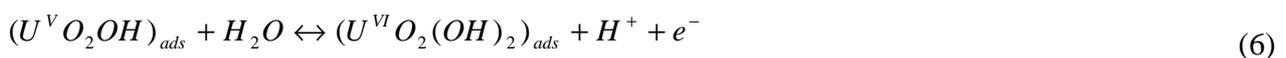


Figure I. 15 : Caractérisation du matériau par XPS dans des solutions à pH 3,5 et 9,5 [Santos 2004, Santos 2006-a]. Les traits de couleurs sur la figure représentent les Energies de liaisons des pics U-4f_{7/2} tirées de la littérature [Miserque 2001, Ilton 2005, Muzeau 2009]

Ces caractérisations montrent la présence des trois formes U(IV), U(V) et U(VI) à la surface du matériau ainsi que l'évolution des formes U(V) et U(VI) au détriment de la forme U(IV) lorsque le potentiel augmente. Or, les énergies de liaison utilisées pour recomposer ces spectres XPS selon trois composantes sont légèrement décalées par rapport aux énergies de liaison relevées dans la littérature (représentées par les traits de couleur sur la Figure I. 15) [Miserque 2001, Ilton 2005, Muzeau 2009]. Ainsi, grâce aux énergies de liaison relevées dans la littérature, nous aurions plutôt recomposé les spectres à pH 3,5 et à bas potentiel pour pH 9,5 avec seulement deux composantes : U(IV) et U(V) en excluant la forme U(VI) à la surface du matériau.

A partir de leurs résultats, les auteurs de cette étude ont proposé :

- un mécanisme pour l'oxydation d'UO₂ en milieu acide non-complexant en trois étapes :





- un mécanisme pour l'oxydation d'UO₂ en milieu alcalin en deux étapes :



L'intermédiaire comportant U(V) est différent selon le milieu. Cette différence serait liée au fait que la formation de cet intermédiaire ne met pas en jeu les mêmes phénomènes selon le pH de la solution : en milieu basique, il y aurait modification de la composition de surface avec incorporation d'O²⁻ dans les sites interstitiels et en milieu acide, extraction d'un atome U de la lacune de l'oxyde [Santos 2006-a, Santos 2006-b].

Dans les solutions alcalines, le transfert d'U(VI) en solution est considérablement accéléré par la formation d'espèces hydroxylées ce qui peut justifier que l'espèce $U_{1-2x}^{IV}U_{2x}^V O_{2+x}$ soit oxydée en une espèce U(VI) soluble en solution et non en une espèce U(VI) présente à la surface du matériau.

Ce mécanisme proposé par Santos *et al.* à pH acide, est proche de celui proposé par Nicol *et al.* à l'exception des intermédiaires U(V) et U(VI) adsorbés à la surface du matériau et de la nature de l'espèce U(VI).

A partir d'études relatives à la dissolution chimique d'UO₂ en milieu oxydant non-complexant à pH 8, Casas *et al.* ont proposé le schéma réactionnel suivant (Figure I. 16) :

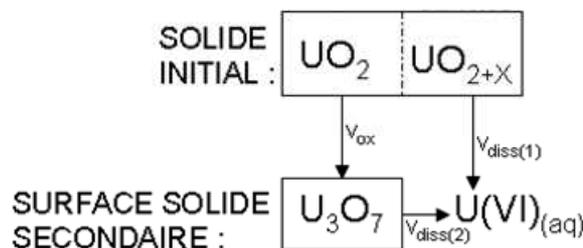


Figure I. 16 : Schéma réactionnel proposé pour la dissolution d'UO₂ en conditions oxydantes [Casas 1994]

où $v_{diss(1)}$ correspond à la vitesse de dissolution de la couche oxydée présente initialement à la surface du solide, v_{ox} la vitesse à laquelle UO₂ est oxydé en U₃O₇ (UO_{2,33}) et $v_{diss(2)}$ la dissolution de cette phase secondaire. $v_{diss(1)}$ est supérieure à v_{ox} et $v_{diss(2)}$ car il y a dissolution rapide de la couche oxydée (environ deux jours). La dissolution de cette phase solide déjà présente à la surface d'UO₂ est considérée comme une réaction élémentaire. Une fois que cette phase solide est dissoute, le

mécanisme passe par le chemin $v_{\text{ox}}+v_{\text{diss}(2)}$ et la vitesse de dissolution est alors gouvernée par l'étape la plus lente.

En milieu acide, le fait que la surface du solide, caractérisée par XPS, soit moins oxydée est justifié par une vitesse d'oxydation inférieure à la vitesse de dissolution mais aussi par une évolution des phases secondaires avec le pH (cf. Figure I. 3). Au contraire, en milieu alcalin, la vitesse de dissolution devient inférieure à la vitesse d'oxydation et la formation de phases secondaires est observée [Casas 1994].

Ces différentes études réalisées en milieu non-complexant montrent que le pH exerce une influence sur l'oxydation/dissolution d'UO₂.

- En milieu acide, le mécanisme d'oxydation d'UO₂ implique la formation de deux intermédiaires de surface U(V) et U(VI) selon deux étapes électrochimiques et la dissolution d'U(VI) en solution.
- En milieu alcalin, l'oxydation d'UO₂ se fait selon deux étapes électrochimiques et la nature des espèces intermédiaires est différente de celle des espèces présentes en milieu acide.

Cependant, la recombinaison des spectres XPS selon trois composantes (Figure I. 15), proposée par Santos *et al.* [Santos 2004, Santos 2006-a], ainsi que le mécanisme qui en découle ne nous convainc pas. De plus, bien que l'équipe de Needes ait proposé un modèle (équation 4), ils ne l'ont pas comparé à leurs expériences [Nicol 1975]. Par conséquent, nous proposons donc de déterminer un mécanisme et un modèle, correspondant à ce mécanisme, caractéristique de l'oxydation d'UO₂ dans ces différents milieux.

II.1.b – Etudes en milieu carbonaté

De nombreuses équipes ont étudié l'influence des ions carbonate sur le mécanisme d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium [Nicol 1977, Shoesmith 1989, de Pablo 1999, Shoesmith 2000, Goldik 2006] car dans les conditions de stockage, il semblerait que ce soient les seules espèces susceptibles de complexer l'uranium.

L'influence de la concentration des ions carbonate sur la vitesse de dissolution d'UO₂ peut être décrite selon le schéma de la Figure I. 17 [Shoesmith 2000].

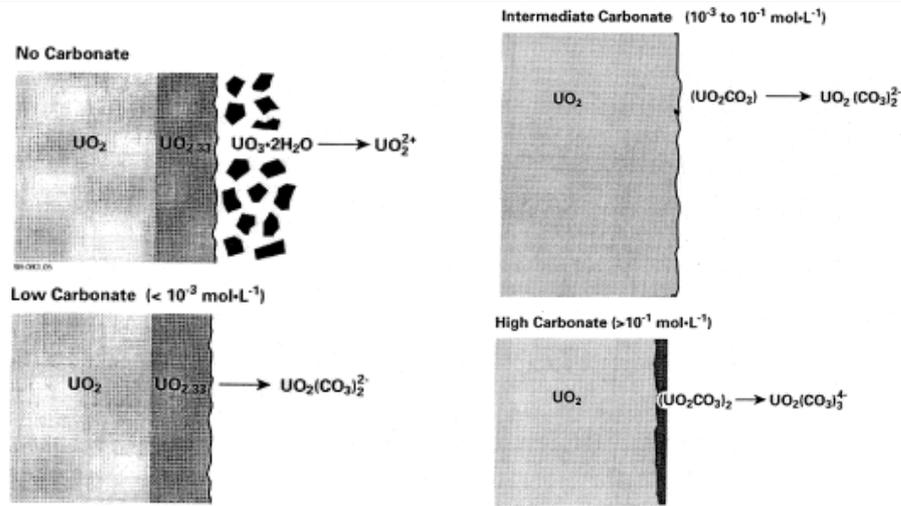
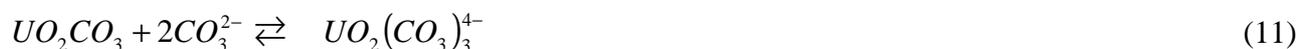


Figure I. 17 : Schéma illustrant l'influence des carbonates sur la dissolution d' UO_2 [Shoosmith 2000]

En absence d'ions carbonate, l'accumulation de produit de corrosion ($\text{UO}_3, x\text{H}_2\text{O}$) à la surface induit une dissolution plus lente de l'uranium. Pour une concentration en ions carbonate $< 10^{-3}$ mol/L, la solubilité de l'uranium augmente via la formation de l'espèce carbonatée $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et l'accumulation de produits de corrosion à la surface du matériau devient plus faible. Lorsque la concentration en ions carbonate est plus élevée, il y a formation d'intermédiaires de surface carbonatés UO_2CO_3 ou $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_2$ (au détriment de la phase $\text{UO}_{2,33}$) et d'espèces carbonatées solubles en solution $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Aux plus fortes concentrations en ions carbonate ($> 10^{-1}$ mol/L), la présence de la phase $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_2$ à la surface du solide entraîne une limitation de la vitesse de dissolution et les réactions deviennent moins dépendantes de la teneur en ions carbonate.

Nicol et Needs ont étudié l'oxydation d' UO_2 en milieu carbonaté à l'aide d'une électrode disque-anneau composée d'un disque d' UO_2 et d'un anneau en or [Nicol 1977]. Ils ont observé, sur leurs courbes Intensité-Potentiel, l'apparition de deux pics cathodiques dont la position dépend du pH. Ces deux pics cathodiques correspondent à la réduction de deux composés de surface différents formés lors du processus anodique. Ils ont été identifiés par DRX comme étant de la Rutherfordine (UO_2CO_3) et du trioxyde d'uranium (UO_3). A partir de leurs observations, ces auteurs ont proposé un mécanisme d'oxydation d' UO_2 dans des solutions carbonatées à un pH proche de 9 :



dont le courant est déterminé, en fonction de la quantité de carbonates, par l'équation (12) :

$$i = 2Fk_{10} [CO_3^{2-}] \exp[2(1 - \alpha_{10})EF / RT] \quad (12)$$

A fortes concentrations en carbonates et pour des potentiels élevés, l'étape (11) devient limitante et le courant est déterminé par :

$$i = 2Fk_{11} [CO_3^{2-}]^m \quad (13)$$

Avec m l'ordre de réaction par rapport à la concentration en CO_3^{2-}

m est estimé à 0,7 à partir des courbes Intensité-Potentiel. Cette valeur est cohérente avec les caractérisations DRX puisque $m = 1$ pour β -UO₃ et $m = 0,6$ pour UO₂CO₃ [Scott 1974].

Shoesmith *et al.* ont montré que l'oxydation initiale de UO₂ en UO_{2,33} se produit aussi en présence d'ions carbonate : la couche oxydée formée à la surface d'UO₂ a une stœchiométrie qui évolue pendant les dix premières heures avant d'atteindre une composition stable correspondant à UO_{2,33}. L'épaisseur limite de cette couche, calculée à partir de l'intégration de la surface du pic de redissolution cathodique, est de l'ordre de 5 nm en présence d'ions carbonate et de 6 nm en milieu non-complexant. Le potentiel de corrosion augmente moins vite en présence d'ions carbonate mais il atteint la même valeur d'équilibre qu'en milieu non-complexant. Cette oxydation plus lente reflète une vitesse de formation d'UO_{2,33} légèrement plus lente et donc une épaisseur de film plus faible [Shoesmith 1989].

Ces données sont compatibles avec celles de Goldik *et al.* En effet, ces auteurs en comparant deux voltammogrammes réalisés en présence ou non d'ions carbonate à pH 9,7, n'ont observé aucune modification du courant dans la gamme de potentiels -200 à 0 mV/ECS, correspondant à l'oxydation du SIMFUEL en un oxyde mixte (Figure I. 18) [Goldik 2006]. Les analyses XPS montrent aussi que la couche UO_{2+x}, assimilable à UO_{2,33}, est toujours présente dans les solutions carbonatées même si son épaisseur est plus faible.

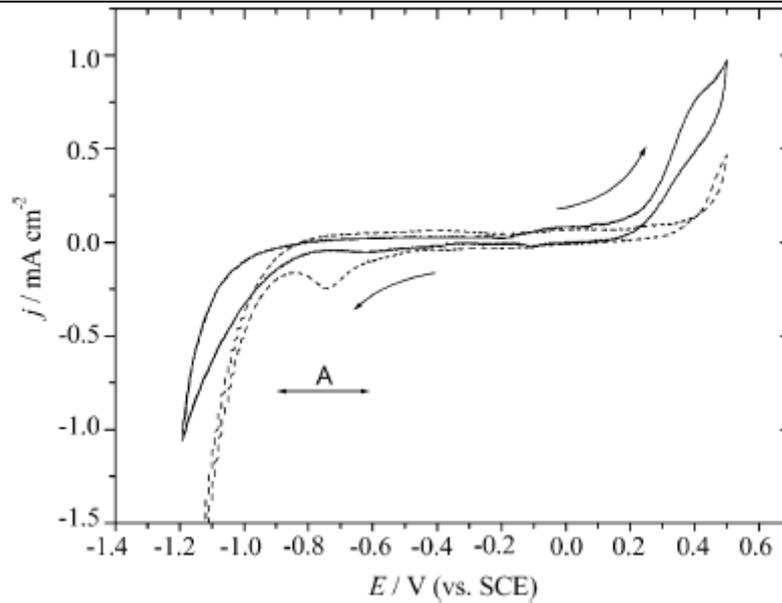


Figure I. 18 : Voltammogrammes réalisés sur SIMFUEL à 10 mV/s à pH = 9,7 dans 0,1 mol/L NaCl (- -) et 0,1 mol/L NaCl + 0,1 mol/L Na₂CO₃/NaHCO₃ (-) [Goldik 2006]

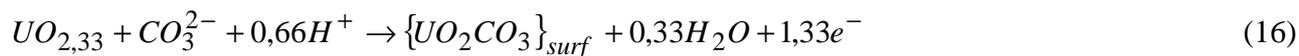
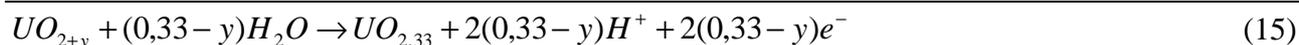
La Figure I. 18 montre également une augmentation du courant d'oxydation pour des potentiels supérieurs à 300 mV/ECS lorsqu'il y a présence de carbonates. Ce processus anodique correspond à la dissolution oxydante d' UO_{2+x} en UO_2^{2+} . A pH 9,7, en absence d'ions carbonate, si la quantité d' UO_2^{2+} produite est supérieure à la limite de solubilité (10^{-6} mol/L), il y a formation de schoepite ($UO_3 \cdot xH_2O$), qui est un matériau isolant. Par contre, en présence d'ions carbonate, il y a complexation d' UO_2^{2+} par les ions carbonate ce qui évite la formation de schoepite ; la dissolution est accélérée et le courant d'oxydation est plus important.

En absence d'ions carbonate, UO_{2+x} et $UO_3 \cdot xH_2O$ sont réduits dans la zone de potentiels notée A sur la Figure I. 18. Le pic de réduction est quasi inexistant en présence d'ions carbonate ce qui est en accord avec une complexation de UO_2^{2+} par ces ions et l'absence de schoepite.

Des résultats concordants ont été mis en évidence par Thomas et Till. Lorsque la surface d' UO_2 est exposée à un milieu oxygéné, il y a formation d'une fine couche d'oxyde qui se dissout ensuite pour former UO_2^{2+} ou des complexes uranyles. Par contre, si la concentration en ions carbonate est supérieure à 10^{-2} mol/L, la dissolution se produit via la formation des carbonates d'uranyle. Les auteurs montrent ainsi une augmentation de la vitesse de dissolution d' UO_2 avec l'augmentation de la concentration en ions carbonate [Thomas 1984].

A partir de données expérimentales obtenues en milieu carbonaté, Shoesmith *et al.* ont proposé un mécanisme de dissolution oxydante :





UO_{2,33}, formé sur le dioxyde d'uranium est soumis à un processus d'oxydation et de complexation par les ions carbonate avec formation d'une espèce intermédiaire (carbonate d'uranyle) adsorbée à la surface du matériau. Cette espèce adsorbée est complexée avec un second carbonate et l'espèce formée passe ensuite en solution [Shoesmith 1989].

Pablo *et al.* ont aussi étudié l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium en milieu carbonate avec une gamme de concentration allant de 10⁻⁴ à 5.10⁻² mol/L entre pH 7,5 et 8,5, à l'aide d'une cellule de type « flow-through » [de Pablo 1999]. Aux pH choisis, la vitesse de dissolution d'UO₂ est indépendante du pH. L'exploitation de leurs résultats les a conduits à proposer un mécanisme en trois étapes :

- étape 1 = oxydation de la surface du solide⁷



- étape 2 = coordination à la surface de U(VI) par HCO₃⁻



- étape 3 = détachement ou dissolution des espèces produites



L'étape 3 est considérée comme une étape rapide car les caractérisations XPS de la surface du solide montrent l'existence de l'uranium à un état d'oxydation +IV ce qui indique qu'U(VI) restant à la surface est à des concentrations inférieures à la limite de détection et qu'il est donc rapidement dissous par HCO₃⁻ lorsqu'il est formé. Ce dernier point a été aussi montré par [Bruno 1995].

⁷ Ces auteurs ont choisi de décrire cette étape d'oxydation à partir d'O₂. Ceci correspond à la somme des deux réactions suivantes : l'oxydation d'UO₂ en UO₃ (UO₂ + H₂O ↔ UO₃ + 2 e⁻ + 2 H⁺) et la formation de O₂ (H₂O ↔ ½ O₂ + 2 e⁻ + 2 H⁺).

A partir des trois étapes du mécanisme (équations 19 à 21), une expression générale de la vitesse de dissolution oxydante d' UO_2 a été établie :

$$v_{diss} = \frac{k_{19}k_{20}\{UO_2\}_{tot}[O_2][HCO_3^-]}{k_{-19} + k_{20}[HCO_3^-] + k_{19}[O_2]} \quad (22)$$

La vitesse dépend donc de la concentration en ions bicarbonate et en oxygène. Plusieurs cas ont été distingués.

1) Cas A : lorsque la seconde étape est lente ($k_{-19} + k_{19}[O_2] \gg k_{20}[HCO_3^-]$), l'équation (22) peut être simplifiée en :

$$v_{diss} = \frac{k_{19}k_{20}\{UO_2\}_{tot}[O_2][HCO_3^-]}{k_{-19} + k_{19}[O_2]} \quad (23)$$

La vitesse de dissolution est alors proportionnelle à la concentration en ions bicarbonate. Par contre, l'influence de l'oxygène sur la vitesse n'est pas triviale en raison de sa présence au numérateur et au dénominateur. Cette conclusion est en accord avec le fait que l'étape limitante est celle dans laquelle le bicarbonate se lie à la surface du solide.

2) Cas B : lorsque la première étape est lente ($k_{-19} + k_{19}[O_2] \ll k_{20}[HCO_3^-]$), l'équation (22) peut être simplifiée en :

$$v_{diss} = k_{19}\{UO_2\}_{tot}[O_2] \quad (24)$$

La vitesse de dissolution est indépendante de la concentration en ions bicarbonate mais elle est directement proportionnelle à la concentration en oxygène. Ceci explique que l'étape limitante est l'oxydation de la surface du solide.

3) Cas C : lorsque les étapes (19) et (20) ont des vitesses similaires, ($k_{-19} + k_{19}[O_2] \approx k_{20}[HCO_3^-]$), l'équation (22) ne peut pas être simplifiée.

Ces différents travaux ont mis en évidence les effets des ions carbonate sur le comportement du dioxyde d'uranium. L'oxydation initiale d' UO_2 en une espèce mixte UO_{2+x} n'est pas affectée par la présence de ces ions. Par contre, la dissolution du dioxyde d'uranium est clairement accélérée en présence de ces ions car la complexation d' UO_2^{2+} par les ions carbonate avec formation d'espèces

carbonatées solubles empêche la formation d'espèces isolantes, telle que la schoepite, à la surface du matériau.

II.2 – Influence de la phase argileuse sur le comportement de l'UO₂

L'étape ultime dans le développement du modèle sera de se rapprocher encore plus des conditions du stockage via une étude du comportement d'UO₂ en présence d'une phase argileuse représentative du site de stockage. Il est donc nécessaire de connaître le comportement de l'uranium en milieu argileux.

La mobilité des radionucléides est un paramètre clé dans l'évaluation des performances des concepts de stockage des déchets nucléaires. La distribution des radionucléides entre les phases liquide et solide permet d'accéder à la rétention de ces radionucléides sur une phase solide. Cette distribution est exprimée par le coefficient de distribution, K_d, défini par l'équation (25) :

$$K_d (mL / g) = \frac{[X]_{ads}}{[X]_{sol}} \quad (25)$$

Avec [X]_{ads} la concentration de l'espèce X adsorbée par le solide (mol/g) et [X]_{sol} la concentration de l'espèce X en solution (mol/cm³)

Ce coefficient de distribution est le rapport entre la concentration de l'espèce adsorbée par le solide et la concentration de l'espèce restante en solution. Les valeurs de coefficient de distribution sont déterminées à partir d'expériences de rétention d'une espèce en solution (radionucléide étudié) sur une phase solide, réalisées dans des *batches*.

De nombreux travaux ont porté sur la rétention des radionucléides sur une phase solide et sur la détermination des processus régissant cette rétention. Les phases solides sont généralement des phases argileuses utilisées dans les concepts de stockage, connues pour leur capacité de rétention vis-à-vis des radionucléides. De nombreux paramètres peuvent exercer une influence sur cette rétention : pH, milieu d'étude (complexant ou non).

Nous avons mené une étude préliminaire (détaillée chapitre IV) en considérant la bentonite MX80, matériau argileux naturel composé en majorité de montmorillonite⁸ et de minéraux accessoires (des feldspaths, du quartz, de la cristobalite, un mica de type biotite et du carbonate de calcium). La bentonite MX80 a servi de support aux programmes de recherche et de développement de l'Andra sur les argiles gonflantes étudiées comme composants des bouchons d'alvéoles de stockage des déchets HAVL, des scellements de galeries et des ouvrages d'accès au stockage [Andra 2005]. C'est pourquoi nous avons choisi de limiter la bibliographie aux travaux portant sur la rétention d'U(VI) sur des phases argileuses comparables à la MX80.

La structure T.O.T (une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques) de la montmorillonite est présentée Figure I. 19A ainsi que les sites réactionnels rencontrés à la surface du matériau Figure I. 19B.

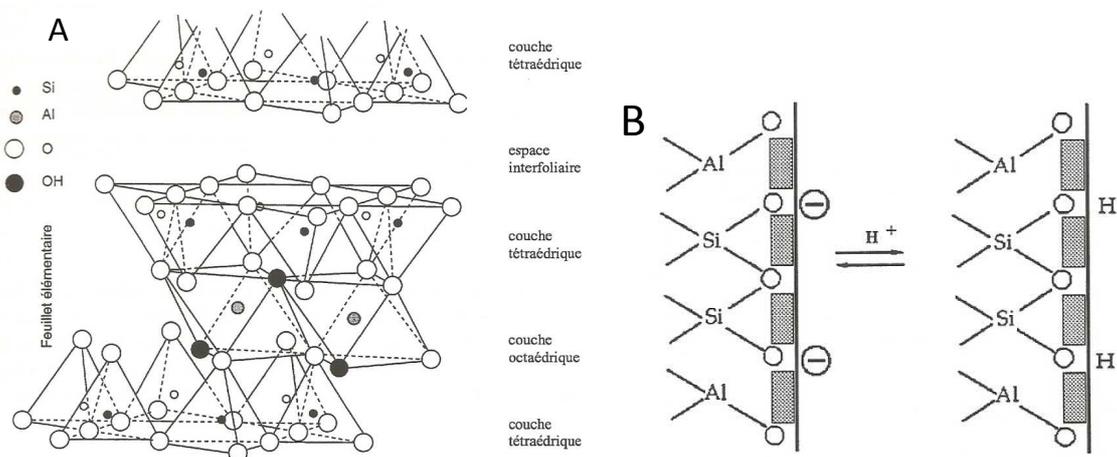


Figure I. 19 : Structure cristalline de la montmorillonite (A), sites réactionnels rencontrés sur la surface des matériaux (B)

La montmorillonite est constituée de couches octaédriques et tétraédriques dont les sommets sont occupés par les ions O^{2-} et OH . Des cations de plus petites tailles (Si et Al) occupent les cavités de ces motifs structuraux. Ces couches constituent le feuillet d'argile dont l'épaisseur est une caractéristique importante pour la classification des argiles. L'empilement de ces feuillets, séparés d'un espace interfoliaire, forme la particule d'argile.

La surface des matériaux argileux présente différents sites réactionnels liés au phénomène d'adsorption des ions. On distingue d'une part un excédent de charges négatives délocalisées sur les

⁸ Montmorillonite = minéral appartenant à la famille des smectites. La classification des minéraux argileux a été établie à partir des différences de structure cristalline et de composition chimique. On distingue deux catégories d'argile : les argiles fibreuses, constituées d'empilements parallèles de feuillets discontinus d'argile, et les argiles phylliteuses, constituées d'empilements parallèles de feuillets continus d'argile, auxquelles appartiennent les smectites [Gorgeon (1994)].

surfaces basales, et d'autre part, des groupements Si-OH et Al-OH en bordure de feuillets. Ces groupements peuvent plus ou moins s'ioniser selon le pH de la solution.

II.2.a – Effet du pH

Les travaux de Payne *et al.* répertorient les données obtenues pour la rétention d'U(VI) sur différents matériaux argileux, caractéristiques des conditions de stockage. La Figure I. 20 présente l'évolution du K_d pour la rétention d'U(VI) à l'air sur une montmorillonite en fonction du pH, pour une concentration en uranium de 10⁻⁶ mol/L [Payne 2010].

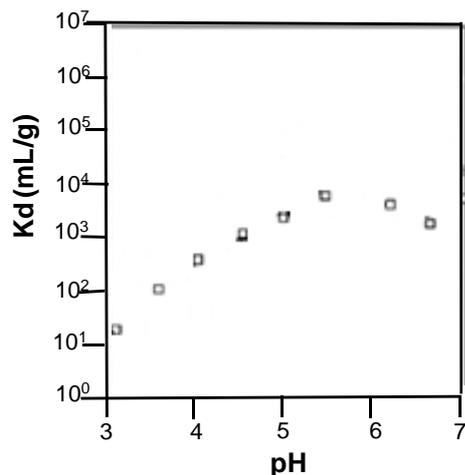


Figure I. 20 : K_d d'U(VI) sur une montmorillonite en fonction du pH [Payne 2010]

Le K_d d'U(VI) varie entre 10 et 10000 mL/g lorsque le pH passe de 3 à 5. Il tend ensuite à diminuer au-delà de pH 5. La valeur élevée de K_d à pH 5 suggère une forte rétention d'U(VI) sur la phase solide.

Ce comportement a aussi été observé par Kowal-Fouchard *et al.* lors de leur étude de la rétention d'U(VI) sur une montmorillonite de type sodique⁹ purifiée (dont les phases solubles ont été enlevées par traitement chimique) [Kowal-Fouchard 2004]. Les expériences ont été réalisées à température ambiante dans NaClO₄, pour une gamme de pH comprise entre 2 et 8 avec un rapport roche/eau de 10 g/L dans des solutions contenant de l'uranyle à une concentration comprise entre 10⁻³ et 10⁻⁶ mol/L. La Figure I. 21 présente la proportion d'U(VI) retenue sur la Na-montmorillonite en fonction du pH pour différentes concentrations d'U(VI) et différentes forces ioniques.

⁹ Une montmorillonite de type sodique est une montmorillonite dont les sites de sorption sont initialement occupés par des ions sodium.

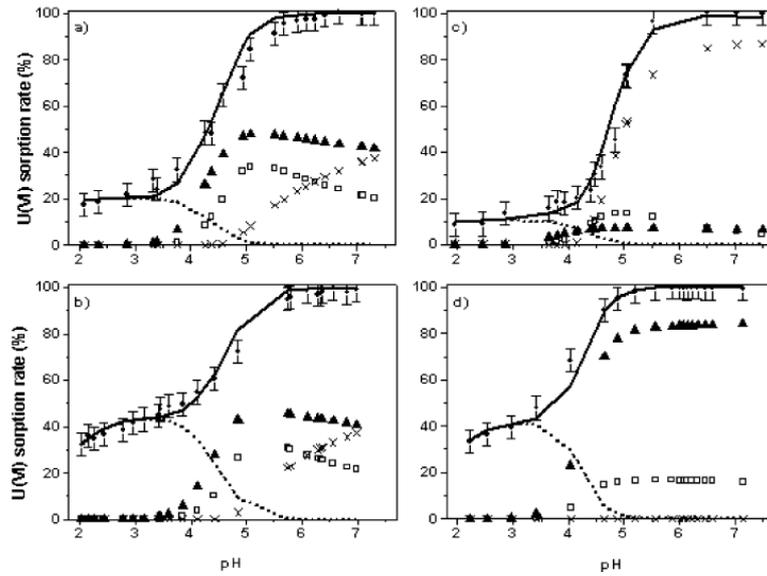


Figure I. 21 : Rétention d'U(VI) sur la montmorillonite en fonction du pH pour a) [U(VI)] = 10^{-4} mol/L, I = 0,5 mol/L b) [U(VI)] = 10^{-4} mol/L, I = 0,1 mol/L c) [U(VI)] = 10^{-3} mol/L, I = 0,5 mol/L d) [U(VI)] = 10^{-6} mol/L, I = 0,1 mol/L [Kowal-Fouchard 2004]. Les autres caractères (x, □, et ▲) correspondent à la modélisation de l'expérience selon différents modèles que nous ne détaillons pas dans cette étude bibliographique.

Quelles que soient la quantité d'uranium en solution et la force ionique du milieu, le pourcentage d'U(VI) retenu augmente à partir de pH 3,7 jusqu'à atteindre une valeur proche de 100 % pour les pH supérieurs à 5.

Gorgeon a montré pour la rétention d'U(VI) sur une smectite (rapport roche/eau d'environ 10 g/L) que le K_d augmentait avec le pH jusqu'à pH 8 et restait ensuite quasi constant [Gorgeon 1994] (Figure I. 22).

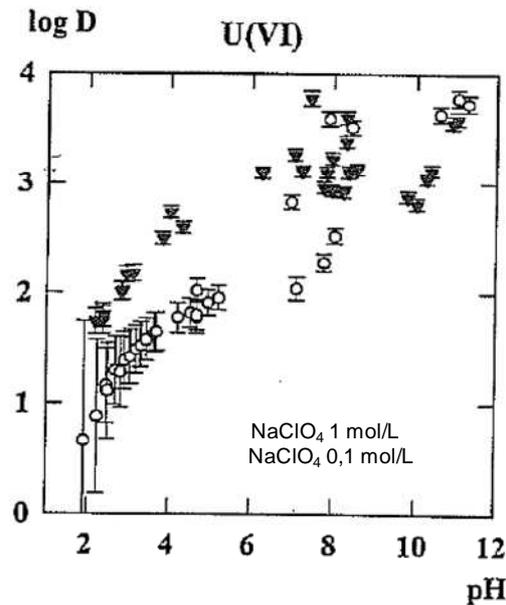


Figure I. 22 : Variation logarithmique du coefficient de distribution (D) d'U(VI) sur une smectite avec le pH et la concentration de perchlorate de sodium [Gorgeon 1994]

La Figure I. 22 montre également que le K_d (ou D sur cette figure) dépend de la concentration de NaClO₄, jusqu'à pH 8. A partir de ce pH, il est du même ordre de grandeur quelle que soit la concentration de NaClO₄ en solution lorsque le pH continue à croître.

Boult *et al.* ont étudié la rétention d'U(VI) sur une bentonite purifiée composée à 99,5 % en masse de smectite à partir d'expériences de type batch avec un rapport roche/eau de 20 g/L [Boult 1998]. Cette phase argileuse est comparable à la MX80 car le composé majoritaire de cette argile utilisée dans cette étude appartient aussi à la famille des smectites. La Figure I. 23 présente les données expérimentales (○) obtenues sous atmosphère d'azote et le modèle ajustant ces données (-).

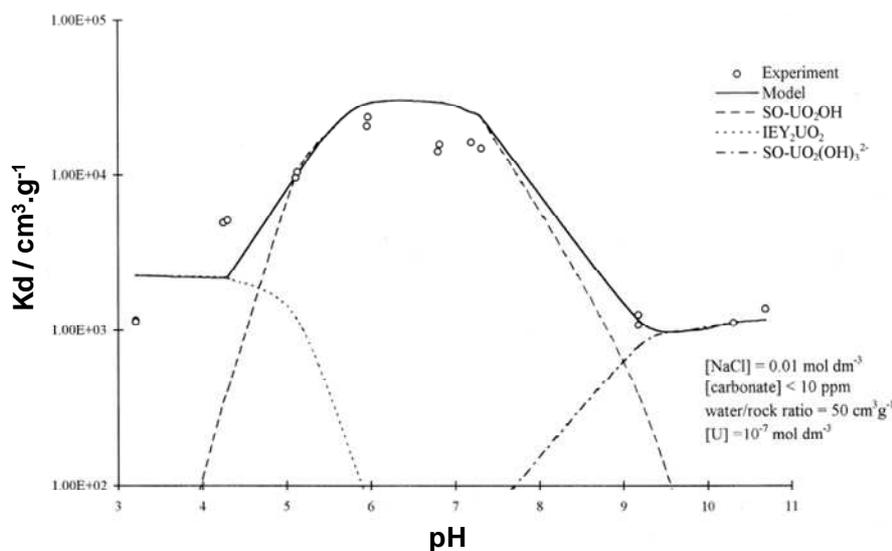


Figure I. 23 : Rétention d'U(VI) sur une bentonite purifiée en fonction du pH [Boult 1998]

Le K_d évolue de 10³ mL/g à plus de 10⁴ mL/g lorsque le pH passe de 3 à 6 ce qui traduit une augmentation de la rétention d'U(VI) avec le pH. Au-delà de pH 8, le K_d diminue et se stabilise autour de 10³ mL/g vers pH 10.

Ces différentes études avec des phases argileuses comparables à la MX80 ont montré que la rétention d'U(VI) est importante et augmente avec le pH jusqu'à pH 7 environ. Ensuite, la rétention reste constante ou diminue légèrement avec le pH.

Cette évolution de la rétention avec le pH est cohérente avec les états d'ionisation de la phase solide et de l'uranium mais aussi avec les proportions relatives des divers ions en solution. Il faut rappeler que la rétention concerne préférentiellement les espèces cationiques car les phases argileuses sont chargées négativement, comme le montre la Figure I. 19B. Au sein de ces espèces, il existe une compétition pour la fixation sur le solide.

A faible pH, quand la quantité d'ions H^+ en solution est importante, la rétention d' $U(VI)$ sur les phases argileuses est faible car les ions H^+ sont préférentiellement retenus. Une augmentation de pH signifie que la quantité d'ions H^+ en solution diminue et les cations $U(VI)$ sont alors plus retenus par la phase argileuse. Par contre, aux pH les plus élevés, on forme préférentiellement les espèces anioniques de l'uranium en solution (Figure I. 3) et la rétention d' $U(VI)$ reste constante voire diminue. Enfin, les ions Na^+ ont un effet similaire à celui des ions H^+ sur la rétention d' $U(VI)$.

II.2.b – Effet du milieu et de la concentration en uranium

Kowal-Fouchard *et al.* ont étudié non seulement l'influence du pH mais aussi celles de la force ionique et de la concentration en uranium sur la rétention d' $U(VI)$ sur une montmorillonite (Figure I. 21) [Kowal-Fouchard 2004]. Pour une même concentration en $U(VI)$ (Figure I. 21a et Figure I. 21b), la proportion d' $U(VI)$ retenue est plus faible lorsque la force ionique est plus élevée, dans le domaine de pH inférieur à 5 : 20 % d' $U(VI)$ sont retenus à $I = 0,5$ mol/L contre 40 % à $I = 0,1$ mol/L. Par contre, lorsque le pH est supérieur à 6, le taux de rétention devient proche de 100%, quelle que soit la force ionique de la solution.

La concentration d' $U(VI)$ a une influence moindre sur le taux de rétention (Figure I. 21a-c et Figure I. 21b-d) : à force ionique identique, le taux de rétention de 100% est atteint pour des valeurs de pH légèrement plus hautes lorsque la concentration en $U(VI)$ est plus élevée. Pour $I = 0,1$ mol/L, la quasi-totalité d' $U(VI)$ est retenue à partir de pH 5,7 pour une concentration en $U(VI)$ de 10^{-4} mol/L et à partir de pH 5 pour une concentration en $U(VI)$ de 10^{-6} mol/L.

Baston *et al.* ont étudié la rétention de l'uranium sur une bentonite dans deux solutions différentes (eau dé-ionisée et eau environnementale), sous conditions réductrices et non-réductrices [Baston 1995]. Les valeurs des coefficients de distribution, déterminées par des expériences de type batch, montrent que la rétention de l'uranium est plus forte sous conditions réductrices (K_d compris entre $1,7 \cdot 10^4$ et $6,7 \cdot 10^5$ mL/g) que sous conditions non-réductrices (K_d compris entre 23 et 240 mL/g) dans les deux solutions étudiées. Cette rétention différente est liée à la nature des espèces de l'uranium présentes en solution : les espèces formées sont plutôt neutres en conditions réductrices et chargées négativement en conditions non-réductrices.

II.2.c – Effet des complexants

Les systèmes environnementaux contiennent une variété de composés organiques et inorganiques qui peuvent soit complexer l'uranium et donc modifier sa spéciation, soit entrer en

compétition avec lui pour se fixer sur les différents sites de rétention des solides. En particulier, certains ligands (comme les carbonates par exemple) complexent fortement l'uranium et les autres actinides et conduisent ainsi à une diminution de la rétention de ces espèces à la surface des matériaux. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser uniquement aux carbonates car ce sont les espèces majoritaires présentes dans l'eau du site de stockage qui seraient susceptibles de complexer l'uranium.

Boult *et al.* ont étudié l'effet des carbonates sur la rétention d'U(VI) sur une bentonite à pH 7 et 10 (Figure I. 24) [Boult 1998].

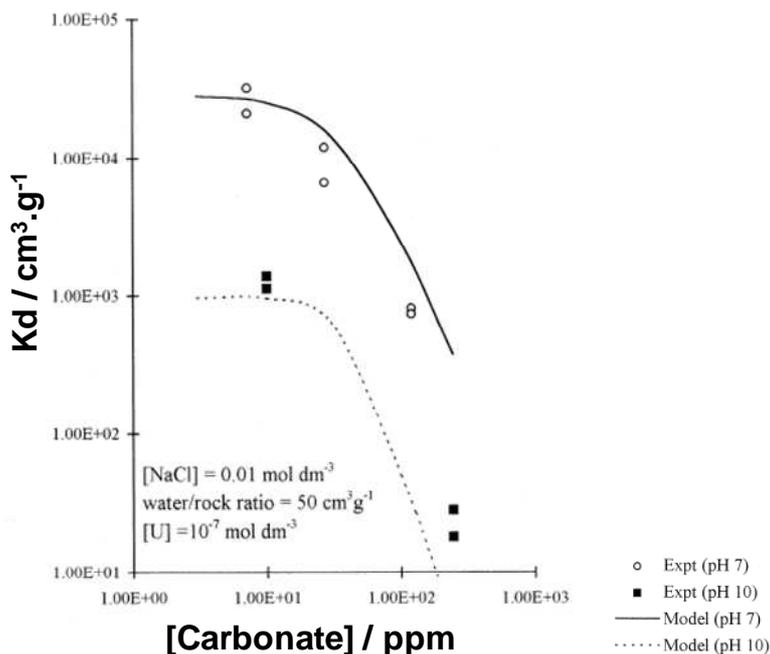


Figure I. 24 : Effet des ions carbonate sur la rétention d'U(VI) sur une bentonite purifiée [Boult 1998]

La rétention d'U(VI) diminue avec la concentration en carbonates : la rétention passe de 10⁴ à 10³ mL/g à pH 7 et de 10³ à 10¹ mL/g à pH 10 lorsque la concentration en carbonates évolue entre 10 et 100 ppm. En effet, comme le montre la Figure I. 9, lorsque la quantité de carbonates augmente, la charge négative des complexes formés augmente et ils sont donc moins retenus. L'effet plus important des carbonates à pH 10 est justifié par la nature des espèces formées (Figure I. 9) : UO₂(CO₃)₂²⁻ à pH 7 et UO₂(CO₃)₃⁴⁻ à pH 10. Il est logique que la rétention soit plus faible à pH 10 car nous savons que plus l'espèce porte de charges négatives, moins elle sera retenue.

Baston *et al.* ont aussi étudié l'effet des complexants sur la rétention de l'uranium sur une bentonite en utilisant une eau dé-ionisée et une eau environnementale [Baston 1995]. Ils ont également montré un effet négatif des complexants de l'eau environnementale sur la rétention. En effet, quelles que soient les conditions expérimentales choisies, les valeurs des coefficients de

distribution sont toujours plus élevées dans une eau dé-ionisée que dans une eau environnementale. La plupart des études de la littérature ont été réalisées sur des matériaux purifiés dont les phases solubles, tel que le carbonate de calcium (CaCO_3), ont été minimisées par traitement chimique. Cette purification n'est pas anodine comme le montrent Kowal-Fouchard *et al.* en comparant la rétention d'U(VI) sur une Na-montmorillonite purifiée avec et sans ajout de 3 mg de CaCO_3 en solution (Figure I. 25) [Kowal-Fouchard 2004].

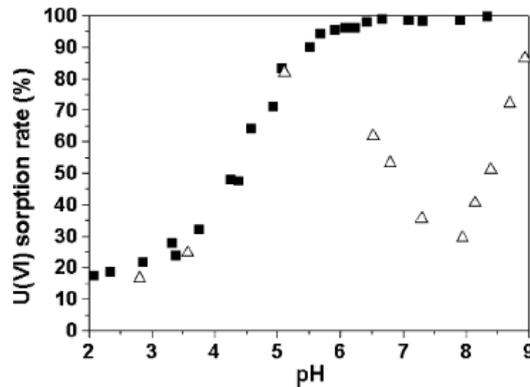


Figure I. 25 : Rétention d'U(VI) sur une Na-Montmorillonite ■ sans CaCO_3 et △ avec 3 mg de CaCO_3 [Kowal-Fouchard 2004]

Jusqu'à pH 5, la rétention d'U(VI) n'est pas affectée par la présence de CaCO_3 . Par contre, elle diminue fortement pour les pH compris entre 6 et 8 et elle tend à augmenter à nouveau à partir de pH 8. Ceci montre que les carbonates présents sous forme de CaCO_3 affectent la rétention de l'uranium en complexant les ions uranyle sous forme de complexes carbonatés chargés négativement qui seront plus faiblement retenus sur le solide qu' UO_2^{2+} . En milieu neutre caractéristique des conditions de stockage, la rétention d'U(VI) est donc plus élevée sur un matériau purifié.

La formation des complexes carbonates d'uranyle, majoritairement sous forme anionique tend à diminuer la rétention d'U(VI) sur des phases argileuses.

III – Conclusion

L'étude thermodynamique réalisée sur l'uranium a montré que les conditions physico-chimiques de la solution ont une influence sur les domaines de prédominance des espèces de l'uranium.

L'analyse bibliographique a porté sur les mécanismes d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium dans différents milieux et sur la rétention d'U(VI) sur une phase argileuse.

Concernant l'oxydation d'UO₂, cette analyse montre, quel que soit le milieu réactionnel utilisé, que l'oxydation d'UO₂ passe par la formation d'une espèce mixte de valence +IV et +V. De plus, les paramètres physico-chimiques ont une influence sur la nature et la vitesse des réactions mises en jeu ainsi que sur la nature des espèces U(VI) formées.

Concernant la rétention d'U(VI) sur des phases argileuses, l'analyse bibliographique montre que les conditions physico-chimiques du milieu jouent un rôle important sur ce phénomène. En effet, les phases argileuses étant chargées négativement, la rétention est liée à la charge portée par l'espèce à retenir. La spéciation d'U(VI) évoluant avec le pH, la présence de complexants en solution ou la quantité d'uranium, il est normal que le taux de rétention de cette espèce évolue avec les conditions physico-chimiques du milieu.

L'originalité de ce travail de thèse réside dans la démarche proposée pour l'étude du mécanisme d'oxydation et de dissolution du dioxyde d'uranium. Nous proposons de le déterminer à partir de données obtenues dans un milieu expérimental simplifié afin d'obtenir le paramètre intrinsèque k_s^0 (constante de vitesse standard). Et ensuite, nous chercherons à nous placer progressivement dans des conditions se rapprochant des conditions de stockage français en complexifiant au fur et à mesure le milieu : augmentation du pH, puis présence d'espèces complexantes et enfin, présence d'argile dans la solution d'étude.

Chapitre II
Protocoles et techniques expérimentales pour l'étude du
système U(VI)/UO₂(s)

La détermination du mécanisme d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium en solution aqueuse a nécessité l'utilisation de :

- techniques électrochimiques (voltammétries cyclique et linéaire, chronopotentiométrie, chronoampérométrie),
- technique de caractérisation du matériau (spectroscopie de photoélectrons X),
- techniques de caractérisation de la solution (spectrométrie de masse à source plasma, chromatographie ionique, UV-visible),
- technique de type « batch » pour la détermination de la rétention d'une espèce sur une phase solide.

Ce chapitre présente les protocoles expérimentaux des diverses techniques utilisées dans ce travail.

I – Essais électrochimiques

I.1 – Dispositif expérimental

I.1.a – Aperçu général du dispositif

Toutes les expériences ont été réalisées dans des solutions thermostatées à 25°C avec un Thermostat / Cryostat (F33-MC de Julabo), dans l'obscurité, et dans une cage de Faraday, afin d'éviter les réactions photoélectrochimiques liées au caractère semi-conducteur d' UO_2 et les bruits parasites sur le signal électrochimique. Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat / galvanostat (Autolab PGstat30 (Eco Chemie)) piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel GPES.

Le potentiostat est relié à une cellule électrochimique classique à 3 électrodes (Figure II. 1) avec :

- une électrode à disque tournant (EDI 101 de Hach Lange) avec une pastille d' UO_2 ,
- une contre électrode constituée d'un fil de platine dans une allonge remplie d'une solution NaCF_3SO_3 0,1 mol/L afin d'éviter de contaminer la solution par les espèces formées à cette électrode,
- une électrode de référence Ag/AgCl (Metrohm 60726100) dans une solution NaCF_3SO_3 $8 \cdot 10^{-2}$ mol/L + NaCl $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L ($E = 0,340$ V/ESH).

Les solutions de NaCF_3SO_3 et de $\text{NaCF}_3\text{SO}_3/\text{NaCl}$ sont préparées dans une eau milli-Q à 18 M Ω à partir de NaCF_3SO_3 de Sigma Aldrich (pureté 98 %) et de NaCl de Sigma Aldrich (pureté 99,5 %+). La viscosité cinématique d'une solution de NaCF_3SO_3 0,1 mol/L a été déterminée à $(1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$ cm³/s à partir d'un viscosimètre. La procédure est détaillée en Annexe C.

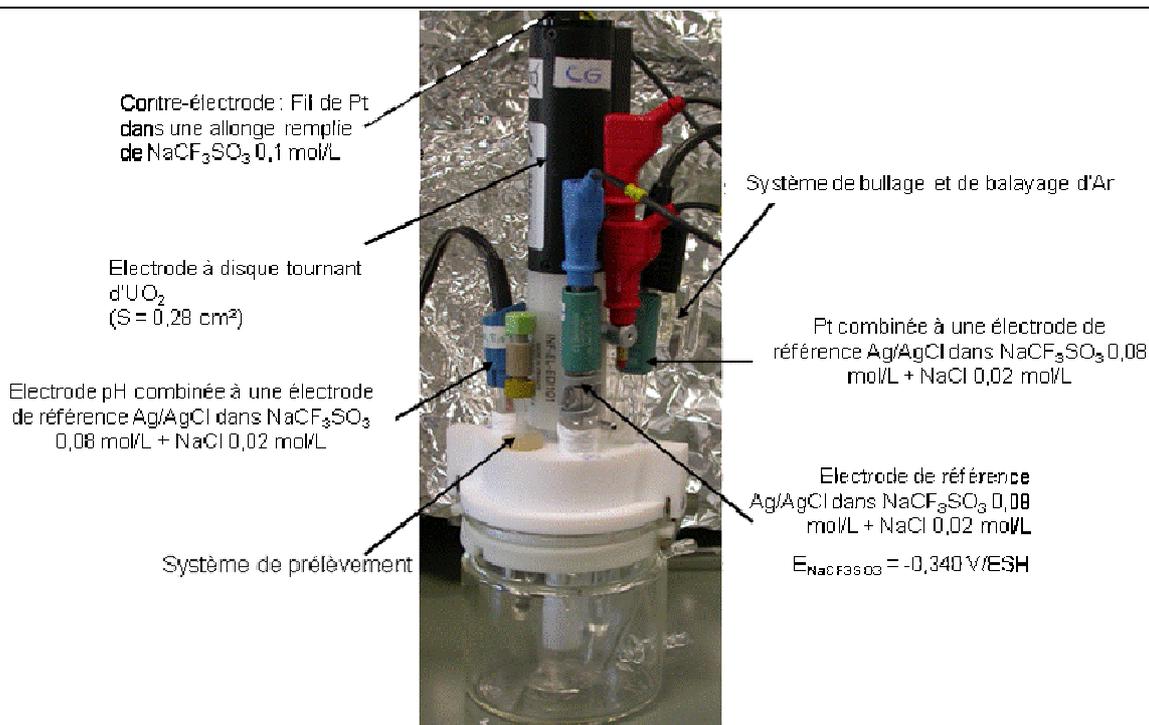


Figure II. 1: Montage de la cellule électrochimique utilisée pour les expériences

Deux autres électrodes sont également présentes dans la cellule : une électrode en verre (Radiometer pHC3081-8) combinée à une électrode de référence Ag/AgCl dans NaCF₃SO₃ 8.10⁻² mol/L + NaCl 2.10⁻² mol/L pour la mesure de pH et une électrode de platine (Metrohm 60451100) combinée à une électrode de référence Ag/AgCl dans NaCF₃SO₃ 8.10⁻² mol/L + NaCl 2.10⁻² mol/L pour la mesure du potentiel. Ces électrodes sont connectées à un millivoltmètre/pH-mètre piloté par le logiciel Hyper Terminal. L'électrode de pH est calibrée avec deux solutions NIST de pH 6,87 et 4,01 à 25°C.

Les expériences ont été réalisées sous conditions anoxiques via un balayage d'argon (U, Air Liquide) dans la cellule électrochimique. La concentration en O₂ dissous a été estimée par voltammétrie linéaire sur une électrode à disque tournant d'or à environ 1 ppm (3,1.10⁻⁵ mol/L) (Annexe D).

I 1.b – Le système à trois électrodes

I.1.b.i – L'électrode de travail

La surface de l'électrode de travail en contact avec la solution est le siège de réactions électrochimiques. L'électrode de travail est une électrode à disque tournant comportant une pastille d'UO₂, d'épaisseur 4 mm et de diamètre 8 mm.

Les pastilles utilisées pour nos expériences proviennent d'un même lot et sont usinées au CEA de Cadarache (DEC/SESC/LLCC). Deux pastilles d' UO_2 ont été analysées par spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GD-MS) afin de déterminer qualitativement et quantitativement les impuretés présentes dans le matériau¹⁰. Les impuretés sont soit intrinsèques au matériau, soit apportées par l'environnement ou lors de la fabrication de la pastille. Le but de cette analyse est de vérifier qu'aucune des impuretés présentes dans le matériau ne perturbe le signal électrochimique propre à l' UO_2 .

Dans le Tableau II. 1, sont données, par ordre décroissant, les concentrations (en ppm) des différentes impuretés au sein de deux pastilles analysées ainsi que les potentiels standard des couples redox associés aux impuretés présentes. Ces deux pastilles sont utilisées pour l'ensemble de ce travail de thèse.

Tableau II. 1 : Teneurs des impuretés dans UO_2 mesurées par GD-MS

Elément	1 ^{ère} pastille (ppm)	2 ^{ème} pastille (ppm)	E° (V/ESH)
Fe	75	80	-0,40 (Fe^{2+}/Fe)
Si	25	20	-0,91 (SiO_2/Si)
Al	17	12	-1,66 (Al^{3+}/Al)
Cr	12	14	-0,74 (Cr^{3+}/Cr)
Cu^{11}	12		0,34 (Cu^{2+}/Cu)
Ni	5,7	8,2	
Mg	4,6	3,5	
Th	4,1	5,7	
W	2,5	3,9	
Ti	1,8	2,1	
B	1,5	3,8	
P	1,2	1,8	
Mo	1	2,8	
Mn	1	1	
Ca, Pb, Zn, Li, V, Zr, Co, Nb, Y, Ba	À l'état de traces : inférieur à 0,8 ppm		

Les éléments majoritaires Fe, Si, Al, Cr et Cu sont présents à une faible concentration (≤ 100 ppm) et à des teneurs voisines dans les deux pastilles. Seul le système Cu^{2+}/Cu est susceptible d'interférer avec le système électrochimique de l'uranium ($E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2}^0 = 0,41\text{V} / \text{ESH}$). Des essais, présentés en

¹⁰ La spectrométrie de masse à décharge lumineuse est utilisée pour l'analyse élémentaire et isotopique de solides inorganiques conducteurs ou semi-conducteurs. Il est possible, grâce à cette méthode, d'effectuer une analyse en profondeur, ainsi qu'une analyse des éléments à l'état de traces et d'ultra traces dans les métaux, alliages et semi-conducteur.

¹¹ En raison d'un problème d'interférence dû à l'utilisation du cuivre comme matériau conducteur pour réaliser les mesures par GD-MS, la teneur en Cu est déterminée par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique) après mise en solution. Cette mesure n'a été réalisée que sur une seule pastille.

Annexe E, ont montré que la présence du cuivre ne perturbe pas la réponse électrochimique de l'uranium

La Figure II. 2 présente le dispositif dans lequel est insérée la pastille d'UO₂. Ce dispositif en téflon (matériau inerte) permet d'éviter d'éventuelles contaminations de la solution. Le contact inox entre le corps de l'électrode et la pastille permet la conduction électrique dans le système. Le diamètre et la surface active de la pastille d'UO₂, insérée dans l'embout en téflon, en contact direct avec la solution sont respectivement de 6 mm et 0,28 cm².

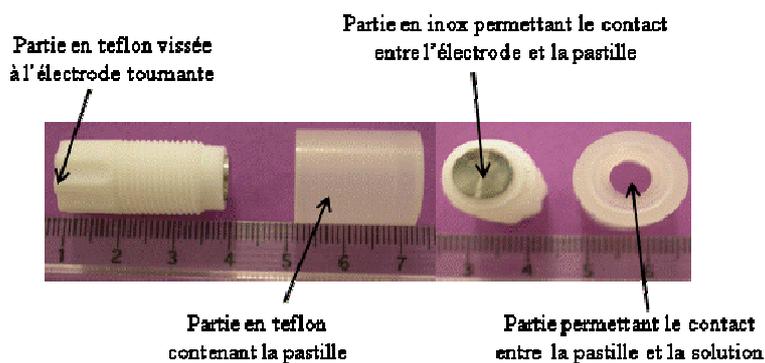


Figure II. 2 : Embout contenant la pastille d'UO₂

Les avantages d'une électrode à disque tournant comme électrode de travail sont :

- de travailler en régime stationnaire, régime indépendant du temps, avec une distribution linéaire de la concentration des espèces à travers la couche de diffusion d'épaisseur δ ,
- d'éviter la saturation locale et la précipitation d'espèces insolubles pouvant perturber l'analyse quantitative du système,
- d'obtenir une agitation de la solution reproductible et continue.

En pratique, l'épaisseur de la couche de diffusion est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode (ω) si le régime d'écoulement du fluide est laminaire et si le flux de diffusion homogène des espèces est perpendiculaire à la surface de l'électrode (Figure II. 3). Le choix de la vitesse de rotation de l'électrode se fait dans le but d'éviter les effets de bord (ω faible) et le régime turbulent (ω élevé).

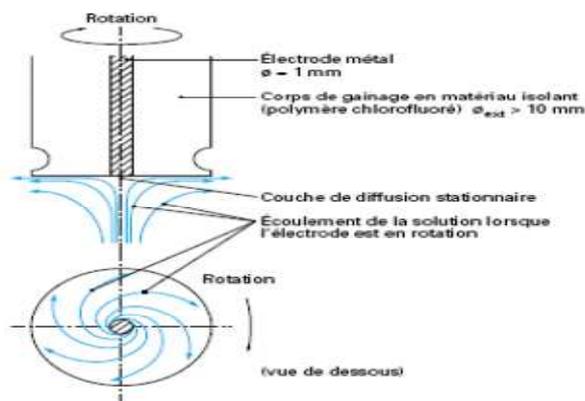


Figure II. 3 : Schéma de fonctionnement d'une électrode à disque tournant et éléments la constituant [Bedioui 1999]

I.1.b.ii – L'électrode de référence

L'électrode de référence a un potentiel constant ; elle permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail et de valider ainsi que cette dernière est bien au potentiel qu'on souhaite lui imposer. L'électrode de référence est un fil d'argent recouvert d'un dépôt d'AgCl (Ag/AgCl) isolé de la solution au moyen d'une allonge remplie d'une solution de NaCl à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L + NaCF₃SO₃ à $8 \cdot 10^{-2}$ mol/L. En effet, le dépôt d'AgCl sur le fil d'Ag nécessite l'utilisation d'une solution avec le même contre-ion dans l'électrode de référence. Or, comme les ions chlorure peuvent avoir une influence sur l'oxydation de l'UO₂, la quantité de NaCl est minimisée à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Afin de minimiser le potentiel de jonction, une quantité de NaCF₃SO₃ est ajoutée ($8 \cdot 10^{-2}$ mol/L) afin de garder la même force ionique que dans la solution d'étude (0,1 mol/L) et les mêmes espèces ioniques majoritaires.

Les données thermodynamiques et expérimentales de la littérature sont définies par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Il est donc nécessaire d'exprimer nos valeurs par rapport à cette électrode afin de les comparer aux données existantes. Pour cela, un terme correctif, défini selon l'équation (26), a été déterminé à l'aide du système électrochimique benzoquinone/hydroquinone [Ly] selon une procédure décrite en Annexe F.

$$\Delta E = E_h(V / ESH) - E_h(V / réf) \quad (26)$$

Le terme correctif en milieu triflate de sodium est de 340 mV.

Le suivi régulier de la différence de potentiel entre une électrode de référence Ag/AgCl dans KCl 3 mol/L, prise comme référence étalon, et notre électrode de référence Ag/AgCl dans NaCF₃SO₃ 0,08 mol/L + NaCl 0,02 mol/L, a montré une légère diminution du terme correctif au cours du temps. Cette diminution a toujours été prise en compte lors de la correction du potentiel mesuré.

I.1.b.iii – La contre-électrode

La contre-électrode, ou électrode auxiliaire, est un fil de platine (2 x 76 mm de Metrohm) qui assure le passage du courant dans le système électrochimique et permet sa mesure.

I.2 – Le protocole expérimental

Le dioxyde d'uranium est un matériau complexe à étudier en raison de son caractère semi-conducteur, de son oxydation rapide au contact de l'air et de son état de surface hétérogène. Les études électrochimiques nécessitent donc un protocole expérimental de prétraitement rigoureux pour avoir un état de surface initial de la pastille d'UO₂ identique avant chaque essai.

Toutes les expériences sont réalisées comme suit :

- 1) un prétraitement de la pastille d'UO₂ et de la solution,
- 2) un tracé des courbes Intensité-Potentiel par voltammétrie linéaire ou voltammétrie cyclique.

I 2.a – Le prétraitement

Le prétraitement de la pastille d'UO₂ et de la solution se divise en quatre étapes :

- Première étape : Un polissage mécanique réalisé manuellement, à l'aide de différents disques de granulométries respectives 320, 2 µm et 3/4 µm, afin de nettoyer la surface corrodée de la pastille (Figure II. 4).



Figure II. 4 : Pastille d'UO₂ avant et après polissage

- Deuxième étape : Un nettoyage chimique de la pastille dans l'acide trifluorométhanesulfonique (HCF₃SO₃ 0,1 mol/L, acide correspondant au sel de fond, pendant environ 15 minutes afin d'éliminer les traces de polissage.
- Troisième étape : Un suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'électrode d'UO₂ en fonction du temps (Figure II. 5) permet de mettre en évidence la stationnarité

du système au bout de 30 minutes environ. De plus, un bullage d'argon, dans la solution de NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à son pH naturel de 9,2 où est immergée la pastille d' UO_2 , est réalisé pendant environ une heure. Ce bullage permet de créer un environnement anoxique pour minimiser l'oxydation de la pastille d' UO_2 par l'oxygène.

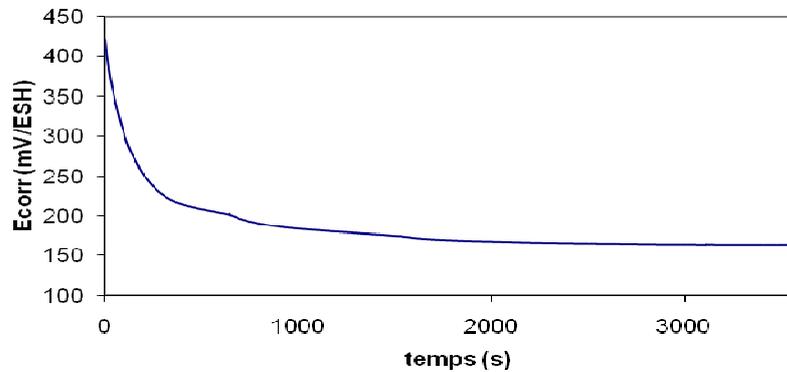


Figure II. 5 : Courbe $E_{\text{corr}} = f(t)$ indiquant la stabilité du système

Quatrième étape : Un polissage électrochimique de la pastille est effectué en appliquant successivement les potentiels de -1,37 V/ESH et -0,87 V/ESH pendant cinq minutes à la pastille d' UO_2 . Ce polissage vise à éliminer une éventuelle couche d'oxyde formée à la surface d' UO_2 mais surtout à obtenir une surface d' UO_2 proche de la stœchiométrie. La Figure II. 6 montre que le courant atteint une valeur d'équilibre de $-3,9 \cdot 10^{-5}$ A et $-1,7 \cdot 10^{-5}$ A pour des potentiels imposés de -1,37 V/ESH et -0,87 V/ESH. Ces valeurs de courant sont prises comme références pour valider l'efficacité du prétraitement.

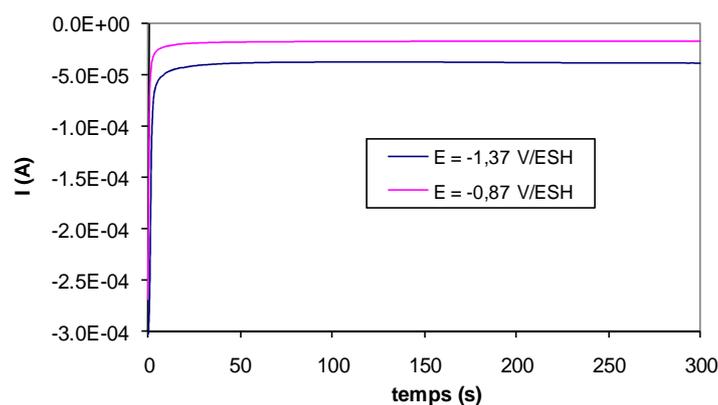


Figure II. 6 : Courbe $I = f(t)$ lors de l'imposition des potentiels à la pastille d' UO_2

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont permis de valider que le prétraitement conduisait bien à la présence de l'oxyde stœchiométrique à la surface de la pastille (Figure II. 7). La mise en œuvre et l'exploitation des spectres XPS sont présentées en Annexe G.

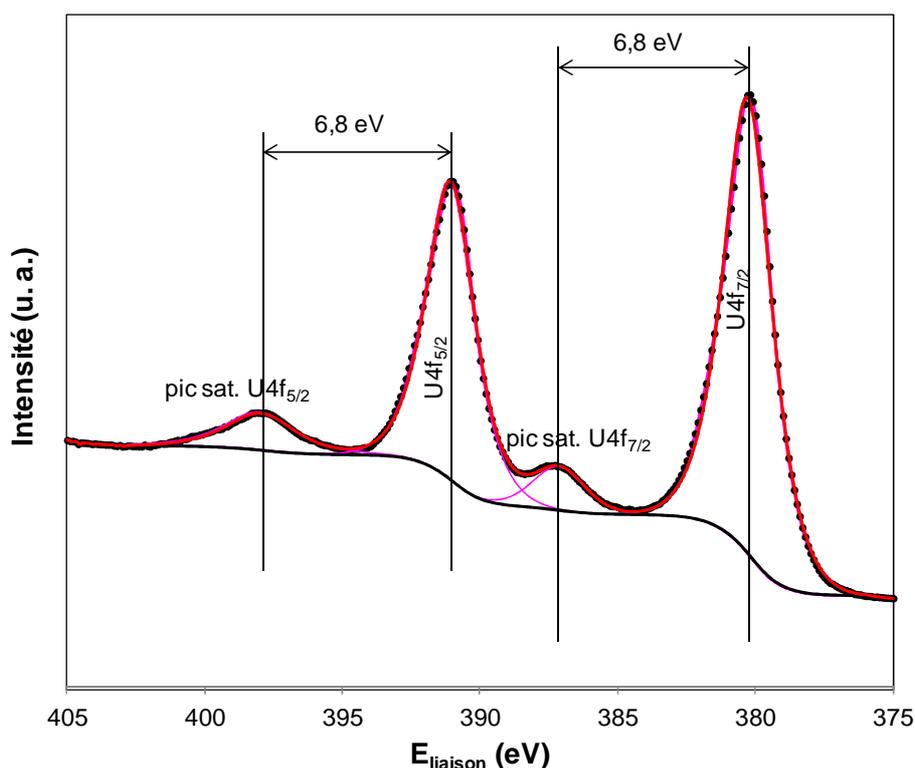


Figure II. 7 : Spectre XPS de la pastille d'UO₂ après le prétraitement (en pointillés le spectre expérimental et en tracé rouge, le spectre recomposé)

La Figure II. 7 montre la recombinaison, en rouge, du spectre XPS obtenu, en pointillé. Cette recombinaison met en évidence les pics relatifs aux niveaux U-4f_{7/2} et U-4f_{5/2} ainsi que leurs pics satellites associés. Le Tableau II. 2 regroupe les valeurs de la littérature pour l'uranium (IV) [Miserque 2001, Ilton 2005, Muzeau 2009] et nos valeurs expérimentales.

Tableau II. 2 : Valeurs tirées de la littérature pour l'uranium (IV) et valeurs expérimentales obtenues par analyse XPS

	<i>Valeurs tirées de la littérature</i>	<i>Valeurs tirées de l'expérience</i>
U-4f _{7/2}	379,8 ± 0,3 eV	380,0 ± 0,3 eV
U-4f _{5/2}	390,9 ± 0,3 eV	390,8 ± 0,3 eV
U-5f/U-4f¹²	0,012 ± 0,1	0,011 ± 0,1

Les valeurs expérimentales sont proches des valeurs de la littérature. De plus, la position des pics satellites situés à 6,8 eV du pic photoélectrique correspondant confirme la présence de l'uranium (IV). Enfin, le rapport expérimental des intensités U-5f/U-4f est proche de celui attendu pour UO₂ stœchiométrique. Les données XPS démontrent donc que la pastille d'UO₂ est essentiellement constituée d'U(IV) après le prétraitement.

¹² La signification de ce rapport U-5f/U-4f est détaillée en Annexe G

Quelle que soit l'étude électrochimique réalisée, ce prétraitement est toujours fait dans la même solution : NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à son pH naturel de 9,2. Ensuite un changement de solution est effectué selon l'étude à réaliser.

L'optimisation du prétraitement permet d'obtenir un matériau UO_2 le plus reproductible possible entre chaque essai et de travailler dans des conditions permettant l'étude du signal électrochimique propre à UO_2 .

I 2.b – Voltammétrie : Courbes Intensité-Potentiel

La seconde partie du protocole consiste à enregistrer les courbes Intensité-Potentiel. Pour chaque expérience, quatre balayages de potentiel sont réalisés selon le motif de potentiel présenté sur la Figure II. 8.

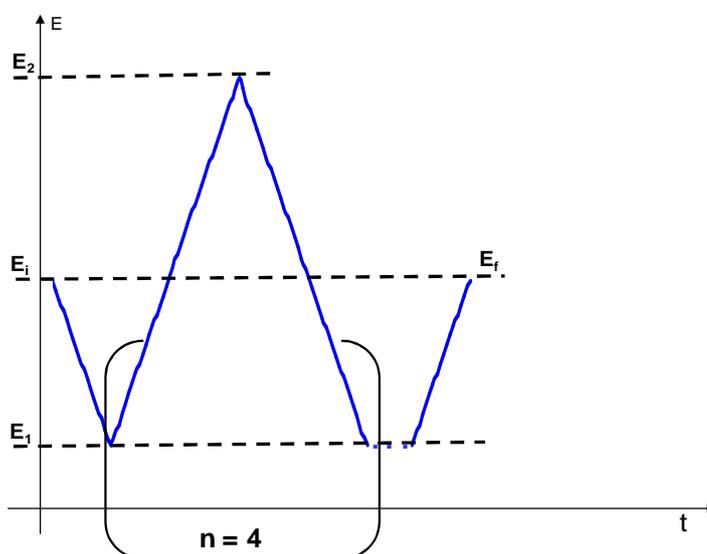


Figure II. 8: Cycles de balayage de potentiels imposés à la pastille d' UO_2

Toutes les courbes Intensité-Potentiel ont été corrigées de la chute ohmique (Annexe H) d'une valeur d'environ 150Ω . Compte tenu du caractère semi-conducteur du matériau, cette valeur de 150Ω , obtenue à partir de la méthode de coupure, peut paraître faible. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) aurait pu nous renseigner d'avantage sur cette valeur de chute ohmique. Malheureusement, le potentiostat utilisé dans ce travail ne possède pas le mode galvanostatique, ce qui rend difficile et peu précise cette mesure par SIE. La reproductibilité des expériences est vérifiée par une dizaine de mesures effectuées dans les mêmes conditions.

L'objectif de ce travail est de déterminer le mécanisme d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium en solution aqueuse. Pour cela, il est nécessaire de déterminer le milieu d'étude le mieux adapté pour nos essais.

1.3 – Effet du milieu

Le courant dépend du transfert de charge et/ou du transfert de masse. Le transfert de masse à l'électrode se fait :

- Par migration, que l'on rend négligeable en utilisant un électrolyte support (ou sel de fond) inerte électrochimiquement, à une concentration au moins 100 fois supérieure à celle de l'espèce électroactive.
- Par convection, que l'on maîtrise grâce à l'utilisation d'une électrode à disque tournant.
- Par diffusion.

L'acide perchlorique (HClO₄) ainsi que les ions perchlorate (ClO₄⁻) sont classiquement utilisés comme électrolyte support pour les études électrochimiques car ils sont connus pour être inertes chimiquement et électrochimiquement [Nicol 1975, Larabi 2005, Sunder 1998, Mastragostino 1968]. Mais une récente étude sur la dissolution du fer a montré, que la réduction des ions ClO₄⁻ pouvait conduire à la formation d'ions chlorure (Cl⁻), qui pourraient interagir avec UO₂ [Lang 2003].

Un autre électrolyte support a été testé, le trifluorométhanesulfonate de sodium (ou triflate de sodium) NaCF₃SO₃. Les ions triflate (CF₃SO₃⁻) offrent une bonne alternative [Fabes 1975] car ils sont connus pour être stables à haute température et haute pression [Wesolowski 2000] et pour avoir un domaine d'électroactivité important [Bernhard 1990, Verastegui 1974]. Bien que les ions triflate, comme les ions perchlorate, forment des complexes avec l'uranyle [Skoblo 1974], ils sont cependant reportés comme étant moins complexants que les ions perchlorate [Scott 1971].

Verastegui *et al.* ont déterminé le domaine d'électroactivité de l'acide triflique HCF₃SO₃ sur différentes électrodes (platine, platine platiné, carbone vitreux, or, argent et électrode à gouttes de mercure) [Verastegui 1974]. Ils ont montré que :

- l'étude électrochimique de systèmes très réducteurs est possible en milieu basique sur l'électrode à gouttes de mercure et en milieu acide sur l'électrode d'or,
- l'étude électrochimique de systèmes fortement oxydants est possible en milieu basique et acide sur une électrode de platine, de platine platiné, de carbone vitreux et d'or. Ils ont aussi observé, sur ces électrodes, que la limite anodique est similaire quel que soit le milieu alors que la limite cathodique est beaucoup plus élevée en milieu basique qu'en milieu acide à cause de la réduction de SO₃.

Dans ce travail, nous avons tracé les courbes Intensité-Potentiel sur deux électrodes inertes, Au et Pt, en milieu triflate de sodium afin de déterminer si le domaine d'électroactivité permettait l'étude du système UO_2 . Deux pH ont été testés : le pH naturel du triflate ($\text{pH} = 9,2$) et le pH 3 car c'est la valeur de pH choisie pour l'étude d' UO_2 en milieu acide (Figure II. 9A et B).

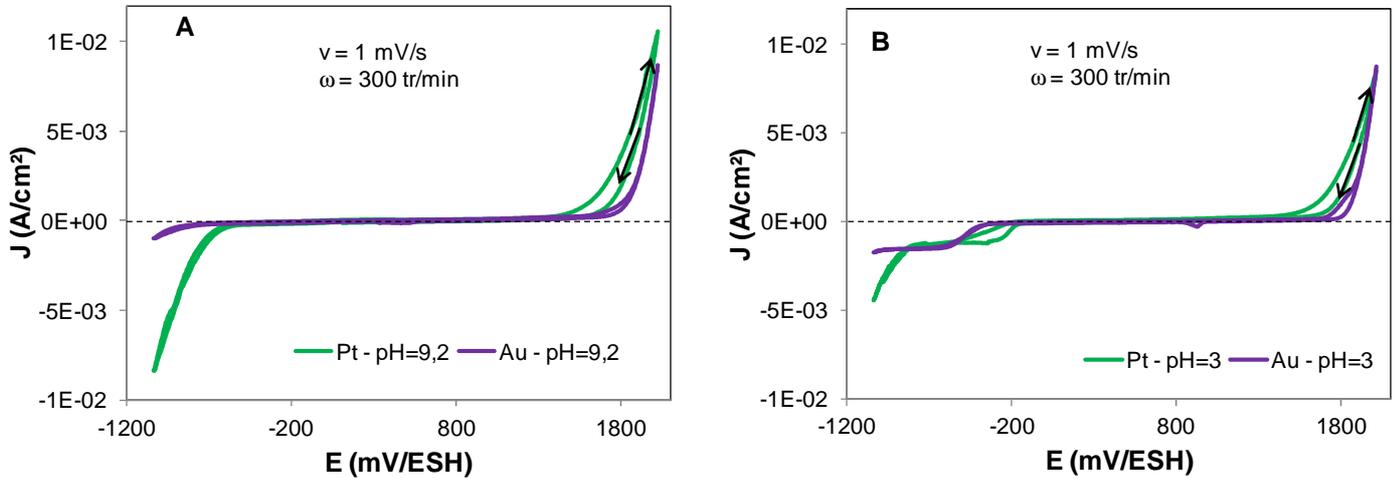


Figure II. 9: Comparaison des voltammogrammes réalisés en milieu NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $\omega = 300$ tr/min et $v = 1$ mV/s sur deux électrodes à disque tournant de platine et d'or à $\text{pH} = 9,2$ (A) et à $\text{pH} = 3$ (B)

Quel que soit le pH de la solution, le domaine d'électroactivité est plus restreint sur électrode de platine que sur électrode d'or. A pH 3, quel que soit le matériau d'électrode utilisé (Figure II. 9B), il existe une vague de réduction avant la limite cathodique située à -200 mV/ESH sur électrode de platine, et à -400 mV/ESH sur électrode d'or. Cette vague a été attribuée, par l'équipe de Trémillon, à la réduction de SO_3 dissous [Verastegui 1974].

La Figure II. 10 montre un voltammogramme réalisé sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans le triflate de sodium à 0,1 mol/L à $\text{pH} = 3$.

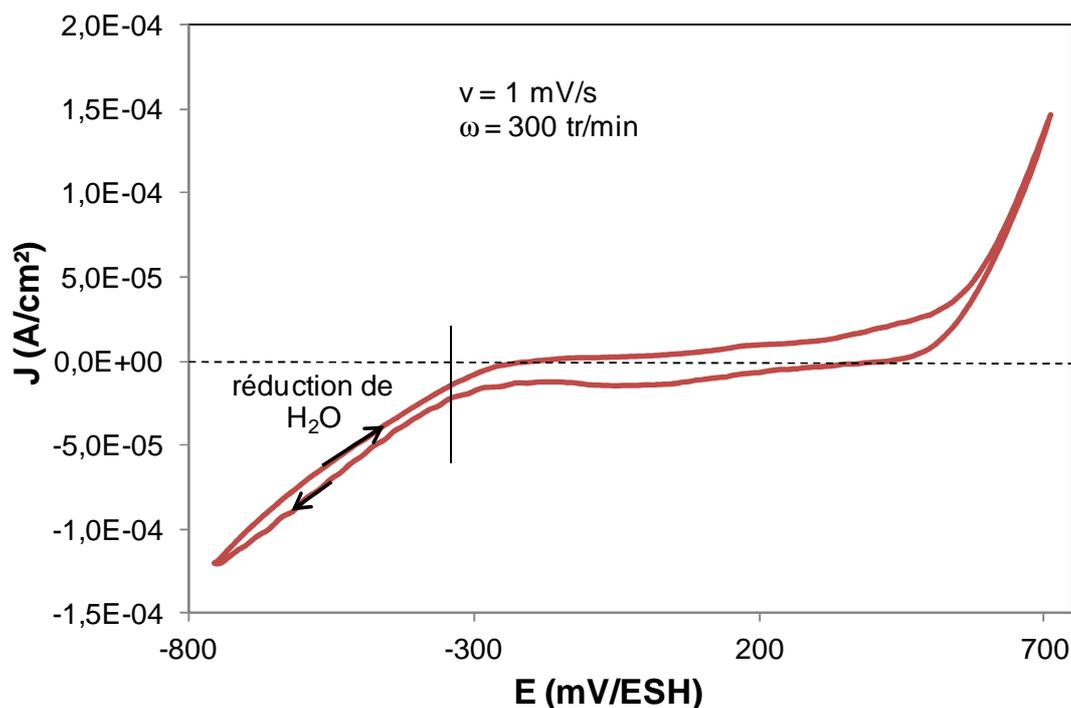


Figure II. 10: Voltammogramme réalisé à pH = 3 en milieu NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L à $\omega = 300$ tr/min et $v = 1$ mV/s sur une électrode à disque tournant d'UO₂

Cette courbe, détaillée plus précisément dans le chapitre suivant, met en évidence que les processus électrochimiques liés à UO₂ se produisent dans une gamme de potentiels comprise entre -350 et 800 mV/ESH. Le mur de réduction observé à partir de -400 mV/ESH est attribué à la réduction des protons (cf. chapitre III) et non à la réduction de SO₃ dissous comme observé précédemment sur des électrodes de platine et d'or. Ceci peut peut-être s'expliquer par une cinétique plus lente sur une électrode attaquable.

Compte tenu de ces résultats, le triflate de sodium a été choisi comme électrolyte support pour cette étude car il permet d'accéder à un domaine de potentiels compatible avec les processus électrochimiques de l'uranium. Il permet aussi de s'affranchir du perchlorate de sodium dont la réduction des ions perchlorate pourrait conduire à la formation d'ions chlorure, ions susceptibles d'influer sur la vitesse de corrosion d'UO₂.

II – Caractérisation du solide et de la solution

La spectroscopie de photoélectrons X est une des principales techniques d'analyse de surface. Elle permet aussi de déterminer les différents degrés d'oxydation d'un élément ainsi que la composition chimique d'un matériau. Le principe de cette technique est rappelé brièvement en Annexe G.

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre VG ESCALAB utilisant une source de rayons X Al K α . La calibration des spectres a été effectuée à partir de l'énergie de liaison du pic C-1s (285,0 eV), utilisé comme référence interne. Afin d'éviter une oxydation par l'air lors des caractérisations XPS, les pastilles ont été nettoyées avec de l'eau milli-Q désaérée, transportées sous atmosphère d'argon et transférées le plus rapidement possible dans la chambre d'analyse.

Les quantités d'uranium en solution ont été déterminées par ICP-MS (810-MS Varian). Le principe de cette technique est rappelé brièvement en Annexe G. Nous avons admis que l'uranium présent en solution est essentiellement sous forme U(VI) car l'analyse bibliographique du chapitre I a montré que l'U(V) se dismute en solution pour donner U(IV) et U(VI) et que U(IV) s'oxyde rapidement en U(VI). La quantité d'U(VI) est déterminée à partir d'une gamme étalon préparée dans la même matrice que l'échantillon à l'aide d'un étalon plasma d'uranium ($1004 \pm 3 \mu\text{g/mL}$) et d'un étalon interne de Thallium (étalon plasma à $1003 \pm 3 \mu\text{g/mL}$ dont les impuretés en uranium sont inférieures à 0,0498 ppm). L'utilisation du Thallium, d'une masse proche de celle de l'uranium, comme étalon interne permet de corriger la dérive de l'appareil au cours du temps. Les paramètres utilisés lors des analyses sont répertoriés dans le Tableau II. 3.

Tableau II. 3 : Paramètres utilisés lors des analyses ICP-MS

Débit du plasma	16,5 L/min
Débit du nébuliseur	1 L/min
Délai de stabilisation avant analyse de l'échantillon	10 s

La composition de l'eau synthétique en équilibre avec la phase argileuse MX80 (cf. chapitre IV) a été déterminée par chromatographie ionique. La chromatographie ionique permet l'analyse qualitative et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Dans la majorité des cas, le principe de séparation est basé sur une réaction chimique hétérogène d'échange de particules entre une phase solide (phase stationnaire) et une phase liquide (l'éluant). Le principe de cette technique est rappelé en Annexe G.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux appareils distincts pour l'analyse des cations (chromatographe DIONEX DX-120) et l'analyse des anions (chromatographe DIONEX DX-500). Le Tableau II. 4 regroupe les différents composants et paramètres utilisés dans ces appareils pour l'analyse des ions.

Tableau II. 4 : Composants et paramètres utilisés lors de l'analyse par chromatographie ionique

	<i>Analyse des cations</i>	<i>Analyse des anions</i>
Colonne	CS-12A Dionex (4 x 250 mm)	AS-17 Dionex (4 x 250 mm)

Eluant	Acide méthane sulfonique (MSA) 20.10 ⁻³ mol/L	NaOH 16.10 ⁻³ mol/L
Débit	1 mL/s	1 mL/s
Température	30°C	30°C

Afin d'avoir une meilleure quantification, la teneur en ions carbonate présents dans l'eau synthétique a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption UV/visible à l'aide d'un spectromètre VARIAN (CARY 500 Scan UV-VIS-NIR spectrophotometer). La détection est basée sur un changement de coloration du bleu de bromophénol (à la concentration de 0,5.10⁻³ mol/L) lors de la réaction acide base entre les ions carbonate et l'acide formique (dont la concentration est de 0,1 mol/L). La forme acide du bleu de bromophénol absorbe à 438 nm, la forme basique à 591 nm. Le principe de la technique et le mode opératoire sont présentés en Annexe G.

III – Protocole des expériences de rétention

Le protocole des expériences de type batch utilisées pour l'étude de rétention de l'U(VI) sur la phase argileuse MX80 est schématisé Figure II. 11.

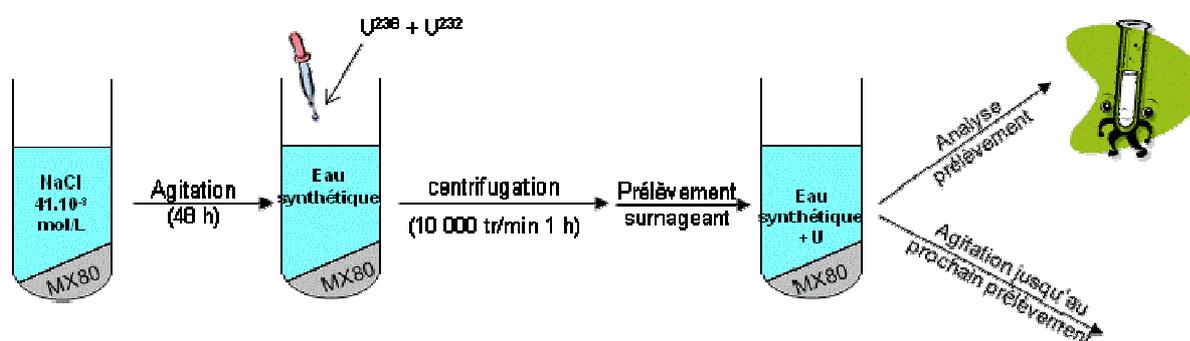


Figure II. 11: Schéma du protocole des expériences de type batch pour l'acquisition des données de rétention de l'U(VI)

L'argile est mise en équilibre avec une solution de NaCl 4,1.10⁻² mol/L pendant 48 heures afin d'obtenir l'eau synthétique représentative des eaux interstitielles du site de stockage français. Le rapport roche/eau utilisé est de 48 g/L. La détermination de ce rapport est détaillée dans le chapitre IV. Ensuite, une quantité connue d'uranium est ajoutée en solution, sous la forme U²³⁸ et U²³². L'ajout du traceur radioactif U²³² permet d'estimer la valeur du K_d selon l'équation suivante :

$$K_d = \left(\frac{A_0 - A}{A} \right) \frac{V}{m} \quad (27)$$

Avec A_0 l'activité initiale du traceur dans la solution (Bq), A l'activité finale du traceur dans la solution après le processus de rétention (Bq), V le volume de la solution (mL) et m la masse de solide (g).

Après centrifugation du batch à 10000 tr/min pendant 1 heure, 100 μ L de surnageant est prélevé pour analyse par scintillation liquide¹³ afin de déterminer l'activité en uranium dans le batch. Après le prélèvement, le batch est remis sous agitation jusqu'au prochain prélèvement. Les mesures de scintillation liquide ont été effectuées avec un appareil Packard TRICARB 2500. Elles ont été réalisées avec des volumes de 5 mL, constitués de 100 μ L de la solution à analyser, 900 μ L d'eau milli-Q et 4 mL de liquide scintillant UltimateGold®. La solution à analyser n'a subi aucun traitement avant d'être mélangée avec le liquide scintillant. L'activité mesurée est soustraite l'activité d'un blanc réalisé avec une solution de NaCl $4,1 \cdot 10^{-2}$ mol/L mise au contact de l'argile MX80 pendant 48 heures sans ajout d'uranium. Les temps de comptage sont de 30 minutes.

¹³ La scintillation liquide est une technique de mesure de l'activité d'une solution. La solution radioactive à analyser est mélangée avec un liquide scintillant de sorte que le rayonnement ionisant émis par les atomes radioactifs soit en partie absorbé par le liquide scintillant et transformé, par luminescence, en un rayonnement lumineux quantifiable.

Chapitre III

Etude de l'oxydation et de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'oxydation et la dissolution du dioxyde d'uranium, composé majoritaire de la matrice de combustible utilisé dans un milieu acide non-complexant et anoxique. Ce milieu a été choisi afin d'éviter la formation de précipités sur le dioxyde d'uranium (cf. étude thermodynamique - chapitre I) et de s'affranchir des effets des espèces oxydantes et réductrices sur UO_2 . Il s'agit d'établir le mécanisme d'oxydation/dissolution d' UO_2 ainsi qu'un modèle à partir desquels sera déterminé le paramètre intrinsèque du système $\text{U(VI)/UO}_2(\text{s})$ à savoir k_0 la constante de vitesse standard.

I - Effet des paramètres expérimentaux

Le courant mesuré dépend de paramètres physico-chimiques tels que le pH, la concentration en uranium et en complexants dans la solution mais aussi de paramètres électrochimiques expérimentaux tels que la vitesse de balayage des potentiels (v), la vitesse de rotation de l'électrode de travail (ω) et le potentiel imposé (E_{imp}).

L'influence de ces paramètres expérimentaux sur le signal électrochimique doit être précisée afin de déterminer les conditions adéquates pour l'étude du système $\text{U(VI)/UO}_2(\text{s})$. Pour cela, il est nécessaire, dans un premier temps, de borner les paramètres v et ω :

- $v > 0,05$ mV/s pour éviter de masquer le signal électrochimique du système étudié par des bruits parasites,
- $v \leq 1$ mV/s pour pouvoir étudier des composés solides et éviter de masquer certaines étapes cinétiquement lentes,
- $\omega > 100$ tr/min pour négliger les effets de bords,
- $\omega < 2,1 \cdot 10^5$ tr/min pour éviter le régime turbulent. Cette valeur est déterminée à partir du nombre de Reynolds (Re), défini par l'équation (28), dont la valeur doit être inférieure à $2 \cdot 10^5$ pour rester en régime laminaire [**Goldstein 1935**] :

$$Re = \frac{2r^2\pi}{60\nu} \quad (28)$$

avec r le rayon de l'électrode tournante d' UO_2 (3 mm) et ν la viscosité cinématique de l'électrolyte NaCF_3SO_3 ($(1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$ cm²/s). Néanmoins, compte tenu de la géométrie de la cellule électrochimique dans laquelle sont réalisées les études, il est nécessaire de ne pas avoir une vitesse de rotation trop importante afin d'éviter la formation d'un vortex au voisinage de la pastille. Donc, pour nos essais, v est compris entre 0,05 et 1 mV/s et ω entre 100 et 2100 tr/min.

Pour les solutions aqueuses [**Trémillon 1993, Lovric 1986**], le régime stationnaire à température

ambiante est atteint pour :

$$v \text{ (mV/s)} < 300 \omega \text{ (tr/min)} \quad (29)$$

Dans un premier temps, nous allons mettre en évidence les différentes étapes électrochimiques impliquées dans le processus d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium en milieu non-complexant à pH 3 puis nous étudierons l'influence des paramètres expérimentaux sur le signal électrochimique.

I.1 - Détermination des réactions électrochimique impliquées dans l'oxydation du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant

La Figure III. 1 montre le voltammogramme obtenu entre -750 et 720 mV/ESH.

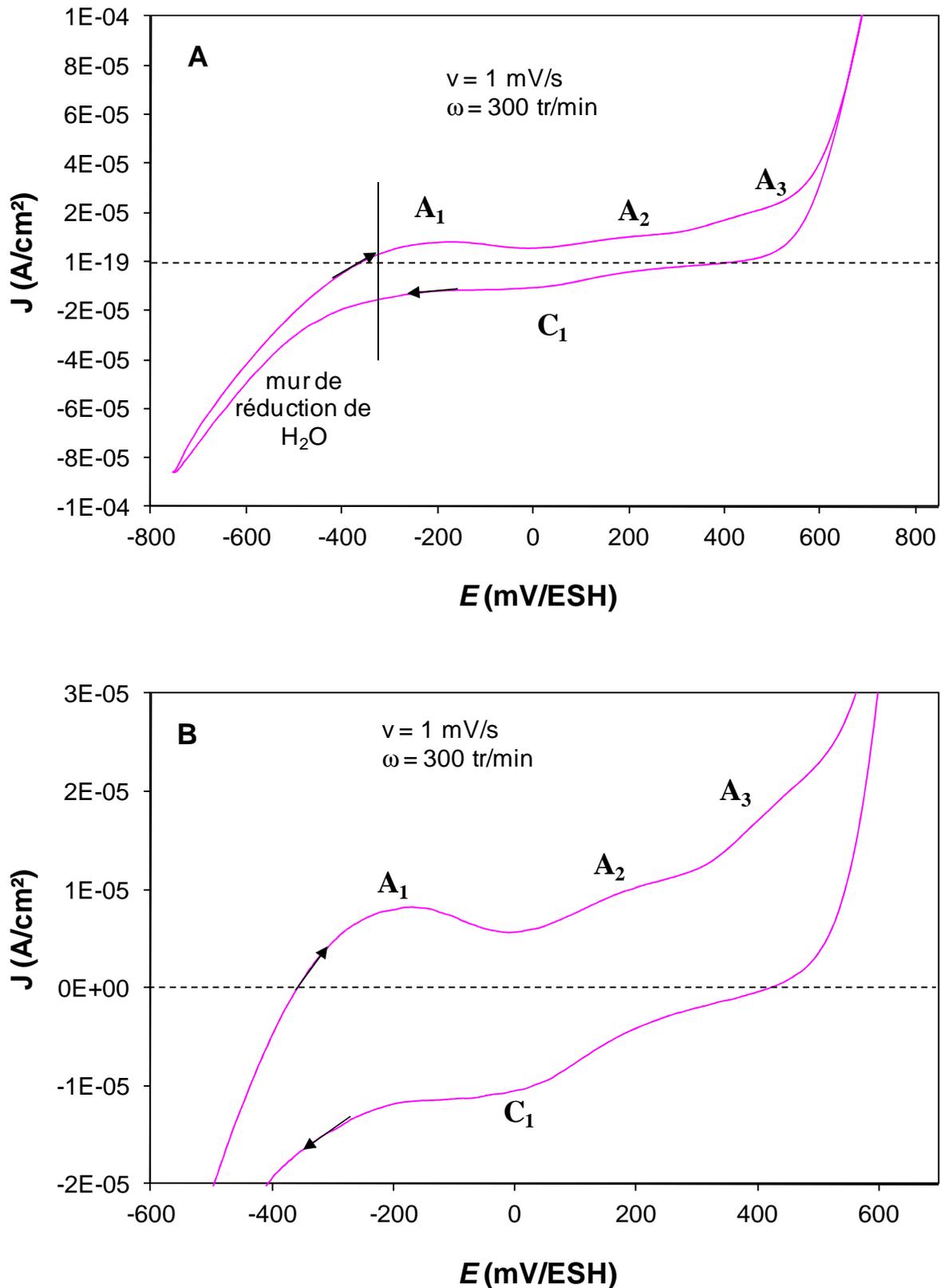


Figure III. 1 : A) Voltammogramme réalisé sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $\text{pH} = 3$, $v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$. B) Agrandissement de la zone comprise entre -600 et 700 mV/ESH.

Malgré les faibles courants dus au caractère semi-conducteur du dioxyde d'uranium, des pics d'oxydation (A_1 , A_2 et A_3) et de réduction (C_1), le mur de réduction des protons (à partir de -350 mV/ESH) et l'augmentation d' U(VI) en solution (à partir de 550 mV/ESH) sont observés sur la

Figure III. 1A.

Le pic A1, situé entre -300 et 0 mV/ESH, est dû à l'oxydation initiale d' UO_2 , en présence d'une solution aqueuse, en une espèce mixte $\underline{\text{U}}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2$. La mise en évidence par XPS de cette espèce mixte est présentée plus loin. Cette oxydation a aussi été observée par Shoemith *et al.* et Casas *et al.* sur UO_2 [Shoemith 2000, Casas 1994]. En revanche, elle n'a pas été observée sur du SIMFUEL¹⁴, analogue non irradié du combustible utilisé dans le cas du stockage canadien, considéré comme stoechiométrique [Shoemith 2000, Santos 2006-a].

La plupart des équipes qui ont mis en évidence cette espèce mixte l'ont symbolisée sous la forme UO_{2+x} . Nous avons choisi de l'écrire dans ce travail sous forme $\underline{\text{U}}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2$ afin de mettre en évidence la présence des deux degrés d'oxydation de l'uranium à la surface du matériau bien que cette notation ne soit pas stoechiométriquement correcte.

Le pic A2, situé entre 30 et 330 mV/ESH, correspond à une oxydation partielle d' U(IV) dans l'espèce mixte $\underline{\text{U}}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2$ qui conduit à un enrichissement en U(V) de cette espèce. Nous avons choisi de symboliser cet enrichissement en soulignant U(IV) dans l'espèce de départ ($\underline{\text{U}}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2$) et U(V) dans l'espèce oxydée ($\text{U}^{\text{IV}}\underline{\text{U}}^{\text{V}}\text{O}_2$). Cette espèce mixte, riche en U(V) , a déjà été mise en évidence par Santos *et al.* [Santos 2006-a].

Le pic A3, situé entre 350 et 550 mV/ESH, correspond à l'oxydation d' U(V) de l'espèce $\text{U}^{\text{IV}}\underline{\text{U}}^{\text{V}}\text{O}_2$ en U(VI) .

Le pic C1, situé entre 150 et -100 mV/ESH, correspond à la réduction d'une espèce formée lors du balayage anodique. Afin de déterminer la nature de cette espèce, une série de courbes J-E est réalisée avec différents potentiels anodiques limites (Figure III. 2).

¹⁴ Le SIMFUEL est produit par dopage de l' UO_2 naturel avec des éléments stables (Baryum, Cérium, Lanthane, Molybdène, Strontium, Yttrium, Rhodium, Palladium, Ruthénium, Néodyme, Zirconium) dans les proportions appropriées pour reproduire les effets chimiques de l'irradiation du combustible UO_2 dans le réacteur nucléaire Canadien.

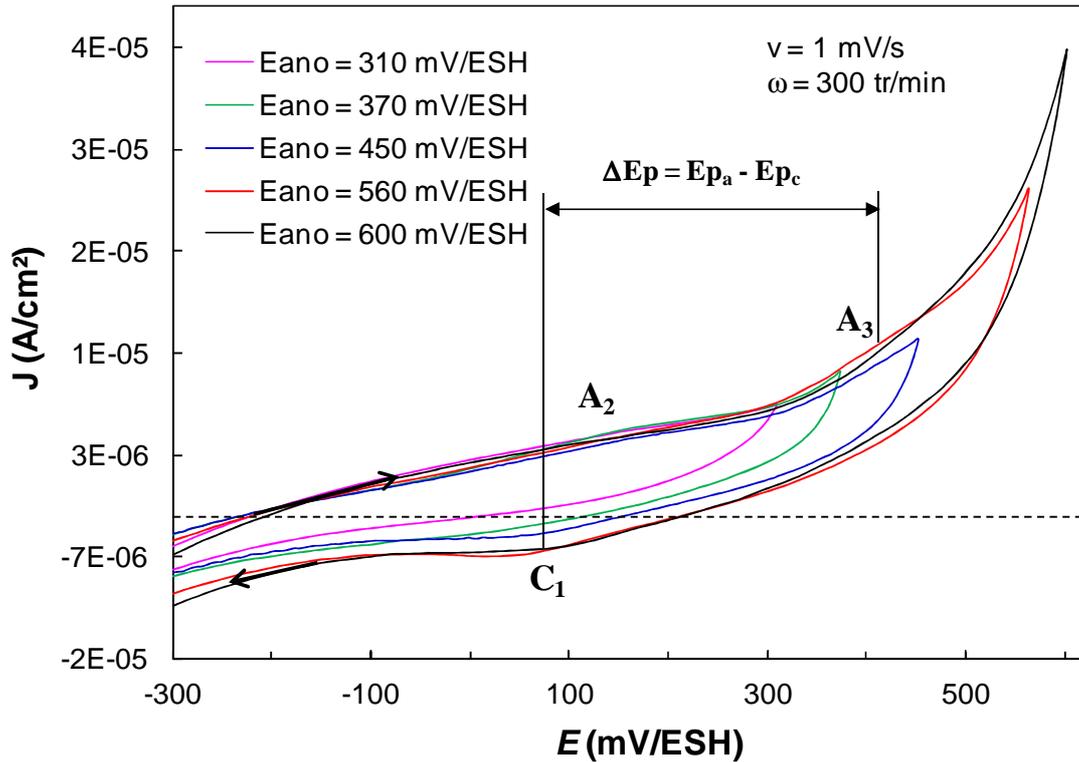


Figure III. 2 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $\text{pH} = 3$, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min pour différents $E_{\text{anodique}} \text{ limite}$.

Le pic cathodique C_1 n'existe que si le potentiel anodique limite est supérieur à 450 mV/ESH ; il augmente avec le potentiel anodique limite et reste constant dès que l'on atteint la valeur de 560 mV/ESH. Le pic cathodique C_1 est donc associé au pic anodique A_3 ; il est donc caractéristique de la réduction d' U(VI) en U(V) .

Pour un système électrochimique rapide sans complications chimiques, l'écart de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique associé, défini par l'équation (30), est de 57 mV à 25°C [Trémillon 1993, Bard 1983] :

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = 2,23 \frac{RT}{nF} \quad (30)$$

avec E_{p_a} le potentiel de pic anodique (V/ESH), E_{p_c} le potentiel de pic cathodique (V/ESH), n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique ($n = 1$ dans notre cas), F la constante de Faraday (96485,309 C/mol), R la constante des gaz parfaits (8,31451 J/K/mol) et T la température (K)

L'écart de potentiel entre le pic A_3 et le pic associé C_1 est d'environ 300 mV. Cette tendance

indique que le système électrochimique mis en jeu est lent. Or compte tenu des très faibles courants dus au matériau, seule une analyse qualitative sera possible à partir des courbes Intensité-Potentiel.

Aucun pic cathodique n'est associé au pic anodique A2 dans la zone de potentiels étudiée ; deux interprétations sont possibles : soit la réaction inverse de l'oxydation d'U(IV) de l'espèce $U^{IV}U^VO_2$ en U(V) n'est pas possible à cause de changements de phase associés aux transferts d'électrons, soit la réduction d'U(V) est une étape lente qui devrait se produire après la réduction des protons.

La zone de potentiel comprise entre 400 et 600 mV/ESH correspond à un artéfact de mesure et non à un processus cathodique. De plus, la réduction d'U(VI) en U(V) a lieu dans le domaine correspondant au pic C1 qui se situe à des potentiels plus négatifs.

La Figure III. 3 présente une série de courbes J-E obtenues à différents pH.

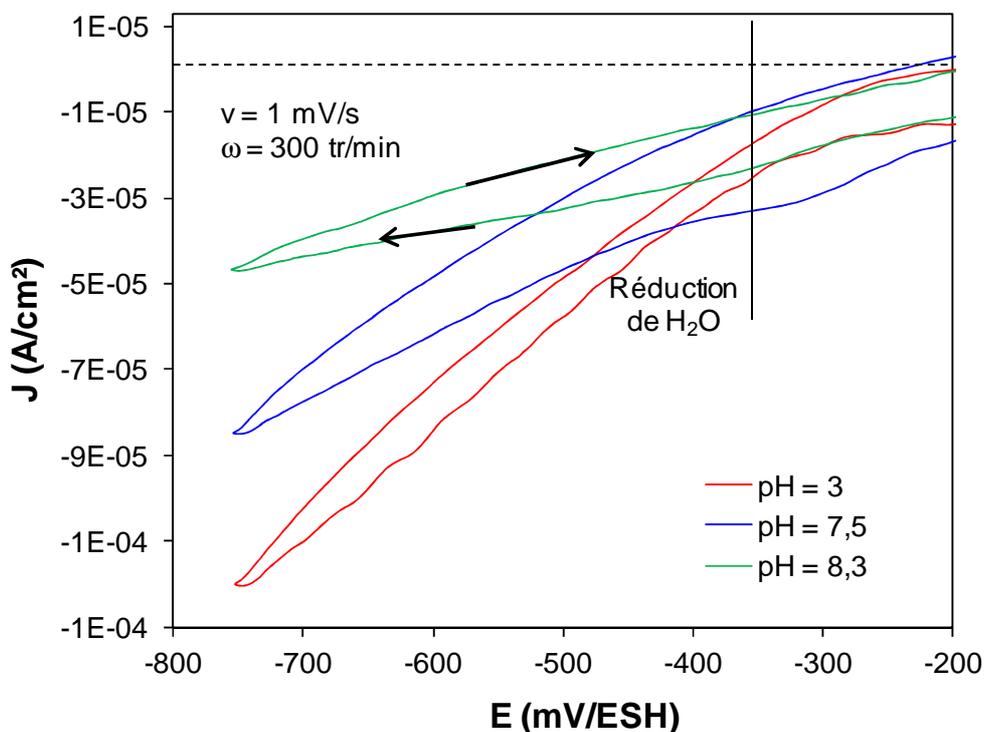


Figure III. 3 : Agrandissement de la zone de réduction des protons sur les voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d'UO₂ dans NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L à $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min à différents pH : pH = 3 (courbe rouge), pH = 7,5 (courbe bleue) et pH = 8,3 (courbe verte).

Le courant observé dans la zone de potentiels inférieure à -400 mV/ESH augmente avec la quantité de protons en solution confirmant ainsi que ce processus électrochimique est lié à la réduction des protons.

Les voltammogrammes mettent en évidence l'implication de deux réactions électrochimiques dans le processus et correspondent aux pics A2 et A3. Ces réactions sont schématisées par les deux équations simplifiées suivantes : $U^{IV}U^VO_2 \rightarrow U^{IV}U^VO_2 + e^-$ et $U^{IV}U^VO_2 \rightarrow U^{VI} + e^-$ comme présenté dans le chapitre I. Ces espèces seront caractérisées plus loin dans ce paragraphe.

I.2 - Influence des paramètres électrochimiques expérimentaux

I.2.a - Maîtrise de l'état de surface initial du matériau

Puisque le système étudié est un système lent et que la dissolution naturelle d' UO_2 conduit à la formation d' $U(VI)$, nous avons émis l'hypothèse qu'un ajout d' $U(VI)$ en solution¹⁵, sous forme d' $UO_2(CF_3SO_3)_2$ synthétisé par nos soins¹⁶, permettrait d'atteindre plus rapidement l'état stationnaire sans affecter l'état initial du matériau.

La Figure III. 4 montre deux essais réalisés dans les mêmes conditions opératoires dans des solutions contenant une concentration en $U(VI)$ de 10^{-5} mol/L.

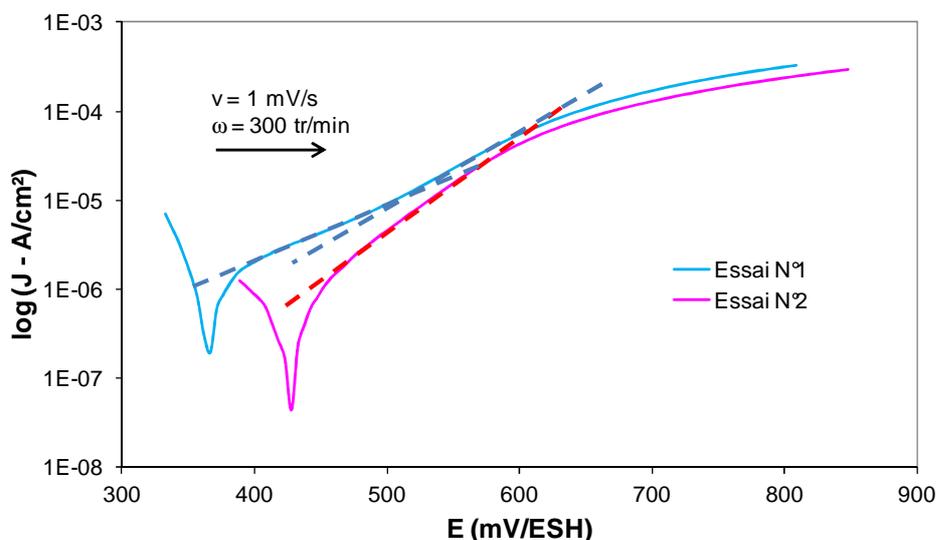


Figure III. 4 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 , dans les mêmes conditions expérimentales : $NaCF_3SO_3$ 0,1 mol/L à pH = 3 à $v = 1$ mV/s, $\omega = 300$ tr/min et $[U(VI)] = 10^{-5}$ mol/L.

Ces deux essais, même s'ils sont réalisés dans des conditions similaires, conduisent à des courbes $\log J$ -E différentes. La courbe $\log J$ -E correspondant à l'essai N°1 présente deux parties linéaires suggérant l'existence de deux réactions électrochimiques alors que celle relative à l'essai N°2 ne

¹⁵ Ajout de 200 μ L d' $U(VI)$ dans 50 mL de solution à l'aide d'une pipette

¹⁶ La préparation de la solution $UO_2(CF_3SO_3)_2$ est détaillée en Annexe I

présente qu'une seule partie linéaire compatible avec l'existence d'une seule réaction électrochimique.

Ces résultats montrent que l'ajout d'U(VI) en solution ne permet pas d'obtenir une bonne reproductibilité de l'état de surface initial d'UO₂.

Une nouvelle solution est testée pour contrôler l'état de surface du matériau et minimiser l'oxydation initiale du matériau : l'imposition d'un potentiel dans la zone où UO₂ est stable thermodynamiquement pendant 1 heure avant l'enregistrement des courbes J-E.

La Figure III. 5 présente deux courbes logJ-E obtenues après une imposition de -90 mV/ESH et 500 mV/ESH durant 1 heure. Ces potentiels ont été déterminés à partir de la courbe J-E présentée sur la Figure III. 1. La valeur de -90 mV/ESH correspond au domaine d'existence du pic A1 et à la formation de l'espèce mixte $\underline{U}^{IV}U^V O_2$. La valeur de 500 mV/ESH correspond au domaine d'existence du pic A3 et à la formation d'une espèce U(VI).

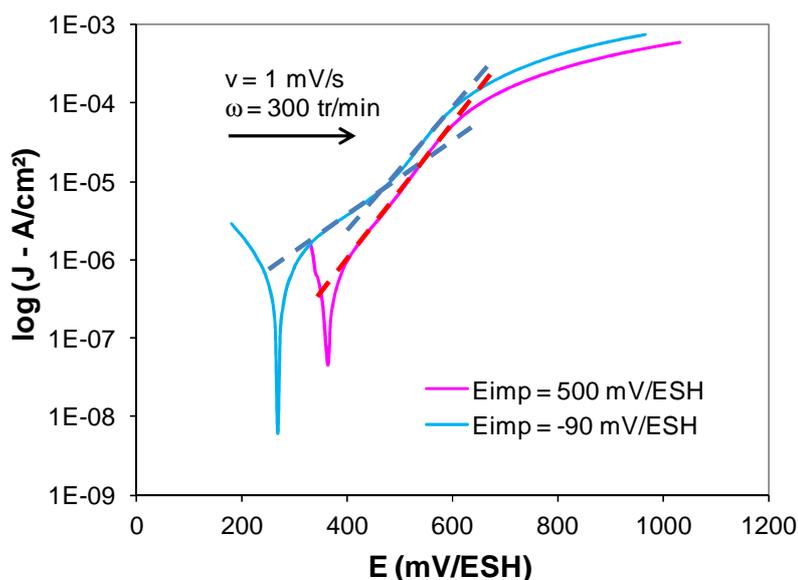


Figure III. 5 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d'UO₂ dans NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L à pH = 3, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min après une imposition à -90 mV/ESH (courbe bleue) et 500 mV/ESH (courbe rose) durant 1 heure.

Les courbes logJ-E présentent soit deux parties linéaires (potentiel imposé -90 mV/ESH) soit une seule partie linéaire (potentiel imposé de 500 mV/ESH). Ces deux comportements sont similaires à ceux observés avec l'ajout d'U(VI) en solution.

Le Tableau III. 1 récapitule les paramètres estimés, à partir de l'approximation de Tafel¹⁷, à partir des différentes courbes logJ-E présentées dans les Figure III. 4 et Figure III. 5.

Le système étudié est un système quasi-stationnaire. Or, l'approximation de Tafel ne s'applique pas dans ce cas. Cependant, n'ayant pas trouvé de valeur de comparaison dans la littérature, nous avons décidé de l'appliquer en première approximation afin, in fine, de comparer nos données expérimentales à celles obtenues à partir de notre modélisation.

Tableau III. 1 : Paramètres électrochimiques des courbes logJ-E des Figures III. 4 et III.5

	Ajout d'U(VI)		Imposition du E	
	Essai N°1	Essai N°2	-90 mV/ESH	500 mV/ESH
J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,12	0,01	0,1	0,01
E_{corr} (mV/ESH)	370	430	268	364
α_1	0,36		0,27	
α_2	0,49	0,56	0,50	0,51

L'ajout d'U(VI) en solution ne modifie pas les densités de courant de corrosion mais il déplace les potentiels de corrosion vers des potentiels plus électropositifs. Ceci indique que l'espèce U(VI) qui est une espèce oxydante génère des artefacts sur le processus de corrosion.

La valeur de α , lorsqu'une seule partie linéaire est observée sur les courbes logJ-E (essai N°2 et $E_{\text{imp}} = 500$ mV/ESH) est proche de celle trouvée pour la seconde partie linéaire lorsqu'il en existe deux sur les courbes logJ-E (essai N°1 et de $E_{\text{imp}} = -90$ mV/ESH).

L'imposition du potentiel avant l'enregistrement des courbes J-E permet de minimiser l'oxydation initiale d'UO₂ sans ajouter d'espèces en solution qui pourraient interférer sur la réponse électrochimique d'UO₂ et créer des artefacts de mesures. Compte tenu de nos résultats, la valeur choisie pour E_{imp} est -90 mV/ESH car la réponse électrochimique présente deux parties linéaires c'est-à-dire l'intervention de deux réactions électrochimiques caractéristiques du système U(VI)/U(IV).

I.2.b - Effet de la vitesse de rotation (ω)

Le courant dépend du transfert de charge et/ou du transfert de masse. Comme le montre la Figure III. 6, le courant est régi par le transfert de charge dans une zone de potentiels proche de l'équilibre (cadre vert) et par le transfert de masse dans une zone de potentiels éloignée de l'équilibre (cadre orange).

¹⁷ La détermination des densités de courant de corrosion et des coefficients de transfert anodique de charge par l'approximation de Tafel est présentée en Annexe J

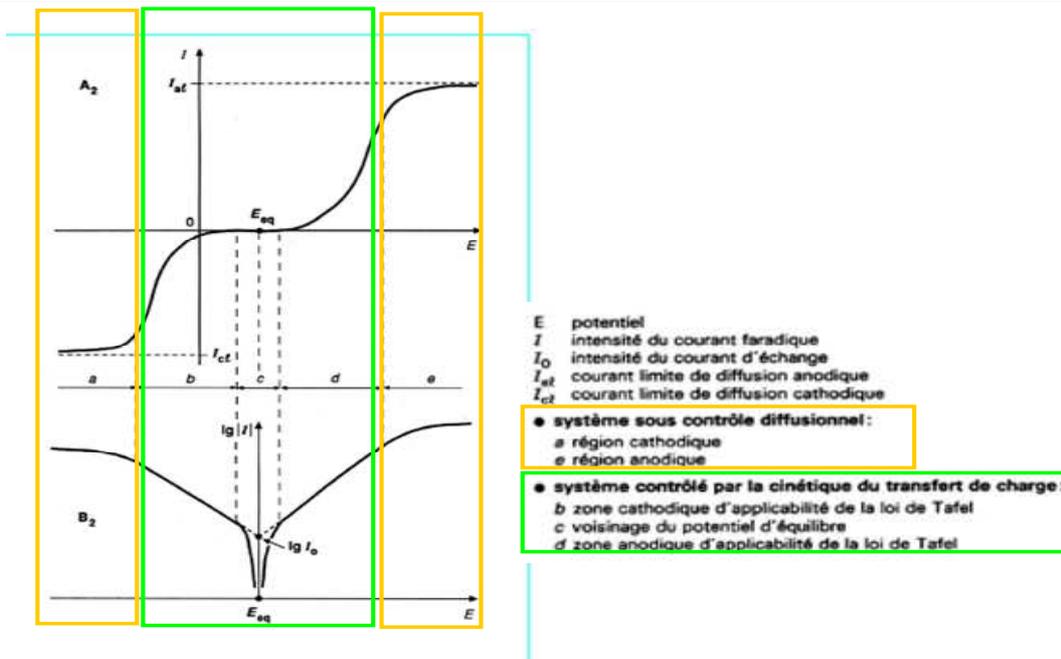


Figure III. 6 : Mise en évidence du contrôle du système par le transfert de charge et par le transfert de masse [Devilliers 2007]

Le transfert de charge est décrit par la loi de Butler-Volmer détaillée en Annexe J :

$$I = I_0 \left[\frac{C_{red}^0}{C_{red}^*} \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \frac{C_{ox}^0}{C_{ox}^*} \exp\left(- (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (31)$$

avec I_0 le courant d'échange (A), C_i^0 la concentration de l'espèce i à l'électrode (mol/m^3), C_i^* la concentration de l'espèce i en solution (mol/m^3) et η la surtension ($\eta = E - E_{eq}$ en V/ESH).

Dans nos conditions expérimentales, décrites dans le chapitre II, le transfert de masse ne peut être contrôlé que par un régime de diffusion convectif décrit par l'équation générale :

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i^* - v \Delta C_i^* \quad (32)$$

avec D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i (m^2/s) et v le vecteur vitesse représentatif de la convection.

Dans le cas d'une électrode tournante, lorsque le système est sous régime stationnaire et contrôlé par le transfert de masse, le courant limite de diffusion est lié à la vitesse de rotation de l'électrode par la relation de Levich :

$$I_L = \pm 0,62 n F S D_i^{2/3} V^{-1/6} C_i^* \omega^{1/2} \quad (33)$$

Avec I_L le courant limite de diffusion (A) et S la surface de l'électrode (m^2).

La courbe I-E obtenue sur une électrode à disque tournant d'UO₂ (Figure III. 7) ne présente aucun courant limite à haut potentiel. Cette absence de courant limite suggère que l'échange électronique n'est pas limité par le transfert de masse.

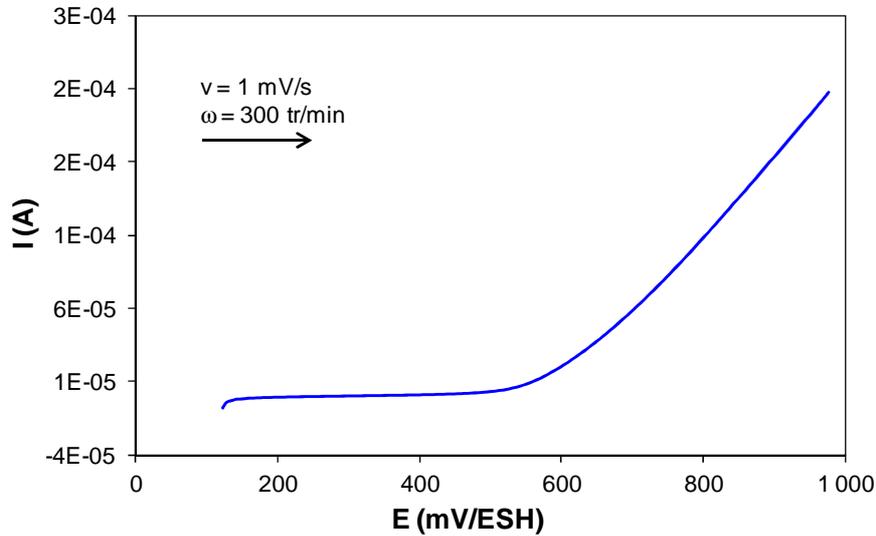


Figure III. 7 : Courbe I-E réalisée sur une électrode à disque tournant d'UO₂ dans NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L à pH = 3, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min.

Afin de vérifier cette hypothèse, les courbes logJ-E sont tracées à l'aide d'une électrode à disque tournant d'UO₂ pour trois vitesses de rotation ($\omega = 150, 300$ tr/min et 1000 tr/min) et deux vitesses de balayage du potentiel ($v = 0,05$ et 1 mV/s) (Figure III. 8A et B). Les vitesses de rotation de 150 et 1000 tr/min sont proches des valeurs limites identifiées précédemment et la vitesse de 300 tr/min est encadrée par ces deux valeurs. Les vitesses de balayage de $0,05$ et 1 mV/s correspondent aux deux valeurs limites identifiées précédemment.

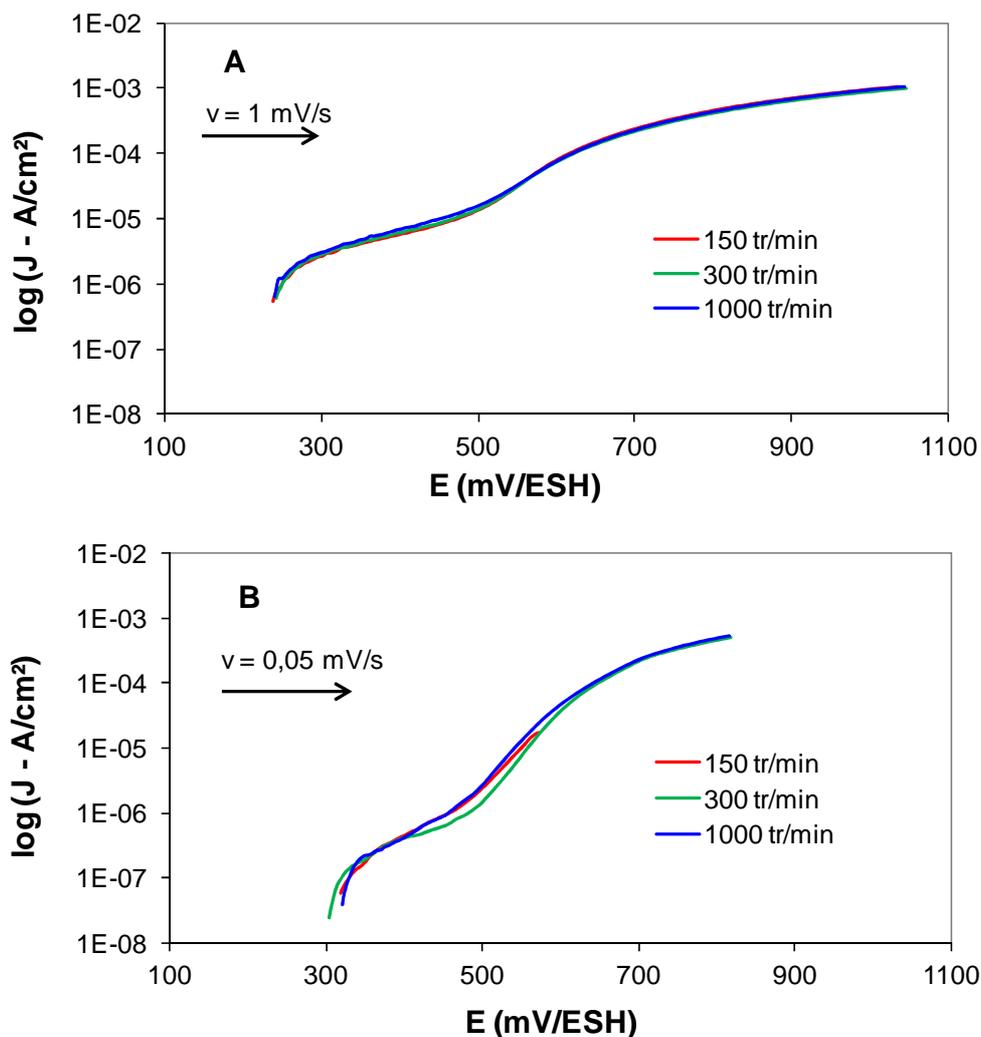


Figure III. 8 : Représentations semi-logarithmique des voltammogrammes obtenus sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans $NaCF_3SO_3$ 0,1 mol/L à pH = 3 et $E_{imp} = -90$ mV/ESH à A) $v = 1$ mV/s et B) $v = 0,05$ mV/s à 3 ω différentes

La Figure III. 8 montre que le courant ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode pour les deux vitesses de balayage testées, dans le domaine de potentiels compris entre 250 mV/ESH et 1 V/ESH. Nous confirmons donc que le transfert électronique n'est pas contrôlé par la diffusion mais par le transfert de charge entre 150 et 1000 tr/min.

Les courbes $\log J-E$ étant reproductibles pour les trois vitesses de rotation, nous avons choisi, pour la suite de l'étude, la vitesse de 300 tr/min car les deux autres vitesses (150 et 1000 tr/min) sont trop proches des valeurs limites définies précédemment.

I.2.c - Effet de la vitesse de balayage (v)

La vitesse de balayage du potentiel permet de mettre en évidence la vitesse des réactions impliquées dans l'oxydation d' UO_2 . La Figure III. 9 présente les courbes $\log J-E$ obtenues sur une électrode à disque tournant d' UO_2 pour deux vitesses de balayage : 0,05 et 1 mV/s.

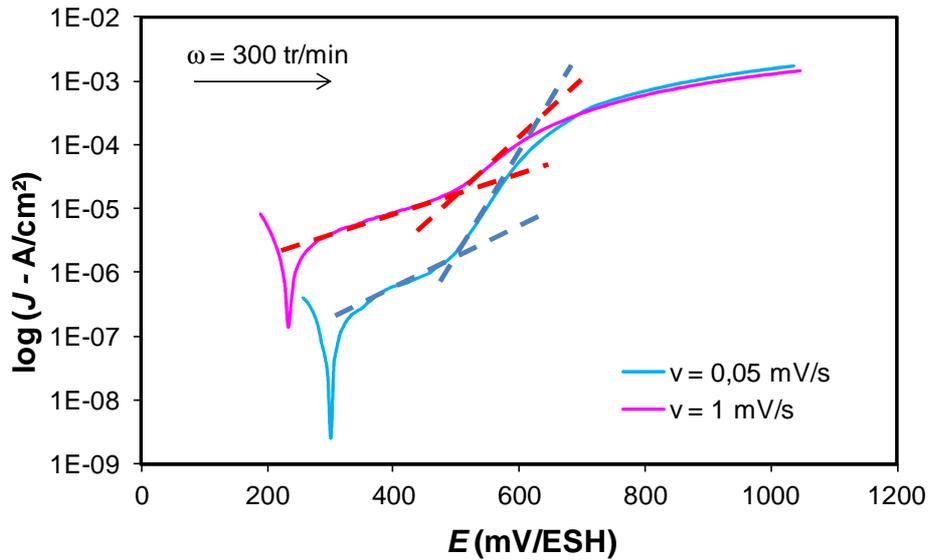


Figure III. 9 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans $NaCF_3SO_3$ 0,1 mol/L à pH = 3, $E_{imp} = -90 \text{ mV/ESH}$, $\omega = 300 \text{ tr/min}$ et à 2 v différents : $v = 0,05 \text{ mV/s}$ (courbe bleue) et $v = 1 \text{ mV/s}$ (courbe rose)

Quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel, deux parties linéaires sont toujours observées entre 270 et 700 mV/ESH. Les densités de courant sont plus élevées pour v égale à 1 mV/s, sauf pour les plus hauts potentiels où les densités de courant sont identiques.

Le Tableau III. 2 récapitule les paramètres estimés à partir des courbes $\log J-E$ de la Figure III. 9.

Tableau III. 2 : Paramètres électrochimiques des courbes $\log J-E$ de la Figure III. 9

	$v = 1 \text{ mV/s}$	$v = 0,05 \text{ mV/s}$
$J_{corr} (\mu A/cm^2)$	0,1	0,01
$E_{corr} (mV/ESH)$	268	305
α_1	0,27	0,23
α_2	0,50	0,82

J_{corr} , estimé par l'approximation de Tafel, est de l'ordre de $0,1 \mu A/cm^2$ pour la vitesse de balayage de 1 mV/s et est dix fois moins élevée pour la vitesse de balayage de 0,05 mV/s. Le potentiel de corrosion est légèrement plus élevé lorsque la vitesse de balayage est plus faible : à vitesse de balayage plus lente, la dissolution naturelle d' UO_2 en U(VI) est favorisée ce qui déplace le potentiel de corrosion vers des potentiels plus électropositifs. Par contre, la formation d'U(VI) ne suffit pas à accélérer la corrosion du matériau et à augmenter J_{corr} .

Quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel, les valeurs des coefficients α_1 correspondant à l'oxydation d' $U^{IV}U^V O_2$ en $U^{IV}U^V O_2$ sont proches. A l'inverse, les valeurs des coefficients α_2 correspondant à l'oxydation d' $U^{IV}U^V O_2$ en U(VI) sont différentes selon la vitesse de balayage du potentiel.

La vitesse de balayage du potentiel a donc une influence sur les différentes réactions électrochimiques et en particulier sur la seconde réaction. Cet effet de la vitesse de balayage sur le signal électrochimique indique que l'état stationnaire n'est pas atteint mais compte tenu du temps d'attente et des précautions prises pendant le prétraitement (cf. paragraphe I.2.a – Chapitre II), l'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire peut être faite. La valeur de 1 mV/s a été choisie car elle est un bon compromis pour étudier les processus électrochimiques caractéristiques de l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium tout en minimisant la dissolution naturelle de l' UO_2 et réaliser une étude phénoménologique en laboratoire dans des temps raisonnables. Par ailleurs, travailler avec une vitesse de 1 mV/s permettra d'obtenir une valeur maximale de la vitesse de corrosion d' $\text{UO}_2(\text{s})$ comme le montre la Figure III. 9.

Cette étude sur l'oxydation du dioxyde d'uranium à pH 3 en milieu non-complexant a permis de mettre en évidence :

- une reproductibilité des résultats expérimentaux grâce à l'imposition d'un potentiel de -90 mV/ESH pendant une heure permettant de contrôler l'état de surface initial du matériau et de minimiser l'oxydation initiale du matériau au contact d'une solution aqueuse,
- une limitation du courant par le transfert de charge dans la gamme de vitesse de rotation étudiée (150 à 1100 tr/min) sur une gamme de potentiels de 250 à 1 V/ESH,
- la mise en évidence de deux réactions électrochimiques.

L'examen de la Figure III. 1 a mis en évidence l'intervention de deux réactions électrochimiques, réactions qui impliquent une espèce mixte formée durant le processus correspondant au pic A1 (cf. paragraphe I.1). Cependant, les essais électrochimiques ne renseignent pas sur la nature des espèces présentes et une caractérisation du solide et de la solution est nécessaire pour identifier les espèces formées.

II - Identification des différentes espèces impliquées dans l'oxydation du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant

II.1 - Caractérisation de l'état de surface du dioxyde d'uranium par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La surface d' UO_2 est analysée par XPS, après imposition d'un potentiel donné pendant 1

heure avec une vitesse de rotation de l'électrode fixée à 300 tr/min. Les potentiels à imposer sont choisis à partir de la Figure III. 1 dans les domaines suivants :

$-200 < E < 30$ mV/ESH domaine de potentiels comprenant le pic A1 et correspondant à l'oxydation initiale d' UO_2 (domaine 1),

$30 < E < 330$ mV/ESH, domaine de potentiels comprenant le pic A2 et correspondant à l'oxydation d' U(IV) en U(V) (domaine 2),

$E > 330$ mV/ESH, à partir du pic A3 qui correspond à l'oxydation d' U(V) en U(VI) (domaine 3).

Pour chaque potentiel imposé, les évolutions du courant au cours du temps sont enregistrées (Figure III. 10).

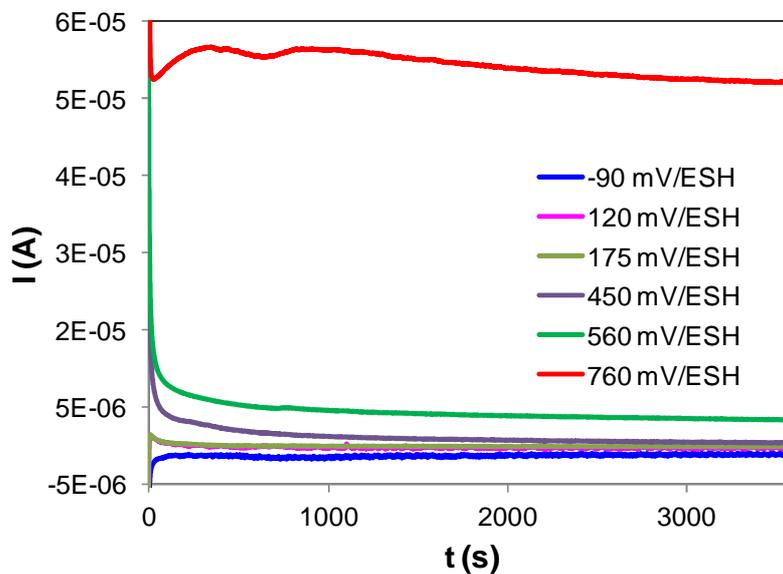


Figure III. 10 : Chronoampérométries réalisées pendant l'imposition des différents potentiels pendant 1 heure dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $\text{pH} = 3$ et $\omega = 300$ tr/min

Au delà d'un potentiel imposé de 175 mV/ESH le courant d'oxydation augmente avec le potentiel imposé. Le courant atteint une valeur quasi constante au bout de 5 minutes indiquant que l'état stationnaire est atteint.

Le Tableau III. 3 regroupe les énergies de liaisons des trois états d'oxydation de l'uranium $4f_{7/2}$ et la position de leurs pics satellites correspondants [Miserque 2001, Ilton 2005, Muzeau 2009].

Tableau III. 3 : Energies de liaison des trois états d'oxydation de l'uranium $4f_{7/2}$ et les positions de leurs pics satellites correspondants.

Etat d'oxydation	Energie de liaison (eV)	Position des pics satellites (eV)
U^{IV}	$379,8 \pm 0,3$	$7 \pm 0,3$
U^{V}	$380,9 \pm 0,3$	$8 \pm 0,3$
U^{VI}	$382,2 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,3$ et $10,2 \pm 0,3$

La Figure III. 11 montre la recombinaison des pics U-4f_{7/2} des spectres XPS réalisés sur UO₂ après imposition des potentiels de -90 mV, 175 mV et 760 mV/ESH pendant 1 heure. Les encadrés mettent en évidence la position des pics satellites pour confirmer la présence des formes U(IV) et U(V) à la surface du matériau. La recombinaison de la composante U-4f_{7/2} est détaillée en Annexe G.

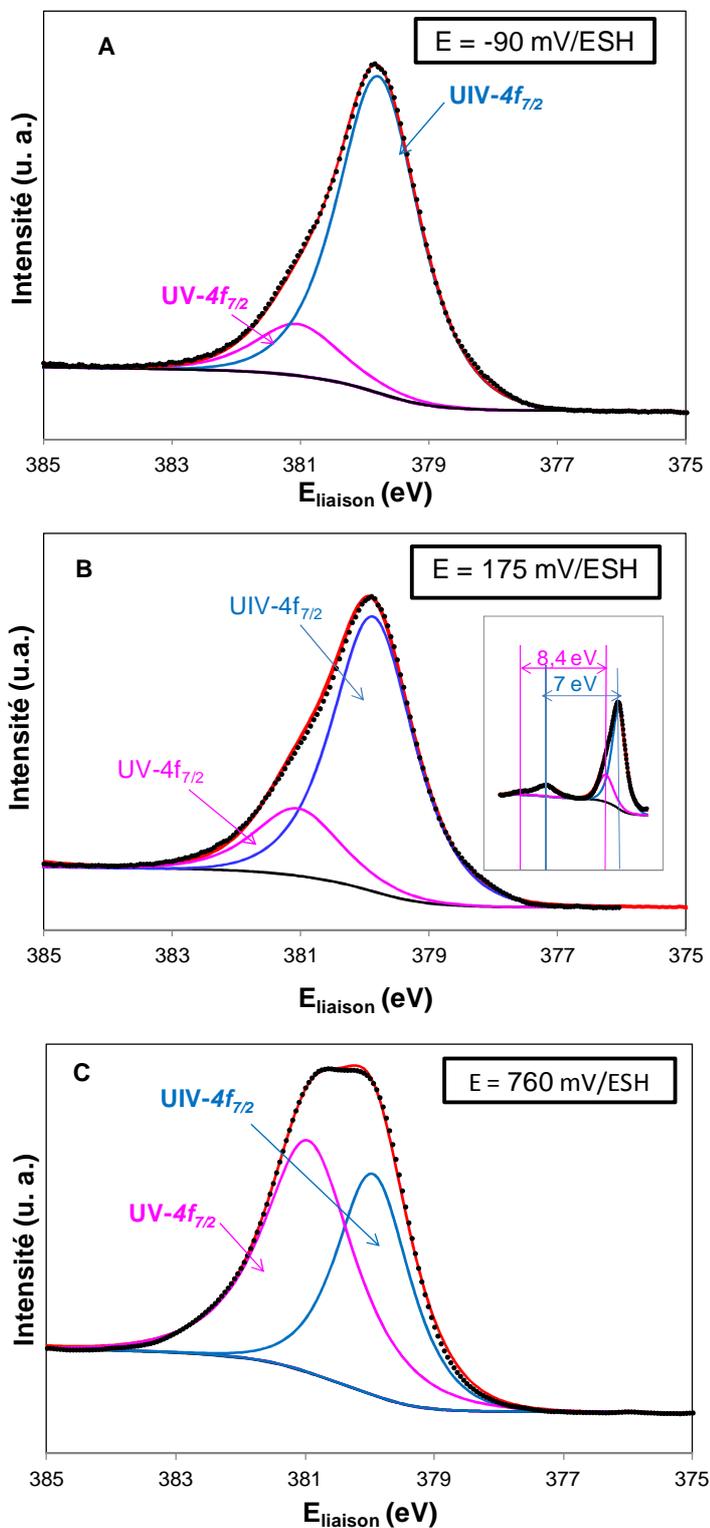


Figure III. 11 : Recombinaison de la composante U 4f_{7/2} obtenue à partir des spectres XPS sur UO₂ dans NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L à pH = 3 après imposition pendant 1 heure à A) -90 mV/ESH, B) 175 mV/ESH et C) 760 mV/ESH.

Au potentiel imposé de -90 mV/ESH (Figure III. 11A), zone où se situe le pic A1 (Figure III. 1), les formes U(IV) et U(V) sont présentes à la surface du matériau confirmant ainsi l'existence d'une espèce mixte $\underline{U^{IV}U^V}O_2$ dans ce domaine de potentiels. Ces deux formes sont toujours présentes à la surface du matériau. Par contre, la composante attribuée à U(V) augmente et celle attribuée à U(IV) diminue avec le potentiel imposé.

Les études de Santos *et al.* dans NaCl 0,1 mol/L à pH 3,5 sur du SIMFUEL [Santos 2006-a] ont mis en évidence un enrichissement en U(V) avec le potentiel au détriment d'U(IV), ce qui est cohérent avec nos observations. Néanmoins, leur recombinaison des spectres XPS leur permet d'observer la présence des trois formes U(IV), U(V) et U(VI) à la surface du matériau quel que soit le potentiel (cf. paragraphe II.1.a – Chapitre I), ce qui diffère de l'exploitation de nos spectres XPS.

II.2 - Quantification de l'uranium en solution par spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS)

La quantité d'uranium dissous est mesurée dans les solutions où l'électrode d' UO_2 a été soumise à une imposition de potentiel pendant 1 heure. Les chronoampérométries réalisées pendant l'imposition du potentiel permettent, lorsque le matériau est oxydé, d'évaluer, par la loi de Faraday définie par l'équation (35), la quantité d'U(VI) en solution ou l'épaisseur de produit formé par l'oxydation du matériau :

$$It = nFVC_{U(VI)}^* = \frac{enFS\rho}{M} \quad (34)$$

Avec t la durée d'imposition du potentiel (s), V le volume de la solution (L), e l'épaisseur du produit formé par oxydation du matériau (m), ρ la masse volumique d' UO_2 (10,4 g/cm³) et M la masse molaire d' UO_2 (270 g/mol).

La spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) permet également de déterminer la quantité d'U(VI) en solution de manière plus précise avec une incertitude d'environ 3 %.

Le Tableau III.4 donne les quantités d'U(VI) mesurées par ces deux méthodes pour différents potentiels imposés.

Tableau III. 4 : Comparaison entre l'estimation de la quantité d'U(VI) en solution par la loi de Faraday et la mesure par ICP-MS

E_{imp} (mV/ESH)	[U(VI)] estimée par la loi de Faraday (mol/L)	[U(VI)] mesurée par ICP-MS (mol/L)
200	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$(1,22 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$
450	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$(1,94 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$
500	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$(3,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$
560	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$(1,41 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$
600	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$(2,58 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
700	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(9,50 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$
760	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$(1,66 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$

Le Tableau III. 4 montre que les valeurs obtenues via la loi de Faraday sont légèrement supérieures à celles mesurées par ICP-MS. Cette différence est liée vraisemblablement au fait que la loi de Faraday considère que les réactions se produisent de manière homogène à la surface de l'électrode mais, la surface d'UO₂ est hétérogène et les réactions d'oxydation doivent se produire aux joints de grains [He 2009].

La Figure III. 12 regroupe les résultats des caractérisations du solide et de la solution en fonction du potentiel imposé à l'électrode d'UO₂. Les zones de potentiels définies sur cette figure correspondent aux domaines 1, 2 et 3 définis dans le paragraphe II.1.

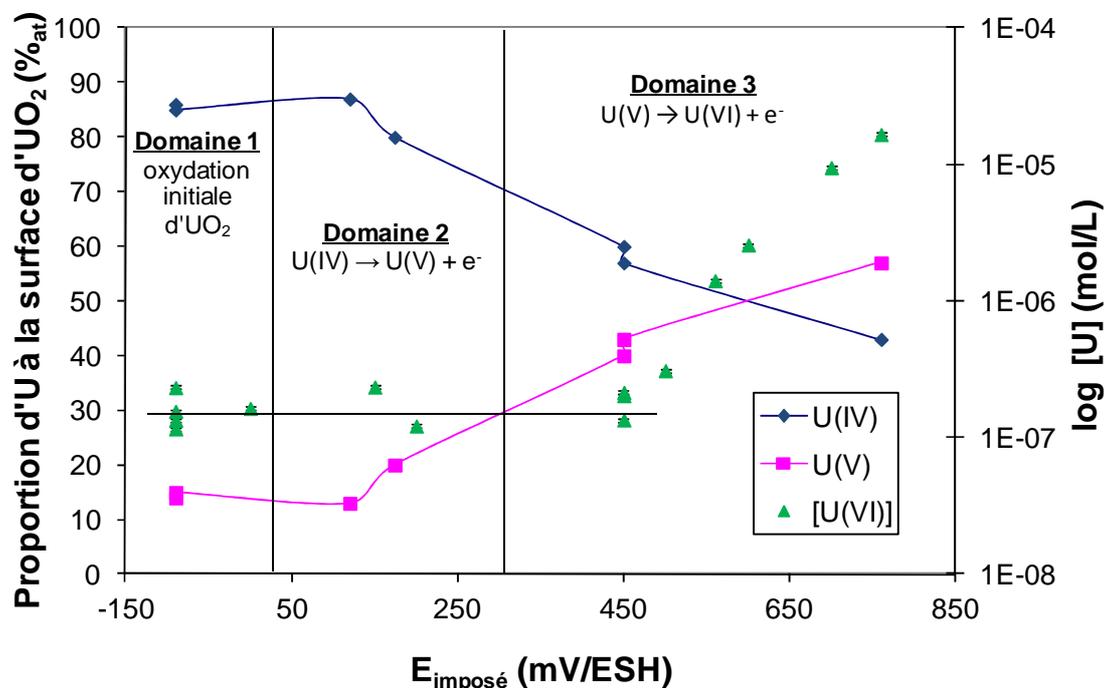


Figure III. 12 : Evolution de l'uranium au degré d'oxydation +IV et +V à la surface d'UO₂ et du logarithme de la concentration d'uranium en solution en fonction du potentiel imposé pendant 1 heure. La droite représente la quantité moyenne initiale d'uranium en solution.

Dans la zone de potentiels comprise entre -150 et 30 mV/ESH, coexistent à la surface du matériau les formes U(IV) et U(V) de l'uranium avec une large prédominance d'U(IV). La concentration de

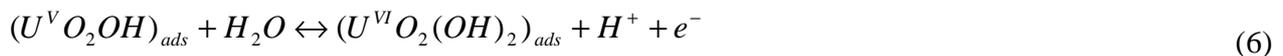
l'uranium en solution reste faible et quasi constante. Cette zone de potentiels correspond à l'oxydation initiale d' UO_2 en présence d'une solution aqueuse. L'oxydation se fait donc à partir d'une espèce mixte $U^{IV}U^V O_2$ dans laquelle la proportion d' $U(IV)$ est majoritaire.

Dans la zone de potentiels comprise entre 30 et 330 mV/ESH, la proportion d' $U(V)$ à la surface du matériau augmente avec le potentiel tandis que celle d' $U(IV)$ diminue. Néanmoins, $U(IV)$ reste toujours majoritaire à la surface du matériau. La quantité d'uranium en solution est faible et constante ce qui suggère que la dissolution d' UO_2 reste faible et inférieure à la limite de quantification de l'ICP-MS.

Dans la zone de potentiels supérieurs à 330 mV/ESH, la proportion d' $U(V)$ présent à la surface du matériau augmente avec le potentiel jusqu'à devenir majoritaire devant $U(IV)$ à partir de 600 mV/ESH. La quantité d'uranium en solution augmente avec le potentiel. Le solide est donc majoritairement sous forme d' $U(V)$ qui se dissout en $U(VI)$.

III - Détermination du mécanisme d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant

L'oxydation/dissolution d' UO_2 a été étudiée par plusieurs équipes dans différentes conditions (cf. chapitre I). Ces différentes études ont permis de proposer un mécanisme décrivant l'oxydation du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant [Nicol 1975, Santos 2006-a].



Nos données expérimentales sont cohérentes avec le mécanisme d'oxydation d' UO_2 proposé dans la littérature sauf pour $U(VI)$ qui est essentiellement présent en solution dans notre étude et présent à la fois en solution et sous forme solide dans les études de Nicol et Santos [Nicol 1975, Santos 2006-a].

Nous proposons donc un mécanisme légèrement différent de celui de la littérature.

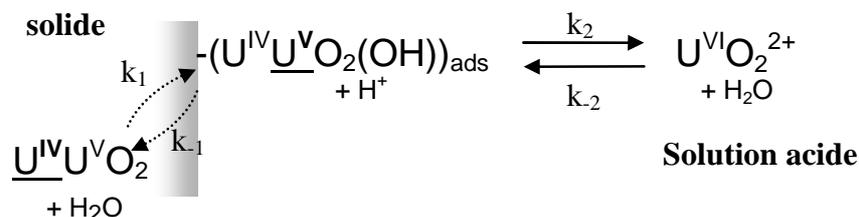


Figure III. 13 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant

Ce mécanisme comporte deux étapes électrochimiques. La première étape correspond à l'oxydation de l'espèce mixte $\underline{U^{IV}U^V}O_2$ en l'espèce $U^{IV}\underline{U^V}O_2(OH)$ où la quantité d'U(V) augmente avec le potentiel. L'espèce $U^{IV}\underline{U^V}O_2(OH)$ reste à la surface du matériau. La seconde étape correspond à l'oxydation d' $U^{IV}\underline{U^V}O_2(OH)$ en UO_2^{2+} soluble en solution. Ces réactions ne sont pas équilibrées mais nous avons fait le choix de cette notation afin de mettre en évidence la mixité des valences à la surface du matériau.

La principale hypothèse faite dans ce mécanisme concerne l'espèce $U^{IV}\underline{U^V}O_2(OH)$. Cette espèce est considérée comme une espèce hydroxylée et adsorbée à la surface du matériau, $(U^{IV}\underline{U^V}O_2(OH))_{ads}$. Nous avons tenté de vérifier l'existence de cette espèce tirée de la littérature [Nicol 1975, Santos 2004, Santos 2006-a, Keech 2008] à partir de différentes techniques : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qui permet de détecter les espèces adsorbées et l'XPS qui permet d'identifier une espèce hydroxylée. Les études sont présentées en Annexe K. Bien que nous n'ayons pas été en mesure de valider formellement l'existence de l'espèce $(U^{IV}\underline{U^V}O_2(OH))_{ads}$, nous avons choisi de nous appuyer sur les données existantes de la littérature et de la conserver dans le mécanisme.

Nos données expérimentales ont permis de proposer un mécanisme d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium en milieu non-complexant à pH 3. Dans ce mécanisme, l'oxydation d' UO_2 se fait à partir d'une espèce mixte $\underline{U^{IV}U^V}O_2$ avec formation d'une espèce hydroxylée et adsorbée à la surface du matériau $(U^{IV}\underline{U^V}O_2(OH))_{ads}$; cette espèce est oxydée à son tour en une espèce UO_2^{2+} soluble en solution.

IV - Modélisation de la réaction d'oxydation/dissolution de l' UO_2 en milieu acide non-complexant

Nous nous sommes fixés comme objectif dans ce paragraphe de mettre en équation le mécanisme proposé ci-dessus pour l'oxydation/dissolution d' UO_2 en milieu acide non-complexant, mécanisme dans lequel U(V) est sous la forme de l'espèce $U^{IV}\underline{U^V}O_2(OH)$ adsorbée et le transfert de charge est le processus limitant.

IV.1 - Schématisation de l'état de surface du matériau

La modélisation de la réaction d'oxydation/dissolution d' UO_2 en milieu acide non-complexant suppose la présence d'uranium (IV) et (V) initialement à la surface du matériau. La

Figure III. 14 schématise l'état de surface du matériau lors des différentes étapes du mécanisme d'oxydation/dissolution d'UO₂ dans le milieu choisi.

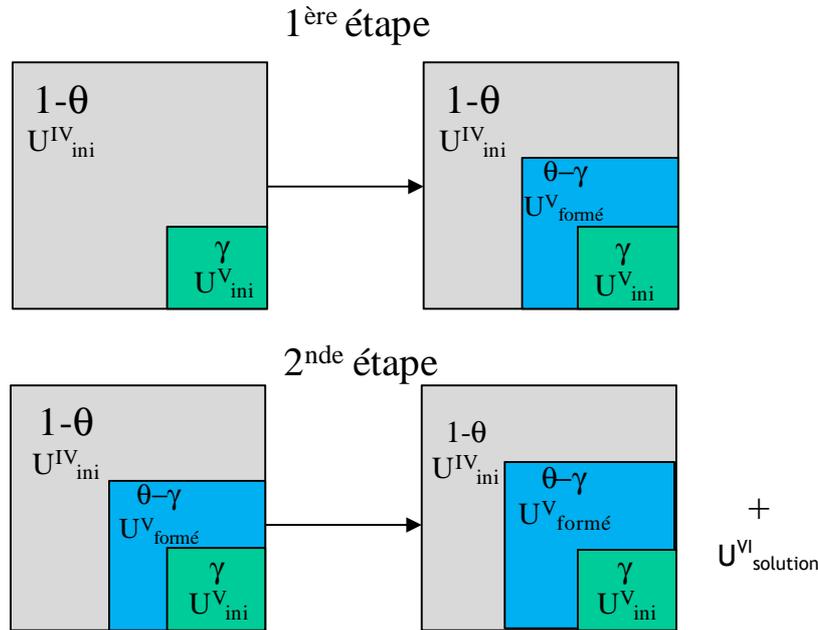


Figure III. 14 : Schéma représentant l'état de surface du matériau lors de son oxydation/dissolution

Avec $(1-\theta)$ la quantité d'U(IV) présente à la surface du matériau, γ la quantité initiale d'U(V) présente sur cette même surface, $(\theta-\gamma)$ le taux de recouvrement de l'espèce U(V) formée et adsorbée à la surface du matériau à partir de l'oxydation d'U(IV) en $U^{IV}U^V O_2(OH)$, θ la surface recouverte par l'espèce U(V) totale, c'est-à-dire la forme U(V) présente initialement à la surface du matériau et l'espèce $U^{IV}U^V O_2(OH)$.

La localisation de la forme U(V) se situe principalement dans les joints de grain selon Shoosmith *et al.* qui se sont basés sur des caractérisations du matériau à l'aide de la microscopie électrochimique (SECM) et la microscopie Raman [He 2009].

IV.2 - Mise en équation du système

Le mécanisme est basé sur deux étapes électrochimiques et est schématisé comme suit :

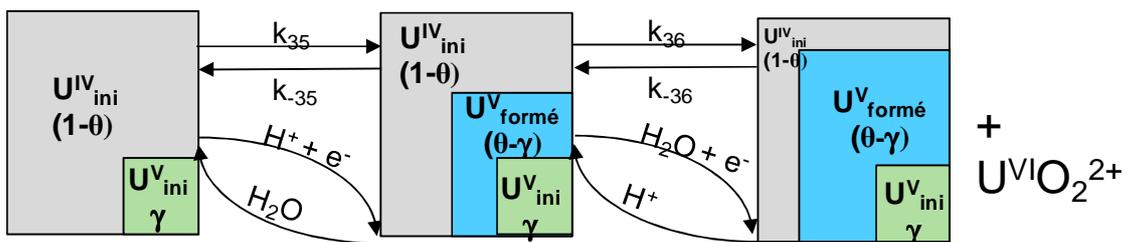


Figure III. 15 : Schéma représentant le mécanisme d'oxydation d'UO₂ en milieu non complexant à pH = 3

Aucune hypothèse n'est faite sur les étapes limitantes des différentes réactions de ce mécanisme.

La mise en équation proposée est détaillée en Annexe L.

Les paramètres k_i des différentes étapes électrochimiques sont définis de la façon suivante :

$$k_{35} = J_{corr} \exp(\alpha_{35} f \eta_{corr}) \quad (37)$$

$$k_{-35} = J_{corr} \exp(-(1 - \alpha_{35}) f \eta_{corr}) \quad (38)$$

$$k_{36} = J_0 \exp(\alpha_{36} f \eta_{36}) \quad (39)$$

$$k_{-36} = J_0 \exp(-(1 - \alpha_{36}) f \eta_{36}) \quad (40)$$

J_{corr} (A/cm²) est la densité de courant de corrosion du système étudié. Nous choisissons de nommer la densité de courant d'échange de la première réaction, densité de courant de corrosion, car c'est à partir de cette étape proche de l'équilibre que nous déterminerons la vitesse de corrosion globale du système.

J_0 (A/cm²) est la densité de courant d'échange de la seconde étape électrochimique. Nous choisissons de la nommer densité de courant d'échange bien que cette densité de courant apparente ne soit pas totalement représentative de la seconde étape puisqu'elle est entachée de la première étape.

$$f = F/RT$$

$$\eta_{corr} = E - E_{corr} \text{ avec } E_{corr} \text{ le potentiel de corrosion (V/ESH)}$$

$$\eta_{36} = E - E_{36} \text{ avec } E_{36} \text{ le potentiel associé à la seconde réaction électrochimique (équation 36) (V/ESH)}$$

Les expressions du courant associé à l'étape (35) et à l'étape (36) s'écrivent :

$$j_{35} = k_{35}(1 - \theta) - k_{-35}(\theta - \gamma)C_{H^+} \quad (41)$$

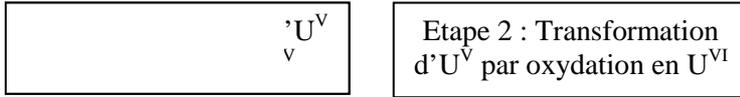
$$j_{36} = k_{36}\theta C_{H^+} - k_{-36}C_{UO_2^{2+}} \quad (42)$$

Avec C_{H^+} : concentration des ions H⁺ en solution (mol/m³)

$C_{UO_2^{2+}}$: concentration des ions UO₂²⁺ en solution (mol/m³).

La vitesse globale de formation de U^{IV}U^VO₂(OH) est donnée par :

$$\beta \frac{d(\theta - \gamma)}{dt} = \underbrace{k_{35}(1 - \theta) - k_{-35}(\theta - \gamma)C_{H^+}}_{\text{U}^V} - \underbrace{k_{36}(\theta - \gamma)C_{H^+} + k_{-36}C_{UO_2^{2+}}}_{\text{Etape 2 : Transformation d'U}^V \text{ par oxydation en U}^{VI}} \quad (43)$$



Avec β : concentration surfacique de l'espèce adsorbée (mol/cm²).

A l'état stationnaire, $\beta \frac{d(\theta - \gamma)}{dt} = 0$, l'équation (43) devient :

$$\theta = \frac{k_{35} + k_{-35}\gamma C_{H^+} + k_{36}\gamma C_{H^+} + k_{-36}C_{UO_2^{2+}}}{k_{35} + k_{-35}C_{H^+} + k_{36}C_{H^+}} \quad (44)$$

On obtient ainsi l'expression du courant total $J = j_{35} + j_{36}$ à partir des équations (41), (42) et (44) qui est :

$$J = \frac{2(k_{35}k_{36}C_{H^+} - k_{35}k_{-36}C_{UO_2^{2+}} - k_{-35}k_{-36}C_{UO_2^{2+}}C_{H^+}) - k_{35}k_{36}\gamma C_{H^+} + k_{-35}k_{36}\gamma C_{H^+}^2 + k_{36}^2\gamma C_{H^+}^2}{k_{35} + k_{-35}C_{H^+} + k_{36}C_{H^+}} \quad (45)$$

IV.3 - Ajustement du modèle proposé aux expériences

Le modèle, défini par l'équation (45), décrit le mécanisme d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium à pH 3 en milieu non-complexant. L'ajustement du modèle à la branche anodique expérimentale permet de valider ce dernier.

Certains paramètres ont été déterminés expérimentalement de façon précise :

- le potentiel de corrosion, E_{corr} , à l'aide d'une courbe semi-logarithmique log J-E,
- la concentration en cations uranyle, $C_{UO_2^{2+}}$, par des mesures ICP-MS,
- la concentration en protons, C_{H^+} , par la mesure du pH lors de l'enregistrement des courbes expérimentales.

D'autres paramètres ont seulement été estimés expérimentalement :

- la densité de courant de corrosion, J_{corr} et le coefficient de transfert de charge anodique, α_{35} , à partir de l'approximation de Tafel, (Annexe J),
- la densité de courant d'échange, J_0 , le potentiel associé à la seconde étape électrochimique, E_{36} , et le coefficient de transfert de charge anodique α_{36} relatifs à la seconde réaction électrochimique. Ces paramètres sont estimés à partir de la partie

linéaire (courbe rose de la Figure III. 5). Leur estimation est peu précise car la première étape électrochimique influence la seconde étape du fait de leur proximité.

- la quantité d'U(V) présente initialement à la surface du matériau, γ , à partir des caractérisations du matériau par XPS.

Le Tableau III. 5 regroupe les valeurs estimées et déterminées expérimentalement de tous ces paramètres.

Tableau III. 5 : Paramètres du modèle déterminés et estimés expérimentalement

	Valeur déterminée expérimentalement	Valeur estimée expérimentalement
$C_{UO_2^{2+}}$	$(9,06 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$	
C_{H^+}	1 mol/m^3	
E_{corr}	$0,268 \text{ V/ESH}$	
J_{corr}		$0,14 \mu\text{A/cm}^2$
α_{35}		$0,27$
J_0		$10 < J_0 < 100 \mu\text{A/cm}^2$
E_{36}		$0,359 \text{ V/ESH}$
α_{36}		$0,5$
γ		$\gamma \sim 0,1$

La Figure III. 16 présente l'ajustement de l'équation (45) aux points expérimentaux (cercles).

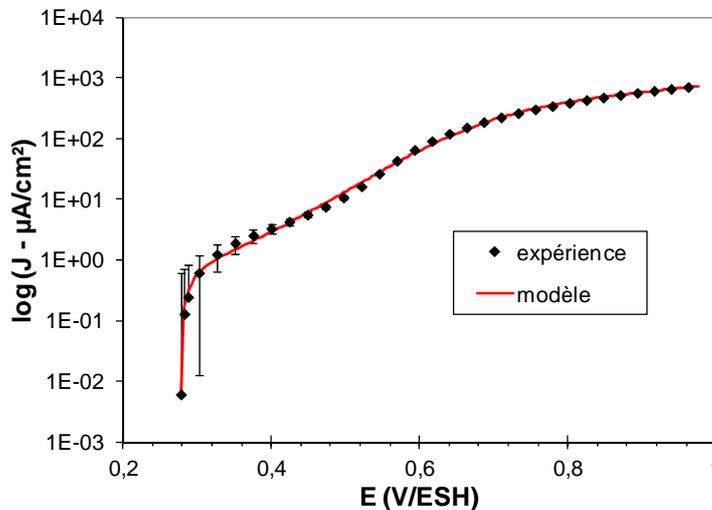


Figure III. 16 : Ajustement du modèle décrivant le mécanisme proposé Figure III. 13 à la branche anodique, décrivant l'oxydation d'UO₂ à pH = 3 en milieu non-complexant obtenue expérimentalement (○)

Cette figure montre que le modèle proposé dans l'équation (45) permet d'ajuster la totalité de la branche anodique entre 0,3 et 1 V/ESH.

Le Tableau III. 6 donne les paramètres J_{corr} , α_{35} , J_0 , E_{36} , α_{36} et γ ajustés à partir du modèle en maintenant constants à leur valeur expérimentale les paramètres $C_{UO_2^{2+}}$, C_{H^+} et E_{corr} .

Tableau III. 6 : Valeurs des paramètres du modèle obtenues par ajustement de l'expérience avec trois paramètres fixés

Valeurs	
J_{corr}	0,10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
α_{35}	0,46
J_0	70,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
E_{36}	0,357 V/ESH
α_{36}	0,07
γ	0,01

Les paramètres ajustés sont du même ordre de grandeur que ceux estimés expérimentalement.

Afin de tester la robustesse de notre modèle, une étude est réalisée sur l'influence de ces paramètres sur le signal électrochimique (Figure III. 17). Nous avons fait varier les paramètres de plus ou moins 75 %, de leur valeur optimale déterminée par l'ajustement de la courbe expérimentale, par pas de 25 %.

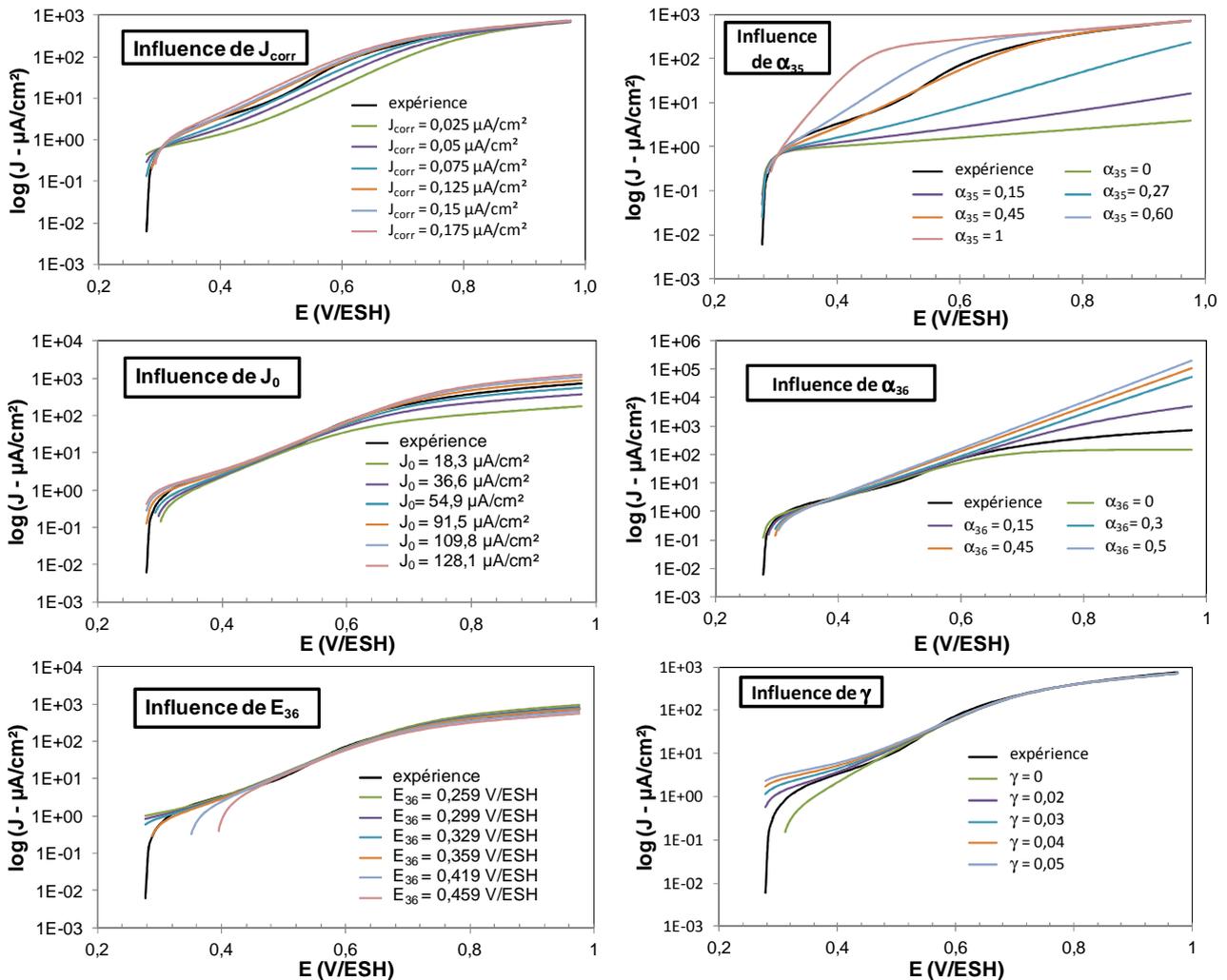


Figure III. 17 : Effet des paramètres du modèle sur l'oxydation/dissolution de l' UO_2 à pH = 3 en milieu non complexant

Le paramètre J_{corr} exerce une influence sur les deux parties linéaires de la courbe $\log J$ - E . L'estimation de J_{corr} par l'approximation de Tafel n'est pas précise ; une valeur de J_{corr} plus proche

de la réalité est obtenue par ajustement avec le modèle. Lorsque J_{corr} est fixé à une valeur inférieure à $0,075 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la courbe logJ-E présente une inflexion mais les densités de courant sont éloignées des valeurs expérimentales. En revanche, lorsque J_{corr} est fixé à une valeur supérieure à $0,075 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ les densités de courant sont proches des valeurs expérimentales mais la courbe logJ-E ne présente plus d'épaule.

Le paramètre α_{35} exerce une influence sur les deux parties linéaires des courbes logJ-E ce qui montre la difficulté de séparer les deux réactions électrochimiques et l'impossibilité de déterminer précisément certains paramètres. Pour α_{35} inférieur à 0,27, seul le début de la courbe logJ-E est ajusté et pour α_{35} supérieur à 0,27, l'ajustement de la courbe logJ-E se fait à la fois pour les faibles et les hauts potentiels.

Le paramètre J_0 a une influence principalement sur la seconde partie linéaire de la courbe logJ-E.

Le paramètre α_{36} a une influence sur la seconde partie linéaire et sur la partie correspondant aux hauts potentiels des courbes logJ-E. Lorsque α_{36} est supérieur à 0,15, seul le début de la courbe logJ-E est ajusté et il n'y a pas présence d'épaule.

Le paramètre E_{36} a une influence sur le potentiel de corrosion et sur la première partie de la courbe logJ-E. Si la valeur du potentiel E_{36} est très supérieure à E_{corr} , seule la deuxième réaction est prise en compte dans l'ajustement de l'expérience. Aussi, nous avons choisi de fixer le paramètre E_{36} à la valeur estimée expérimentalement par l'approximation de Tafel.

Le paramètre γ exerce uniquement une influence sur la première partie linéaire des courbes logJ-E.

L'ajustement de la branche anodique expérimentale est à nouveau réalisé, avec cette fois, quatre paramètres fixés : $C_{\text{UO}_2^{2+}}$, C_{H^+} , E_{corr} et E_{36} et cinq autres paramètres à ajuster : J_{corr} , α_{35} , J_0 , α_{36} et γ (Figure III. 18 et Tableau III. 7).

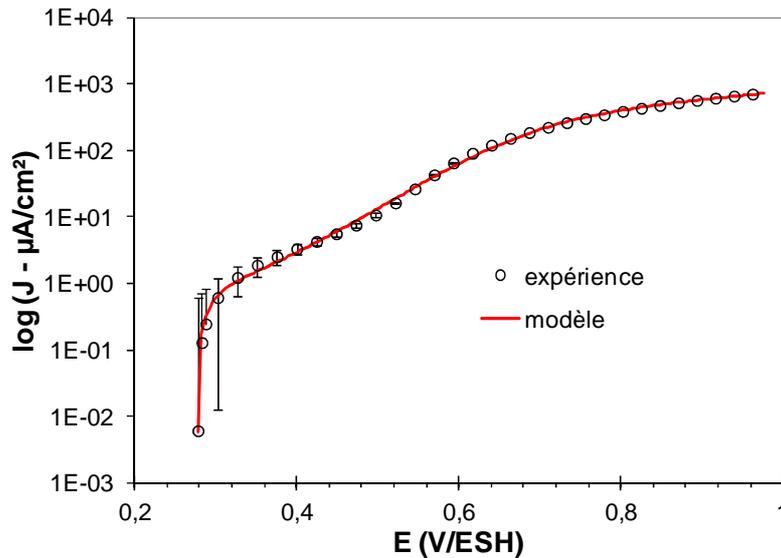


Figure III. 18 : Ajustement, avec 4 paramètres fixés, du modèle décrivant le mécanisme proposé Figure III. 13 (-) à la branche anodique, décrivant l'oxydation de l'UO₂ à pH = 3 en milieu non-complexant, obtenue expérimentalement (○)

Tableau III. 7 : Valeurs des paramètres du modèle obtenues par ajustement de l'expérience avec quatre paramètres fixés

	Valeurs
J_{corr}	0,10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
α_{35}	0,46
J_0	73,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
α_{36}	0,07
γ	0,01

La Figure III. 18 montre que le modèle proposé pour décrire l'oxydation et la dissolution du dioxyde d'uranium à pH 3 en milieu non-complexant permet d'ajuster la totalité de la branche anodique comprise entre 0,3 et 1 V/ESH.

La valeur du paramètre α_{35} déduite de l'ajustement est plus élevée que la valeur expérimentale. La situation est inversée pour le paramètre α_{36} . Ces écarts peuvent s'expliquer par l'incertitude apportée par l'estimation de α via l'approximation de Tafel mais aussi par la difficulté de séparer les deux réactions.

Cette première approche concernant la modélisation du système a été réalisée sans formuler aucune hypothèse sur les différentes réactions ou sur les différents paramètres. Néanmoins, compte tenu de la faible valeur du paramètre γ , il pourrait être intéressant d'étudier plus longuement l'effet de ce paramètre, en particulier dans la réaction retour de la première étape électrochimique et de vérifier l'ajustement des points expérimentaux¹⁸.

¹⁸ Cette vérification a été faite et comme attendu, cette modification n'a pas d'effet sur les valeurs des paramètres de sortie.

Toutefois, les autres paramètres obtenus par le modèle, et en particulier, J_{corr} qui permet d'accéder au paramètre intrinsèque du système k_s^0 , sont en bon accord avec les paramètres estimés expérimentalement.

IV.4 - Détermination de la constante de vitesse standard k_s^0

Le paramètre intrinsèque k_s^0 est estimé à partir de la densité de courant de corrosion selon l'équation suivante :

$$J_{\text{corr}} = nFk_s^0 (C_{\text{ox}}^*)^\alpha (C_{\text{H}^+})^\alpha (C_{\text{red}}^*)^{1-\alpha} \quad (46)$$

Avec dans nos conditions :

$$J_{\text{corr}} = 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 1.10^{-3} \text{ A}/\text{m}^2$$

$n = 1$ puisque k_s^0 est déterminé à partir de la première réaction électrochimique

$$C_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol}/\text{m}^3$$

$$\alpha = \alpha_{36} = 0,46 .$$

C_{ox}^* et C_{red}^* sont deux espèces solides qui n'interviennent pas dans l'écriture de J_{corr} .

A partir de l'équation (46), on obtient $k_s^0 = 1,04.10^{-8} \text{ m}/\text{s}$.

La vitesse de corrosion du dioxyde d'uranium (v_{UO_2}) en milieu acide non-complexant peut être déterminée selon l'équation suivante :

$$v_{\text{UO}_2} = 86400 \frac{J_{\text{corr}}}{nF} M_{\text{UO}_2} = 2,4.10^{-5} \text{ g} / \text{cm}^2 / \text{j} \quad (47)$$

Cette valeur est très élevée par rapport à celles relevées dans la littérature qui sont de l'ordre de $10^{-8} \text{ g}/\text{cm}^2/\text{j}$ à pH 9,5 en milieu non-complexant [**Shoesmith 1989, Thomas 1984**]. Ceci peut s'expliquer par le choix de travailler en milieu acide où la dissolution du matériau est accélérée par rapport aux conditions du stockage ainsi que par le choix d'une vitesse de balayage de 1 mV/s pour étudier l'oxydation de ce matériau. En effet, comme décrit précédemment, le choix de cette vitesse doit conduire à une valeur maximale de la vitesse de corrosion d' $\text{UO}_2(\text{s})$. Enfin, dans nos conditions, aucune couche isolante de schoepite n'est formé à la surface du matériau comme montré dans l'étude thermodynamique présentée dans le chapitre I. Ce dernier résultat peut également expliquer ce décalage entre la vitesse corrosion d' UO_2 obtenue dans nos conditions et celle obtenue à pH 9,5.

IV.5 - Comparaison de notre modèle avec la littérature

Nous avons voulu comparer notre modèle avec celui proposé par Nicol et Needes [Nicol 1975]. A partir de leurs essais réalisés en milieu non-complexant, ils proposent le mécanisme suivant pour décrire l'oxydation/dissolution d'UO₂ :



avec le modèle suivant :

$$i = \frac{2Fk_1'k_2' \exp[\alpha_1 EF / RT] \exp[\alpha_2 EF / RT]}{k_1' \exp[\alpha_1 EF / RT] + k_2' \exp[\alpha_2 EF / RT] + k_{-1}' [H^+] \exp[-(1 - \alpha_1) EF / RT]} \quad (4)$$

Dans leur mise en équation, Nicol et Needes font l'hypothèse que la dissolution du film UO₃ (équation 3) est considérablement plus rapide que sa formation (équation 2). De ce fait, ils négligent le recouvrement de la surface par l'espèce UO₃ et ils ne prennent pas en compte l'étape de dissolution chimique. Les paramètres pris en compte pour la mise en équation de ce mécanisme ne sont pas clairement définis dans la publication.

Nous avons tenté de mettre en équation le mécanisme proposé par Nicol *et al.*, en considérant les mêmes hypothèses qui consistent à ne pas prendre en compte la réaction de dissolution chimique et à négliger le recouvrement d'UO₂ par UO₃. A partir des paramètres k'_i définis de la façon suivante :

$$k_1' = J_1 \exp(\alpha_1 f(E - E_{corr})) \quad (48)$$

$$k_{-1}' = J_1 \exp(-(1 - \alpha_1) f(E - E_{corr})) \quad (49)$$

$$k_2' = J_2 \exp(\alpha_2 f(E - E_{corr})) \quad (50)$$

Avec J_1 (A/cm²) : densité de courant d'échange de la première réaction électrochimique, définie par l'équation (1),

J_2 (A/cm²) : densité de courant d'échange de la seconde réaction électrochimique, définie par l'équation (2),

Nous avons ainsi établi l'équation (51) pour décrire leur mécanisme¹⁹ :

$$J = \frac{2k_1'k_2'}{k_1' + k_2' + k_{-1}'C_{H^+}} \quad (51)$$

L'analogie de l'équation (51) avec leur modèle (équation 4) nous permet de définir les paramètres k_i utilisés pour leur mise en équation :

$$k_1' = J_1 \exp(-\alpha_1 f E_{corr}) \quad (52)$$

$$k_{-1}' = J_1 \exp((1 - \alpha_1) f E_{corr}) \quad (53)$$

$$k_2' = J_2 \exp(-\alpha_2 f E_{corr}) \quad (54)$$

Maintenant que les paramètres et les hypothèses impliqués dans le modèle de Nicol et Needes sont identifiés, nous avons tenté d'ajuster leur modèle à notre courbe expérimentale. La Figure III. 19 montre que le modèle de Nicol et Needes (courbe bleue) ne permet d'ajuster notre courbe expérimentale qu'à partir d'environ 0,5 V/ESH.

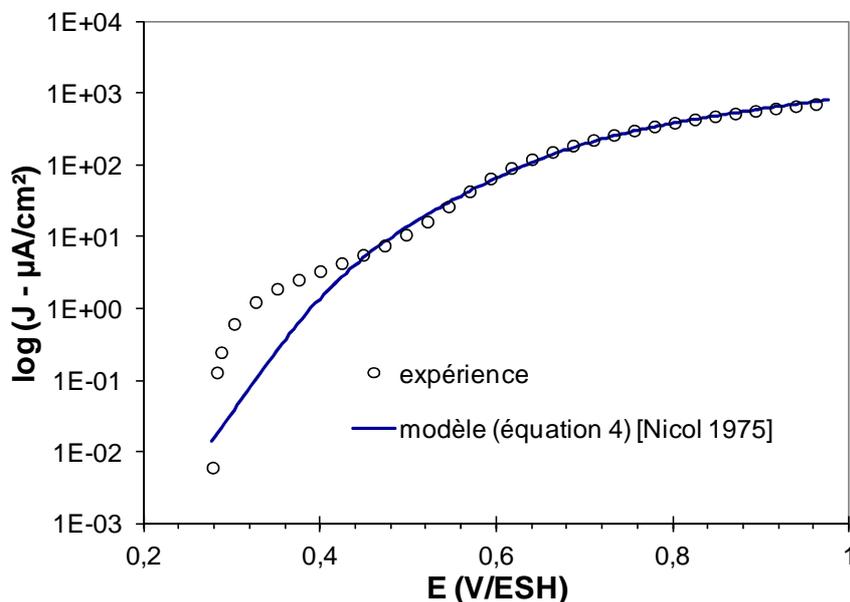


Figure III. 19 : Ajustement de l'expérience réalisée à pH = 3 dans NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L à $v = 1\text{mV/s}$ et $\omega = 300\text{tr/min}$ par la solution analytique décrite par l'équation (4) et proposée par Nicol *et al.*

Ces résultats indiquent que le modèle proposé par Nicol et Needes n'est pas suffisant pour décrire le mécanisme d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium à pH 3, contrairement à notre modèle.

¹⁹ La mise en équation de ce mécanisme est détaillée en Annexe M

Afin de confirmer la robustesse de notre modèle, il est nécessaire de vérifier si ce dernier est applicable sur une plus large gamme de pH en milieu acide.

V - Effet du pH en milieu acide

L'objectif de cette étude est de déterminer l'influence du pH sur J_{corr} afin de vérifier si le modèle proposé est valable en milieu acide. En effet, ce modèle est vérifié si le paramètre J_{corr} évolue peu avec le changement de pH de la solution.

La gamme de pH a été choisie pour se situer dans le domaine d'existence d'U(V) et pour éviter la formation de précipités (Figure I. 3 - chapitre I). Elle est comprise entre 2 et 4,3 qui sont respectivement le pH minimal pour l'existence d'U(V) et le pH maximal pour l'existence d'U(V) sans formation de précipités.

Les protons peuvent avoir un effet sur l'oxydation/dissolution d'UO₂ car leur concentration intervient dans l'équation (45). Un tel effet a déjà été rapporté dans la littérature. En milieu non-complexant (NaClO₄ 10⁻² mol/L) et en présence d'oxygène, Torrero *et al.* ont mis en évidence une dépendance de la vitesse de dissolution d'UO₂ pour $3 < \text{pH} < 6,5$: la vitesse diminue avec l'augmentation du pH [Torrero 1997]. Röllin *et al.*, dans leur étude sur la vitesse de dissolution des composants²⁰ du combustible utilisé en milieu carbonaté, ont aussi mis en évidence une dépendance de la vitesse de dissolution avec le pH lorsqu'il est inférieur à 6 [Röllin 2001].

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'oxydation/dissolution d'UO₂, nous avons utilisé les valeurs des divers paramètres extraits du modèle à partir de la simulation de la courbe expérimentale à pH 3 (ces paramètres sont donnés dans le Tableau III. 7) et nous avons fait varier simplement la concentration des protons. Les courbes logJ-E simulées sont présentées sur la Figure III. 20

²⁰ Uranium, produits de fissions, autres actinides (ex : Am, Pu, Np, Nd, Mo, Ru, etc...)

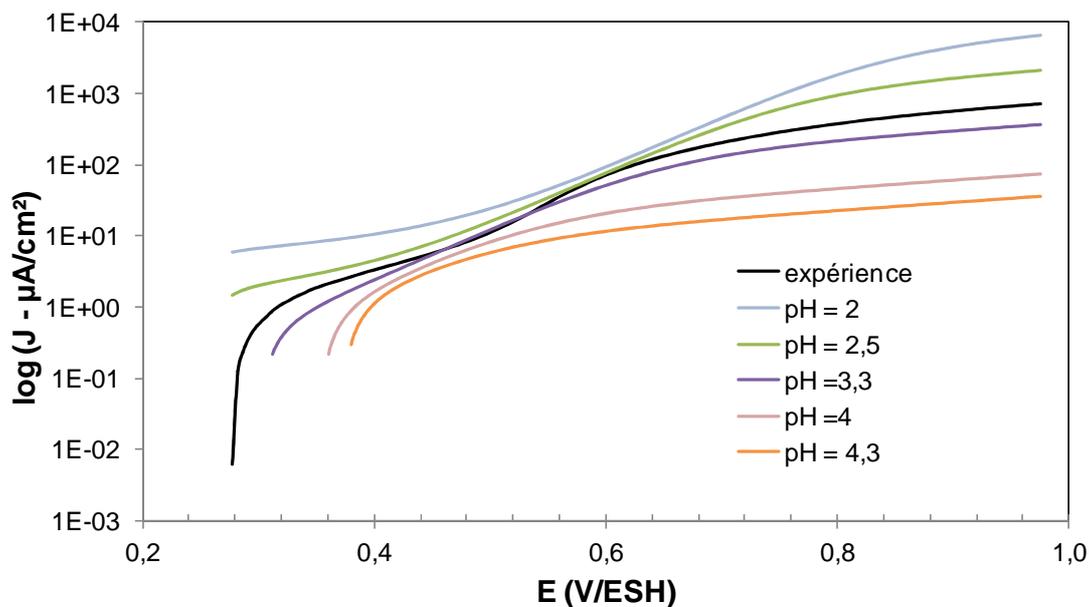


Figure III. 20 : Effet du pH sur l'ajustement de l'oxydation/dissolution de l' UO_2 à pH = 3 en milieu non complexant à partir de l'équation (46)

Cette figure montre que pour $2 < \text{pH} < 3,3$, les courbes simulées à l'aide de notre modèle présentent bien une inflexion mais les densités de courant sont éloignées des valeurs expérimentales et le paramètre J_{corr} n'est pas maintenu constant.

Afin de déterminer plus précisément l'évolution de ce paramètre avec le pH, nous avons réalisé des courbes expérimentales $\log J$ - E dans cette gamme de pH dans nos conditions expérimentales habituelles ($\omega = 300$ tr/min ; $v = 1$ mV/s et $E_{\text{imp}} = -90$ mV/ESH), dans des solutions de $NaCF_3SO_3$ 0,1 mol/L dont le pH a été ajusté par ajout de HCF_3SO_3 0,1 mol/L.

La Figure III. 21 donne la variation de J_{corr} , déterminé à partir de l'ajustement des différents essais par le modèle défini par l'équation (45), en fonction du pH.

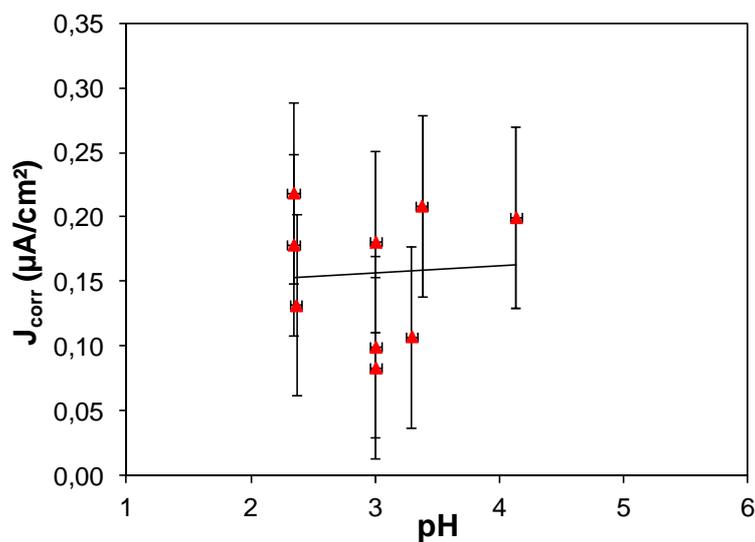


Figure III. 21 : Variation de J_{corr} en fonction du pH en milieu acide

Compte tenu des incertitudes sur nos mesures, le pH a peu d'influence sur le paramètre J_{corr} et donc sur la vitesse de corrosion de l' UO_2 . Cela suggère que le modèle caractéristique de l'oxydation/dissolution d' UO_2 en milieu acide non-complexant est valable dans le domaine de pH compris entre 2 et 4,3.

Chapitre IV
**Etude de l'oxydation et de la dissolution du dioxyde
d'uranium dans différents milieu**

Les essais réalisés en milieu acide non-complexant ont permis à la fois de proposer un mécanisme décrivant l’oxydation/dissolution du dioxyde d’uranium et un modèle décrivant ce mécanisme entre $2 \leq \text{pH} \leq 4,3$.

La suite de ce travail consiste à vérifier si ce modèle déterminé dans un milieu simplifié, peut s’appliquer dans d’autres milieux expérimentaux et à terme dans des conditions se rapprochant le plus possible des conditions du stockage français.

Pour atteindre cet objectif, le milieu a été progressivement complexifié. Dans un premier temps, l’effet du pH a été étudié en travaillant dans des solutions avec un pH proche de la neutralité, pH rencontré dans les eaux interstitielles du site de stockage français. Ensuite, l’influence des ions bicarbonate sur l’oxydation d’ $\text{UO}_2(\text{s})$ a été déterminée car dans les conditions du stockage ils seraient les seuls ions susceptibles de former des complexes avec l’uranium. Et pour finir, l’effet de la phase argileuse MX80 sur le comportement électrochimique d’ UO_2 a été étudié.

Partie I - Oxydation et dissolution du dioxyde d’uranium en milieu neutre non-complexant

La première partie de ce chapitre consiste à étudier l’oxydation et la dissolution du dioxyde d’uranium en milieu non-complexant à un pH proche de la neutralité.

I - Effet du pH sur l’oxydation/dissolution du dioxyde d’uranium en milieu non-complexant

I.1 - Choix d’un tampon pour les essais à pH neutre

Les études en conditions anoxiques et dans un milieu non-complexant à pH neutre nécessitent l’utilisation d’un tampon pour fixer le pH à la valeur choisie. Ce tampon doit être inerte électrochimiquement dans le domaine de potentiels étudié et non-complexant afin de ne pas avoir d’influence sur le signal électrochimique. Le tampon que nous avons choisi est le tampon Tris (ou 2-Amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,3-diol). Cette espèce acido-basique permet de fixer le pH d’une solution autour de son pKa de 8,2. Différents tests, détaillés en Annexe N, ont permis d’évaluer la concentration minimale en tampon Tris pour avoir un pouvoir tampon suffisant sans influencer le signal électrochimique d’ UO_2 . Cette concentration à ajouter en solution pour fixer le pH équivaut à 1 % de la force ionique de la solution.

L’influence du tampon Tris sur le domaine d’électroactivité est étudiée sur une électrode d’or inerte.

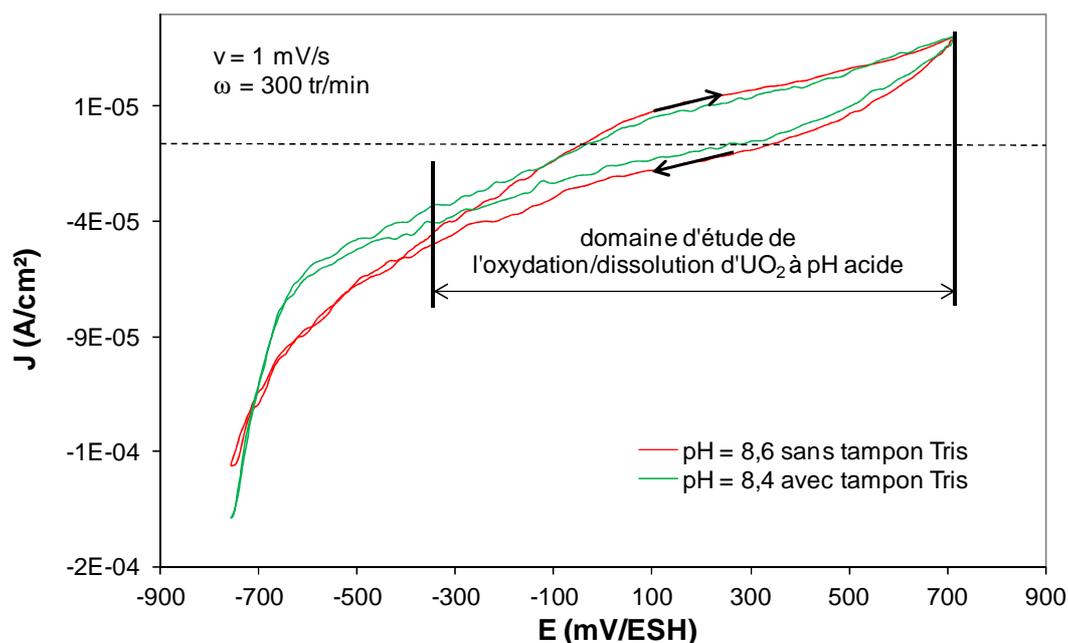


Figure IV. 1 : Voltammogrammes réalisés avec une électrode à disque tournant d'Or dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $\text{pH} \approx 8,5$ en présence ou non de Tris ($v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$)

La Figure IV. 1 présente deux voltammogrammes réalisés en milieu triflate (NaCF_3SO_3 0,1 mol/L) en présence ou non de tampon Tris à $\text{pH} \approx 8,5$ ²¹. La densité de courant de réduction est plus forte sans tampon Tris lorsque les potentiels sont inférieurs à -400 mV/ESH, zone caractéristique de la réduction de l'eau sur UO_2 . Cette différence est vraisemblablement due aux propriétés tampon du Tris. Le domaine d'étude de l'oxydation/dissolution d' UO_2 étant compris entre -350 mV/ESH et 1000 mV/ESH, cet effet ne doit pas perturber notre étude.

1.2 - Détermination du milieu neutre non-complexant se rapprochant des conditions du site de stockage français

L'objectif de ce chapitre est d'étudier, à terme, l'oxydation et la dissolution du dioxyde d'uranium dans des conditions se rapprochant le plus possible de celles du site de stockage français. La composition de l'eau du site de stockage résulte d'un équilibre entre les eaux interstitielles (eau des argilites du Callovo-Oxfordien (Cox)) et la phase argileuse. Nous avons donc recherché une solution représentative de celle des conditions de stockage.

1.2.a - Composition de l'eau synthétique simulant les conditions de stockage

Afin de déterminer l'eau synthétique à utiliser pour nos essais et trouver un juste compromis entre la réalité du stockage géologique et la faisabilité des essais, une étude est réalisée afin de

²¹ Cette étude est réalisée à $\text{pH} = 8,5$ car il n'est pas possible de fixer le pH à 7,3 sans Tris. L'hypothèse est donc faite que le comportement du Tris à $\text{pH} = 7,3$ est similaire à celui observé à $\text{pH} = 8,5$.

comparer la composition de l'eau obtenue après équilibre de la phase argileuse MX80 (un des constituants de la barrière ouvragée du concept de stockage des combustibles usés [Andra 2005]) et une solution.

L'eau du Cox en équilibre avec la MX80 permet de se rapprocher au maximum des conditions de stockage français. La composition de cette eau synthétique ainsi obtenue est donnée dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV. 1 : Composition de l'eau synthétique obtenue après équilibre pendant 48 heures de la MX80 avec l'eau du Cox par chromatographie ionique

[espèces ioniques]	
(mol/L)	
Na⁺	$(6,6 \pm 2,0) \cdot 10^{-2}$
K⁺	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
Mg²⁺	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
Ca²⁺	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
HCO₃⁻	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
Cl⁻	$(41,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
SO₄²⁻	$(21,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
pH	$8,3 \pm 0,1$

Néanmoins, cette eau synthétique présente des espèces secondaires (SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) susceptibles d'influencer le signal électrochimique. Une étude, détaillée en Annexe O, a mis en évidence que l'eau synthétique obtenue à partir d'une solution NaCl 4,1.10⁻² mol/L en équilibre avec la MX80 permettait de s'affranchir de ces espèces secondaires tout en gardant une concentration en espèces carbonatées comparable à celle de l'eau du Cox. La composition de cette eau est donnée dans le Tableau IV. 2.

Tableau IV. 2 : Composition de l'eau synthétique déterminée pour les essais à pH neutre

[espèces ioniques]	
(mol/L)	
Na⁺	$(4,7 \pm 2,0) \cdot 10^{-2}$
K⁺	$(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
Mg²⁺	$(0,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
Ca²⁺	$(0,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
HCO₃⁻	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
Cl⁻	$(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
SO₄²⁻	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
pH	$7,5 \pm 0,1$

Cette eau synthétique représentative des conditions de stockage contient NaCl comme sel majoritaire. Il est donc nécessaire de vérifier que NaCl puisse être utilisé comme électrolyte support à la place de NaCF₃SO₃.

I.2.b - Effet de l'électrolyte support

Afin de valider le choix de NaCl comme électrolyte support, il est nécessaire de vérifier que :

- NaCl est inerte électrochimiquement et chimiquement dans nos conditions d'essais,
- que l'écart de concentration entre 0,05 mol/L (concentration en NaCl dans l'eau synthétique obtenue après un équilibre entre NaCl seul et la MX80) et 0,07 mol/L (concentration en NaCl dans l'eau synthétique obtenue après un équilibre entre l'eau du Cox et la MX80), n'a pas d'influence sur le signal électrochimique,
- que la différence de pH entre 7,5 (pH de l'eau résultant d'un équilibre entre NaCl $4,1 \cdot 10^{-2}$ mol/L et la MX80) et 8,3 (pH de l'eau résultant d'un équilibre entre l'eau du Cox et la MX80) ne modifie pas la réponse électrochimique.

La Figure IV. 2 montre une série de courbes logJ-E réalisées sur une électrode à disque tournant d' UO_2 à pH 7,5 et pH 8,3 dans différents milieux en présence de Tris.

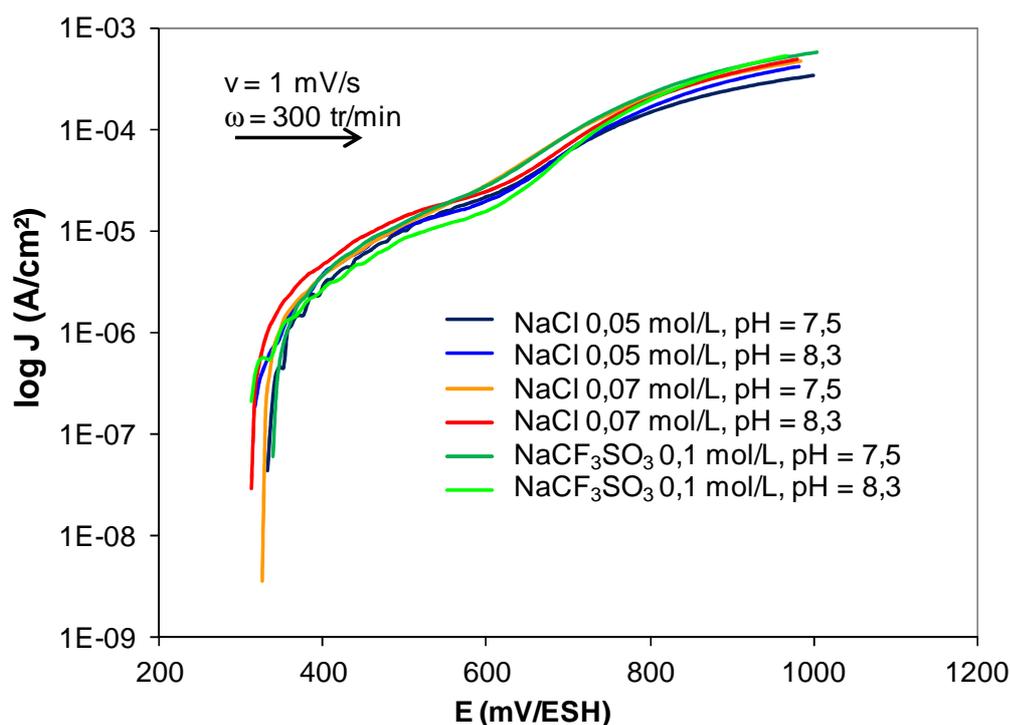


Figure IV. 2 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans différents milieux à pH = 7,5 et pH = 8,3 ($v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$)

Ces courbes logJ-E sont toutes superposables et les densités de courant sont du même ordre de grandeur. Ceci indique que la concentration de l'électrolyte support et le pH, entre 7,5 et 8,3, n'ont pas d'effet sur le signal électrochimique.

NaCl peut donc être utilisé comme électrolyte support pour les essais électrochimiques en milieu proche de la neutralité. Les conditions retenues sont les suivantes : NaCl 0,05 mol/L et pH = 7,5.

II – Détermination du mécanisme de l'oxydation/dissolution d' $\text{UO}_2(\text{s})$ en milieu neutre non-complexant

Depuis plusieurs années, l'oxydation du dioxyde d'uranium est étudiée en milieu non-complexant à pH 9,5, pH caractéristique des eaux du stockage canadien. Les différentes études ont permis d'établir un mécanisme caractéristique de l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium en milieu alcalin non-complexant [Nicol 1975, Sunder 1998, Santos 2004, Santos 2006-a, Santos 2006-b]. Ce mécanisme est proche de celui proposé en milieu acide. L'oxydation d' UO_2 se fait par la formation de deux intermédiaires de surface, l'un composé principalement d'U(V) et l'autre composé principalement d'U(VI).

II.1 - Effet du pH en milieu non-complexant

Les études réalisées sur l'oxydation du dioxyde d'uranium en milieu non-complexant, études détaillées dans le chapitre I, ont montré que l'oxydation du matériau conduit à la formation d'espèces différentes de celles formées à pH acide lorsque le pH augmente [Nicol 1975, Shoesmith 2000, Santos 2004, Santos 2006-a et Santos 2006-b].

Ces résultats sont en cohérence avec le diagramme Eh-pH de l'uranium en solution aqueuse (Figure IV. 3) qui montre bien l'existence d'espèces différentes selon le pH.

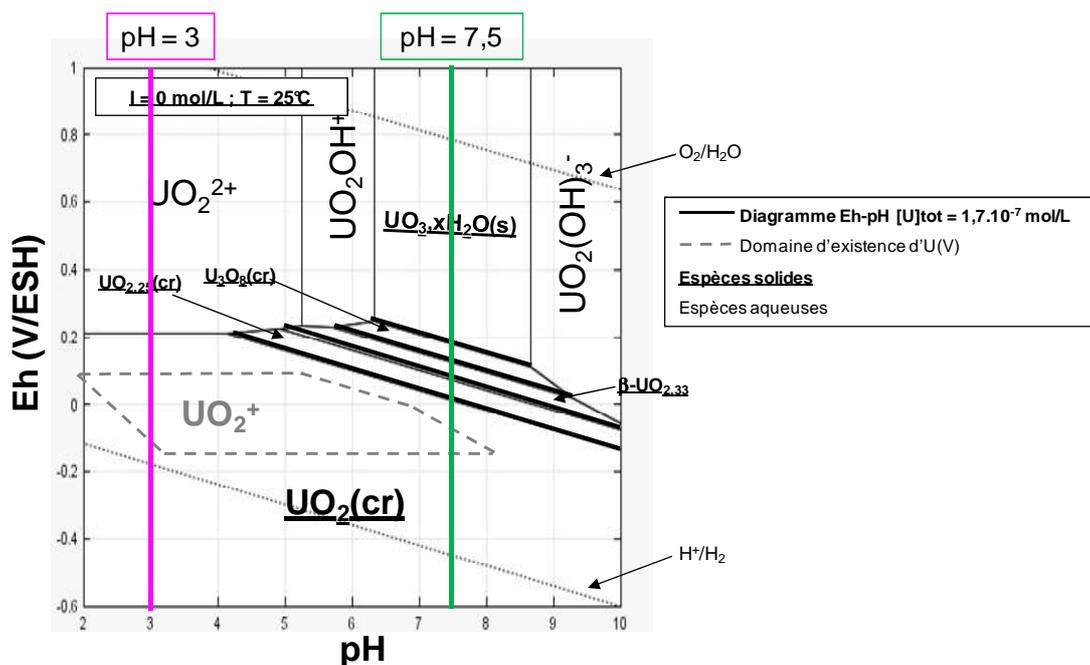


Figure IV. 3 : Diagramme Eh-pH de l'uranium à 25°C , $I = 0 \text{ mol/L}$ pour $[\text{U}]_{\text{tot}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ et superposition du domaine d'existence d'U(V)

A pH 7,5, des phases secondaires précipitent à la surface d' $\text{UO}_2(\text{cr})$ et U(VI) est présent sous forme de schoepite ($\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$).

L'effet du pH sur l'oxydation du dioxyde d'uranium a été étudié en comparant les voltammogrammes obtenus en milieu NaCl 0,05 mol/L à pH 7,5 et en milieu NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH 3 (Figure IV. 4). Le premier milieu est celui utilisé pour les études du chapitre III et le second est celui utilisé pour se rapprocher des conditions de stockage.

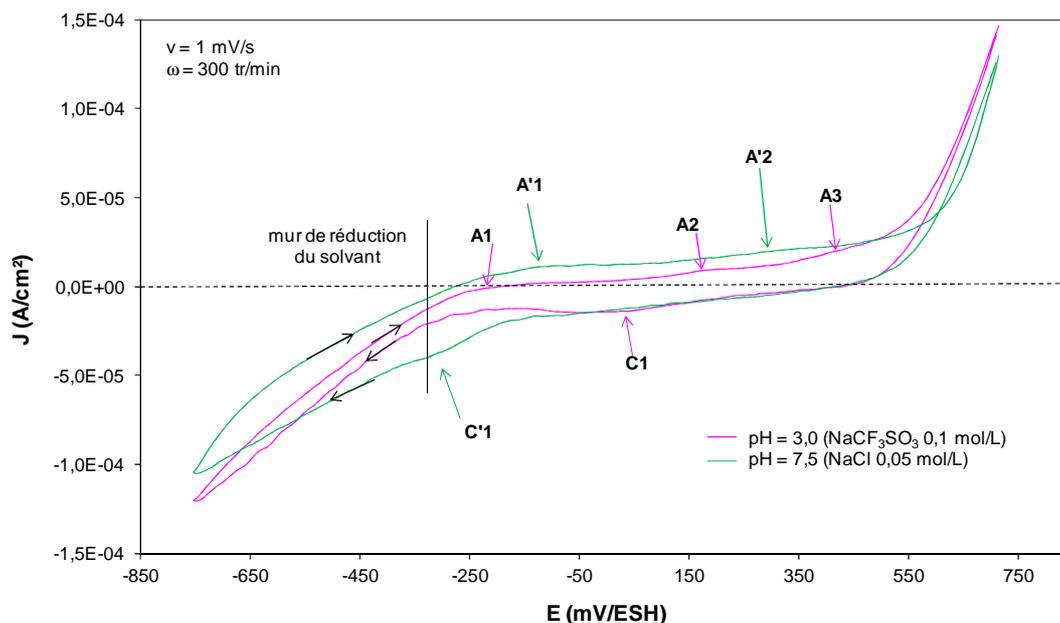


Figure IV. 4 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 à $v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$ dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5 (courbe verte) et dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH = 3 (courbe rose)

Les voltampérogrammes présentent des pics analogues à A1 et C1, nommés A'1 et C'1, situés à des potentiels légèrement différents. Il existe une différence sur le nombre de pics visibles en oxydation (trois en milieu acide et deux en milieu neutre). Notons également que les densités de courant obtenues à pH 7,5 sont légèrement supérieures à celles obtenues à pH 3. Néanmoins, elles restent faibles compte tenu du caractère semi-conducteur de l' UO_2 . La tendance inverse est normalement attendue, or, actuellement nous ne sommes pas en mesure d'expliquer clairement cette différence. Les différences observées sur les murs de réduction et d'oxydation sont respectivement à relier à des concentrations en protons différentes et à la formation de la schoepite ($\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) qui est un matériau isolant capable de protéger le matériau UO_2 .

Nous supposons que le pic anodique A'1 compris entre -250 et 100 mV/ESH correspond au pic A1 attribué à l'oxydation initiale d' UO_2 , en présence d'une solution aqueuse, en une espèce mixte $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2$. Cette espèce mixte sera en effet mise en évidence par XPS dans la suite de ce chapitre.

L'oxydation d' UO_2 en $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2$ a été aussi observée par Shoemith dans NaClO_4 0,1 mol/L à pH 9,5 à l'aide de la voltammétrie cyclique couplée à l'XPS [Shoemith 2000].

A pH 7,5, un seul pic anodique A'2 (entre 150 et 450 mV/ESH) est observé au lieu des deux pics anodiques A2 et A3 (entre 30 et 330 mV/ESH et 350 et 550 mV/ESH) à pH 3. Le pic A'2 est décalé vers des potentiels plus positifs. Ce décalage est attribuable soit à la formation d'espèces différentes ce qui serait cohérent avec le diagramme Eh-pH de la Figure IV. 3, soit à la valeur de pH différente. Santos *et al.* ont également montré que l'intermédiaire U(V) formé en milieu alcalin est légèrement différent de celui impliqué à pH acide (cf. paragraphe II.1.a – Chapitre I) [Santos 2006-a]. Si on avance l'hypothèse que le pic A'2 est analogue au pic A2, il doit donc correspondre à l'oxydation d'U(IV) dans l'espèce mixte $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2$ en U(V) pour former $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2\text{OH}$. L'absence du second pic en oxydation sera discutée plus tard

Le pic de réduction C'1, compris entre -250 et -450 mV/ESH, est décalé vers des potentiels plus négatifs que le pic C1 ; ce décalage a également été observé par Santos *et al.* [Santos 2006-a].

Une série de courbes J-E est réalisée avec différents potentiels anodiques limites afin de déterminer la nature de l'espèce oxydée qui donne par réduction le pic C'1 (Figure IV. 5).

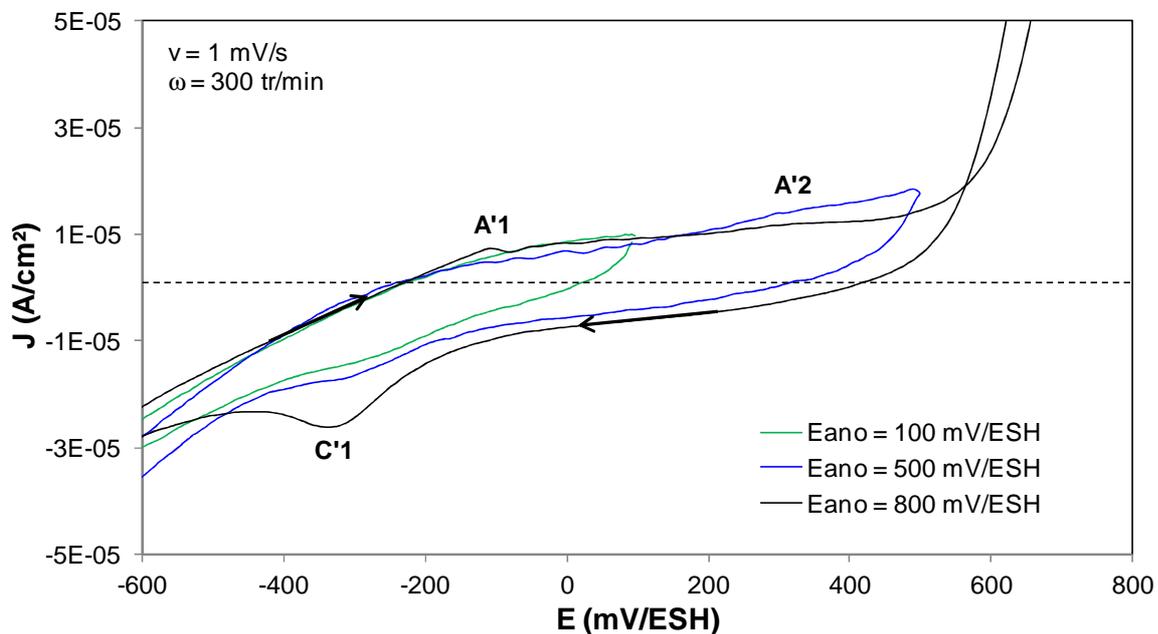


Figure IV. 5 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min pour différents $E_{\text{anodique}} \text{ limite}$.

Le pic C'1 n'existe que si le potentiel anodique limite est au moins égal à 500 mV/ESH, c'est-à-dire au-delà du maximum du pic A'2, et son intensité augmente avec le potentiel.

Donc, l'espèce obtenue en C'1 ne provient pas de la réduction de l'espèce formée en A'2. Ce pic C'1 dépend peut être d'une espèce formée dans une zone de potentiel masquée par la zone de

potentiel correspondante à l'augmentation de l'U(VI) en solution et minimisée ici par les cycles successifs d'oxydation/réduction d'UO₂.

Afin de vérifier si un autre pic anodique existe dans la gamme de potentiel comprise entre 500 et 800 mV/ESH, une courbe J-E est enregistrée dans un domaine de potentiels correspondant aux processus d'oxydation entre 280 et 1000 mV/ESH. La Figure IV. 6 présente cette courbe en coordonnée semi-logarithmique.

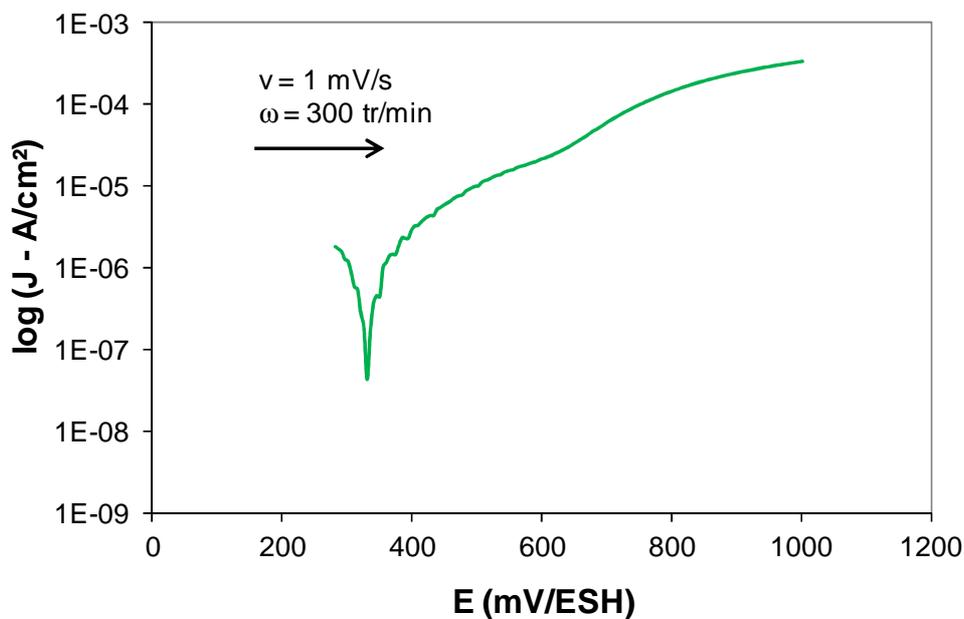


Figure IV. 6 : Représentation semi-logarithmique du voltammogramme réalisé sur une électrode à disque tournant d'UO₂ dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min

Cette figure présente une partie linéaire à partir de 650 mV/ESH ce qui suggère l'existence d'un troisième pic anodique, en milieu neutre non-complexant, que l'on notera A'3, pic masqué en partie par l'augmentation d'U(VI) en solution et par les cycles d'oxydation et de réduction successifs effectués en voltammétrie cyclique.

Cette étude a mis en évidence l'effet du pH sur l'oxydation et la dissolution du dioxyde d'uranium. L'examen des voltampérogrammes montre une différence sur le nombre de pics visibles en oxydation : trois en milieu acide et deux en milieu neutre. En revanche, une analyse plus fine du signal obtenu par voltammétrie linéaire propose l'existence d'un troisième pic en oxydation masqué en partie par le mur d'oxydation.

II.2 – Mise en évidence des processus électrochimiques impliqués dans l’oxydation/dissolution d’UO₂ en milieu neutre non-complexant

La Figure IV. 7 présente les courbes logJ-E déduites de voltampérogrammes obtenus dans des solutions à pH 7,5 et à pH 3.

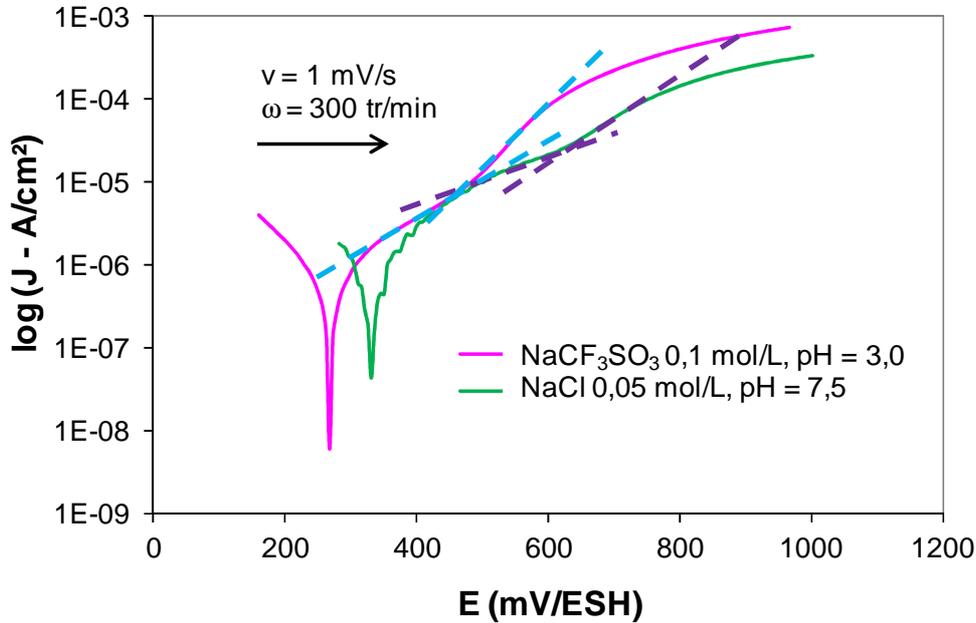


Figure IV. 7 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d’UO₂ dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min

Les deux courbes présentent deux parties linéaires qui mettent en évidence l’existence de deux étapes électrochimiques lors de l’oxydation d’UO₂.

Le Tableau IV. 3 regroupe les divers paramètres estimés à partir de l’approximation de Tafel des courbes de la Figure IV. 7.

Tableau IV. 3 : Paramètres électrochimiques estimés à partir des courbes logJ-E de la Figure IV. 7

	pH = 3	pH = 7,5
E_{corr} (mV/ESH)	268	337
J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,10	0,48
α_1	0,27	0,19
α_2	0,50	0,29

Le décalage du potentiel de corrosion vers des potentiels plus positifs est cohérent avec le décalage des pics A’2 et A2 observé sur la Figure IV. 4. La densité de courant de corrosion est plus élevée à pH neutre qu’à pH acide alors que l’on s’attendait plutôt à une situation inverse dans la mesure où il est bien connu que la dissolution est favorisée à pH acide.

Nous avons confirmé l'existence de deux étapes électrochimiques dans le mécanisme d'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium en milieu neutre non-complexant. Afin de vérifier si ces deux étapes électrochimiques sont identiques à celles qui interviennent en milieu acide nous avons caractérisé les espèces présentes à la surface du matériau et celles en solution.

II.3 – Identification des différentes espèces impliquées dans l'oxydation du dioxyde d'uranium en milieu neutre non-complexant

II.3.a. Caractérisation de l'état de surface du dioxyde d'uranium par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La surface d' UO_2 est analysée par XPS après imposition d'un potentiel pendant 1 heure avec une vitesse de rotation de l'électrode fixée à 300 tr/min. Les potentiels à imposer sont choisis à partir de la Figure IV. 4 dans les domaines suivants :

-100 < E < 100 mV/ESH, domaine de potentiels comprenant le pic A'1 et correspondant à l'oxydation initiale d' UO_2 (domaine 1),

100 < E < 450 mV/ESH, domaine de potentiels comprenant le pic A'2 et correspondant à l'oxydation d'U(IV) en U(V) (domaine 2),

E > 450 mV/ESH, à partir du domaine de potentiel correspondant à l'augmentation de la quantité d'U(VI) en solution et correspondant à l'oxydation d'U(V) en U(VI) (domaine 3).

Pour chaque potentiel imposé, les évolutions du courant au cours du temps sont enregistrées (Figure IV. 8).

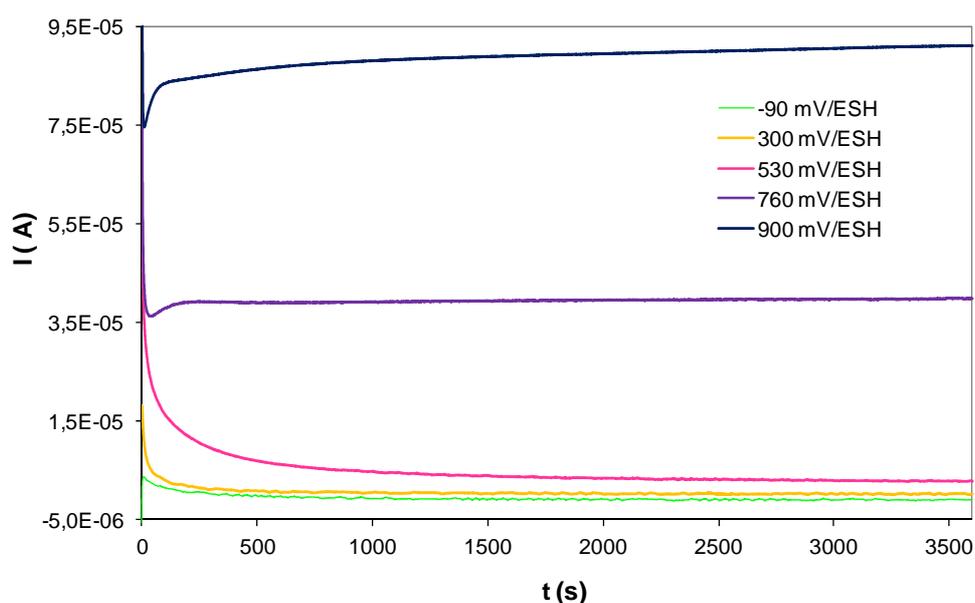


Figure IV. 8 : Chronoampérométries réalisées pendant l'imposition des différents potentiels pendant 1 heure dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5 et $\omega = 300$ tr/min

Plus le potentiel imposé augmente, plus le courant d'oxydation est élevé. On note également que le courant d'oxydation devient stable et constant très rapidement après l'imposition du potentiel indiquant que l'état stationnaire est atteint.

La Figure IV. 9 montre la recombinaison des pics $U-4f_{7/2}$ des spectres XPS réalisés après imposition des potentiels de -90 mV, 300 mV, 530 mV, 760 mV et 900 mV/ESH pendant une heure sur une électrode d' UO_2 .

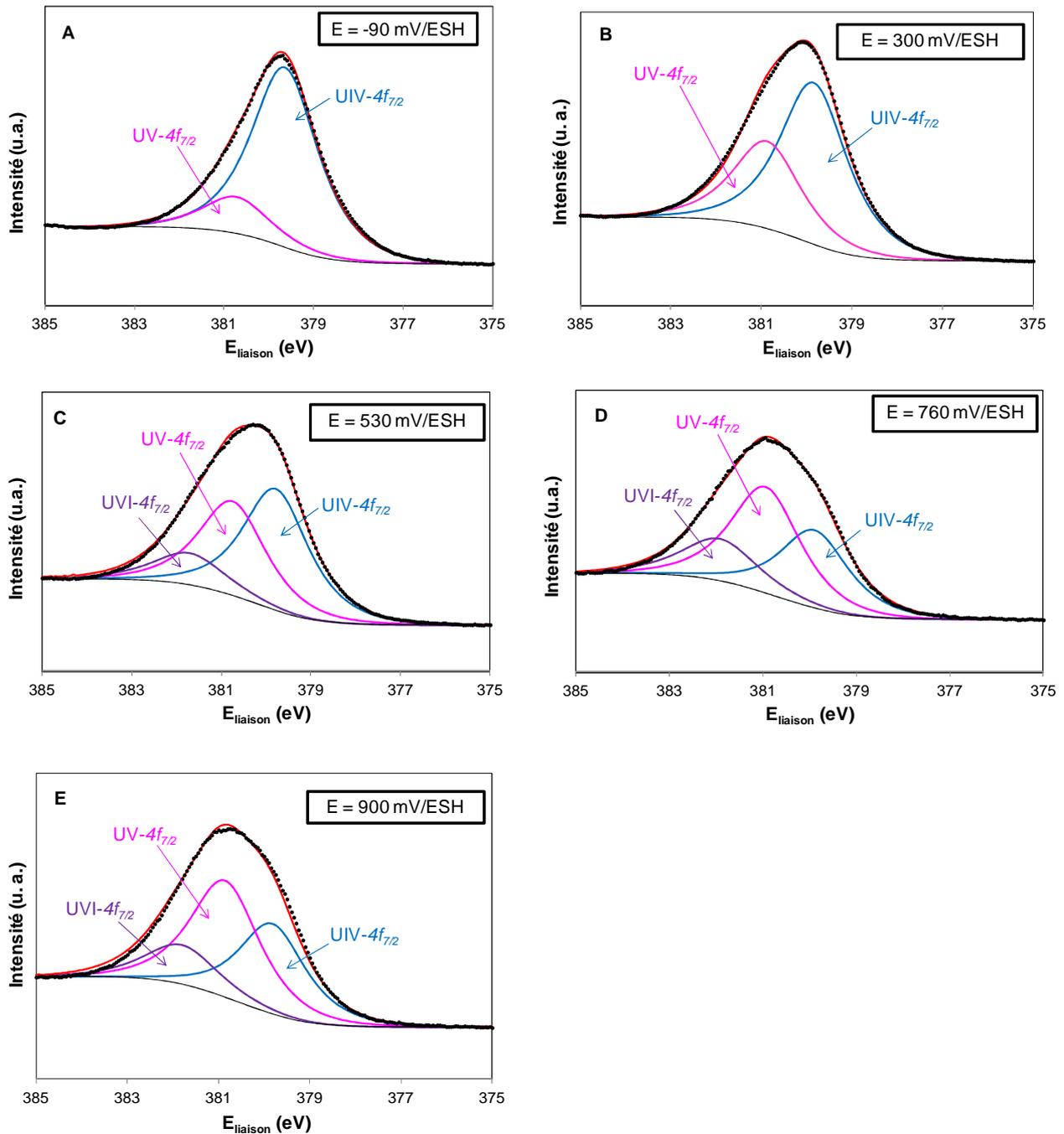


Figure IV. 9 : Recomposition des pics $U-4f_{7/2}$ obtenus par XPS sur UO_2 dans NaCl 0,05 mol/L à pH = 7,5 après imposition pendant 1 heure de différents potentiels.

Tout comme à pH 3, lorsque le potentiel imposé est de -90 mV/ESH (Figure IV. 9A), zone où se situe le pic A'1, les formes U(IV) et U(V) sont présentes à la surface du matériau, suggérant l'existence d'une espèce mixte $\underline{U}^{IV}U^V O_2$ comme en milieu acide.

Lorsque le potentiel augmente, les formes U(IV) et U(V) sont toujours présentes à la surface du matériau mais la contribution d'U(V) augmente au détriment de celle d'U(IV).

Enfin, à l'inverse du milieu acide, la forme U(VI) est présente à la surface du matériau lorsque le potentiel devient supérieur à 300 mV/ESH. Ceci peut indiquer la présence d'un précipité d'U(VI) à la surface du matériau, précipité envisagé à partir des données thermodynamiques.

Nos résultats sont proches de ceux obtenus par Santos *et al.* sur du SIMFUEL dans NaCl 0,1 mol/L à pH 9,5 [Santos 2004]. Ils montrent aussi la présence des formes U(IV), U(V) et U(VI) à la surface du matériau mais dès le début de l'oxydation ($E = 40$ mV/ESH). Or, l'étude thermodynamique réalisée dans le chapitre I indique que le précipité d'U(VI) n'existe que pour de hauts potentiels. De plus, Santos *et al.* donnent des énergies de liaison pour la recombinaison de l' $U-4f_{7/2}$ variables en fonction du potentiel imposé [Santos 2004, Santos 2006-a].

II.3.b - Quantification de l'uranium en solution par ICP-MS

La quantité d'uranium en solution est mesurée par ICP-MS dans les solutions où l'électrode d' UO_2 a été soumise à un potentiel pendant 1 heure.

Le Tableau IV. 4 compare les quantités d'uranium(VI) en solution estimées par la loi de Faraday (équation 34) et mesurées par ICP-MS à pH 7,5 et pH 3.

Tableau IV. 4 : Comparaison entre l'estimation de la quantité d'U(VI) en solution par la loi de Faraday et la mesure par ICP-MS²²

E_{imp} (mV/ESH)	[U(VI)] estimée par la loi de Faraday (mol/L) à pH = 7,5	[U(VI)] mesurée par ICP-MS (mol/L) à pH = 7,5	[U(VI)] mesurée par ICP-MS (mol/L) à pH = 3
-90		$5,5 \cdot 10^{-8}$	$(1,22 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$
300	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	
530	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	
760	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$(8,56 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,66 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$
900	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$(1,59 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	

²² Les concentrations inférieures à 10^{-7} mol/L sont dans la limite de quantification de l'ICP-MS donc il est difficile d'estimer l'incertitude sur ces valeurs

Les quantités d'U(VI) en solution estimées via la loi de Faraday sont supérieures à celles mesurées par ICP-MS tout comme pour les expériences réalisées à pH 3. La même raison peut être évoquée à savoir une oxydation préférentielle de la surface du matériau au niveau des joints de grains.

La quantité d'U(VI) en solution est plus importante à pH 3 qu'à pH 7,5 car à ce pH, U(VI) précipite sous forme de schoepite (cf. Figure IV. 3).

La Figure IV. 10 regroupe les résultats de caractérisations du solide et de la solution en fonction du potentiel imposé à l'électrode d'UO₂. Les différents domaines ont été définis plus haut dans le texte (cf. paragraphe II.3.a).

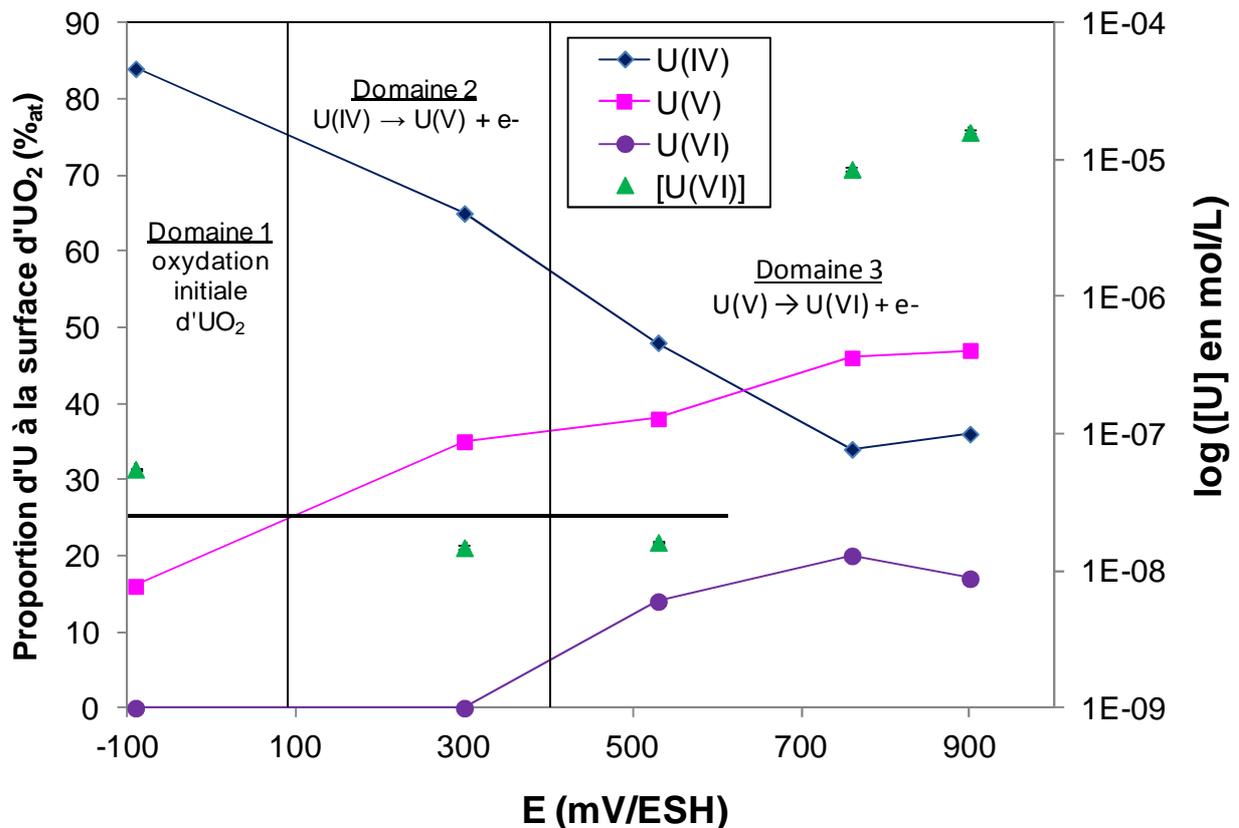


Figure IV. 10 : Evolution des espèces U(IV), U(V) et U(VI) à la surface du matériau déterminées par XPS et du logarithme de la concentration d'uranium en solution mesurée par ICP-MS en fonction du potentiel imposé pendant 1 heure. La droite (-) représente la quantité moyenne d'uranium en solution au départ de l'expérience.

Dans le domaine 1, les formes U(IV) et U(V) sont présentes à la surface du matériau avec une large prédominance d'U(IV). Les quantités d'uranium en solution sont faibles (de l'ordre de 2.10⁻⁸ mol/L), et quasiment constantes. Cette faible quantité d'U(VI) en solution, inférieure à la limite de quantification de l'ICP-MS indique que la dissolution du matériau est faible. Comme à pH acide, le domaine 1 est le domaine de potentiels correspondant à l'oxydation initiale d'UO₂ en contact d'une solution aqueuse en une espèce mixte $\underline{U}^{\text{IV}}\underline{U}^{\text{V}}\text{O}_2$.

Dans le domaine 2, la forme U(V) augmente à la surface du matériau tout en restant minoritaire par rapport à U(IV). La quantité d'uranium en solution reste toujours constante et faible.

Dans le domaine 3, la forme U(VI) apparaît à la surface du matériau en plus des formes U(IV) et U(V) avec une prédominance de la forme U(V) à la surface du matériau. On assiste aussi à une augmentation des quantités d'uranium en solution. Ceci indique qu'à hauts potentiels, la dissolution d' UO_2 est favorisée.

Les histogrammes présentés sur la Figure IV. 11 comparent les pourcentages des différentes formes d'uranium relevées à la surface du matériau, en fonction des potentiels imposés pour les essais réalisés à pH 3 et pH 7,5.

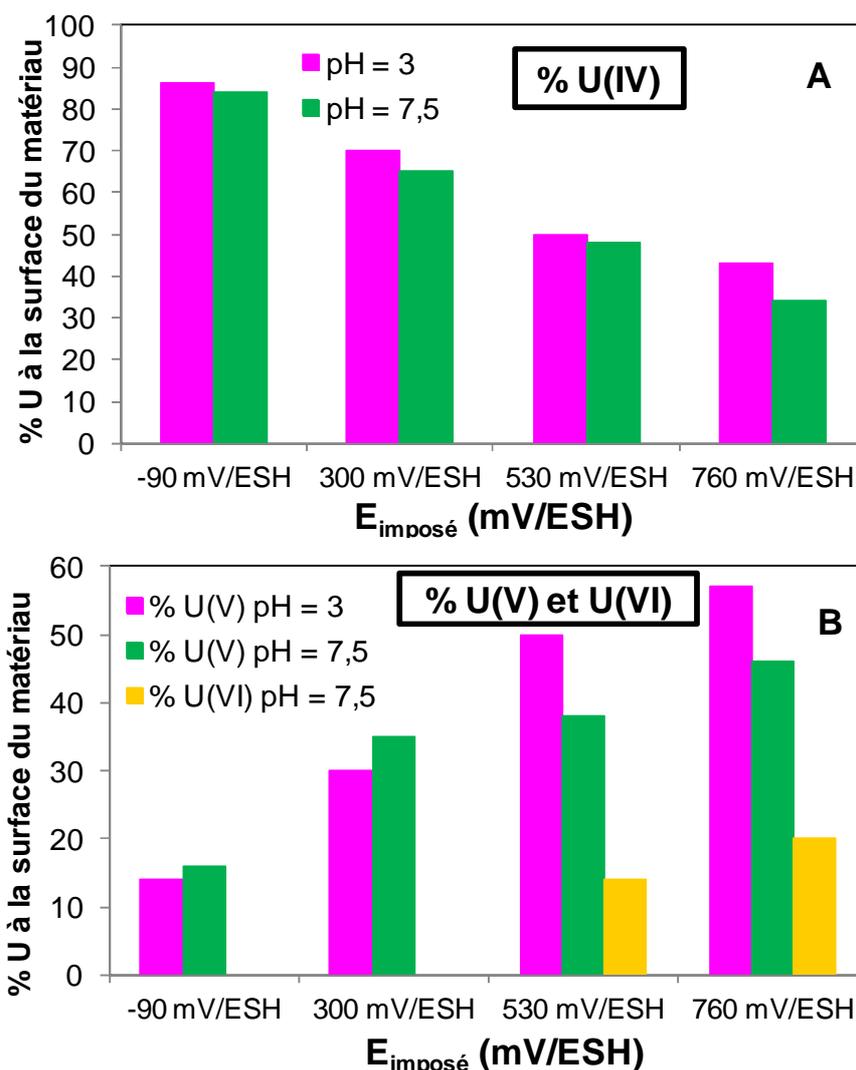


Figure IV. 11 : Histogrammes comparant les proportions d'uranium à la surface du matériau à pH = 3 et pH = 7,5 en fonction des potentiels imposés

Pour un potentiel imposé inférieur ou égal à 530 mV/ESH, les pourcentages en U(IV) à la surface du matériau sont proches quel que soit le pH. La Figure IV. 11 met aussi en évidence une baisse de ces pourcentages avec le potentiel imposé.

De même tant que le potentiel imposé reste inférieur à 530 mV/ESH, les pourcentages en U(V) à la surface du matériau sont proches quel que soit le pH. Par contre, pour un potentiel égal ou supérieur à 530 mV/ESH, les pourcentages en U(V) sont plus faibles à pH 7,5 qu'à pH 3. En parallèle, U(VI) est détecté à la surface du matériau seulement si le pH est égal à 7,5. Les proportions d'U(V) à pH 7,5 sont plus faibles qu'à pH 3 car à partir de 530 mV/ESH, U(VI) est présent à la surface du matériau.

Ces observations nous conduisent à envisager que la même espèce mixte initiale $\underline{U}^{IV}\underline{U}^VO_2$ existe en milieu neutre non-complexant et en milieu acide. L'oxydation implique la formation d'une espèce solide riche en U(V) et d'une espèce U(VI) présente en solution et à la surface du matériau.

II.4 - Mécanismes caractéristiques de l'oxydation/dissolution d' UO_2 en milieu neutre non-complexant

II.4.a – Proposition de deux mécanismes caractéristiques de l'oxydation et de la dissolution d' UO_2 en milieu neutre non-complexant

Les différentes caractérisations et les essais électrochimiques permettent de proposer deux mécanismes EEC (E = électrochimie, C = chimie) caractéristiques de l'oxydation/dissolution d' $UO_2(s)$ en milieu neutre non-complexant représentatif des conditions de stockage (NaCl 0,05 mol/L) (Figure IV. 12).

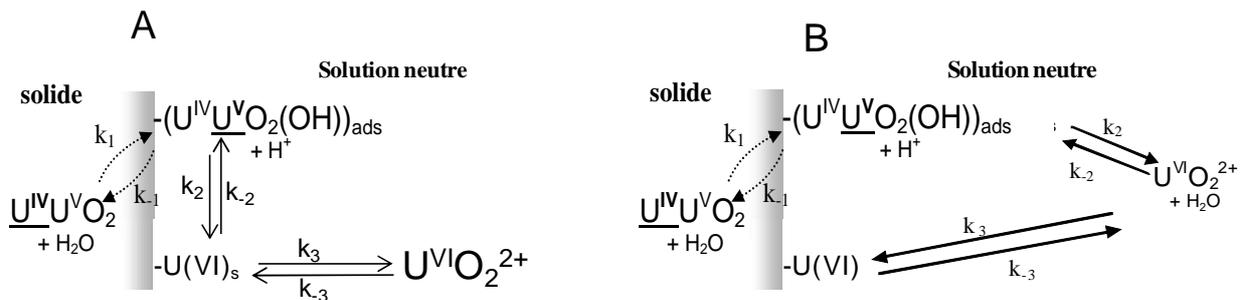


Figure IV. 12 : Mécanismes proposés pour l'oxydation/dissolution de l' UO_2 en milieu neutre non-complexant

Le premier mécanisme (Figure IV. 12A) présente une première étape électrochimique qui correspond à l'oxydation de l'espèce mixte $\underline{U}^{IV}\underline{U}^VO_2$ en une espèce mixte $\underline{U}^{IV}\underline{U}^VO_2OH$ dans laquelle la quantité d'U(V) augmente. Cette espèce mixte $\underline{U}^{IV}\underline{U}^VO_2OH$ s'oxyde ensuite en une espèce U(VI) à la surface du matériau (seconde étape électrochimique) qui se dissout ensuite en U(VI) en solution (étape chimique). Ce mécanisme est en accord avec l'exploitation des techniques de caractérisation qui montrent une augmentation d'U(VI) à la surface du matériau avant

l'augmentation d'U(VI) en solution. Néanmoins, il serait nécessaire d'effectuer plus d'essais expérimentaux dans cette gamme de potentiels ($400 < E < 700$ mV/ESH) pour valider ce modèle.

Le second mécanisme (Figure IV. 12B) présente une première étape électrochimique similaire à celle impliquée dans le premier mécanisme. L'espèce mixte $U^{IV}U^V O_2 OH$ s'oxyde ensuite en une espèce U(VI) en solution (seconde étape électrochimique) qui forme un précipité d'U(VI) à la surface du matériau (étape chimique). Ce mécanisme est plutôt en accord avec l'étude thermodynamique réalisée auparavant (Chapitre I) qui montre qu'une quantité suffisante d'U(VI) en solution est nécessaire pour former un précipité d'U(VI) à la surface du matériau. Ce second mécanisme est légèrement différent de celui de la littérature selon lequel l'oxydation de l'intermédiaire de surface U(V) conduit à la formation d'un intermédiaire de surface U(VI) qui se dissout en solution [Nicol 1975, Sunder 1998, Santos 2004, Santos 2006-a, Santos 2006-b].

Dans ce second mécanisme d'oxydation/dissolution d' UO_2 , en milieu neutre non-complexant, les deux étapes électrochimiques sont identiques à celles proposées en milieu acide non-complexant (Figure IV. 13).

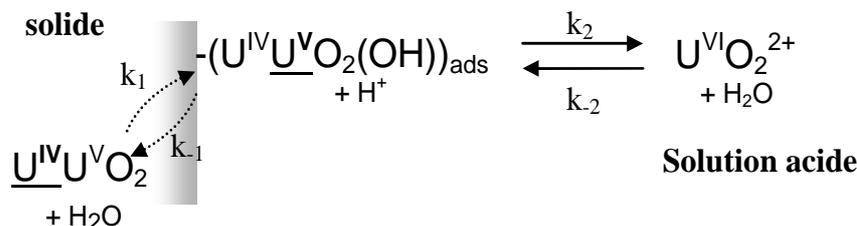


Figure IV. 13 : Mécanisme proposé pour l'oxydation/dissolution de l' UO_2 en milieu acide non-complexant

C'est pourquoi, à partir de ce mécanisme (Figure IV. 12B), nous allons tenter de vérifier si notre modèle proposé pour un milieu acide (équation 45), et rappelé ci-dessous, permet d'ajuster nos points expérimentaux obtenus à pH 7,5.

$$J = \frac{2(k_{35}k_{36}C_{H^+} - k_{35}k_{-36}C_{UO_2^{2+}} - k_{-35}k_{-36}C_{UO_2^{2+}}C_{H^+}) - k_{35}k_{36}\gamma C_{H^+} + k_{-35}k_{36}\gamma C_{H^+}^2 + k_{36}^2\gamma C_{H^+}^2}{k_{35} + k_{-35}C_{H^+} + k_{36}C_{H^+}} \quad (45)$$

II.4.b – Vérification du modèle proposé en milieu acide non-complexant

Les paramètres fixés dans ce modèle sont les mêmes qu'à pH 3 excepté le paramètre E_{36} que nous n'avons pas réussi à déterminer à partir de l'approximation de Tafel. Le Tableau IV.5 regroupe les valeurs estimées et déterminées expérimentalement de tous les paramètres caractéristiques de l'oxydation d' $UO_2(s)$ en milieu neutre non-complexant.

Tableau IV. 5: Paramètres du modèle déterminés et estimés expérimentalement

	Valeur déterminée expérimentalement	Valeur estimée expérimentalement
$C_{UO_2^{2+}}$	$(3,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$	
C_{H^+}	$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^3$	
E_{corr}	0,337 V/ESH	
J_{corr}		0,48 $\mu\text{A/cm}^2$
α_{35}		0,19
J_0		$10 < J_0 < 150 \mu\text{A/cm}^2$
E_{36}		$E_{36} > E_{\text{corr}} \text{ (V/ESH)}$
α_{36}		0,29
γ		$\gamma \sim 0,1$

La Figure IV. 14 présente l'ajustement des points expérimentaux obtenus à pH 7,5 par le modèle proposé en milieu acide (équation 45) à partir de trois paramètres fixés ($C_{UO_2^{2+}}$, C_{H^+} et E_{corr}).

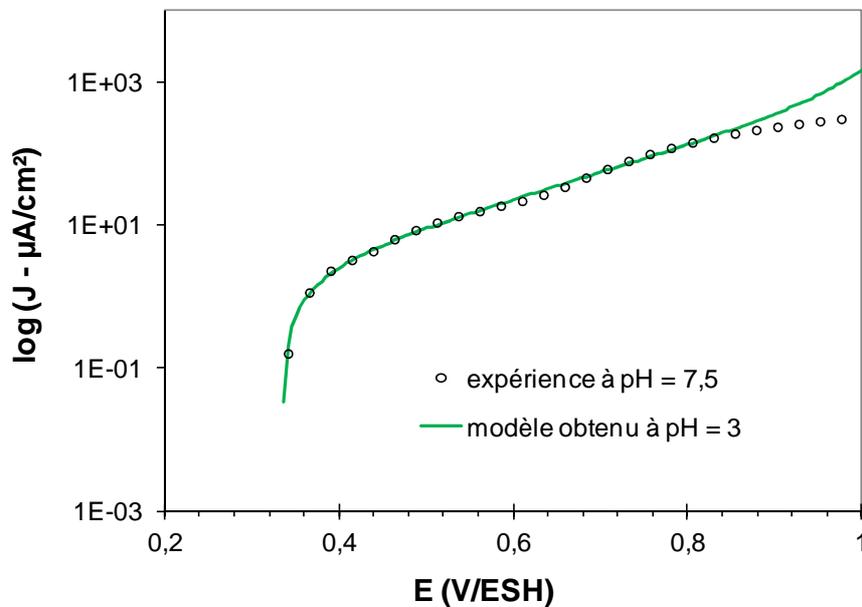


Figure IV. 14 : Ajustement de la branche anodique, décrivant l'oxydation d' UO_2 à pH = 7,5 en milieu non-complexant obtenue expérimentalement (\circ), par le modèle proposé en milieu acide non-complexant (-)

Cette figure montre que les premiers points expérimentaux obtenus à pH 7,5 sont correctement ajustés par le modèle proposé en milieu acide non-complexant. En revanche, à partir de 0,6 V/ESH, il existe un décalage entre les points expérimentaux et le modèle. Ce décalage est peut être dû à l'étape chimique qui n'intervient pas en milieu acide non-complexant. De plus, le Tableau IV. 6 qui présente les paramètres J_{corr} , J_0 , α_{35} , α_{36} , E_{36} et γ , ajustés à partir du modèle (équation 45) indique que ces paramètres sont du même ordre de grandeur que ceux estimés expérimentalement excepté pour le paramètre E_{36} qui devrait être supérieur à E_{corr} .

Tableau IV. 6: Valeurs des paramètres du modèle obtenues par ajustement de l'expérience avec trois paramètres fixés

Valeurs	
J_{corr}	1,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
α_{35}	0,22
J₀	109 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
α_{36}	0,69
E₃₆	0,195 V/ESH
γ	0,03

Toutefois, ces premiers résultats tendent à montrer que le modèle proposé en milieu acide permet d'ajuster une partie des points expérimentaux obtenus dans d'autres conditions expérimentales. Afin d'améliorer ce modèle à pH neutre, il serait judicieux d'ajouter l'étape chimique et de réaliser une étude plus approfondie sur les paramètres ajustables.

Partie II - Oxydation et dissolution du dioxyde d’uranium en milieu carbonaté

Suite à l’étude précédente faite à pH neutre avec NaCl en solution, l’étape suivante est d’étudier l’influence des ions bicarbonate sur le comportement d’ UO_2 car ce sont les seuls ions susceptibles de complexer l’uranium dans les conditions de stockage (cf. chapitre I).

I - Identification des processus électrochimiques impliqués dans l’oxydation/dissolution d’ UO_2 en milieu carbonaté

L’influence des ions carbonate sur l’oxydation et la dissolution du dioxyde d’uranium est étudiée depuis de nombreuses années [Nicol 1977, Shoesmith 1989, Shoesmith 2000, Goldik 2006]. Les différentes études ont montré que la présence des ions carbonate n’affecte pas l’oxydation initiale d’ UO_2 ; il y a formation d’ $\text{UO}_{2,33}$ (composé similaire à celui appelé $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2$ dans ce travail) comme en milieu non complexant. Cette couche d’ $\text{UO}_{2,33}$ est légèrement plus fine que celle formée en milieu non-complexant ce qui montre que les ions carbonate ont un effet de lixiviation sur l’ UO_2 .

Nous nous sommes donc attachés à étudier l’oxydation/dissolution du dioxyde d’uranium en présence d’ions bicarbonate dans les conditions proches du site de stockage français.

Les essais électrochimiques sont réalisés en milieu anoxique dans une solution tamponnée en Tris 5.10^{-4} mol/L contenant NaCl 0,05 mol/L + NaHCO_3 2.10^{-3} mol/L (le choix de la concentration du Tris est détaillé en Annexe P).

La Figure IV. 15 présente deux voltammogrammes obtenus soit dans NaCl 0,05 mol/L + NaHCO_3 2.10^{-3} mol/L soit dans NaCl 0,05 mol/L à pH 7,5.

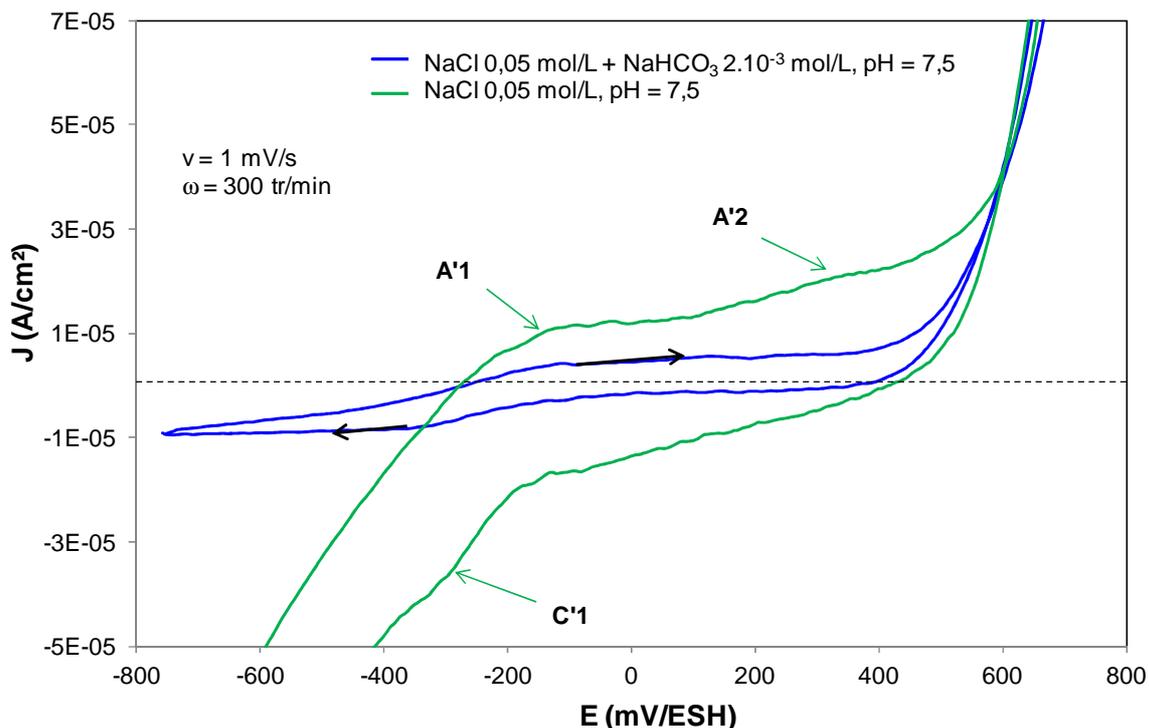


Figure IV. 15 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d'UO₂ à $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min dans NaCl 0,05 mol/L + NaHCO₃ 2.10⁻³ mol/L en présence de Tris à pH = 7,5 (courbe bleue) et dans NaCl 0,05 mol/L en présence de Tris à pH = 7,5 (courbe verte).

En présence d'ions bicarbonate, les densités de courants sont très faibles et ne permettent pas de mettre en évidence les processus électrochimiques impliqués dans l'oxydation d'UO₂. Cette situation serait liée à la propriété qu'ont les ions carbonate à lixivier la surface d'UO₂ [Goldik 2006]. La densité de courant correspondant à l'augmentation d'U(VI) en solution est située à des potentiels proches de ceux observés en milieu neutre non-complexant. Le décalage qui existe entre les murs de réduction de l'eau avec ou sans ions carbonate a été également observé par Goldik *et al.* [Goldik 2006] mais actuellement nous ne sommes pas en mesure de conclure sur cet effet.

La Figure IV. 16 présente les courbes logJ-E obtenues en présence et en absence d'ions bicarbonate dans le milieu à pH 7,5.

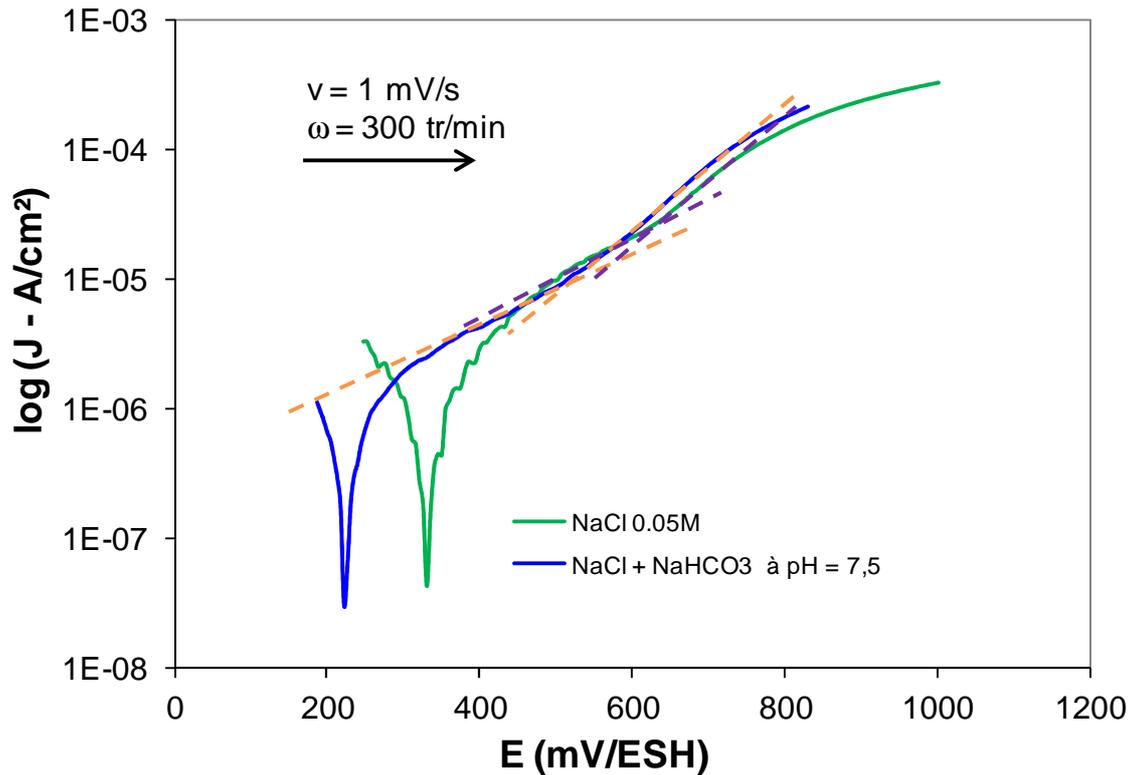


Figure IV. 16 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 à $v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$ dans $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol/L} + \text{NaHCO}_3 \text{ } 2,10^{-3} \text{ mol/L}$ en présence de Tris à $\text{pH} = 7,5$ (courbe bleue) et dans $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol/L}$ en présence de Tris à $\text{pH} = 7,5$ (courbe verte).

Ces deux courbes présentent deux parties linéaires suggérant l'existence de deux étapes électrochimiques dans le processus d'oxydation/dissolution d' UO_2 .

Le Tableau IV. 7 regroupe les paramètres estimés à partir de l'approximation de Tafel.

Tableau IV. 7: Paramètres estimés à partir des courbes $\log J$ - E de la Figure IV. 16

	Sans carbonates	Avec carbonates
E_{corr} (mV/ESH)	337	221
J_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	0,48	0,01
α_1	0,19	0,17
α_2	0,29	0,31

En présence des ions bicarbonate un décalage du potentiel de corrosion est observé vers des valeurs plus négatives ainsi qu'une diminution de la densité de corrosion qui laissent supposer que l'oxydation/dissolution de l' UO_2 est moins importante en présence de ces ions.

Par contre, les valeurs des coefficients α_1 et α_2 sont proches dans les deux milieux. Les réactions impliquées en milieu carbonate semblent proches de celles impliquées en milieu neutre non-complexant.

Les faibles courants obtenus par voltammétrie ne permettent pas de distinguer les processus électrochimiques impliqués dans le mécanisme d'oxydation/dissolution d' UO_2 en milieu carbonaté. Une étude plus approfondie de l'influence des paramètres électrochimiques expérimentaux comme celle réalisée dans le chapitre III aurait peut-être permis de détecter ces processus. Par contre, deux étapes électrochimiques sont mises en évidence via la courbe $\log J$ -E suggérant que les ions bicarbonate ne modifient pas notablement le mécanisme mis en jeu.

II - Détermination des espèces impliquées dans le processus d'oxydation d' UO_2 en milieu carbonaté

II.1 - Caractérisation de la surface du matériau par XPS

La surface d' UO_2 est analysée par XPS après imposition d'un potentiel pendant 1 heure avec une vitesse de rotation de l'électrode fixée à 300 tr/min. Comme les courants mesurés par voltammétrie cyclique sont trop faibles pour distinguer les processus électrochimiques (cf. Figure IV. 15), les potentiels à imposer ont été choisis en se basant sur les trois domaines de potentiels définis lors de l'étude en milieu neutre non complexant sans ions bicarbonate (cf. paragraphe II.3.a partie I).

La Figure IV. 17 montre la recombinaison des pics $\text{U-4f}_{7/2}$ des spectres XPS réalisés après imposition des divers potentiels pendant une heure à l'électrode d' UO_2 .

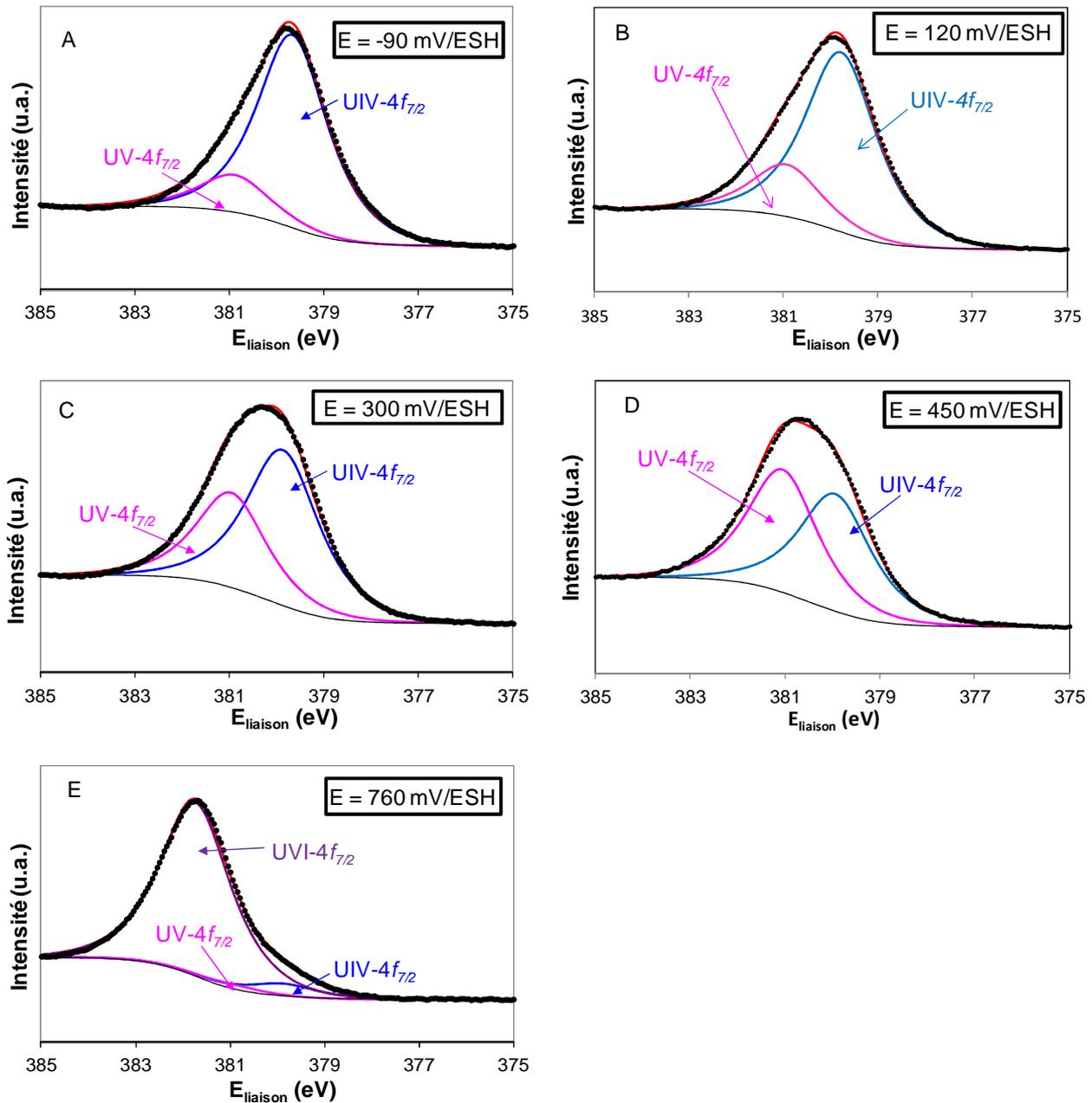


Figure IV. 17 : Recomposition des pics $U-4f_{7/2}$ obtenus par XPS sur UO_2 dans $NaCl$ $0,05$ mol/L + $NaHCO_3$ $2,10^{-3}$ mol/L à $pH = 7,5$, $\omega = 300$ tr/min après imposition pendant 1 heure de différents potentiels

La présence des deux formes U(IV) et U(V) à la surface du matériau lorsque le potentiel imposé est égal à -90 mV/ESH suggère l'existence d'une espèce mixte $U^{IV}U^VO_2$ au début du processus d'oxydation/dissolution d' UO_2 . Lorsque le potentiel imposé augmente, U(VI) apparaît à la surface du matériau à partir de 760 mV/ESH et devient majoritaire. Cette prédominance de la forme U(VI) n'était pas aussi importante en absence d'ions bicarbonate (Figure IV. 9).

Les histogrammes présentés sur la Figure IV. 18 comparent les proportions des différentes formes de l'uranium relevées à la surface du matériau pour les essais réalisés en milieu non-complexant (pH 3 et pH 7,5) et en milieu carbonaté (pH 7,5) pour les différents potentiels imposés.

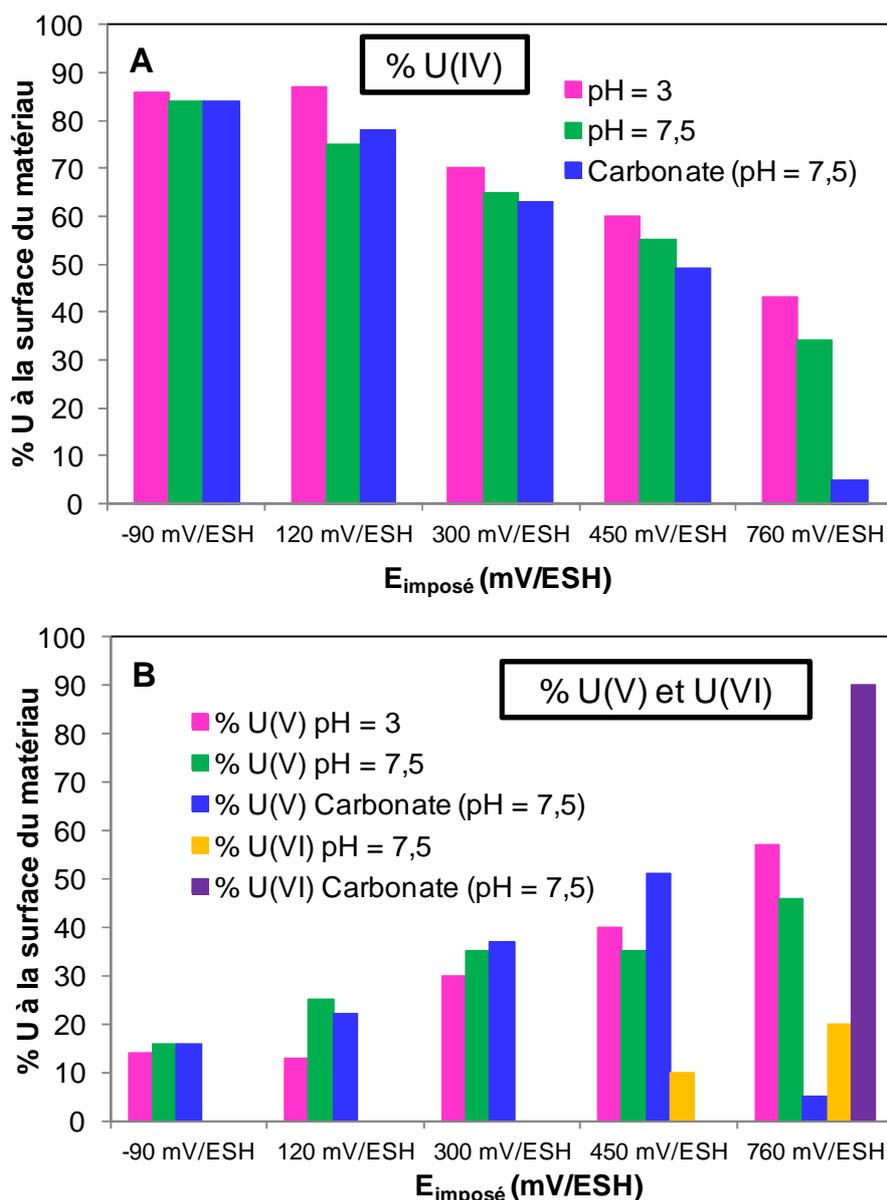


Figure IV. 18 : Histogrammes comparant les proportions d'uranium à la surface du matériau en milieu non-complexant à pH = 3, pH = 7,5 et en milieu carbonate à pH = 7,5 en fonction des potentiels imposés

Pour un potentiel imposé égal à -90 mV/ESH, dans les trois milieux considérés, les pourcentages d'U(IV) et d'U(V) sont identiques ce qui suggère la présence de la même espèce mixte initiale $\underline{U}^{\text{IV}}\underline{U}^{\text{V}}\text{O}_2$ quel que soit le milieu. U(VI) est détecté à la surface du matériau pour un potentiel imposé de 450 mV/ESH en milieu neutre non-complexant et de 760 mV/ESH en milieu carbonate. Dans ce milieu carbonate, U(VI) est fortement majoritaire devant U(IV) et U(V).

Comme le montre le diagramme de répartition des formes hydroxylées de l'uranium en présence de bicarbonates (Figure IV. 19), U(VI) à la surface du matériau doit provenir d'un précipité d'U(VI) hydratée comme la schoepite. Ce précipité existe pour des hauts potentiels et des fortes concentrations en UO_2^{2+} .

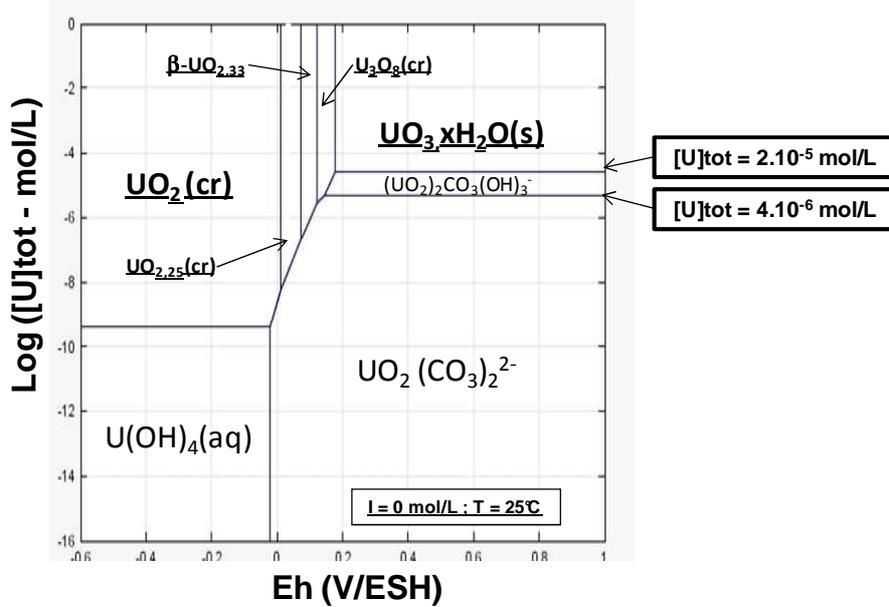


Figure IV. 19 : Diagramme de répartition des formes hydroxylées de l'uranium en fonction du potentiel en présence de carbonates (2.10^{-3} mol/L) et à pH = 7,5

Ce diagramme montre la présence de schoepite dont le domaine de prédominance est plus petit que celui du milieu neutre non-complexant. Par ailleurs, Shoesmith a mis en évidence l'existence de complexes carbonatés en fonction de la concentration en espèces carbonatées [Shoesmith 2000]. Or, dans ce travail, nous ne sommes pas en mesure de conclure quant à la nature du précipité formé. C'est pour cela que nous nommerons le précipité formé « précipité d'U(VI) ».

II.2 - Quantification de l'uranium en solution par ICP-MS

La quantité d'uranium en solution est mesurée par ICP-MS dans les solutions où l'électrode d' UO_2 a été soumise à un potentiel pendant 1 heure. Le Tableau IV. 8 compare les quantités d'uranium(VI) en milieu carbonate et en milieu neutre non-complexant à pH 3 et pH 7,5.

Tableau IV. 8 : Quantité d'U(VI) en solution mesurées par ICP-MS en milieu carbonate à pH = 7,5, en milieu non-complexant à pH = 3 et à pH = 7,5

E_{imp} (mV/ESH)	[U(VI)] (mol/L) mesurée par ICP-MS à pH = 7,5 en milieu carbonate	[U(VI)] (mol/L) mesurée par ICP-MS à pH = 7,5	[U(VI)] (mol/L) mesurée par ICP-MS à pH = 3
-90	$2,5.10^{-8}$	$5,5.10^{-8}$	$(1,22 \pm 0,01).10^{-7}$
120	$4,0.10^{-9}$		
300	$1,7.10^{-8}$	$1,5.10^{-8}$	
450	$(1,08 \pm 0,04).10^{-7}$		$(2,03 \pm 0,07).10^{-7}$
760	$(9,30 \pm 0,09).10^{-6}$	$(8,56 \pm 0,02).10^{-6}$	$(1,66 \pm 0,03).10^{-5}$

Les quantités d'U(VI) mesurées en milieu carbonate sont proches celles mesurées en milieu neutre non-complexant.

Tous les résultats relatifs aux analyses du solide et de la solution ont été regroupés sur la Figure IV. 20.

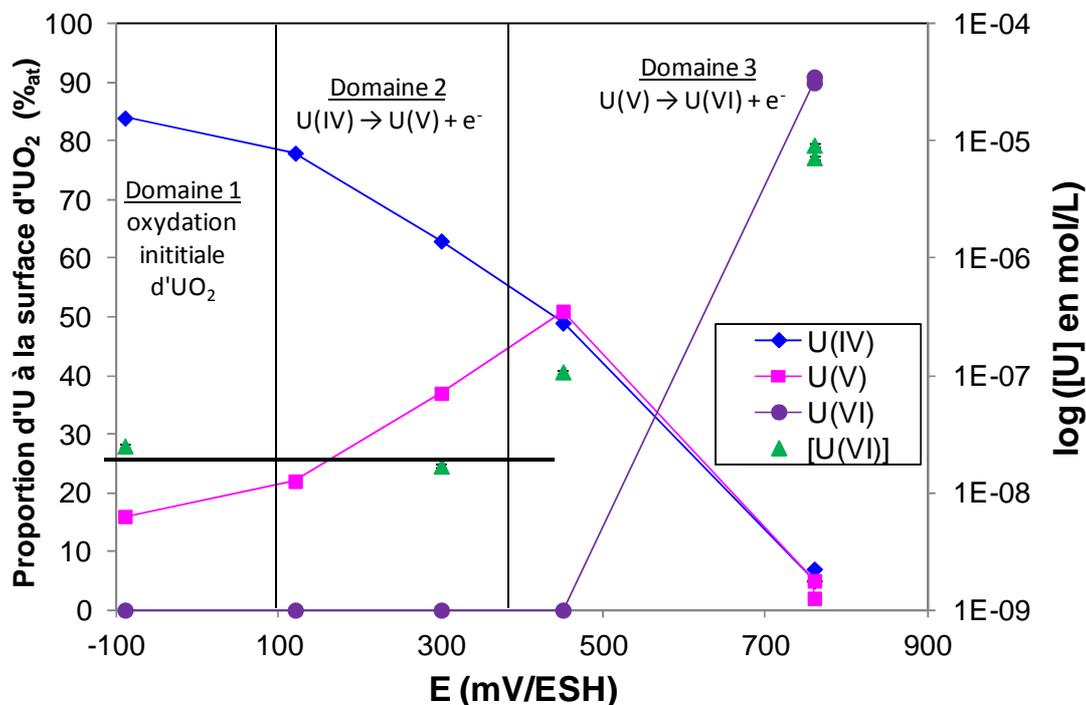


Figure IV. 20 : Evolution des valences +IV, +IV et +VI à la surface du matériau déterminées par XPS et du logarithme de la concentration d'uranium en solution mesurée par ICP-MS en fonction du potentiel imposé. La droite (-) représente la quantité moyenne d'uranium en solution au départ de l'expérience.

Dans le domaine 1, les deux formes U(IV) et U(V) sont présentes à la surface du matériau avec une large prédominance d'U(IV). La quantité d'uranium en solution est faible et constante.

Dans le domaine 2, la proportion d'U(V) augmente à la surface du matériau avec toujours une prédominance d'U(IV). La quantité d'uranium en solution reste toujours faible et du même ordre de grandeur que celle trouvée dans le domaine 1.

Dans le domaine 3, les formes U(IV) et U(V) se retrouvent pratiquement dans des proportions identiques (50 %). De plus, l'espèce U(VI) est détectée à la surface du matériau et la quantité d'U(VI) en solution augmente avec le potentiel. Cette espèce U(VI) pourrait être formée par précipitation d'U(VI) en solution lorsque la saturation est atteinte.

Les analyses électrochimiques montrent que l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium en présence d'ions bicarbonate implique deux réactions électrochimiques via la formation d'une espèce U(V) comme intermédiaire de surface. Les caractérisations du solide montrent que la présence des ions bicarbonate induit une prédominance de la forme U(VI) à haut potentiel.

Partie III – Etude du système ternaire UO_2 / eau synthétique / MX80

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à une étude préliminaire du comportement électrochimique du dioxyde d'uranium dans l'eau synthétique simulant l'eau interstitielle du Callovo-Oxfordien choisie dans la Partie I, et en présence de la phase argileuse MX80 considérée par l'Andra comme barrière ouvragée. L'étude de ce système ternaire vise à se rapprocher un peu plus des conditions de stockage.

Plusieurs aspects sont à prendre en compte avant d'étudier le comportement électrochimique du système ternaire, UO_2 / eau synthétique / MX80 : le dimensionnement du système expérimental et la rétention d'U(VI) par la phase argileuse.

I - Dimensionnement du système expérimental

La géométrie de la cellule électrochimique utilisée pour nos expériences limite la quantité de MX80 à mettre dans la solution. Il est donc nécessaire de déterminer le rapport roche/eau optimal car ce rapport a une influence sur le coefficient de distribution d'une espèce entre la phase solide et la phase aqueuse (cf. chapitre I). Cette détermination du dimensionnement, détaillée en Annexe P, a conduit à fixer un rapport roche/eau de 48 g/L.

Le procédé expérimental retenu est schématisé sur la Figure IV. 21 :

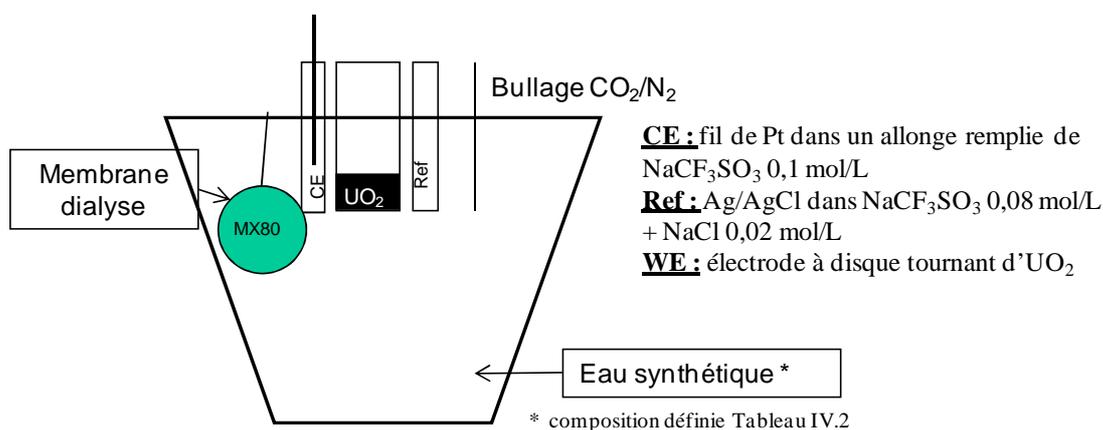


Figure IV. 21 : Schéma du dispositif expérimental retenu pour l'étude du système ternaire

Le principe est de placer la MX80, broyée à l'aide d'un mortier et tamisée sur un filtre à pores de 75 μm , dans la solution à l'intérieur d'une membrane de dialyse fermée par un fil en PEEK²³ (Figure

²³ Le PEEK (polyétheréthercétone) est connu pour être un matériau inerte. De ce fait, on évite d'éventuelles contaminations dans la solution par ce matériau.

IV. 22). Ce protocole expérimental est choisi pour éviter la présence d'espèces en suspension dans la solution qui pourraient perturber les mesures électrochimiques.

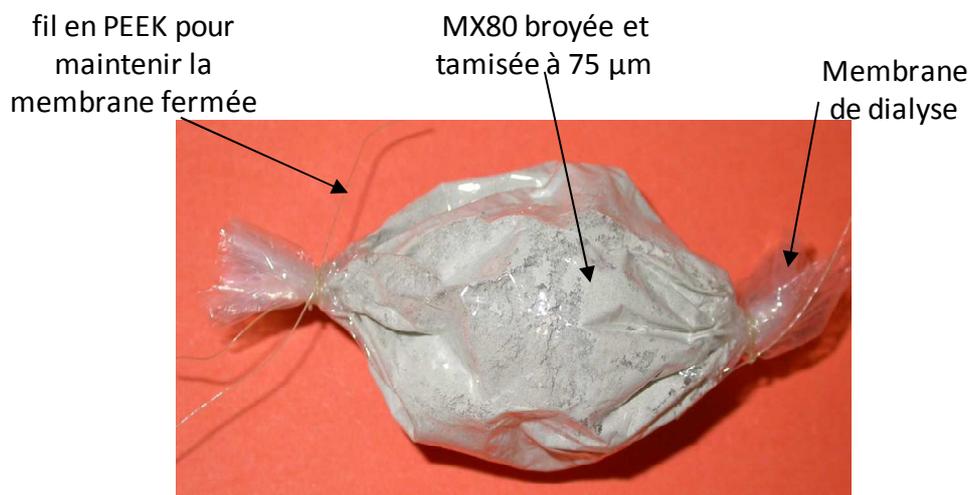


Figure IV. 22 : MX80 sous forme de poudre contenue dans une membrane de dialyse pour la mise en contact de la phase argileuse avec UO_2 pour l'étude du système ternaire

Avant de mettre en place ce système expérimental, il est nécessaire de :

- vérifier que la membrane de dialyse en cellulose, utilisée pour retenir la MX80 est inerte vis-à-vis du système électrochimique et qu'elle ne retient pas l' $U(VI)$.
- déterminer la rétention d' $U(VI)$ provenant de l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium sur la phase argileuse.

II - Etudes de rétention d' $U(VI)$ sur la membrane de dialyse et sur la MX80

Les études de rétention dont le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre II doivent permettre d'accéder à une valeur de K_d et donc de connaître l'affinité d' $U(VI)$ vis-à-vis de la membrane de dialyse et vis-à-vis de la phase argileuse en équilibre avec l'eau synthétique.

II.1 - Comportement d' $U(VI)$ vis-à-vis de la membrane de dialyse en cellulose

Une étude de rétention est réalisée sur cette membrane de dialyse avec un rapport roche/eau de 48 g/L, sous sac à gant afin de maintenir une pression partielle stable de CO_2 de $10^{-2,1}$ atm²⁴, pour trois concentrations en $U(VI)$: 10^{-7} mol/L (concentration en UO_2^{2+} initiale), 10^{-6} mol/L (concentration intermédiaire entre la concentration initiale et la concentration finale après

²⁴ Pression partielle de CO_2 mesurée dans les conditions du stockage [Gaucher 2007].

oxydation), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (concentration en UO_2^{2+} finale après oxydation). La Figure IV. 23 présente les résultats obtenus.

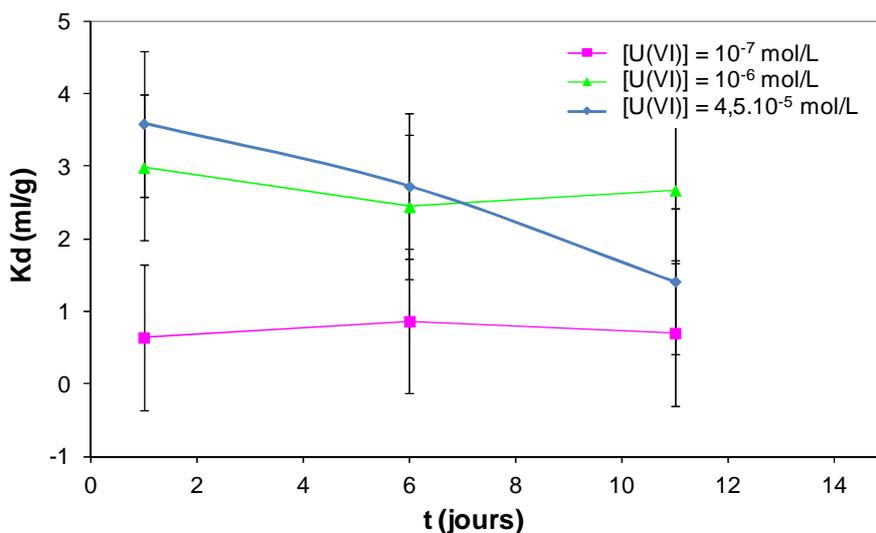


Figure IV. 23 : Cinétique de rétention de l'U(VI) sur la membrane en cellulose obtenue dans des batchs avec R/E = 48 g/L, et pour trois concentrations en uranium.

Cette figure montre que les valeurs de K_d obtenues pour les trois essais sont faibles et du même ordre de grandeur. L'U(VI) est peu retenu par la membrane et cette dernière est donc utilisable pour l'étude du système ternaire.

II.2 - Comportement d'U(VI) vis-à-vis de la MX80

Une série de batch est réalisée en suivant les évolutions de la rétention de l'uranium sur la MX80 via la détermination du K_d . Ces premières données nous permettront de connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre du système et ainsi déterminer une valeur du K_d plus précise (Figure IV. 24).

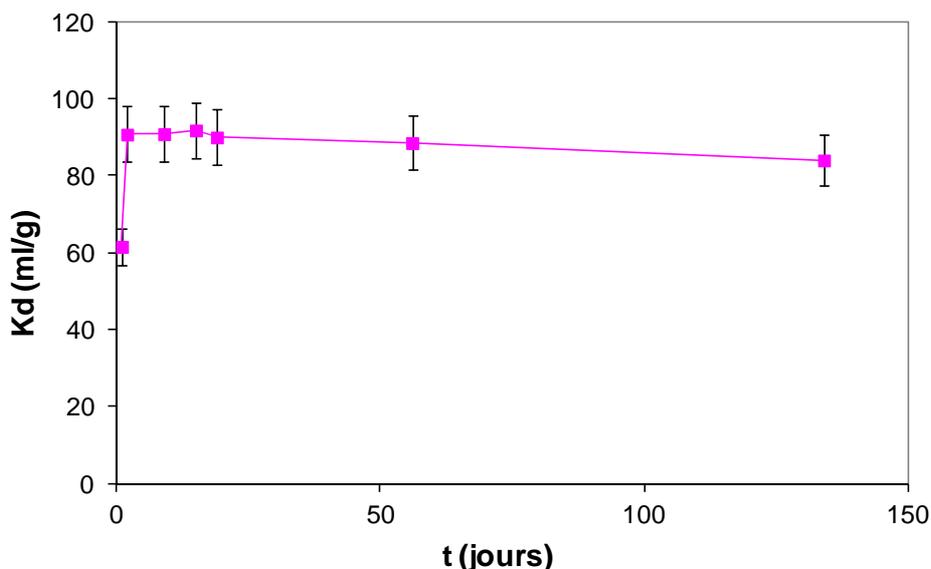


Figure IV. 24 : Cinétique de rétention de l'U(VI) sur la MX80 obtenue pour R/E = 48 g/L et [U(VI)] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L à température ambiante

Cette figure montre que pour une concentration en uranium de $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (condition la plus défavorable), l'équilibre du système est atteint au bout d'une dizaine de jours. Nous avons fait l'hypothèse que cette durée pour atteindre l'équilibre est la même, quelle que soit la concentration en U(VI) en solution. Kd a été déterminée dans des solutions où la concentration en U(VI) est fixée entre 10^{-7} et $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (Figure IV. 25).

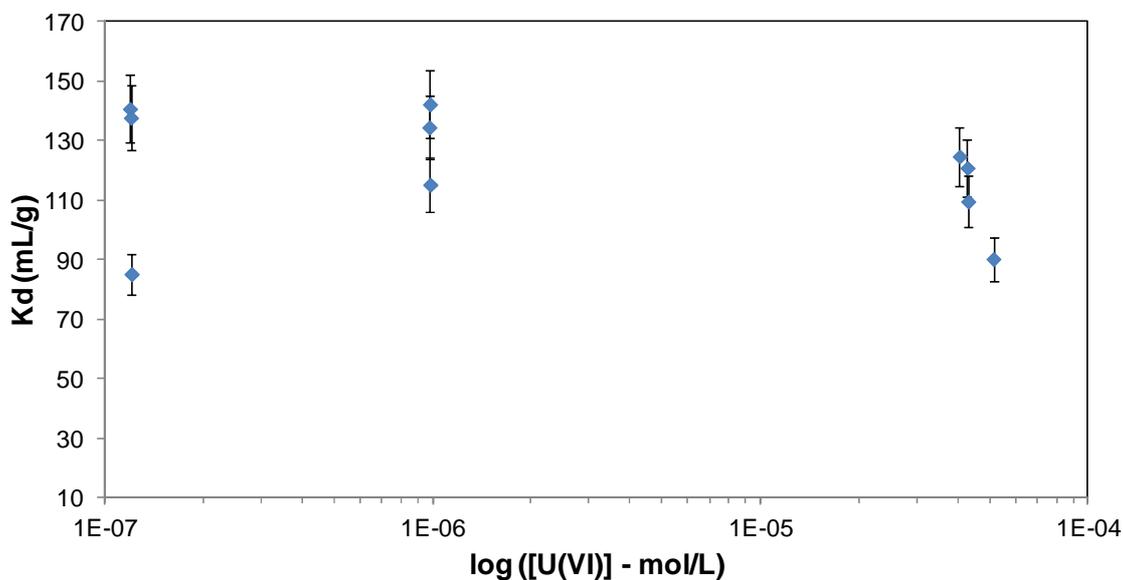


Figure IV. 25 : Rétention de l'U(VI) sur MX80 en fonction de la concentration en U(VI)

Kd est de l'ordre de 130 mL/g dans cette gamme de concentrations. Cette valeur suggère une rétention moyenne de l'uranium sur la MX80 dans les conditions de nos essais. Cette valeur est

proche des valeurs données dans la littérature avec une argile non purifiée en présence d'eau carbonatée (Tableau IV. 9).

Tableau IV. 9 : Kd de l'U(VI) sur différents matériaux dans différentes conditions expérimentales

Matériau	R/E (g/L)	Solution	[U(VI)] (mol/L)	Kd (mL/g)	Référence
Bentonite non-purifié	10 - 50	Eau interstitielle (pH = 8,2)	$1,5 \cdot 10^{-7}$	160-190	[Baston 1995]
Bentonite purifiée	20	NaCl 0,01 mol/L carbonate $< 10^{-4}$ mol/L (pH = 7,5)	10^{-7}	10^4	[Boult 1998]
Bentonite purifiée	20	NaCl 0,01 mol/L carbonate $< 10^{-3}$ mol/L (pH = 7,5)	10^{-7}	1000	[Boult 1998]
Na-montmorillonite	10	NaClO ₄ (pH = 7,5)	10^{-4}	10^4	[Kowal-Fouchard 2004]
Na-montmorillonite	10	NaClO ₄ 3mg CaCO ₃ (pH = 7,5)	10^{-4}	60	[Kowal-Fouchard 2004]

Ce tableau montre une baisse de Kd en milieu carbonate (cf. chapitre I). Les études réalisées en présence d'une bentonite non-purifiée [Baston 1995] et d'une Na-montmorillonite en présence de carbonate de calcium [Kowal-Fouchard 2004] sont celles qui se rapprochent le plus de notre étude car ces matériaux sont comparables à la MX80.

III - Etude du système ternaire

III.1 - Protocole expérimental pour l'étude du système ternaire

Un protocole est proposé pour la mise en place du système ternaire (UO₂ en présence d'argile MX80 dans l'eau synthétique) (Figure IV. 26) :

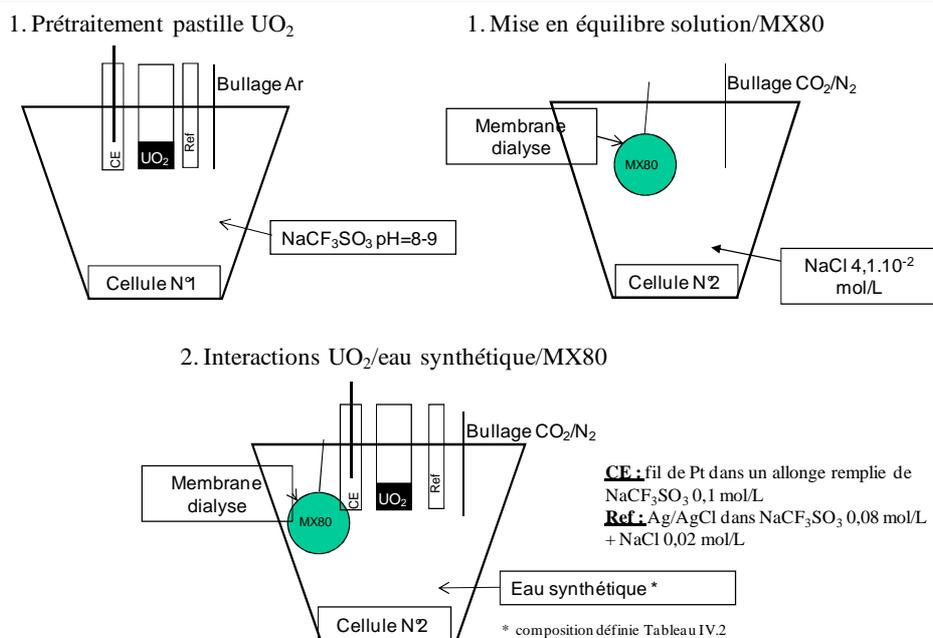


Figure IV. 26 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude du système ternaire

Le prétraitement de la pastille d' UO_2 a été décrit dans le chapitre II. La préparation de l'eau synthétique est détaillée dans l'Annexe O. Avant la mise en équilibre dont la durée est de six jours, on impose à l'électrode d' UO_2 une oxydation (courant de $48 \mu A$ pendant 2 heures) de telle sorte que la concentration en uranium dans la solution soit égale à $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. A l'issue de ces six jours, une étude voltampérométrique est réalisée. Le protocole expérimental est détaillé en Annexe Q.

III.2 - Etude électrochimique du système ternaire : $UO_2/MX80/eau \text{ synthétique}$

La Figure IV. 27 présente les voltammogrammes réalisés dans une eau synthétique avec et sans MX 80.

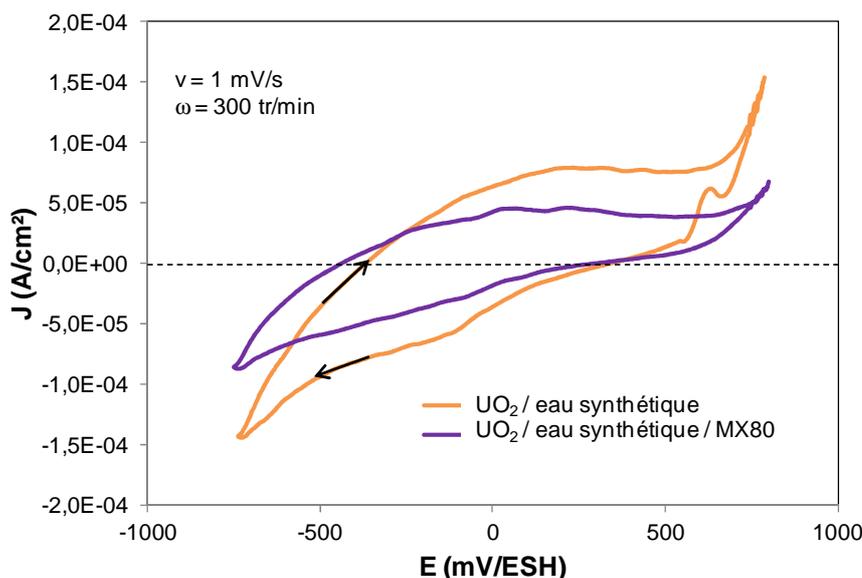


Figure IV. 27 : Comparaison des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 , en présence ou non de MX80, dans l'eau synthétique à $v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$

Cette figure montre que les densités de courant sont plus faibles lorsqu' UO_2 est immergé dans une solution synthétique en présence de MX80 en accord avec le pouvoir de rétention de la MX80 vis-à-vis de l' U(VI) .

La Figure IV. 28 présente les courbes $\log J$ - E relatives aux voltampérogrammes de la Figure IV. 27 ainsi que celles des autres milieux.

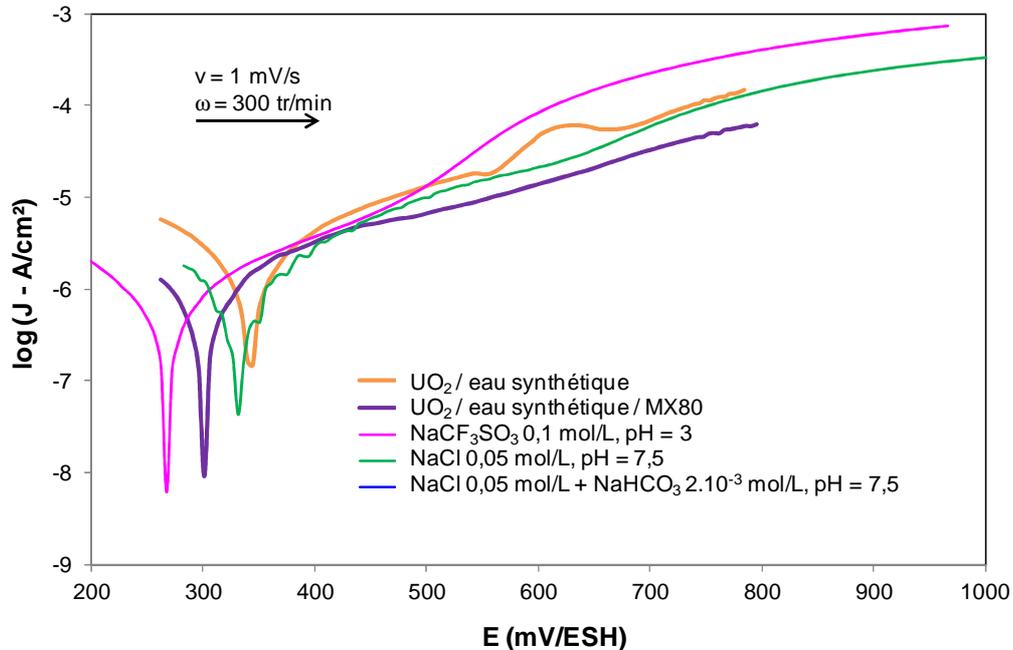


Figure IV. 28 : Représentation semi-logarithmique des voltammogrammes réalisés sur une électrode à disque tournant d' UO_2 à $v = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 300 \text{ tr/min}$ dans l'eau synthétique en présence de MX80 (violet), dans l'eau synthétique sans MX80 (orange), dans $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol/L} + \text{NaHCO}_3 \text{ } 2.10^{-3} \text{ mol/L}$ à $\text{pH} = 7,5$ (bleu), dans $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol/L}$ à $\text{pH} = 7,5$ (vert) et dans $\text{NaCF}_3\text{SO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol/L}$ à $\text{pH} = 3$ (rose).

Cette figure montre qu'il est possible dans le cas du système ternaire de mettre en évidence les différentes étapes électrochimiques impliquées dans l'oxydation/dissolution d' UO_2 . Cette figure montre également que les densités de courant sont faibles en présence de MX80, ce qui conforte le caractère de rétention de la MX80 vis-à-vis de l' U(VI) .

Malgré tout, la comparaison entre ces différents essais, présentés sur la Figure IV. 28, est difficile car les conditions expérimentales du système ternaire sont différentes des autres milieux :

- la durée de contact entre UO_2 et la solution. Cette durée est plus élevée avec le système ternaire (six jours au lieu de 3 heures),
- la présence d' U(VI) à plus forte concentration au départ suite au processus d'oxydation réalisée dans le système ternaire,
- l'atmosphère CO_2 dans le système ternaire,

- la participation d'autres ions de l'eau synthétique en plus des carbonates (Cl^- et SO_4^{2-}), dans l'oxydation/dissolution d' UO_2 même si l'étude thermodynamique réalisée au chapitre I a montré que ces ions n'avaient une influence qu'en milieu acide.

Cette première approche expérimentale a nécessité la mise en œuvre d'un système complexe : UO_2 en présence d'une phase argileuse gonflante qui se délite en solution. Les premiers essais électrochimiques, présentant une comparaison du système avec et sans MX80, ont tout de même permis de mettre en évidence le caractère de rétention de la MX80 vis-à-vis de l'U(VI). Bien que ce résultat soit connu dans la littérature (cf. paragraphe II.2 - Chapitre I), il n'est en général pas mis en évidence à partir de techniques électrochimiques. Ceci indique la validation de ce système ternaire par électrochimie bien qu'une amélioration du protocole soit nécessaire pour tenter de mettre en évidence les différents processus électrochimiques mis en jeu.

Conclusion

Les études menées dans le cadre de ce travail de thèse ont permis de proposer, via des techniques électrochimiques couplées à des techniques de caractérisation de surface (comme l'XPS) et de solution (comme l'ICP-MS), un mécanisme de dissolution et d'oxydation du dioxyde d'uranium, composé majoritaire de la matrice de combustible usé. La connaissance de ce mécanisme et l'utilisation de l'électrochimie permettent d'accéder à une vitesse de dissolution de ce matériau. Cette donnée est importante dans l'estimation de l'altération du combustible usé, qui se produit lorsque le combustible est au contact des eaux interstitielles de l'argilite après rupture du surconteneur, en situation de stockage géologique direct en profondeur.

Après un état de l'art non exhaustif sur le mécanisme de dissolution et d'oxydation du dioxyde d'uranium dans différents milieux, la mise en œuvre d'un protocole électrochimique robuste a été réalisée pour l'étude de ce système $U(VI)/UO_2(s)$. Ce protocole est séparé en deux phases : un prétraitement du matériau UO_2 , conditionné sous forme de pastille, et l'acquisition des données relatives au comportement anodique de ce matériau. La phase de prétraitement consiste à rendre la surface du matériau la plus reproductible possible entre chaque acquisition des courbes Intensité-Potentiel. En parallèle, une étude a été réalisée sur le milieu dans lequel sont effectués nos essais. Le trifluorométhanesulfonate de sodium (ou triflate) $NaCF_3SO_3$, a été choisi comme électrolyte support au détriment du perchlorate de sodium car, dans nos conditions d'essais, il semble être inerte chimiquement et électrochimiquement et ainsi, il ne perturbe pas le signal électrochimique propre à l' UO_2 .

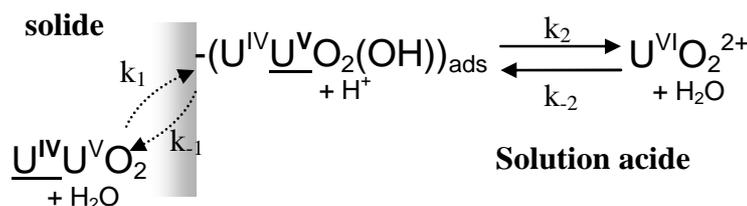
A partir de ce protocole, l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium a pu être étudiée en milieu acide non-complexant. Ce milieu a été choisi, dans un premier temps, car en milieu acide, le système UO_2^{2+}/UO_2 prédomine et la formation de précipités est évitée. Ceci permet donc d'étudier uniquement le signal propre à l' UO_2 et d'en déterminer la constante intrinsèque k_s^0 .

Dans un premier temps, les paramètres expérimentaux tels que le potentiel imposé (E_{imp}), la vitesse de rotation de l'électrode (ω) et la vitesse de balayage du potentiel (v) ont été optimisés afin d'obtenir un système reproductible qui met en évidence les différentes étapes électrochimiques impliquées dans le mécanisme d'oxydation d' UO_2 . Les paramètres choisis sont $E_{imp} = -90$ mV/ESH, $\omega = 300$ tr/min et $v = 1$ mV/s. Cette étude a mis en évidence que :

- L'imposition du potentiel (-90 mV/ESH) avant l'enregistrement des courbes Intensité-Potentiel permet de minimiser l'oxydation initiale du matériau et d'obtenir des essais reproductibles.

- Le courant est limité par le transfert de charge puisque la vitesse de rotation n'a pas d'influence sur le signal électrochimique dans la gamme étudiée ($150 < \omega < 1000$ tr/min).
- Deux réactions électrochimiques sont impliquées dans le mécanisme d'oxydation/dissolution d' $\text{UO}_2(\text{s})$.

Un couplage entre les études électrochimiques et les caractérisations du matériau et de la solution a permis de mettre en évidence un mécanisme constitué de deux étapes électrochimiques. La première étape correspond à l'oxydation de l'espèce mixte $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2$ en l'espèce $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OH})$ où la quantité d'U(V) augmente avec le potentiel. L'espèce $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OH})$ reste à la surface du matériau. La seconde étape correspond à l'oxydation d' $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OH})$ en UO_2^{2+} soluble en solution. L'hypothèse est faite que l'espèce $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2\text{OH}$ est hydroxylée et adsorbée. Cette hypothèse aurait peut être pu être vérifiée par d'autres techniques expérimentales. L'ARXPS (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy) qui permet d'étudier la surface du matériau selon l'angle formé entre le rayon X et l'échantillon, par exemple, aurait peut-être pu mettre en évidence cette espèce. En effet, si U(V) est adsorbé à la surface du matériau, alors il est sensible à l'angle d'analyse.



A l'aide de ce mécanisme, un modèle a été proposé, applicable entre $2 \leq \text{pH} \leq 4,5$ qui est caractérisé par l'équation suivante :

$$J = \frac{2(k_{35}k_{36}C_{\text{H}^+} - k_{35}k_{-36}C_{\text{UO}_2^{2+}} - k_{-35}k_{-36}C_{\text{UO}_2^{2+}}C_{\text{H}^+}) - k_{35}k_{36}\gamma C_{\text{H}^+} + k_{-35}k_{36}\gamma C_{\text{H}^+}^2 + k_{36}^2\gamma C_{\text{H}^+}^2}{k_{35} + k_{-35}C_{\text{H}^+} + k_{36}C_{\text{H}^+}}$$

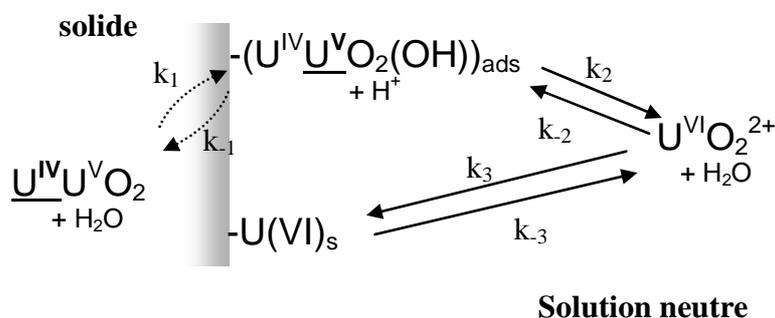
Ce modèle permet d'obtenir un bon ajustement de l'expérience et de déterminer les paramètres expérimentaux caractéristiques, comme la densité de courant de corrosion J_{corr} du système U(VI)/ UO_2 . Ces paramètres expérimentaux sont en bon accord avec les ordres de grandeurs estimés expérimentalement.

Pour améliorer la compréhension du mécanisme d'oxydation du dioxyde d'uranium en milieu acide non-complexant, il pourrait être intéressant d'étudier les cinétiques des réactions électrochimiques afin de déterminer une étape cinétiquement déterminantes car dans ce modèle

proposé, nous n'avons fait aucune hypothèse quant aux étapes cinétiquement déterminante. Il serait aussi intéressant de déterminer plus précisément la composition de l'espèce mixte $U^{IV}U^V O_2$, à l'origine de l'oxydation du dioxyde d'uranium, via la spectroscopie d'impédance électrochimique ou des techniques de caractérisation telles que l'ARXPS.

La seconde partie de ce travail de thèse consistait à vérifier si ce modèle, déterminé précédemment en milieu acide non-complexant, pouvait s'appliquer dans d'autres milieux et à terme dans des conditions représentatives des conditions de stockage français.

Dans un premier temps, l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium a été réalisée en milieu non-complexant à pH 7,5 qui est le pH de l'eau synthétique représentative des conditions de stockage français. Cette étude, réalisée à partir d'un couplage entre des techniques électrochimiques et des techniques de caractérisation du solide et de la solution, a mis en évidence qu'un des mécanismes d'oxydation/dissolution d' $UO_2(s)$ proposés dans ce milieu avait des similitudes avec celui proposé en milieu acide puisqu'il implique aussi la présence d'une espèce mixte $U^{IV}U^V O_2$ et d'un intermédiaire $U(V)$ de surface. Toutefois, une quantité importante d' $U(VI)$ en solution (supérieure à 10^{-7} mol/L) conduit, en milieu neutre, à la formation d'un précipité à la surface du matériau comme présenté ci-dessous :



Les premiers tests d'ajustement des expériences réalisées à pH 7,5 avec le modèle obtenu à pH 3 ont montrés un ajustement correct des premiers points expérimentaux. Ceci conforte l'utilisation du modèle proposé à pH 3 dans d'autres milieux. Néanmoins, afin de proposer un modèle satisfaisant permettant de décrire ce mécanisme en milieu neutre non-complexant, des modifications, telles que la présence d'une seconde espèce solide riche en $U(VI)$ et d'une étape chimique, sont à prendre en compte.

Ensuite, l'étude a été poursuivie en milieu carbonaté à pH 7,5 afin d'appréhender les effets des ions bicarbonate sur l'oxydation d' $UO_2(s)$ car, en conditions de stockage, il semblerait que ces ions soient les seules espèces susceptibles de complexer l'uranium. En revanche, dans ce travail, il n'a pas été possible de déterminer un mécanisme et un modèle caractéristique de l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium, à partir de cette étude. En effet, les courbes

Intensité-Potentiel obtenues n'ont pas permis de distinguer les différentes étapes électrochimiques impliquées dans le système. Cependant, les caractérisations du solide et de la solution semblent indiquer l'implication d'une espèce mixte $U^{IV}U^V O_2$ dans le mécanisme, ainsi que la formation d'un intermédiaire $U(V)$ de surface et une éventuelle précipitation d'une espèce $U(VI)$ à la surface du matériau à de hauts potentiels.

Pour tenter de comprendre et d'interpréter le mécanisme d'oxydation/dissolution d' UO_2 en milieu carbonaté, il serait intéressant de réaliser une étude similaire à celle réalisée en milieu acide non-complexant sur les paramètres expérimentaux dans ce milieu afin de se placer dans des conditions expérimentales optimales. En effet, en prenant les conditions d'essais optimales obtenues en milieu acide non-complexant qui sont : $v = 1$ mV/ESH, $\omega = 300$ tr/min et $E_{imp} = -90$ mV/ESH, les densités de courants obtenues en milieu neutre carbonaté sont très faibles et ainsi, les différentes étapes électrochimiques ne peuvent pas être clairement mises en évidence sur les courbes J-E.

De plus, une étude sur l'évolution de la quantité d'espèces carbonatées en solution en fonction du potentiel pourrait conduire à une étude plus approfondie de l'effet des ions carbonate sur l'oxydation/dissolution d' UO_2 ainsi qu'une caractérisation plus approfondie des complexes de carbonates d'uranyle.

Enfin, une étude réalisée dans un milieu se rapprochant des conditions de stockage et en présence d'une phase argileuse MX80 (phase argileuse choisie pour représenter les conditions de stockage) a permis d'appréhender les effets de la phase argileuse sur l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium. Cette étude a nécessité la modification du protocole expérimental mis en œuvre pour les études électrochimiques précédentes. Les modifications apportées au protocole sont : une étape de préparation d'une eau synthétique représentative des conditions de stockage, et une étape d'équilibre entre la solution et l'argile MX80. Cette première approche expérimentale via des techniques électrochimiques a montré que l' $U(VI)$ était retenue par la MX80 et que la dissolution d' UO_2 était ainsi limitée. Néanmoins, malgré ces essais encourageants, il n'a pas été possible de mettre en évidence les différentes étapes impliquées dans ce processus comme les essais réalisés en milieu neutre carbonaté. Pour améliorer cette étude, il serait nécessaire d'approfondir le protocole proposé à partir des premiers essais présentés dans le chapitre IV. De plus, il pourrait être intéressant d'étudier indépendamment l'effet des autres ions présents dans le milieu (SO_4^{2-} , Cl^-) afin de voir si ces espèces n'ont pas d'effet sur l'uranium, comme montré dans l'étude thermodynamique (chapitre I), ou au contraire, s'ils interviennent dans le processus réactionnel. Cependant, la présence de la phase argileuse dans le système expérimental présente une contrainte majeure pour la réalisation des essais électrochimiques. En effet, l'éventuelle présence d'espèces en suspension peut perturber la mesure électrochimique. Les techniques électrochimiques ne sont peut-

être pas les techniques les mieux adaptées pour étudier l'effet de la phase argileuse sur l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium.

Bibliographie

- [Andra 2004] ANDRA, "Dossier 2005 – Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue, Tome 1 – Matériaux à base d'argiles gonflantes" (2004).
- [Andra 2005] ANDRA, "Dossier 2005 - Architecture et gestion du stockage géologique" (2005).
- [Baston 1995] G.M.N. Baston, J.A. Berry, M. Brownsword, M.M. Cowper, T.G. Heath, C.J. Tweed. "The sorption of uranium and technetium on bentonite, tuff and granodiorite". *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 353 (1995) 989-996.
- [Bard 1983] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*. Editions Masson, Paris (1983).
- [Bedioui 1999] F. Bedioui. *Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale*. Techniques de l'ingénieur, P 2 126 (1999).
- [Bernhard 1990] P. Bernhard, H. Diab, A. Ludi. "Cyclic Voltammetry in Trifluoromethanesulfonic Acid : Facile Electrochemistry up to +3 V". *Inorganica Chimica Acta*, 173 (1990) 65-68.
- [Bouchoux 2005] G. Bouchoux, M. Sablier. *Spectrométrie de masse : Principe et appareillage*. Techniques de l'ingénieur, P 2 645 (2005).
- [Boult 1998] K.A. Boult, M.M. Cowper, T.G.Heath, H. Sato, T. Shibutani, M. Yui. "Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite". *Journal of Contaminant Hydrology*, 35 (1998) 141-150.
- [Broczkowski 2005] M.E. Broczkowski, J.J. Noël, D.W. Shoesmith. "The inhibiting effects of hydrogen on the corrosion of uranium dioxide under nuclear waste disposal conditions". *Journal of Nuclear Materials*, 346 (2005) 16-23.
- [Bruno 1995] J. Bruno, I. Casas, E. Cera, J. de Pablo, J. Gimenez, M.E. Torrero. "Uranium(IV) dioxide and simfuel as chemical analogues of nuclear spent fuel matrix dissolution. A comparison of dissolution results in a standard NaCl/NaHCO₃ solution". *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 353 (1995) 601-608.
- [Casas 1994] I. Casas, J. Gimenez, V. Marti, M.E. Torrero, J. de Pablo. "Kinetic Studies of Unirradiated UO₂ Dissolution under Oxidizing Conditions in Batch and Flow Experiments". *Radiochimica Acta*, 66/67 (1994) 23-27.
- [Caudron 2010] E. Caudron, D. Pradeau. *Chromatographie ionique minérale. Phases stationnaires et méthodes de séparation*. Techniques de l'ingénieur, P 1 450 (2010).

- [Christensen 1998] H. Christensen. "Calculations simulating spent fuel leaching experiments". *Nuclear Technology*, 124 (1998) 165-174.
- [Clarens 2005] F. Clarens, J. de Pablo, I. Casas, J. Gimenez, M. Rovira, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quinones, A. Martinez-Esparza. "The oxidative dissolution of unirradiated UO₂ by hydrogen peroxide as a function of pH". *Journal of Nuclear Materials*, 345 (2005) 225-231.
- [Darolles 2006] I. Darolles, *Nanostructures et électrochimie : Préparation et propriétés de structures silicium/platine*. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), soutenue le 12 décembre 2006.
- [de Pablo 1999] J. de Pablo, I. Casas, J. Gimenez, M. Molera, M. Rovira, L. Duro, J. Bruno. "The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1999) 3097-3103.
- [Devilliers 2007] D. Devilliers, M. Chemla. *Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques*, Techniques de l'Ingénieur, COR 930 (2007).
- [Fabes 1975] L. Fabes, T.W. Swaddle. "Reagents for High Temperature Aqueous Chemistry : Trifluoromethanesulfonic Acid and its salts". *Canadian Journal of Chemistry*, 53 (1975) 3053-3059.
- [Gaucher 2007] E.C. Gaucher, C. Lerouge, P. Blanc, C. Tournassat, *Caractérisation géochimique des forages PAC et nouvelles modélisations THERMOAR*. Rapport BRGM, RP-54416-FR (2007) pp. 135.
- [Gorgeon 1994] L. Gorgeon, *Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux*. Thèse de l'Université Paris 6 (France) soutenue le 25 Novembre 1994.
- [Goldik 2006] J.S. Goldik, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, "Surface electrochemistry of UO₂ in dilute alkaline hydrogen peroxide solutions Part II. Effects of carbonate ions". *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3278-3286.
- [Goldstein 1935] S. Goldstein, "On the Resistance to the Rotation of a Disc Immersed in a Fluid". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 31 (1935) 232-241.
- [Guillaumont 2003] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer, H. Rand. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Edited by NEA, Elsevier B.V., Amsterdam (2003).
- [Harned 1933] H. Harned, D. Wright. "A study of the cell, Pt/Quinhydrone, HCl (0,01 M)/AgCl/Ag, and the normal electrode potential of the quinhydrone electrode from 0 to 40°". *Journal of the American Chemical Society*, 55 (1933) 4849-4857.
- [He 2009] H. He, Z. Ding, D.W. Shoesmith. "The determination of electrochemical reactivity and sustainability on individual hyperstoichiometric UO_{2+x} grains by Raman microspectroscopy and

- scanning electrochemical microscopy". *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1724–1727.
- [Ilton 2005] E.S. Ilton, A. Haiduc, C.L. Cahill, A.R. Felmy. "Mica Surfaces Stabilize Pentavalent Uranium". *Inorganic Chemistry Communication*, 44 (2005) 2986-2988.
- [Kraus 1950] K.A. Kraus, F. Nelson. "Hydrolytic behavior of metal ions : I. The acid constants of uranium(IV) and plutonium(IV)". *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1950) 3901-3906.
- [Keech 2008] P.G. Keech, J.J. Noël, D.W. Shoesmith. "The electrochemical reduction of hydrogen peroxide on uranium dioxide under intermediate pH to acidic conditions". *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5675-5683.
- [Kowal-Fouchard 2004] A. Kowal-Fouchard, R. Drot, E. Simoni, J.J. Ehrhardt, "Use of Spectroscopic Techniques for Uranium(VI)/Montmorillonite Interaction Modeling". *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 1399-1407.
- [Lang 2003] G. Lang, M. Ujvari, G. Horanyi, "On the reduction of ClO_4^- ions in the course of metal dissolution in HClO_4 solutions". *Corrosion Science*, 45 (2003) 1-5.
- [Larabi 2005] N. Larabi, *Cinétique électrochimique du système Ti(IV)/Ti(III) dans différents milieux acides - Electroanalyse de Ti(IV)*. Thèse de l'Université Paris 6 (France) soutenue le 09 Février 2005.
- [Lovric (1986)] M. Lovric, J Osteryoung. "Linear scan voltammetry at rotating disc electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 197 (1986) 63-75.
- [Luht 1998] J.L.M. Luht, *Anodic dissolution of uranium dioxide in simple electrolyte solutions and simulated groundwaters*. Thesis presented to the Faculty of Graduate Studies of The University of Manitoba (Canada), Soutenu le 27 Avril 1998.
- [Ly] J. Ly, S. Klughertz, *Communication personnelle*.
- [Mastragostino 1968] M. Mastragostino, J.M. Saveant. "Disproportionation and ECE Mechanisms – II. Reduction of the Uranyl Cation in Perchloric Acid". *Electrochimica Acta* 13 (1968) 751-762.
- [Miserque 2001] F. Miserque, T. Gouder, D.H. Wegen, P.D.W. Bottomley. "Use of UO_2 films for electrochemical studies". *Journal of Nuclear Materials*, 298 (2001) 280-290.
- [Muzeau 2009] B. Muzeau, C. Jégou, F. Delaunay, V. Broudic, A. Brevet, H. Catalette, E. Simoni, C. Corbel. "Radiolytic oxidation of UO_2 pellets doped with alpha-emitters ($^{238/239}\text{Pu}$)". *Journal of Alloys and Compounds*, 467 (2009) 578-585.

- [Nicol 1975] M.J. Nicol, C.R.S. Needes. "The anodic dissolution of uranium dioxide – I. In perchlorate solutions". *Electrochimica Acta*, 20 (1975) 585-589.
- [Nicol 1977] M.J. Nicol, C.R.S. Needes. "The anodic dissolution of uranium dioxide – II. In carbonate solutions". *Electrochimica Acta*, 22 (1977) 1381-1384.
- [Payne 2011] T.E. Payne, V. Brendler, M.J. Comarmond, C. Nebelung. "Assessment of surface area normalisation for interpreting distribution coefficients (Kd) for uranium sorption". *Journal of Environmental Radioactivity*, 102 (2011) 888-895.
- [Pourbaix 1963] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Editions Gauthier-Villars (1963).
- [Röllin 2001] S. Röllin, K. Spahiu, U.B. Eklund. "Determination of dissolution rates of spent fuel in carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment". *Journal of Nuclear Materials*, 297 (2001) 231-243.
- [Santos 2004] B.G. Santos, H.W. Nesbitt, J.J. Noël, D.W. Shoesmith. "X-ray photoelectron spectroscopy study of anodically oxidized SIMFUEL surfaces". *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1863-1873.
- [Santos 2006-a] B.G. Santos, J.J. Noël, D.W. Shoesmith. "The effect of pH on the anodic dissolution of SIMFUEL (UO₂)". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586 (2006) 1-11.
- [Santos 2006-b] B.G. Santos, J.J. Noël, D.W. Shoesmith. "The influence of potential on the anodic dissolution of SIMFUEL (UO₂)". *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 4157-4166.
- [Sauzeat 2002] E. Sauzeat, F. Villieras, M. François, M. Pelletier, O. Barres, J. Yvon, D. Guillaume, J. Dubessy, C. Pfeiffet, R. Ruck, M. Cathelineau. *Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80. Rapport LEM-CREGU* (2002).
- [Scott 1971] A. Scott, H. Taube. "Complexing Tendency of Trifluoromethylsulfonate Ion As Measured Using Chromium(III)". *Inorganic Chemistry*, 10 (1971) 62-66.
- [Scott 1974] P.D. Scott. Ph.D. Thesis. University of the Witwatersrand (1974).
- [Skoblo 1974] A.I. Skoblo, D.N. Suglobov. "Trifluoromethylsulfonate Complexes of Uranyl". *Radiokhimiya*, 16 (1974) 518-521.
- [Shoesmith 1989] D.W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey, G.J. Wallace. "The corrosion of nuclear fuel (UO₂) in oxygenated solutions". *Corrosion Science*, 29 (1989) 1115-1128.
- [Shoesmith 1992] D.W. Shoesmith, S. Sunder. "The prediction of nuclear fuel (UO₂) dissolution rates under waste disposal conditions". *Journal of Nuclear Materials*, 190 (1992) 20-35.

- [Shoesmith 2000] D.W. Shoesmith. "Fuel corrosion processes under waste disposal conditions". *Journal of Nuclear Materials*, 282 (2000) 1-31.
- [Spahiu 2000] K. Spahiu, L. Werme, U.B. Eklund. "The influence of near field hydrogen on actinide solubilities and spent fuel leaching". *Radiochimica Acta*, 88 (2000) 507-511.
- [Sunder 1998] S. Sunder, L.K. Strandlund, D.W. Shoesmith. "Anodic oxidation and dissolution of CANDU fuel (UO₂) in slightly alkaline sodium perchlorate solutions". *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 2359-2372.
- [Thomas 1984] G.F. Thomas, G. Till. "The dissolution of unirradiated UO₂ fuel pellets under simulated disposal conditions". *Nuclear and Chemical Waste Management*, 5 (1984) 141-147.
- [Torrero 1997] M.E. Torrero, E. Baraj, J. de Pablo, J. Gimenez, I. Casas. "Kinetics of Corrosion and Dissolution of Uranium Dioxide as a Function of pH". *International Journal of Chemical Kinetics*, 29 (1997) 261-267.
- [Trémillon (1993)] B. Trémillon. *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Tome 2. Editions Masson, Paris (1993).
- [Verastegui 1974] J. Verastegui, G. Durand, B. Trémillon. "Electrochimie dans l'acide trifluorométhanesulfonique. Caractéristiques électrochimiques du solvant". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 54 (1974) 269-277.
- [Vinssot 2008] A. Vinssot, S. Mettler, S. Wechner. "In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition". *Physics and Chemistry of the Earth* 33 (2008) S75-S86.
- [Wesolowski 2000] D. Wesolowski, M. Machesky, D.A. Palmer, L.M. Anovitz. "Magnetite surface charge studies to 290°C from in situ pH titrations". *Chemical Geology*, 167 (2000) 193-229.

Annexes

Annexe A - Constantes d'équilibre à force ionique nulle ($\log_{10} K^0$) des composés de l'uranium [Guillaumont 2003]

Tableau A. 1 : Constantes d'équilibre à force ionique nulle ($\log_{10} K^0$) des composés de l'uranium.[Guillaumont 2003]

composé	réaction	$\log_{10} K^0$
UO ₂ (cr)	$U^{4+} + 2 H_2O \rightarrow UO_2 + 4 H^+$	4,85
U ₃ O ₈ (cr)	$UO_2^{2+} + 2 UO_2^+ + 2 H_2O \rightarrow U_3O_8 + 4 H^+$	3,61
(beta)UO _{2,25} (cr)	$0,5 U^{4+} + 0,5 UO_2^+ + 1,25 H_2O \rightarrow (beta)UO_{2,25} + 2,5 H^+$	4,77
UO _{2,25} (cr)	$0,5 U^{4+} + 0,5 UO_2^+ + 1,25 H_2O \rightarrow UO_{2,25} + 2,5 H^+$	4,78
(beta)UO _{2,33} (cr)	$1/3 U^{4+} + 2/3 UO_2^+ + H_2O \rightarrow (beta)UO_{2,33} + 2 H^+$	4,58
UO _{2,6667} (cr)	$1/3 UO_2^{2+} + 2/3 UO_2^+ + 2/3 H_2O \rightarrow UO_{2,6667} + 1/3 H^+$	1,20
(beta)UO ₂ (OH) ₂ (cr)	$UO_2^{2+} + 2 H_2O \rightarrow (beta)UO_2(OH)_2 + 2 H^+$	-4,93
(alpha)UO ₃ (cr)	$UO_2^{2+} + H_2O \rightarrow (alpha)UO_3 + 2 H^+$	-9,52
(beta)UO ₃ (cr)	$UO_2^{2+} + H_2O \rightarrow (beta)UO_3 + 2 H^+$	-8,30
(gamma)UO ₃ (cr)	$UO_2^{2+} + H_2O \rightarrow (gamma)UO_3 + 2 H^+$	-7,70
(alpha)UO _{3,0,9H₂O} (cr)	$UO_2^{2+} + 1,9 H_2O \rightarrow (alpha)UO_{3,0,9H_2O} + 2 H^+$	-5,00
UO _{3,2H₂O} (cr)	$UO_2^{2+} + 3 H_2O \rightarrow UO_{3,2H_2O} + 2 H^+$	-4,81
(beta)UH ₃ (cr)	$U^{3+} + 3 H_2O \rightarrow (beta)UH_3 + 1,5 O_2 + 3 H^+$	-199,70
Na ₂ U ₂ O ₇ (cr)	$2 UO_2^{2+} + 3 H_2O + 2 Na^+ \rightarrow Na_2U_2O_7 + 6 H^+$	-22,60
(alpha)Na ₂ UO ₄ (cr)	$UO_2^{2+} + 2 H_2O + 2 Na^+ \rightarrow (alpha)Na_2UO_4 + 4 H^+$	-30,03
Na ₃ UO ₄ (cr)	$UO_2^+ + 2 H_2O + 3 Na^+ \rightarrow Na_3UO_4 + 4 H^+$	-56,28
NaUO ₃ (cr)	$UO_2^+ + H_2O + Na^+ \rightarrow NaUO_3 + 2 H^+$	-8,34
Na ₄ UO ₂ (CO ₃) ₃ (cr)	$UO_2^{2+} + 3 HCO_3^- + 4 Na^+ \rightarrow Na_4UO_2(CO_3)_3 + 3 H^+$	-4,04
U ₂ C ₃ (cr)	$2 U^{3+} + 3 HCO_3^- \rightarrow U_2C_3 + 4,5 O_2 + 3 H^+$	-455,11
UC(cr)	$U^{3+} + HCO_3^- + 0,5 H_2O \rightarrow UC + 1,75 O_2 + 2 H^+$	-194,75
(alpha)UC _{1,94} (cr)	$U^{3+} + 1,94 HCO_3^- \rightarrow UC_{1,94} + 2,69 O_2 + 0,44 H_2O + 1,06 H^+$	-257,04
UO ₂ CO ₃ (cr)	$UO_2^{2+} + HCO_3^- \rightarrow UO_2CO_3 + H^+$	4,43
U(OH) ₂ SO ₄ (cr)	$U^{4+} + SO_4^{2-} + 2 H_2O \rightarrow U(OH)_2SO_4 + 2 H^+$	3,17
U(SO ₃) ₂ (cr)	$U^{4+} + 2 SO_3^{2-} \rightarrow U(SO_3)_2$	36,44
U(SO ₄) ₂ (cr)	$U^{4+} + 2 SO_4^{2-} \rightarrow U(SO_4)_2$	11,68
U(SO ₄) _{2,4H₂O}	$U^{4+} + 2 SO_4^{2-} + 4 H_2O \rightarrow U(SO_4)_{2,4H_2O}$	11,72
U(SO ₄) _{2,8H₂O} (cr)	$U^{4+} + 2 SO_4^{2-} + 8 H_2O \rightarrow U(SO_4)_{2,8H_2O}$	12,77
U ₂ S ₃ (cr)	$2 U^{3+} + 3 HS^- \rightarrow U_2S_3 + 3 H^+$	-6,38
UO ₂ SO ₃ (cr)	$UO_2^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow UO_2SO_3$	15,83
UO ₂ SO ₄ (cr)	$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow UO_2SO_4$	-1,54
UO ₂ SO _{4,2,5H₂O} (cr)	$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} + 2,5 H_2O \rightarrow UO_2SO_{4,2,5H_2O}$	1,59

composé	réaction	$\log_{10} K^0$
$\text{UO}_2\text{SO}_4,3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4,3\text{H}_2\text{O}$	1,50
$\text{UO}_2\text{SO}_4,3,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 3,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4,3,5\text{H}_2\text{O}$	1,59
$(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_3(\text{cr})$	$\text{UO}_2^{2+} + \text{UO}_2^+ + 3 \text{Cl}^- \rightarrow (\text{UO}_2)_2\text{Cl}_3$	-12,70
$\text{U}_2\text{O}_2\text{Cl}_5(\text{cr})$	$\text{U}^{4+} + \text{UO}_2^+ + 5 \text{Cl}^- \rightarrow \text{U}_2\text{O}_2\text{Cl}_5$	-19,21
$\text{U}_5\text{O}_{12}\text{Cl}(\text{cr})$	$5 \text{UO}_2^+ + \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}_5\text{O}_{12}\text{Cl} + 4 \text{H}^+$	18,81
$\text{UCl}_3(\text{cr})$	$\text{U}^{3+} + 3 \text{Cl}^- \rightarrow \text{UCl}_3$	-12,97
$\text{UCl}_4(\text{cr})$	$\text{U}^{4+} + 4 \text{Cl}^- \rightarrow \text{UCl}_4$	-21,92
$\text{UCl}_5(\text{cr})$	$\text{UO}_2^+ + 5 \text{Cl}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{UCl}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-37,27
$\text{UCl}_6(\text{cr})$	$\text{UO}_2^{2+} + 6 \text{Cl}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{UCl}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-57,54
$\text{UO}_2\text{Cl}(\text{cr})$	$\text{UO}_2^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}$	0,53
$\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{cr})$	$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2$	-12,11
$\text{UO}_2\text{Cl}_2,\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2,\text{H}_2\text{O}$	-8,26
$\text{UO}_2\text{Cl}_2,3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2,3\text{H}_2\text{O}$	-5,57
$\text{UO}_2\text{ClOH},2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{ClOH},2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-2,27
$\text{UOCl}(\text{cr})$	$\text{U}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UOCl} + 2 \text{H}^+$	-10,37
$\text{UOCl}_2(\text{cr})$	$\text{U}^{4+} + 2 \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UOCl}_2 + 2 \text{H}^+$	-5,42
$\text{UOCl}_3(\text{cr})$	$\text{UO}_2^+ + 3 \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{UOCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-12,61
U^{4+}	$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2$	-33,94
U^{3+}	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{U}^{3+} + 0,5 \text{H}_2\text{O} + 0,75 \text{O}_2$	-64,78
UO_2^+	$\text{UO}_2^{2+} + 0,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2^+ + \text{H}^+ + 0,25 \text{O}_2$	-20,01
$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	-12,15
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	-20,25
UO_2OH^+	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5,25
$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	-32,40
$\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$	$\text{U}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}(\text{OH})_4 + 4 \text{H}^+$	-4,54
UOH^{3+}	$\text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UOH}^{3+} + \text{H}^+$	-0,54
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$2 \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$	-5,61
$(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$	$2 \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-2,70
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	$3 \text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4 \text{H}^+$	-11,90
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$3 \text{UO}_2^{2+} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5 \text{H}^+$	-15,55
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$3 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7 \text{H}^+$	-32,20
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$4 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7 \text{H}^+$	-21,90
$(\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-}$	$11 \text{UO}_2^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{HCO}_3^- \rightarrow (\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-} + 18 \text{H}^+$	-25,55
$(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+$	$3 \text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightarrow (\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+ + 4 \text{H}^+$	-9,67
$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$	$2 \text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightarrow (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- + 4 \text{H}^+$	-11,18
$(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+$	$3 \text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightarrow (\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+ + 4 \text{H}^+$	-9,67

composé	réaction	$\log_{10} K^0$
$U(CO_3)_4^{4-}$	$U^{4+} + 4 HCO_3^- \rightarrow U(CO_3)_4^{4-} + 4 H^+$	-6,19
$U(CO_3)_5^{6-}$	$U^{4+} + 5 HCO_3^- \rightarrow U(CO_3)_5^{6-} + 5 H^+$	-17,63
$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	$UO_2^{2+} + 2 HCO_3^- \rightarrow UO_2(CO_3)_2^{2-} + 2 H^+$	-3,71
$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$UO_2^{2+} + 3 HCO_3^- \rightarrow UO_2(CO_3)_3^{4-} + 3 H^+$	-9,14
$UO_2(CO_3)_3^{5-}$	$UO_2^+ + 3 HCO_3^- \rightarrow UO_2(CO_3)_3^{5-} + 3 H^+$	-24,03
$UO_2CO_3(aq)$	$UO_2^{2+} + HCO_3^- \rightarrow UO_2CO_3(aq) + H^+$	-0,39
$U(SO_4)_2(aq)$	$U^{4+} + 2 SO_4^{2-} \rightarrow U(SO_4)_2$	10,51
$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	$UO_2^{2+} + 2 SO_4^{2-} \rightarrow UO_2(SO_4)_2^{2-}$	4,14
$UO_2S_2O_3(aq)$	$UO_2^{2+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow UO_2S_2O_3$	2,80
$UO_2SO_3(aq)$	$UO_2^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow UO_2SO_3$	6,60
$UO_2SO_4(aq)$	$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow UO_2SO_4$	3,15
USO_4^{2+}	$U^{4+} + SO_4^{2-} \rightarrow USO_4^{2+}$	6,58
UCl^{3+}	$U^{4+} + Cl^- \rightarrow UCl^{3+}$	1,72
UO_2Cl^+	$UO_2^{2+} + Cl^- \rightarrow UO_2Cl^+$	0,17
UO_2Cl_2	$UO_2^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow UO_2Cl_2$	-1,10
$UO_2ClO_3^+$	$UO_2^{2+} + ClO_3^- \rightarrow UO_2ClO_3^+$	0,50
$U(g)$	$U^{3+} + 1,5 H_2O \rightarrow U + 0,75 O_2 + 3 H^+$	-233,50
$UO(g)$	$U^{3+} + 1,5 H_2O \rightarrow UO + 0,25 O_2 + 3 H^+$	-147,44
$UO_2(g)$	$U^{4+} + 2 H_2O \rightarrow UO_2 + 4 H^+$	-91,64
$UO_3(g)$	$UO_2^{2+} + H_2O \rightarrow UO_3 + 2 H^+$	-70,94
$UCl(g)$	$U^{3+} + Cl^- + H_2O \rightarrow UCl + 0,5 O_2 + 2 H^+$	-176,76
$UCl_2(g)$	$U^{3+} + 2 Cl^- + 0,5 H_2O \rightarrow UCl_2 + 0,25 O_2 + H^+$	-120,35
$UCl_3(g)$	$U^{3+} + 3 Cl^- \rightarrow UCl_3$	-61,05
$UCl_4(g)$	$U^{4+} + 4 Cl^- \rightarrow UCl_4$	-46,48
$UCl_5(g)$	$UO_2^+ + 5 Cl^- + 4 H^+ \rightarrow UCl_5 + 2 H_2O$	-51,38
$UCl_6(g)$	$UO_2^{2+} + 6 Cl^- + 4 H^+ \rightarrow UCl_6 + 2 H_2O$	-63,77
$U_2Cl_8(g)$	$2 U^{4+} + 8 Cl^- \rightarrow UCl_8$	-82,30
$U_2Cl_{10}(g)$	$2 UO_2^+ + 10 Cl^- + 8 H^+ \rightarrow UCl_{10} + 4 H_2O$	-82,66
$UO_2Cl_2(g)$	$UO_2^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow UO_2Cl_2$	-48,35

Annexe B – Composition de l'eau interstitielle des argilites du Callovo-Oxfordien [Gaucher 2007]

Tableau B. 1: Composition de l'eau interstitielle des argilites du Callovo-Oxfordien [Gaucher 2007]

[espèces ioniques] (10 ⁻³ mol/L)	
Na ⁺	45,6
K ⁺	1,0
Mg ²⁺	6,7
Ca ²⁺	7,4
HCO ₃ ⁻	3,3
Cl ⁻	41,0
SO ₄ ²⁻	15,6
pH	7,3
Eh (mV/ESH)	-168
pCO ₂ (atm)	10 ^{-2,1}

Annexe C – Détermination de la viscosité cinématique d'une solution de triflate de sodium (NaCF_3SO_3)

La viscosité dynamique d'une solution de triflate de sodium 0,1 mol/L est déterminée à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille présenté Figure C. 1.

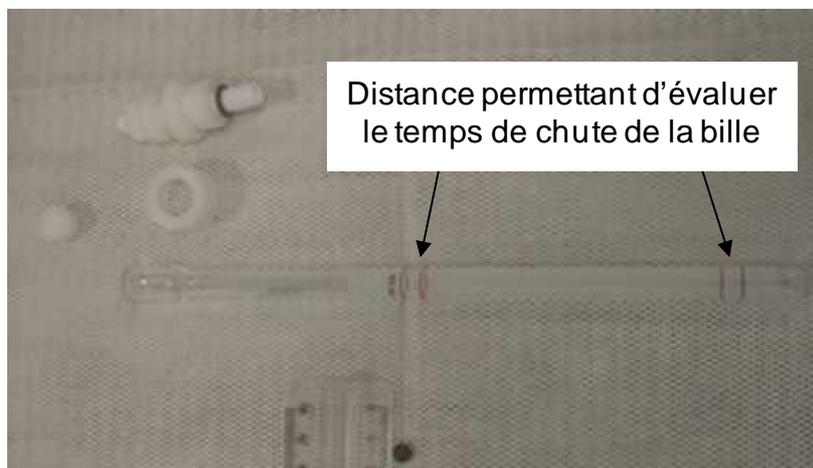


Figure C. 1 : Viscosimètre à chute de bille utilisé pour mesurer la viscosité d'une solution de triflate de sodium

Le tube du viscosimètre est rempli de la solution de NaCF_3SO_3 0,1 mol/L et le temps de chute de la bille est mesuré entre les deux repères. La bille utilisée est une bille en acier inoxydable permettant d'obtenir une viscosité dynamique dans la gamme 1 à 10 cPo²⁵, c'est-à-dire une viscosité cinématique dans la gamme 10^{-2} à 10^{-1} cm²/s.

La viscosité dynamique se détermine selon l'équation suivante :

$$K = \frac{\mu}{(\rho_b - \rho)t} \quad (55)$$

Avec K la constante du viscosimètre ($K = 0,3$), μ la viscosité dynamique (cPo), ρ_b la masse volumique de la bille (8,02 g/mL), ρ la masse volumique du NaCF_3SO_3 (1,004 g/mL) et t le temps de chute de la bille (s)

Et la viscosité cinématique ν , (en cm²/s) est obtenue selon l'équation suivante :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (56)$$

La mesure est réalisée une dizaine de fois et le Tableau C. 1 regroupe ces mesures.

²⁵ 1 Po = 1 g/cm/s

Tableau C. 1: Viscosités cinématique et dynamique d'une solution de NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L obtenues pour huit expériences

N° exp	Temps de chute de la bille (s)	Viscosité dynamique (cPo)	Viscosité cinématique (cm²/s)
1	151	1,06	1,05.10 ⁻²
2	137	1,00	9,92.10 ⁻³
3	141	1,01	1,01.10 ⁻²
4	137	0,99	9,90.10 ⁻³
5	137	0,99	9,90.10 ⁻³
6	136	0,99	9,84.10 ⁻³
7	140	1,01	1,00.10 ⁻²
8	140	1,01	1,01.10 ⁻²

La viscosité cinématique estimée pour la solution de NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L à 25°C est la moyenne de ces huit mesures, c'est-à-dire $(1,00 \pm 0,02).10^{-2}$ cm²/s.

Annexe D – Détermination de la quantité d'O₂ dissous en solution

L'étude de l'oxydation du dioxyde d'uranium a été réalisée sous bullage d'argon afin de travailler dans des conditions anoxiques. Cette étude a permis de quantifier la quantité d'oxygène dissous restante en solution. Ce dosage a été fait par électrochimie.

La formation d'oxygène dissous dans l'eau est considérée comme un système lent. Sur une électrode d'or, la réduction d'O₂ doit mettre en jeu deux processus successifs engageant chacun deux électrons avec formation intermédiaire de peroxyde d'hydrogène selon les réactions (57) et (58) :



La faible surtension de la réduction de H⁺ en H₂ ne permet pas d'observer la réduction consécutive de H₂O₂ en H₂O (Figure D. 1). La hauteur de la vague cathodique correspond à un système à 2 électrons par molécule d'oxygène consommée à l'électrode.

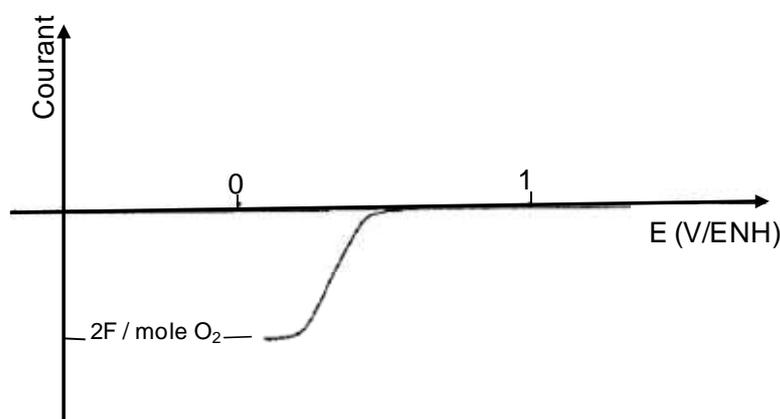


Figure D. 1: Courbe I-E de l'oxygène dissous dans une solution aqueuse de pH = 0 (HClO₄ ~ 1 mol/L) sur électrode d'or [Trémillon 1993].

Le dosage de l'oxygène est réalisé sur une électrode d'or dans NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L à pH 9,2 (pH naturel du NaCF₃SO₃). La Figure D. 2 montre la série de courbes Intensité-Potentiel enregistrées sans bullage d'argon (bleu) et après chaque étape du protocole : bullage d'argon dans la solution (vert), réductions électrochimiques (noir), imposition du potentiel (rouge), enregistrement des courbes intensité-potentiel (orange).

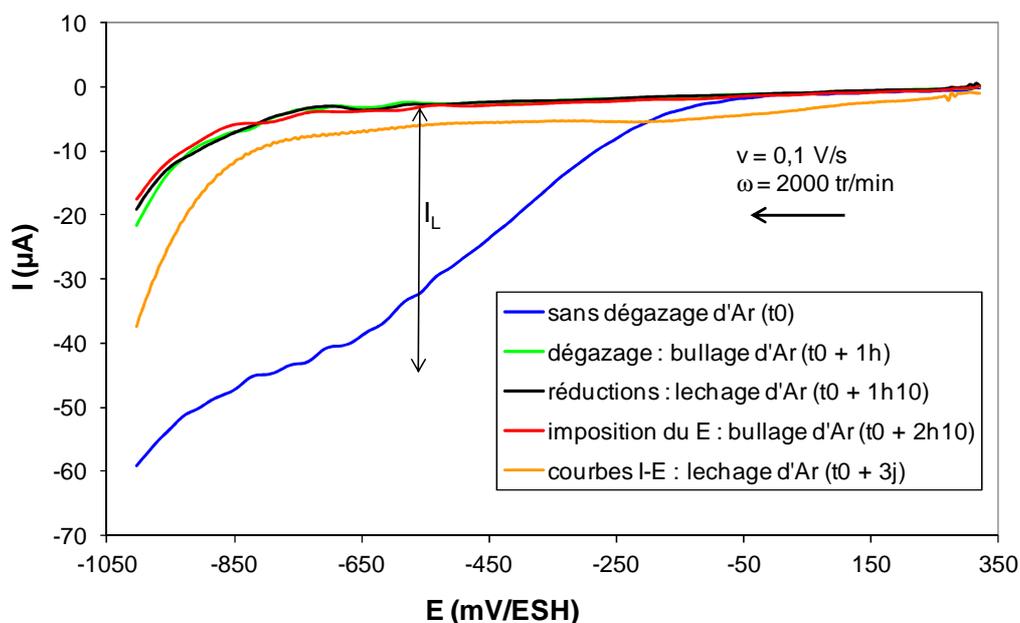


Figure D. 2 : Courbes I-E, représentant les différentes étapes du protocole expérimental, obtenues par voltammétrie linéaire sur une électrode à disque tournant d'or dans une solution de NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à pH = 9,2 à $v = 0,1$ V/s et $\omega = 2000$ tr/min

La courbe bleue, caractéristique du système sans bullage d'Argon, présente un palier à partir de 680 mV/ESH correspondant à la réduction d'oxygène avec un courant de $-45 \mu\text{A}$. Les autres courbes, caractéristiques des étapes du protocole électrochimique, sous balayage d'argon, présentent un courant maximal d'environ $-5 \mu\text{A}$ à partir de 680 mV/ESH. Le léger décalage du courant observé sur la courbe orange est essentiellement dû à un décalage du courant résiduel observé au départ de l'expérience.

La quantité d'oxygène en solution se calcule à partir de l'équation de Levich :

$$I_L = \pm 0,62nFSD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C_{O_2}^* \quad (33)$$

D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène ($D_{O_2} = 2,27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

I_L est déterminé à partir des courbes Intensité-Potentiel comme présenté sur la Figure D. 2.

Le Tableau D. 1 présente les courants limites de diffusion et la quantité d'oxygène dissous pour chaque étape.

Tableau D. 1 : Courant limite et quantité d'oxygène dissous pour chaque étape du protocole expérimental

	i_L (μA)	C_{O_2} (mol/L)	C_{O_2} (ppm)
Sans balayage d'Argon	-41,58	$4,43 \cdot 10^{-4}$	14,18
Dégazage	-2,92	$3,12 \cdot 10^{-5}$	1,00
Réductions	-2,71	$2,89 \cdot 10^{-5}$	0,92
Imposition	-3,34	$3,56 \cdot 10^{-5}$	1,14
Courbes I-E	-4,80	$5,12 \cdot 10^{-5}$	1,64

La quantité d'oxygène en solution sans balayage d'argon est de 14 ppm et sous balayage d'argon de l'ordre de 1 ppm.

Annexe E – Effet du cuivre sur le signal électrochimique de l'UO₂

Afin de connaître l'effet du cuivre sur le signal électrochimique de l'UO₂, des essais ont été réalisés sur une électrode de platine et sur une électrode d'UO₂ à partir d'une solution contenant $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L de Cu²⁺ dans un mélange de 10^{-2} mol/L de H₂SO₄ et 10^{-1} mol/L de Na₂SO₄ à pH 2,25 et sous agitation.

Le voltammogramme réalisé sur une électrode à disque tournant de platine, présenté en bleu sur la Figure E. 1, montre un pic anodique à 275 mV/ESH caractéristique d'un dépôt de cuivre. A l'inverse, le voltammogramme réalisé sur une électrode à disque tournant d'UO₂, en rouge, dont le courant est très inférieur à celui relevé sur l'électrode de platine, ne montre pas de pic caractéristique du cuivre.

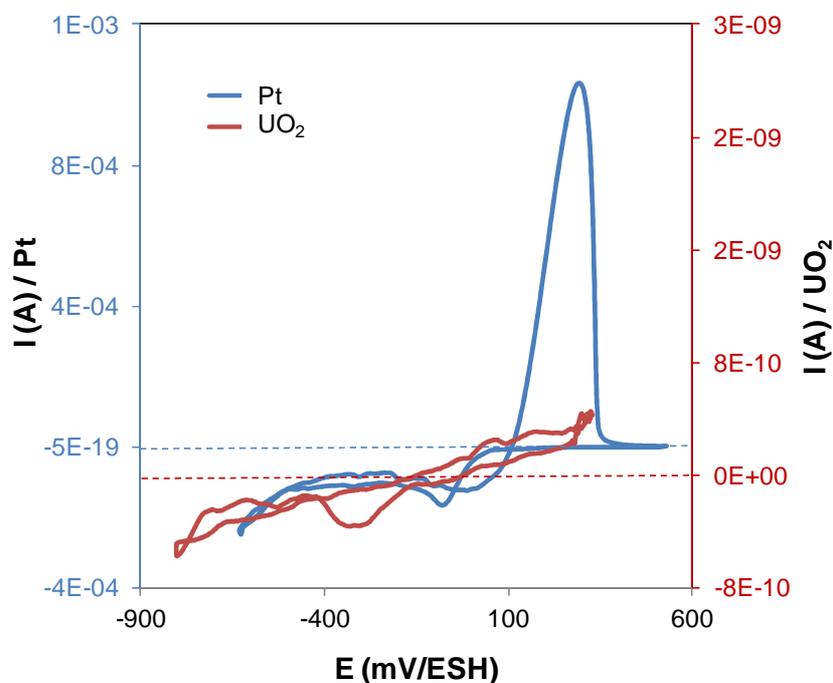


Figure E. 1 : Voltammogrammes réalisés sur une électrode de Pt (bleue) et sur une électrode d'UO₂ (rouge) dans $1,5 \text{ mol/L Cu}^{2+} + 10^{-2} \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 10^{-1} \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ à pH = 2,25, sous agitation et à $v = 10 \text{ mV/s}$

Ceci indique qu'une éventuelle présence de Cu dans la solution et dans le matériau ne perturbe pas le signal électrochimique du dioxyde d'uranium.

Annexe F – Détermination du terme correctif

La valeur du potentiel de la solution par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl dans NaCl 2.10^{-2} mol/L + NaCF₃SO₃ 8.10^{-2} mol/L) est connue. La valeur recherchée est celle du potentiel de la solution par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Le terme correctif ΔE est ainsi défini par :

$$\Delta E = E_h(V / ESH) - E_h(V / réf) \quad (26)$$

Le potentiel de référence dépend du fil d'Ag/AgCl et de la composition de la solution (NaCl à 2.10^{-2} mol/L + NaCF₃SO₃ à 8.10^{-2} mol/L). Le potentiel de jonction dépend des compositions respectives de la solution de l'électrode de référence et de l'électrolyte support (NaCF₃SO₃ à 10^{-1} mol/L). Afin de déterminer le terme correctif, les données thermodynamiques du système benzoquinone/hydroquinone²⁶ ($Q + 2e^- + 2H^+ = H_2Q$) sont utilisées. Le potentiel de ce système est donné par la relation :

$$E(V / ESH) = E_{Q/H_2Q}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{[Q][H^+]^2}{[H_2Q]} \quad (59)$$

Avec E_{Q/H_2Q}^0 le potentiel standard apparent du couple Q/H₂Q et [i] la concentration des espèces i (mol/m³).

$$E(V / ESH) = E_{Q/H_2Q}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{[Q]}{[H_2Q]} + \frac{2,3RT}{F} \log [H^+] \quad (60)$$

En dessous de pH ~ 8, la forme neutre hydroquinone prédomine et sa concentration est égale à la concentration totale. A pH > 1, la benzoquinone existe sous la forme neutre uniquement. Ainsi lorsque les concentrations de benzoquinone et d'hydroquinone sont égales, l'expression du potentiel d'oxydo-réduction, dans le domaine de pH 1 à 8, est :

$$E(V / ESH) = E_{Q/H_2Q}^0 - \frac{2,3RT}{F} pH \quad (61)$$

²⁶ Q/H₂Q : l'hydroquinone est un diacide faible qui peut exister sous trois formes chimiques en proportions variables selon le pH. Les valeurs de pKa des couples QH⁻/QH₂ et Q²⁻/QH⁻ sont respectivement de 10 et 11,5. Ce système est un système simplifié lorsque les quantités de benzoquinone et d'hydroquinone sont équimolaires.

La valeur de E_{Q/H_2Q}^0 peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$E_{Q/H_2Q}^0 = 0,70 - 7,36 \cdot 10^{-4} (T - 25) - 2,92 \cdot 10^{-7} (T - 25)^2 \quad (62)$$

avec une incertitude maximale de $\pm 0,15\text{mV}$ pour $0 \leq T \leq 40^\circ\text{C}$ [Harned 1933]

La détermination du terme correctif se fait par la mesure du potentiel du couple Q/H₂Q dans 50 mL d'une solution de NaCF₃SO₃ 0,1 mol/L à différents pH dans une cellule électrochimique thermostatée. Le pH et la température de la solution sont relevés grâce à une électrode pH combinée à une électrode de référence Ag/AgCl avec une sonde en température intégrée, conditionnée dans NaCl à 2.10⁻² mol/L + NaCF₃SO₃ à 8.10⁻² mol/L. Le potentiel de la solution est relevé avec une électrode de platine relié à l'électrode de référence Ag/AgCl conditionnée dans NaCl à 2.10⁻² mol/L + NaCF₃SO₃ à 8.10⁻² mol/L. Un excès de quinhydrone (mélange équimolaire de benzoquinone et d'hydroquinone) est ajouté à la solution. Une fois que la mesure du potentiel est stable, il est possible de relever la valeur du potentiel par rapport à la référence.

Tableau F. 1: Valeurs de ΔE pour différents pH

pH	T°C	Eh (V/ESH)	Eh (V/réf)	$\Delta E = E_{ESH} - E_{ref}$
2,0	24,8	0,582	0,237	0,344
2,7	24,6	0,542	0,205	0,337
3,0	24,4	0,523	0,182	0,341
3,2	24,6	0,509	0,172	0,337
4,6	24,8	0,428	0,090	0,338

Le Tableau F. 1 regroupe les valeurs du potentiel mesurées par rapport à l'électrode de référence et celles du potentiel calculées par rapport à l'ESH pour différents pH. D'après ces résultats, le terme correctif défini pour le milieu triflate est de 340 mV.

Annexe G – Techniques de caractérisation du solide et de la solution

I - Caractérisation du solide par spectroscopie de photoélectrons (XPS)

I.1 - Principe

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS : X-Ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer les différents degrés d'oxydation d'un élément ainsi que la composition chimique d'un matériau. La surface de l'échantillon est irradiée par un faisceau de rayons X d'énergie incidente connue. Ces photons X sont absorbés par la matière et l'énergie E_x transférée permet d'exciter les électrons de cœur des atomes présents dans le matériau. L'énergie E_x est divisée en deux composantes : E_l , l'énergie de liaison et E_c , l'énergie cinétique de l'électron excité (Figure G. 1).

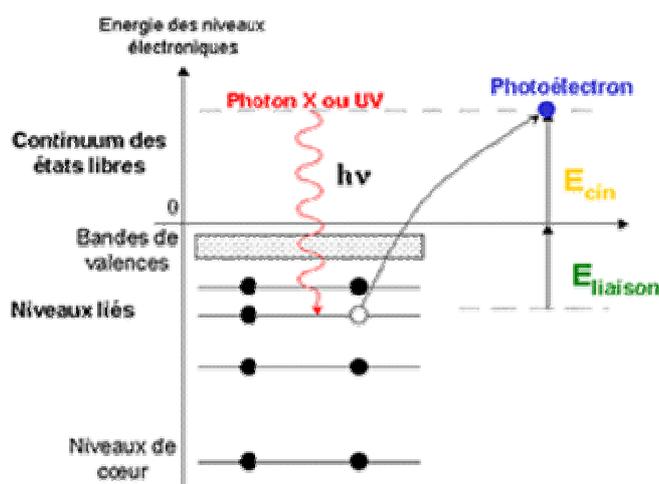


Figure G. 1: Principe de l'XPS

Les électrons issus des différents niveaux atomiques libérés par l'action des rayons X sont ensuite collectés, analysés et classés selon leur provenance. La spectroscopie de photoélectrons X est une méthode facile à mettre en œuvre qui a l'avantage d'être directe, non destructive, sans effet de matrice ni d'interférences et d'artéfacts importants. Cette technique est applicable à tous les solides sous toutes leurs formes : massiques, films, fibres, poudres et notamment aux isolants. La profondeur moyenne d'analyse de cette technique est de 10 nm.

I.2 - Recomposition des spectres XPS

I.2.a - Analyse du spectre C-1s

La Figure G. 2 présente le spectre XPS des niveaux 1s du carbone obtenu lors de l'analyse de la surface du dioxyde d'uranium.

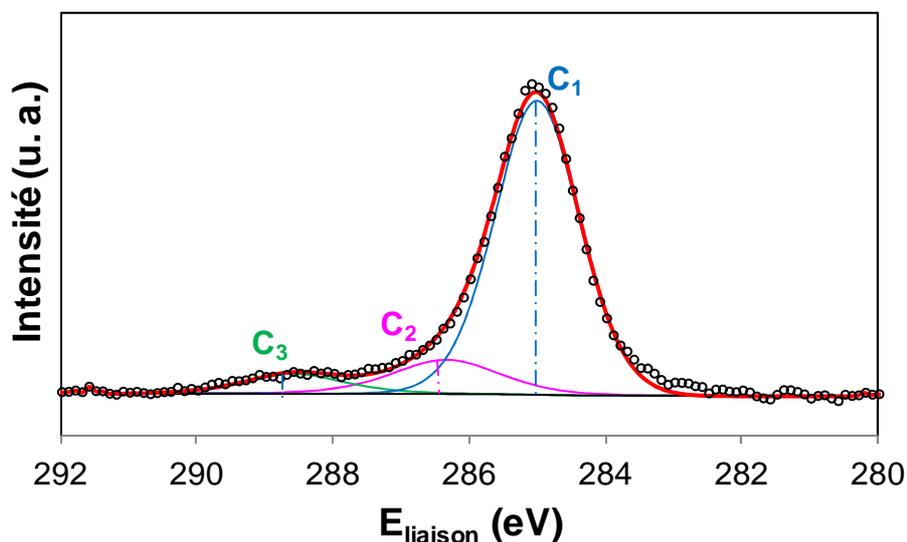


Figure G. 2 : Recomposition selon 3 composantes du spectre C-1s

Le spectre XPS peut être recomposé en trois composantes :

C₁ correspondant à C-C/C-H (285,0 eV)

C₂ correspondant à C=O (286,3 eV)

C₃ correspondant à COOX (288,6 eV)

Ces signaux sont dus à une pollution dont l'origine peut être diverse : pollution atmosphérique, protocole électrochimique, polissage ...

I.2.b - Analyse du spectre O-1s

La Figure G. 3 présente le spectre XPS des niveaux 1s de l'oxygène obtenu lors de l'analyse de la surface du dioxyde d'uranium.

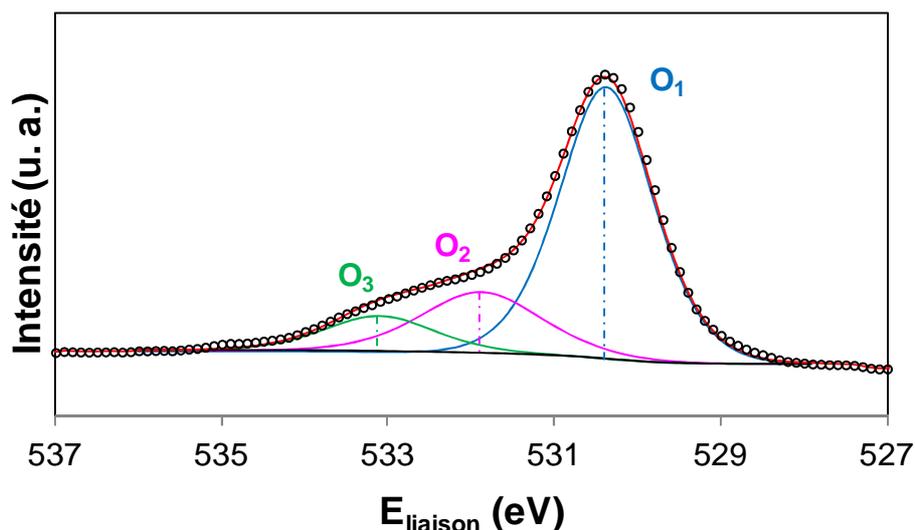


Figure G. 3 : Recomposition selon 3 composantes du spectre O-1s

Le spectre XPS de l'O 1s peut être recomposé en trois composantes :

O₁ correspondant à un oxyde O²⁻ (530,3 eV)

O₂ correspondant à une contamination ou un hydroxyde (531,9 eV)

O₃ correspondant à de l'eau insérée (533,1 eV)

I.2.c - Analyse du spectre U-4f

Les Figure G. 4, Figure G. 5 et Figure G. 7 présentent trois recompositions possibles des spectres XPS des niveaux 4f_{7/2} de l'uranium obtenus lors de l'analyse de la surface du dioxyde d'uranium.

Le Tableau G. 1 regroupe les énergies de liaisons des trois états d'oxydation de l'uranium 4f_{7/2} et la position de leurs pics satellites correspondant [Miserque 2001, Ilton 2005, Muzeau 2009].

Tableau G. 1 : Energies de liaison des trois états d'oxydation de l'uranium 4f_{7/2} et les positions de leurs pics satellites correspondant.

Etat d'oxydation	Energie de liaison (eV)	Position des pics satellites (eV)
U ^{IV}	379,8 ± 0,3	7 ± 0,3
U ^V	380,9 ± 0,3	8 ± 0,3
U ^{VI}	382,2 ± 0,3	3,9 ± 0,3 et 10,2 ± 0,3

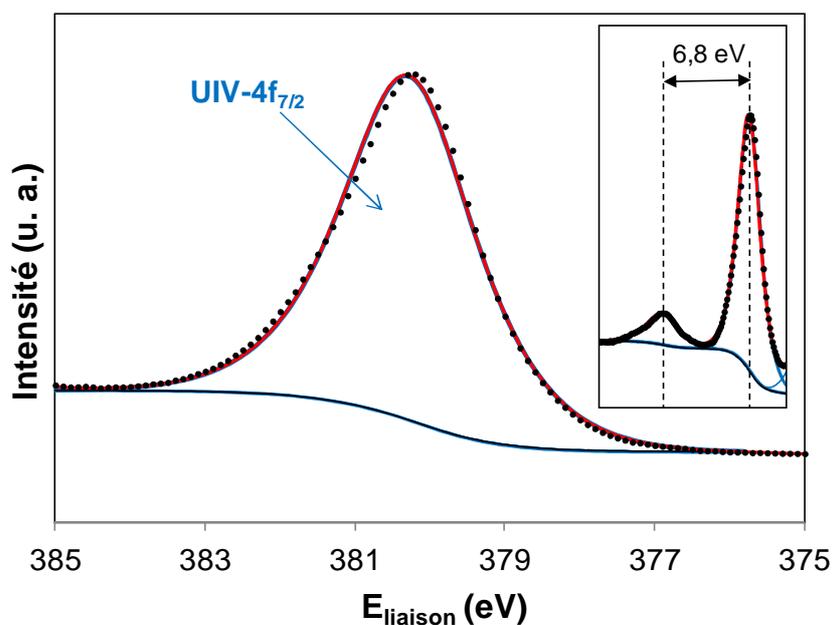


Figure G. 4 : Recomposition du spectre $U-4f_{7/2}$ selon une composante

La Figure G. 4 montre la recombinaison du spectre selon une seule composante U(IV) d'énergie de liaison 380,3 eV. La recombinaison avec une seule composante U(IV), en rouge, ajuste correctement le spectre expérimental en pointillé. Ceci indique donc qu'il n'y a pas d'autres composantes possible pour interpréter ce pic $U-4f_{7/2}$.

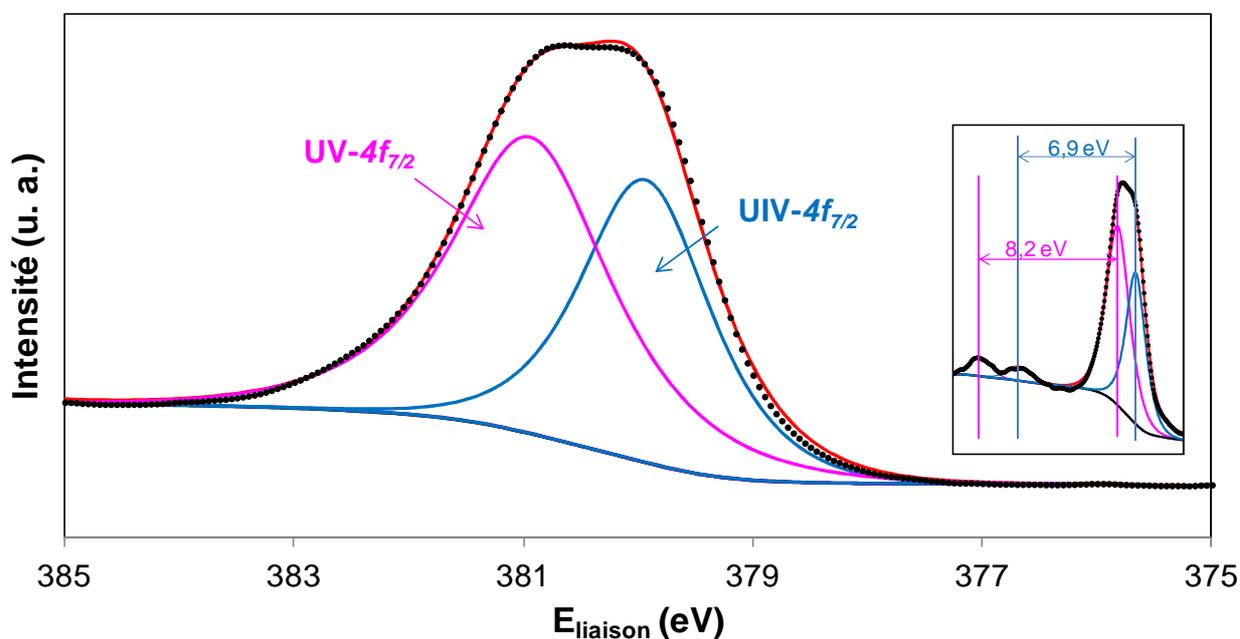


Figure G. 5 : Recomposition du spectre $U-4f_{7/2}$ selon 2 composantes

La comparaison entre ces deux spectres (Figure G. 4 et Figure G. 5) montre que la présence d'une seconde composante élargit de façon significative le pic $U-4f_{7/2}$. Cette Figure G. 5 montre donc la

recomposition du spectre selon deux composantes U(IV) et U(V) d'énergie de liaison 379,7 eV et 381,4 eV respectivement.

A l'inverse des composantes U(IV) et U(VI), aucun spectre de référence n'est disponible pour la composante U(V) étant donné l'instabilité de cet état de valence. C'est pourquoi une exploitation plus approfondie des spectres expérimentaux permet de mettre en évidence l'existence de cette composante U(V).

Le degré d'oxydation +VI de l'uranium est un état stable de l'uranium. Tandis que les degrés d'oxydation +V et +IV de l'uranium possèdent respectivement un et deux électrons sur le niveau 5f. Sur la bande de valence présentant le niveau 5f de l'uranium à environ 1,2 eV, les composantes U(IV) et U(V) présentent donc un pic de niveau 5f à l'inverse de la composante U(VI), comme le montre la Figure G. 6.

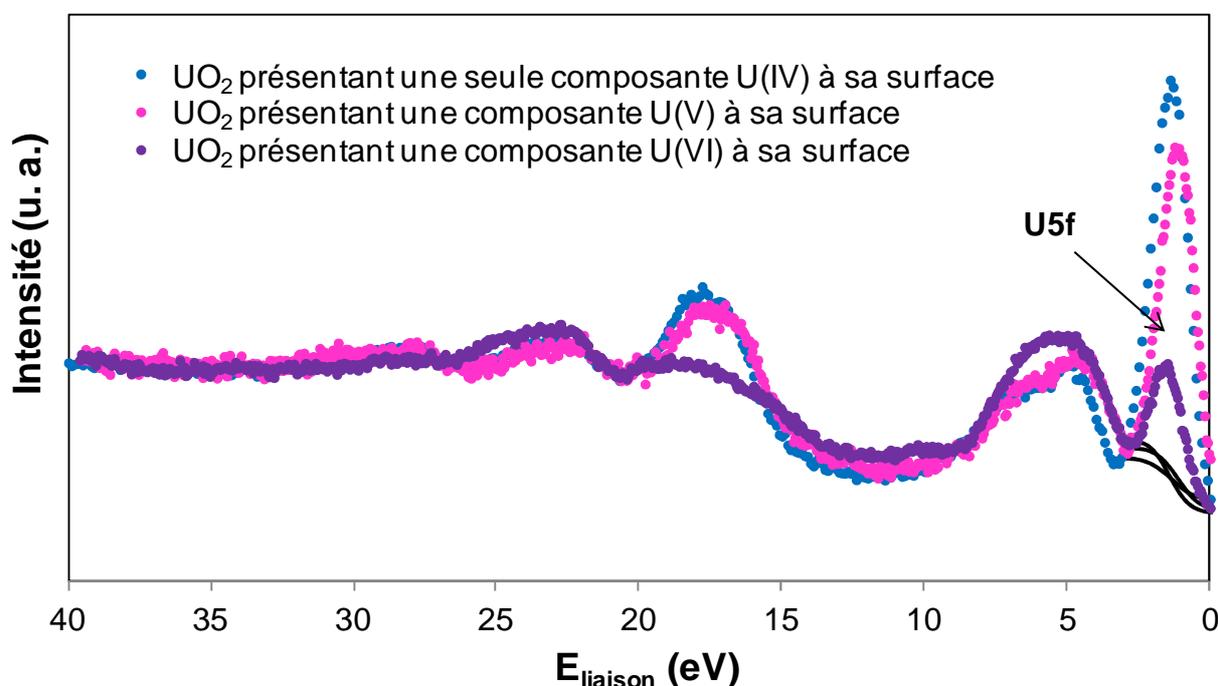


Figure G. 6 : Spectre de valence obtenu lors de l'essai présentant 1 seule composante U(IV) (bleu), deux composantes U(IV) et U(V) (rose) et trois composantes U(IV), U(V) et U(VI) (violet)

En effet, lorsque le matériau est oxydé en U(VI), le pic U-5f diminue significativement alors que le pic U-5f a une intensité proche lorsque le matériau présente une seule composante U(IV) ou un mélange d'U(IV) et d'U(V) à sa surface. De plus, la présence des deux pics satellites à 8,4 et 7 eV de leur pic correspondant, dans l'encadré de la Figure G. 5, indique la présence d'une espèce U(IV) et d'une espèce U(V).

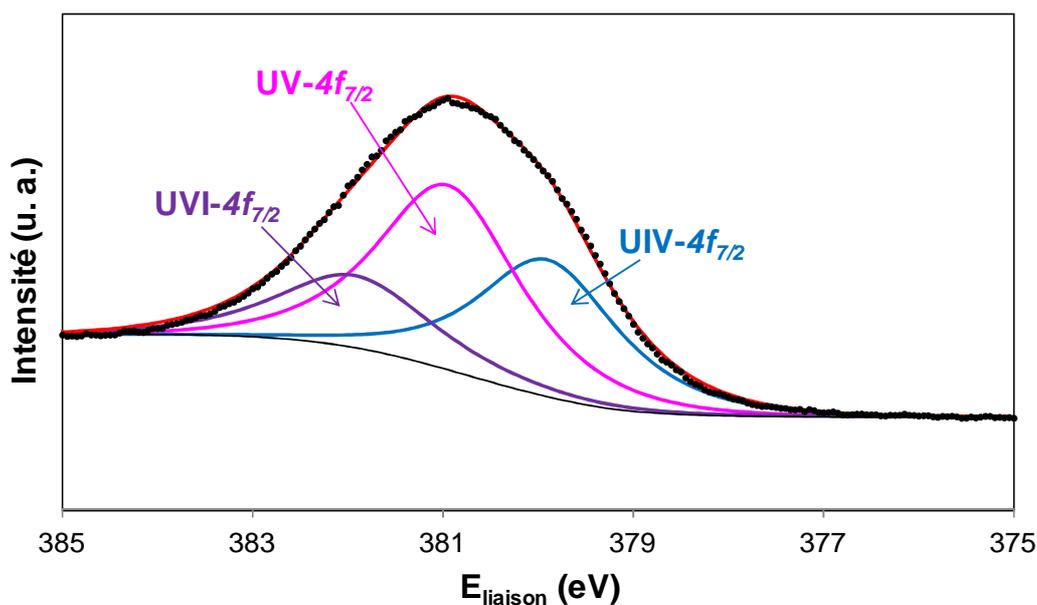


Figure G. 7 : Recomposition du spectre U- $4f_{7/2}$ selon 3 composantes

La Figure G. 7 montre la recombinaison du spectre selon trois composantes U(IV), U(V) et U(VI) d'énergie de liaison 380,2 eV, 381,1 eV et 382,6 eV respectivement. La présence de cette troisième composante est confirmée par l'élargissement du pic U- $4f_{7/2}$ ainsi que par le spectre de référence d'un composé U(VI) obtenu à partir d' $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ synthétisé par nos soins (Figure G. 8).

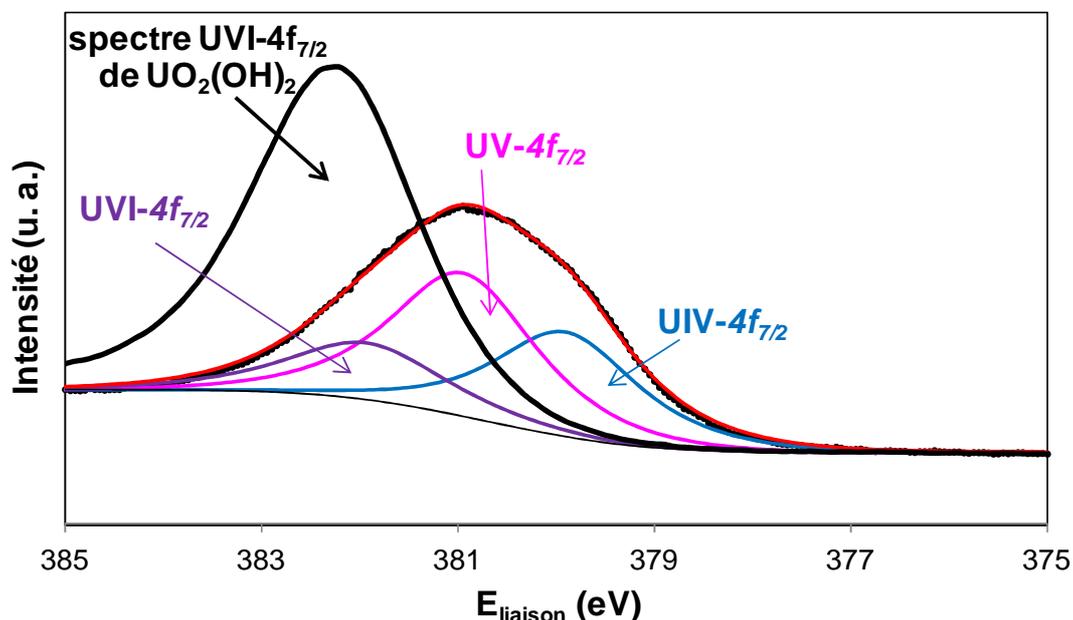


Figure G. 8 : Comparaison du spectre de référence du composé $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (noir) au spectre U- $4f_{7/2}$ de la Figure G. 7

La Figure G. 8 montre que la composante U(VI) du spectre U- $4f_{7/2}$ de la Figure G. 7 est superposable au spectre U- $4f_{7/2}$ du composé $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ pris comme référence et ne présentant qu'une composante U(VI). Le léger décalage observé entre la composante UVI- $4f_{7/2}$ en violet et le

spectre $UO_2(OH)_2$ en noir est compris dans l'incertitude expérimentale des énergies de liaison. Ceci confirme la recombposition de ce spectre selon trois composantes : U(IV), U(V) et U(VI).

II - Techniques de caractérisation de la solution

II.1 - Spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS)

La spectrométrie de masse est une technique permettant d'identifier les molécules d'un échantillon en chargeant électriquement ces molécules, en les accélérant par un champ magnétique, en les cassant en fragments chargés et en détectant les différents ions selon leur rapport masse/charge.

L'échantillon à analyser, introduit dans le spectromètre, arrive dans la source d'ions, qui dans le cas de l'ICP-MS, est une source à plasma induit à haute fréquence. La solution contenant l'échantillon est nébulisée dans un flux d'argon, ce qui provoque la création d'un plasma²⁷ dont la partie centrale est prélevée à l'aide de deux cônes. Les ions du plasma sont ensuite extraits puis focalisés grâce à l'optique de transfert avant de pénétrer dans l'analyseur dont le rôle est de trier les ions en fonction de leur rapport masse/charge par le balayage d'un champ électrique. Le détecteur recueille les ions séparés par l'analyseur de manière à produire un courant électrique proportionnel au nombre d'ions (Figure G. 9).

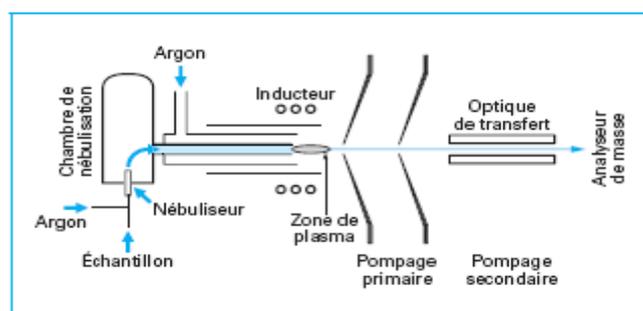


Figure G. 9 : Schéma de principe d'une source ICP-MS [Bouchoux 2005]

II.2 - Chromatographie ionique (CI)

La chromatographie ionique est une chromatographie d'échange d'ions couplée à une détection conductimétrique permettant de déterminer les anions et les cations. Par ailleurs, son caractère séparatif lui permet de résoudre certaines difficultés posées par les techniques spectrométriques directes telles que les effets de matrice les interférences ou les études de spéciation.

²⁷ Le plasma est un mélange gazeux conducteur contenant une concentration relativement élevée de cations et d'électrons

Le principe d'un chromatographe en phase liquide est présenté Figure G. 10.

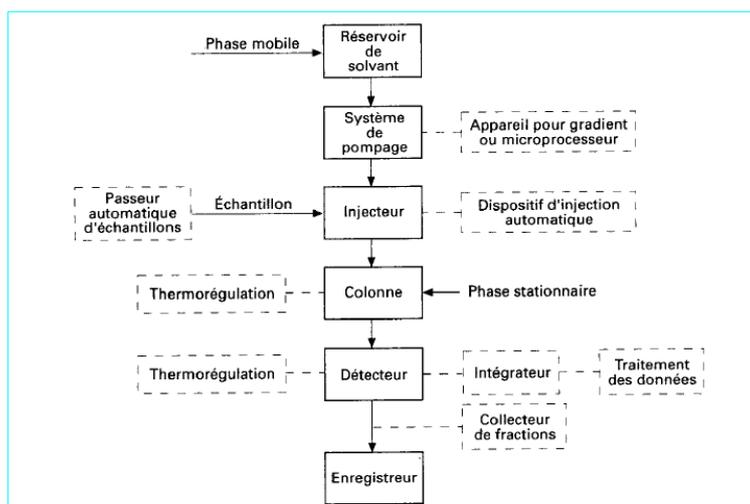


Figure G. 10 : Schéma de principe d'un chromatographe en phase liquide [Caudron 2010]. Les éléments en trait plein permettent d'opérer avec une composition de phase éluante constante. Les éléments en tireté permettent d'opérer avec une élution graduée.

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Dans la majorité des cas, le principe de séparation est celui de l'échange d'ions qui consiste en une réaction chimique hétérogène d'échange de particules entre une phase solide (la phase stationnaire) et une phase liquide (l'éluant ou la phase mobile).

- Les phases stationnaires utilisées en CI sont des résines échangeuses d'ions synthétiques contenant de nombreux groupements fonctionnels ionisés. Ces groupements fonctionnels peuvent être soit anioniques pour les échanges de cations, soit cationiques pour les échanges d'anions. Pour notre étude nous avons utilisé une colonne fonctionnalisée avec des groupements carboxylates (RCOO^-) pour l'analyse des cations et une colonne fonctionnalisée avec des groupements ammonium quaternaire (NR_4^+) pour l'analyse des anions.
- Les phases mobiles sont constituées de solutions majoritairement aqueuses contenant un ou plusieurs électrolytes. La force de l'éluant est déterminée par son potentiel ionique. Plus un éluant contient des ions, plus l'ion d'intérêt va être élué rapidement. Par exemple, si l'ion d'intérêt est un anion, augmenter la force de l'éluant revient à augmenter le nombre d'anions provenant de l'éluant pour faire compétition à l'anion d'intérêt vis-à-vis du nombre de sites cationiques de la phase stationnaire.

II.3 - Spectrométrie UV/visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi suivante (équation 64).

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha X) \quad (63)$$

avec I_0 l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité de la lumière sortante, α le coefficient d'absorption (en m^{-1} ou en cm^{-1}), X la longueur du trajet optique (en m ou en cm).

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier. Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm : 200 à 400 nm pour le domaine de l'ultraviolet, et 400 à 800 nm pour le domaine du visible.

Annexe H – Le calcul de la résistance de chute ohmique

La valeur du potentiel de l'électrode de travail est entachée d'un terme de chute ohmique, R , défini comme étant la résistance interne de la cellule électrochimique. Ce terme dépend de la géométrie de la cellule, du sel de fond utilisé et des chutes ohmiques dans les connexions électriques. Cette chute ohmique peut avoir une part non négligeable :

- si le sel de fond possède une conductivité faible,
- si les différents éléments présents dans la cellule sont éloignés les uns des autres,
- ou si le matériau d'électrode est peu conducteur comme UO_2 .

Il est donc nécessaire d'évaluer cette résistance de chute ohmique R . La méthode choisie pour mesurer cette résistance est la méthode du courant interrompu. Cette méthode (Figure H. 1) est basée sur l'interruption du courant durant l'enregistrement d'un voltampérogramme. En effet, si la mesure est stoppée durant un court intervalle de temps lors du balayage de potentiel, le potentiel décroît jusqu'à atteindre sa valeur d'équilibre. Ensuite, grâce à une extrapolation linéaire entre deux points enregistrés, il est possible de déterminer la valeur de IR correspondante au potentiel compensé et donc d'obtenir R [Bedioui 1999, Luht 1998].

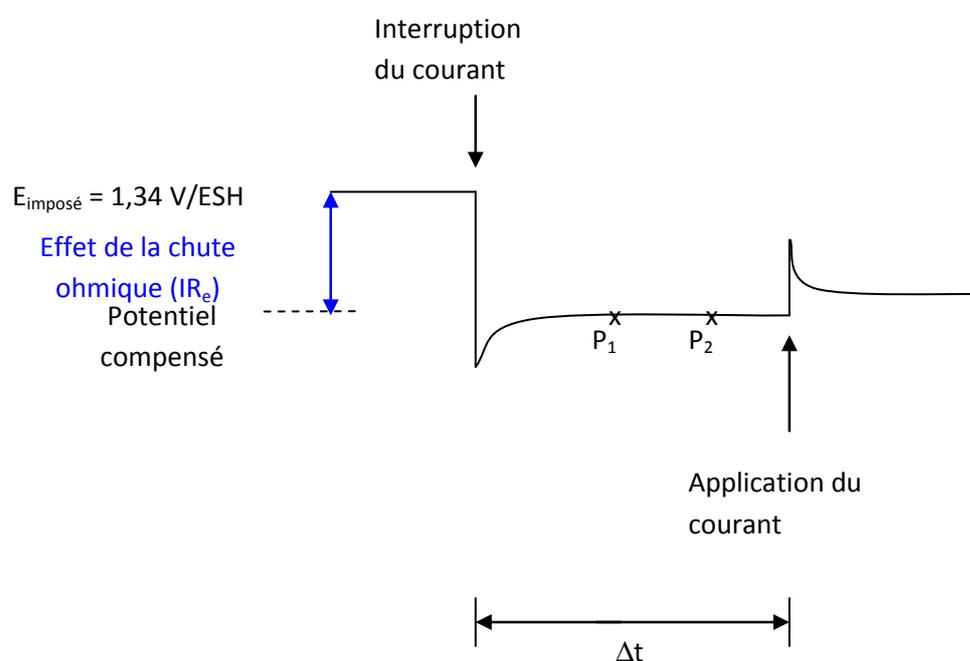


Figure H. 1: Schéma du principe de la méthode du courant interrompu [Luht 1998]

Le Tableau H. 1 répertorie les conditions appliquées lors de la méthode du courant interrompu.

Tableau H. 1 : Conditions expérimentales de la méthode du courant interrompu

E	1 V/ref
I	de l'ordre de 100 μ A
$t_{\text{interruption}}$	0,01 s

La correction de chute ohmique est déterminée avant chaque voltammétrie linéaire ou cyclique. La méthode du courant interrompu nécessitant l'imposition d'un potentiel élevé avant l'enregistrement des courbes I-E, il est donc nécessaire de vérifier que cette méthode n'interfère par sur le système électrochimique. Pour cela, la quantité d'U(VI) présente en solution est mesurée avant et après l'application de la méthode. Les concentrations en U(VI) obtenues pour plusieurs solutions, dosées par fluorescence, sont reportées dans le Tableau H. 2 suivant.

Tableau H. 2 : Concentrations en U(VI) dosées par fluorescence dans les solutions avant et après la méthode du courant interrompu

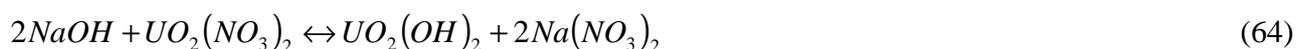
		[U(VI)] mol/L
Solution N°1	Avant I-interrupt	$(2,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
	Après I-interrupt	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
Solution N°2	Avant I-interrupt	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
	Après I-interrupt	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Solution N°3	Avant I-interrupt	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
	Après I-interrupt	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Solution N°4	Avant I-interrupt	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
	Après I-interrupt	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Solution N°5	Avant I-interrupt	$(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
	Après I-interrupt	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$

Les résultats montrent que l'écart entre les deux concentrations, avant et après la mesure, est faible et compris dans l'incertitude de la mesure. Donc, la méthode du courant interrompu n'a pas d'effet significatif sur le système électrochimique.

Annexe I – Préparation de la solution d' $UO_2(CF_3SO_3)_2$

La préparation de cette solution de triflate d'uranyle ($UO_2(CF_3SO_3)_2$) est réalisée en deux étapes à partir d'une solution de nitrate d'uranyle ($UO_2(NO_3)_2$) à 0,1 mol/L.

La première étape consiste à neutraliser la totalité des ions nitrate (NO_3^-) à partir d'une solution de NaOH 0,1 mol/L en excès. Cette neutralisation permet de former une espèce $UO_2(OH)_2$, de couleur jaune en solution, selon la réaction suivante :



La quantité de NaOH ajoutée à la solution conduit à l'augmentation du pH jusqu'à une valeur proche de 9. Pour éviter la formation d'espèces carbonatées à ce pH, cette étape est réalisée sous bullage d'argon.

La seconde étape consiste à récupérer cette phase de couleur jaune, exempte d'ions NO_3^- , et de neutraliser la quantité d' OH^- à partir d'un excès en solution d'acide triflique (HCF_3SO_3) à 0,1 mol/L, selon la réaction suivante :



Annexe J – Rappel de cinétique électrochimique

I - Loi de Butler-Volmer

Soit la réaction électrochimique suivante :



Avec k_a la constante de vitesse aller (m/s) et k_r la constante de vitesse retour (m/s).

D'après la loi de Faraday, la vitesse réactionnelle v d'un système est définie selon l'équation suivante :

$$v = \frac{I}{nFS} = \frac{J}{nF} = k_r(E)C_{Red}^0 - k_a(E)C_{Ox}^0 \quad (67)$$

Avec I le courant (A), n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96485,309 C/mol), S la surface de l'électrode (m²), J la densité de courant (A/m²), C_i^0 la concentration de l'espèce i à l'électrode (mol/m³).

Les constantes de vitesse k_a et k_r dépendent du potentiel et sont définies selon les équations suivantes :

$$k_r(E) = k_s^0 \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right) \quad (68)$$

$$k_a(E) = k_s^0 \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right) \quad (69)$$

A partir des équations (67), (68) et (69), on obtient l'expression de la densité de courant :

$$J = nF \left[k_s^0 C_{Red}^0 \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right) - k_s^0 C_{Ox}^0 \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right) \right] \quad (70)$$

On introduit la densité de courant d'échange J_0 pour laquelle le potentiel est égal au potentiel d'équilibre. A ce potentiel, le courant est nul et il n'y a pas de gradient de concentration à la surface de l'électrode :

$$J_0 = nF k_s^0 C_{Red}^* \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} (E_{eq} - E^0)\right) = nF k_s^0 C_{Ox}^* \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E_{eq} - E^0)\right) \quad (71)$$

En introduisant la densité de courant d'échange définie par l'équation (80) dans l'expression de la densité de courant définie par l'équation (70), on obtient la loi de Butler-Volmer :

$$J = J_0 \left[\frac{C_{Red}^0}{C_{Red}^*} \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} (E - E_{eq})\right) - \frac{C_{Ox}^0}{C_{Ox}^*} \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E - E_{eq})\right) \right] \quad (72)$$

Pour un courant donné, il existe une différence entre la tension de cellule théorique calculée par la loi de Nernst et la valeur observée expérimentalement. Cette différence est appelée surtension :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (73)$$

L'équation peut se simplifier lorsque C_i^0 est peu différent de C_i^* . Cette condition est réalisée pratiquement si la solution est agitée vigoureusement ou si l'intensité du courant est assez faible :

$$J = J_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (74)$$

II - Détermination des paramètres J_{corr} et α à partir de l'approximation de Tafel

Dans le cas où le transfert de charge est considéré comme le processus limitant et que les concentrations des espèces en solution sont considérées comme constantes, l'équation reliant le courant au potentiel pour un couple Ox/Red est l'équation de Butler-Volmer qui s'écrit :

$$J = J_0 \left[\frac{C_{red}^0}{C_{red}^*} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \frac{C_{ox}^0}{C_{ox}^*} \exp\left(- \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (31)$$

L'équation (31) se simplifie lorsque $C_i(0,t)$ est peu différent de C_i^* , condition réalisée en pratique si la solution est agitée ou si l'intensité du courant est assez faible :

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(- \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (75)$$

Dans le cas de la corrosion électrochimique, le potentiel d'abandon de l'électrode métallique plongée dans une solution est un potentiel mixte appelé potentiel de corrosion E_{corr} . A ce potentiel, le courant total qui s'écoule est nul car les composantes anodique J^a et cathodique J^c se compensent exactement. On appelle densité de courant de corrosion J_{corr} la valeur commune de J^a et J^c au potentiel de corrosion, son expression est :

$$J_{corr} = J_0^a \exp\left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} \eta_{corr_a}\right) = J_0^c \exp\left(-\frac{(1-\alpha_c) n_c F}{RT} \eta_{corr_c}\right) \quad (76)$$

J_{corr} pour un métal au contact d'un électrolyte renseigne sur la cinétique de corrosion. Elle peut s'estimer grâce au tracé des courbes I-E et à leur exploitation selon la méthode de Tafel, qui est valide si E_{corr} est suffisamment différent de $E_{\text{éq}}^a$ et $E_{\text{éq}}^c$.

Pour la branche anodique, la polarisation peut s'écrire en fonction du logarithme de la densité de courant tel que :

$$\eta = a_a + b_a \log J \quad (77)$$

Avec les coefficients de Tafel suivants :

$$a_a = -\frac{2,3RT \log J_{corr}}{\alpha_a n_a F} \quad (78)$$

$$b_a = \frac{2,3RT}{\alpha_a n_a F} \quad (79)$$

En ce qui concerne la branche cathodique, la surtension s'écrit :

$$\eta = a_c + b_c \log J \quad (80)$$

Avec les coefficients de Tafel suivants :

$$a_c = \frac{2,3RT \log J_{corr}}{(1-\alpha_c) n_c F} \quad (81)$$

$$b_c = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha_c) n_c F} \quad (82)$$

Dans le cas où l'approximation de Tafel est applicable, la densité de courant de corrosion peut être déterminée graphiquement comme le montre la Figure J. 1.

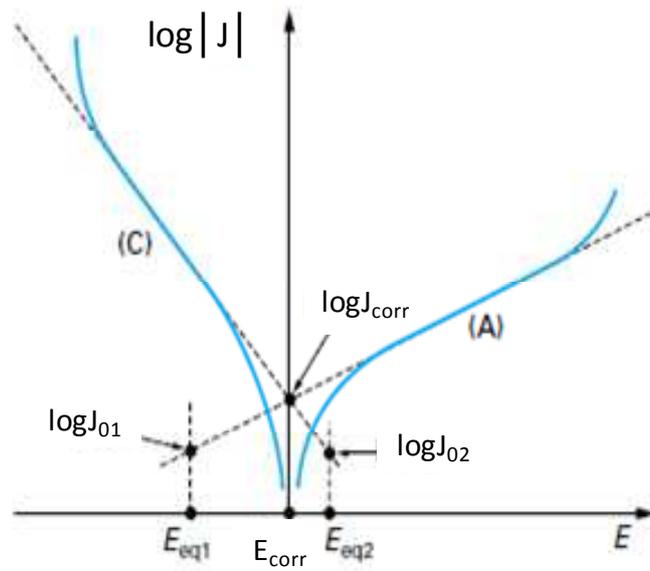


Figure J. 1 : Détermination de E_{corr} , J_{corr} et α à partir de l'approximation de Tafel [Devilliers 2007]

Annexe K – Vérification des hypothèses : U(V) est une espèce hydroxylée par Spectroscopie de Photoélectrons X et U(V) est une espèce adsorbée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

I - Vérification de la première hypothèse par XPS : U(V) est une espèce hydroxylée

L'hypothèse que l'espèce U(V) soit une espèce hydroxylée, est tirée de la littérature [Nicol 1975, Santos 2004, Santos 2006-a, Keech 2008]. Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse par XPS en réalisant une comparaison des spectres de l'O-1s et de l'U-4f_{7/2} à différents potentiels afin de voir si une corrélation entre OH⁻ et U(V) existe.

Une caractérisation de la surface d'UO₂ après imposition de différents potentiels pendant 1 heure est réalisée afin de comparer la proportion d'OH⁻, déterminée à partir du pic à 531 eV du spectre O-1s (Figure K. 1) ainsi que la proportion d'U(V), déterminée à partir du spectre U-4f_{7/2}.

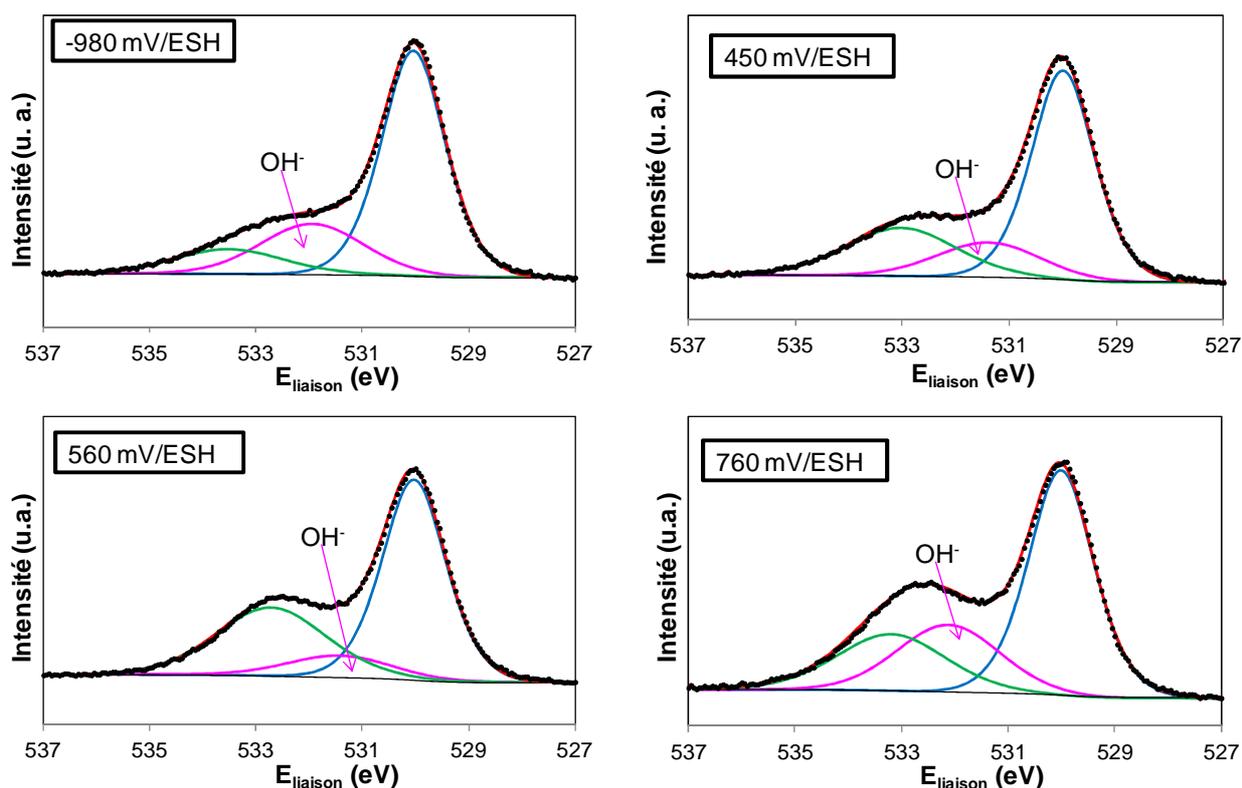


Figure K. 1 : Recomposition des pics O-1s du spectre XPS obtenus sur UO₂ après imposition pendant 1 heure à - 980 mV/ESH, 450 mV/ESH, 560 mV/ESH et 760 mV/ESH

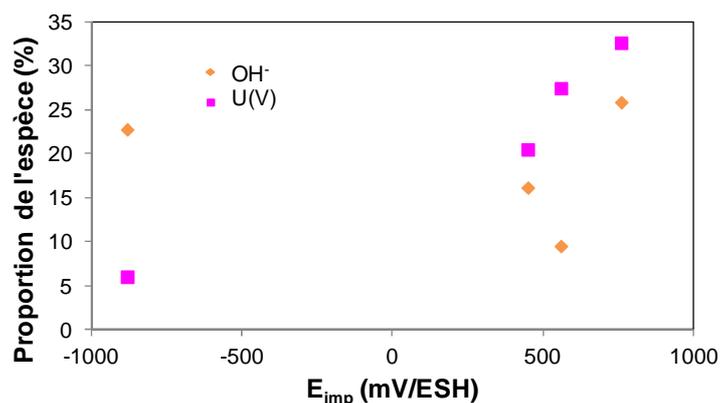


Figure K. 2 : Evolution des % OH^- et U(V) à la surface d' UO_2 en fonction du potentiel imposé (mV/ESH) pendant 1 heure

La caractérisation de ces deux composantes (Figure K. 2) montre que la proportion d'U(V) augmente à la surface du matériau en fonction du potentiel alors que la proportion d' OH^- semble rester constante aux environs de 20%. De ce fait, il semblerait que l'essai réalisé à 560 mV/ESH montrant une proportion plus faible d' OH^- soit un artéfact de mesure plutôt qu'une véritable tendance.

Cette méthode est aussi utilisée par Santos *et al.* afin de mettre en évidence cette espèce hydroxylée. Leur étude à pH 9,5 montre que le pic O-1s caractéristique des OH^- augmente, dans des proportions de l'ordre de 30 à 40 %, avec le potentiel tout comme les pics U-4f_{7/2} caractéristique de l'U(V) et de l'U(VI). Il est donc difficile d'attribuer l'augmentation de ce pic O-1s uniquement à l'augmentation de l'espèce U(V) à la surface du matériau [Santos 2004]. De plus, l'écart de pH entre notre étude réalisée à pH 3 et celle de Santos *et al.* réalisée à pH 9,5 peut peut-être expliquer cette différence.

Bien que la corrélation entre U(V) et OH^- soit peu évidente pour nos essais, nous avons choisi de nous appuyer sur les données existantes de la littérature et de considérer l'espèce UO_2OH comme espèce intermédiaire d'U(V) à la surface du matériau.

II - Vérification de la seconde hypothèse par SIE : U(V) est une espèce adsorbée à la surface du matériau

II.1 - Principe de la SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à enregistrer la réponse d'une électrode lorsqu'on impose une perturbation sinusoïdale d'amplitude relativement faible du potentiel, en fonction de la fréquence de la perturbation d'entrée. La mesure s'effectue à potentiel

de polarisation constant, dès que l'interface a atteint un état stationnaire, en faisant varier la fréquence d'analyse dans un large domaine de fréquences. On répète ensuite cette mesure tout au long de la courbe courant-tension dans le domaine de potentiel étudié. L'impédance contient des informations sur les processus qui se déroulent à l'interface (réactions électrochimiques et chimiques, diffusion,...) et sur sa structure.

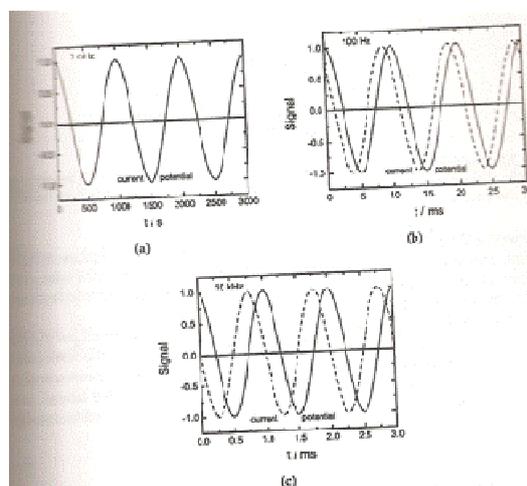


Figure K. 3 : Réponse en densité de courant à la perturbation sinusoïdale du potentiel en fonction de la fréquence a) 1 mHz, b) 100 Hz et c) 10 kHz.

Le diagramme de Nyquist ($-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$), tracé dans un plan complexe, permet d'accéder à différents paramètres :

- en limite haute fréquence, on détermine la résistance de l'électrolyte,
- en limite basse fréquence, on détermine la résistance de transfert de charge,
- en haute fréquence, on trouve une boucle capacitive liée à la mise en parallèle de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche,
- au plus basse fréquence, on peut trouver des demi-cercles capacitif ou inductif qui représentent les relaxations des intermédiaires de réaction, des boucles capacitives de diffusion caractérisées par des parties à 45° par rapport à l'axe réel, des résistances négatives dans le cas de passivation...

Les techniques électriques sont en général les techniques les mieux adaptées pour une étude in situ de l'interface électrochimique. Classiquement, la présence d'une espèce adsorbée est caractéristique sur les diagrammes de Nyquist obtenus par SIE (Figure K. 4) si le matériau est homogène et peu poreux.

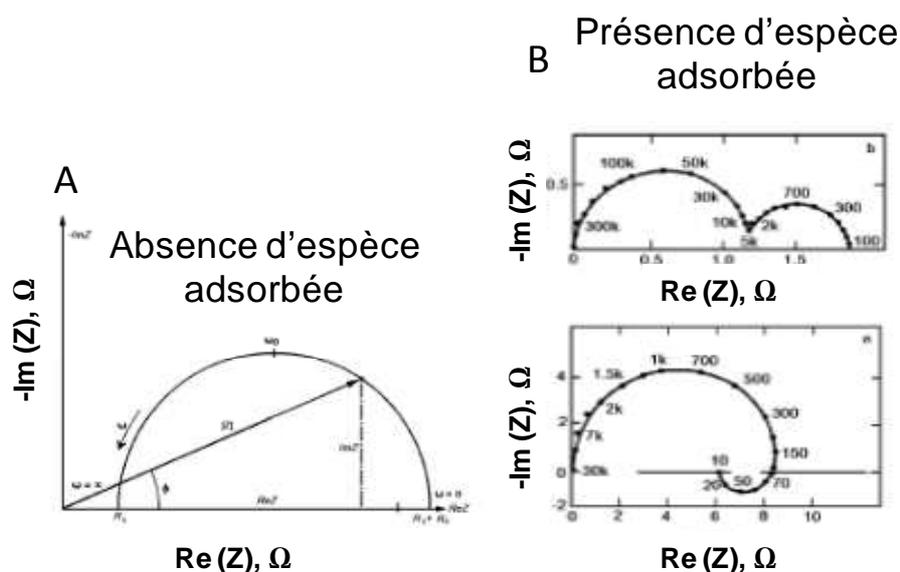


Figure K. 4 : Diagrammes d'impédance présentant A) une seule boucle capacitive, B) deux boucles capacitatives ou une boucle capacitive et une boucle inductive

La boucle capacitive présentée Figure K. 4A n'est pas caractéristique d'une espèce adsorbée contrairement à la boucle inductive présentée Figure K. 4B.

II.2 – Etude du matériau UO_2 par SIE

L'hypothèse que l'espèce U(V) soit une espèce U(V) adsorbée à la surface du matériau, comme indiquée dans la littérature [Nicol 1975, Santos 2004, Santos 2006-a, Keech 2008], est vérifiée à l'aide de la SIE. Pour cela, une étude qualitative, dans les différentes zones de prédominance des espèces U(IV) (-90 mV/ESH), U(V) (420 mV/ESH) et U(VI) (550 mV/ESH), est effectuée. La Figure K. 5 présente une courbe Intensité-Potentiel obtenue par voltammétrie cyclique sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans $NaCF_3SO_3$ 0,1 mol/L à $v = 1\text{ mV/s}$ et $\omega = 300\text{ tr/min}$ qui permet de situer les potentiels que nous avons choisis pour cette étude.

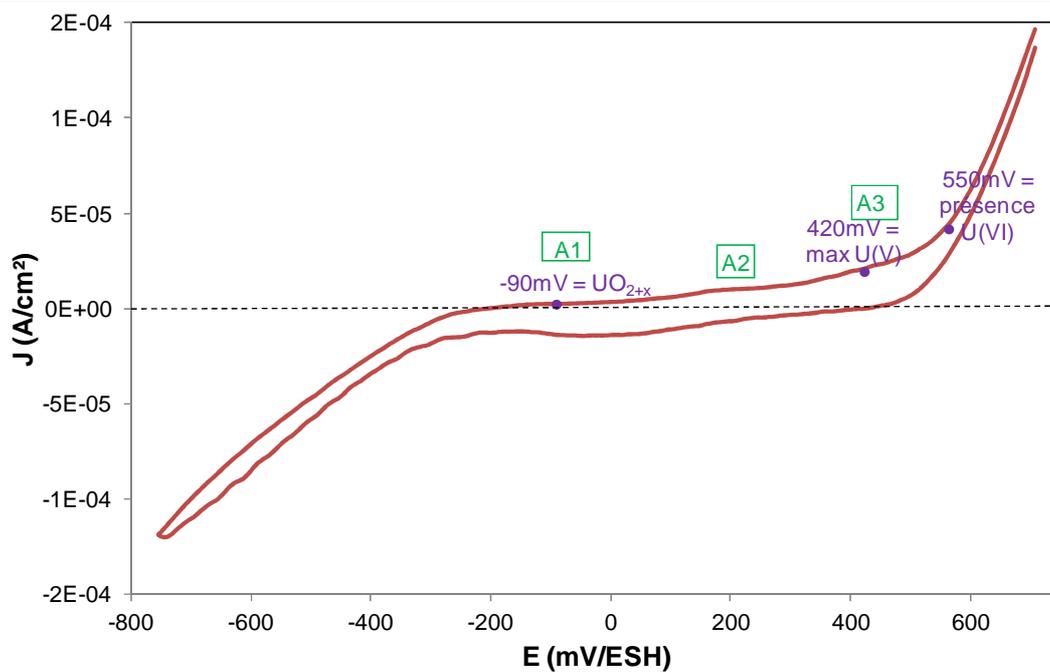


Figure K. 5 : Voltammogramme réalisé sur une électrode à disque tournant d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L à $\text{pH} = 3$, $v = 1$ mV/s et $\omega = 300$ tr/min.

La Figure K. 6 présente les diagrammes d'impédance obtenus pour ces trois potentiels.

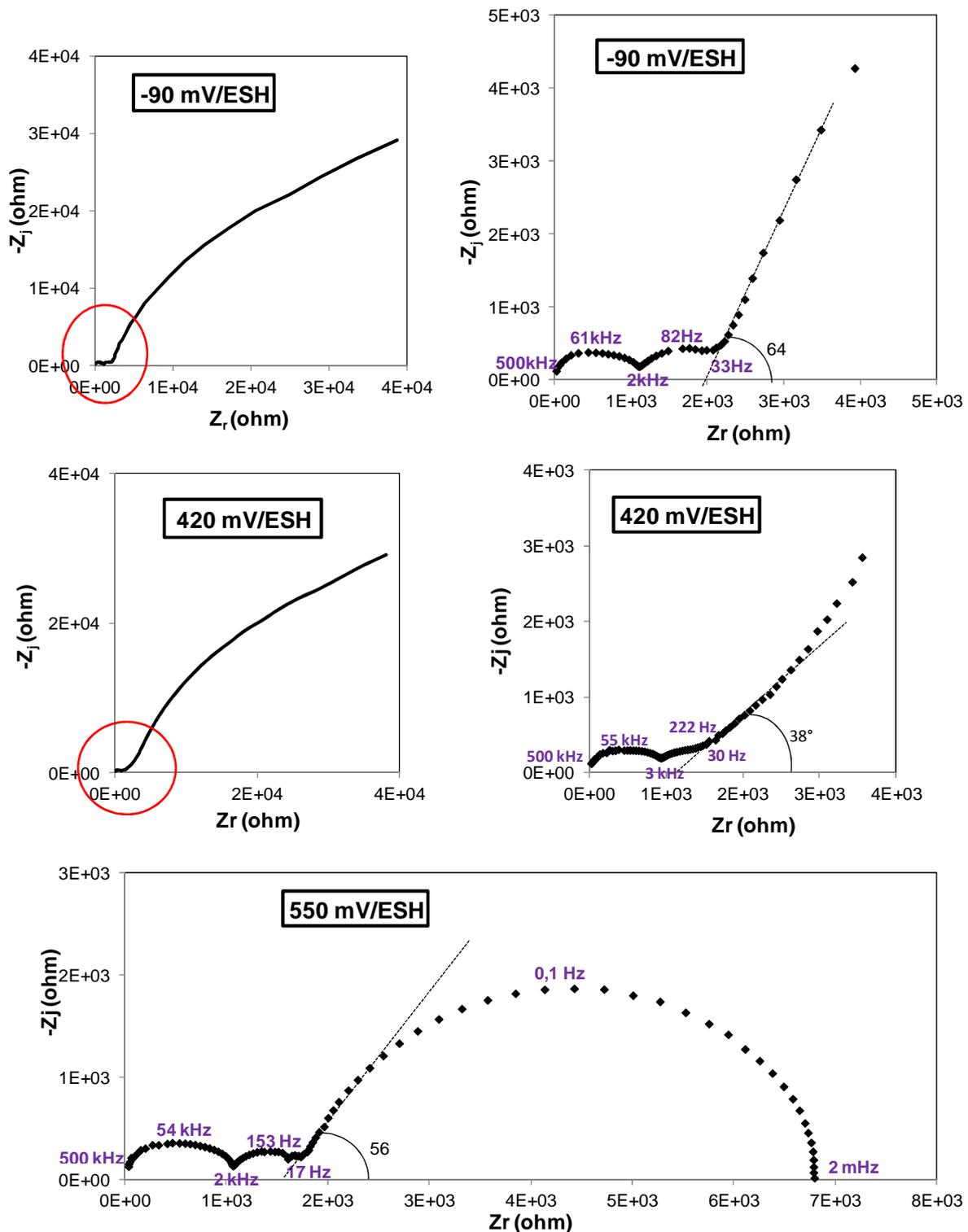


Figure K. 6 : Diagrammes de Nyquist obtenus par SIE à -90 mV/ESH, 420 mV/ESH et 550 mV/ESH

- Dans la zone de prédominance d' $U(IV)$, deux boucles sont observées de 500 kHz à 3 kHz et de 3 kHz à 30 Hz, suivies d'une augmentation de $-Z_j$. Cette droite, à partir de 30 Hz, présente un angle de 64° avec l'axe Z_r , elle n'est donc pas caractéristique d'une diffusion (angle de 45°). Comme on pouvait s'y attendre, dans le domaine de

prédominance d'U(IV), aucune boucle caractéristique d'une espèce adsorbée n'est observée.

- Dans la zone de prédominance d'U(V), les deux mêmes boucles sont observées dans les mêmes domaines de fréquence que précédemment et sont suivies d'une augmentation de $-Z_j$. Cette droite présente un angle de 38° par rapport à l'axe Z_r , elle n'est donc pas caractéristique d'une diffusion. A nouveau, aucune boucle caractéristique d'une espèce adsorbée n'est observée alors que l'on se trouve dans le domaine d'existence d'U(V).
- Dans la zone de prédominance d'U(VI), trois boucles sont observées. Les deux premières correspondent aux deux boucles observées à -90 et 420 mV/ESH. En revanche, la nature de la troisième boucle n'a pas été déterminée à partir de cette simple analyse qualitative.

Nous avons répertorié dans le Tableau K. 1 les caractéristiques observées sur ces diagrammes.

Tableau K. 1 : Caractéristiques observées sur les diagrammes d'impédances présentés Figure K. 6

	Domaine fréquence	Fréquence maximale	Capacité calculée
- 90 mV/ESH			
1^{ère} boucle	500 à 2,2 kHz	55,1 kHz	0,008 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
2^{ème} boucle	2,2 kHz à 33 Hz	222 Hz	7,77 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
420 mV/ESH			
1^{ère} boucle	500 à 2,9 kHz	55,1 kHz	0,01 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
2^{ème} boucle	2,9 kHz à 30 Hz	222 Hz	3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
550 mV/ESH			
1^{ère} boucle	500 à 1,7 kHz	54 kHz	0,01 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
2^{ème} boucle	1,7 kHz à 17 Hz	153 Hz	5,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
3^{ème} boucle	17 Hz à 2 mHz	0,13 Hz	866 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

La capacité est calculée à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{1}{2\pi f R} \quad (83)$$

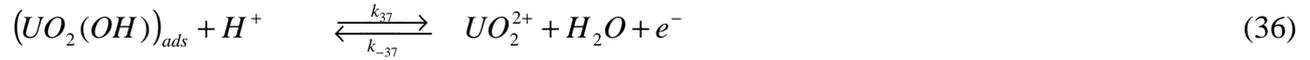
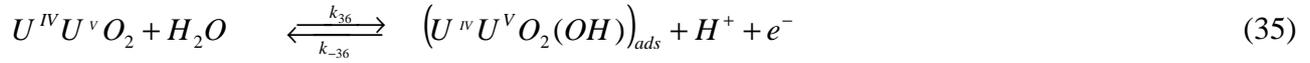
L'ordre de grandeur d'une capacité de double couche, c'est-à-dire d'une réaction de transfert de charge, est de 1 à 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. L'ordre de grandeur d'une capacité caractéristique d'un film d'oxyde est de 0,01 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

En fonction des domaines de fréquences et des capacités calculées pour chaque boucle, il est possible d'avoir une idée sur l'origine de cette boucle. En effet, à partir des ordres de grandeur indiqués précédemment, nous estimons que pour les trois potentiels étudiés, la première boucle est caractéristique d'un film d'oxyde et que la seconde boucle est caractéristique d'une capacité de double couche.

La présence de l'espèce U(V) adsorbée, à l'aide d'une simple étude qualitative réalisée par SIE semble difficile à vérifier. Nous avons tout de même choisi de nous appuyer sur les données existantes de la littérature et de garder U(V)ads comme état caractéristique de l'intermédiaire de surface U(V).

Annexe L - Mise en équation du mécanisme proposé pour l'oxydation/dissolution du dioxyde d'uranium à pH 3 en milieu non-complexant

Le mécanisme proposé est un mécanisme en deux étapes électrochimiques :



L'expression du courant associé à l'étape (35) s'écrit :

$$j_{35} = k_{35}(1 - \theta) - k_{-35}(\theta - \gamma)C_{H^+} \quad (41)$$

L'expression du courant associé à l'étape (36) s'écrit :

$$j_{36} = k_{36}\theta C_{H^+} - k_{-36}C_{UO_2^{2+}} \quad (42)$$

La vitesse globale de formation d' $U^{IV}U^V O_2(OH)$ est donnée par :

$$\beta \frac{d(\theta - \gamma)}{dt} = k_{35}(1 - \theta) - k_{-35}(\theta - \gamma)C_{H^+} - k_{36}(\theta - \gamma)C_{H^+} + k_{-36}C_{UO_2^{2+}} \quad (43)$$

A l'état stationnaire, $\beta \frac{d(\theta - \gamma)}{dt} = 0$, l'équation (43) devient :

$$k_{35} + k_{-35}\gamma C_{H^+} + k_{36}\gamma C_{H^+} + k_{-36}C_{UO_2^{2+}} = \theta(k_{35} + k_{-35}C_{H^+} + k_{36}C_{H^+}) \quad (84)$$

De l'équation (84), on obtient :

$$\theta = \frac{k_{35} + k_{-35}\gamma C_{H^+} + k_{36}\gamma C_{H^+} + k_{-36}C_{UO_2^{2+}}}{k_{35} + k_{-35}C_{H^+} + k_{36}C_{H^+}} \quad (44)$$

L'expression du courant total s'obtient à partir des équations (41) et (42) :

$$J = k_{35}(1 - \theta) - k_{-35}(\theta - \gamma)C_{H^+} + k_{36}\theta C_{H^+} - k_{-36}C_{UO_2^{2+}} \quad (85)$$

$$J = k_{35} + k_{-35}\gamma C_{H^+} - k_{-36}C_{UO_2^{2+}} - \theta(k_{35} + k_{-35}C_{H^+} - k_{36}C_{H^+}) \quad (86)$$

En substituant l'équation (44) dans l'équation (86), on obtient :

$$J = k_{35} + k_{-35}\gamma C_{H^+} - k_{-36}C_{UO_2^{2+}} - \frac{k_{35} + k_{-35}\gamma C_{H^+} + k_{36}\gamma C_{H^+} + k_{-36}C_{UO_2^{2+}}}{k_{35} + k_{-35}C_{H^+} + k_{36}C_{H^+}} (k_{35} + k_{-35}C_{H^+} - k_{36}C_{H^+}) \quad (87)$$

$$J = \frac{(k_{35} + k_{-35}\gamma C_{H^+} - k_{-36}C_{UO_2^{2+}})(k_{35} + k_{-35}C_{H^+} + k_{36}C_{H^+}) - (k_{35} + k_{-35}\gamma C_{H^+} + k_{36}\gamma C_{H^+} + k_{-36}C_{UO_2^{2+}})(k_{35} + k_{-35}C_{H^+} - k_{36}C_{H^+})}{k_{35} + k_{-35}C_{H^+} + k_{36}C_{H^+}}$$

$$J = \frac{2(k_{35}k_{36}C_{H^+} - k_{35}k_{-36}C_{UO_2^{2+}} - k_{-35}k_{-36}C_{UO_2^{2+}}C_{H^+}) - k_{35}k_{36}\gamma C_{H^+} + k_{-35}k_{36}\gamma C_{H^+}^2 + k_{36}^2\gamma C_{H^+}^2}{k_{35} + k_{-35}C_{H^+} + k_{36}C_{H^+}} \quad (45)$$

Annexe M - Mise en équation du mécanisme proposé par Nicol et Needses [Nicol 1975]

Nicol et Needses ont proposé le mécanisme suivant pour décrire l'oxydation/dissolution de l' UO_2 en milieu non-complexant :



Nous définissons les paramètres k'_i de la façon suivante :

$$k'_1 = J_1 \exp(\alpha_1 f(E - E_{corr})) \quad (48)$$

$$k'_{-1} = J_1 \exp(-(1 - \alpha_1) f(E - E_{corr})) \quad (49)$$

$$k'_2 = J_2 \exp(\alpha_2 f(E - E_{corr})) \quad (50)$$

Avec J_1 : densité de courant d'échange de la première réaction électrochimique (A/cm²)

J_2 : densité de courant d'échange de la seconde réaction électrochimique (A/cm²)

Les expressions du courant associé aux étapes (1) et (2) s'écrivent :

$$j_1 = k'_1(1 - \theta_1) - k'_{-1}\theta_1 C_{H^+} \quad (88)$$

$$j_2 = k'_2\theta_1 \quad (89)$$

La vitesse globale de formation de l'espèce UO_2OH est donnée par :

$$\beta_1 \frac{d(\theta_1)}{dt} = k'_1(1 - \theta_1) - k'_{-1}\theta_1 C_{H^+} - k'_2\theta_1 \quad (90)$$

En appliquant les conditions d'état stationnaire $\beta \frac{d\theta}{dt} = 0$ à l'équation (90), on obtient :

$$k'_1 = \theta_1 (k'_{-1} C_{H^+} + k'_2 + k'_1) \quad (91)$$

$$\theta_1 = \frac{k'_1}{k'_{-1} C_{H^+} + k'_2 + k'_1} \quad (92)$$

On obtient ainsi l'expression du courant total $J = j_1 + j_2$ à partir des équations (88) et (89) qui est :

$$J = k_1'(1 - \theta_1) - k_{-1}'\theta_1 C_{H^+} + k_2'\theta_1 \quad (93)$$

$$J = k_1' + \theta_1(k_2' - k_1' - k_{-1}'C_{H^+}) \quad (94)$$

En substituant (92) dans l'équation (94), on obtient :

$$J = k_1' + \frac{k_1'k_1(k_2' - k_1' - k_{-1}'C_{H^+})}{k_{-1}'C_{H^+} + k_2' + k_1'} \quad (95)$$

$$J = \frac{k_1'(k_{-1}'C_{H^+} + k_2' + k_1') + k_1'(k_2' - k_1' - k_{-1}'C_{H^+})}{k_{-1}'C_{H^+} + k_2' + k_1'} \quad (96)$$

$$J = \frac{2k_1'k_2'}{k_{-1}'C_{H^+} + k_2' + k_1'} \quad (51)$$

Annexe N – Evaluation de la concentration en Tris suffisante pour maintenir un pouvoir tampon

Différents tests ont été réalisés afin de déterminer la quantité minimale de Tris à ajouter en solution pour avoir un pouvoir tampon suffisant pour fixer le pH et afin d'éviter de perturber le signal électrochimique.

Les tests ont été réalisés pour une valeur de pH proche de 8,5. Nous avons donc fait l'hypothèse que le pouvoir tampon pour fixer le pH à 8,5 était le même que pour fixer le pH à 7,5.

Le Tableau N. 1 présente ces différents tests.

Tableau N. 1 : Mise en évidence du pouvoir tampon du Tris

[Tris] (mol/L)	1.10^{-4}	5.10^{-4}	1.10^{-3}	5.10^{-3}
% [Tris]/I	0,1	0,5	1	5
pH calculé	$8,5 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,1$
pH mesuré	$9,5 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,1$

Lorsque la quantité de Tris à ajouter en solution est inférieure à 0,5 % de la force ionique de la solution, le pouvoir tampon n'est pas suffisant pour fixer le pH à 8,5. Tandis que lorsque la quantité de Tris est supérieure à 1 % de la force ionique de la solution, le pouvoir tampon est suffisant.

Donc, afin de minimiser la quantité de Tris en solution tout en gardant un pouvoir tampon maximal, nous avons choisi de la fixer à 1 % de la force ionique de la solution.

Annexe O – Détermination de l'eau synthétique simulant les conditions de stockage

Dans un premier temps, la quantité de cations d'intérêts (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+) présents dans la MX80 a été évaluée à l'aide d'une mesure par déplacement du chlorure de césium²⁸ afin de déterminer la Capacité d'Echange Cationique (CEC exprimé en quantité de charge par unité de masse (méq/100g)) de la MX80. Cette CEC met en évidence les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis des cations, elle est définie comme la concentration totale de sites superficiels de l'argile disponible aux cations. D'après ces mesures, il a été mis en évidence que la CEC de 83,5 méq/100g est principalement due au cation Na^+ et donc que cette argile est essentiellement sodique. Ces observations sont en accord avec les observations faites par Sauzeat *et al.* lors de la caractérisation de ce lot de MX80 que nous utilisons pour nos expériences [Sauzeat 2002].

L'objectif est de déterminer la composition de l'eau synthétique, après 48 heures d'équilibration avec la phase argileuse MX80. Au préalable, un calcul au moyen du logiciel PHREEQC²⁹ a permis d'estimer la concentration de chaque ion dans la solution en équilibre avec l'argile.

Pour trouver un juste compromis entre la réalité du stockage géologique et la faisabilité des essais, le choix entre trois eaux de départ, dont la composition est présentée Tableau O. 1, à mettre en équilibre avec MX80 est possible :

- eau N°1 : eau des argilites du Callovo-Oxfordien (Cox) représentant l'eau des sites interstitiel du site de stockage français [Gaucher 2007],
- eau N°2 : eau contenant les ions majeurs de l'eau du Cox (Na^+ , Cl^-) et l'ion pouvant complexer l'uranium dans ces conditions (HCO_3^-),
- eau N°3 : eau contenant uniquement les ions majeurs de l'eau du Cox (Na^+ , Cl^-),

²⁸ Le césium est le cation qui a le plus d'affinité avec les sites de sorption d'une phase argileuse. C'est pourquoi mettre en contact la MX80 avec une solution de CsCl permet de déplacer les cations de la phase argileuse vers la solution, au profit du césium. Ensuite, une mesure par chromatographie ionique permet de connaître la concentration des différents cations présents initialement dans la MX80.

²⁹ Version 2.17.01 « A hydrogeochemical transport model by D.L. Parkhurst and C.A.J. Appelo.

Tableau O. 1 : Composition des trois eaux de départ possible pour la détermination de l'eau synthétique

[espèces ioniques] (10^{-3} mol/L)	Eau N°1	Eau N°2	Eau N°3
Na ⁺	45,6	41,0	41,0
K ⁺	1,0		
Mg ²⁺	6,7		
Ca ²⁺	7,4		
HCO ₃ ⁻	3,3	3,3	
Cl ⁻	41,0	41,0	41,0
SO ₄ ²⁻	15,6		

Le principe est de mettre en équilibre ces trois eaux avec MX80 pendant 48 heures et de comparer la concentration de chaque ion après dosage par chromatographie ionique et spectroscopie UV-visible pour les ions HCO₃⁻. Ces techniques sont détaillées dans le chapitre II. Ces essais ont été réalisés plusieurs fois afin de vérifier la reproductibilité des mesures. De ces trois eaux, il semblerait que l'eau la plus représentative des conditions de stockage français soit l'eau synthétique réalisée à partir de l'eau du Cox. Cependant, la présence d'autres ions que les carbonates, en quantité plus importante dans l'eau du Cox (Tableau O. 1) pourrait exercer une influence sur le signal électrochimique lors de l'étude de l'oxydation de l'UO₂. C'est pourquoi une comparaison de la solution à l'équilibre avec la MX80 et ces trois eaux permettra de choisir une eau synthétique adéquate pour l'étude de l'oxydation d'UO₂ dans des conditions proches du stockage français. La concentration de chaque ion de cette eau synthétique doit rester proche de l'eau en équilibre entre la MX80 et l'eau du Cox tout en minimisant la quantité des ions secondaires (K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ et SO₄²⁻).

Tableau O. 2 : Comparaison de la composition des différentes eaux en équilibre avec la MX80 pendant 48 heures

[espèces ioniques]	Calcul	Eau N°1	Eau N°2	Eau N°3
	PHREEQC (10^{-3} mol/L)	+ MX80 (10^{-3} mol/L)	+ MX80 (10^{-3} mol/L)	+ MX80 (10^{-3} mol/L)
Na ⁺	73,0	66,2 ± 2,0	50,4 ± 2,0	47,2 ± 2,0
K ⁺	0,6	1,0 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Mg ²⁺	2,6	2,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Ca ²⁺	1,2	3,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1
HCO ₃ ⁻	4,8	2,0 ± 0,1	3,6 ± 0,1	1,9 ± 0,1
Cl ⁻	41,0	41,7 ± 0,1	42,8 ± 0,1	43,7 ± 0,1
SO ₄ ²⁻	18,2	21,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,6 ± 0,1
pH		8,3 ± 0,1	8,5 ± 0,1	7,5 ± 0,1

Les concentrations des eaux en équilibre avec la MX80, dosées par chromatographie ionique sont similaires à celles obtenues par le calcul réalisé au moyen du logiciel PHREEQC. Ceci indique que la solution est bien en équilibre avec l'argile au bout de 48 heures.

La comparaison de ces eaux présentée dans le Tableau O. 2 montre que Na^+ et Cl^- sont toujours majoritaires mais en quantité supérieure dans l'eau du Cox. L'espèce pouvant complexer l'uranium dans ces conditions et jouer un rôle sur la dissolution de UO_2 , HCO_3^- , est identique dans les eaux N°1 et N°3 et supérieure dans l'eau N°2. Les cations K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} sont quatre à cinq fois supérieurs dans l'eau du Cox et l'anion SO_4^{2-} est environ treize fois supérieur. Ces espèces, même si elles ne forment pas de complexe avec l'uranium dans nos conditions d'essais, peuvent fausser la mesure électrochimique. Donc, il est utile de choisir une solution minimisant ces espèces secondaires. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec une solution de NaCl $4,1 \cdot 10^{-2}$ mol/L (eau N°2) qui minimise les ions minoritaires et où les ions majeurs (Na^+ et Cl^-) et l'agent susceptible de complexer UO_2 dans nos conditions d'essais (HCO_3^-) ont des concentrations similaires à celles obtenues à partir de l'eau du Cox après équilibre.

Annexe P – Dimensionnement du système expérimental pour l'étude du système ternaire

La première proposition du système expérimental consistait à mettre en contact, dans une cellule électrochimique remplie d'eau synthétique, l'électrode d' UO_2 avec une pastille de MX80 maintenue dans la cellule par un support en téflon comme le montre le schéma de la Figure P. 1.

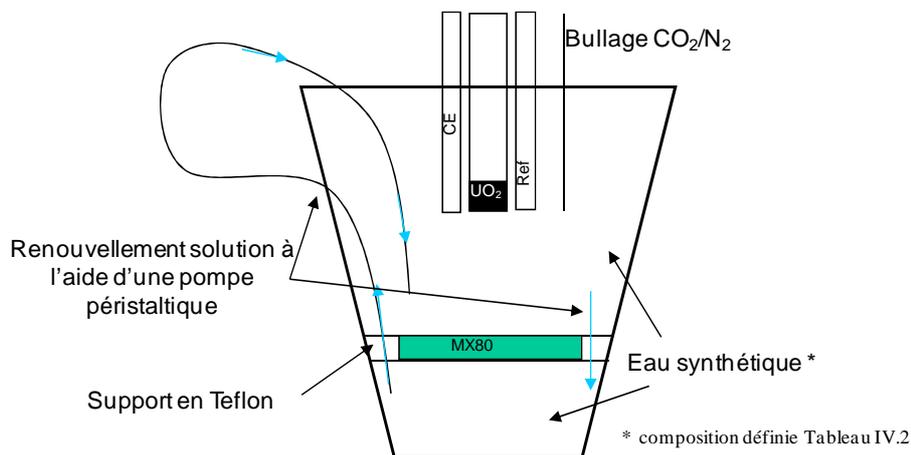


Figure P. 1 : Schéma de la première proposition du dispositif pour l'étude du système ternaire $\text{UO}_2/\text{MX80}/\text{eau}$ synthétique

A partir des contraintes imposées par la cellule électrochimique et à partir des données caractéristiques de la MX80 tirées de la littérature, telles que la densité sèche et la teneur en eau [Andra 2004], le rapport roche/eau (R/E) adapté à notre dispositif expérimental a été estimé à 48 g/L. En effet, selon l'équation (97), pour un volume de solution de 80 mL, la masse de MX80 est de 3,85 g pour une pastille de diamètre 3,6 cm et d'épaisseur 2 mm.

$$m = d(1 + q_{\text{eau}})\pi hr^2 \quad (97)$$

Avec m la masse de phase argileuse (g), d la masse volumique sèche de la MX80 ($1,6 \text{ g/cm}^3$), ρ_{eau} la teneur en eau de la MX80 (18 %), h l'épaisseur de la pastille de MX80 (0,2 cm), r le rayon de la pastille de MX80 (1,8 cm).

En revanche, le problème rencontré avec ce système expérimental est la présence de MX80 sous forme de pastille. En effet, la MX80 est une argile gonflante, et donc la pastille risque de se déliter au cours de l'expérience. C'est pourquoi un autre système expérimental a été imaginé à partir de ce dimensionnement.

Annexe Q – Protocole appliqué au système ternaire

Le protocole appliqué pour l'étude du système ternaire se divise en deux étapes (Figure Q. 1) :

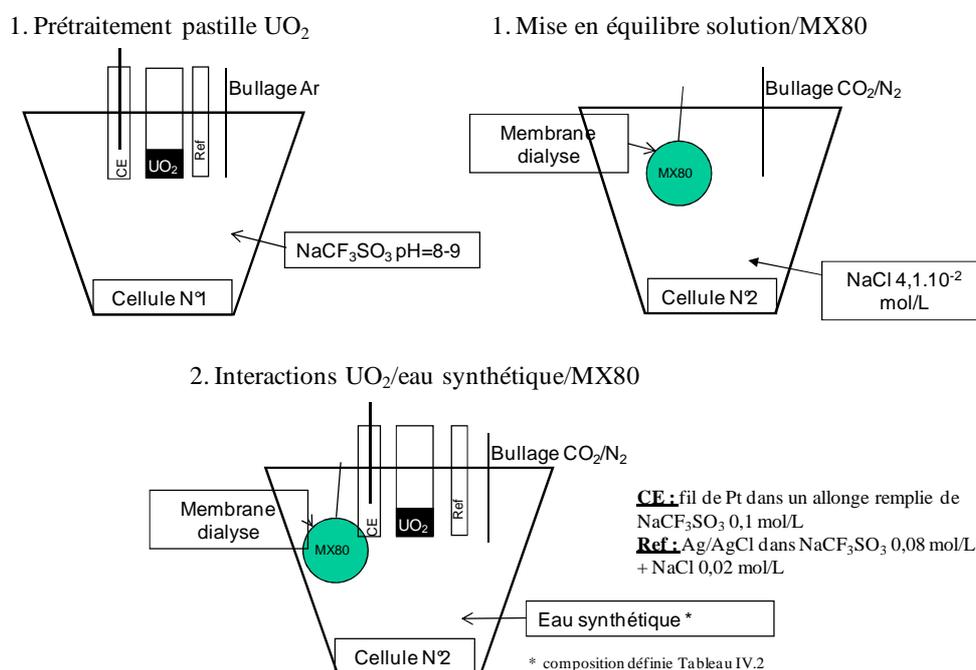


Figure Q. 1 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude du système ternaire

Etape 1 :

- Prétraitement de la pastille d' UO_2 dans NaCF_3SO_3 0,1 mol/L dans la cellule 1, selon le protocole décrit au Chapitre II.
- Préparation de l'eau synthétique dans la cellule N°2, en mettant en équilibre pendant 48 heures la MX80, contenue dans la membrane de dialyse, avec une solution de NaCl $4,1.10^{-2}$ mol/L.

Etape 2 :

- Mise en contact d' UO_2 avec la solution à l'équilibre dans la cellule 2
- Imposition d'un courant afin d'obtenir une concentration en uranium de $4,5.10^{-5}$ mol/L dans la solution. Cette concentration est choisie à $4,5.10^{-5}$ mol/L puisque les essais sur la cinétique de rétention d'U(VI) sur MX80 ont été réalisés à cette concentration. Le courant de $48 \mu\text{A}$ à imposer pendant 2 heures est déterminé par la loi de Faraday (équation 34).
- Attente de l'équilibre entre U(VI) et MX80 (environ 6 jours comme mis en évidence par l'étude sur la cinétique de rétention d'U(VI) sur MX80).
- Mesure électrochimique du système après équilibre via une voltammétrie cyclique afin d'étudier l'oxydation d' UO_2 dans ces conditions.