



HAL
open science

Réactivité de l'eau à la surface des oxydes d'actinide. Modifications surfaciques et radiolyse

Arnaud Deroche

► **To cite this version:**

Arnaud Deroche. Réactivité de l'eau à la surface des oxydes d'actinide. Modifications surfaciques et radiolyse. Chimie analytique. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS112 . tel-02152806

HAL Id: tel-02152806

<https://theses.hal.science/tel-02152806>

Submitted on 11 Jun 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

École doctorale Sciences Chimiques Balard ED 459

Unité de recherche UMR 5257 – Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Réactivité de l'eau à la surface
des oxydes d'actinides.
Modifications surfaciques et radiolyse.

Présentée par Arnaud DEROCHE
Le 26 novembre 2018

Sous la direction de Philippe MOISY

Devant le jury composé de

Claire LE NAOUR, chargé de recherche HDR, CNRS

Rémi BARILLON, professeur HDR, Université de Strasbourg

Rachel CALVET, maître de conférences HDR, IMT Mine Albi

Sergeï NIKITENKO, directeur de recherche HDR, Université de Montpellier

Laurent VENAULT, Ingénieur, Université de Montpellier

Philippe MOISY, CEA HDR, Université de Montpellier

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur (Président)

Tuteur de thèse

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

École doctorale Sciences Chimiques Balard ED 459

Unité de recherche UMR 5257 – Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Réactivité de l'eau à la surface
des oxydes d'actinides.
Modifications surfaciques et radiolyse.

Présentée par Arnaud DEROCHE
Le 26 novembre 2018

Sous la direction de Philippe MOISY

Devant le jury composé de

Claire LE NAOUR, chargé de recherche HDR, CNRS
Rémi BARILLON, professeur HDR, Université de Strasbourg
Rachel CALVET, maître de conférences HDR, IMT Mine Albi
Sergeï NIKITENKO, directeur de recherche HDR, Université de Montpellier
Laurent VENAULT, Ingénieur, Université de Montpellier
Philippe MOISY, CEA HDR, Université de Montpellier

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur (Président)
Tuteur de thèse
Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Résumé

Les oxydes d'actinides sont des matériaux hygroscopiques. L'adsorption de l'eau à leurs surfaces est susceptible d'entraîner des modifications quant à la nature ou à son état. Dans le cas des oxydes à fort débit de dose, viennent s'ajouter les effets de radiolyse de l'eau, entraînant sa décomposition et générant du dihydrogène. Ces deux aspects : étude de surface et radiolyse de l'eau ont été étudiés ici.

L'étude de la génération de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée à la surface a montré que cette génération atteint une concentration stable au bout de plusieurs heures. Cet état stationnaire a été très peu observé, et est absent dans le cas d'humidité importante. Un conditionnement dans une atmosphère contenant du dihydrogène a permis d'observer la consommation du dihydrogène. Ces expériences ont permis de proposer un modèle cinétique basé sur deux réactions de production et de consommation de dihydrogène. La première correspond à la décomposition de l'eau sous l'effet du rayonnement et la seconde à l'oxydation de H_2 . Pour la seconde il est suspecté une réduction partielle du dioxyde avec la formation d'une phase sous-stœchiométrique en surface, cependant aucune technique d'analyse de surface n'a permis de mettre en évidence formellement cette phase.

La chromatographie gazeuse inverse est une technique peu intrusive vis-à-vis des couches d'eau adsorbée du fait des faibles températures et pressions mises en jeu et de l'absence de dépôt d'énergie. Cette technique a été employée sur des oxydes de thorium et d'uranium. Sur oxyde de thorium, il a été observé un impact de la température de calcination, avec un maximum d'énergie de surface pour une calcination à $650^\circ C$. Par ailleurs, il a été montré que la déshydratation de l'oxalate de thorium au fil du temps, impacte la structure de ce sel. Ce phénomène conduit à une modification du dioxyde de thorium après calcination. Cette modification se répercute sur la surface de l'oxyde final par une chute de l'énergie de surface et par une modification sur la répartition des sites d'adsorption en surface. Néanmoins un traitement chimique de l'oxalate permet de retrouver la réactivité de surface et une distribution des sites d'adsorption. L'hydratation de la surface montre une augmentation de l'énergie de surface, mais cette augmentation n'est observée que pour des hydratations de longues durées.

Mots clés : adsorption d'eau, radiolyse, plutonium, chromatographie gaz inverse, thorium, uranium

Abstract

Actinide oxides are hygroscopic materials. The adsorption of water on their surfaces is likely to cause changes in the nature or condition. In the case of oxides with a high dose rate, the effects of radiolysis of the water, causing its decomposition and generating hydrogen, are added. These two aspects: surface study and radiolysis of water were studied here.

The study of the generation of dihydrogen by radiolysis of water adsorbed on the surface has shown that this generation reaches a stable concentration after several hours. This stationary state has been very little observed and is absent in the case of significant humidity. Conditioning in a dihydrogen-containing atmosphere made it possible to observe the consumption of dihydrogen. These experiments made it possible to propose a kinetic model based on two reactions of production and consumption of dihydrogen. The first corresponds to the decomposition of water under the influence of radiation and the second to the oxidation of H₂. For the second it is suspected a partial reduction of the dioxide with the formation of a sub-stoichiometric phase on the surface, however no technique of surface analysis has made it possible to formally highlight this phase.

Inverse gas chromatography is a technique that is not very intrusive with respect to adsorbed water layers due to the low temperatures and pressures involved and the absence of energy deposition. This technique has been used on oxides of thorium and uranium. On thorium oxide, an impact of the calcination temperature was observed, with maximum surface energy for calcination at 650 ° C. Moreover, it has been shown that the dehydration of thorium oxalate over time impacts the structure of this salt. This phenomenon leads to a modification of the thorium dioxide after calcination. This modification affects the surface of the final oxide by a drop in surface energy and a change in the distribution of surface adsorption sites. Nevertheless, a chemical treatment of oxalate makes it possible to re-find the surface reactivity and a distribution of the adsorption sites. The hydration of the surface shows an increase in surface energy, but this increase is observed only for hydrations of long duration.

Keywords: water sorption, radiolysis, plutonium, inverse gas chromatography, thorium, uranium

Remerciements

Je tiens à remercier M. Thibault Delahaye qui m'a permis d'effectuer ma thèse de doctorat au sein du laboratoire de conversion des actinides et de radiolyse du CEA Marcoule.

Je remercie M. Sergei Nikitenko d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. J'apporte ma gratitude à Madame Claire Le Naour et Monsieur Rémi Barillon pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi qu'à Madame Rachel Calvet pour sa participation au jury de ma thèse.

Je remercie également Philippe Moisy qui dirigea cette thèse de doctorat ainsi que Laurent Venault, encadrant de thèse, notamment pour son soutien durant les dernières semaines de thèse.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la disponibilité et l'accueil chaleureux de toute l'équipe du laboratoire L18 d'Atalante. De la même manière, j'adresse mes remerciements aux équipes du LIME de l'ICSM et d'Albi sans qui mes expériences sur le thorium n'auraient pas été possibles.

J'ai une pensée pour les personnes que j'ai côtoyées au quotidien à Marcoule, habitant du 399 et les autres thésards rencontrés lors des nombreuses soirées Aisther. Merci à mes camarades, mes compagnons d'aventures : Blaise, Boris, Victor, Paul, Claire, Marie, Vincent et tant d'autres !

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes parents Roselyne et Luc ainsi que ma sœur Virginie, et la petite Louise-Avner.

Enfin je tiens à remercier du fond du cœur ceux sans qui je n'aurai jamais terminé ce travail : Marc, Aloïs et Alix. Leur amour, leur écoute et leur soutien ont toujours été sans faille : merci infiniment à vous.

Glossaire

CGI	Chromatographie gaz inverse
CGI-CF	Chromatographie gaz inverse à concentration finie
CGI-DI	Chromatographie gaz inverse à dilution infinie
μ CPG	Micro-chromatographie en phase gazeuse
DRX	Diffraction des rayons X
FDCA	Fonction de distribution dans l'approximation de la condensation
FDRJ	Fonction de distribution dans l'approximation de Rudziński et Jagiełło
HR	Humidité relative
MEBE	Microscopie électronique à balayage environnementale
PUREX	Plutonium Uranium Refining by EXtraction
γ_s^d	Composante dispersive de l'énergie de surface
γ_s^{sp}	Composante spécifique de l'énergie de surface

Sommaire

Introduction Générale	19
Contexte de l'étude	21
Orientation de l'étude	22
Partie A. – Radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium	23
I. Etat de l'art	25
I.1. Adsorption de l'eau à la surface du dioxyde de plutonium	25
I.1.1. Définition et type d'adsorption	25
I.1.2. Le dioxyde de plutonium : PuO ₂	27
I.1.3. Effet chimique de l'adsorption de l'eau sur le dioxyde de plutonium	28
I.1.4. Adsorption/ désorption de l'eau sur le dioxyde de plutonium.	34
I.2. Effet du rayonnement sur l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium	38
I.2.1. Radiolyse de l'eau liquide	38
I.2.2. Radiolyse de l'eau à l'état gazeux	40
I.2.3. Radiolyse de l'eau sur PuO ₂ : travaux issus de la littérature ouverte	42
I.2.4. Radiolyse de l'eau sur PuO ₂ : travaux issus du laboratoire	50
I.3. Conclusion	54
II. Orientation et objectif de l'étude	54
III. Méthodologie	55
III.1. Préparation et caractérisation du dioxyde de plutonium	55
III.1.1. Précipitation de l'oxalate de plutonium	55
III.1.2. Conversion en oxyde	56
III.1.3. Caractérisation du lot d'étude	57
III.1.4. Recalcination des lots	58
III.2. Cellule de radiolyse et analyse des gaz	58
III.2.1. Cellules de conditionnement de l'échantillon.	58
III.2.2. Analyse des gaz par μ CPG	59
IV. Résultats expérimentaux et discussion	62
IV.1. Paramètres de l'étude	62
IV.1.1. Accumulation de dihydrogène en atmosphère neutre Argon	62
IV.1.2. Consommation du dihydrogène	66
IV.2. Etude de l'interface	73
V. Conclusion	77
Partie B – Caractérisation des surfaces d'oxyde d'actinides par CGI	79
I. Introduction	81
II. Chromatographie gazeuse inverse : Etat de l'art	82
II.1. Présentation	82
II.2. La CGI à dilution infinie (CGI-DI)	83
II.3. La CGI à concentration finie CGI-CF	86

II.4.	Etude de l'oxyde de cérium par CGI	89
II.5.	Etude des oxydes d'actinide par CGI	93
II.6.	Conclusion et Perspectives	95
III.	Etude expérimentale du dioxyde de thorium	96
III.1.	Synthèse de l'oxalate de thorium	96
III.2.	Conversion en dioxyde de thorium	97
III.3.	Caractérisation des matériaux	98
III.3.1.	Caractérisation des oxalates de thorium	98
III.3.2.	Caractérisation des dioxydes de thorium	101
III.4.	Préparation des colonnes CGI	108
III.4.1.	Caractérisation des colonnes de ThO ₂ « sec »	108
III.4.2.	Préparation des colonnes de ThO ₂ « hydraté »	109
III.5.	Résultats : mesure de l'énergie de surface des oxydes d'actinide	110
III.5.1.	Méthodologie : cas du dioxyde de thorium	110
III.5.2.	Répétabilité de la méthode (cas de CeO ₂)	114
III.6.	Résultats & discussions : cas du dioxyde de thorium non hydraté	115
III.6.1.	Effet de la température de calcination de l'oxalate de thorium	116
III.6.2.	Effet de la durée d'entreposage de l'oxalate de thorium	118
III.7.	Résultats / Discussions : cas du dioxyde de thorium traité chimiquement	119
III.8.	Résultats & discussions : cas du dioxyde de thorium hydraté	121
III.9.	Résultats : mesure de l'hétérogénéité de surface des oxydes d'actinide	124
III.9.1.	Méthodologie de la CGI - CF	124
III.9.2.	Premiers résultats	128
III.9.3.	Effet du temps d'entreposage préalable de l'oxalate	130
III.9.4.	Impact du traitement chimique	132
IV.	Etude expérimentale préliminaire des oxydes d'uranium	135
IV.1.	Synthèse des précurseurs d'oxyde d'uranium	135
IV.1.1.	Précipitation de l'oxalate d'uranium IV U(C ₂ O ₄) ₂ .6H ₂ O	135
IV.1.2.	Précipitation de l'oxalate d'uranium VI UO ₂ (C ₂ O ₄).3H ₂ O	136
IV.1.3.	Précipitation du peroxyde d'uranium VI UO ₂ (O ₂).2H ₂ O	136
IV.2.	Synthèse des oxydes d'uranium	137
IV.2.1.	Conversion en UO ₂	137
IV.2.2.	Conversion en U ₃ O ₈	138
IV.2.3.	Conversion en UO ₃	139
IV.3.	Caractérisation des oxydes d'uranium	141
IV.4.	Préparation des colonnes	142
IV.5.	Résultats/Discussion	142
V.	Conclusion	144
	Conclusion générale	147
	Bibliographie	151
	Annexes	157

Liste des figures

Figure 1 – Les différentes classes d'isotherme d'adsorption selon la classification IUPAC ^[AL012] .	26
Figure 2 – Evolution de la surface spécifique du dioxyde de plutonium en fonction de la température de calcination de l'oxalate précurseur. Compilation des données de la littérature ^[ORR15] . Trait plein : moyenne des mesures, traits pointillés : marge haute et basse des mesures.	28
Figure 3 - Différentes étapes d'adsorption de l'eau sur PuO ₂ ^[STA73] .	29
Figure 4 - Spectre XPS d'un film de PuO ₂ , zoomé sur la bande O _{1s} ^[SEI10] .	30
Figure 5 - - Spectre XPS de PuO ₂ centré sur la bande Pu _{4f} à 60 et 350°C à partir d'un échantillon de plutonium métal ^[STA93] .	31
Figure 6 - Variation de l'énergie de liaison de la bande Pu _{4f} en fonction du degré d'oxydation du PuO ₂ ^[STA93] .	32
Figure 7 – Variation du paramètre de maille avec le ratio O/Pu ^[HAS00] .	33
Figure 8 - cycle catalytique d'oxydation de PuO ₂ par O ₂ et H ₂ O ^[HAS00] .	34
Figure 9 - Isotherme d'adsorption sur un dioxyde de plutonium initialement séché à 600°C ^[BEN80] .	35
Figure 10 - Influence de la surface spécifique sur la reprise en eau d'un échantillon de dioxyde de plutonium sous une humidité relative de 60% ^[BEN80] .	35
Figure 11 – Isotherme d'adsorption de l'eau à la surface d'échantillons de dioxyde de plutonium pour différentes humidités ^[HAS95] (○ : oxyde séché initialement à 100°C sous vide issu de ^[STA68] , ■, ▲, △ : séchés initialement à 100°C jusqu'à masse constante issus de ^[RAS69] , ● : oxyde calciné à 900°C issu de ^[STA73]).	36
Figure 12 -Isotherme de désorption de l'eau sur un échantillon de dioxyde de plutonium, obtenu par oxydation à l'air du plutonium métal à 25°C et calciné à 800°C, puis exposé à l'air humide saturé à 27°C ^[STA71] .	37
Figure 13 : Concentration en adsorbat en fonction de la température (même matériau que la Figure 12, ● : exposé à l'air ; ○ : exposé à l'air humide saturé à 27°C).	37
Figure 14 : Cinétique d'adsorption d'eau sur PuO ₂ non séché ^[BEN80] .	38
Figure 15 - rendements radiolytiques en H ₂ en fonction de la largeur de gap de différents oxydes ^[PET01] .	40
Figure 16 -Production de H ₂ en fonction du nombre de couches d'eau en surface de CeO ₂ (radiolyse γ, rendement relatif à la dose intégrée par l'eau adsorbée) ^[LAV02] .	41
Figure 17 – Cinétique d'accumulation de dihydrogène pour plusieurs quantités d'eau sorbée sur des pastilles de dioxyde de plutonium de débit de dose 11,6 Gy.s ⁻¹ , issues de la calcination d'un oxalate à 550°C et 1000°C pour l'hydratation de 0,3%. %massique H ₂ O : 1 : 0,3%, 2 : 1,0%, 3 : 1,5%, 4 : 2,0%, 5 : 3,0% ^[VLA02] .	42
Figure 18 – Evolution issue du Tableau III, des cinétiques d'accumulation de dihydrogène et dioxygène en fonction de la masse d'eau sorbée. ● : volume H ₂ ▲ volume O ₂ , X : ratio H ₂ / O ₂ ^[VLA02] .	43
Figure 19 – Cinétique de formation de dihydrogène suite à la radiolyse de quantités d'eau définies sur une poudre de dioxyde de plutonium (à gauche : Débit de dose de 1,9 Gy.s ⁻¹ , m _{H2O} = 3% masse, T [°] _{calc} = 550°C ; à droite : Débit de dose de 11,6 Gy.s ⁻¹ , m _{H2O} = 0.3% masse, T [°] _{calc} = 1000°C) ^[VLA02] .	44
Figure 20 – Effet de l'ajout d'hydrogène sur la pression des containers pour un dioxyde de plutonium de qualité combustible hydraté à 1,3% en masse, et obtenue par calcination à 700°C d'un oxalate de plutonium (III) ^[DUF02] .	46

Figure 21 – Exemple d’une série de trois accumulations de dihydrogène séparées pour une humidité relative de 95% sur un même échantillon de dioxyde de plutonium de débit de dose de 5 Gy.s ⁻¹ et obtenu par calcination d’un oxalate à 950°C [SIM13].	47
Figure 22 – Evolution du nombre de couches d’eau en fonction de l’humidité relative pour trois échantillons de dioxyde de plutonium obtenus par conversion oxalique (Magnox et Thorp : T° _{calc} = 600°C, LOH : T° _{calc} = 950°C, débit de dose précisé dans le Tableau VI) [SIM13].	48
Figure 23 – Evolution du rendement radiolytique en fonction du nombre de monocouche d’eau à gauche et à droite normalisé la surface spécifique en fonction de l’humidité relative pour trois échantillons de dioxyde de plutonium obtenus par conversion oxalique (Magnox et Thorp : T° _{calc} = 600°C, LOH : T° _{calc} = 950°C, débit de dose précisé dans le Tableau VI) [SIM13].	49
Figure 24 – Comparaison des rendements radiolytiques de formation de H ₂ , disponible en 2013 en fonction du nombre de couches d’eau estimées par l’auteur [SIM13].	50
Figure 25 – Cinétique de formation de dihydrogène par radiolyse de l’eau sorbée sur le dioxyde de plutonium, obtenu par calcination d’un oxalate à 600°C (Isotopie : 97% ²³⁹ Pu 3% ²⁴⁰ Pu, débit de dose : 1,8 Gy.s ⁻¹ , surface spécifique : 10,1 m ² .g ⁻¹ , Atmosphère : Argon, Humidité relative : 60%, surface spécifique= 10m ² .g ⁻¹) [VEN18].	51
Figure 26 – Evolution de la vitesse initiale de production de dihydrogène en fonction de l’humidité relative de conditionnement pour différents échantillons de dioxyde de plutonium [VEN18].	52
Figure 27 – Evolution de la concentration en dihydrogène produite par radiolyse de l’eau adsorbée à la surface d’un échantillon de dioxyde de plutonium avec plusieurs historiques (carré plein : sur PuO ₂ fraîchement préparé, triangle plein : même échantillon trois ans après, rond vide : échantillon âgé après 1 ^{er} traitement thermique, triangle vide : après le 2 nd traitement thermique, losange vide : après le 3 ^{ème} traitement thermique ; Conditionnement sous une humidité relative de 80%, échantillon, débit de dose total = 7,2 Gy.s ⁻¹ , surface spécifique : 11,8m ² .g ⁻¹) [VEN18].	54
Figure 28 – Montage de précipitation de l’oxalate de plutonium en continu utilisé au laboratoire.	56
Figure 29 – gauche : Schémas d’une cellule de radiolyse, droite : photo prise en boîte à gants d’une cellule. Volume ≈ 100mL	59
Figure 30 - Chromatogramme réalisé sur la colonne tamis moléculaire 5A. (Analyse d’un gaz test contenant de l’hélium, du néon, du dihydrogène, du dioxygène, et diazote, conditions : T° _{anal} = 45°C, V _{gaz} =10μL).	60
Figure 31 – Evolution de la pression à l’intérieur des cellules au fur et à mesure des prélèvements successifs pour trois expériences différentes.	61
Figure 32 - Cinétique d’accumulation de dihydrogène par radiolyse de l’eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium (Conditionnement sous Argon – 1% Néon, humidité relative = 60%, m=0,734g, D=2,5.10 ¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ , dioxyde de plutonium frais, SSA=7m ² .g ⁻¹).	63
Figure 33 - Variation de la vitesse initiale de production de dihydrogène en fonction du débit de dose émis par l’échantillon de dioxyde de plutonium (même méthodologie de conditionnement et d’analyse, surface spécifique inférieure à 10 m ² .g ⁻¹ (sauf le cercle vide avec une surface spécifique de 29 m ² .g ⁻¹), humidité relative de 60%, atmosphère Argon, échantillon de PUO ₂ fraîchement préparé, • : Valeurs issues de la littérature [VEN18], • : cette étude.	64
Figure 34 – Variation de la teneur en dihydrogène mesurée à l’état stationnaire en fonction du débit de dose émis par l’échantillon de dioxyde de plutonium (même méthodologie de conditionnement et d’analyse, humidité relative de 60%, atmosphère Argon, échantillon de PuO ₂ fraîchement préparé, • : Valeurs issues de la littérature [VEN18], • : cette étude rapportée sur le Tableau XIII).	66

Figure 35 – Suivis de la concentration en dihydrogène – et zoom sur l'état stationnaire dans l'insert. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon – 0.2% H ₂ , m=0,760 g, D=2,5.10 ⁻¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ , PuO ₂ fraîchement synthétisé).	66
Figure 36 – Evolution logarithmique des premiers constitutifs de la Figure 35, représentant la cinétique d'ordre 1. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon – 0.2% H ₂ , m=0.760, D=2,5.10 ⁻¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ , PuO ₂ fraîchement synthétisé).	67
Figure 37 - Comparaison des cinétiques sous atmosphères neutre et hydrogénée. (PuO ₂ fraîchement synthétisé, D=2,5.10 ⁻¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ ; ■: Conditionnement sous Argon – 1% Néon, m=0,734g, ▲: Conditionnement sous Argon – 1% Néon – 0.2% H ₂ , m=0,760g,).	67
Figure 38 – Comparaison entre les mesures expérimentales de dihydrogène produit par radiolyse de l'eau adsorbée (PuO ₂ : surface spécifique = 7,2 m ² .g ⁻¹ , débit de dose : 2,5.10 ¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ , T ^c _{calc} = 720°C, conditionnement : Argon/néon ; ■ : Figure 32, pointillés : courbe simulée avec l'Équation 19).	69
Figure 39 - Exemple de variabilité du paramètre de la vitesse initiale sur les courbes simulées en imposant un même état stationnaire (en rouge V ₀ = 2,10.10 ⁻⁴ cm ³ .g ⁻¹ .s ⁻¹ , en noir V ₀ =1,5.10 ⁻⁴ cm ³ .g ⁻¹ .s ⁻¹ , en jaune V ₀ =0,9.10 ⁻⁴ cm ³ .g ⁻¹ .s ⁻¹)	70
Figure 40 - Exemple de variabilité du paramètre de l'état stationnaire sur les courbes simulées en imposant une même cinétique initiale (en rouge [H ₂] _{stat} = 4,55.10 ⁻³ cm ³ .g ⁻¹ , en noir [H ₂] _{stat} = 4,29.10 ⁻³ cm ³ .g ⁻¹ , en jaune [H ₂] _{stat} = 4,05.10 ⁻³ cm ³ .g ⁻¹).	71
Figure 41 - Comparaison des cinétiques sous atmosphères Argon et Argon/dihydrogène (Conditions : hydratation durant deux mois à 60% puis recalcination à 670°C, humidité relative = 60%, D=2,5.10 ¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ , □: Conditionnement sous Argon – 1% Néon avec m=0.573, △: Conditionnement sous Argon – 1% Néon – 0.2% H ₂ avec m=0,714g).	72
Figure 42 - Cinétique d'accumulation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium, • : mesures expérimentales, - - : courbe simulée. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon sec, m=0,837g, D=2,5.10 ⁻¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ , PuO ₂ recalciné à 700°C sous Air et Argon après un an de stockage).	73
Figure 43 - Cinétique d'accumulation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium, • : mesures expérimentales, - - : courbe simulée. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon sec, m=0,837g, Débit de dose : 2,5.10 ¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ , PuO ₂ remis sous air après la précédente expérience, SSA = 7 m ² .g ⁻¹).	74
Figure 44 - Cinétique d'accumulation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium, • : mesures expérimentales, - - : courbe simulée. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon, humidité relative non imposée, m = 1,013g, Débit de dose : 2,5.10 ⁻¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ , surface spécifique : 7 m ² .g ⁻¹ , A, B, C : 1 ^e , 2 nd et 3 ^{ème} conditionnement).	75
Figure 45 - Cinétique d'accumulation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium, • : mesures expérimentales, - - : régression linéaire. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon, humidité relative ≈ 100%, m=1,013g, Débit de dose : 2,5.10 ¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ , PuO ₂ stocké un an et recalciné, surface spécifique = 7 m ² .g ⁻¹).	76
Figure 46 - Schéma représentatif de l'isotherme d'adsorption d'une sonde sur un oxyde type (type II – IUPAC) et des domaines d'application des méthodes de dilution infinie (1) et de concentration finie (1+2).	82
Figure 47 – Représentation de la droite des alcanes pour un fullerène C60 [PAP99].	85
Figure 48 – Représentation du pic chromatographique en concentration finie et en dilution infinie. [TIS07]	86
Figure 49 – Comparaison des FDRJ de l'heptane pour différents échantillons de carbone [PAP99].	89

Figure 50 - Evolution de l'énergie de surface d'un oxyde de cérium avant et après hydratation et après traitement thermique, pour deux températures de calcination. ($T^{\circ}_{anal}=150^{\circ}C$) ^[GAI14] .	90
Figure 51 - FDRJ de l'isopropanol sur CeO ₂ à la température de 43°C ^[GAI14] .	91
Figure 52 - Spectres Raman de CeO ₂ centrés sur la bande T _{2G} pour différentes hydratations ^[GAI14] .	92
Figure 53 - FDRJ de l'octane sur l'oxyde de thorium calciné à 800°C ($T^{\circ}=50^{\circ}C$; $V_{injecté} = 1,7\mu L$) ^[GAI13] .	93
Figure 54 - Evolution du γ_s^d de (U, Ce)O ₂ pour plusieurs niveaux d'hydratation ($T^{\circ}_{anal}=165^{\circ}C$) ^[DUB13] .	95
Figure 55 – Représentation des cycles de calcination réalisés pour convertir les oxalates de thorium en dioxyde. A gauche le premier cycle et à droite les second et troisième cycles.	98
Figure 56 – Diffractogrammes de trois échantillons d'oxalate de thorium après différents temps d'entreposage (les DRX en pointillés correspondent aux fiches JCPDS)	99
Figure 57 - Analyses thermogravimétriques de trois échantillons d'oxalate de thorium à différents temps d'entreposage. (En pointillé : position des pics endothermiques issus de la décomposition de l'oxalate de thorium ^[HEI03]).	100
Figure 58 – Diffractogrammes obtenus pour des échantillons de dioxydes de thorium calcinés à 650°C et 950°C calciné à partir d'oxalate de thorium fraîchement préparé (bleu), stocké durant 8 mois avant calcination (rouge), durant 16 mois (jaune) et traité chimiquement avant calcination (traitement chimique en gris) (pointillés noirs : fiche JCPDS 042-1462).	101
Figure 59 - Variation de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination. (● : Oxalate fraîchement préparé, ● : oxalate préalablement entreposé 8 mois, ● : oxalate préalablement entreposé 16 mois, ● : oxalate préalablement entreposé 20 mois, * : oxalate préalablement traité chimiquement, × : [HEI03]).	103
Figure 60 - Variation de la surface spécifique du dioxyde de thorium en fonction de la température de de conversion de l'oxalate précurseur. (● : Oxalate fraîchement préparé, ● : oxalate préalablement entreposé 8 mois, ● : oxalate préalablement entreposé 16 mois, ● : oxalate préalablement entreposé 20 mois, ▲ : oxalate préalablement traité chimiquement, × : [HEI03])	104
Figure 61 - Représentation de l'évolution du paramètre de maille (●) et de la taille des cristallites (▲) des échantillons en fonction de leurs surfaces spécifiques respectives avec en bleu les échantillons provenant d'oxalate frais, en rouge d'oxalate préalablement entreposé 8 mois, en orange préalablement entreposé 16 mois, en gris préalablement entreposé 20 mois et en noir préalablement traité chimiquement.	105
Figure 62 – Caractérisation MEBE des lots d'oxydes convertis à une température de 650°C) partir d'oxalate frais (ThO ₂ -A), vieilli (ThO ₂ -C) et traité chimiquement (ThO ₂ -TC).	107
Figure 63 – Chromatogrammes du méthane (volume mort), du pentane (violet), de l'hexane (bleu), de l'heptane (vert), de l'octane (orange) et du nonane (bordeaux), dans une colonne contenant un échantillon de dioxyde de thorium non hydraté (ThO ₂ -C-650) (conditions d'analyse : $T_{anal}=80^{\circ}C$, $P^{\circ}=0,770\text{ bar}$, $D=25,1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m=0,597\text{g}$).	112
Figure 64 - Droite des alcanes associés aux sondes du pentane au nonane pour une colonne contenant un échantillon de dioxyde de thorium non hydraté (ThO ₂ -C-650) (conditions d'analyse : $T_{anal}=80^{\circ}C$, $P^{\circ}=0,770\text{ bar}$, $D=25,1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m=0,597\text{g}$).	113
Figure 65 – Représentation de la droite des alcanes pour les deux échantillons étudiés de CeO ₂ sans traitement thermique (en bleu) et après traitement thermique (en orange). Débit : 25 mL·min ⁻¹ , température d'analyse : 150°C.	115

- Figure 66 – Evolution de l'énergie de surface d'un échantillon de type oxyde en fonction de la température de la calcination de l'oxalate précurseur (● : dioxyde de thorium préparés à partir d'un oxalate de thorium fraîchement préparé, ● : dioxyde de thorium préparé à partir d'un oxalate préalablement entreposé 16 mois, température d'analyse : 80°C, ▲ : résultat sur dioxyde de thorium d'Adrien Dubreuil ^[DUB13], x : résultats sur dioxyde de cérium de Gaillard et al. ^[GAI14], température d'analyse : 150°C). _____ 116
- Figure 67 - Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface d'un dioxyde de thorium en fonction de la surface spécifique en orange et en fonction de la taille des cristallites en bleu (● : échantillons non hydratés préparés à partir d'un oxalate de thorium fraîchement préparé – ThO₂-A; ▲ : échantillons non hydratés préparés à partir d'un oxalate préalablement entreposé durant 16 mois -ThO₂-C ; conditions d'analyse : 80°C). _____ 117
- Figure 68 - Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface mesurée pour des échantillons de dioxydes de thorium obtenus par conversion à 650°C d'un oxalate en fonction de la durée d'entreposage de l'oxalate préalable à la calcination (Echantillon ThO₂-A-650, ThO₂-B-650, ThO₂-C-650 et ThO₂-D-650, conditions d'analyse : 80°C, débit de gaz vecteur : 25 mL.min⁻¹). _____ 118
- Figure 69 – Effet du traitement chimique de l'oxalate sur la mesure de l'énergie de surface de l'oxyde converti pour plusieurs échantillons. (Rempli : avant traitement chimique, en hachure : après traitement chimique, en bleu : oxalate frais, en orange : oxalate préalablement stocké 16 mois, en gris : oxalate de thorium préalablement stocké 20 mois, traitement chimique : 90°C, 48h dans 0,05M H₂C₂O₄; Conditions d'analyse : 80°C). _____ 120
- Figure 70 - Effet de l'hydratation de l'oxyde de thorium sur la valeur de l'énergie de surface En bleu les oxydes considérés comme secs et en orange les résultats sur oxyde de thorium hydraté (échantillons ThO₂-C issus d'un oxalate préalablement entreposé 16 mois, temps d'hydratation 2 semaines à 60% d'humidité relative ; Conditions d'analyse : 80°C). _____ 122
- Figure 71 - Variation du γ_s^d en fonction de l'humidité relative pour le lot ThO₂-E1-800 (en bleu) issu de la récupération d'un lot hydraté durant trois ans, et du lot ThO₂-E2-800 (en orange) issu de la recalcination à 750°C du premier lot, hydraté durant 15 jours. _____ 123
- Figure 72 – Chromatogramme à concentration finie de l'octane sur une colonne du lot ThO₂-A-650, et insert sur le pic du méthane. (V_{sonde}=4μL, T°=50°C – 250°C à partir des pointillés). _____ 124
- Figure 73 - Isotherme de désorption de l'octane sur la colonne ThO₂-A-650 sec (V_{sonde}=4μL, T°=50°C, Débit corrigé = 22.8mL/min) _____ 125
- Figure 74 - FDRJ de l'octane sur la colonne ThO₂-A-650 sec (V_{sonde}=4μL, T°=50°C, Débit corrigé = 22.8mL/min). _____ 127
- Figure 75 – Déconvolution de la FDRJ de la sonde octane sur un dioxyde de thorium calciné à 650°C à partir d'un oxalate fraîchement préparé (ThO₂-A-650, V_{inj}= 4μL, T°_{anal}=50 °C) _____ 128
- Figure 76 - FDRJ de l'octane (X) sur un dioxyde de thorium (ThO₂-E2-800) préparé à une température de 800°C selon le protocole de Gaillard et al ^[GAI14]. (Décomposition en trois gaussiennes : —/—/— et — : cumule ; conditions : V_{inj} = 1,2 μL, T°_{anal} = 50°C). _____ 129
- Figure 77 – FDRJ de l'octane (X) sur des dioxydes de thorium obtenus à partir d'oxalates préalablement entreposés 8 (A), 16 (B) et 20 mois (C) avant calcination à 650°C. (Décomposition en trois gaussiennes : —/—/— et — : cumule ; A : oxalate préalablement entreposé 8 mois, T°_{anal} = 50°C, V = 2μL ; B : oxalate préalablement entreposé 16 mois, T°_{anal} = 40°C, V = 4μL, C : oxalate préalablement entreposé 20 mois, T°_{anal} = 50°C, V = 5μL) _____ 131
- Figure 78 – FDRJ de l'octane sur des dioxydes de thorium obtenus par calcination à 650°C d'oxalates traités chimiquement à 90°C durant 48h avant calcination avec insert en haut à droite la FDRJ relative à l'échantillon non traité (A : oxalate frais, T°_{anal} = 50°C, V = 7μL ; B : oxalate

entreposé 16 mois , $T^{\circ}C_{anal} = 40^{\circ}C$, $V = 7\mu L$; C: oxalate entreposé 20 mois , $T^{\circ}C_{anal} = 50^{\circ}C$, $V = 8\mu L$).	134
Figure 79 - Diffractogramme des lots UO_2 calciné à $650^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$ (référence JCPDS 41-1422 pointées).	137
Figure 80 - Diffractogramme des lots U_3O_8 calciné à $650^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$ (référence JCPDS 31-1424 pointées).	138
Figure 81 - Diffractogramme de l'oxalate d'uranium VI calciné à $330^{\circ}C$, en jaune (référence JCPDS 31-1424 pointées).	139
Figure 82 - Diffractogramme du peroxyde d'uranium VI, en haut : après un premier traitement thermique de 1h à $130^{\circ}C$, en bas : après un second traitement thermique de 4h à $130^{\circ}C$.	140
Figure 83 - Comparaison des énergies de surface γ_s^d pour les oxydes de Cérium et thorium et d'Uranium en fonction de la température de calcination. * : résultats issus de Gaillard et al ^[GAI14] (conditions d'analyse : $150^{\circ}C$) / ■: Résultat sur ThO_2 provenant de l'oxalate frais / ● : résultats UO_2 provenant d'un oxalate d'uranium IV frais / ● : résultats sur U_3O_8 provenant d'un oxalate d'uranium IV frais / ● : résultats sur U_3O_8 provenant d'un oxalate d'uranium VI frais (conditions d'analyse : $80^{\circ}C$).	143
Figure 84 - Schémas représentatif des colonnes utilisées dans cette étude	159
Figure 85 - Evolution de la perte de charge en fonction de la masse de poudre dans la colonne pour les différents lots étudié pour un débit de gaz vecteur de $25mL.min^{-1}$ et une température d'analyse de $80^{\circ}C$. (ThO_2 -A : ● ; ThO_2 -B : ● ; ThO_2 -C : ● ; ThO_2 -D : ● ; ThO_2 -E : ● ; ThO_2 -F : ● ; ThO_2 -G : ●)	160

Liste des tableaux

Tableau I – Quantités en kg d’isotopes du plutonium retrouvés lors de la décharge du cœur irradié d’un réacteur à eau pressurisée dans des conditions standards (burn-up de 33 GWJ/T), ramenée à une tonne de combustible (source : CEA).	21
Tableau II - Mécanismes réactionnels de décomposition de l'oxalate de plutonium hexa-hydraté sous Argon ^[KOZ84] .	27
Tableau III - Principales réactions ayant lieu en milieu aqueux durant l’étape chimique et leurs constantes de vitesse ^[LEC11] .	39
Tableau IV – Cinétique et rendement radiolytique de formation de H ₂ et O ₂ pour plusieurs échantillons de dioxyde de plutonium ^[VLA02] .	43
Tableau V – Vitesse de production de dihydrogène et dioxygène pour deux lots de dioxyde de plutonium, obtenue par calcination à différentes températures d’un oxalate de plutonium (III) de débit de dose 2,04 et 2,93 Gy.s ⁻¹ , et hydraté par différentes quantités d’eau ^[DUF02] .	45
Tableau VI – Cinétique de production de H ₂ pour différents lots de dioxyde de plutonium et différentes humidités relatives ^[SIM13] .	47
Tableau VII – Récapitulatif des valeurs de vitesse de production de dihydrogène initiale par radiolyse de l’eau sorbée sur le dioxyde de plutonium au regard du débit de dose émis par chaque échantillon et de sa surface spécifique. (Humidité relative : 60%) ^[VEN18] .	51
Tableau VIII - Récapitulatif des valeurs de concentration de dihydrogène au niveau de l’état stationnaire lors de la radiolyse de l’eau sorbée sur le dioxyde de plutonium au regard du débit de dose émis par chaque échantillon. (Humidité relative : 60%) ^[VEN18] .	52
Tableau IX - Composition des solutions A, B et C utilisées pour la précipitation de l'oxalate de plutonium.	56
Tableau X - Isotopie du lot de plutonium fabriqué dans le cadre de cette étude. * : émetteur β.	57
Tableau XI – Récapitulatif de la concentration des solutions de chlorure de lithium et de l’humidité relative dans la cellule (Valeur calculée à partir du logiciel CEA AquaCalc).	59
Tableau XII – Inventaire des différentes expériences réalisées avec le lot de dioxyde de plutonium préparé et caractérisé au laboratoire (Tableau X).	62
Tableau XIII – Mesure des valeurs de cinétique initiale V ₀ et d’état stationnaire [H ₂] _{stat} obtenue à partir de la Figure 32.	63
Tableau XIV – Comparaison des valeurs de vitesse initiale mesurée sur la Figure 32 par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature.	65
Tableau XV - Comparaison entre les paramètres V ₀ et [H ₂] _{stat} obtenus expérimentalement et par ajustement en utilisant l’Équation 19 telle que présenté sur la Figure 38.	70
Tableau XVI - Récapitulatif des différentes valeurs de cinétiques initiales V ₀ et d’états stationnaire présentées dans les courbes des Figure 39 et Figure 40.	71
Tableau XVII – Vitesse initiale et concentration en dihydrogène à l’état stationnaire calculées à partir du modèle cinétique (Équation 19), pour les deux conditionnements (argon et argon/hydrogène).	72
Tableau XVIII – Récapitulatif des valeurs de vitesse initiale et des concentrations de dihydrogène à l’état stationnaire pour les trois conditionnements successifs en argon de la Figure 44.	76
Tableau XIX – Valeur de γ _s ^d pour différents composés inorganiques ^[GAI14] .	91
Tableau XX - Répartition des différents sites d'adsorption représentées sur la Figure 51 ^[GAI14] .	92
Tableau XXI - Répartition des différents sites d'adsorption sur ThO ₂ représentée sur la Figure 53 ^[GAI13] .	94

Tableau XXII - Réactions de conversion de l'oxalate de thorium en oxyde ^[AYB98, JOS00]	97
Tableau XXIII - Récapitulatif des caractérisations DRX et BET réalisées sur les échantillons de dioxyde de thorium.....	106
Tableau XXIV - Caractéristiques des colonnes réalisées pour les lots non hydratés.....	108
Tableau XXV - Caractéristiques des colonnes réalisées pour les échantillons hydratés.....	109
Tableau XXVI - Paramètres de colonnes et d'appareillage relatifs à l'analyse de l'échantillon ThO ₂ -C-650.....	111
Tableau XXVII – Valeurs des temps net de rétention (exprimés en minutes) des différentes sondes alcanes linéaires injectées sur la colonne ThO ₂ -C-650.....	112
Tableau XXVIII – Colonnes utilisées pour l'étude préliminaire sur dioxyde de cérium.....	114
Tableau XXIX – Tableau récapitulatif des valeurs de γ_s^d déterminées dans cette étude.....	115
Tableau XXX - Tableau récapitulatif des valeurs de γ_s^d déterminées dans cette étude.....	119
Tableau XXXI – Tableau récapitulatif des échantillons de ThO ₂ hydratés.....	121
Tableau XXXII – Répartition des sites et aires relatives issues de la FDRJ de l'échantillon ThO ₂ -A-650 présenté sur la Figure 75.....	128
Tableau XXXIII – Répartition des sites et aires relatives issues des FDRJ des échantillons de dioxyde de thorium calciné à 650°C à partir d'oxalates préalablement stocké.....	131
La durée d'entreposage ayant un impact à la fois sur la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface de l'échantillon et sur son hétérogénéité de surface, des analyses en CGI-CF ont également été réalisées sur les échantillons obtenus par calcination d'oxalate de thorium traité chimiquement après différentes durées d'entreposage. Les FDRJ des échantillons traités immédiatement après préparation (ThO ₂ -TC-0) et après entreposage de 16 mois (ThO ₂ -TC-16) sont présentés sur la Figure 78 et dans le Tableau XXXIV.....	132
Tableau XXXV - Répartition des sites et aires relatives issues des FDRJ des échantillons issus de calcination d'oxalate traités chimiquement (ThO ₂ -TC-0, ThO ₂ -TC-16 et ThO ₂ -TC-20) et non traité () pour plusieurs temps de stockage préalable.....	134
Tableau XXXVI - Composition de la solution utilisée pour la préparation de l'oxalate d'uranium IV.....	135
Tableau XXXVII – Caractérisations DRX des oxydes d'uranium de cette étude.....	141
Tableau XXXVIII - Inventaire des colonnes préparées dans le cadre de l'étude des composantes dispersive de l'énergie de surface des oxydes d'uranium.....	142
Tableau XXXIX – Valeurs de γ_s^d déterminées pour les oxydes d'uranium (conditions : 80°C, D=25mL.min ⁻¹).....	142

Introduction Générale

Contexte de l'étude

L'électricité est produite en France à plus de 70% suite à la fission de l'uranium 235, initialement enrichi à hauteur de 3 à 5%. Ce combustible va subir des réactions de fission et de capture neutronique. En particulier, la réaction de capture d'un neutron et de libération de deux rayonnements β^- de l'uranium 238 ($n, 2\beta$), va donner le plutonium 239. Le combustible nucléaire va séjourner 4 ans en réacteur, durant lequel sa composition va changer. A l'issue de cette période, l'assemblage contient 95% d'uranium résiduel, 1% de plutonium et le reste est composé de produit de fission et d'actinides mineurs.

Le procédé PUREX vise à séparer les matières valorisables, plutonium et uranium, des matières non valorisables tels les produits de fission. Le plutonium dont la composition isotopique est rappelée dans le Tableau I est utilisé pour fabriquer du combustible MOX, acronyme de Mélange d'OXides

Tableau I – Quantités en kg d'isotopes du plutonium retrouvés lors de la décharge du cœur irradié d'un réacteur à eau pressurisée dans des conditions standards (burn-up de 33 GWJ/T), ramenée à une tonne de combustible (source : CEA).

Isotope	²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
Quantité (Kg / t uranium)	0,18	5,67	2,21	1,19	0,49

L'oxyde de plutonium utilisé dans les combustibles est préparé industriellement par calcination à haute température d'un composé d'oxalate de Pu(IV). Après l'étape de calcination, ces oxydes sont généralement entreposés avant d'être utilisés pour la fabrication des pastilles de combustible nucléaire. Cet entreposage est réalisé dans des conteneurs en acier inoxydable. Lors de la fermeture du conteneur et au cours du transport, du fait de l'humidité de l'air, une certaine quantité d'eau vient s'adsorber à la surface du dioxyde de plutonium qui est hygroscopique [BEN80, STA71].

L'eau, à la surface des oxydes, s'adsorbe par couches. Celles-ci se divisent principalement en deux types, les couches liées chimiquement « chimisorbées » ou liées par liaison hydrogène ou de Van der Waals « physisorbées ». Les couches chimisorbées peuvent impacter la nature de la surface de l'oxyde. En effet, certaines études ont montré que la chimisorption de l'eau entraîne sa dissociation, formant des groupements hydroxyles à la surface du matériau [HEN02, GAI14].

La quantité d'eau adsorbée à la surface va dépendre de plusieurs paramètres, tels que la surface spécifique du matériau, le taux d'humidité [HAS93, HAS95, BEN80] en présence, ou encore le temps d'exposition à une atmosphère humide [BEN80].

Parallèlement, les actinides sont des éléments radioactifs. Leurs désintégrations entraînent un rayonnement énergétique qui impacte la matière environnante et notamment les molécules d'eau adsorbées à la surface. Cette eau adsorbée conduit à deux phénomènes, tout d'abord une altération de la surface de l'oxyde et ensuite un effet de décomposition de l'eau par effet de radiolyse conduisant à la formation de dihydrogène. Ce dernier phénomène est à prendre en compte car il peut entraîner des phénomènes de pressurisation du conteneur de stockage. Dans une problématique de sûreté de l'entreposage, une meilleure connaissance et une quantification de ces phénomènes sont recherchées.

Orientation de l'étude

Cette étude se divise en deux parties. Tout d'abord l'impact de la radiolyse de l'eau sous l'effet du rayonnement, étudié au travers de la formation de dihydrogène par décomposition de l'eau adsorbée à la surface. Parallèlement à cela, l'impact chimique de l'eau sur la surface du dioxyde de plutonium sera étudié.

Dans cette étude, l'impact de différents facteurs sur la formation du dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée tels que le taux d'humidité, l'atmosphère de conditionnement ou encore l'évolution de l'échantillon sera abordée. L'étude de l'impact chimique de l'eau fera l'objet d'une seconde partie. L'étude sera menée par Chromatographie Gazeuse Inverse en utilisant des matériaux proches du dioxyde de plutonium ayant des effets radiochimiques négligeables comme le thorium ou l'uranium naturels.

L'objectif de cette étude est d'améliorer la compréhension des deux phénomènes chimiques et radiochimique de l'eau sorbée à la surface du dioxyde de plutonium.

Partie A. – Radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium

I. Etat de l'art

I.1. Adsorption de l'eau à la surface du dioxyde de plutonium

I.1.1. Définition et type d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physicochimique de rétention d'un gaz ou d'une solution à la surface d'un solide. Cette adsorption est le résultat d'une interaction entre les molécules constitutives du gaz et la couche d'atome en surface du solide. La quantité de molécules adsorbées à la surface du solide sera fonction de plusieurs paramètres tels que la nature et la surface du solide et la nature, la pression et la température du gaz. Cette interaction peut être de nature chimique ou physique, permettant de classer l'adsorption en deux catégories, la physisorption et la chimisorption.

La chimisorption est l'étape initiale de l'adsorption de l'eau. Elle met en jeu un échange électronique entre les molécules adsorbées et la surface du solide ^[GRE82] et se limite donc à une seule couche d'atome, car elle provient de la formation d'une liaison chimique entre la molécule adsorbée et la surface. La physisorption quant à elle résulte de l'adsorption des molécules au-delà des premières couches. Ces couches sont faiblement liées, par des liaisons de type Van der Waals ^[CUI86]. Certaines études abordent une quasi-chimisorption, correspondant à la deuxième voire la troisième couche d'adsorbat. Elle correspond aux molécules venant s'adsorber sur la première monocouche voir sur la seconde. Ces couches quasi-chimisorbées se distinguent par une énergie intermédiaire entre la chimisorption et la physisorption ^[STA73].

Les isothermes sont les courbes fréquemment utilisées quand il s'agit de quantifier les phénomènes d'adsorption à la surface d'un solide. Dans le cas de l'eau, elles correspondent à la quantité d'eau adsorbée en fonction de l'humidité relative, à l'équilibre et à une température donnée.

L'IUPAC classe les isothermes en six catégories représentées sur la Figure 1. Trois types de pores sont définis dans la littérature : les micropores sont de tailles inférieures à 2 nm, les mésopores de taille inférieures à 50 nm et macropores au-delà de 50 nm

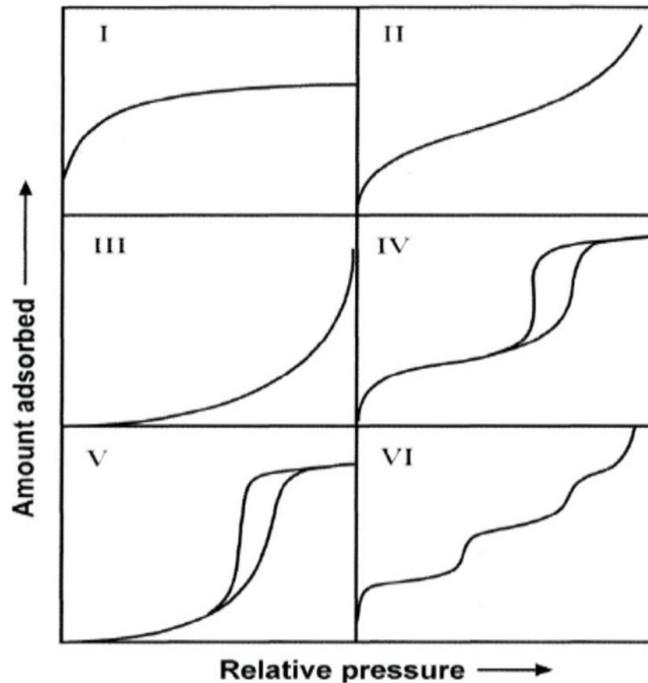


Figure 1 – Les différentes classes d'isotherme d'adsorption selon la classification IUPAC [AL012].

L'isotherme de type I est caractérisée par l'existence d'un palier horizontal, correspondant à la saturation de l'adsorption. Elle est obtenue généralement dans le cas de solides microporeux.

L'isotherme de type II se caractérise par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative de gaz. Un point d'inflexion apparaît à partir de l'adsorption d'une monocouche, suivie d'une augmentation plus lente et continue de la quantité adsorbée. Pour des pressions relatives élevées, l'adsorption augmente significativement, cette partie correspond à l'adsorption multicouche. L'isotherme de type II est généralement attribuée à des solides macroporeux ou non poreux.

L'isotherme de type III correspond au même type de solide que l'isotherme de type II mais avec des interactions solide-gaz plus faibles

L'isotherme de type IV a la même forme que l'isotherme de type II pour les faibles pressions relatives. A des pressions relatives plus élevées, ce type d'isotherme se caractérise par un palier de saturation. Cet isotherme se caractérise souvent par une boucle d'hystérésis, associée à la condensation capillaire, se déroulant dans les mésopores et la limitation d'adsorption pour des hautes valeurs P/P_0 . La partie initiale de l'isotherme est attribuée à l'adsorption monocouche/multicouche, suivant une allure similaire à l'isotherme de type II.

La distinction entre les isothermes de type IV et V est analogue à la différence entre les isothermes de type II et III. Il est ainsi rencontré pour les solides de type IV avec des interactions solide-gaz plus faibles.

L'isotherme VI en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très hétérogènes énergétiquement.

I.1.2. Le dioxyde de plutonium : PuO₂

La conversion des actinides en oxydes, et notamment la conversion du nitrate de plutonium (III et IV), par précipitation oxalique date des années 40. Elle est désormais devenue la méthode de production du dioxyde de plutonium à l'échelle industrielle. Cette conversion se fait en deux étapes : la précipitation de l'oxalate d'actinide (IV) suivie de la décomposition thermique de cet oxalate. L'acide oxalique (H₂C₂O₄) présente plusieurs intérêts, tout d'abord une solubilité très faible des sels solides ^[ABR14]. Second avantage, l'oxalate étant composé d'atomes de carbone, hydrogène et oxygène, la calcination du composé relâchera uniquement des composés gazeux (CO₂, H₂O) facilement gérables dans un procédé industriel (Tableau II).

Tableau II - Mécanismes réactionnels de décomposition de l'oxalate de plutonium hexahydraté sous Argon ^[KOZ84].

Etape	Mécanismes	Température
1	$Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Pu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O$	95°C
2	$Pu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Pu(C_2O_4)_2 \cdot H_2O + H_2O$	120°C
3	$Pu(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow Pu(C_2O_4)_2 + H_2O$	200°C
4	$Pu(C_2O_4)_2 \rightarrow PuO_2 + 2CO + 2CO_2$	300°C

Les étapes de précipitation et de conversion sont déterminantes pour les caractéristiques finales de l'oxyde. Un certain nombre d'études montrent qu'une augmentation de la température de calcination conduit à une diminution de la surface spécifique du dioxyde de plutonium. Orr *et al.* ont regroupé une grande partie de ces études ^[ORR15]. Le dioxyde de plutonium se caractérise par une structure cristallographique de type fluorine CaF₂. La diminution de la surface spécifique est constatée à partir de températures de l'ordre de 400°C, cependant les études montrent une importante dispersion des mesures de surface spécifique (Figure 2). D'autres paramètres doivent donc régir l'étape de calcination, tel que le gradient de température, les éventuels paliers ou encore la méthode de

calcination (type de four, balayage de gaz ... etc.). La littérature ^[SIL10] rapporte que cette diminution de surface spécifique provient d'une fermeture progressive des pores formés par la décomposition de l'oxalate.

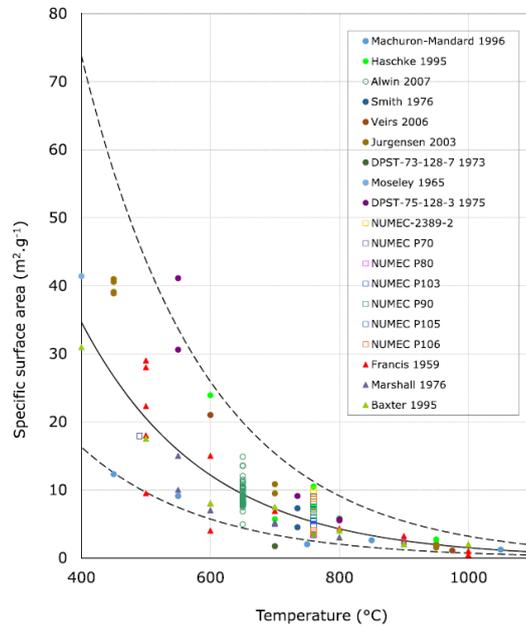


Figure 2 – Evolution de la surface spécifique du dioxyde de plutonium en fonction de la température de calcination de l'oxalate précurseur. Compilation des données de la littérature ^[ORR15]. Trait plein : moyenne des mesures, traits pointillés : marge haute et basse des mesures.

Le dioxyde de plutonium est connu pour être un matériau hygroscopique ^[STA71, BEN80]. La quantité d'eau, venant s'adsorber à la surface, dépend en grande partie de la surface spécifique du matériau, et par voie de conséquence de la méthode de synthèse de l'oxyde : choix du précurseur et température de calcination.

I.1.3. Effet chimique de l'adsorption de l'eau sur le dioxyde de plutonium

L'eau adsorbée à la surface est susceptible d'affecter la chimie de surface du dioxyde de plutonium selon deux mécanismes décrits dans la littérature : l'hydroxylation de la surface et la formation de couches suroxydées.

Hydroxylation

L'hydroxylation de la surface fait suite au processus d'adsorption de l'eau par chimisorption. En effet ce processus, courant sur les matériaux de type oxyde, consiste en la dissociation de la molécule d'eau à la surface (Figure 3) en un groupement OH et un atome d'hydrogène. Le groupement OH va créer une liaison chimique avec un atome de plutonium à la surface tandis que l'hydrogène va créer une liaison avec un atome d'oxygène pontant à la surface. Les couches d'eau successives viennent interagir directement avec cette couche d'hydroxyle de surface. L'hydroxylation de surface a été mise en évidence par la technique XPS ^[SEI10], par un épaulement sur la bande 1s de l'oxygène (Figure 4).

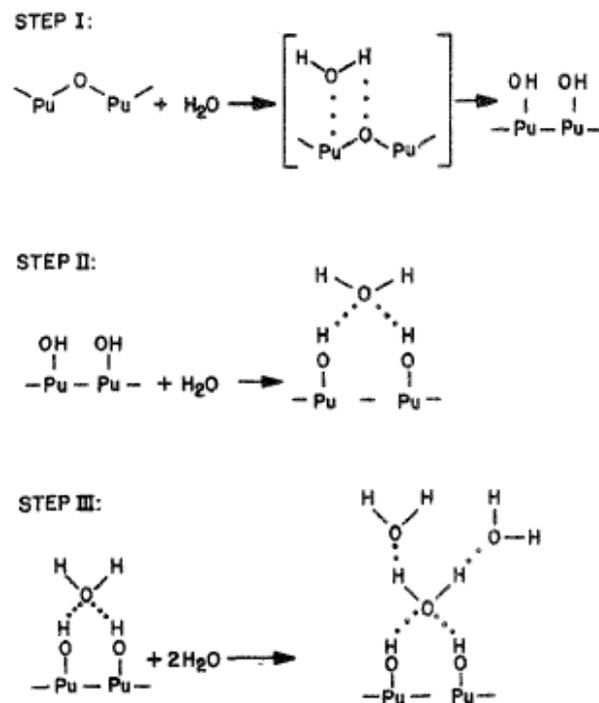


Figure 3 - Différentes étapes d'adsorption de l'eau sur PuO_2 ^[STA73].

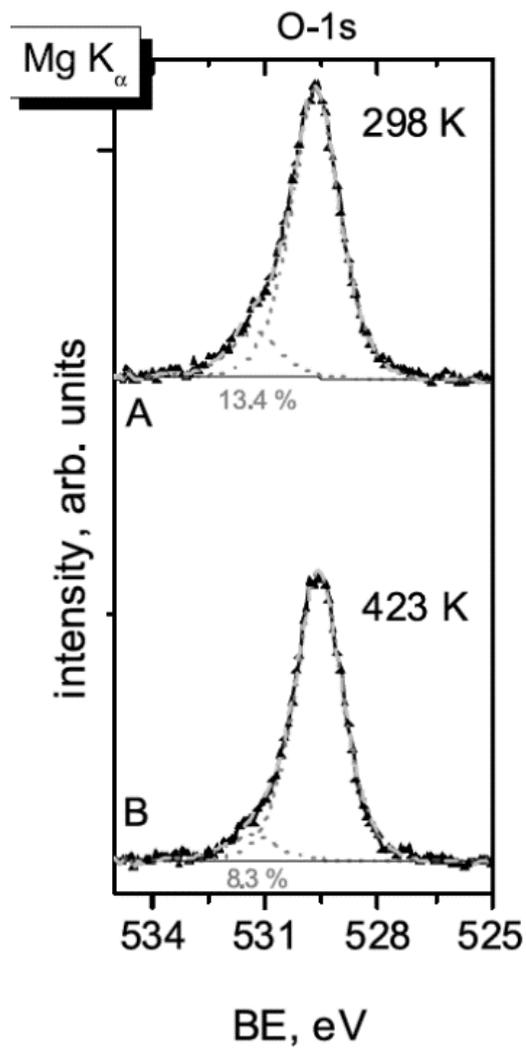


Figure 4 - Spectre XPS d'un film de PuO₂, zoomé sur la bande O_{1s} ^[SE110].

La bande O_{1s} a deux contributions : une correspondant à l'oxygène du réseau et l'autre correspondant à l'oxygène d'un groupement hydroxyle. L'auteur, en augmentant la température, constate une diminution de l'épaule correspondant aux groupements hydroxyles, traduisant néanmoins une faible désorption des groupements hydroxyle à la surface. Cette étude montre par ailleurs que même sous ultra vide et à 150°C, les molécules d'eau chimisorbées sont encore présentes.

Formation de la phase PuO_{2+x}

La phase PuO_2 est généralement considérée comme la plus stable du plutonium en phase solide [BRE53]. Cependant des études menées par Stakebake [STA93] et Haschke [HAS00, HAS97] suggèrent la formation d'une phase PuO_{2+x} à la surface du dioxyde de plutonium avec les molécules d'eau liées à la surface. La formation de cette phase suroxydée est suggérée par l'analyse XPS et la bande Pu_{4f} (Figure 5).

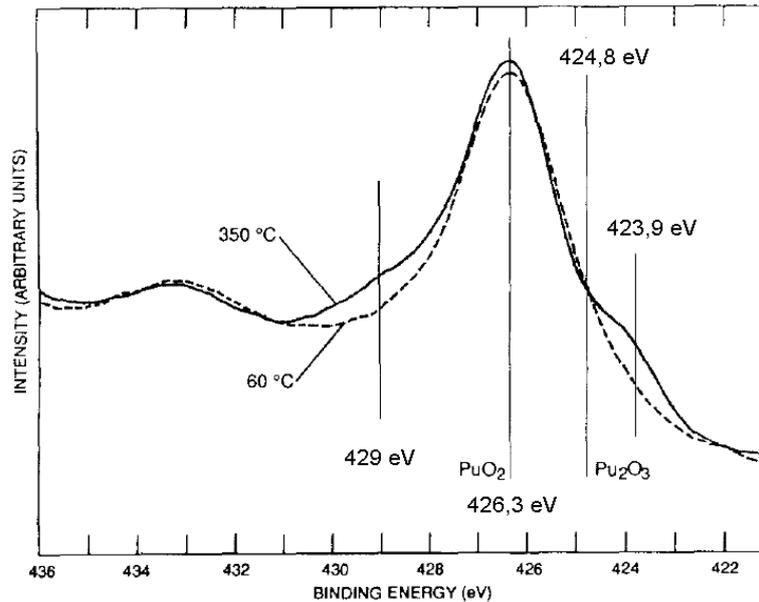


Figure 5 -- Spectre XPS de PuO_2 centré sur la bande Pu_{4f} à 60 et 350°C à partir d'un échantillon de plutonium métal [STA93].

L'analyse XPS de l'échantillon à 350°C synthétisé à partir de plutonium métal montre un épaulement du pic Pu_{4f} à 426,3 eV (correspondant à PuO_2) à une énergie de 423,9eV. Cette énergie est attribuée à Pu_2O_3 par Stakebake et al. Le spectre à 350°C montre également un épaulement aux plus hautes énergies à 429 eV difficile à attribuer. L'auteur a tracé la variation de l'énergie de liaison en fonction du degré d'oxydation du plutonium (Figure 6), en utilisant les énergies connues de Pu^0 , Pu^{III} et Pu^{IV} . Par extrapolation, l'épaulement à 429 eV peut alors être attribué à un degré d'oxydation entre 6 et 7. Du fait des incertitudes liées à la méthode, l'auteur propose la présence de Pu^{VI} pour l'épaulement à 429 eV.

L'analyse DRX de l'échantillon préparé à 350°C montre la présence de deux phases : une phase PuO_2 facilement identifiable (structure type fluorine) et une phase cubique centrée coïncidant avec la phase $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$. L'analyse DRX ne suggère donc pas la présence

d'un oxyde sur-stœchiométrique impliquant Pu^{VI} dans sa structure. Cependant une couche très fine d'oxyde sur-stœchiométrique en surface de l'oxyde PuO₂ pourrait ne pas être détectée en diffraction de rayon X (DRX) compte-tenu de la faible épaisseur de la couche d'oxyde sur-stœchiométrique. Le plutonium métal serait recouvert d'une couche de Pu₂O₃ puis d'une couche de PuO₂ et enfin d'une couche d'oxyde sur-stœchiométrique très fine. A l'aide des données DRX et XPS, Stakebake propose une gamme de composition de l'oxyde sur-stœchiométrique entre PuO_{2,17} et PuO_{2,29}.

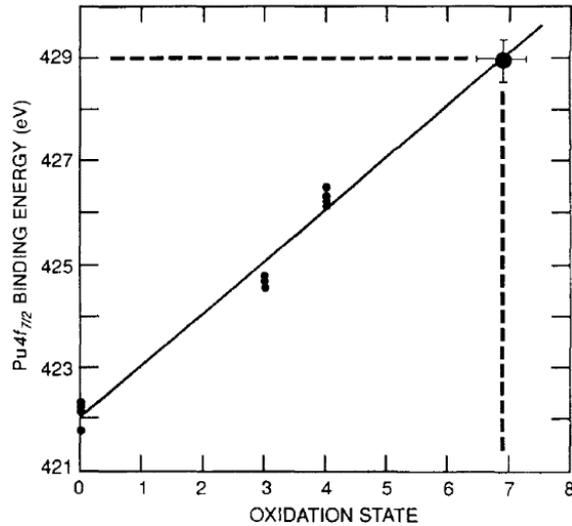
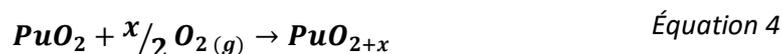
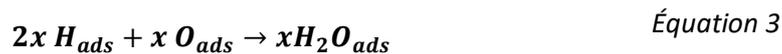
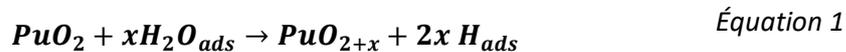


Figure 6 - Variation de l'énergie de liaison de la bande Pu_{4f} en fonction du degré d'oxydation du PuO₂ [STA93].

Dans un système fermé PuO₂/H₂O, le suivi de la composition de la phase gaz montre la génération importante de H₂ sans production de O₂ [MOR99, HAS99]. Cela a été interprété comme l'incorporation des oxygènes dans la maille PuO₂ et donc la formation de PuO_{2+x}. Lors d'un conditionnement de PuO₂ en présence d'une atmosphère d'H₂ et d'O₂, la présence d'humidité induit une chute de la pression de dioxygène mais pas de la pression du dihydrogène. La recombinaison de H₂ et O₂ ne permet pas d'expliquer cette chute de pression. Le mécanisme serait constitué des réactions suivantes (Équation 1 à Équation 4).



En termes de structure, l'oxyde sur-stœchiométrique PuO_{2+x} aurait une structure analogue à celle de l'oxyde PuO_2 ^[MOR99]. Haschke *et al.* rapportent la variation du paramètre de maille en fonction de la composition de PuO_{2-x} , PuO_2 et PuO_{2+x} (Figure 7).

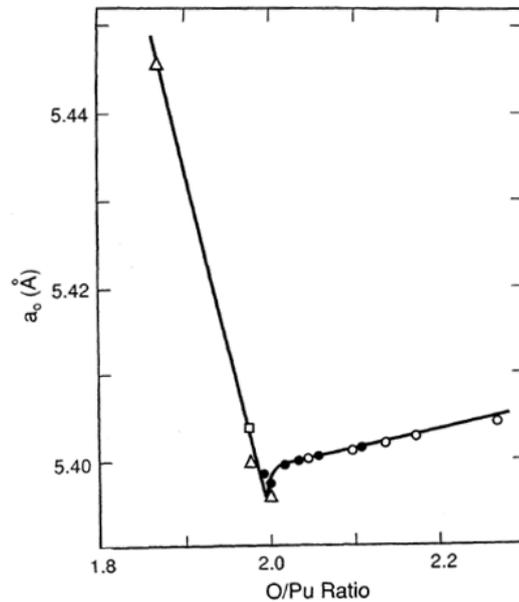


Figure 7 – Variation du paramètre de maille avec le ratio O/Pu ^[HAS00].

La loi de Végard est alors définie pour l'oxyde sur-stœchiométrique sur la partie linéaire pour des ratios O/Pu supérieurs à 2 (Équation 5), ainsi que pour l'oxyde sous-stœchiométrique (Équation 6).

$$a_0(\text{Å}) = 5,3643 + 0,01764 \text{ O/Pu} \quad \text{Équation 5}$$

$$a_0(\text{Å}) = 6,1503 - 0,3789 \text{ O/Pu} \quad \text{Équation 6}$$

A partir de ces différentes observations, un cycle catalytique est proposé pour expliquer le mécanisme de production de PuO_{2+x} à partir de PuO_2 et H_2O (Figure 8).

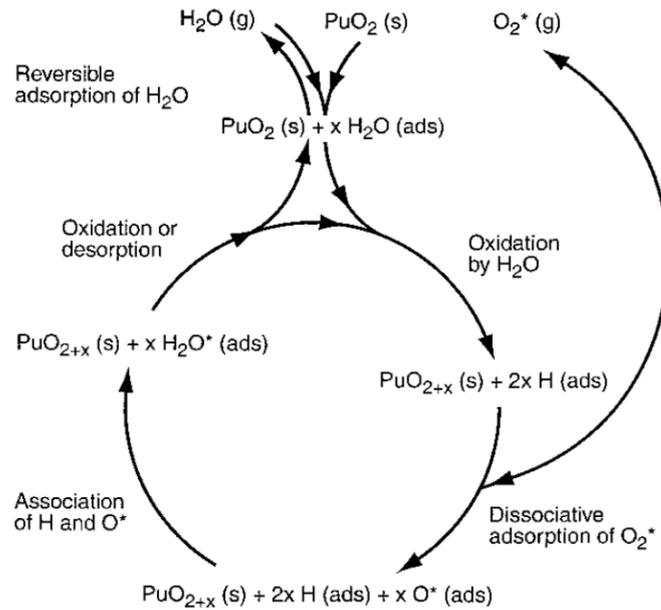


Figure 8 - cycle catalytique d'oxydation de PuO_2 par O_2 et H_2O [HAS00].

Ce mécanisme, via un cycle catalytique montre que la surface du dioxyde de plutonium est très réactive vis-à-vis de l'eau et que la surface est susceptible d'être fortement modifiée sous l'effet de l'hydratation.

I.1.4. Adsorption/ désorption de l'eau sur le dioxyde de plutonium.

Benhamou et Beraud ont mené une étude visant à évaluer la quantité d'eau adsorbée sur une poudre de PuO_2 [BEN80], en mesurant des isothermes d'adsorption à l'aide d'une microbalance sous une atmosphère contrôlée (Figure 9). La voie de synthèse du dioxyde de plutonium utilisée par les auteurs n'est pas explicitement détaillée mais la gamme de température de calcination étudiée ainsi que les surfaces spécifiques calculées suggèrent l'utilisation d'un précurseur oxalate de plutonium.

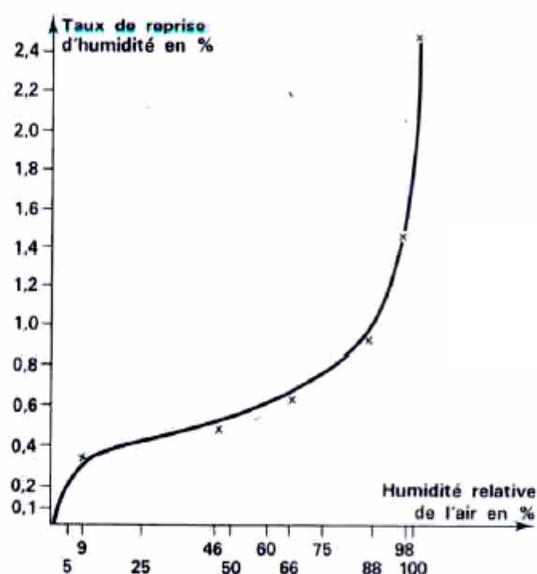


Figure 9 - Isotherme d'adsorption sur un dioxyde de plutonium initialement séché à 600°C [BEN80].

La forme de l'isotherme évoque plutôt une isotherme de type II ou IV, à savoir un matériau mésoporeux ou non poreux. Un oxyde calciné à une plus haute température entraîne une adsorption d'eau plus faible à la surface car l'augmentation de la température de calcination conduit à des surfaces spécifiques plus faibles [ORR15]. La Figure 10 montre une augmentation de la quantité d'eau adsorbée sur une surface de dioxyde de plutonium sous une humidité relative de 60 % avec l'augmentation de la surface spécifique.

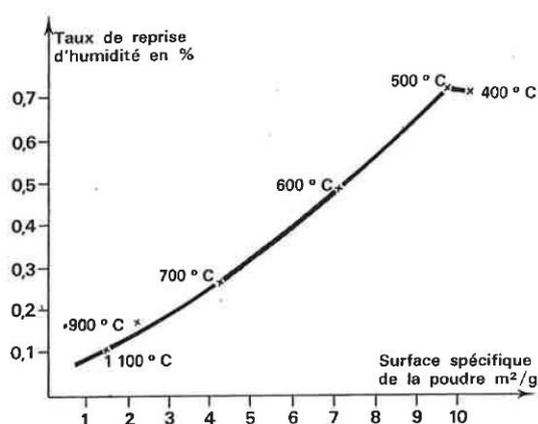


Figure 10 - Influence de la surface spécifique sur la reprise en eau d'un échantillon de dioxyde de plutonium sous une humidité relative de 60% [BEN80].

Plus récemment, Haschke et Ricketts ont réuni différentes données expérimentales afin de tracer des isothermes d'adsorption pour différentes humidités relatives (Figure 11) ^[HAS95]. La reprise en eau de la poudre calcinée à 900°C est plus faible mais du même ordre de grandeur que celles mesurées par Benhamou et Beraud pour l'ensemble des humidités relatives. Pour un dioxyde de plutonium donné, la quantité d'eau augmente rapidement pour les faibles taux d'humidité puis reste approximativement constante jusqu'à 50% (Figure 9). En considérant la surface et la masse d'une molécule d'eau, cette couche possède une masse surfacique autour de 0,2 mg.m⁻².

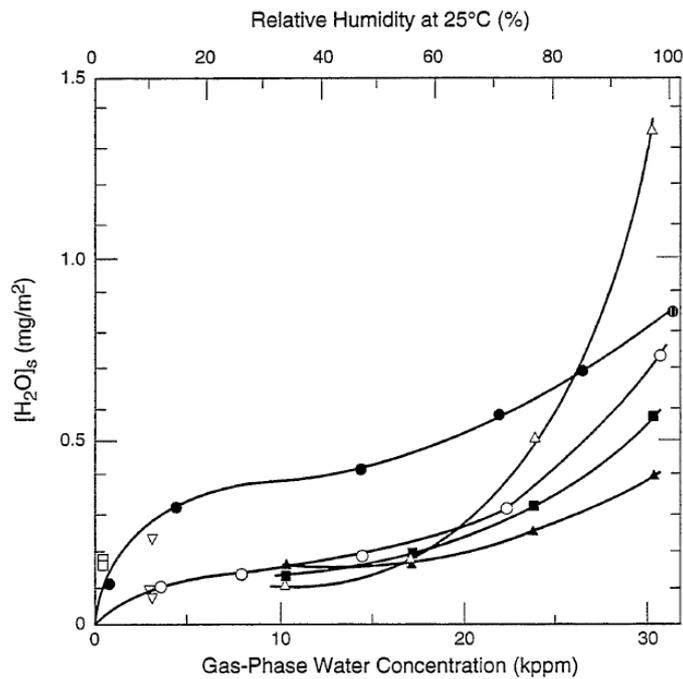


Figure 11 – Isotherme d'adsorption de l'eau à la surface d'échantillons de dioxyde de plutonium pour différentes humidités ^[HAS95] (○ : oxyde séché initialement à 100°C sous vide issu de ^[STA68], ■, ▲, △ : séchés initialement à 100°C jusqu'à masse constante issus de ^[RAS69], ● : oxyde calciné à 900°C issu de ^[STA73]).

Les isothermes peuvent être tracées en désorbant l'eau adsorbée et en mesurant la perte de masse associée (Figure 12). Lors de la désorption, les couches physisorbées sont d'abord désorbées pour des températures inférieures à 100°C, car elles impliquent les molécules d'eau les plus faiblement liées. Dans un deuxième temps, les couches quasi chimisorbées et chimisorbées se désorbent à plus haute température ^[STA73]. L'auteur suggère des températures allant jusqu'à 1000°C pour éliminer la totalité de l'eau adsorbée. Il est à noter que la Figure 12 est réalisée à partir d'un dioxyde de plutonium de morphologie différentes d'un matériau obtenu à partir d'un oxalate de plutonium IV.

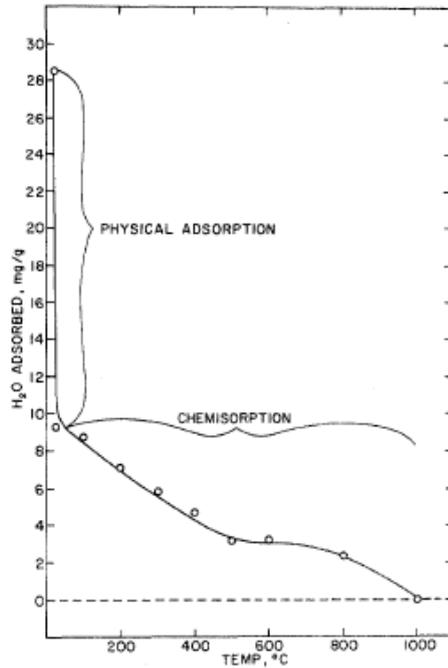


Figure 12 -Isotherme de désorption de l'eau sur un échantillon de dioxyde de plutonium, obtenu par oxydation à l'air du plutonium métal à 25°C et calciné à 800°C, puis exposé à l'air humide saturé à 27°C [STA71].

En réinterprétant des données publiées, Haschke et Ricketts comparent les résultats de désorption de deux échantillons d'oxyde de plutonium l'un exposé à l'air pendant 5 ans et l'autre à la vapeur d'eau [HAS95]. Après mise sous vide à 50°C, seulement 0,6 mg.m⁻² d'adsorbate reste en surface soit environ trois couches (Figure 13).

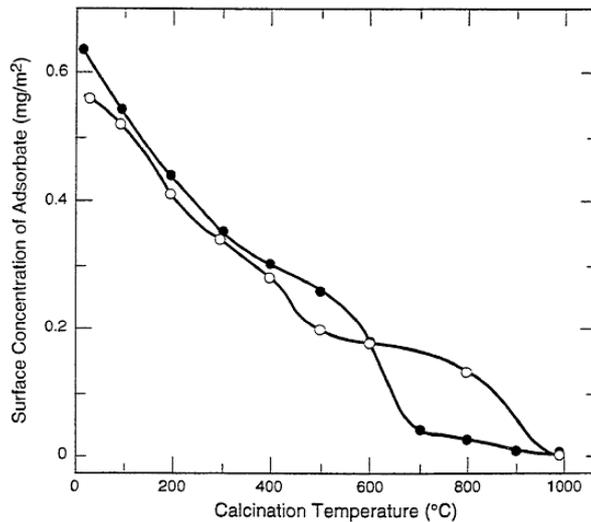


Figure 13 : Concentration en adsorbate en fonction de la température (même matériau que la Figure 12, ● : exposé à l'air ; ○ : exposé à l'air humide saturé à 27°C).

Les courbes sont de formes très différentes de celle de Stakebake (*Figure 11*). Les auteurs suggèrent des phénomènes de co-adsorption (présence de carbonate en surface). Les travaux de Stakebake ^[STA73] et de Haschke et al. ^[HAS95] ont été réexaminés par Paffett et al ^[PAF03].

Benhamou et Beraud ont étudié la reprise d'humidité du dioxyde de plutonium en fonction du temps (*Figure 14*) ^[BEN80]. Les auteurs montrent que la reprise est très rapide (de l'ordre de l'heure) même pour des humidités relatives élevées (entre 74 et 98%). Les auteurs indiquent également que de l'air sec suffit à désorber plusieurs couches d'eau physisorbées.

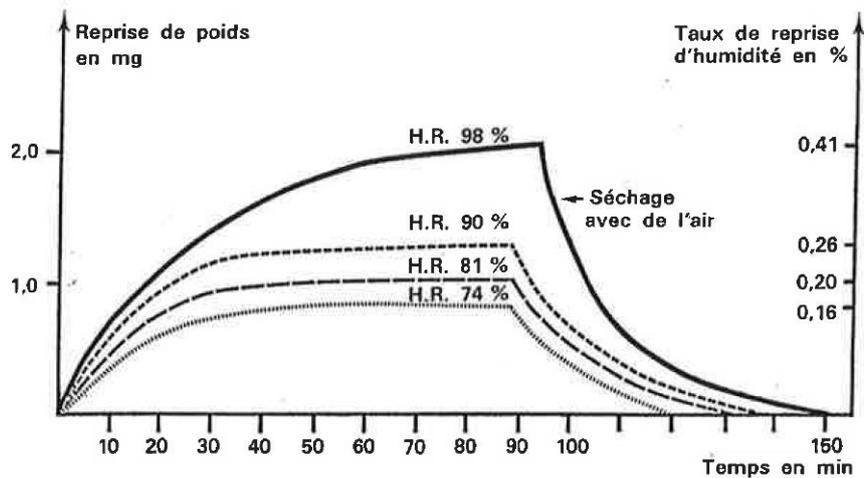


Figure 14 : Cinétique d'adsorption d'eau sur PuO_2 non séché ^[BEN80].

Il ressort des différentes études que la quantité exacte d'eau adsorbée à la surface du dioxyde de plutonium est difficile à connaître, que ce soit sous forme chimisorbée ou physisorbée. En effet, l'adsorption dépend d'un grand nombre de paramètres extrinsèques et intrinsèques, difficile à maîtriser expérimentalement.

I.2. Effet du rayonnement sur l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium

I.2.1. Radiolyse de l'eau liquide

Les actinides sont principalement des émetteurs α , dont le caractère irradiant est susceptible de modifier le système chimique eau/oxyde des oxydes d'actinides. La radiolyse se définit par la rupture d'une ou plusieurs liaisons sous l'effet de rayonnements ionisants. Cet effet du rayonnement sur la matière a été observé peu après la découverte par André Debierne de la capacité du radium à briser les molécules d'eau, en formant du dihydrogène, du dioxygène et de l'eau oxygénée H_2O_2 . Le rendement radiolytique se définit comme le rapport de la quantité de matière, produite ou détruite par radiolyse, à la quantité d'énergie déposée. Il est noté G si c'est un rendement apparent et g si c'est un rendement primaire. Le premier correspond au rendement à un instant donné à la fin des étapes de radiolyse, le second considère le rendement à la fin de l'étape physico-chimique (non-homogène).

Dans le système international cette grandeur s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$, toutefois des rendements exprimés en molécules par 100 électronvolts (molécule/100eV) sont encore couramment rencontrés. La conversion entre ces deux grandeurs se fait de la manière suivante : $1 \text{ molécule} / 100 \text{ eV} = 1,036 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$. Les produits de radiolyse de l'eau présentent, vis-à-vis du plutonium au degré d'oxydation IV, un caractère réducteur (e^-_{aq} et H^\cdot) ou oxydant (OH^\cdot et H_2O_2). Dans le cas de l'eau liquide, ces différentes espèces réagissent entre elles selon les réactions du Tableau III ^[LEC11].

Tableau III - Principales réactions ayant lieu en milieu aqueux durant l'étape chimique et leurs constantes de vitesse ^[LEC11].

Réaction	Constante de vitesse ($10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$e^-_{\text{aq}} + e^-_{\text{aq}} + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$	0,55
$e^-_{\text{aq}} + H^\cdot + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$	2,50
$H^\cdot + H^\cdot \rightarrow H_2$	0,78
$e^-_{\text{aq}} + HO^\cdot \rightarrow OH^-$	3,00
$e^-_{\text{aq}} + H_3O^+ \rightarrow H^\cdot + H_2O$	2,30
$HO^\cdot + HO^\cdot \rightarrow H_2O_2$	0,55
$HO^\cdot + H^\cdot \rightarrow H_2O$	2,00
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$	14,00

I.2.2. Radiolyse de l'eau à l'état gazeux

Les principaux produits de la radiolyse de l'eau vapeur sont H_2 , O_2 et H_2O_2 ^[SPI90]. Le dihydrogène est le principal produit formé et sa production dépend de plusieurs paramètres, notamment la pression de vapeur d'eau^[KAL90]. Une pression plus élevée favorise H_2O^+ et H_3O^+ et des pressions faibles OH^+ , H^+ et O^+ . Les réactions ions-molécules sont favorisées par une augmentation de la pression. Les produits peuvent être consommés par des réactions inverses et ainsi reformer H_2O .

La présence d'un oxyde métallique et donc d'une interface solide/gaz modifie significativement le mécanisme de la radiolyse de l'eau^[LAV02, LAV03, PET01]. L'irradiation d'un système hétérogène solide-gaz entraîne une redistribution de l'énergie entre les deux phases. Cela se traduit par une décomposition favorisée des molécules de la phase gazeuse. L'irradiation de la phase solide conduit à la formation de pair électron-trou liée appelée exciton. Ces porteurs de charges se séparent alors et migrent vers la surface mais la réaction inverse de recombinaison de cette paire peut limiter le transfert.

L'étude de Petrik montre que le transfert d'énergie entre les deux phases dépend de la largeur du gap de l'oxyde^[PET01]. Les oxydes avec des gaps de l'ordre de 5eV conduisent à un maximum de transfert d'énergie interfacial. L'auteur établit alors un classement des oxydes en trois groupes : 1 - les oxydes diminuant les rendements radiolytiques en H_2 par rapport à l'eau liquide sans interface ; 2- les oxydes qui n'affectent pas les rendements radiolytiques en H_2 et 3- les oxydes augmentant les rendements radiolytiques en H_2 .

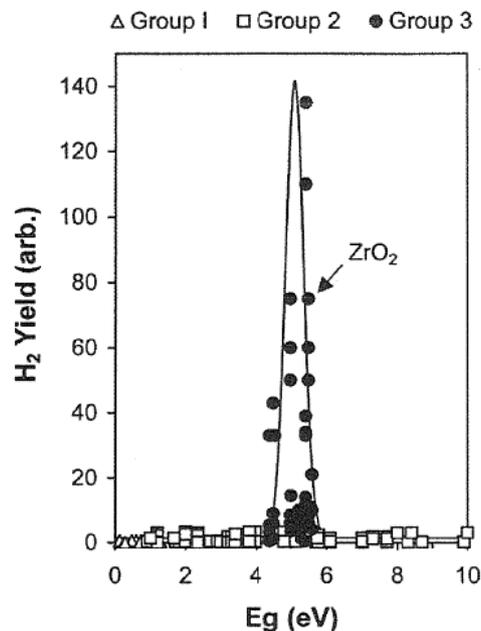


Figure 15 - rendements radiolytiques en H_2 en fonction de la largeur de gap de différents oxydes^[PET01].

L'adsorption de l'eau à la surface de l'oxyde peut modifier sa structure électronique et les énergies de liaison OH. Pour ZrO_2 , les rendements radiolytiques en H_2 restent inchangés lorsque l'eau physisorbée sur la surface est éliminée et chute lorsque l'eau chimisorbée sur la surface est éliminée [PET01]. Il est montré également que les rendements radiolytiques diminuent avec le nombre de couches d'eau en surface [LAV02] (Figure 16). Cela indique que le transfert d'énergie est maximal pour les premières couches d'eau en surface. Duffey retient également cette hypothèse dans son étude sur la radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde plutonium [DUF02]. Cela implique de connaître précisément la quantité d'eau adsorbée sur la surface.

Une étude de radiolyse de l'eau adsorbée sur ZrO_2 séché pendant 48h à $500^\circ C$ pour éliminer l'eau physisorbée montre des rendements en radiolyse proches de ceux obtenus avec une surface équilibrée avec différentes humidités relatives [LAV02], comme observé dans l'étude de Petrik [PET01]. Lors de la radiolyse de l'eau adsorbée sur une surface, H_2 est observé comme produit gazeux. L'oxygène peut être consommé par réaction avec H_2 pour former de l'eau et H_2O_2 [HIRO5]. Des études montrent également la présence de H_2O_2 en phase gaz durant la photolyse UV de l'eau adsorbée sur TiO_2 [TIE10].

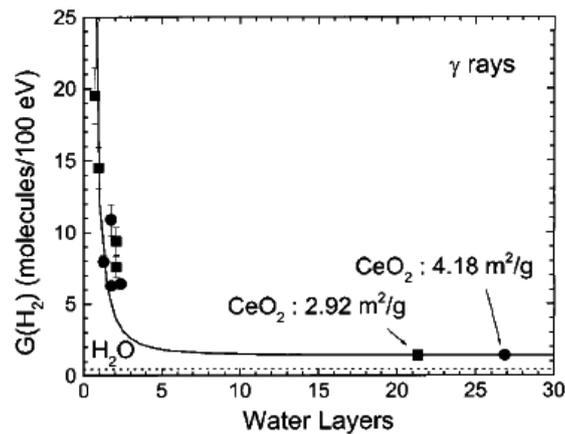


Figure 16 - Production de H_2 en fonction du nombre de couches d'eau en surface de CeO_2 (radiolyse γ , rendement relatif à la dose intégrée par l'eau adsorbée) [LAV02].

La nature du rayonnement a également un effet sur la radiolyse puisque la particule α avec un TEL important aura tendance à créer de nombreux défauts dans la maille cristalline. Les excitons sont alors piégés avant de rejoindre la surface et les rendements en dihydrogène sont plus faibles que pour la radiolyse γ [LEC11].

I.2.3. Radiolyse de l'eau sur PuO₂ : travaux issus de la littérature ouverte

Plusieurs études ont porté sur la radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium selon différents protocoles expérimentaux.

1) Vladimirova *et al.* placent leurs échantillons de dioxyde de plutonium obtenus par calcination d'oxalate à 550°C et séchés à différentes températures entre 100 et 1200°C dans un réacteur fermé [VLA02]. L'eau est déposée directement sur la poudre de dioxyde de plutonium sous forme d'une quantité connue d'eau liquide et se situe entre 0,3 et 3% (Figure 17).

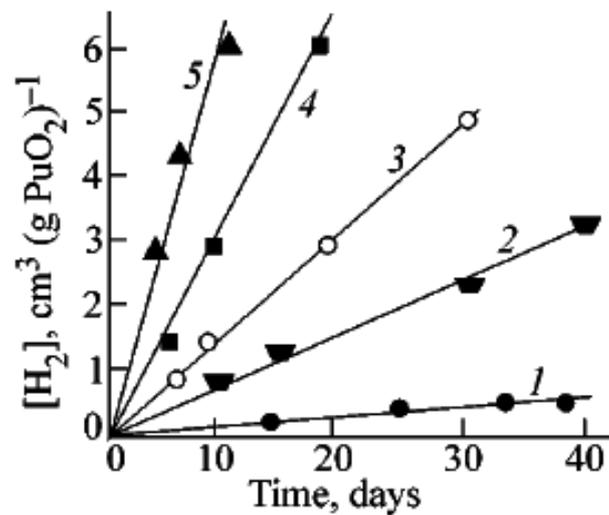


Figure 17 – Cinétique d'accumulation de dihydrogène pour plusieurs quantités d'eau sorbée sur des pastilles de dioxyde de plutonium de débit de dose 11,6 Gy.s⁻¹, issues de la calcination d'un oxalate à 550°C et 1000°C pour l'hydratation de 0,3%. %massique H₂O : 1 : 0,3%, 2 : 1,0%, 3 : 1,5%, 4 : 2,0%, 5 : 3,0% [VLA02].

La production de dihydrogène est linéaire sur les 40 premiers jours (Figure 17). Cette production est d'autant plus rapide que la quantité d'eau apportée initialement dans le système est importante. Il est également rapporté une production d'oxygène [VLA02]. Les différentes valeurs de vitesse de production de gaz et de rendements radiolytiques associés sont regroupées dans le Tableau IV.

Tableau IV – Cinétique et rendement radiolytique de formation de H₂ et O₂ pour plusieurs échantillons de dioxyde de plutonium ^[VLA02].

Type d'échantillon	T°C _{calc}	Masse H ₂ O %m	Vitesse (cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹)		Rendement (molécule/100eV)	
			V _{H₂}	V _{O₂}	G _{H₂}	G _{O₂}
High burn up plutonium (8,07.10 ¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ ou 11,6 Gy.s ⁻¹)						
Pastille	100°C	0,3	0,4.10 ⁻³	4.10 ⁻⁵	1,1	0,1
"	550	1,0	3.10 ⁻³	4.10 ⁻⁴	2,4	0,4
"	550	1,5	6,7.10 ⁻³	1.10 ⁻³	3,7	0,6
"	550	2,0	12.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³	5,0	0,7
"	550	3,0	25.10 ⁻³	4.10 ⁻³	6,9	1,1
Poudre	550	3,0	31.10 ⁻³	3.10 ⁻³	8,6	0,9
Low burn up plutonium (1,32.10 ¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹ ou 1,9 Gy.s ⁻¹)						
Poudre	550	3,0	5.10 ⁻³	0,62.10 ⁻³	8,5	1,1

La Figure 18 présente la variation des vitesses de formation du dihydrogène et du dioxygène en fonction de la quantité d'eau sorbée. Il apparaît que la production de ces deux espèces augmente de manière exponentielle avec la quantité d'eau.

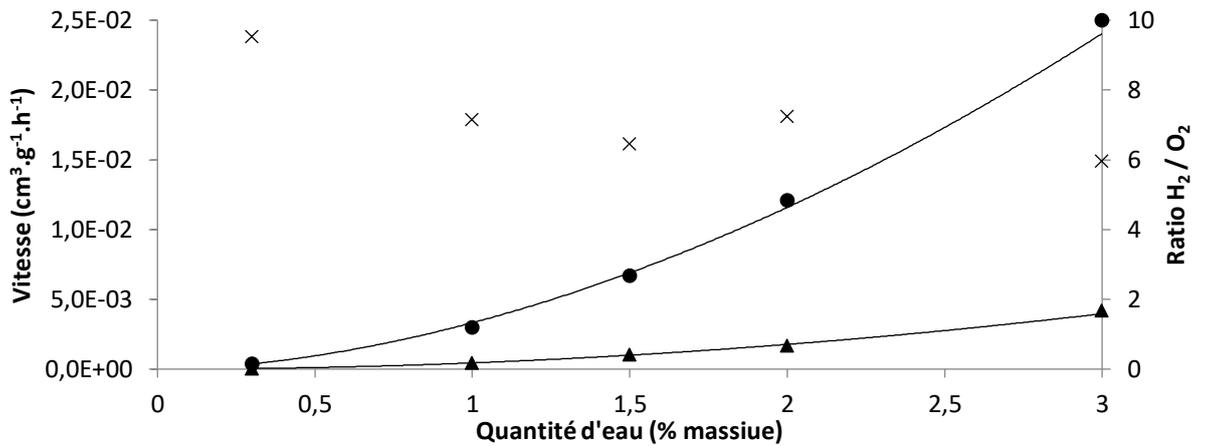


Figure 18 – Evolution issue du Tableau III, des cinétiques d'accumulation de dihydrogène et de dioxygène en fonction de la masse d'eau sorbée. ● : volume H₂ ▲ volume O₂, X : ratio H₂ / O₂ ^[VLA02].

Pour calculer le rendement radiolytique, Vladimirova a utilisé l'Équation 7.

$$G_{gaz} = \frac{(5,37 * V_{gaz})}{\dot{D}} \quad \text{Équation 7}$$

où G_{gaz} est le rendement radiolytique (molec/100eV), V_{gaz} correspond à la cinétique de formation du gaz en $\text{cm}^3 \cdot \text{jour}^{-1}$, 5,37 est un facteur de conversion de $\text{cm}^3 \cdot \text{jour}^{-1}$ en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et \dot{D} le débit de dose absorbée par l'eau en $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$.

Cependant si la quantité d'eau est maîtrisée par l'introduction d'une quantité connue dans le système, il est en revanche difficile de quantifier l'énergie déposée dans l'eau. Vladimirova évalue la dose reçue par l'eau avec l'Équation 8.

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = D_{\text{PuO}_2} * \frac{10 * m_{\text{H}_2\text{O}}}{110 * m_{\text{PuO}_2}} \quad \text{Équation 8}$$

où $D_{\text{H}_2\text{O}}$ et D_{PuO_2} correspondent au débit de dose absorbé par l'eau et émis par le dioxyde de plutonium en $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ et $m_{\text{H}_2\text{O}}$ et m_{PuO_2} correspondent à leur masse respective dans le système.

Vladimirova considère que le mécanisme principal de radiolyse est l'interaction des particules alpha chargées avec la matière, soit une des interactions électromagnétiques. L'évaluation de la dose reçue par l'eau se fait alors en considérant le pouvoir d'arrêt du rayonnement comme proportionnel à la taille de leur nuage électronique.

L'étude présentée sur la Figure 17 a été réalisée sur un temps relativement court (inférieur à 40 jours). Une étude sur des durées plus longues comprises entre 200 et 600 jours a été menée. La Figure 19 présente les cinétiques d'accumulation du dihydrogène sur une longue durée pour des dioxydes de plutonium dont le débit de dose correspond à $11,6 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ($8,07 \cdot 10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et $1,9 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ($1,32 \cdot 10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

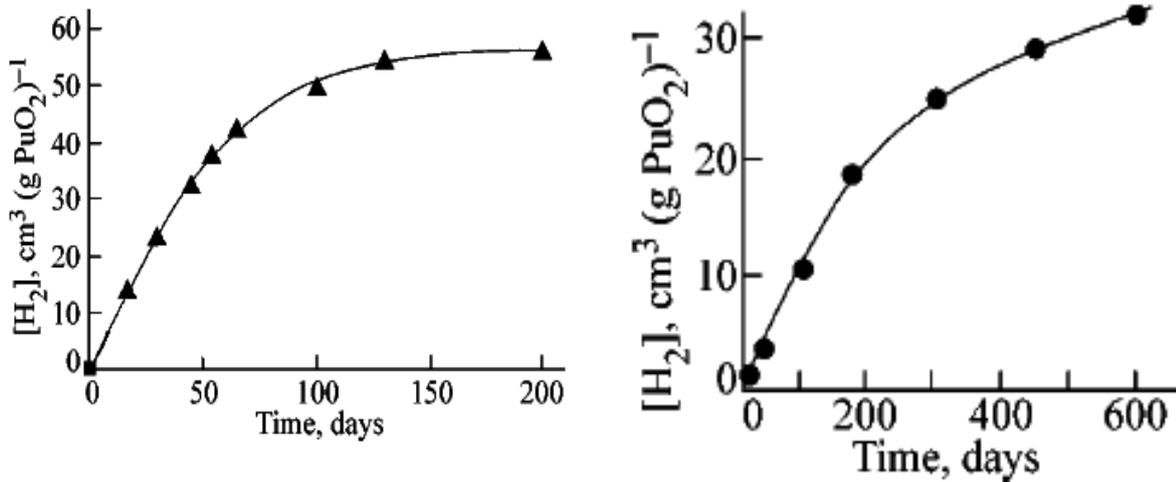


Figure 19 – Cinétique de formation de dihydrogène suite à la radiolyse de quantités d'eau définies sur une poudre de dioxyde de plutonium (à gauche : Débit de dose de $1,9 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3\%$ masse, $T_{\text{calc}} = 550^\circ\text{C}$; à droite : Débit de dose de $11,6 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3\%$ masse, $T_{\text{calc}} = 1000^\circ\text{C}$) ^[VLA02].

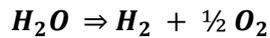
La production de dihydrogène atteint dans les deux cas une valeur constante au bout de quelques centaines de jours d'entreposage. Vladimirova explique cette valeur limite par la consommation totale de l'eau apportée initialement sur le dioxyde de plutonium.

2) Duffey *et al.* [DUF02] ont étudié la production de dihydrogène par radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium dans des conditions différentes de celles mises en œuvre par Vladimirova. En effet Duffey n'utilise pas un ajout d'eau liquide mais utilise l'équilibre avec une humidité relative imposée par des solutions salines (NaCl : humidité relative = 76%, MgCl₂ : humidité relative = 33%, et eau distillée pure : humidité relative = 100%). Les résultats sont reportés dans le Tableau V.

Tableau V – Vitesse de production de dihydrogène et dioxygène pour deux lots de dioxyde de plutonium, obtenue par calcination à différentes températures d'un oxalate de plutonium (III) de débit de dose 2,04 et 2,93 Gy.s⁻¹, et hydraté par différentes quantités d'eau [DUF02].

T°C _{calc}	Masse H ₂ O (%m)	V _{H₂} (cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹)	V _{O₂} (cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹)
PuO ₂ qualité militaire (1,42 ± 0,01 .10 ¹⁰ MeV.s ⁻¹ .g ⁻¹ ou 2,04 Gy.s ⁻¹)			
450	2,0	3,4.10 ⁻⁵	-7,6.10 ⁻⁵
450	3,0	1,7.10 ⁻⁴	3,8.10 ⁻⁵
450	3,5	2,4.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻⁴
700	1,0	1,0.10 ⁻⁵	-8,7.10 ⁻⁵
700	1,3	8,3.10 ⁻⁵	-2,2.10 ⁻⁵
700	2,0	3,9.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴
PuO ₂ qualité combustible (2,04 ± 0,05 .10 ¹⁰ MeV.s ⁻¹ .g ⁻¹ ou 2,93 Gy.s ⁻¹)			
450	2,3	7,0.10 ⁻⁵	-1,8.10 ⁻⁴
450	4,1	6,4.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁴
700	0,5	1,1.10 ⁻⁵	-2,2.10 ⁻⁴
700	1,3	3,6.10 ⁻⁴	4,7.10 ⁻⁵
950	0,4	3,1.10 ⁻⁶	-1,1.10 ⁻⁴
950	0,5	1,0.10 ⁻⁵	-8,3.10 ⁻⁵

Pour l'échantillon de faible débit de dose, il a été observé une génération de dihydrogène, qui augmente avec la quantité d'eau sorbée pour une même surface spécifique tandis qu'à quantité d'eau constante, la quantité d'hydrogène produite augmente inversement avec la surface spécifique. Cela s'explique par le fait que pour une quantité d'eau donnée, le nombre de couches d'eau augmente inversement avec la surface spécifique. Une génération d'oxygène est également observée sur les échantillons à forte teneur en eau, dans des proportions stœchiométriques avec le dihydrogène, correspondant à la décomposition totale de l'eau (Équation 9).



Équation 9

Une tendance analogue est constatée pour l'échantillon à plus fort débit de dose.

Aucun état stationnaire n'a été observé par l'auteur pour des durées comprises entre 200 et 400 heures. La Figure 20 montre l'évolution de la pression de dihydrogène ajouté initialement dans le réacteur pour trois concentrations initiales en hydrogène. Cette étude a été menée sur un échantillon de qualité combustible calciné à 700°C et la quantité d'eau adsorbée était estimée à 1,3% en masse.

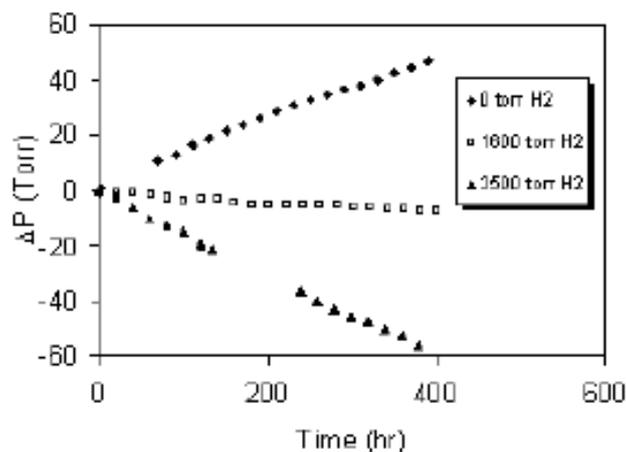


Figure 20 – Effet de l'ajout d'hydrogène sur la pression des containers pour un dioxyde de plutonium de qualité combustible hydraté à 1,3% en masse, et obtenue par calcination à 700°C d'un oxalate de plutonium (III) ^[DUF02].

La comparaison entre les résultats obtenus par Vladimirova et ceux rapportés par Duffey est délicate compte-tenu des différences de protocoles expérimentaux. En effet, il faut noter que Duffey mesure la variation de pression et de température régulièrement mais que la composition de la phase gazeuse n'est analysée qu'en fin d'expérience. Cependant, les vitesses de productions observées par Vladimirova semblent supérieures à celles de Duffey.

3) L'étude réalisée en 2013 par Sims *et al.* vise à apporter de nouvelles mesures de radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium tout en compilant les précédentes ^[SIM13]. Cette étude met en œuvre trois échantillons de plutonium, de différentes compositions isotopiques. Chaque échantillon est issu d'une calcination d'un oxalate de plutonium à 600°C et 950°C pour l'échantillon Ex-LOH (recalcination à 950°C). La surface spécifique, liée à la température de calcination est mesurée pour chaque échantillon.

L'hydratation est réalisée *in-situ* par équilibre avec une solution saline d'acide sulfurique ou de P₂O₅. L'évolution de la concentration en dihydrogène mesurée pour l'échantillon Ex-LOH (humidité relative = 55%) est représentée sur la Figure 21.

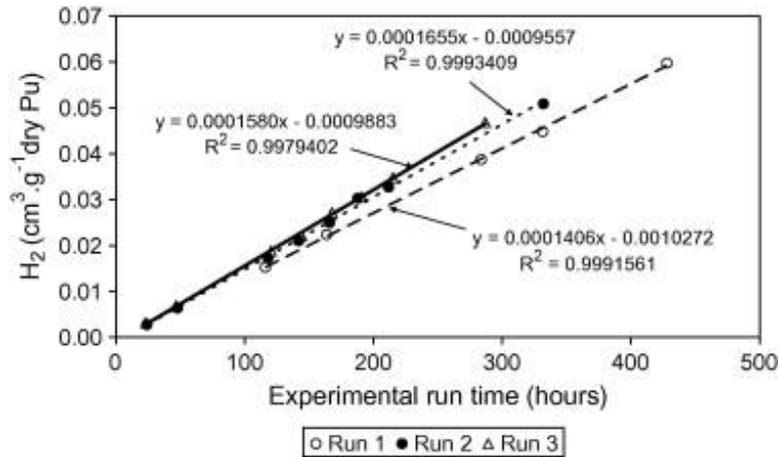


Figure 21 – Exemple d'une série de trois accumulations de dihydrogène séparées pour une humidité relative de 95% sur un même échantillon de dioxyde de plutonium de débit de dose de 5 Gy.s⁻¹ et obtenu par calcination d'un oxalate à 950°C [SIM13].

Aucun état stationnaire de production de dihydrogène a été observé jusqu'à 400 heures comme déjà observé par Duffey et Vladimirova.

Tableau VI – Cinétique de production de H₂ pour différents lots de dioxyde de plutonium et différentes humidités relatives [SIM13].

Echantillon	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Débit de dose (Gy.s ⁻¹ / MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹)	Humidité relative (%)	Vitesse d'accumulation de H ₂ (cm ³ .h ⁻¹ .g _{PuO₂} ⁻¹)
Magnox	8,9 ± 1,1	4,6 / 3,2.10 ¹⁰	0 (Dry)	6,5.10 ⁻⁶
			25	2,0.10 ⁻⁵
			50	3,5.10 ⁻⁵
			75	6,7.10 ⁻⁵
			95	6,9.10 ⁻⁴
Thorp	6,1 ± 1,0	15,4 / 10,7.10 ¹⁰	0 (Dry)	1,0.10 ⁻⁵
			50	6,8.10 ⁻⁵
			75	1,7.10 ⁻⁴
			95	2,0.10 ⁻³
Ex-LOH	2,1 ± 0,8	5,0 / 3,5.10 ¹⁰	0 (Dry)	4,9.10 ⁻⁶
			50	9,1.10 ⁻⁶
			75	1,4.10 ⁻⁵
			95	1,5.10 ⁻⁴

Le *Tableau VI* présente les vitesses d'accumulation de dihydrogène obtenues par Sims *et al.* [SIM13]. Les vitesses d'accumulation montrent une variation en fonction du taux d'hydratation imposée par l'humidité relative de l'atmosphère, de la surface spécifique ainsi que du débit de dose avec des tendances similaires à celles rapportées dans les études de Duffey [DUF02] et de Vladimirova [VLA02]. Si l'augmentation de la vitesse d'accumulation de dihydrogène semble quasi linéaire pour des humidités de 20 à 80 %, celle-ci augmente de manière importante pour des humidités proches de 100%. Ce dernier résultat semble pouvoir s'expliquer par l'augmentation importante de la quantité adsorbée, en accord avec l'isotherme d'adsorption de l'eau sur le dioxyde de plutonium avec une humidité relative de 100% [BEN80].

Afin de s'affranchir des effets de débit de dose et de comparer les résultats avec ceux de la littérature, les auteurs convertissent ces vitesses en rendement radiolytique G_{H_2} . Pour cela la quantité d'eau est mesurée par différence de pesée entre les échantillons « sec » et les échantillons après 22 jours d'hydratation. Un nombre de couches d'eau peut alors être calculé en fonction des surfaces spécifiques pour chaque échantillon.

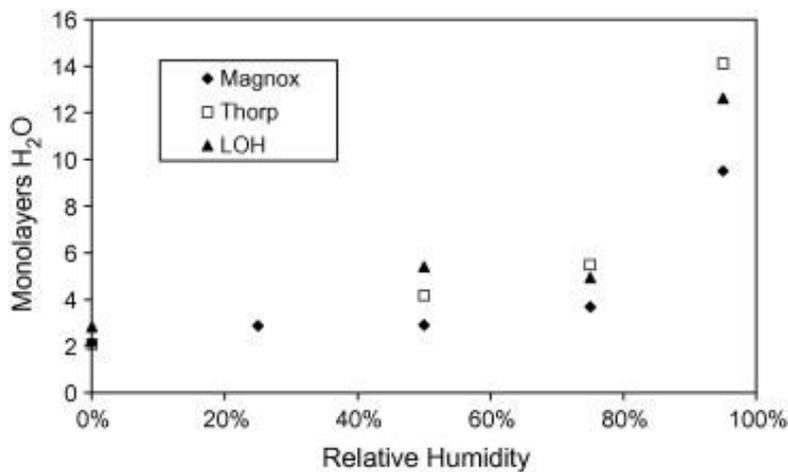


Figure 22 – Evolution du nombre de couches d'eau en fonction de l'humidité relative pour trois échantillons de dioxyde de plutonium obtenus par conversion oxalique (Magnox et Thorp : $T^{calc} = 600^{\circ}C$, LOH : $T^{calc} = 950^{\circ}C$, débit de dose précisé dans le *Tableau VI*) [SIM13].

L'utilisation du logiciel SRIM [ZIE13] a permis de montrer qu'à masse égale, le pouvoir d'arrêt de l'eau est 3,4 fois supérieur à celui du dioxyde de plutonium. La dose déposée dans l'eau sorbée a donc été calculée à partir de l'Équation 10 :

$$D_{H_2O} = D_{PuO_2} * \frac{m_{H_2O} * 3,4}{m_{PuO_2} + m_{H_2O}} \quad \text{Équation 10}$$

Où D_{H_2O} correspond à la dose déposée dans l'eau, D_{PuO_2} la dose émise par l'échantillon de dioxyde de plutonium, m_{H_2O} et m_{PuO_2} correspondent respectivement à la masse de dioxyde de plutonium et d'eau dans le système.

Suite à ces calculs, la variation du rendement radiolytique en fonction de la quantité d'eau, soit en nombre de couches d'eau, soit en humidité relative de conditionnement a été reportée sur la Figure 23.

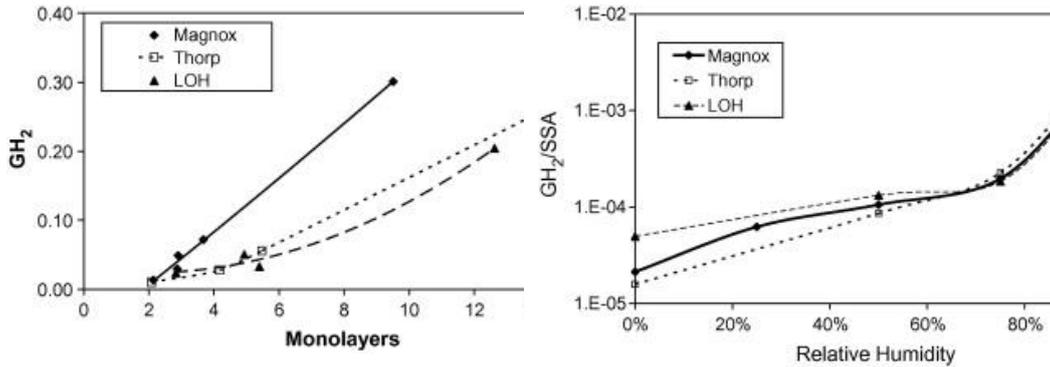


Figure 23 – Evolution du rendement radiolytique en fonction du nombre de monocouche d'eau à gauche et à droite normalisé la surface spécifique en fonction de l'humidité relative pour trois échantillons de dioxyde de plutonium obtenus par conversion oxalique (Magnox et Thorp : $T^{\circ}_{calc} = 600^{\circ}C$, LOH : $T^{\circ}_{calc} = 950^{\circ}C$, débit de dose précisé dans le Tableau VI) [SIM13].

Dans cette étude, les rendements de production de dihydrogène apparaissent liés au taux d'hydratation de la surface du dioxyde de plutonium. Sur la Figure 24, Sims *et al.* présentent une comparaison des rendements radiolytiques de production de dihydrogène en fonction du nombre de couches d'eau estimée à la surface du dioxyde de plutonium.

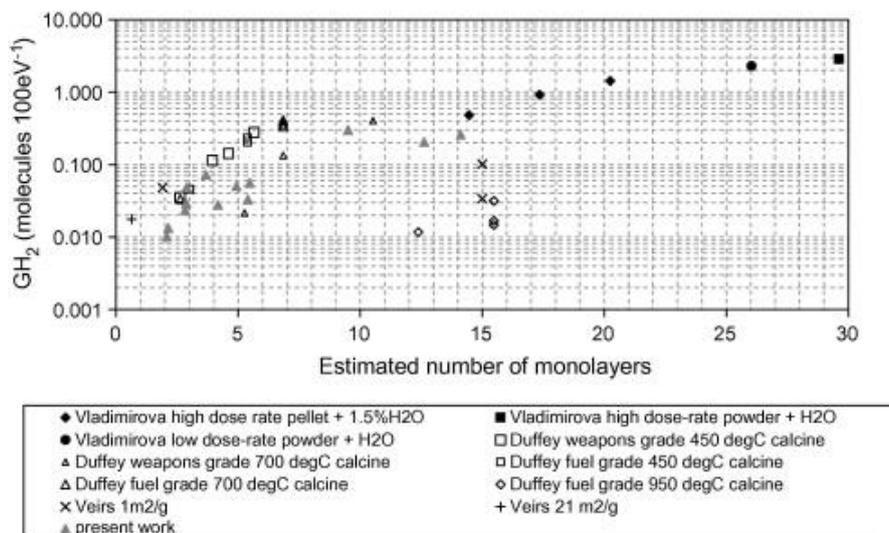


Figure 24 – Comparaison des rendements radiolytiques de formation de H_2 , disponible en 2013 en fonction du nombre de couches d'eau estimées par l'auteur ^[SIM13].

4) En conclusion, les études montrent des rendements de production de H_2 supérieures à ceux observés dans l'eau liquide ($G_{H_2} > 0,4 \text{ molec}/100\text{eV}$) ^[SIM13]. Cette augmentation de rendement en présence d'une interface PuO_2 /eau suggère un effet chimique de la surface sur la décomposition de l'eau par radiolyse. Plusieurs explications sont proposées : soit un phénomène de radiolyse catalysée ^[PET01] ou la formation d'une couche sur-oxydée de PuO_{2+x} en surface due à l'hydratation ^[HAS00].

I.2.4. Radiolyse de l'eau sur PuO_2 : travaux issus du laboratoire

Les études réalisées sur Atalante ont mis en œuvre un dispositif spécifique intégré en boîte-à-gants permettant simultanément d'imposer une humidité relative constante durant toute la durée de l'expérience et d'analyser la composition de la phase gazeuse à intervalle de temps choisi ^[VEN18, GAI13, DUB13]. Dans ces études, l'historique des échantillons de dioxyde de plutonium ainsi que leur méthode de préparation sont connus et maîtrisés.

Ces études ont permis de mettre en évidence une production de dihydrogène non linéaire dans le temps ^[VEN18]. En effet la production de dihydrogène est linéaire pour des durées allant d'une vingtaine à une centaine d'heures. Ensuite cette production ralentit jusqu'à atteindre un état stationnaire au bout de quelques centaines d'heures. La Figure

25 présente l'évolution de la quantité de dihydrogène produite quand un échantillon de dioxyde de plutonium est conservé à une humidité relative de 60%.

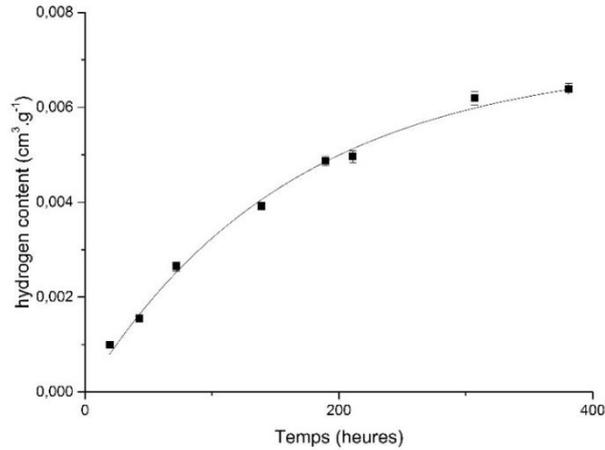


Figure 25 – Cinétique de formation de dihydrogène par radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium, obtenu par calcination d'un oxalate à 600°C (Isotopie : 97% ²³⁹Pu 3% ²⁴⁰Pu, débit de dose : 1,8 Gy.s⁻¹, surface spécifique : 10,1 m².g⁻¹, Atmosphère : Argon, Humidité relative : 60%, surface spécifique= 10m².g⁻¹) [VEN18].

Cette expérience a été répétée en faisant varier plusieurs paramètres tels que l'humidité relative, le débit de dose ou encore sa surface spécifique [VEN18]. L'existence d'un état stationnaire a été observée dans la majorité des cas. Néanmoins cette tendance n'est pas systématique et la production de dihydrogène est parfois linéaire à l'échelle de temps de l'expérience. Cette production linéaire a été observée notamment dans deux cas : des échantillons entreposés plusieurs mois en boîte à gants sans contrôle particulier de l'atmosphère et les échantillons conditionnés sous une humidité relative de 100%.

Tableau VII – Récapitulatif des valeurs de vitesse de production de dihydrogène initiale par radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium au regard du débit de dose émis par chaque échantillon et de sa surface spécifique. (Humidité relative : 60%) [VEN18].

Débit de dose émis (x10 ¹⁰ MeV.g ⁻¹ .s ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Vitesse de production initiale (cm ³ .g ⁻¹ _{PuO2} .h ⁻¹)
1,26	7,4	7,4.10 ⁻⁶ ± 5,3.10 ⁻⁶
4,42	6,3	5,0.10 ⁻⁴ ± 1,1.10 ⁻⁴
5,83	29,1	5,7.10 ⁻⁴ ± 1,6.10 ⁻⁴
12,6	6,1	8,2.10 ⁻⁴ ± 1,6.10 ⁻⁴
24,6	1,2	16,2.10 ⁻⁴ ± 0,3.10 ⁻⁴

Les vitesses de production de dihydrogène ont alors été analysées en fonction des différents paramètres. Dans chaque cas, les vitesses initiales de production de dihydrogène, mais aussi les concentrations atteintes à l'état stationnaire, varient avec les différents paramètres. Le Tableau VII présente les vitesses initiales de production de dihydrogène, par radiolyse de l'eau sorbée sur des dioxydes de plutonium fraîchement préparés. Ces vitesses initiales sont déterminées à partir des premiers prélèvements réalisés les premiers jours après le conditionnement.

Ces résultats montrent une augmentation de la vitesse initiale de production de dihydrogène avec le débit de dose émis par l'échantillon de dioxyde de plutonium, qui semble indiquer un mécanisme radiolytique plutôt que chimique. La concentration stationnaire de dihydrogène augmente également avec ce débit de dose (Tableau VIII).

Tableau VIII - Récapitulatif des valeurs de concentration de dihydrogène au niveau de l'état stationnaire lors de la radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium au regard du débit de dose émis par chaque échantillon. (Humidité relative : 60%) ^[VEN18].

Débit de dose émis ($\times 10^{10} \text{MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$[\text{H}_2]_{\text{stat}}$ ($\times 10^{-3} \text{cm}^3 \cdot (\text{g}^{-1}_{\text{PuO}_2})$)
1,26	$2,57 \pm 0,43$
4,42	$7,06 \pm 0,75$
5,83	$8,35 \pm 0,86$

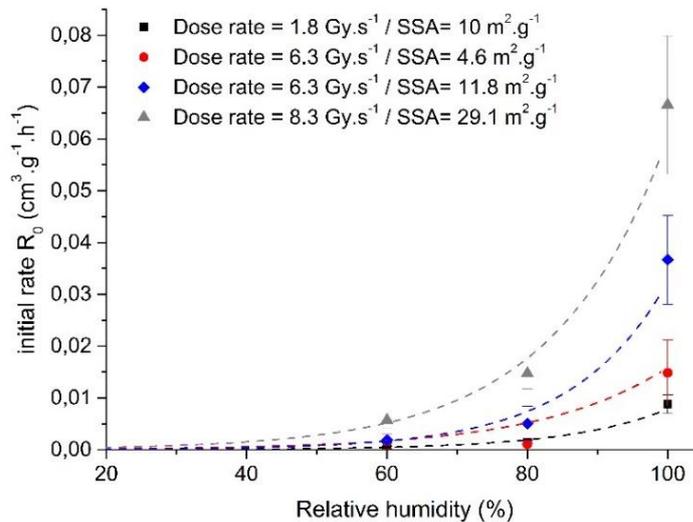


Figure 26 – Evolution de la vitesse initiale de production de dihydrogène en fonction de l'humidité relative de conditionnement pour différents échantillons de dioxyde de plutonium ^[VEN18].

La Figure 26 montre que la vitesse initiale de production de dihydrogène dépend de l'humidité relative de l'atmosphère de conditionnement du dioxyde de plutonium. Par exemple, la vitesse de production d'un échantillon conditionné sous une humidité relative de 100% est environ dix fois supérieure à celle d'un échantillon placé sous humidité relative de 60%.

Il apparaît également que les vitesses initiales de production de dihydrogène dépendent de l'historique de conservation de l'échantillon. Cet effet, illustré sur la Figure 27, a été caractérisé à partir d'un échantillon de dioxyde de plutonium avec un débit de dose de $7,2 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ (ou $5,0\cdot 10^{10} \text{ MeV}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) [VEN18].

A titre d'exemple, l'expérience suivante est décrite : dans une première étape, le suivi de la production de dihydrogène a été réalisé avec un échantillon de dioxyde de plutonium fraîchement préparé sous une humidité relative de 60%. La concentration de dihydrogène atteint un état stationnaire, comme pour les autres expériences. L'échantillon est ensuite conservé sans précautions particulières en boîte-à-gants durant trois ans, puis est reconditionné sous humidité relative de 60%. La production de dihydrogène est alors linéaire sur les 500 premières heures. L'échantillon est soumis ensuite à plusieurs traitements thermiques, consistant en une recalcination à une température inférieure de 50°C à la température de calcination initiale de l'échantillon. Au fur et à mesure des traitements thermiques, la cinétique de production de dihydrogène tend à nouveau vers un état stationnaire. Au total trois traitements thermiques sont nécessaires pour que cette cinétique de production de dihydrogène soit similaire à celle d'un échantillon fraîchement préparé.

Par ailleurs, sur la Figure 27, la vitesse initiale de production de dihydrogène semble peu varier malgré l'évolution de l'échantillon. Seule la concentration à l'état stationnaire varie avec l'entreposage prolongé et les traitements thermiques.

Ces résultats semblent indiquer que l'historique de l'échantillon de dioxyde de plutonium influence notablement la production de dihydrogène et l'état stationnaire. Ces résultats indiquent que probablement l'état de surface initial est modifié. Un traitement thermique serait donc en mesure de régénérer la surface de dioxyde de plutonium et donc retrouver des productions de dihydrogène comme celles mesurées sur un échantillon frais.

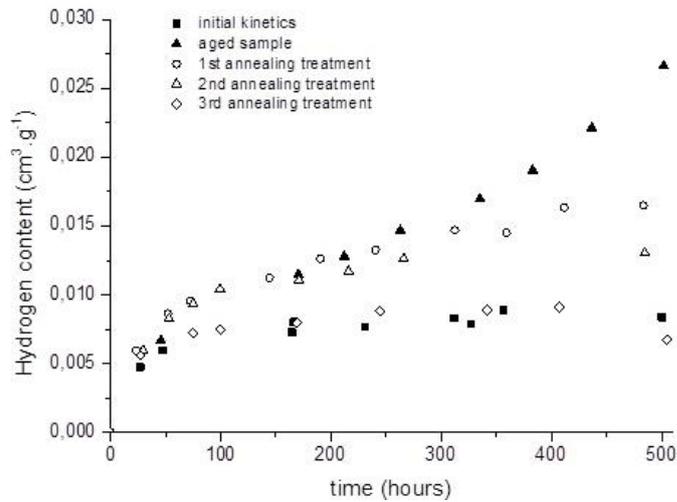


Figure 27 – Evolution de la concentration en dihydrogène produite par radiolyse de l'eau adsorbée à la surface d'un échantillon de dioxyde de plutonium avec plusieurs historiques (carré plein : sur PuO_2 fraîchement préparé, triangle plein : même échantillon trois ans après, rond vide : échantillon âgé après 1^{er} traitement thermique, triangle vide : après le 2nd traitement thermique, losange vide : après le 3^{ème} traitement thermique ; Conditionnement sous une humidité relative de 80%, échantillon, débit de dose total = $7,2 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$, surface spécifique : $11,8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [VEN18].

I.3. Conclusion

L'adsorption de l'eau à la surface du dioxyde de plutonium est décrite selon un système de multicouche, entraînant la formation d'une couche de groupement hydroxyle ainsi que la formation suggérée d'une couche suroxydée de plutonium en surface.

La radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium fait l'objet de peu d'études. En règle générale, la majorité des études indique une production de dihydrogène linéaire avec le temps, dépendant de l'humidité relative, de la surface spécifique et du débit de dose. Les expériences réalisées au laboratoire Atalante ont montré l'obtention d'un état stationnaire, peu mentionné dans la littérature.

II. Orientation et objectif de l'étude

La littérature a illustré le rôle d'une grande variété de paramètres relatifs à la synthèse de l'échantillon (isotopie, protocole, température) ou à l'expérience (humidité relative, température, atmosphère et historique). Du fait de la disponibilité du plutonium

au sein du laboratoire, l'étude sera réalisée sur un échantillon unique de dioxyde de plutonium synthétisé au laboratoire. Afin de permettre la comparaison avec des résultats précédents, la surface spécifique sera inférieure à $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et le débit de dose émis compris entre $1,26$ et $5,83 \cdot 10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. L'historique de cet échantillon sera maîtrisé et connu durant toute la durée de l'étude.

L'effet de la nature de l'atmosphère de conditionnement, inerte (Ar) ou réductrice (H_2) sera étudié. La seconde phase de cette étude visera à comprendre l'impact de l'interface eau-solide sur une gamme d'humidité la plus large possible.

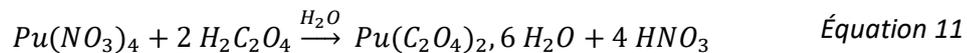
L'objectif de cette partie est d'améliorer la compréhension des mécanismes intervenant à l'interface eau-solide, et principalement la formation de dihydrogène par radiolyse de l'eau sorbée. Le rôle de ce dernier devra être mieux appréhendé et un mécanisme réactionnel de production de dihydrogène sera proposé.

III. Méthodologie

III.1. Préparation et caractérisation du dioxyde de plutonium

III.1.1. Précipitation de l'oxalate de plutonium

A l'échelle industrielle, le dioxyde de plutonium est obtenu par calcination d'un oxalate de plutonium ^[ORR15]. Ainsi, pour rester au plus proche du matériau produit industriellement, la même voie de synthèse a été retenue. Le plutonium (IV) précipite en milieu acide nitrique en présence d'acide oxalique sous la forme d'oxalate de plutonium hexahydraté ($\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) selon l'Équation 11.



Au laboratoire, la réaction de précipitation est réalisée en continu dans un réacteur à effet vortex. La réaction met en œuvre trois solutions. La première solution contient le plutonium en milieu acide nitrique (solution A), la seconde contient l'acide oxalique dissous dans de l'eau (solution B). Les réactifs (solutions A et B) sont introduits dans le réacteur contenant une solution d'acide oxalique dans l'acide nitrique (Solution C), par l'intermédiaire de pompe péristaltique. La Solution A est ajoutée avec un débit de

21,7 mL.min⁻¹ et la solution B avec un débit de 11,7 mL.min⁻¹. Les compositions des solutions utilisées sont détaillées dans le Tableau IX.

Tableau IX - Composition des solutions A, B et C utilisées pour la précipitation de l'oxalate de plutonium.

En mol.L ⁻¹	Solution A	Solution B	Solution C
Pu (IV)	0,15		
HNO ₃	2,50		2,00
Acide oxalique		0,70	0,05

Le précipité obtenu est filtré, lavé avec une solution d'acide nitrique puis avec un mélange eau/éthanol. L'oxalate ainsi préparé a été conservé deux jours avant d'être converti en oxyde.

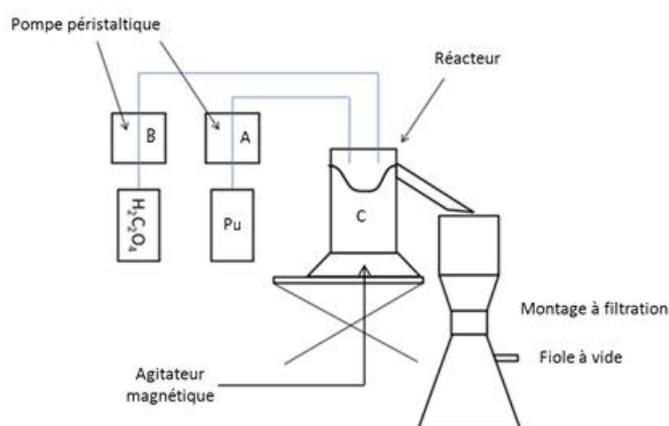


Figure 28 – Montage de précipitation de l'oxalate de plutonium en continu utilisé au laboratoire.

III.1.2. Conversion en oxyde

Le dioxyde de plutonium est obtenu par calcination de l'oxalate de plutonium en milieu aérobie. La calcination a été réalisée pour une montée en température entre l'ambiante et 720°C avec un gradient de 20°C.min⁻¹, la température est ensuite maintenue durant environ 6 heures. Une conversion sous air permet d'éviter la réduction du Pu^{IV} en Pu^{III} par l'oxydation rapide du CO en CO₂ [MYE56].

III.1.3. Caractérisation du lot d'étude

Le *Tableau X* regroupe les proportions des différents isotopes constitutifs du lot de dioxyde de plutonium préparé pour cette étude. L'énergie des particules α/β émises ainsi que la période des différents isotopes sont également reportées.

Le débit de dose émis par le dioxyde de plutonium qui correspond à l'énergie émise par unité de temps et de masse, est calculé au moyen de l'*Équation 12* qui prend en compte la contribution de chaque isotope au débit de dose.

*Tableau X - Isotopie du lot de plutonium fabriqué dans le cadre de cette étude. * : émetteur β .*

Isotope	²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu*	²⁴² Pu
Proportion (% m)	0,17	76,51	21,23	1,41	0,68
E _{α,β} (MeV)	5,5	5,2	5,2	0,02	4,9
Période (ans)	87	2,4.10 ⁴	6,5.10 ³	14	3,7.10 ⁵
A _{α,β} (Ci.g ⁻¹)	17,1	6,2.10 ⁻²	2,3.10 ⁻¹	103	3,9.10 ⁻³

$$\dot{D}_{Pu} = 3,7 \cdot 10^{10} * \sum_{i=238}^{242} [x_i * E_{(\alpha,\beta),i} * A_{(\alpha,\beta),i}] \quad \text{Équation 12}$$

où x_i correspond au pourcentage massique de l'isotope i de plutonium dans le lot, $E_{(\alpha,\beta),i}$ l'énergie de la particule α ou β associée à l'isotope i (en MeV) et $A_{(\alpha,\beta),i}$ l'activité massique de la particule α ou β associée à l'isotope i (en Ci.g⁻¹). Le facteur $3,7 \cdot 10^{10}$ permet la conversion des Curies (Ci) en Becquerel (Bq), équivalent à la s⁻¹. Le débit de dose émis par le plutonium est donc exprimé en MeV.g⁻¹.s⁻¹.

Pour obtenir le débit de dose émise par le dioxyde de plutonium, il est nécessaire de prendre en compte la contribution massique de l'oxygène, à savoir 12% (*Équation 13*).

$$\dot{D}_{PuO_2} = 0,88 * D_{Pu} \quad \text{Équation 13}$$

Le débit de dose du dioxyde de plutonium, calculé à l'aide de l'*Équation 13* est utilisé pour comparer les expériences avec la littérature, c'est-à-dire les différentes isotopies mises en œuvre. A partir de ces équations, le débit de dose du lot de dioxyde de plutonium préparé est $2,5 \cdot 10^{10}$ MeV.g⁻¹.s⁻¹.

La surface spécifique déterminée par mesure BET pour cet oxyde vaut $7,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec les données de la littérature ^[ORR15].

III.1.4. Recalcination des lots

Certains lots ont été recalculés entre deux expériences (Tableau XII). La recalcination a pour but de désorber au maximum l'eau adsorbée en surface et de remettre la surface du dioxyde de plutonium à son état initial. La recalcination est réalisée dans un four tubulaire, sous balayage de gaz, selon deux cycles constitués d'une rampe de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de la température ambiante à la température souhaitée sous deux atmosphères différentes : Air, puis Argon. Cette température correspond à la température de calcination à laquelle est soustraite 50°C . Cette température de recalcination est délibérément fixée inférieure à la température de calcination initiale pour ne pas modifier la surface spécifique.

III.2. Cellule de radiolyse et analyse des gaz

III.2.1. Cellules de conditionnement de l'échantillon.

Un dispositif spécifique a été développé au laboratoire pour l'étude de la radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium. Ce dispositif est composé de cellules en verre (Figure 29) et d'un appareillage d'analyse de gaz. Une série de vannes en polytetrafluoroéthylène (PTFE) permet d'effectuer le conditionnement de l'atmosphère et de garantir l'étanchéité de la cellule. Ces matériaux ont été employés car la littérature ne relève pas de réactivité particulière de ces matériaux vis-à-vis des gaz d'intérêt (principalement H_2). Il est possible de connecter la cellule à un appareillage de micro-chromatographie-gazeuse (μGC), utilisé pour l'analyse et la quantification des gaz constitutifs de l'atmosphère de la cellule.

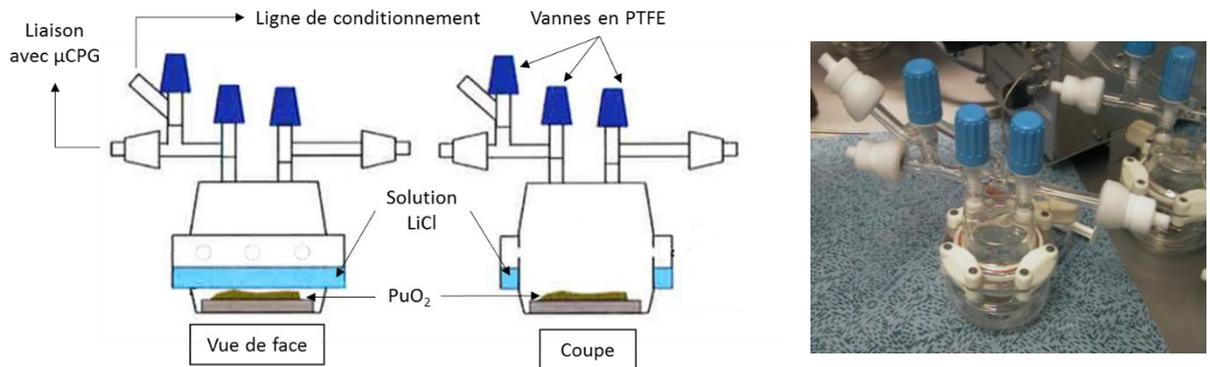


Figure 29 – gauche : Schémas d'une cellule de radiolyse, droite : photo prise en boîte à gants d'une cellule. Volume $\approx 100\text{mL}$

Les cellules ont été spécifiquement conçues pour pouvoir imposer une humidité relative constante durant toute l'expérience. L'humidité relative constante est garantie par l'équilibre de pression de vapeur entre une solution saline de chlorure de lithium (LiCl) et l'atmosphère de la cellule. La solution de LiCl est introduite dans une double enveloppe indépendante et des ouvertures permettent la circulation de l'humidité. Dans ce cas l'humidité relative, est imposée par la concentration de la solution de chlorure de lithium situé dans la double enveloppe (Tableau XI). Dans le cas du chlorure de lithium, il est possible d'obtenir des humidités relatives de 11 % (à 25°C) au minimum, avec une solution saturée en sel ^[YOU67], jusqu'à 100% pour l'utilisation d'une solution d'eau pure.

Tableau XI – Récapitulatif de la concentration des solutions de chlorure de lithium et de l'humidité relative dans la cellule (Valeur calculée à partir du logiciel CEA AquaCalc).

Humidité relative (%)	11,3	20	40	60	80	100
[LiCl] (mol.L ⁻¹)	14,1	11,5	8,4	6,2	3,9	0

III.2.2. Analyse des gaz par μCPG

L'atmosphère à l'intérieur de la cellule est analysée à intervalle régulier à l'aide d'un dispositif de micro-chromatographie en phase gazeuse ($\mu\text{-CPG}$), spécialement conçu pour être implanté en boîte à gants. Cet appareillage est équipé de deux modules d'analyse. Le premier, composé d'une colonne de type tamis moléculaire 5Å, permet la séparation et l'analyse de l'hélium, du néon, du dihydrogène, de l'oxygène et de l'azote (Figure 30) et

utilise l'argon comme gaz vecteur. Le second module, composé d'une colonne Poraplot Q, est utilisé pour analyser et quantifier les gaz CO et CO₂ avec l'hélium comme gaz vecteur. Chaque module est équipé d'un détecteur de type TCD. (Thermal Conductivity Detector ou catharomètre). La quantification est réalisée grâce à un étalonnage interne. Cette méthode consiste à ajouter un gaz de concentration connue et de mesurer sur le chromatogramme la différence d'aire de pic entre ce gaz étalon, ici le néon, et le gaz étudié. Cette méthode d'étalonnage permet de mieux quantifier les analyses gaz dans la cellule, car le volume injecté est peu précis. L'appareillage utilisé au laboratoire est équipé d'une boucle d'injection, améliorant la reproductibilité d'injection et permettant aussi l'étalonnage externe. La mesure de l'aire sous le pic permet de remonter à la concentration du gaz en ppm, à partir des droites d'étalonnage réalisées au préalable et normalisées avec l'étalon interne. Au total trois injections sont réalisées à la suite pour calculer la valeur. La limite de quantification de l'appareil est aux alentours de 10 ppm.

La Figure 30 présente un chromatogramme obtenu sur la colonne tamis moléculaire 5A pour une expérience de conditionnement d'une poudre de dioxyde de plutonium sous argon et humidité relative 60%.

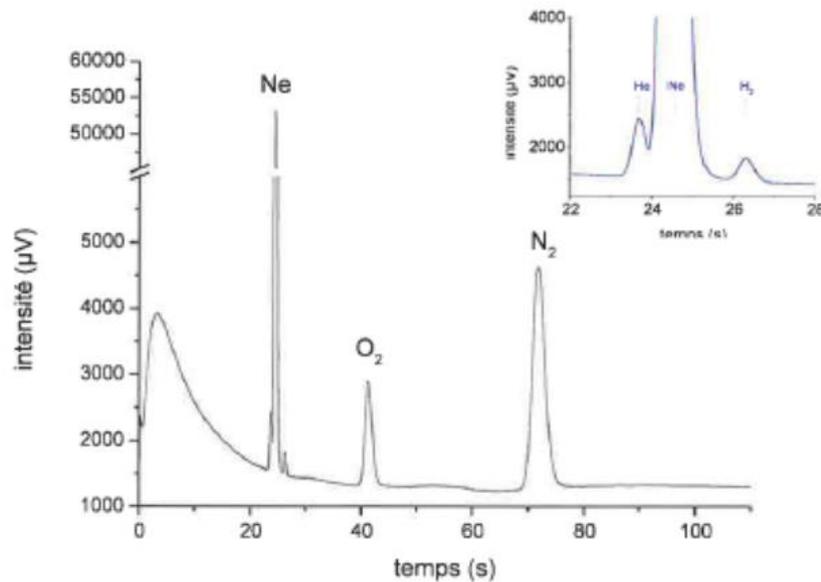


Figure 30 - Chromatogramme réalisé sur la colonne tamis moléculaire 5A. (Analyse d'un gaz test contenant de l'hélium, du néon, du dihydrogène, du dioxygène, et diazote, conditions : $T^{\text{anal}} = 45^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{gaz}} = 10\mu\text{L}$).

Le chromatogramme de la Figure 30 permet de quantifier cinq gaz, dans l'ordre d'apparition l'hélium, le néon, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Le néon est l'étalon interne, ajouté à hauteur de 1% dans le gaz de conditionnement. Au fur et à mesure des

prélèvements, la pression diminue dans la cellule, pouvant entraîner des micro-fuites dans les canules de transfert de la μ CPG et les concentrations en dioxygène et diazote sont susceptibles d'être détectées.

L'évolution de la concentration des différents gaz est donc suivie au cours du temps au fil des prélèvements dans la cellule. Cependant le prélèvement de gaz à l'intérieur de la cellule entraîne une diminution de la pression à l'intérieur de celle-ci. L'évolution de la pression à l'intérieur d'une cellule a été mesurée par une sonde de pression au cours de plusieurs expériences. Cette évolution est présentée sur la *Figure 31*.

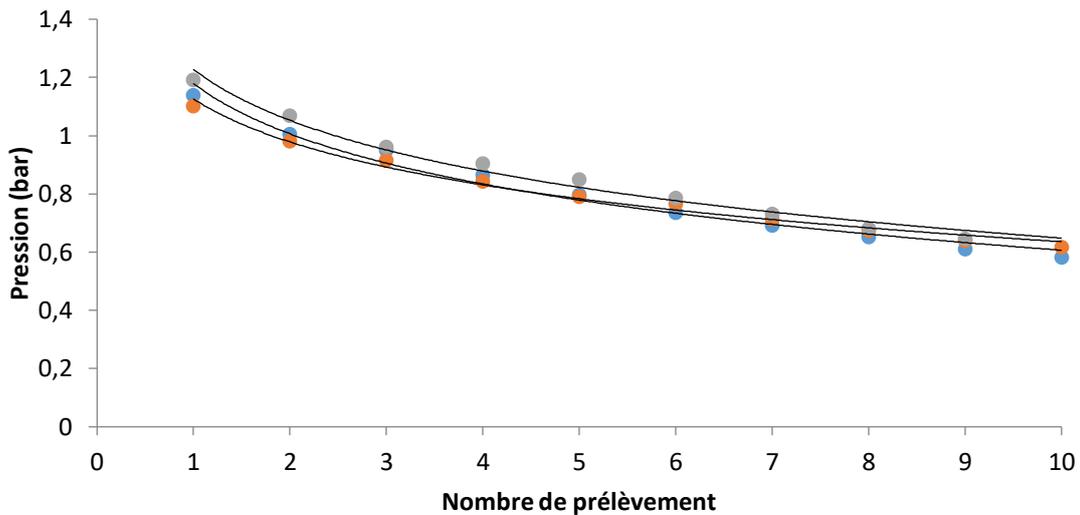


Figure 31 – Evolution de la pression à l'intérieur des cellules au fur et à mesure des prélèvements successifs pour trois expériences différentes.

Au fur et à mesure des prélèvements la pression à l'intérieur de la cellule diminue. Cependant cette diminution n'est pas linéaire. En effet, plus la pression décroît, plus il est difficile pour le système de chromatographie d'effectuer un prélèvement. Le nombre de prélèvement maximal pour une expérience est donc limité à 10 même si expérimentalement il a la plupart du temps été inférieur.

IV. Résultats expérimentaux et discussion

IV.1. Paramètres de l'étude

Cette étude a été mise en œuvre sur un lot unique de dioxyde de plutonium d'isotopie $2,5 \cdot 10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et avec une surface spécifique de $7,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les expériences de conditionnement ont été effectuées en parallèle afin de garantir un même état initial des échantillons. Le Tableau XII regroupe les différentes expériences réalisées dans cette étude.

Tableau XII – Inventaire des différentes expériences réalisées avec le lot de dioxyde de plutonium préparé et caractérisé au laboratoire (Tableau X).

Atmosphère de conditionnement	Historique	Humidité relative	Masse (g)
1% Néon dans Argon	Directement après synthèse	60 %	0,734
1% Néon dans Argon	Après recalcination		0,573
1% Néon 0,2% H ₂ dans Argon	Directement après synthèse		0,760
1% Néon 0,2% H ₂ dans Argon	Après recalcination		0,714
5% O ₂ dans Argon	Directement après synthèse		0,715
1% Néon dans Argon	Recalcination après 1 an	Non imposée	0,837
1% Néon dans Argon	Reconditionnement		1,013
1% Néon dans Argon	Recalcination après 1 an		
1% Néon dans Argon	Reconditionnement		

IV.1.1. Accumulation de dihydrogène en atmosphère neutre Argon

L'échantillon de dioxyde de plutonium a été conditionné dans une cellule étanche sous atmosphère neutre Argon – 1% Néon sous une humidité relative. La Figure 32 présente l'évolution de la teneur en dihydrogène dans l'atmosphère de la cellule sur une durée de 400 heures.

La Figure 32 montre la cinétique d'accumulation du dihydrogène dans l'atmosphère de la cellule. La teneur en dihydrogène atteint au bout d'une centaine d'heures une valeur constante. Cette observation est en accord avec les précédents travaux issus du laboratoire ^[VEN18]. Il est possible de tirer deux informations de la Figure 32. La vitesse initiale de production de dihydrogène (notée V_0) est calculée à partir des premières mesures incluant une concentration de H_2 nulle ($C_{H_2}=0$) à $t=0$, alors que la concentration à l'état stationnaire ($[H_2]_{stat}$) est estimée à l'aide des derniers points de la courbe. La valeur de cinétique initiale V_0 est calculée à partir d'une régression linéaire opérée sur les premiers points de la Figure 32, tandis que la concentration à l'état stationnaire se calcule à partir de la moyenne des points de la courbe situés sur le plateau. Les incertitudes mesurées sont issues du calcul des deux valeurs. A partir de ces mesures, les valeurs de V_0 et $[H_2]_{stat}$ sont reportées dans le Tableau XIII.

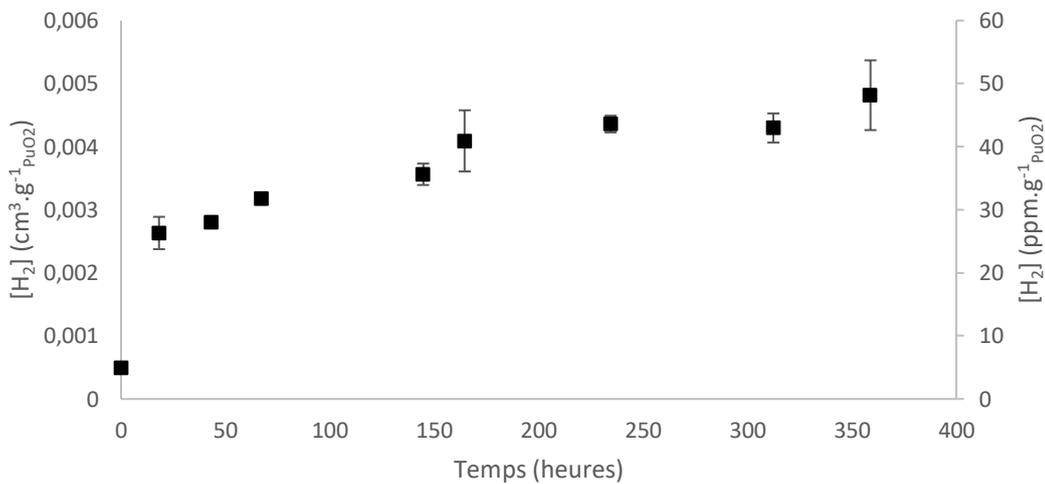


Figure 32 - Cinétique d'accumulation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium (Conditionnement sous Argon – 1% Néon, humidité relative = 60%, $m=0,734g$, $D=2,5 \cdot 10^{10} MeV \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$, dioxyde de plutonium frais, $SSA=7m^2 \cdot g^{-1}$).

Tableau XIII – Mesure des valeurs de cinétique initiale V_0 et d'état stationnaire $[H_2]_{stat}$ obtenue à partir de la Figure 32.

V_0 ($cm^3 \cdot g^{-1} \cdot PuO_2 \cdot h^{-1}$)	Nombre de points	$[H_2]_{stat}$ ($cm^3 \cdot g^{-1} \cdot PuO_2$)	Nombre de points
$1,5 \cdot 10^{-4} \pm 0,7 \cdot 10^{-4}$	3 (temps < 50 h)	$4,39 \cdot 10^{-3} \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$	4 (temps > 150 h)

L'état stationnaire, observé au cours de cette expérience, ne peut pas être attribué à une décomposition complète des molécules d'eau comme dans les travaux de Vladimirova *et al.* ^[VLA02] car elles sont disponibles en très grande quantité sous la forme de solution saline. L'obtention de l'état stationnaire peut être la conséquence de deux

phénomènes : Soit la réaction de production de dihydrogène par radiolyse des molécules est bloquée par un phénomène de surface, soit une réaction compétitrice consommant le dihydrogène rentre en jeux au bout de quelques dizaines d'heures de conditionnement.

La vitesse initiale peut être comparée aux valeurs rapportées dans la littérature. Duffey ^[DUF02], pour un échantillon de dioxyde de plutonium avec un débit de dose émis de $2,04 \cdot 10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (« Qualité Combustible »), calciné à 700°C donnent une vitesse de production de dihydrogène comprise entre $1,1 \cdot 10^{-5}$ et $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour des taux d'hydratation respectifs de 0,5 et 1,3 % massique. Les travaux de Benhamou et Beraud ^[BEN80] montrent que pour une température de calcination de cet ordre de grandeur, des adsorptions d'eau variant de 0,5 à 1,3% correspondent à des hydratations sous humidité relative comprises entre 40 et 80%. La valeur de V_0 citée dans le Tableau XIII est cohérente avec les résultats de Duffey *et al.*.

La comparaison avec les résultats de l'étude de Sims *et al.* est plus délicate ^[SIM13]. Un échantillon avec un débit de dose émis de $3,2 \cdot 10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (ou $4,6 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ échantillon « Magnox »), de surface spécifique de $8,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et hydraté à 50 et 75% donne des vitesses initiales de production de dihydrogène respectives de $3,5$ et $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Ces vitesses sont 2 à 4 fois inférieures aux vitesses déterminées dans ce travail. La valeur de vitesse initiale obtenue dans cette étude ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) serait davantage à rapprocher de l'échantillon avec un débit de dose émis de $10,7 \cdot 10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (ou $15,4 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ « Thorp ») et de surface spécifique de $6,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pour lesquels les vitesses de formation de dihydrogène sont de $6,8 \cdot 10^{-5}$ pour une humidité relative de 50% et de $1,7 \cdot 10^{-4}$ pour une humidité relative de 75%. La comparaison de ce résultat avec ceux obtenus au laboratoire par Venault *et al.* sont reportés sur la Figure 33 ^[VEN18].

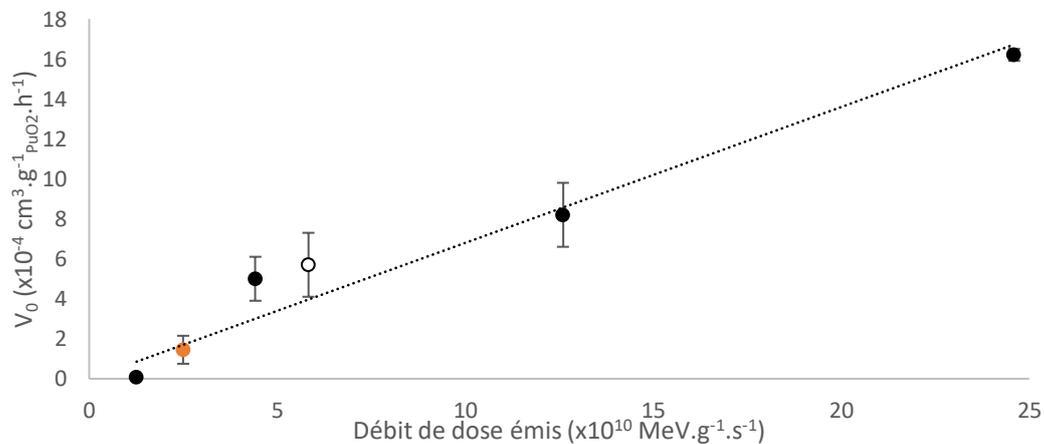


Figure 33 - Variation de la vitesse initiale de production de dihydrogène en fonction du débit de dose émis par l'échantillon de dioxyde de plutonium (même méthodologie de conditionnement et d'analyse, surface spécifique inférieure à $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (sauf le cercle vide avec une surface spécifique de $29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), humidité relative de 60%, atmosphère Argon, échantillon de PUO_2 fraîchement préparé, • : Valeurs issues de la littérature ^[VEN18], • : cette étude.

La vitesse initiale obtenue au cours de cette étude est en accord avec les travaux précédemment réalisés au laboratoire. Par ailleurs, cette figure montre que la vitesse de production de dihydrogène est proportionnelle au débit de dose émis par l'échantillon de dioxyde de plutonium. La disparité des points peut provenir du fait que les échantillons choisis n'ont pas tous exactement la même surface spécifique, bien que celle-ci soit du même ordre de grandeur inférieur à $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le *Tableau XIV* récapitule les valeurs de $V_0[\text{H}_2]$ tirées de diverses études.

Tableau XIV – Comparaison des valeurs de vitesse initiale mesurée sur la Figure 32 par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature.

Débit de dose $\text{MeV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	Surface spécifique ou Température de calcination	Humidité relative	Vitesse initiale ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Référence
$2,5 \cdot 10^{10}$	$7,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} / 720^\circ\text{C}$	60%	$1,45 \cdot 10^{-4} \pm 0,7 \cdot 10^{-4}$	Ce travail
$2,04 \cdot 10^{10}$	700°C	0,5% m	$1,1 \cdot 10^{-5}$	[DUF02]
$2,04 \cdot 10^{10}$	700°C	1,3% m	$3,6 \cdot 10^{-4}$	[DUF02]
$3,2 \cdot 10^{10}$	$8,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	50%	$3,5 \cdot 10^{-5}$	[SIM13]
$3,2 \cdot 10^{10}$	$8,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	75%	$6,7 \cdot 10^{-5}$	[SIM13]
$10,7 \cdot 10^{10}$	$6,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	50%	$6,8 \cdot 10^{-5}$	[SIM13]
$10,7 \cdot 10^{10}$	$6,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	75%	$1,7 \cdot 10^{-4}$	[SIM13]
$1,26 \cdot 10^{10}$	$7,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	60%	$7,4 \cdot 10^{-6}$	[VEN18]
$4,42 \cdot 10^{10}$	$6,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	60%	$5,0 \cdot 10^{-4}$	[VEN18]
$5,83 \cdot 10^{10}$	$29,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	60%	$5,7 \cdot 10^{-4}$	[VEN18]
$12,6 \cdot 10^{10}$	$6,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	60%	$8,2 \cdot 10^{-4}$	[VEN18]
$24,6 \cdot 10^{10}$	$1,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	60%	$16,2 \cdot 10^{-4}$	[VEN18]

En conclusion, il apparaît que la vitesse de formation de dihydrogène est cohérente avec les données de la littérature, en considérant les incertitudes expérimentales.

Concernant la concentration stationnaire, la seule comparaison possible est avec les travaux de Venault *et al.* obtenus au laboratoire ^[VEN18]. La Figure 34 présente ces résultats en fonction du débit de dose de l'échantillon de dioxyde de plutonium.

La Figure 34 indique que pour un échantillon de dioxyde de plutonium frais, la concentration de dihydrogène atteinte à l'état stationnaire croît linéairement avec le débit de dose émis par le dioxyde de plutonium. Etant donné le faible nombre d'expériences indiquant un état stationnaire, cette évolution est observée sur quatre points seulement. Il est donc montré ici que plus le débit de dose est élevé, plus la concentration stationnaire est élevée. Cela rejoint le constat effectué avec la Figure 33 sur la cinétique initiale, à savoir que plus le débit de dose est important, plus la production de dihydrogène l'est aussi.

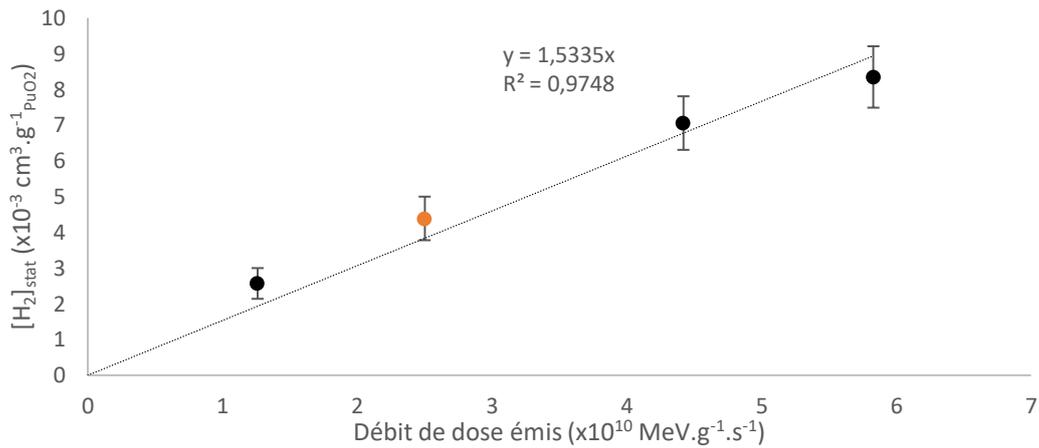


Figure 34 – Variation de la teneur en dihydrogène mesurée à l'état stationnaire en fonction du débit de dose émis par l'échantillon de dioxyde de plutonium (même méthodologie de conditionnement et d'analyse, humidité relative de 60%, atmosphère Argon, échantillon de PuO_2 fraîchement préparé, • : Valeurs issues de la littérature ^[VEN18], • : cette étude rapportée sur le Tableau XIII).

IV.1.2. Consommation du dihydrogène

Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de cet état stationnaire, une portion du même lot de dioxyde de plutonium a été conditionnée en parallèle sous une atmosphère contenant initialement du dihydrogène (Argon, 0,2% H_2 , 1% Néon). L'évolution de la teneur en dihydrogène dans l'atmosphère de la cellule est représentée sur la Figure 35.

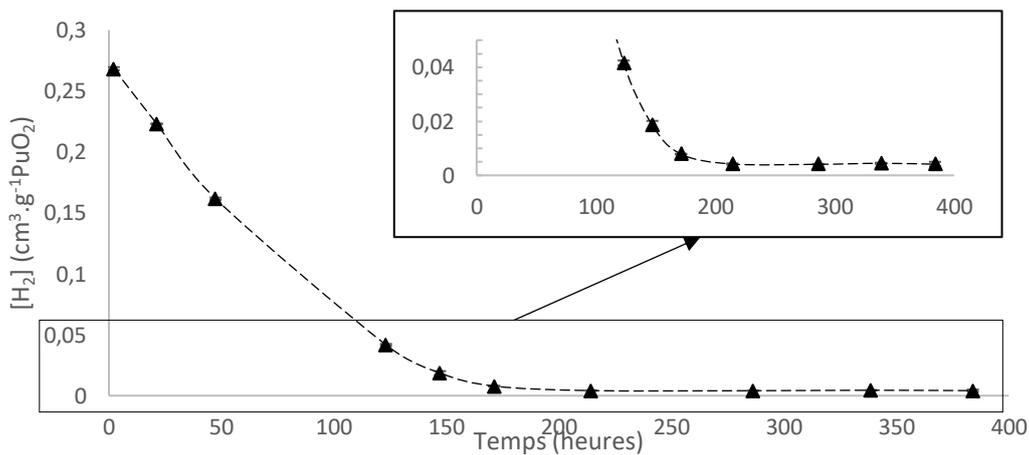


Figure 35 – Suivis de la concentration en dihydrogène – et zoom sur l'état stationnaire dans l'insert. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon – 0.2% H_2 , $m=0,760 \text{ g}$, $D=2,5.10^{-10} \text{ MeV.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, PuO_2 fraîchement synthétisé).

La Figure 35 montre que la teneur en dihydrogène dans l'atmosphère de la cellule diminue dans le temps pour atteindre une valeur constante située à $0,005 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{PuO}_2$. La consommation de dihydrogène suit une loi cinétique d'ordre 1 (Figure 36). Or Duffey a observé une diminution de pression à l'intérieur de container où du dihydrogène avait été introduit initialement. L'auteur n'avance cependant pas explicitement l'existence d'une réaction de consommation du dihydrogène. En effet, dans cette étude, la composition de l'atmosphère n'a pas été mesurée et seule la pression est suivie.

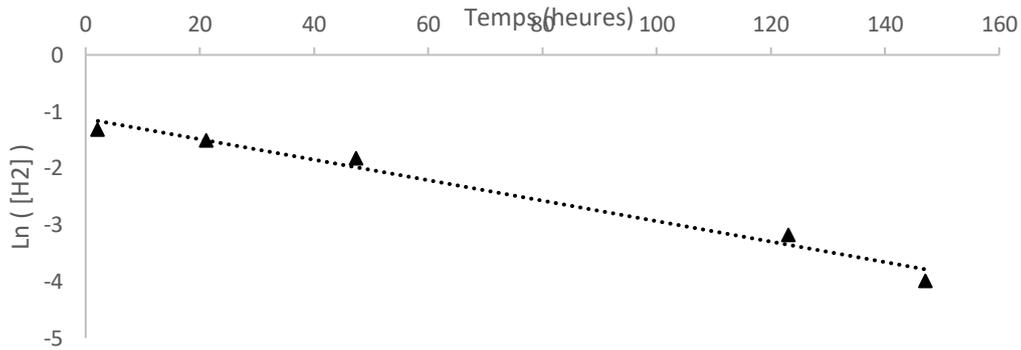


Figure 36 – Evolution logarithmique des premiers constitutifs de la Figure 35, représentant la cinétique d'ordre 1. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon – 0.2% H₂, m=0.760, D=2,5.10⁻¹⁰ MeV.g⁻¹.s⁻¹, PuO₂ fraîchement synthétisé).

Pour des durées supérieures à 200 heures, la teneur en dihydrogène dans l'atmosphère de conditionnement de la cellule n'évolue plus. La teneur en dihydrogène atteinte à l'état stationnaire vaut $4,2 \cdot 10^{-3} \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur est très proche de celle mesurée (Figure 32) lors de l'étude de l'accumulation de dihydrogène dans les mêmes conditions chimiques et radiochimiques (Figure 37). La proximité de ces deux valeurs suggère un équilibre entre consommation et production de dihydrogène.

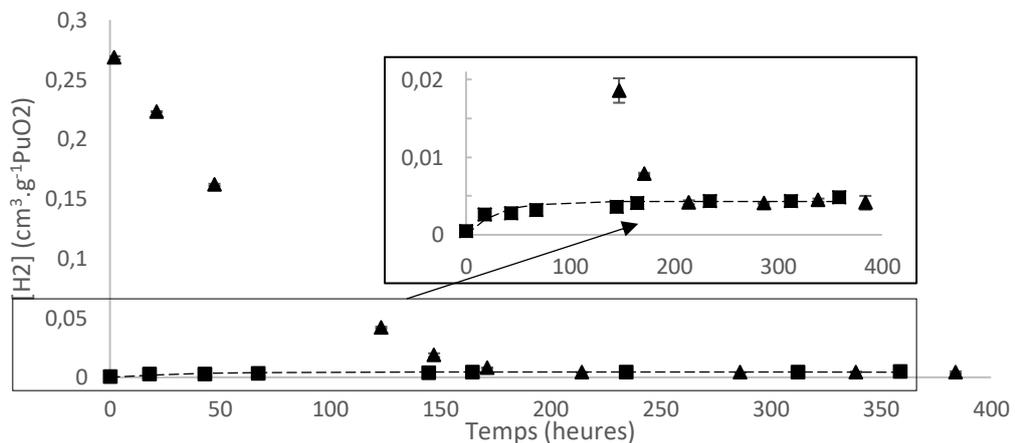
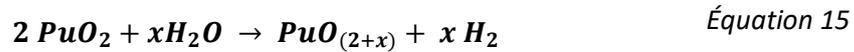
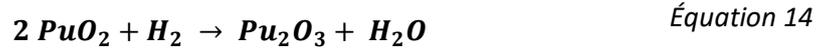


Figure 37 - Comparaison des cinétiques sous atmosphères neutre et hydrogénée. (PuO₂ fraîchement synthétisé, D=2,5.10⁻¹⁰ MeV.g⁻¹.s⁻¹; ■: Conditionnement sous Argon – 1% Néon, m=0,734g, ▲: Conditionnement sous Argon – 1% Néon – 0.2% H₂, m=0,760g,).

Il est encore difficile de déterminer la nature de la réaction de consommation du dihydrogène. Toutefois, les travaux de Seibert *et al.* en 2010 ^[SEI10] mettent en évidence une réactivité des surfaces de dioxyde de plutonium vis-à-vis de l'eau par l'apparition d'une couche superficielle de Pu₂O₃ lors d'un contact avec un film mince d'eau. L'existence d'une couche de Pu₂O₃, à la surface du dioxyde de plutonium a été observée par spectro-métrie électronique X (XPS). Dans cette expérience, si toute réaction du dihydrogène avec la verrerie de la cellule est exclue, le dihydrogène va réagir avec l'échantillon de dioxyde de plutonium. Il peut alors être envisagée une réduction partielle des surfaces de PuO₂ en Pu₂O₃ (ou PuO_{2-x}). Les réactions suivantes sont alors proposées pour expliquer la production (Équation 15) et la consommation de dihydrogène (Équation 14).



Les courbes cinétiques présentées sur les Figure 32 et Figure 35 peuvent être décrites par un modèle cinétique faisant intervenir simultanément une réaction de production et une réaction de consommation de dihydrogène

La réaction de génération de dihydrogène suit une loi cinétique d'ordre 0, comme le montre la variation linéaire de la concentration en dihydrogène dans l'atmosphère de conditionnement sur les premières heures de l'expérience (Figure 32). La vitesse de génération de dihydrogène est alors définie par l'Équation 16.

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_0 \quad \text{Équation 16}$$

Par ailleurs, l'étude sous un conditionnement argon/ hydrogène de la Figure 35 montre que la réaction de consommation du dihydrogène suit une cinétique d'ordre 1. La vitesse de consommation de dihydrogène est donc définie par l'Équation 17.

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -k_1[\text{H}_2] \quad \text{Équation 17}$$

L'existence d'un état stationnaire identique pour les deux conditionnements (Ar pur et 0,2% H₂ dans l'Ar)–suggère un équilibre entre les cinétiques de production et de consommation de dihydrogène traduit par l'Équation 18.

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_0 - k_1 * [\text{H}_2] \quad \text{Équation 18}$$

L'intégration de l'Équation 18 permet d'obtenir l'Équation 19 qui traduit l'évolution de la concentration de dihydrogène.

$$[H_2] = \frac{k_0}{k_1} * [1 - e^{-k_1 t}] \quad \text{Équation 19}$$

L'Équation 19 peut alors être confrontée aux résultats expérimentaux pour valider le modèle proposé. Les résultats obtenus précédemment et présentés sur la Figure 32 sont comparés au modèle dans la Figure 38.

La comparaison des résultats expérimentaux au modèle proposé peut être réalisée à l'aide de deux outils informatiques. Tout d'abord, le logiciel Origin en utilisant un fitting de type «Box Lucas », ou alors il est possible d'utiliser le logiciel Excel. Dans chaque cas, il va s'agir d'ajuster les paramètres k_0 et k_1 de sorte à minimiser l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe simulée.

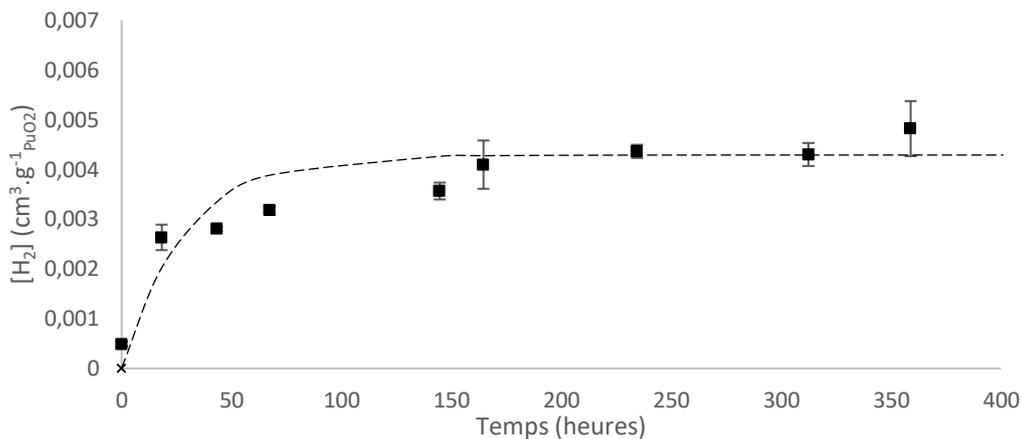


Figure 38 – Comparaison entre les mesures expérimentales de dihydrogène produit par radiolyse de l'eau adsorbée (PuO_2 : surface spécifique = $7,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, débit de dose : $2,5.10^{10} \text{ MeV}.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $T^{\circ}C_{calc} = 720^{\circ}C$, conditionnement : Argon/néon ; ■ : Figure 32, pointillés : courbe simulée avec l'Équation 19).

La Figure 38 superpose les points expérimentaux avec une courbe modélisée à partir de l'Équation 19, en ajustant les paramètres suivants : $k_0 = 1,5.10^{-4}$ et $k_1 = 3,5.10^{-2}$. En première approximation, cette modélisation rend compte des observations expérimentales. A partir des données k_0 et k_1 , il est possible de déterminer par le calcul la vitesse initiale de production de dihydrogène V_0 ainsi que sa concentration à l'état stationnaire et de les comparer avec les valeurs déterminées graphiquement. Le Tableau XV regroupe les valeurs déterminées graphiquement et celles calculées à l'aide du modèle.

Tableau XV - Comparaison entre les paramètres V_0 et $[H_2]_{stat}$ obtenus expérimentalement et par ajustement en utilisant l'Équation 19 telle que présenté sur la Figure 38.

	Méthode graphique	Modélisation
V_0 ($\cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{PuO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$)	$1,45 \pm 0,70$	$1,50 \pm 0,20$
$[H_2]_{stat}$ ($\cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{PuO}_2}$)	$4,39 \pm 0,61$	$4,29 \pm 0,40$

L'effet de la variation des paramètres d'ajustement k_0 et k_1 est illustré sur

- La Figure 39 pour la variation de la vitesse initiale avec une variation de $0,6 \cdot 10^{-4}$ autour de la valeur ajustée moyenne présentée dans le Tableau XV, en imposant la même concentration de dihydrogène à l'état stationnaire.
- La Figure 40 pour celle de la concentration à l'état stationnaire avec une variation de $0,25 \cdot 10^{-3}$ autour de la valeur ajustée moyenne présentée dans le Tableau XV et en imposant la même vitesse initiale.

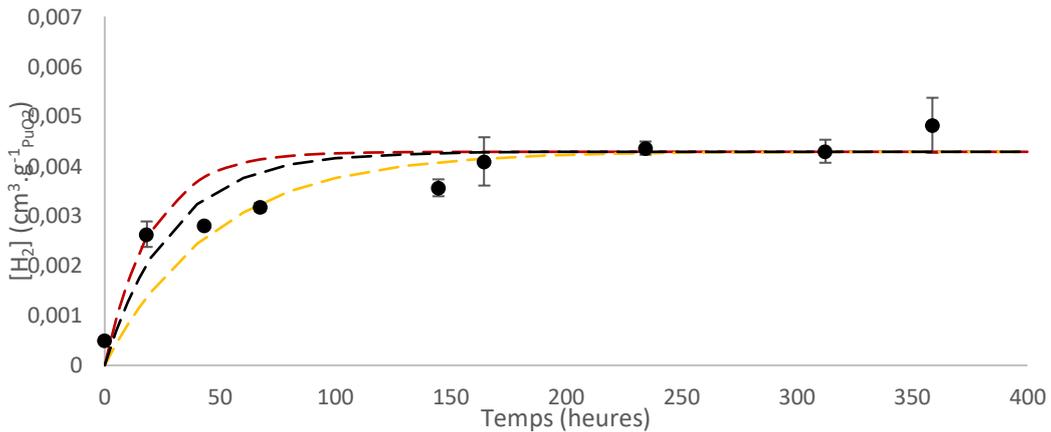


Figure 39 - Exemple de variabilité du paramètre de la vitesse initiale sur les courbes simulées en imposant un même état stationnaire (en rouge $V_0 = 2,10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, en noir $V_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, en jaune $V_0 = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

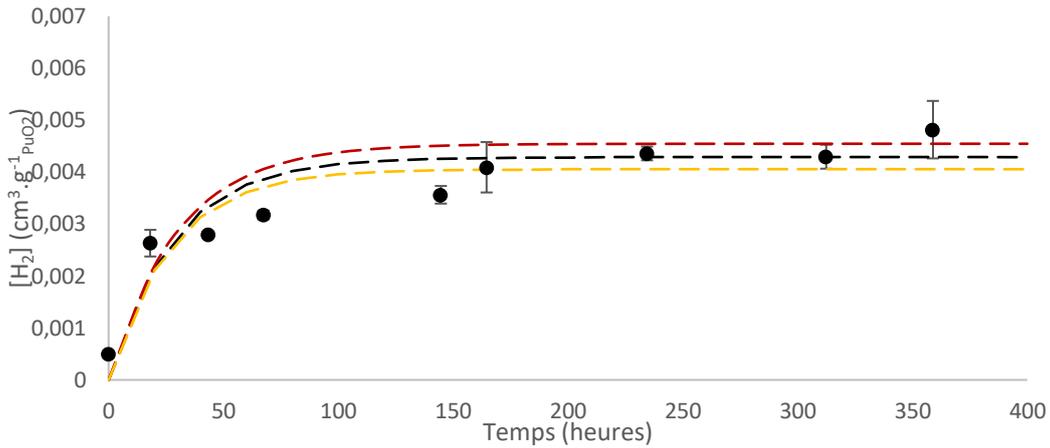


Figure 40 - Exemple de variabilité du paramètre de l'état stationnaire sur les courbes simulées en imposant une même cinétique initiale (en rouge $[H_2]_{stat} = 4,55.10^{-3} \text{ cm}^3.g^{-1}$, en noir $[H_2]_{stat} = 4,29.10^{-3} \text{ cm}^3.g^{-1}$, en jaune $[H_2]_{stat} = 4,05.10^{-3} \text{ cm}^3.g^{-1}$).

Le Tableau XVI récapitule les différentes valeurs de cinétiques initiale V_0 et de concentration de dihydrogène à l'état stationnaire $[H_2]_{stat}$ présentées sur la Figure 39 et la Figure 40.

Tableau XVI - Récapitulatif des différentes valeurs de cinétiques initiales V_0 et d'états stationnaire présentées dans les courbes des Figure 39 et Figure 40.

Courbe	V_0 ($\text{cm}^3.g^{-1}.s^{-1}$)	$[H_2]_{stat}$ ($\text{cm}^3.g^{-1}$)
43 (rouge)	$2,10.10^{-4}$	$4,29.10^{-3}$
43 (noire)	$1,5.10^{-4}$	
43 (jaune)	$0,9.10^{-4}$	
44 (rouge)	$1,5.10^{-4}$	$4,55.10^{-3}$
44 (noire)		$4,29.10^{-3}$
44 (jaune)		$4,05.10^{-3}$

L'étude de la variabilité permet d'observer la sensibilité du modèle par l'évaluation de la vitesse initiale et de la concentration de dihydrogène à l'état stationnaire. Malgré la faible précision, le modèle proposé reflète bien l'évolution de la concentration de dihydrogène dans la cellule. Le mécanisme réactionnel proposé avec deux réactions opposées, l'une de formation de dihydrogène (Équation 14) et l'autre de consommation de dihydrogène (Équation 15) semble correct.

Pour confirmer ce résultat de consommation du dihydrogène sur une surface de dioxyde de plutonium, une seconde série d'expériences a été réalisée. Pour ce faire, l'échantillon précédent a subi un traitement thermique un mois après le conditionnement sous une humidité relative de 60% de la précédente expérience. Le traitement thermique

de ces échantillons a été réalisé dans un four tubulaire vertical sur deux jours. Le premier jour l'échantillon a été calciné sous un balayage d'air durant 4 heures et le second jour sous un balayage d'argon. La montée en température se fait à raison de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température cible, maintenue ensuite pendant 4 heures.

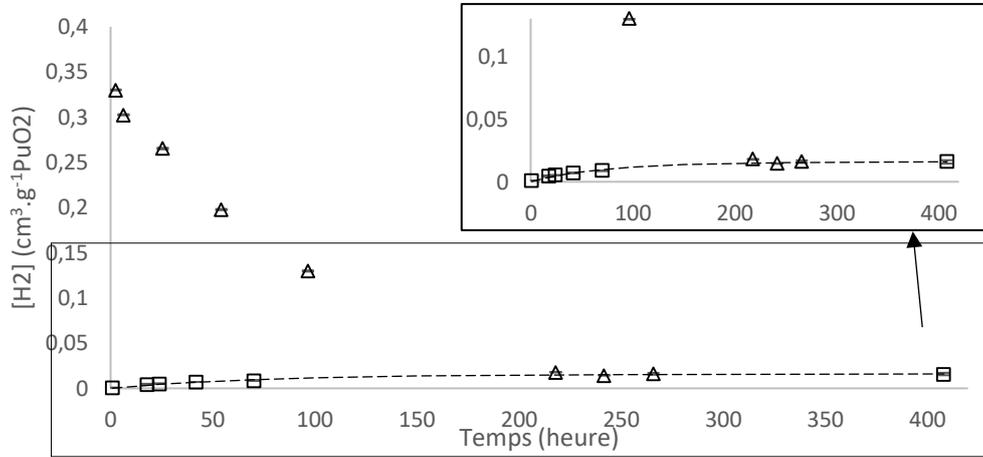


Figure 41 - Comparaison des cinétiques sous atmosphères Argon et Argon/ dihydrogène (Conditions : hydratation durant deux mois à 60% puis recalcination à 670°C , humidité relative = 60%, $D=2,5\cdot 10^{10} \text{ MeV}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, \square : Conditionnement sous Argon – 1% Néon avec $m=0,573$, \triangle : Conditionnement sous Argon – 1% Néon – 0.2% H_2 avec $m=0,714\text{g}$).

Deux échantillons ont ensuite été reconditionnés sous une humidité de 60%, soit en l'absence initiale de dihydrogène, soit en présence de dihydrogène (0,2%). L'évolution du taux de dihydrogène pour les deux échantillons dans ces deux atmosphères est présentée sur la Figure 41. L'analyse de la Figure 41 a été réalisée à l'aide du modèle cinétique proposé. Cette figure montre que la production de dihydrogène ou la consommation atteint un état stationnaire pour les deux conditionnements. Les vitesses initiales et les concentrations à l'état stationnaire, déterminées sur la base du modèle cinétique, sont regroupées dans le Tableau XVII.

Tableau XVII – Vitesse initiale et concentration en dihydrogène à l'état stationnaire calculées à partir du modèle cinétique (Équation 19), pour les deux conditionnements (argon et argon/hydrogène).

Conditionnement	Vitesse initiale ($\cdot 10^{-4}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Etat Stationnaire ($\cdot 10^{-3}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Argon, humidité relative 60%	$2,1 \pm 0,6$	$15,9 \pm 0,2$
Argon – 0,2% H_2 humidité relative 60%	$- 20,60 \pm 1,5$	$16,1 \pm 1,7$
Avant traitement thermique : Argon, humidité relative 60%	$1,5 \pm 0,7$	$4,4 \pm 0,6$

Ces résultats confirment l'obtention d'un état stationnaire correspondant à l'équilibre entre la formation de dihydrogène et sa consommation. Par ailleurs, ces résultats confirment que le modèle cinétique représente bien l'observation expérimentale. En revanche l'obtention d'un état stationnaire quatre fois supérieur à celui observé précédemment (Figure 32) est surprenante et inexpliquée.

IV.2. Etude de l'interface

Dans une dernière étape, il a été décidé de chercher à observer et caractériser la couche de dioxyde de plutonium pour déterminer un éventuel changement de degrés d'oxydation du plutonium. Malheureusement, dans la période de thèse, ce travail n'a pu aboutir. Toutefois la première étape qui correspond à la consommation de l'eau adsorbée est rapportée en vue de travaux complémentaires ultérieurs.

L'échantillon de dioxyde de plutonium utilisé pour cette étude est identique au précédent et a été récupéré après un an de stockage en boîte à gants sans conditions particulières. L'échantillon a ensuite été recalciné à 700°C durant deux jours comme indiqué précédemment. Après la recalcination, cet échantillon a été conditionné sous atmosphère argon sans imposer d'humidité relative à l'intérieur de la cellule. Les seules molécules d'eau présentes seront donc celles adsorbées à la surface de l'échantillon de dioxyde de plutonium depuis l'atmosphère de la boîte à gants lors des étapes de transfert de l'échantillon. L'absence d'une humidité relative dans l'atmosphère de la cellule ne permet donc pas un renouvellement du nombre de molécules d'eau adsorbé à la surface du dioxyde de plutonium. Comme précédemment, le modèle cinétique a été utilisé pour évaluer la vitesse de formation initiale et la concentration de dihydrogène à l'état stationnaire.

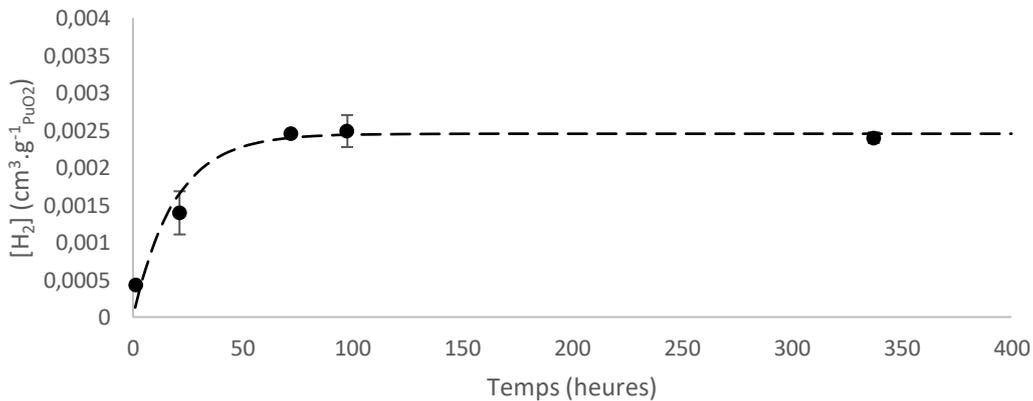


Figure 42 - Cinétique d'accumulation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium, • : mesures expérimentales, - - : courbe simulée. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon sec, $m=0,837\text{g}$, $D=2,5 \cdot 10^{-10} \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, PuO_2 recalciné à 700°C sous Air et Argon après un an de stockage).

L'ajustement des paramètres a permis de calculer les valeurs de k_0 et k_1 , respectivement $9,9 \cdot 10^{-5}$ et $1,7 \cdot 10^{-3}$, soit une vitesse initiale de $1,3 \cdot 10^{-4} \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et un état stationnaire de $2,5 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. L'expérience précédente avec le même lot de dioxyde de plutonium (Figure 32), réalisée sous une humidité relative de 60% présentait une vitesse initiale de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et un état stationnaire de $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette comparaison montre que l'accumulation de dihydrogène est inférieure dans le cas de la cellule sèche.

Cette expérience a été réitérée sur le même échantillon. L'échantillon est resté en contact avec l'air de la boîte-à-gants durant une semaine puis replacé dans une cellule conditionnée sous argon. La seconde évolution du taux de dihydrogène est présentée sur la Figure 43.

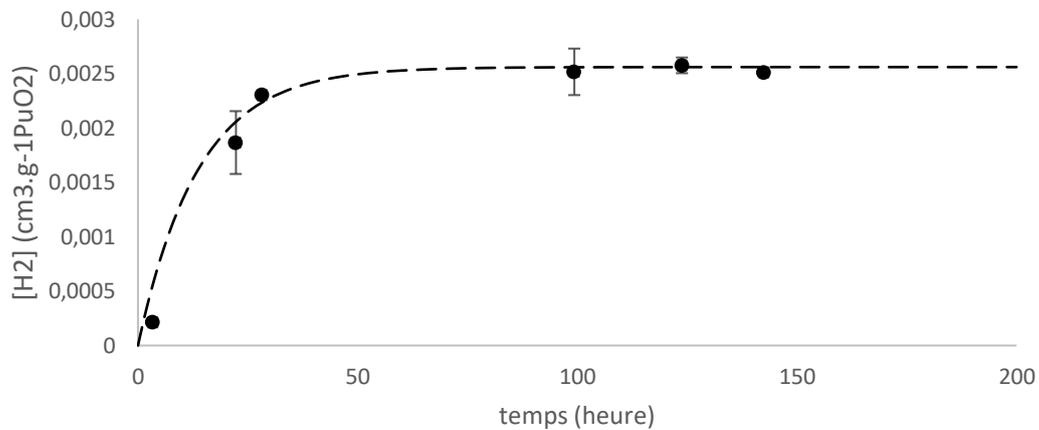


Figure 43 - Cinétique d'accumulation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium, • : mesures expérimentales, - - : courbe simulée. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon sec, $m=0,837\text{g}$, Débit de dose : $2,5 \cdot 10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, PuO_2 remis sous air après la précédente expérience, $\text{SSA} = 7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Dans cette seconde expérience, la vitesse initiale a été calculée à $1,9 \cdot 10^{-4} \pm 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ et la concentration à l'état stationnaire à $2,6 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Entre la première et la seconde expérience, la concentration à l'état stationnaire demeure identique. Cela tend à indiquer que les couches d'eau consommée par radiolyse ont été remplacées lors du retour à l'atmosphère de la boîte-à-gants.

Une expérience a été menée en parallèle sur un échantillon similaire conditionné sous argon sec. A la fin d'une série de mesures, la cellule n'est pas ouverte mais directement reconditionnée sous argon. Au total, trois séries de mesures ont été réalisées (Figure 44).

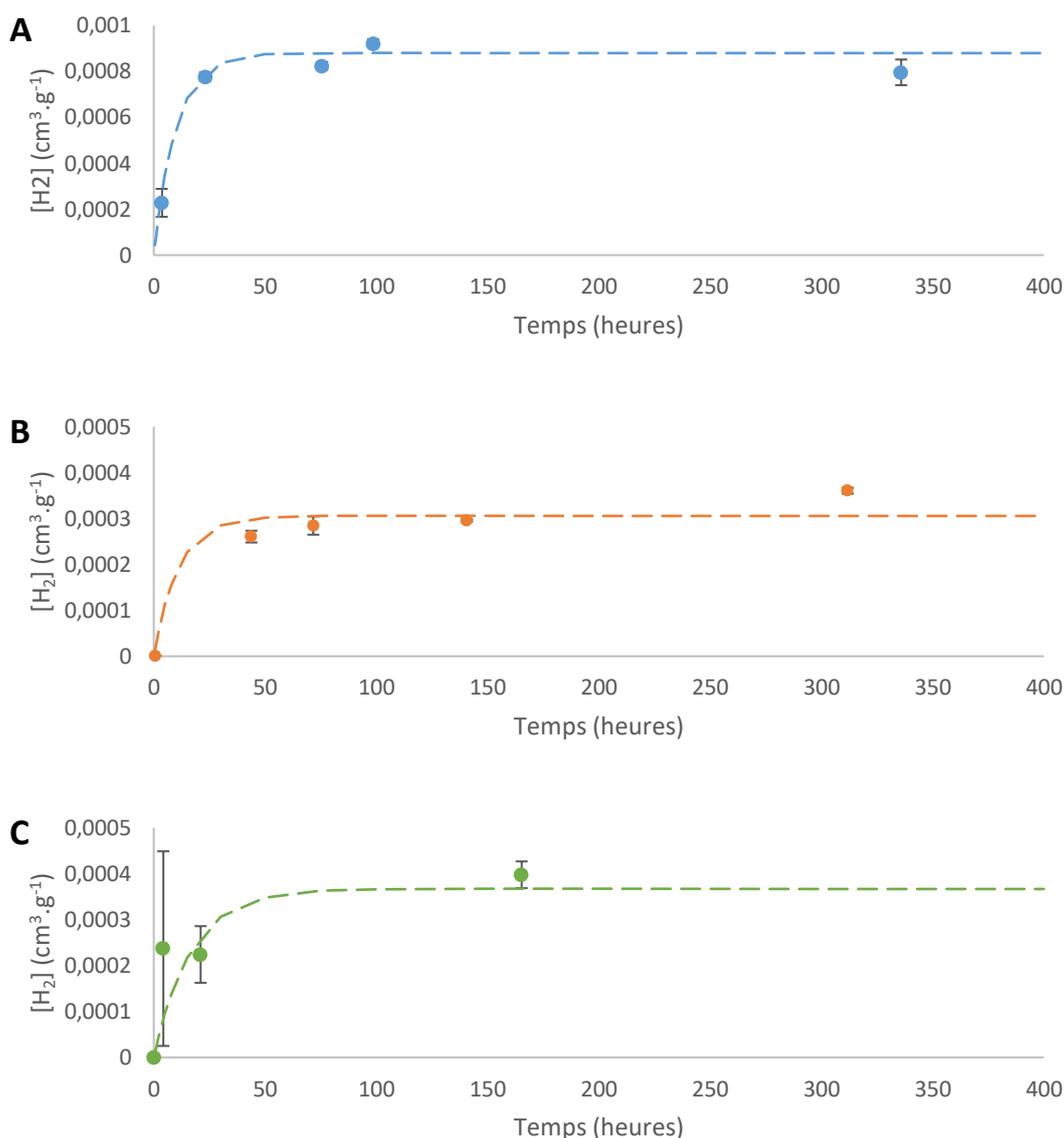


Figure 44 - Cinétique d'accumulation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium, • : mesures expérimentales, - - : courbe simulée. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon, humidité relative non imposée, $m = 1,013g$, Débit de dose : $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ MeV} \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$, surface spécifique : $7 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$, **A, B, C** : 1^e, 2nd et 3^{ème} conditionnement.

L'analyse de la Figure 44 montre une diminution de la concentration de dihydrogène à l'état stationnaire. L'ajustement des points expérimentaux avec le modèle cinétique a permis de calculer les paramètres V_0 et $[H_2]_{\text{stat}}$ pour chaque conditionnement (Tableau XVIII).

Tableau XVIII – Récapitulatif des valeurs de vitesse initiale et des concentrations de dihydrogène à l'état stationnaire pour les trois conditionnements successifs en argon de la Figure 44.

Conditionnement sous Argon	Vitesse initiale V_0 ($\cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Etat stationnaire $[\text{H}_2]_{\text{stat}}$ ($\cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
A	0,9	$0,88 \pm 0,14$
B	0,3	$0,31 \pm 0,15$
C	0,2	$0,37 \pm 0,24$

Les valeurs présentées ici sont proches de la limite de quantification de l'appareil, celui-ci se situant aux alentours de $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ (10 ppm). Les observations montrent une diminution de la concentration stationnaire entre le premier et le second conditionnement.

Un conditionnement à forte humidité a également été réalisé avec une solution d'eau pure ce qui conduit à un taux d'humidité proche de 100% et garanti que cette humidité reste constante durant toute la durée de l'expérience. La cinétique d'accumulation de dihydrogène dans l'atmosphère de la cellule est représentée sur la Figure 45.

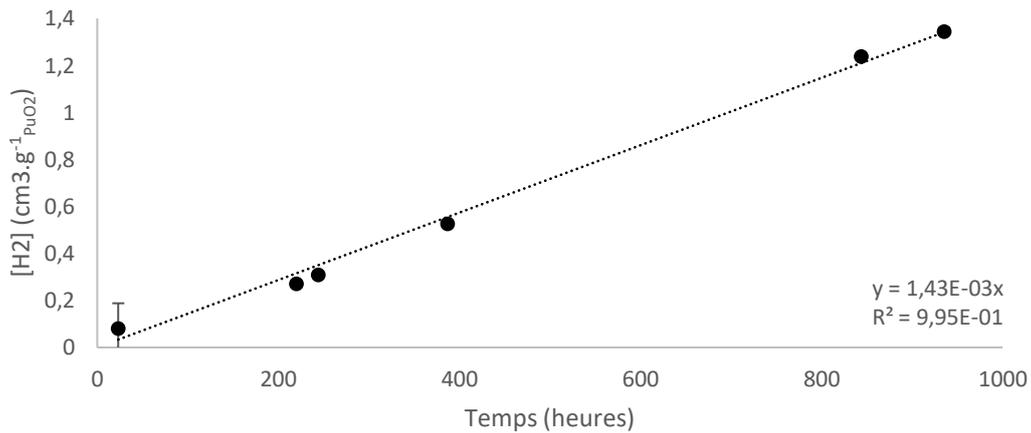


Figure 45 - Cinétique d'accumulation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium, • : mesures expérimentales, - - : régression linéaire. (Conditionnement sous Argon – 1% Néon, humidité relative $\approx 100\%$, $m=1,013\text{g}$, Débit de dose : $2,5 \cdot 10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, PuO_2 stocké un an et recalciné, surface spécifique = $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Dans ces conditions, la production de dihydrogène n'atteint pas d'état stationnaire, sur une durée de temps de près de 1000 heures. La production de dihydrogène suit une loi cinétique d'ordre 0 avec une vitesse égale à $14,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Cette vitesse est dix fois plus élevée que la vitesse initiale de production de dihydrogène dans un conditionnement sous humidité relative de 60% ($1,45 \cdot 10^{-4} \pm 0,70 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Cette augmentation d'un facteur 10 se rapproche de ce qui avait déjà été observé auparavant entre des conditionnements à 60% et 100%.

Malheureusement il n'a pas été possible de caractériser les dioxydes de plutonium, obtenus dans les trois conditionnements extrêmes : sous atmosphère d'air de la boîte à gants, sous atmosphère sèche et sous atmosphère de 100% en humidité relative.

V. Conclusion

La formation de dihydrogène augmente linéairement immédiatement après le conditionnement sous atmosphère inerte (argon) de l'échantillon. Au bout de plusieurs heures, la vitesse de production de dihydrogène diminue jusqu'à devenir presque nulle et atteint une concentration de dihydrogène stable au cours du temps. Du fait du protocole expérimental d'analyse, cet état stationnaire ne peut provenir d'une décomposition totale de l'eau présente dans la cellule, contrairement aux observations de Vladimirova *et al.* [VLA02]. Il est possible de déterminer la vitesse initiale de production de dihydrogène, V_0 exprimée ici en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{PuO}_2}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, mesurée à partir des premières mesures, et la concentration stationnaire de dihydrogène, noté $[\text{H}_2]_{\text{stat}}$ et exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{PuO}_2}^{-1}$, mesurée à partir des dernières mesures. La comparaison avec les précédents résultats du laboratoire [VEN18] a permis de montrer une variation linéaire de la cinétique initiale ainsi que la concentration stationnaire avec le débit de dose. Dans le cas de la variation de la cinétique initiale, cet effet avait déjà été remarqué dans d'autres études [SIM13], où la quantité de dihydrogène produit pouvait être lié au débit de dose du plutonium et donc au rayonnement émis. Par contre la concentration à l'état stationnaire, dans le cas d'une humidité relative constante, n'a jamais été observée en dehors du laboratoire [VEN18].

Pour mieux appréhender le mécanisme derrière cet état stationnaire, un échantillon similaire à l'analyse sous atmosphère inerte a été conditionné en présence d'une faible concentration de dihydrogène (0,2%). Lors de cette expérience, la teneur en dihydrogène décroît dans la cellule au cours du temps. Au bout de quelques jours, cette diminution se stabilise jusqu'à une certaine concentration. Les mesures ont permis de constater que cet état stationnaire était identique à celui observé précédemment. Cette même concentration stationnaire suggère un équilibre entre deux réactions, une de production de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée, et une réaction de consommation de dihydrogène. Un modèle cinétique a été proposé sur la base de ces observations, qui semble rendre compte de l'évolution de la concentration de dihydrogène au cours du temps. La comparaison de ces deux atmosphères de conditionnement a été reproduite sur ces mêmes échantillons après une étape de recalcination. De nouveau, la concentration de dihydrogène à l'état stationnaire atteint un niveau identique, confirmant la proposition de modèle cinétique suggérée précédemment. Néanmoins, la concentration stationnaire de dihydrogène apparaît environ quatre fois plus importante, suggérant une modification de l'état de surface du matériau comme envisagée par l'étude de Venault *et al.* [VEN18].

Partie B – Caractérisation des surfaces d'oxyde d'actinides par CGI

I. Introduction

L'état de surface joue un rôle primordial dans les réactions de radiolyse de l'eau adsorbée sur le dioxyde de plutonium. Il est donc essentiel de caractériser les modifications de surface dues aux effets de l'hydratation dans le temps. Deux problématiques apparaissent alors : d'une part la caractérisation du plutonium, dont tous les isotopes sont radioactifs, doit être réalisée avec un appareillage « nucléarisé », et d'autre part, les couches d'eau physisorbées sont faiblement liées à la surface de l'oxyde.

Les installations permettant la manipulation d'échantillons en quantité importante de plutonium (de l'ordre du gramme) sont peu nombreuses en France (essentiellement au CEA à la DEN et à la DAM) et en Europe de manière générale (JRC Karlsruhe et NNL en Grande Bretagne). Dans une période courte, il est donc difficile de développer une technique expérimentale jusqu'à sa nucléarisation. Concernant l'impact sur les molécules d'eau sorbées sur les surfaces, il est nécessaire d'employer des techniques d'analyse de surface pas ou peu intrusives vis-à-vis de ces couches d'eau physisorbées, à savoir sans dépôt d'énergie, sans vide poussé et à des températures aussi proches que possible de la température ambiante. Parmi les différentes techniques d'analyse, nombreuses sont celles qui sont intrusives vis-à-vis des couches physisorbées et quasi-chimisorbées, telles que les techniques d'imagerie (MET, MEB,...) ou spectroscopique (XPS, EXAFS, ...). Il faut noter que l'utilisation de la chimie théorique n'a pas abouti au cours de ce travail mais des collaborations avec des unités de chimie théorique sont en cours de développement.

Au cours des travaux de thèse de Jeremy Gaillard ^[GAI13] au laboratoire, il a été observé que la chromatographie gazeuse inverse (CGI) semble permettre de caractériser une surface d'oxyde métallique sans « intrusivité ». Cette technique a pour intérêt de travailler à pression atmosphérique, sans dépôt d'énergie et à une température qui est le choix de l'opérateur et limitée à 250°C. Cette technique est plus classiquement utilisée pour sonder la réactivité d'une surface, et en particulier de sonder l'énergie de surface d'un matériau et permet de mettre en évidence l'hétérogénéité énergétique d'une surface.

II. Chromatographie gazeuse inverse : Etat de l'art

II.1. Présentation

La chromatographie gazeuse inverse (CGI) a été présentée pour la première fois dans les années 1940 ^[MOH14]. Le principe de la technique fut introduit dans les années 1960 et 1970 suite aux travaux de Kiselev ^[KIS69] puis Conder et Young ^[CON79]. La technique s'est ensuite développée, notamment pour l'étude de polymères dans le domaine pharmaceutique, de matériaux inorganiques (silice, minerais...) mais aussi pour des matériaux dont la réactivité de surface joue un rôle important comme les surfactants ou les nanomatériaux ^[MOH14]. Cette technique a pour objectif de décrire les propriétés de surface, aussi bien au niveau chimique que morphologique. Elle a pour ambition de rendre compte de la réactivité chimique des surfaces, des propriétés acido-basiques, et doit permettre de déterminer la répartition des différents sites d'adsorption à la surface d'un solide.

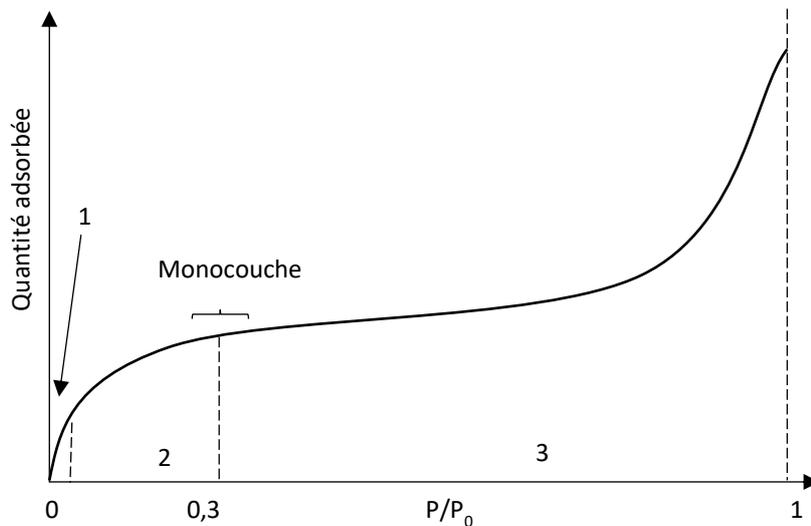


Figure 46 - Schéma représentatif de l'isotherme d'adsorption d'une sonde sur un oxyde type (type II – IUPAC) et des domaines d'application des méthodes de dilution infinie (1) et de concentration finie (1+2).

Cette technique, dérivée de la chromatographie gazeuse analytique traditionnelle, se distingue par l'inversion des phases mobile et stationnaire. La phase mobile est

composée de sondes moléculaires connues et la phase stationnaire correspond au matériau à étudier. Les caractéristiques du pic chromatographique, temps de rétention et forme, vont permettre d'évaluer et de quantifier l'interaction de l'extrême surface d'un matériau vis-à-vis des molécules sondes, qui elles sont connues. Deux méthodes sont décrites dans la littérature ^[MOH14] : la technique de CGI à la dilution infinie (CGI-DI) et à concentration finie (CGI-CF), permettant respectivement d'accéder à l'énergie de surface du solide et à l'énergie des différents sites d'adsorption. Les deux méthodes ne s'appliquent pas avec les mêmes quantités de molécules sondes, ce qui est représenté sur la Figure 46.

La partie 1, ou domaine de Henry relatif à la loi du même nom, correspond aux faibles pressions relatives (P/P_0 proche de 0) pour laquelle la quantité de sonde adsorbée est proportionnelle à la pression partielle de cette sonde. La méthode de dilution infinie, permettant le calcul des énergies de surface, ne s'applique que dans cette zone (CGI-DI).

La partie 2, pour laquelle la pression relative est inférieure à 0,3, correspond à l'adsorption des molécules sondes sur le matériau jusqu'à la formation d'une monocouche. (qui dépend du solide étudié et correspond ici à une pression partielle P/P_0 de 0,3). Ce domaine est celui exploré en concentration finie (CGI-CF).

Au-delà d'une monocouche, située pour des pressions partielles supérieures à 0,3, la zone 3 correspond à l'adsorption dite multicouche. Cette zone n'est pas considérée dans les analyses par chromatographie gazeuse inverse.

II.2. La CGI à dilution infinie (CGI-DI)

La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie consiste à injecter les sondes moléculaires en quantité extrêmement faible dans une colonne, ce qui correspond à de faibles pressions partielles dans l'isotherme d'adsorption ^[MOH14]. Dans ce cas les interactions entre les molécules sondes deviennent négligeables autant en phase gazeuse qu'au niveau de la phase adsorbée, et les quantités adsorbées en surface varient linéairement avec la pression partielle. Dans ce domaine, le volume de rétention net de la sonde est proportionnel à la surface du matériau.

Une expérience en dilution infinie consiste donc à injecter dans la colonne des sondes moléculaires gazeuses diluées par le gaz vecteur. L'interaction entre la surface du solide, constituant la phase stationnaire, et les molécules injectées est corrélée à l'énergie de surface γ_s du matériau. L'énergie de surface γ_s est la résultante de deux composantes (Équation 20) ^[TIS09]. La composante dispersive γ_s^d correspond aux interactions de type London et la composante spécifique γ_s^{sp} traduit toutes les autres interactions tels que les interactions de Debye, de Keesom ainsi que les liaisons hydrogène ^[PAR97].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad \text{Équation 20}$$

La chromatographie gazeuse inverse permet de déterminer ces deux composantes [MOH14]. Le choix de la molécule sonde va conditionner l'information obtenue. Les sondes de types alcanes linéaires vont permettre d'obtenir l'information sur la composante dispersive alors que les sondes polaires comprennent la composante dispersive et la composante spécifique, et par différence le calcul de γ_s^{sp} . Les sondes alcane ramifiées donnent des informations sur la rugosité de surface à l'aide de la différence de temps de rétention net entre une sonde alcane linéaire et son équivalent ramifié ou cyclique.

La première étape de la méthode de dilution infinie consiste à injecter une série d'alcanes linéaires avec un nombre de carbones croissant pour calculer la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d en utilisant la méthode de Dorris et Gray [DOR80]. L'interaction entre la surface du matériau et la sonde est caractérisée par le temps net de rétention de la sonde. Ce temps correspond à la différence entre le temps de rétention de la molécule sonde et le temps de rétention du méthane, injecté simultanément. Le méthane est le plus petit alcane linéaire et est considéré comme la sonde la moins retenue.

Toutefois, le temps de rétention net n'est pas la grandeur la plus appropriée pour caractériser les propriétés de surface des solides et les comparer entre elles. En effet, le temps de rétention net dépend de nombreux paramètres tels que la quantité de matière analysée, la température et le débit de gaz vecteur. Le temps de rétention est alors converti en volume de rétention spécifique à l'aide de l'Équation 21.

$$V_N = D_c \cdot T_N \quad \text{Équation 21}$$

où V_N est le volume net de rétention en mL, T_N est le temps de rétention net en minutes et D_c le débit corrigé du gaz vecteur en $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

D_c est donné par la relation suivante :

$$D_c = j D_m \left(1 + \frac{P_{H_2O}}{P_{atm}} \right) \frac{T_c}{T_a} \quad \text{Équation 22}$$

avec j le coefficient de James- Martin [JAM52] (sans unité), D_m le débit mesuré en $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, P_{H_2O} et P_{atm} respectivement la pression de vapeur saturante à température ambiante (T_a) et la pression atmosphérique, T_c et T_a sont respectivement la température de la colonne et la température ambiante au moment de la mesure du débit en Kelvin.

Le coefficient de James-Martin permet de tenir compte de la compressibilité du gaz dans la colonne sous l'action de la perte de charge dans la colonne. Ce coefficient est strictement inférieur ou égal à 1 [CON79].

Le temps de rétention net (et donc le volume de rétention net) est lié à l'enthalpie libre d'adsorption par l'Équation 23.

$$\Delta G_a = -RT \ln(V_n) + C \quad \text{Équation 23}$$

où ΔG_a est l'enthalpie libre d'adsorption en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, V_N le volume net de rétention (en m^3), R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin et C une constante, dépendante de l'état de référence choisi pour les phases gazeuse et adsorbée.

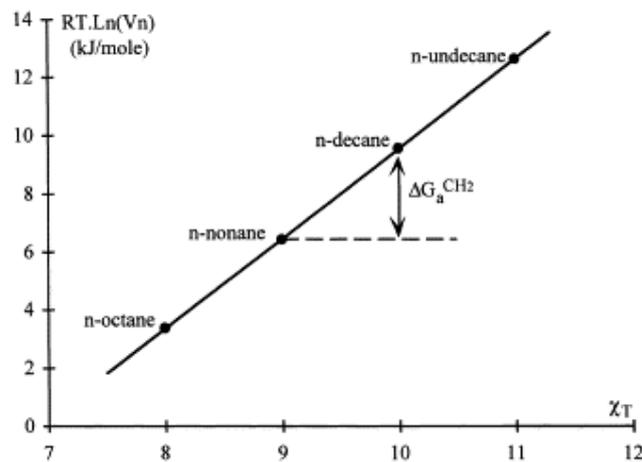


Figure 47 – Représentation de la droite des alcanes pour un fullerène C60 [PAP99].

La droite des alcanes en appliquant la méthode de Dorris et Gray [DOR80] (Figure 47) représente la variation de l'enthalpie d'adsorption en fonction de la taille de la chaîne carbonée. La composante dispersive de l'énergie de surface est calculée à partir de la pente de cette droite et de l'Équation 24.

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta \Delta G_a^{CH_2})^2}{4 * N_A * S_{CH_2} * \gamma_{CH_2}} = \frac{(pente)^2}{Cste} \quad \text{Équation 24}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, S_{CH_2} est la surface d'un groupement méthylène ($0,06 \text{ nm}^2$), γ_{CH_2} est son énergie de surface, définie comme l'énergie de surface du polyéthylène, formé seulement par des groupements CH_2 ($\gamma_{CH_2} = 35,6 - 0,058(T-293)$), avec T la température en Kelvin).

Des sondes polaires ou cycliques peuvent être injectées. Ces sondes permettent d'obtenir respectivement des informations sur la composante spécifique de l'énergie de surface et sur sa rugosité. La sonde polaire comporte lors de son injection les deux

composantes spécifique et dispersive. Expérimentalement l'enthalpie libre d'adsorption de la sonde polaire se situera donc au-dessus de la droite des alcanes (Figure 47). Il est alors possible, à partir de la droite des alcanes de séparer les différentes contributions spécifique et dispersive associées. En faisant varier le caractère acido-basique de la sonde polaire, il est possible d'évaluer le caractère acido-basique du solide analysé ^[MOH14].

La rugosité de surface s'obtient en injectant des alcanes ramifiés ou cycliques en parallèle des alcanes linéaires. Ces sondes sont apolaires et ne permettent a priori que de déterminer la composante dispersive. Qualitativement, eu égard à l'encombrement stérique plus important, les sondes alcanes cycliques ou ramifiées ne pourront accéder à la totalité de la surface, dans le cas d'un solide non plan à l'échelle de la sonde, ce qui traduit une enthalpie libre d'adsorption plus faible. L'indice de morphologie IM se calcule à partir du rapport entre les enthalpies libres d'adsorption des sondes alcane cycliques et des sondes alcanes linéaires. Plus cette valeur est faible, plus la rugosité de surface est importante, la valeur maximale étant 1, correspondant à une surface plane à l'échelle moléculaire ^[MOH14].

II.3. La CGI à concentration finie CGI-CF

Du fait des faibles quantités mises en œuvre dans la méthode de dilution infinie, les sondes viennent s'adsorber préférentiellement sur les sites de plus forte énergie. Les surfaces possèdent généralement différents sites d'adsorption avec des énergies distinctes. La méthode de concentration finie consiste alors à sonder la totalité de la surface et à accéder à la totalité des sites d'adsorption. Le principe repose sur la méthode d'éluion au point caractéristique ^[CON79].

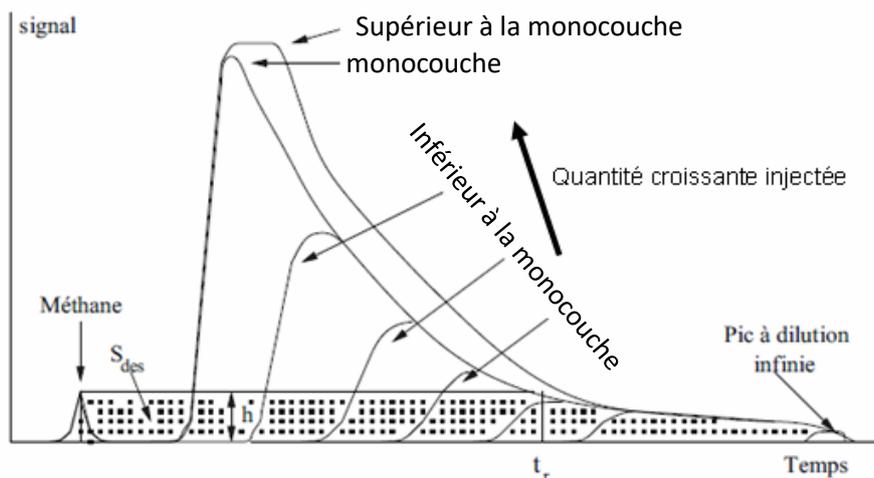


Figure 48 – Représentation du pic chromatographique en concentration finie et en dilution infinie. ^[TISO7]

Cette méthode s'appuie sur l'adsorption d'une monocouche de molécules sondes sur la surface du matériau d'étude, occupant l'ensemble des sites d'adsorption. Cela consiste en l'injection de quantité croissante de sonde, sous forme liquide, dans la colonne. Tant que la monocouche n'est pas atteinte, le temps de rétention va décroître avec la quantité de sonde injectée. Au delà de la monocouche, une déformation du sommet du pic sera observé. La quantité correspondant à la monocouche correspond au pic non déformé ayant le temps de rétention le plus faible (*Figure 48*).

Lors de l'exploitation du chromatogramme obtenu à la monocouche, l'allure du chromatogramme, pour des temps supérieurs à celui correspondant au sommet du pic d'adsorption de la molécule sonde, traduit la désorption de la molécule en fonction du temps. L'isotherme de désorption de la sonde injectée est déterminée à partir de l'analyse du front arrière du chromatogramme au moyen de l'équation de Conder (Équation 25). La dérivée de l'isotherme est directement liée au temps de rétention net de chaque point du front de désorption.

$$\left(\frac{\partial N_{des}}{\partial P}\right)_{L,t_R} = \frac{D_c(t_r - t_0)}{mRT} \quad \text{Équation 25}$$

où N_{des} est le nombre de molécules sonde désorbées, P la pression de la sonde au point considéré, t_r correspond au temps de rétention net de la sonde en considérant le méthane comme référence (t_0), D_c est le débit corrigé du gaz vecteur (*Équation 22*) et m la masse d'adsorbant contenu dans la colonne (en gramme).

La contribution de la sonde au débit total de gaz vecteur doit être la plus faible possible. Conder considère que cette contribution doit être inférieure à 5% pour être dans les conditions correspondant à la méthode de CGI-CF ^[CON79].

La fonction de distribution permet de calculer la répartition et les énergies des différents sites d'adsorption présents à la surface du matériau. Chaque site d'adsorption est caractérisé par une isotherme spécifique et l'isotherme obtenue correspond à une combinaison des différentes isothermes. Le traitement de l'isotherme s'effectue au moyen de l'Équation 26, appelée également formule de Fredholm ^[BAL97].

$$N_{(T,P)} = N_0 \int_{E_{min}}^{E_{max}} \theta_{(E,T,P)} \cdot \chi_{(E)} \cdot dE \quad \text{Équation 26}$$

où $N_{(T,P)}$ est la quantité adsorbée à T et P considérées, N_0 la quantité adsorbée à la monocouche, $\theta_{(E,T,P)}$ est l'isotherme locale de type Langmuir, $\chi_{(E)}$ est la fonction de distribution de l'énergie, E l'énergie caractéristique liée aux mesures de pression ^[TIS07].

La résolution de cette équation n'admet pas de solution analytique unique ^[CHA00] et la solution retenue est celle proposée par Balard ^[BAL97]. La partie du chromatogramme correspondant à une adsorption au-delà de la monocouche n'est pas considérée. Balard suppose une hétérogénéité composée d'une juxtaposition de domaines homogènes. Chaque domaine est alors décrit par une isotherme locale, et traité selon la méthode de l'approximation de la condensation (dite en escalier). L'approximation de la condensation consiste à considérer les sites de l'isotherme locale comme totalement inoccupés, totalement occupés ou à moitié occupés. L'Équation 26 est simplifiée en réduisant l'isotherme locale $\theta_{(E,T,P)}$ à une constante (0, 0,5 et 1) selon l'énergie et la pression du site. La fonction de distribution dans l'approximation de la condensation (FDCA) peut alors être calculée à partir de l'Équation 27 ^[BAL97].

$$\chi_{CA}(\varepsilon) = \frac{1}{N_0 RT} \times P \times \frac{dN(P, T)}{dP} \quad \text{Équation 27}$$

où N est la quantité de molécules sonde adsorbée, P la pression et N_0 la quantité de molécules sonde à la monocouche, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

L'approximation de la condensation n'est souvent pas suffisante pour représenter l'hétérogénéité de surface. La méthode de Rudzinski et Jagiello ^[RUD82] permet alors de corriger les FDCA obtenues. La fonction de distribution de Rudzinski-Jagiello FDRJ permet de mettre en évidence les différentes composantes de la FDCA, et révèle ainsi les différents sites d'adsorption à la surface du matériau.

La comparaison des FDRJ est un bon moyen de comparer des matériaux ou leurs évolutions car elle reflète directement une modification de l'hétérogénéité énergétique d'une surface. La Figure 49 montre l'évolution de l'hétérogénéité de surface en fonction du type de carbone considéré et de sa méthode de préparation ^[PAP99]. Dans cet exemple, les graphites et les noirs de carbone montrent un pic à haute énergie, absent sur la surface du fullerène. L'auteur attribue les populations de sites d'adsorption à des effets chimiques, comme l'oxydation et l'hydroxylation de surface ou encore à la structure du matériau.

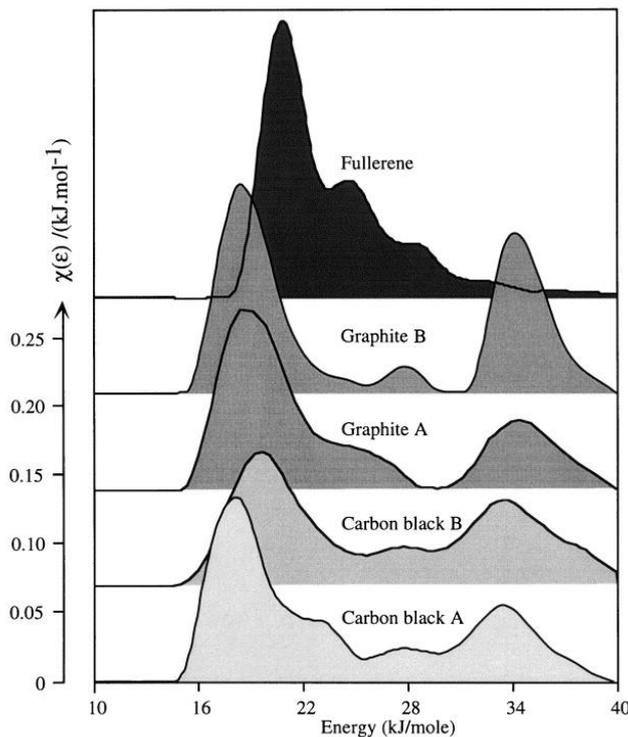


Figure 49 – Comparaison des FDRJ de l’heptane pour différents échantillons de carbone [PAP99].

Papirer a proposé une corrélation entre les FDRJ obtenues et les résultats obtenus en dilution infinie [PAP99]. En effet, il constate une faible valeur de γ_s^d pour le fullerène par rapport aux autres échantillons de carbone. Il en conclut que ce sont les sites d’adsorption à haute énergie qui contribuent le plus à la composante dispersive de l’énergie de surface.

II.4. Etude de l’oxyde de cérium par CGI

A ce jour, les oxydes d’actinides ont été peu étudiés par chromatographie gazeuse inverse. Une étude, menée par Gaillard *et al* [GAI14], a permis la caractérisation de la surface du dioxyde de cérium. Ce matériau a été préparé par calcination d’un oxalate de cérium (III) puis son oxydation en Ce(IV) à différentes températures sous air, avec une surface spécifique imposée par cette température [MAC96]. Les composantes dispersives de l’énergie de surface, déterminées par la méthode de dilution infinie (CGI-DI) sur des oxydes de

CeO₂ secs (« pre-hydratation ») obtenus par calcination à 650°C et 800°C sont reportés sur la Figure 50.

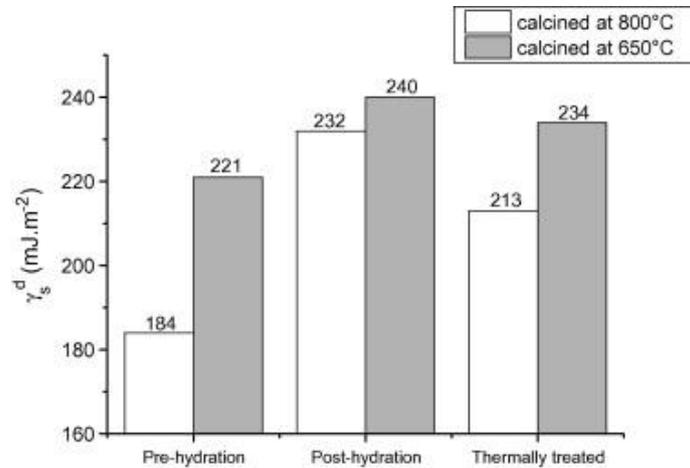


Figure 50 - Evolution de l'énergie de surface d'un oxyde de cérium avant et après hydratation et après traitement thermique, pour deux températures de calcination. ($T^{\circ}_{anal}=150^{\circ}C$) [GAI14]

L'énergie de surface γ_s^d ramenée à l'unité de surface d'un oxyde calciné à 800°C est nettement inférieure à celle d'un oxyde calciné à 650°C. L'auteur fournissant l'énergie de surface par unité de surface, il ne corrèle pas la diminution de cette énergie de surface avec la surface spécifique, qui diminue également avec la température.

La Figure 50 présente également les valeurs de γ_s^d obtenues pour les deux oxydes après hydratation sous une humidité relative de 80% durant 16 jours (« post-hydratation ») et après traitement thermique à 550°C sous argon des échantillons hydratés. L'auteur constate qu'après une hydratation de deux semaines, la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d augmente systématiquement en comparaison à un oxyde sec. Après traitement thermique, supposé déshydrater la surface, l'énergie de surface diminue par rapport à l'échantillon hydraté mais reste encore supérieure à l'oxyde non hydraté. L'auteur attribue cela à une hydroxylation de la surface, qui résulte de l'adsorption de l'eau par chimisorption et de la dissociation de l'eau à la surface pour former des groupements hydroxyle. Cette concentration en groupements hydroxyle augmente la réactivité de la surface. Après une étape de traitement thermique, la concentration en groupements hydroxyle diminue mais reste supérieure à celle d'un oxyde non hydraté. De précédents travaux [THI87, STA73] ont montré que les groupements hydroxyle formés par chimisorption dissociative sont très fortement liés à la surface et ne peuvent se désorber qu'à des températures proches de 1000°C.

Le Tableau XIX compare les valeurs de γ_s^d déterminées pour l'oxyde de cérium à celles obtenues pour d'autres oxydes. L'auteur constate que la surface du dioxyde de cérium obtenue par calcination d'oxalate est très énergétique. Les valeurs de γ_s^d mesurées sur CeO_2 (184 et 221 mJ.m^{-2}) sont proches de celle du carbone activé (230 mJ.m^{-2}) ou encore de la zéolithe 5A (242 mJ.m^{-2}). Ces valeurs sont, de plus, bien supérieures à celles relevées précédemment dans la littérature sur des pastilles de cérium concassées (27,5 mJ.m^{-2}). L'auteur explique cela par la différence de granulométrie entre la pastille broyée et le dioxyde de cérium obtenu par calcination d'un sel d'oxalate.

Tableau XIX – Valeur de γ_s^d pour différents composés inorganiques ^[GAI14].

Matériau	Préparation	γ_s^d (mJ.m^{-2})
Alumine	BASF	59,3
Alumine γ	Décomposition thermique	29
Alumine α	Calcination forme γ	28
Zéolithe 5A	Alltech	242
Carbone activé	Norit	230,3
Cérium	Pastille concassée	27,5
	Calcination oxalique 800	184
	Calcination oxalique 650	221

Gaillard précise que lors de l'injection de sondes polaires tels que des alcools, des cétones, des amines ou des composés chlorés, celles-ci sont restées adsorbées sur le matériau, traduisant ainsi une surface très basique ^[GAI14].

Le matériau CeO_2 a également été analysé avec la technique de CGI-CF, en utilisant la sonde isopropanol. La répartition des sites de surface d'un oxyde de cérium obtenu par calcination à 650°C est illustrée sur la Figure 51.

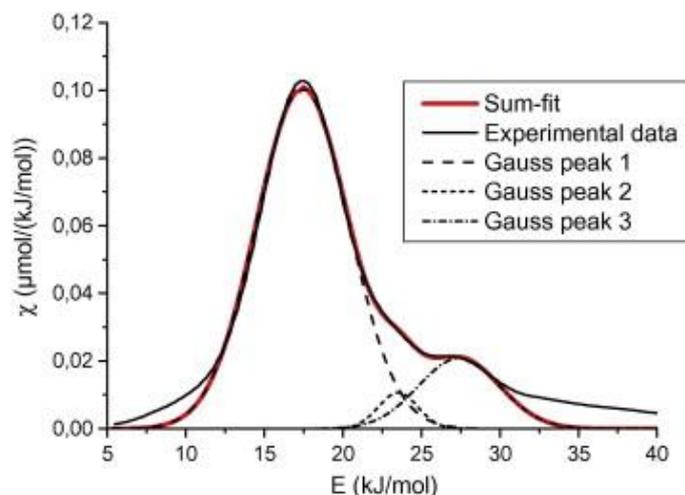


Figure 51 - FDRJ de l'isopropanol sur CeO_2 à la température de 43°C ^[GAI14].

La fonction de distribution de Rudzinski-Jagiello (FDRJ) indiquée sur la Figure 51, calculée à partir d'un chromatogramme, est donnée par la courbe noire, pour un dioxyde de cérium calciné à 650°C et non hydraté. L'auteur décompose cette FDRJ en trois sites d'adsorption distincts, représentés par des fonctions gaussiennes en pointillés. La courbe en rouge montre la FDRJ reconstituée à partir de la somme des trois gaussiennes, et présente une bonne adéquation avec celle mesurée. L'énergie et la répartition des aires de chaque pic sont données dans le Tableau XX.

Tableau XX - Répartition des différents sites d'adsorption représentées sur la Figure 51 [GAI14].

Pics (Gauss peak)	Energie (kJ.mol ⁻¹)	Répartition des Aires
Site 1	17,4	81%
Site 2	23,5	4%
Site 3	27,4	15%

L'auteur propose une représentation dans laquelle la surface serait composée de trois types de sites d'adsorption. La répartition montre que le site à faible énergie (17,4 kJ.mol⁻¹) est largement majoritaire, suivi du site à haute énergie (27,4 kJ.mol⁻¹), un site à moyenne énergie (23,5 kJ.mol⁻¹) minoritaire complète la contribution à l'hétérogénéité de surface.

L'auteur confirme la formation d'une couche superficielle de groupement hydroxyle à la surface de l'oxyde de cérium par spectroscopie Raman, caractérisée par l'apparition d'une bande β , à côté de la bande T_{2G} (Figure 52).

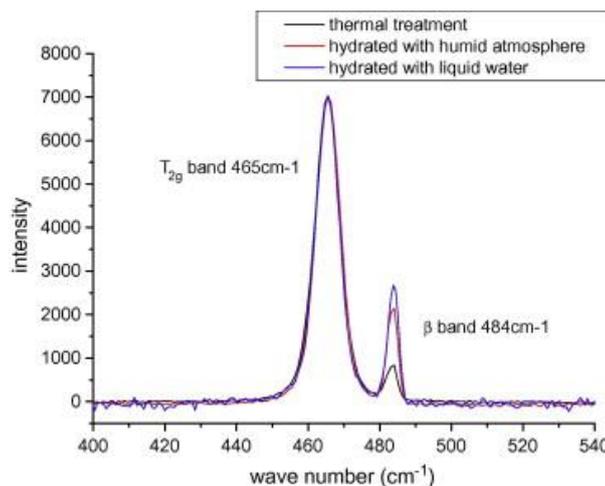


Figure 52 - Spectres Raman de CeO₂ centrés sur la bande T_{2G} pour différentes hydratations [GAI14].

II.5. Etude des oxydes d'actinide par CGI

A notre connaissance, les oxydes d'actinides ont fait l'objet de seulement deux études : celle de Jérémy Gaillard [GAI13, GAI14] et celle d'Adrien Dubreuil [DUB13] également au laboratoire.

Jérémy Gaillard a initié l'étude du dioxyde de thorium par la méthode de concentration finie [GAI13]. L'étude a été réalisée sur un dioxyde de thorium non hydraté suite à la calcination d'un sel d'oxalate de Th(IV) à 800°C sous air. La Figure 53 représente la FDRJ de l'octane sur un dioxyde de thorium calciné à 800°C.

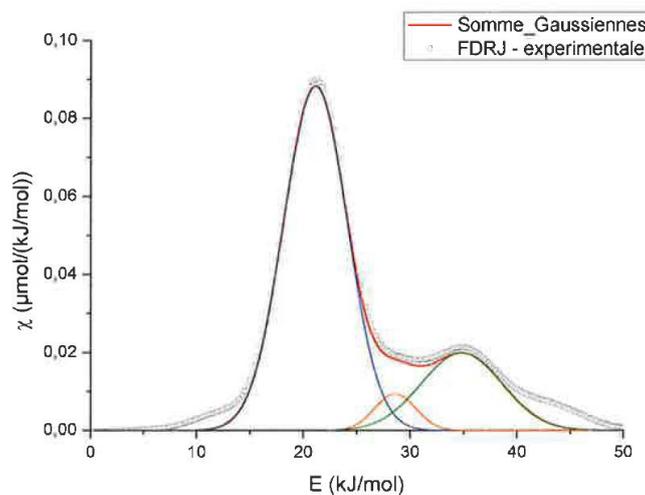


Figure 53 - FDRJ de l'octane sur l'oxyde de thorium calciné à 800°C ($T^{\circ}=50^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{injecté}} = 1,7\mu\text{L}$) [GAI13].

La fonction de distribution des sites d'adsorption sur le dioxyde de thorium est semblable à celle obtenue sur dioxyde de cérium (Figure 51). Il convient de préciser que la sonde octane a été mise en œuvre sur dioxyde de thorium en lieu et place de l'isopropanol sur le dioxyde de cérium. L'isopropanol s'adsorbe irréversiblement à la surface de ThO_2 , ce qui tend à indiquer que la surface de ThO_2 est plus énergétique que celle de CeO_2 . L'utilisation de deux sondes très différentes chimiquement rend délicate la comparaison des résultats en CGI-CF. Toutefois la décomposition de la FDRJ de ThO_2 peut être réalisée au moyen de trois gaussiennes. Pour ThO_2 , les gaussiennes sont centrées sur des valeurs d'énergies plus élevées que celles de CeO_2 . En revanche, la répartition des aires des gaussiennes est similaire pour les deux oxydes. La décomposition de la FDRJ pour ThO_2 avec l'énergie et la répartition des aires des différentes gaussiennes est donnée dans le Tableau XXI.

Tableau XXI - Répartition des différents sites d'adsorption sur ThO₂ représentée sur la Figure 53 ^[GAI13].

Pics	Energie (kJ.mol ⁻¹)	Répartition des Aires
Gaussienne 1	21,1 ± 0,1	74%
Gaussienne 2	26,6 ± 0,2	5%
Gaussienne 3	34,8 ± 0,2	21%

Selon J. Gaillard ^[GAI13], l'allure des FDRJ du dioxyde de cérium (Figure 51) et du dioxyde de thorium (Figure 53), avec la présence de trois sites dont une majorité de site de plus faible énergie serait liée à la structure du matériau de type fluorine. Cette interprétation s'appuie sur les travaux de Tisserand *et al.* ^[TIS07] avec l'alumine qui ont montré une corrélation entre la structure du matériau et la répartition des sites de surface. L'auteur suppose que la similarité des répartitions des sites d'adsorption entre CeO₂ et ThO₂ peut provenir de la méthode de préparation des oxydes.

La seule étude réalisée en CGI-DI sur ThO₂ fut celle d'Adrien Dubreuil afin de mesurer la composante dispersive de l'énergie de surface de deux matériaux oxydes d'actinide : le dioxyde de thorium et un oxyde mixte uranium cérium (U, Ce)O₂ ^[DUB13].

Pour le dioxyde de thorium, la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d a été mesurée. Celle-ci vaut $181 \pm 6 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $154 \pm 8 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour un échantillon de ThO₂ obtenu par calcination à 650°C et 800°C, respectivement. L'auteur précise que la comparaison avec les résultats sur CeO₂ est délicate. Toutefois les valeurs de γ_s^d obtenues sur ThO₂ sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur CeO₂ et varient de façon analogue avec la température de calcination (diminution de γ_s^d quand la température de calcination augmente).

L'auteur a également déterminé la valeur de γ_s^d d'un oxyde mixte uranium/cérium, calciné à 800°C et conservé sous différents taux d'humidité imposés selon plusieurs méthodes (Figure 54). L'échantillon sec est analysé après synthèse sans hydratation. L'hydratation *ex-situ* est obtenue en plaçant l'échantillon plusieurs jours dans une atmosphère d'humidité relative constante, imposée par une solution saline. L'hydratation *in-situ* est réalisée en plaçant la colonne dans le dispositif chromatographique sous balayage de gaz vecteur, préalablement humidifié au moyen d'un appareillage spécifique de type WETSYS.

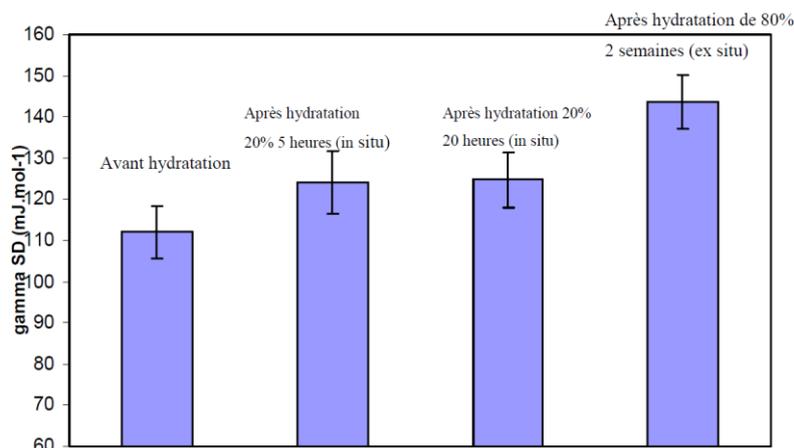


Figure 54 - Evolution du γ_s^d de $(U, Ce)O_2$ pour plusieurs niveaux d'hydratation ($T_{anal}^{\circ}=165^{\circ}C$) [DUB13].

L'auteur note une augmentation de la composante dispersive de l'énergie de surface lorsque l'humidité relative et le temps d'exposition à une atmosphère humide augmente, confirmant ainsi la tendance observée sur dioxyde de cérium [GAI14]. Il montre également que l'augmentation de l'énergie de surface, due à l'hydratation semble faible.

II.6. Conclusion et Perspectives

Bien que cette technique ait été principalement utilisée pour des composés présentant de grandes surfaces spécifiques, une étude réalisée sur oxyde de cérium a montré que l'étude de matériau ayant une faible surface spécifique ($1 \text{ à } 20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), provenant d'une conversion oxalique, est réalisable [GAI14]. Les effets de la température de calcination, de l'hydratation ainsi que du traitement thermique ont été observés sur la valeur de γ_s^d , déterminée sur les oxydes ThO_2 ou $(U, Ce)O_2$ [DUB13, GAI13]. Pour le dioxyde de thorium une diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface a été constatée avec la température de calcination de l'oxalate précurseur, comme cela avait été observé sur oxyde de cérium. La fonction de distribution des sites d'adsorption a montré, en rappelant l'incertitude liée à l'utilisation de deux sondes différentes, comme pour CeO_2 , trois sites d'adsorption avec la même répartition mais à des énergies plus élevées. Dans le cas spécifique de CeO_2 , l'effet de l'hydratation a été confirmé par d'autres techniques et a été attribué à la formation d'une couche superficielle de groupement hydroxyle provenant de la décomposition chimique de l'eau [GAI14].

Cette technique a été évaluée sur des matériaux à surface spécifique du même ordre de grandeur que le dioxyde de plutonium et sa mise en œuvre s'avère peu intrusive

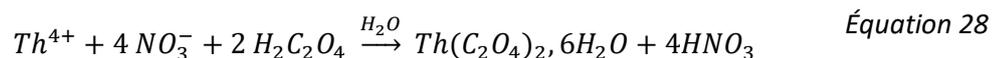
vis-à-vis de la surface. A ce jour, une transposition au dioxyde de plutonium n'est toutefois pas envisageable, du fait de l'absence (à notre connaissance) d'un appareillage de chromatographie gazeuse inverse en boîte-à-gants. Pour résoudre cette contrainte, un appareillage nucléarisé a été conçu, cependant avant d'envisager sa nucléarisation, cette technique doit encore être évaluée avec d'autres oxydes d'actinide. Le choix a été fait de mener cette étude sur un analogue du dioxyde de plutonium, à savoir le dioxyde de thorium qui ne présente qu'un seul degré d'oxydation +IV. Cet actinide a une faible activité massique (^{232}Th , 4600 Bq.g^{-1}) ce qui permet, d'une part de manipuler cet élément en dehors d'une boîte-à-gants classique, et d'autre part, de séparer les effets radiolytiques des effets chimiques de surface. Pour compléter cette étude prospective, l'étude d'oxyde d'uranium a également été initiée. Les analyses de CGI ont été réalisées au laboratoire RAPSODEE de l'Ecole des Mines-Télécom d'Albi.

Le thorium ayant déjà fait l'objet d'une étude préliminaire, l'objectif de cette étude sera d'apporter des données complémentaires, notamment sur l'effet de plusieurs paramètres tels que la température de calcination, l'hydratation, ou encore les effets de vieillissement lors du stockage sur la surface du matériau. Dans un second temps, l'étude de l'oxyde d'uranium sera initiée. Comme le thorium, l'uranium a une faible activité massique mais présente différentes stœchiométries d'oxyde. Les plus communes sont UO_2 , U_3O_8 et UO_3 . L'effet du degré d'oxydation de l'uranium sur l'hétérogénéité des sites d'adsorption de surface comme pour la composante dispersive de l'énergie de surface sera donc étudié.

III. Etude expérimentale du dioxyde de thorium

III.1. Synthèse de l'oxalate de thorium

L'oxyde de thorium a été préparé par conversion de l'oxalate de thorium. L'oxalate de thorium est précipité par l'ajout de l'acide oxalique sous forme solide dans une solution agitée de nitrate de thorium en milieu acide nitrique de concentration égale à 1 mol.L^{-1} (Équation 28). L'acide oxalique est ajouté avec une stœchiométrie de 2,1 équivalents.

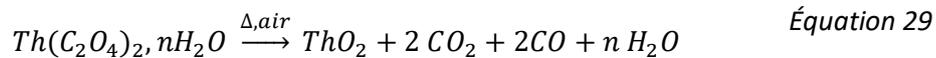


L'oxalate de thorium $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, qui est peu soluble en solution aqueuse ($\text{pKs} = 24$ [IUPAC]), précipite quantitativement. Le précipité est filtré, puis lavé en utilisant une solution d'acide nitrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis une solution eau/éthanol (1:1). L'oxalate est séché sous atmosphère ambiante une nuit avant d'être stocké dans un flacon. L'oxalate hexa-hydraté $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ^[HIN08] est conservé sans conditionnement particulier sur des durées variables avant d'être calciné.

Dans le cadre de l'étude sur le temps d'entreposage, certains échantillons d'oxalate de thorium ont été traités spécifiquement avant l'étape de calcination. Ce traitement consiste à introduire dans un réacteur une masse d'oxalate dispersée dans une solution d'acide oxalique $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 90°C dans une étuve pendant 48h. Ce traitement a été appliqué à un oxalate fraîchement préparé et à des oxalates conservés au préalable pendant 16 et 20 mois. A la suite de ce traitement, les oxalates ont été convertis en oxyde à 650°C .

III.2. Conversion en dioxyde de thorium

La calcination de l'oxalate de thorium sous atmosphère d'air permet d'obtenir le dioxyde de thorium ThO_2 selon l'Équation 29:



Lors de la calcination sous air, l'oxalate de thorium va être décomposé en plusieurs étapes, détaillées dans le *Tableau XXII*. Le *Tableau XXII* montre qu'une des étapes de conversion de l'oxalate en oxyde correspond à la déshydratation de l'oxalate, puis ensuite la fonction oxalate est décomposée en CO et CO_2 . La dernière étape de décomposition, correspondant à la décomposition de la forme carbonate de thorium en oxyde, s'effectue à une température de l'ordre de 410°C . Tous les oxydes de thorium utilisés dans cette étude ont été calcinés à des températures supérieures ou égales à 600°C afin de garantir *a priori* la conversion totale de l'oxalate en dioxyde.

Tableau XXII - Réactions de conversion de l'oxalate de thorium en oxyde ^[AYB98, JOS00].

Etape	Réaction	T° (°C)
1	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	60 – 150
2	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	180
3	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	280
4	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow \text{Th}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO}$	340
5	$\text{Th}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{ThOCO}_3 + \text{CO}_2$	390
6	$\text{ThO}(\text{CO}_3) \rightarrow \text{ThO}_2 + \text{CO}_2$	410

La calcination de l'oxalate a été réalisée en trois cycles de température (Figure 55). Le premier est opéré avec une augmentation lente de la température de $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 110°C , maintenue pendant 1 heure, puis de nouveau une augmentation de la température avec la même rampe jusqu'à la température finale de calcination, maintenue pendant environ 4 heures. Les deux autres cycles de calcination se font avec une rampe de température plus rapide ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sans arrêt à la température de 110°C et jusqu'à la température de calcination voulue. Dans tous les cycles, la température de calcination est maintenue au moins quatre heures. Entre chaque cycle, la poudre est homogénéisée dans le tube de calcination. La calcination est effectuée dans un four à moufle. Le palier 110°C lors du premier cycle permet d'effectuer l'étape de déshydratation de l'oxalate de thorium et les deux cycles suivants ont pour but d'homogénéiser la poudre vis-à-vis de la température de conversion.

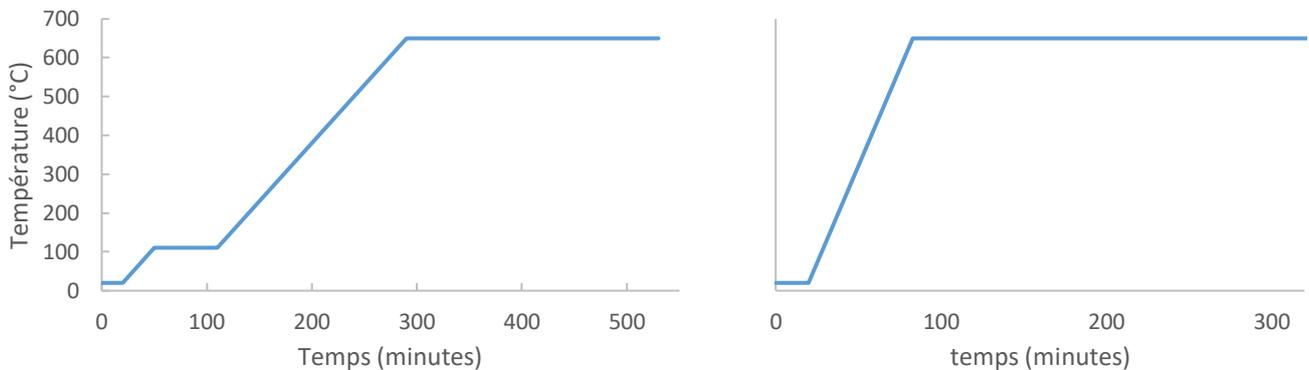


Figure 55 – Représentation des cycles de calcination réalisés pour convertir les oxalates de thorium en dioxyde. A gauche le premier cycle et à droite les second et troisième cycles.

III.3. Caractérisation des matériaux

III.3.1. Caractérisation des oxalates de thorium

Trois échantillons d'oxalate de thorium ont été caractérisés : le premier directement après précipitation, le second après trois mois d'entreposage puis le troisième après 22 mois d'entreposage. La Figure 57 présente les diffractogrammes (DRX) de ces trois échantillons.

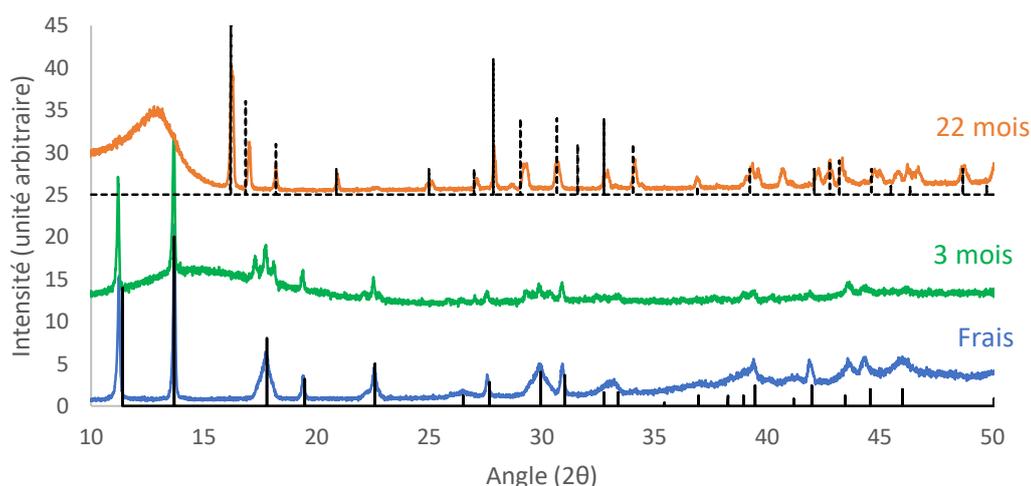


Figure 56 – Diffractogrammes de trois échantillons d'oxalate de thorium après différents temps d'entreposage (les DRX en pointillés correspondent aux fiches JCPDS)

Le diffractogramme de l'échantillon d'oxalate de thorium fraîchement synthétisé présente les raies de diffraction caractéristiques de l'oxalate de thorium hexa-hydraté, à savoir aux angles 2θ de $11,4^\circ$ et $13,7^\circ$ (fiche JCPDS n°14-0816). La forme hexa-hydratée est conservée pour l'échantillon d'oxalate de thorium analysé trois mois après entreposage. En revanche l'échantillon d'oxalate de thorium entreposé durant 22 mois ne présente pas les raies caractéristiques de l'oxalate hexa hydraté mais présente les raies à des angles 2θ de $16,2^\circ$ (111), $16,9^\circ$ (200) et $27,9^\circ$ (022) caractéristiques d'un oxalate de thorium di-hydraté (fiche JCPDS n°18-1365). Ces résultats montrent une déshydratation de l'oxalate de thorium hexa-hydraté en di-hydraté dans le temps à température ambiante. Cette déshydratation de l'oxalate de thorium entraîne un changement de structure cristallographique d'une structure tétragonale ^[BRE63] à orthorhombique ^[JEN65, BRE63].

Des analyses thermogravimétriques ont également été réalisées sur ces trois échantillons d'oxalates de thorium (Figure 57). Dans le cas de l'oxalate de thorium fraîchement préparé, la perte de masse calculée est de 50%. Cette perte de masse est identique pour l'oxalate entreposé 3 mois. En revanche, pour l'oxalate entreposé durant 22 mois, la perte de masse n'est plus que de 42%. Le calcul des pertes des masses, fondé sur le rapport entre un oxalate de type $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et ThO_2 , pour les lots d'oxalate frais et conservé 3 mois montrent une quantité initiale d'eau entre 6 et 7 molécules (perte respective comprise entre 48,8 et 50,6%). Le lot d'oxalate conservé 22 mois contient entre 2 et 3 molécules d'eau (perte de masse respective entre 40,5 et 42,8%).

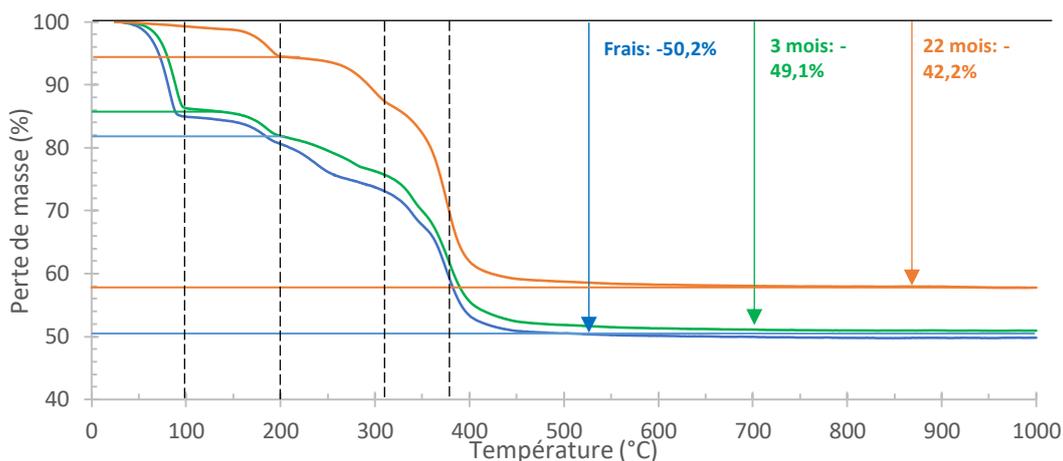


Figure 57 - Analyses thermogravimétriques de trois échantillons d'oxalate de thorium à différents temps d'entreposage. (En pointillé : position des pics endothermiques issus de la décomposition de l'oxalate de thorium ^[HEI03]).

L'analyse du profil thermogravimétrique des oxalates frais et stockés 3 mois montre une perte de masse à des températures comprises entre 25 et 100°C. Cette perte de masse, évaluée sur la courbe autour de 14%, est attribuable au départ des premières molécules d'eau de l'oxalate hexa-hydraté aboutissant à l'oxalate di-hydraté. La seconde perte de masse se situe aux alentours de 200°C et contribue à une perte de 21% pour l'oxalate frais et 19% pour l'oxalate stocké durant 3 mois. Il s'agit du départ des deux molécules d'eau les plus liées à l'oxalate (étape 1 et 2 du *Tableau XXII*). Plusieurs pertes de masse s'enchaînent ensuite, il est possible de les séparer en trois phases se situant à des températures aux alentours de 280°C, 340°C et 410°C correspondant à la décomposition de l'oxalate en deux molécules de CO et deux molécules de CO₂.

Dans le cas de l'oxalate entreposé durant 22 mois, la perte de masse située aux alentours de 100°C est très faible (inférieure à 1%) ce qui semble confirmer que l'oxalate de thorium est sous forme di-hydraté. La première perte de masse de l'ordre de 6% intervient vers 210°C, ce qui est cohérent à la fois en termes de température et en perte de masse (8%) à la perte des deux molécules d'eau fortement liées à l'oxalate (*Tableau XXII*). La variation montre ensuite une perte de masse entre 200 et 310°C de 13% ce qui correspond à la perte de la première molécule de CO (perte théorique de 14%) puis une importante perte de masse entre 310 et 400°C consécutive à la décomposition complète de l'oxalate en oxyde.

L'analyse des profils thermogravimétriques comme des pertes de masse montre que les sels d'oxalate de Th fraîchement préparés et entreposés 3 mois sont des oxalates hexa-hydratés. Dans le cas de l'oxalate de Th entreposé durant 22 mois sans conditions particulières, ce profil correspond à celui d'un oxyde di-hydraté.

Ces analyses montrent que l'oxalate de thorium se déshydrate avec le temps, avec l'élimination des quatre molécules d'eau les plus faiblement liées à l'oxalate [HEI66, GUY73]. La perte de ces molécules d'eau modifie le réseau cristallin, comme cela est montré par les diffractogrammes de la Figure 56.

III.3.2. Caractérisation des dioxydes de thorium

Chaque échantillon de dioxyde de thorium obtenu par conversion des oxalates de thorium est analysé par diffraction des rayons X rapidement après calcination. Les diffractogrammes enregistrés pour tous les échantillons montrent les raies caractéristiques du dioxyde de thorium (fiche JCPDS 042-1462), à savoir les angles 2θ de 27,6°, 31,9°, 45,8° et 54,2°. Quelques exemples de diffractogramme sont donnés sur la Figure 58.

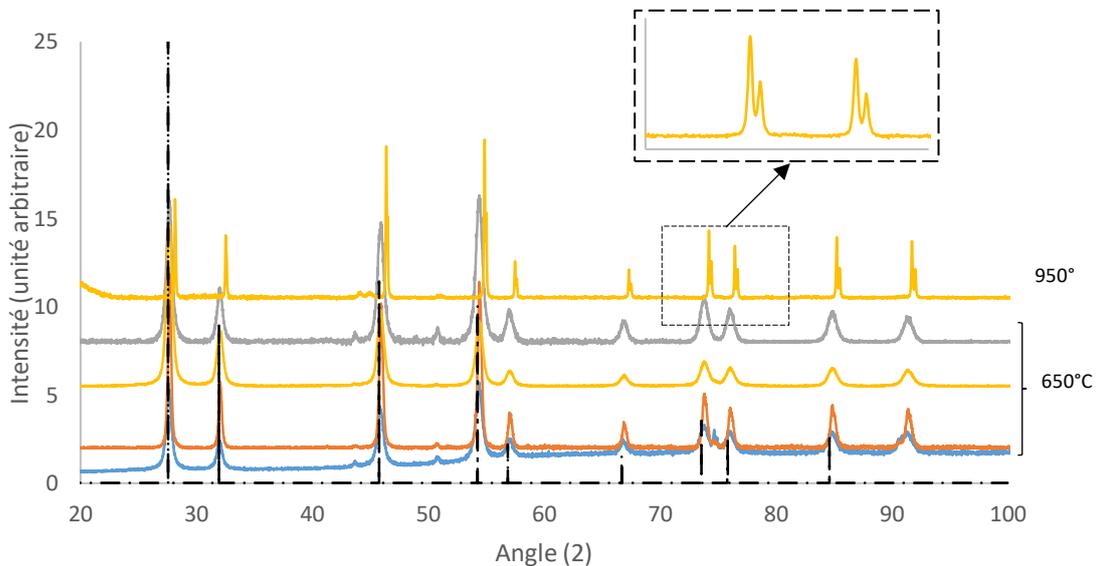


Figure 58 – Diffractogrammes obtenus pour des échantillons de dioxydes de thorium calcinés à 650°C et 950°C calciné à partir d'oxalate de thorium fraîchement préparé (bleu), stocké durant 8 mois avant calcination (rouge), durant 16 mois (jaune) et traité chimiquement avant calcination (traitement chimique en gris) (pointillés noirs : fiche JCPDS 042-1462).

Les diffractogrammes obtenus font systématiquement apparaître les raies de diffraction d'une structure de type fluorine CaF_2 . L'affinement du diffractogramme par la méthode de Le Bail [BAI88] permet d'obtenir le paramètre de maille de chaque lot. La différence de largeur des raies de diffraction pour les différentes températures de calcination

indique que l'état de cristallisation du dioxyde de thorium augmente avec la température de calcination. L'état de cristallinité correspond à la taille des domaines cohérents et donc à celle des cristallites. Cette dernière est inversement proportionnelle à la largeur des raies de diffraction au regard de la formule de Scherrer (Annexe II, Équation 35). A 950°C, l'état de cristallinité est tel que les raies de diffraction sont suffisamment fines pour distinguer les contributions $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ de la source de rayonnements X (Figure 58). Les paramètres de maille et les tailles des cristallites pour chaque lot de cette étude sont présentés dans le Tableau XXIII.

Les résultats montrent un paramètre de maille moyen de 5,599 Å pour la totalité des lots. Ce paramètre de maille est conforme avec celles reportées dans la littérature [COH66].

La taille des cristallites est évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. Il est observé que pour une série d'échantillons de même historique, la taille des cristallites augmente avec la température de calcination. Dans le processus de conversion, le solide devient amorphe à des températures comprises entre 300°C et 400°C [HEI03], températures auxquelles l'oxalate se décompose en passant par la forme carbonate de thorium ($\text{Th}(\text{CO}_3)_2$ ou $\text{ThO}(\text{CO}_3)$) (Tableau XXII). Au-delà de la température de 400°C, les raies de diffraction correspondant au dioxyde de thorium commencent à apparaître et vont s'affiner avec l'augmentation de la température [HEI03] (Figure 59).

De façon générale, les échantillons provenant d'un oxalate préalablement entreposé montrent une augmentation de sa cristallinité supérieure à celles obtenues à partir d'oxalates fraîchement préparés. Dans cette étude, tous les échantillons comportant un historique similaire, semblent suivre cette évolution. Cependant dans la série préalablement entreposé 16 mois (ThO2-C en point jaune), l'échantillon calciné à 600°C montre une taille de cristallite supérieure à celui calciné à 650°C, ce qui va à l'opposé de ce qui est attendu. Dans cette même série, l'échantillon calciné à 950°C montre une taille de cristallite de 975 ± 22 Å qui est du même ordre de grandeur que la valeur rapportée par Guillaume Heisbourg [HEI03]. Certains travaux, réalisés sur des mélanges uranium/cérium montrent également une taille de cristallite plus importante [CLA11], allant jusqu'à 400 Å pour des températures de 1000°C pour un oxyde mixte $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$.

Les échantillons, marqués d'une étoile verte, sont ceux correspondant aux oxalates préalablement traités chimiquement avant la calcination à 650°C. Ces échantillons montrent tous les trois une taille de cristallite très proche, autour de 120 Å, et ce, quelle que soit la durée d'entreposage de l'oxalate de thorium avant ce traitement. Une comparaison directe montre qu'à température de calcination égale, la taille des cristallites obtenue est toujours inférieure sur un échantillon traité que sur un échantillon non traité.

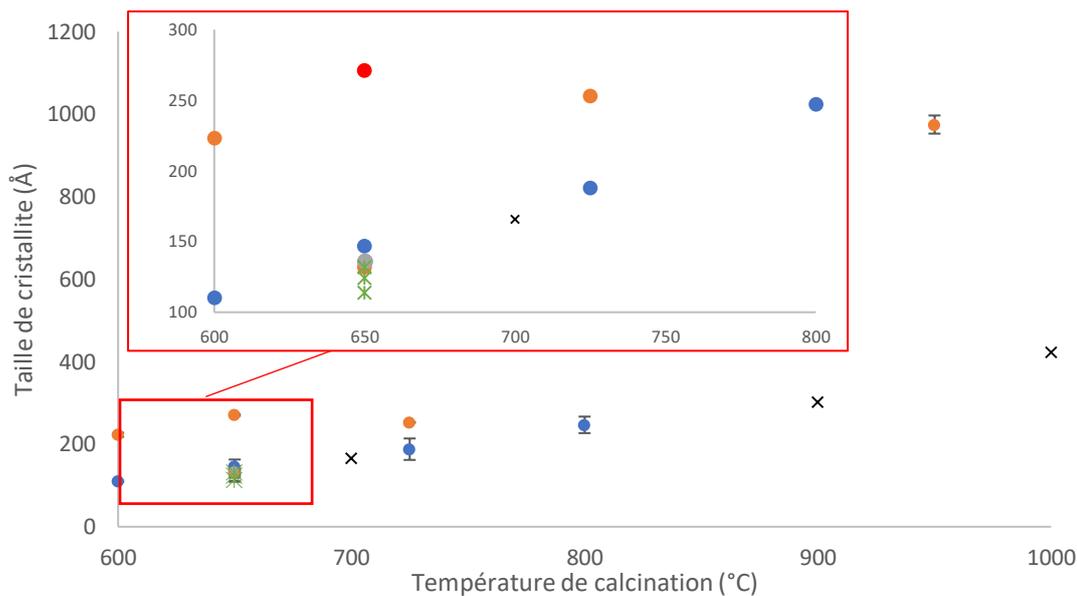


Figure 59 - Variation de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination. (● : Oxalate fraîchement préparé, ● : oxalate préalablement entreposé 8 mois, ● : oxalate préalablement entreposé 16 mois, ● : oxalate préalablement entreposé 20 mois, * : oxalate préalablement traité chimiquement, x : [HEI03]).

La surface spécifique des différents dioxydes de thorium a été déterminée par BET. Les valeurs de surface spécifique des échantillons sont regroupées dans le Tableau XXIII et Figure 60.

Les résultats de la Figure 60 montrent des surfaces spécifiques proches de celles obtenues dans la littérature [AYB98]. Pour une série d'échantillons de dioxyde de thorium avec un même historique d'entreposage de l'oxalate, la surface spécifique diminue quand la température de calcination augmente. Il est constaté cependant que les surfaces spécifiques des échantillons obtenus par calcination d'un oxalate frais (points bleus) sont toujours strictement supérieures à celles des échantillons obtenus à partir d'oxalate préalablement conservés (points jaunes et rouges). Les points issus d'un oxalate préalablement traité chimiquement montrent cependant des surfaces spécifiques supérieures à celles des autres échantillons.

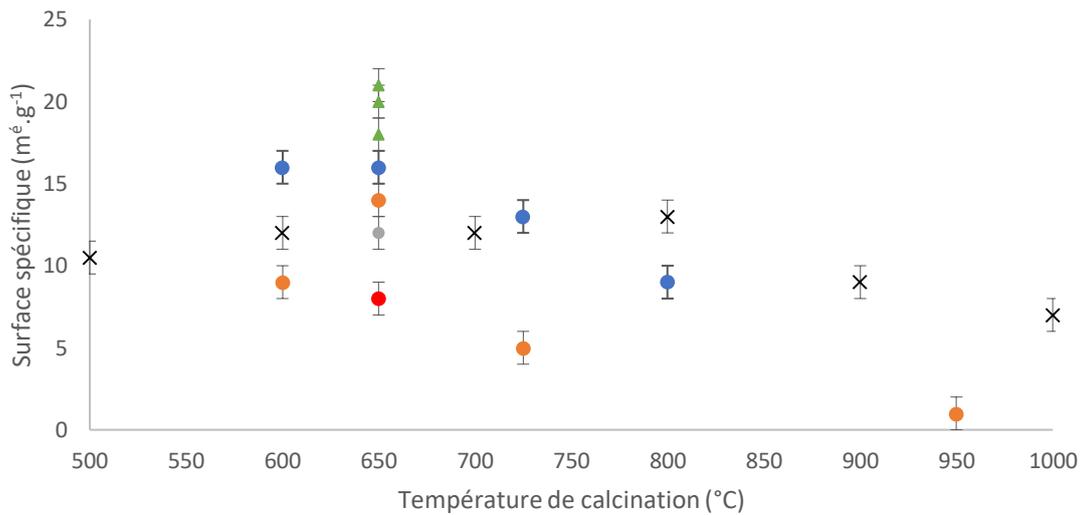


Figure 60 - Variation de la surface spécifique du dioxyde de thorium en fonction de la température de de conversion de l'oxalate précurseur. (• : Oxalate fraîchement préparé, • : oxalate préalablement entreposé 8 mois, • : oxalate préalablement entreposé 16 mois, • : oxalate préalablement entreposé 20 mois, ▲ : oxalate préalablement traité chimiquement, x : [HEI03])

Il faut toutefois noter que l'échantillon obtenu par calcination à 650°C d'un oxalate préalablement entreposé 16 mois (point orange ThO₂-C calciné à 650°C) a des caractéristiques atypiques et qui posent la question de la fiabilité de la mesure BET réalisée ou alors de la validité des conditions de préparation et en particulier de la température de calcination. Cet échantillon a été utilisé malgré tout pour les analyses CGI mais sera discuté.

Il est possible de tracer l'évolution de la cristallinité en fonction de la surface spécifique pour chaque série d'échantillons (Figure 61). L'analyse de la Figure 61 montre une augmentation régulière du paramètre de maille et une diminution de la taille des cristallites avec la surface spécifique. Cette présentation des résultats montre que le point ThO₂-C-650 (dioxyde de thorium obtenu par calcination à 650°C d'une oxalate préalablement entreposé 16 mois) suit une tendance linéaire aux autres. Cette observation permet de penser que l'erreur provient davantage des mesures BET que des conditions de préparation de l'échantillon.

fonction de la température, du temps d'entreposage préalable et du traitement chimique de l'oxalate sont présentés en annexe.

Tableau XXIII - Récapitulatif des caractérisations DRX et BET réalisées sur les échantillons de dioxyde de thorium.

Référence	Durée de l'entreposage de l'oxalate de Th avant calcination (mois)	Température de calcination (°C)	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (Å)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
ThO ₂ -A-600	0	600	5,601	110 ± 2	16
ThO ₂ -A-650	0	650	5,602	147 ± 16	16
ThO ₂ -A-725	0	725	5,600	188 ± 26	13
ThO ₂ -A-800	0	800	5,598	247 ± 20	9
ThO ₂ -B-650	8	650	5,597	271 ± 2	8
ThO ₂ -C-600	16	600	5,598	223 ± 5	9
ThO ₂ -C-650	16	650	5,599	132 ± 3	14
ThO ₂ -C-725	16	725	5,598	253 ± 1	5
ThO ₂ -C-950	16	950	5,595	975 ± 22	< 1*
ThO ₂ -D-650	20	650	5,601	136 ± 10	12
ThO ₂ -TC-0	0 avant Traitement chimique	650	5,599	132 ± 8	21
ThO ₂ -TC-16	16 avant Traitement chimique	650	5,592	114 ± 5	18
ThO ₂ -TC-20	20 avant Traitement chimique	650	5,603	124 ± 13	20

Les échantillons obtenus à la suite d'une calcination à 650°C d'oxalate de thorium préalablement traitée chimiquement montrent une forme de plaquettes très proches de celles obtenues sur les oxydes fraîchement préparés. Cet effet du traitement chimique est observé aussi bien en partant d'un oxalate fraîchement préparé qu'en partant d'un oxalate préalablement entreposé durant des temps de 16 et 20 mois. Cela permet de mettre en évidence une évolution de la morphologie suite au traitement chimique.

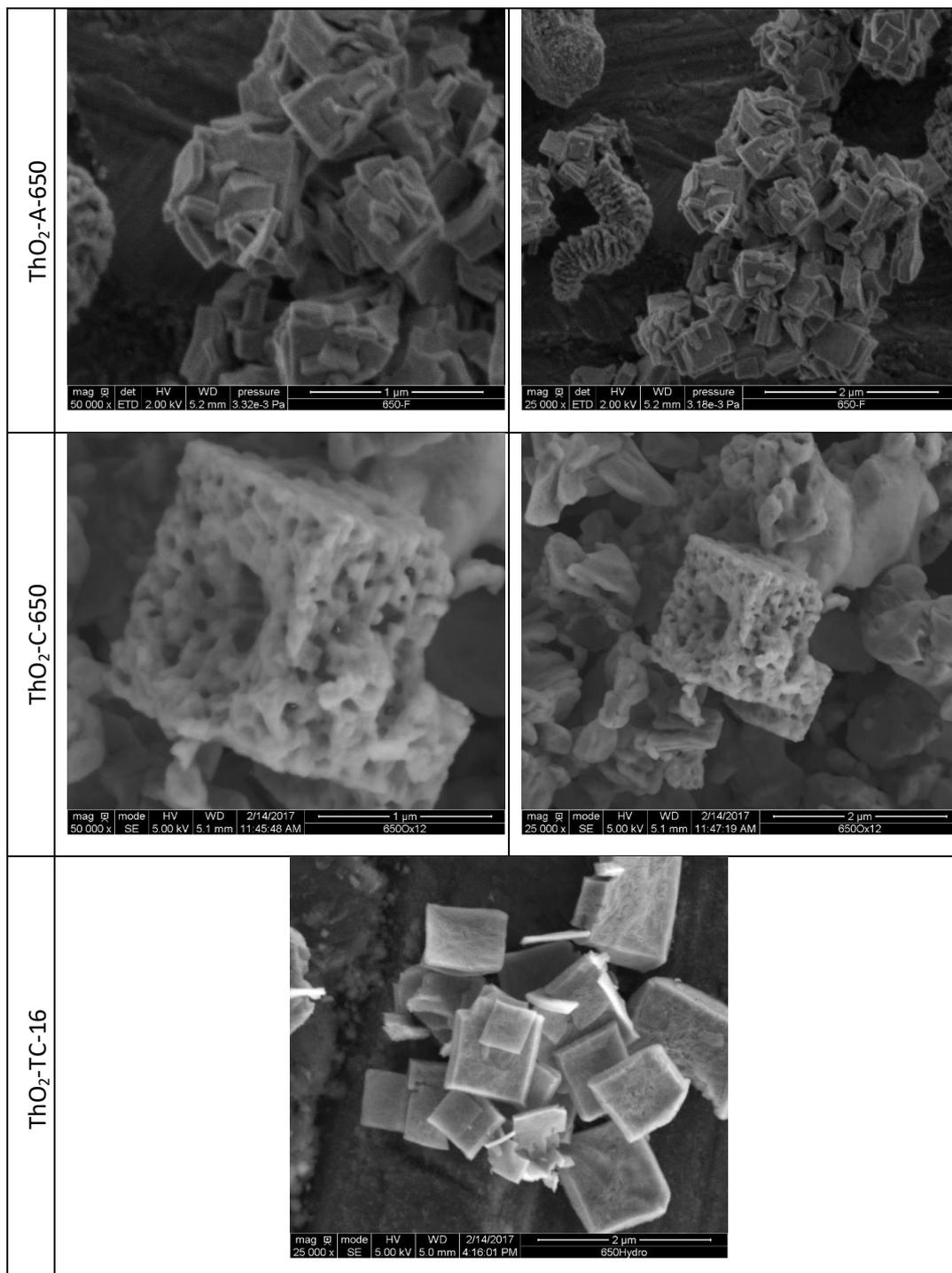


Figure 62 – Caractérisation MEBE des lots d'oxydes convertis à une température de 650°C) partir d'oxalate frais (ThO₂-A), vieilli (ThO₂-C) et traité chimiquement (ThO₂-TC).

III.4. Préparation des colonnes CGI

Avant la préparation des colonnes, les différents échantillons de dioxyde de thorium ont été conditionnés spécifiquement. Les différents échantillons seront analysés en CGI soit sans hydratation, soit après avoir été hydratés. En effet, les travaux de Gaillard *et al.* ^[GAI14] ont montré que l'hydratation affecte les surfaces du dioxyde de cérium et qu'un traitement thermique ne semble pas suffisant pour retrouver les niveaux d'énergie de surface initiaux.

La surface spécifique, mesurée précédemment, est une donnée importante pour la préparation des colonnes en chromatographie gazeuse inverse. Celle-ci va conditionner la masse à introduire dans la colonne et donc la surface développée. La surface développée va influencer sur la quantité de sonde nécessaire à injecter pour atteindre la sorption d'une monocouche.

III.4.1. Caractérisation des colonnes de ThO₂ « sec »

Pour ces expériences, les différents échantillons de dioxyde de thorium obtenus par calcination de l'oxalate sont conservés sous une atmosphère sèche, c'est-à-dire dans un flacon contenant des billes de gel de silice renouvelées périodiquement, en attendant d'être utilisées pour la préparation des colonnes de chromatographie gazeuse inverse. La préparation des colonnes est détaillée en Annexe I. Le *Tableau XXIV* compile les quantités de matière et les pertes de charge pour chaque colonne. Après préparation, les colonnes sont conservées dans un conteneur hermétique en présence de billes de gel de silice, avant d'être analysées en CGI.

Tableau XXIV - Caractéristiques des colonnes réalisées pour les lots non hydratés.

Référence	Masse (g)	Perte de charge (bar)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
ThO ₂ -A-600	0,430	0,90	16
ThO ₂ -A-650	0,461	0,89	16
ThO ₂ -A-725	0,391	0,69	13
ThO ₂ -A-800	0,430	0,97	9
ThO ₂ -B-650	0,379	0,54	8
ThO ₂ -C-600	0,546	0,34	9
ThO ₂ -C-650	0,597	0,75	14
ThO ₂ -C-725	0,510	0,77	5
ThO ₂ -C-950	0,762	0,55	< 1*
ThO ₂ -D-650	0,465	0,69	12
ThO ₂ -TC-0	0,637	0,64	21
ThO ₂ -TC-16	1,090	0,44	18
ThO ₂ -TC-20	0,563	0,63	20

III.4.2. Préparation des colonnes de ThO₂ « hydraté »

Des échantillons ont été conservés sous atmosphère d'air humide préalablement à la préparation des colonnes, durant des temps courts (de l'ordre de deux à trois semaines) et des temps longs (supérieurs à deux ans). Pour ce faire, le dioxyde de thorium fraîchement préparé par calcination du sel d'oxalate est placé dans un pilulier non fermé, introduit dans un flacon muni d'une double enveloppe rempli d'une solution saline de chlorure de lithium de concentration connue. L'équilibre de pression de vapeur saturante de la solution de LiCl permet de maintenir une humidité relative contrôlée dans le flacon. Le choix de la concentration de LiCl permet de fixer l'humidité relative de l'atmosphère de stockage. Pour compléter cette étude, des oxydes de thorium préparés depuis de nombreuses années et conservés dans des atmosphères non contrôlées ont été recalcinés à une température inférieure de 50°C par rapport à la température de calcination initiale. Ces échantillons ont également subi une humidification contrôlée par la suite. Ils correspondent aux échantillons ThO₂-E et ThO₂-F dans le Tableau XXV. Les séries d'échantillons ThO₂-E1 et ThO₂-E2 diffèrent par leur historique. La première série (E1) est issue d'un lot produit en 2013, dont une partie a été conservée dans un flacon étanche et une autre placée sous hydratation. La première fraction a été recalcinée et constitue la série E1 (0%). La série d'échantillons ThO₂-E2, est issue de la recalcination à 750°C des échantillons ThO₂-E1.

Tableau XXV - Caractéristiques des colonnes réalisées pour les échantillons hydratés.

Référence	Hydratation	Masse (g)	Perte de charge (bar)
ThO ₂ -C-600	60%	0,548	0,74
ThO ₂ -C-650	60%	0,622	0,20
ThO ₂ -C-725	60%	0,735	0,51
ThO ₂ -E1-800	0%	0,617	1,8
	25%	0,310	0,61
	25%	0,368	0,74
	60%	0,340	0,68
ThO ₂ -E2-800	0%	0,385	0,80
	11%	0,334	0,76
	40%	0,411	0,42
	40%	0,366	0,62
ThO ₂ -F-650	0%	0,288	0,37
	11%	0,406	0,50
	11%	0,390	0,21
	80%	0,357	0,52
	80%	0,360	0,28

Aucune caractérisation n'a été effectuée sur les matériaux après hydratation. En effet, la DRX n'est pas une technique d'analyse de surface et dans les conditions utilisées, la caractérisation par BET requiert un conditionnement préalable conduisant à la désorption de l'eau à la surface de l'échantillon. Les caractéristiques DRX et BET sont celles des matériaux avant hydratation. Des analyses de la morphologie de l'échantillon hydraté, par l'utilisation du MEBE auraient pu être envisagées mais n'ont pas été réalisées.

III.5. Résultats : mesure de l'énergie de surface des oxydes d'actinide

III.5.1. Méthodologie : cas du dioxyde de thorium

Dans un premier temps, le choix de la température d'analyse a été pris en compte. Les travaux de Gaillard et al. ^[GAI14] et Dubreuil ^[DUB13] ont été réalisés à une température d'analyse de 150°C, qui semble élevée si l'on veut disposer d'une méthode d'analyse la moins intrusive possible. En effet, dans cette étude, la CGI est envisagée pour la caractérisation de surfaces hydratées et à ce titre, cette technique doit être la moins intrusive possible vis-à-vis des couches d'eau liées faiblement par physisorption. La diminution de la température d'analyse apparaît ainsi comme favorable. Toutefois, l'abaissement de la température d'analyse entraîne deux conséquences, i) dans le cas des alcanes linéaires, pour l'établissement de la droite des alcanes, il est nécessaire d'injecter des sondes de plus petite taille, ii) il est plus difficile de séparer convenablement des pics lors de l'injection simultanée de plusieurs composés. Face à ces deux contraintes, il a été choisi arbitrairement de fixer la température d'analyse à 80°C et de vérifier que ce choix est compatible avec des résultats corrects. Cette température d'analyse de 80°C sera par la suite utilisée pour tous les échantillons.

Les alcanes disponibles pour l'injection et le tracé de la droite des alcanes sont les alcanes linéaires entre le pentane et le dodécane. Le méthane est toujours utilisé pour la mesure du volume mort.

La méthodologie a été mise au point avec l'échantillon ThO₂-C-650 non hydraté dont les caractéristiques de l'échantillon sont regroupées dans le *Tableau XXIII* et celles des colonnes fabriquées dans le *Tableau XXIV*. Lors des mesures, les informations disponibles concernant la colonne chromatographique ainsi que le chromatographe sont regroupées dans le *Tableau XXVI*. Ces informations sont nécessaires pour le calcul du débit corrigé puis le calcul de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d .

Tableau XXVI - Paramètres de colonnes et d'appareillage relatifs à l'analyse de l'échantillon ThO₂-C-650.

Débit initial	25,1 mL.min ⁻¹
Débit corrigé	17,8 mL.min ⁻¹
Perte de charge	0,77 bar
Pression ambiante	1,01 bar
Masse	0,597 g
T° _{anal} (four)	80 °C
T° _{injection}	200 °C
T° détecteur	250°C

Le mélange des alcanes (méthane, hexane, octane et nonane) est réalisé par introduction du méthane, qui est gazeux, dans les autres alcanes (seuls ou mélangés), qui sont liquides, dans un réacteur étanche. Après un léger chauffage de ce réacteur, un équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide est atteint. La phase gazeuse est alors prélevée à l'aide d'une seringue chromatographique de 10µL puis injectée dans la colonne de la CGI. Pour chaque sonde, l'écart entre le sommet du pic de méthane et le sommet du pic de molécule sonde correspondant au temps net de rétention est mesuré. Au fur de mesure que la taille de la sonde augmente, le temps de rétention ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic chromatographique augmentent. A partir d'une certaine taille de sonde, le pic est alors trop déformé, ce qui ne permet plus la détermination du temps net de rétention. La reproductibilité des injections et des temps de rétention est obtenue par l'injection de chaque sonde à plusieurs reprises.

Dans le cas de l'échantillon ThO₂-C-650, cinq sondes moléculaires de type alcane linéaire ont été injectées. La Figure 63 représente les différents chromatogrammes associés aux sondes allant du pentane au nonane. Pour cette expérimentation, les sondes moléculaires sont injectées séparément avec le méthane et pas simultanément.

Tous les chromatogrammes ont été traités avec le logiciel i-Dilution version 6 développé par la société AdScientis, qui est dédié à l'analyse en dilution infini. Comme présenté sur la Figure 63, le temps de rétention net des différents alcanes augmente passant de 5 secondes pour le pentane à 480 secondes pour le nonane. Pour le tracé de la droite des alcanes, un minimum de trois sondes alcanes est nécessaire. Dans cet exemple (ThO₂-C-650), la reproductibilité des mesures des temps de rétentions nets sont obtenus après quatre injections pour le pentane, cinq pour l'hexane, quatre pour l'heptane et deux pour l'octane et le nonane. Les différentes valeurs de temps de rétention des différents alcanes sont regroupées dans le *Tableau XXVII*. Un chromatogramme est considéré comme

exploitable lorsque le pic de sonde est bien séparé par rapport au pic de méthane et vis-à-vis du bruit de fond. L'interférence liée à la contamination de la seringue par d'autres sondes a également été considérée dans le choix des chromatogrammes exploitables.

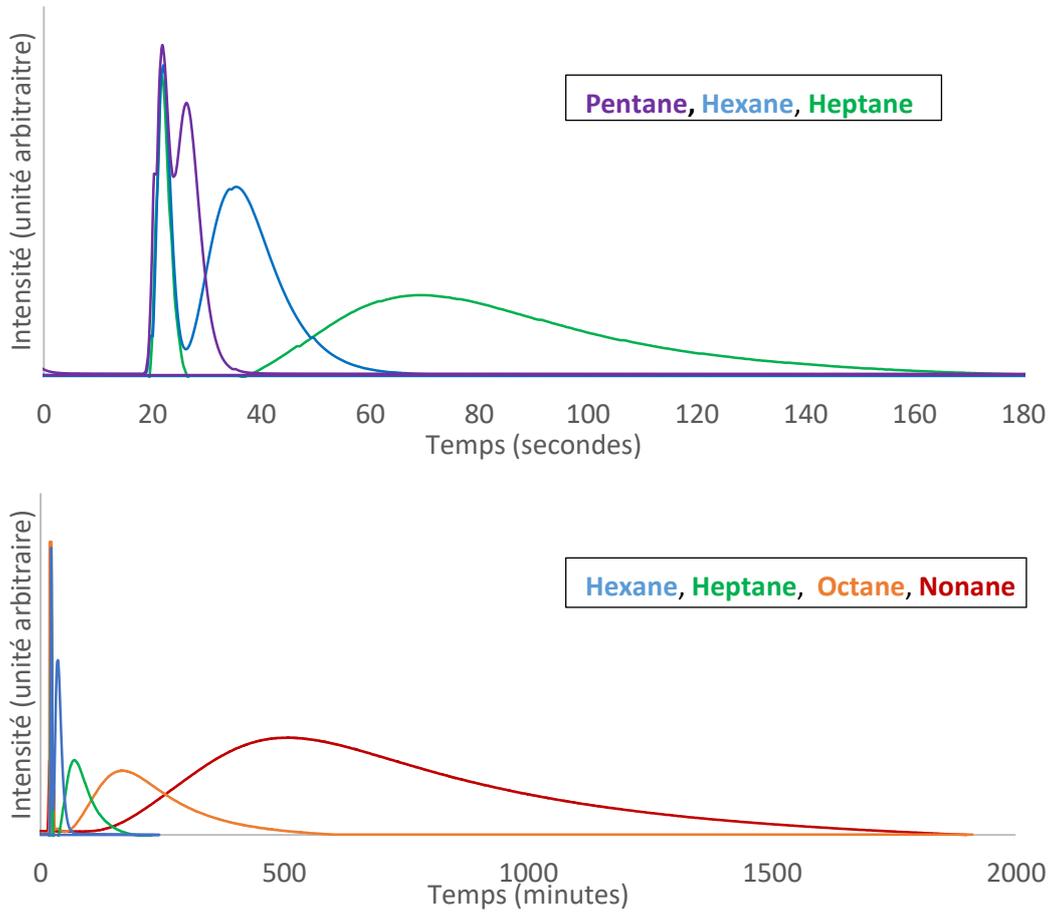


Figure 63 – Chromatogrammes du méthane (volume mort), du pentane (violet), de l'hexane (bleu), de l'heptane (vert), de l'octane (orange) et du nonane (bordeaux), dans une colonne contenant un échantillon de dioxyde de thorium non hydraté ($\text{ThO}_2\text{-C-650}$) (conditions d'analyse : $T_{\text{anal}}=80^\circ\text{C}$, $P^\circ=0,770\text{ bar}$, $D=25,1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m=0,597\text{g}$).

Tableau XXVII – Valeurs des temps net de rétention (exprimés en minutes) des différentes sondes alcanes linéaires injectées sur la colonne $\text{ThO}_2\text{-C-650}$

Sonde	Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane
Mesure n°1	0,081	0,224	0,788	2,467	8,087
Mesure n°2	0,077	0,225	0,791	2,456	7,791
Mesure n°3	0,086	0,226	0,784		
Mesure n°4	0,082	0,229	0,800		
Mesure n°5		0,227			
Moyenne	0,081	0,226	0,791	2,462	7,939

La variation exponentielle entre le temps de rétention net et la longueur de la chaîne carbonée permet de tracer la droite des alcanes qui correspond à la variation de l'enthalpie libre d'adsorption de chaque sonde moléculaire (déterminée à l'aide de l'Équation 23) en fonction de la taille de la chaîne carbonée. La droite des alcanes associée à l'échantillon ThO₂-C-650 est présentée sur la Figure 64.

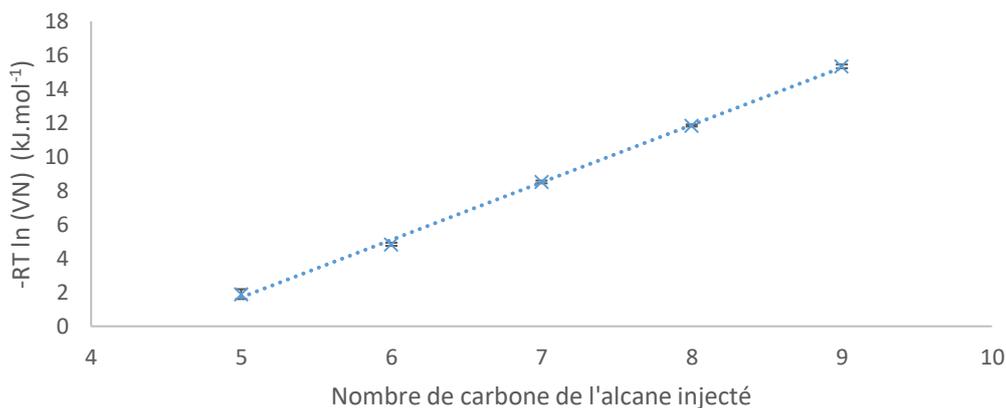


Figure 64 - Droite des alcanes associés aux sondes du pentane au nonane pour une colonne contenant un échantillon de dioxyde de thorium non hydraté (ThO₂-C-650) (conditions d'analyse : T_{anal}=80°C, P°=0,770 bar, D=25,1 mL.min⁻¹, m=0,597g).

La régression linéaire associée à la droite des alcanes de la Figure 64 donne une pente de $3,39 \pm 0,06$, qui conduit à une valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d égal à 69 ± 5 mJ.m⁻² en utilisant l'Équation 24

Des sondes polaires ont été injectées : acétone, acétonitrile, chloroforme, dichlorométhane et éthanol. Mais celles-ci sont fixées irréversiblement sur la colonne, pour la température d'analyse de 80°C. Dans l'étude de Jérémy Gaillard sur le dioxyde de cérium, un effet similaire a été observé avec des sondes polaires similaires à la température de 150°C [GAI13]. L'auteur attribue cela aux groupements hydroxyles de surfaces, lesquels peuvent refléter un caractère basique pour les hydroxyles mono-coordinés ou acide pour les bi et tri-coordinés [LAV96]. Dans cette étude, le comportement des sondes ramifiés et cyclique n'a pas été étudié.

III.5.2. Répétabilité de la méthode (cas de CeO₂)

Ce travail a permis la prise en main de la technique de CGI-DI avec une température d'analyse de 150°C au travers du tracé de la droite des alcanes, avec un matériau déjà caractérisé, à l'aide d'un appareil de CGI développés au laboratoire en vue de sa nucléarisation. Ces travaux ont donc été l'occasion de reproduire une partie des résultats déjà décrits par Gaillard ^[GAI13, GAI14] avec le dioxyde de cérium.

Deux échantillons de CeO₂ ont été analysés par la méthode de dilution infinie selon le protocole expérimental utilisé par J. Gaillard. Le premier échantillon est un assemblage de divers lots de dioxyde de cérium calciné à 800°C mais dont l'historique d'entreposage (conditions d'humidité et durée) est mal connu. Le second est issu de la recalcination d'une fraction du premier lot à une température 50°C inférieure à la température cible, soit 750°C. Ces deux lots ont été utilisés pour fabriquer les colonnes chromatographiques dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau XXVIII.

Tableau XXVIII – Colonnes utilisées pour l'étude préliminaire sur dioxyde de cérium

Matériaux	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Masse dans la colonne (g)	Perte de charge (bar)	γ_s^d (mJ.m ⁻²)
Lot 1 : CeO ₂ 800 °C Sans autre traitement	4,3	2,32	2,5	258 ± 22
Lot 2 : CeO ₂ 800°C après traitement à 750°C	3,6	1,79	2,4	215 ± 12

Dans la méthode de dilution infinie, les sondes pentane, hexane et heptane sont tout d'abord injectées dans la colonne. Le temps de rétention est mesuré à partir du sommet du pic. Ce temps de rétention est converti en volume de rétention (à l'aide de l'Équation 21) puis en énergie d'adsorption sur la base de l'Équation 23. La variation de cette énergie en fonction de la taille de la chaîne carbonée (droite des alcanes) est représentée sur la Figure 65.

Les mesures de γ_s^d , reportées dans le Tableau XXVIII, sont 258 ± 22 mJ.m⁻² pour la colonne issue du lot 1 en bleu et 215 ± 12 mJ.m⁻² pour la colonne préparée après traitement thermique (lot2 en orange). Ces résultats peuvent être comparés à ceux issus des travaux de Gaillard *et al.* ^[GAI14]. Dans le cas de matériaux issus d'une calcination à 800°C et traités thermiquement, Jérémy Gaillard détermine une valeur de γ_s^d de 213 mJ.m⁻², ce qui est cohérent avec la valeur de 215 mJ.m⁻² obtenue dans ce travail. La valeur de 258 mJ.m⁻², malgré une incertitude de mesure plus élevée que pour l'étude de Gaillard, peut être rapprochée de la valeur d'un oxyde calciné à 800°C et hydraté à 80% durant 16 jours, mesurée à 232 mJ.m⁻².

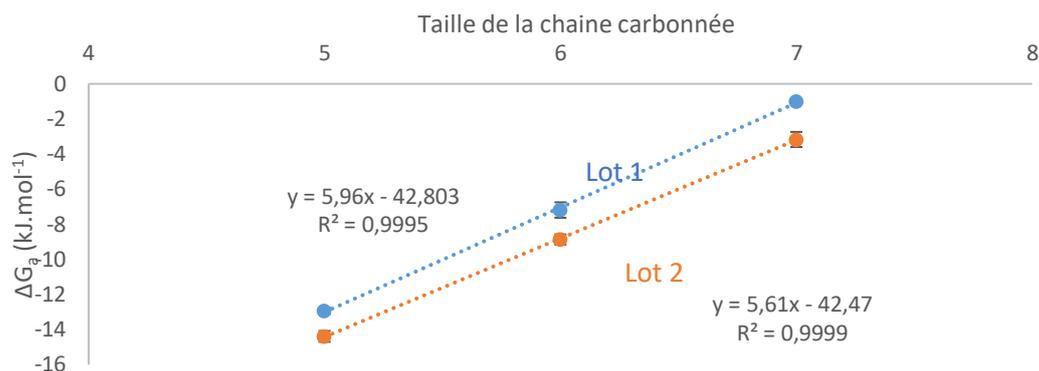


Figure 65 – Représentation de la droite des alcanes pour les deux échantillons étudiés de CeO_2 sans traitement thermique (en bleu) et après traitement thermique (en orange). Débit : $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, température d'analyse : 150°C .

Cette approche préliminaire montre que la chromatographie gazeuse inverse est une technique répétable dont les résultats restent cohérents d'un expérimentateur à l'autre pour des échantillons a priori identiques pour un matériau donné.

III.6. Résultats & discussions : cas du dioxyde de thorium non hydraté

L'application de la méthodologie (avec une température d'analyse de 80°C) a permis de calculer les composantes dispersives des énergies de surface des échantillons étudiés. Les caractéristiques DRX et BET des échantillons sont regroupées dans le *Tableau XXIII* et des colonnes utilisées dans le *Tableau XXIV*. Les résultats des mesures de γ_s^d sont regroupés dans le *Tableau XXIX*.

Tableau XXIX – Tableau récapitulatif des valeurs de γ_s^d déterminées dans cette étude

Référence de colonne	Age de l'oxalate (mois)	Valeur de γ_s^d ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
ThO ₂ -A-600	0	191 ± 9
ThO ₂ -A-650	0	210 ± 8
ThO ₂ -A-725	0	178 ± 13
ThO ₂ -A-800	0	171 ± 8
ThO ₂ -B-650	8	98 ± 4
ThO ₂ -C-600	16	50 ± 6
ThO ₂ -C-650	16	69 ± 5
ThO ₂ -C-725	16	63 ± 4
ThO ₂ -C-950	16	26 ± 9
ThO ₂ -D-650	20	58 ± 4

III.6.1. Effet de la température de calcination de l'oxalate de thorium

Pour cette étude, deux lots de dioxyde de thorium ont été utilisés. Le premier (ThO₂-A) est issu de la calcination entre 600°C et 800°C d'un oxalate de thorium fraîchement préparé et le second (ThO₂-C) de la calcination entre 600°C et 950°C d'un oxalate de thorium préalablement entreposé 16 mois. La Figure 66 représente la variation de γ_s^d en fonction de la température de calcination imposée pour la conversion de l'oxalate de thorium. Sur cette figure, a été ajoutés les valeurs expérimentales issues des études de Dubreuil sur le dioxyde de thorium ^[DUB13] et Gaillard *et al.* sur le dioxyde de cérium ^[GAI14].

L'analyse de la Figure 66 montre une faible dépendance de l'énergie de surface du dioxyde de thorium avec la température de calcination de l'oxalate de thorium.

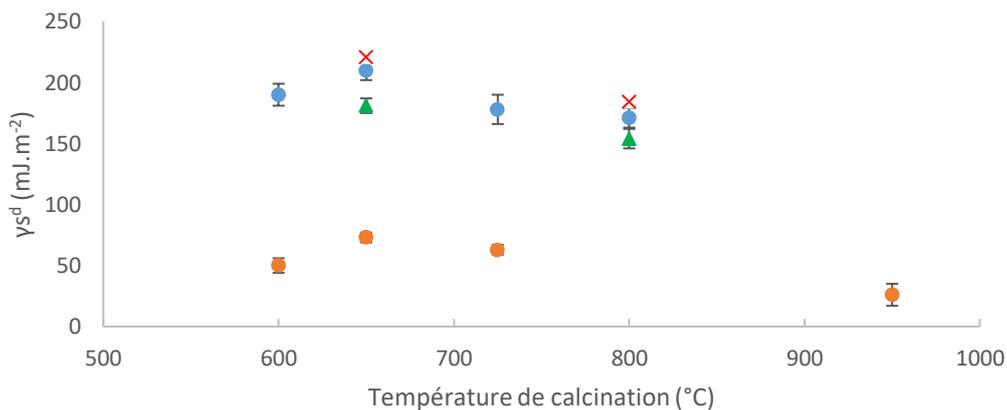


Figure 66 – Evolution de l'énergie de surface d'un échantillon de type oxyde en fonction de la température de la calcination de l'oxalate précurseur (● : dioxyde de thorium préparés à partir d'un oxalate de thorium fraîchement préparé, ● : dioxyde de thorium préparé à partir d'un oxalate préalablement entreposé 16 mois, température d'analyse : 80°C, ▲ : résultat sur dioxyde de thorium d'Adrien Dubreuil ^[DUB13], × : résultats sur dioxyde de cérium de Gaillard *et al.* ^[GAI14], température d'analyse : 150°C).

La conversion d'un oxalate de thorium fraîchement préparé (ThO₂-A) donne des énergies de surface mesurées pour le dioxyde de thorium comprises entre 210 et 171 mJ.m⁻². La figure montre une diminution de l'énergie de surface avec la température de calcination entre 650°C et 800°C. Cette observation rejoint celles constatée dans la littérature sur dioxyde de thorium ^[DUB13] et dioxyde de cérium ^[GAI13, GAI14]. En effet, des valeurs

de γ_s^d de $181 \pm 6 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $154 \pm 8 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour le dioxyde de thorium ^[DUB13] après respectivement calcination du sel d'oxalate à 650°C et 800°C. Ces différences semblent faibles compte-tenu des différences de conditions expérimentales entre les deux études (débits, températures d'analyse, et appareillages différents). En effet, l'écart entre les deux valeurs à 650°C et 800°C est de 39 mJ.m^{-2} pour cette étude et de 27 mJ.m^{-2} dans la littérature ^[DUB13], ce qui demeure très proche au vu des incertitudes associées. De plus, la Figure 66 semble montrer un maximum énergétique à une température de calcination de 650°C, avec une diminution de 210 à 190 mJ.m^{-2} entre 650°C et 800°C. Cette diminution γ_s^d est difficile à commenter eu égard à la précision expérimentale.

Pour les échantillons de dioxyde de thorium préparés à partir d'un oxalate de thorium préalablement entreposé 16 mois ($\text{ThO}_2\text{-C}$), les énergies sont comprises entre 69 et 26 mJ.m^{-2} . L'allure de cette évolution semble suivre celle observée sur les échantillons issus d'un oxalate fraîchement préparé, avec un maximum énergétique à 650°C. La comparaison avec les échantillons obtenus à partir d'un oxalate fraîchement préparé ($\text{ThO}_2\text{-A}$) montre que la composante dispersive de l'énergie de surface est environ trois fois inférieure quelque soit la température de calcination. Les protocoles de calcination étant identiques, cela indique que l'entreposage préalable de l'oxalate de thorium entraîne une modification de celui-ci dont le dioxyde qui en découle garde la trace.

La variation de la taille des cristallites et de la surface spécifique avec la température de calcination de l'oxalate étant monotone, une variation similaire de l'énergie de surface avec ces paramètres est retrouvée (Figure 67).

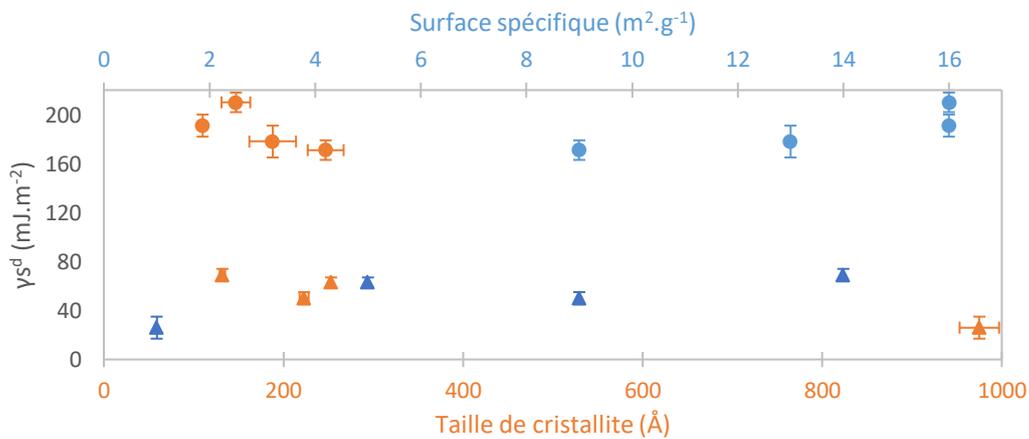


Figure 67 - Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface d'un dioxyde de thorium en fonction de la surface spécifique en orange et en fonction de la taille des cristallites en bleu (● : échantillons non hydratés préparés à partir d'un oxalate de thorium fraîchement préparé – $\text{ThO}_2\text{-A}$; ▲ : échantillons non hydratés préparés à partir d'un oxalate préalablement entreposé durant 16 mois – $\text{ThO}_2\text{-C}$; conditions d'analyse : 80°C).

III.6.2. Effet de la durée d'entreposage de l'oxalate de thorium

L'effet de la durée de conservation de l'oxalate de thorium préalable à la conversion en dioxyde a été confirmé en mesurant les valeurs de γ_s^d pour des échantillons de dioxyde de thorium préparés à partir d'un même oxalate pour différentes durées de conservation : immédiatement après la préparation (ThO₂-A) puis après un entreposage préalable de l'oxalate de 8 mois (ThO₂-B), de 16 mois (ThO₂-C) et enfin de 20 mois (ThO₂-D). La *Figure 68* donne la variation de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d mesurée sur un dioxyde de thorium en fonction de la durée de conservation de l'oxalate précurseur. Tous les échantillons ont été calcinés à 650°C en suivant le même protocole.

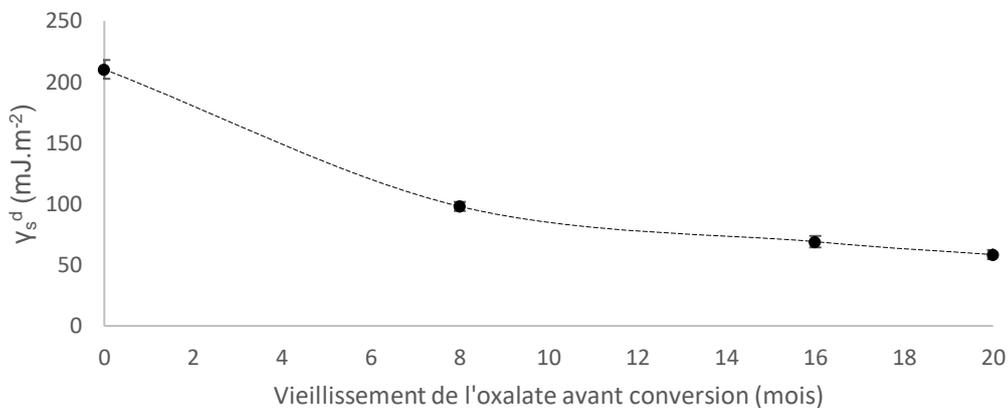


Figure 68 - Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface mesurée pour des échantillons de dioxydes de thorium obtenus par conversion à 650°C d'un oxalate en fonction de la durée d'entreposage de l'oxalate préalable à la calcination (Echantillon ThO₂-A-650, ThO₂-B-650, ThO₂-C-650 et ThO₂-D-650, conditions d'analyse : 80°C, débit de gaz vecteur : 25 mL.min⁻¹).

Les échantillons de dioxyde de thorium, préparés à 650°C à partir d'oxalate de thorium préalablement entreposé 16 et 20 mois montrent des énergies de surface de 69 ± 5 et 58 ± 4 mJ.m⁻², respectivement. Pour les courtes durées d'entreposage, de 0 et 8, les valeurs sont de 210 ± 8 et 98 ± 4 . Cette courbe (*Figure 68*) indique une variation claire qui prouve que la durée d'entreposage d'un oxalate de thorium préalablement à sa calcination conduit à la diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface de l'oxyde. Cette diminution semble être importante les premiers mois d'entreposage suivi d'une variation beaucoup plus faible pour des durées d'entreposage plus importantes.

Bien que les caractérisations DRX ne montrent pas d'évolution majeure du matériau, la chromatographie gazeuse inverse montre une importante diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface au fur et à mesure du temps d'entreposage de l'oxalate précurseur. Au vue des caractérisations effectuées, cette diminution de γ_s^d peut ainsi être directement corrélée à l'évolution de la morphologie du matériau, consécutive de la déshydratation de l'oxalate.

III.7. Résultats / Discussions : cas du dioxyde de thorium traité chimiquement

L'effet du traitement chimique sur la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface a été étudié et les résultats sont reportés dans le Tableau XXX.

Tableau XXX - Tableau récapitulatif des valeurs de γ_s^d déterminées dans cette étude.

Référence de colonne	Durée préalable d'entreposage de l'oxalate	Valeur de γ_s^d (mJ.m ⁻²)
ThO ₂ -TC-0	Aucune	180 ± 7
ThO ₂ -TC-16	16 mois	157 ± 27
ThO ₂ -TC-20	20 mois	178 ± 11

La *Figure 69* compare les valeurs obtenues sur des dioxyde de thorium préparé à partir d'un oxalate avec et sans ce traitement chimique.

Les dioxydes de thorium calcinés à 650°C après traitement chimique de l'oxalate de thorium entreposés ou non montrent des composantes dispersives de l'énergie de surface de l'ordre de 160 à 180 mJ.m⁻². Ces valeurs, bien que légèrement plus faibles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées après calcination de l'oxalate frais à la même température. En revanche, il apparait clairement qu'après traitement chimique les valeurs de γ_s^d sont très différentes de celles mesurées sans ce traitement.

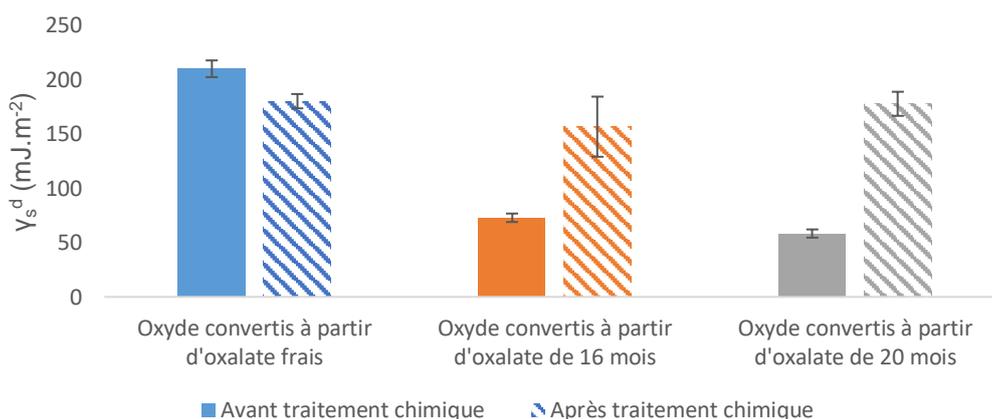


Figure 69 – Effet du traitement chimique de l'oxalate sur la mesure de l'énergie de surface de l'oxyde converti pour plusieurs échantillons. (Rempli : avant traitement chimique, en hachure : après traitement chimique, en bleu : oxalate frais, en orange : oxalate préalablement stocké 16 mois, en gris : oxalate de thorium préalablement stocké 20 mois, traitement chimique : 90°C, 48h dans 0,05M H₂C₂O₄; Conditions d'analyse : 80°C).

L'analyse comparée des γ_s^d suggère une évolution de l'oxalate de thorium lors de l'étape de traitement chimique. Cette modification s'est ensuite répercutée sur la composante dispersive de l'énergie de surface de l'oxyde après calcination. Ce résultat est à rapprocher de l'observation par MEB de la morphologie, à savoir que les échantillons après traitement chimique présentent une morphologie proche de celle observée sur les dioxydes de thorium fraîchement calcinés (Figure 62). Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer l'évolution de la morphologie et de l'énergie de surface après traitement chimique.

- Tout d'abord, le traitement chimique a eu pour effet de réhydrater le sel d'oxalate et la calcination s'effectuant ainsi sur un oxalate de thorium réhydraté expliquerait alors à la fois le retour de la morphologie en plaquettes mais aussi l'augmentation de la composante dispersive de l'énergie de surface.
- La seconde hypothèse consiste à considérer le traitement chimique comme un cycle de dissolution et précipitation de l'oxalate. Dans les conditions de pression et de température du traitement chimique, un nouvel oxalate a été formé dans de nouvelles conditions.

III.8. Résultats & discussions : cas du dioxyde de thorium hydraté

La technique de chromatographie gazeuse inverse a été appliquée à quelques échantillons de dioxyde de thorium conservés sous atmosphère humide afin d'évaluer l'impact de l'hydratation de l'oxyde sur la composante dispersive de l'énergie de surface. Ces échantillons ont été hydratés par équilibre de pression de vapeur avec une solution saline de chlorure de lithium de concentration connue. Cette hydratation a été réalisée sur des temps courts, de l'ordre de deux à trois semaines et sur des temps longs de l'ordre de trois ans. Le Tableau XXXI récapitule les différentes valeurs de composante dispersive de l'énergie de surface sur les échantillons hydratés.

Tableau XXXI – Tableau récapitulatif des échantillons de ThO_2 hydratés.

Lot de ThO_2	Durée d'entreposage de l'oxalate	Hydratation (%)	Durée d'hydratation	γ_s^d (mJ.m ⁻²)
ThO_2 -C-600	16 mois	0%	--	50 ± 6
ThO_2 -C-600	16 mois	60%	Court	63 ± 3
ThO_2 -C-650	16 mois	0%	--	69 ± 5
ThO_2 -C-650	16 mois	60%	Court	84 ± 4
ThO_2 -C-725	16 mois	0%	--	63 ± 4
ThO_2 -C-725	16 mois	60%	Court	66 ± 4
ThO_2 -E1-800	0 mois	0%	--	113 ± 5
		25%	Long	168 ± 9
		25%	Long	183 ± 7
		60%	Long	160 ± 11
ThO_2 -E2-800	0 mois	0%	--	115 ± 5
		11%	Court	111 ± 18
		40%	Court	124 ± 5
		40%	Court	119 ± 6

Les échantillons ThO_2 -C sont issus de la calcination d'un oxalate préalablement entreposé pendant 16 mois à des températures de 600°C, 650°C et 725°C. Une hydratation a été réalisée en maintenant l'échantillon durant deux semaines en équilibre avec une atmosphère d'air à humidité relative de 60%. Les échantillons humidifiés ont ensuite été analysés en CGI-DI. Comme indiqué précédemment, les échantillons ThO_2 -E1-800 sont des reliquats de dioxydes de thorium synthétisés par Jérémy Gaillard en 2013 et dont certains ont été conservés sous hydratation de l'ordre de trois ans. Ce stock de dioxyde de thorium a été séparé en plusieurs parties, certaines laissées sans hydratation et d'autres sous hydratation. Ceux laissés sans hydratation ont été recalcinés à 750°C afin d'éliminer

au maximum l'eau adsorbée. Ceux sous hydratation ont été utilisés tels quels. Après les mesures en CGI-DI, les échantillons ThO₂-E1-800 ont été calcinés de nouveau à 750°C et remis sous hydratation mais cette fois ci durant deux semaines. Il s'agit des échantillons ThO₂-E2-800.

Les résultats relatifs aux échantillons entreposés pendant 16 mois sont présentés sur la Figure 70. Ces résultats montrent, pour les températures de calcination de 600°C et 650°C, une augmentation de la composante dispersive de l'énergie de surface par rapport aux oxydes non hydratés. Cette augmentation est de 14 et 9 mJ.m⁻² respectivement pour des températures de calcination respectives de 600°C et 650°C. Il est plus difficile de conclure à une augmentation similaire du γ_s^d pour l'échantillon calciné à 725°C du fait de l'incertitude de mesure. Compte-tenu des incertitudes expérimentales, ces résultats sont en accord avec ceux de Gaillard et al., obtenu pour des échantillons de CeO₂ respectivement calciné à 800°C et 650°C (une augmentation de 37 et 19 mJ.m⁻²).

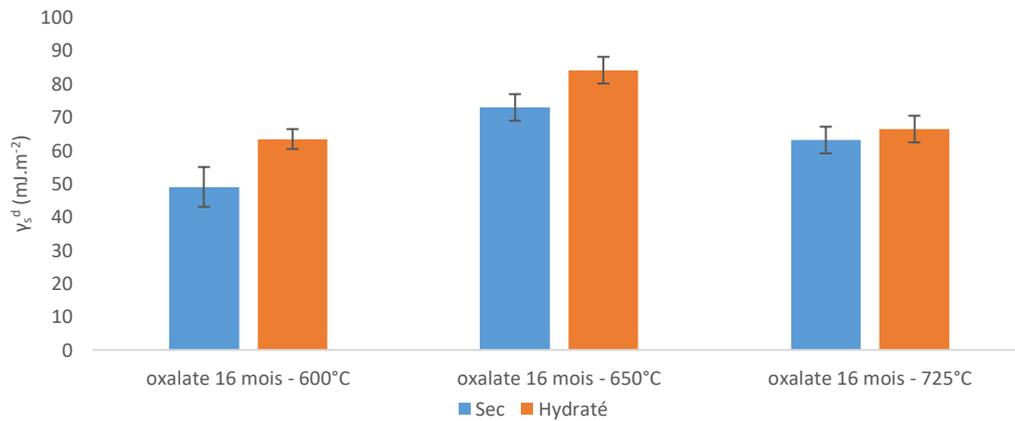


Figure 70 - Effet de l'hydratation de l'oxyde de thorium sur la valeur de l'énergie de surface. En bleu les oxydes considérés comme sec et en orange les résultats sur oxyde de thorium hydraté (échantillons ThO₂-C issus d'un oxalate préalablement entreposé 16 mois, temps d'hydratation 2 semaines à 60% d'humidité relative ; Conditions d'analyse : 80°C).

La variation des valeurs de γ_s^d en fonction de l'humidité relative de conservation des échantillons ThO₂-E1-800 et ThO₂-E2-800 est présentée sur la Figure 71.

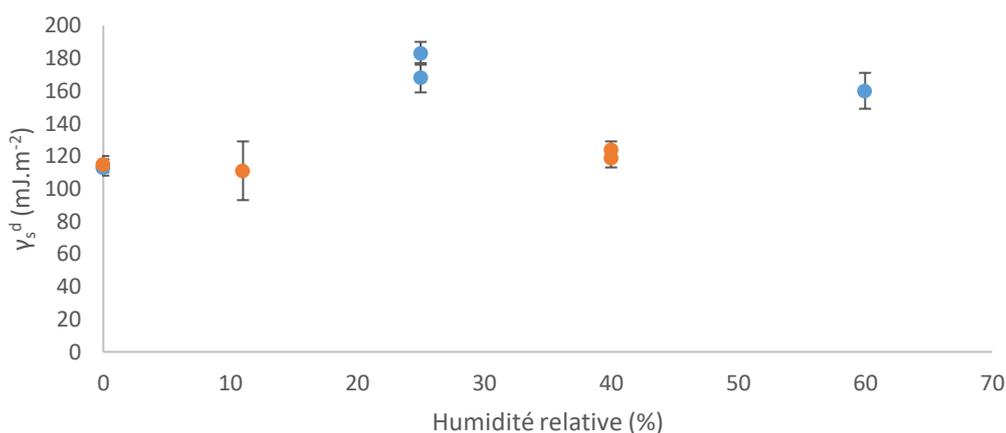


Figure 71 - Variation du γ_s^d en fonction de l'humidité relative pour le lot ThO₂-E1-800 (en bleu) issue de la récupération d'un lot hydraté durant trois ans, et du lot ThO₂-E2-800 (en orange) issu de la recalcination à 750°C du premier lot, hydraté durant 15 jours.

L'hydratation semble avoir le même effet quelle que soit l'humidité relative. Si l'hydratation longue durée montre une augmentation importante du γ_s^d , d'environ 115 mJ.m⁻² jusqu'à un palier de l'ordre de 170 mJ.m⁻², l'hydratation de deux semaines montre des valeurs similaires de l'ordre de 120 mJ.m⁻², quel que soit l'hydratation réalisée. L'augmentation pour les longues durées d'hydratation est cohérente avec ce qui a déjà été obtenue avec les échantillons ThO₂-C ayant le même temps d'hydratation.

Par ailleurs, l'obtention d'une valeur constante de γ_s^d pour les deux séries d'échantillon sous atmosphère humide montre que les modifications de la composante dispersive de l'énergie de surface suggèrent que cette augmentation ne dépend pas du taux d'hydratation mais uniquement du temps d'hydratation. Deux hypothèses peuvent être avancées pour rendre compte de cette variation. Les modifications chimiques de surface s'effectuent à l'échelle des premières couches d'eau. Les premières couches d'eau chimisorbée et quasi-chimisorbée se forment à de très faibles humidités relatives. La colonne est, de plus, introduite dans l'appareillage de chromatographie à 80°C, sous balayage de gaz vecteur hélium sec durant toute la durée de l'analyse et conditionnée à 100°C durant une nuit. Dans ces conditions, la désorption partielle des couches d'eau physisorbées ne peut être totalement exclue. Ainsi il peut être admis qu'entre deux échantillons hydratés à des humidités différentes, il n'en résulte pas de différences significatives sur la quantité d'eau adsorbée à la surface, ce qui peut se répercuter sur la valeur de γ_s^d .

Toutefois, il est à noter que la valeur de γ_s^d pour des échantillons non hydratés se situe entre 113 et 115 mJ.m⁻² (Tableau XXXI) ce qui semble indiquer que la recalcination entre les échantillons ThO₂-E1 et ThO₂-E2 n'a pas affectée significativement la surface. Néanmoins cette valeur est inférieure à celle obtenue précédemment pour un échantillon provenant également d'un oxalate frais calciné à 800°C (ThO₂-A-800 : $\gamma_s^d = 171 \pm 8$).

III.9. Résultats : mesure de l'hétérogénéité de surface des oxydes d'actinide

III.9.1. Méthodologie de la CGI - CF

La méthode de concentration finie de la chromatographie gazeuse inverse (CGI-CF) consiste à injecter une sonde le plus souvent à l'état liquide pour maîtriser au mieux le volume injecté, par exemple à l'aide d'une seringue. Dans la présente étude, la sonde retenue a été l'octane. La sonde va être vaporisée et recouvrir le solide de la colonne à raison d'une monocouche de sonde adsorbée. La première étape consiste donc à déterminer le volume à injecter dans la colonne. Un logiciel dédié à la CGI-CF, développée par AdScientis, estime ce volume à l'aide des informations relatives à la colonne (masse et surface spécifique) et aux conditions d'injection (températures). Par exemple, le volume de la sonde octane à injecter dans la colonne préparée avec l'échantillon $\text{ThO}_2\text{-A-650}$ ($m=0,461\text{g}$, $SS= 16\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ $T_{\text{anal}}= 50^\circ\text{C}$) est de $2,6\mu\text{L}$. La sonde octane a été sélectionnée sur la base des résultats préliminaires de Jérémy Gaillard ^[GAI13]. L'auteur a constaté que l'isopropanol, utilisé dans les études sur dioxyde de cérium, est fixé irréversiblement à la surface du dioxyde de thorium du fait des interactions importantes entre les surfaces de dioxyde de thorium et les sondes polaires. De ce fait, la sonde octane a été utilisée à la place de l'isopropanol.

Dans l'exemple précédent, le volume estimé par le logiciel s'est avéré être insuffisant. Le volume d'injection a été augmenté progressivement pour atteindre la monocouche. Au final, un volume d'injection de $4,0\mu\text{L}$ de sonde octane a été nécessaire pour obtenir le chromatogramme de la Figure 72.

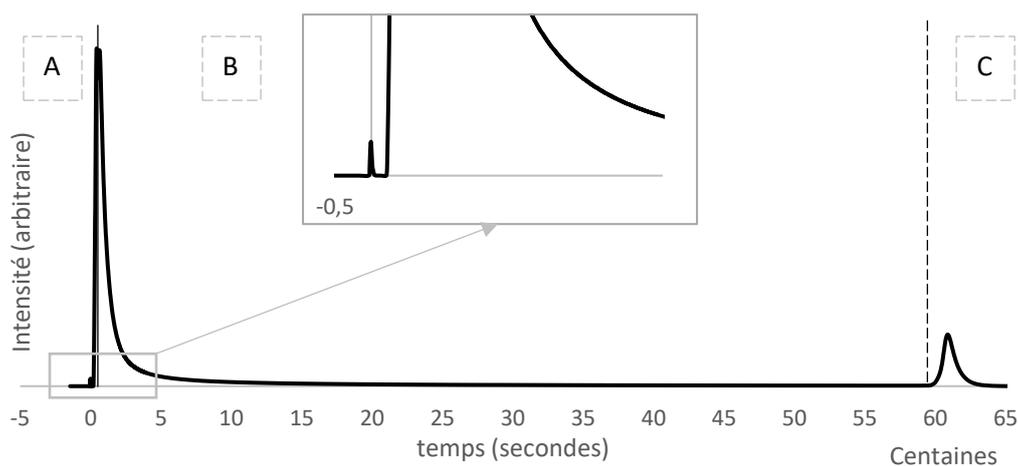


Figure 72 – Chromatogramme à concentration finie de l'octane sur une colonne du lot $\text{ThO}_2\text{-A-650}$, et insert sur le pic du méthane. ($V_{\text{sonde}}=4\mu\text{L}$, $T^\circ=50^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$ à partir des pointillés).

Un chromatogramme réalisé dans des conditions de CGI-CF comporte plusieurs parties. La partie A, représentée dans l'insert de la Figure 72 correspond au pic du méthane servant pour le calcul du t_0 . Avant l'injection de la sonde, la variation de la ligne de base est enregistrée sur une durée de l'ordre de la minute afin de définir une ligne de base stable. Après injection, deux pics sont détectés, celui du méthane et celui de la sonde octane. Le méthane est ajouté à la solution sonde par bullage avant l'injection et sert de référence pour déterminer le volume net de rétention comme dans la méthode de CGI-DI. La partie B débute à partir du sommet du pic de l'octane et correspond à la désorption progressive de la molécule à la surface. C'est cette partie B qui sera utilisée pour le calcul de l'isotherme de désorption (Figure 73). Lorsque la désorption est suffisante et que le signal chromatographique a rejoint la ligne de base, une opération de thermodésorption est réalisée. La partie C correspond à la thermodésorption de la molécule en augmentant la température du four à 250°C.

$$\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{L,t_R} = \frac{1}{RT} \times \frac{D_C}{m} \times (t_R - t_0) \quad \text{Équation 30}$$

L'isotherme de désorption de la sonde octane à la surface de l'échantillon (Figure 73) peut être calculée à partir de ce chromatogramme, à l'aide de l'Équation 20, où N est le nombre de molécules sonde adsorbées et P la pression de la sonde au point considéré, L la longueur de la colonne, t_R le temps de rétention de ce point et t_0 le temps mort, déterminé par le temps de rétention du méthane, D_C est le débit en gaz vecteur (Figure 27) et m la masse contenue dans la colonne ^[CON79].

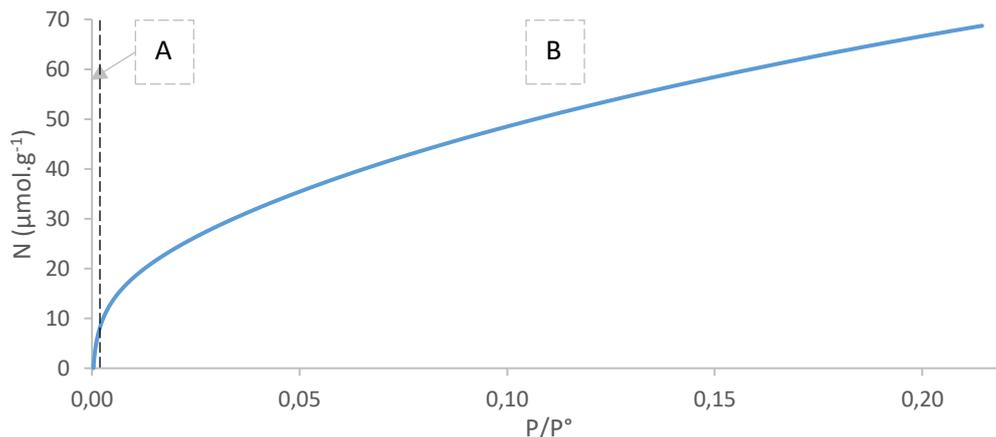


Figure 73 - Isotherme de désorption de l'octane sur la colonne $ThO_2-A-650$ sec ($V_{sonde}=4\mu L$, $T^\circ=50^\circ C$, Débit corrigé = 22.8mL/min)

La forme de l'isotherme rappelle une isotherme de type II ou de type IV, caractéristique de matériaux non poreux, voire macroporeux (largeur de pore supérieure à 50nm) [BRU38]. A partir de l'isotherme de désorption, il est possible de remonter à la fonction de distribution des sites d'adsorption. En termes de calcul, l'isotherme est tout d'abord séparée en trois domaines :

- Le domaine A est situé aux faibles pressions relatives et correspond au domaine où les interactions surface – sonde sont fortes. Ce domaine constitue la partie linéaire de l'isotherme, permettant de calculer la constante de Henry.
- Les pressions relatives situées entre 0,05 et autour de 0,3 constituent le domaine B des interactions faibles, puisque les interactions entre molécules sondes apparaissent de plus en plus. Ce domaine sert à calculer la constante BET [BRU38].
- Le domaine situé au-delà de 0,3 correspond à l'adsorption multicouche, domaine non exploité en CGI-CF.

La fonction de distribution par l'approximation de la condensation (FDCA) va donc refléter l'hétérogénéité de surface du solide étudié. Cette hétérogénéité peut être de nature chimique, géométrique ou encore énergétique. La FDCA est calculée à partir de l'isotherme de désorption à partir de l'intégrale de Fredholm (Équation 31) [RUD82].

$$N(P_m, T_m) = N_0 \int_{E_{min}}^{E_{max}} \theta(E, P_m, T_m) \times \chi(E) \cdot dE \quad \text{Équation 31}$$

Où $N(P_m, T_m)$ est le nombre de molécules adsorbées à la pression P_m et à la température de mesure T_m , N_0 est le nombre de molécules dans une monocouche, $\theta(E, P_m, T_m)$ est l'isotherme locale et E l'énergie d'adsorption d'un site. La méthode, développée par *Balard et al.*, permet le calcul de l'Équation 31, en considérant la surface de chaque solide comme composé de plusieurs petits domaines homogènes décrits par une isotherme locale [BAL97].

La FDCA n'est pas directement utilisée mais sert au calcul de la fonction de distribution dans l'approximation de Rudinzski-Jagiello (FDRJ) [RUD82]. La FDRJ calculée de l'octane sur un échantillon de dioxyde de thorium sec est reportée sur Figure 74. Elle a été calculée à partir du cumul de minimum deux FDCA réalisées consécutivement dans les mêmes conditions de température, débit et volume injectés.

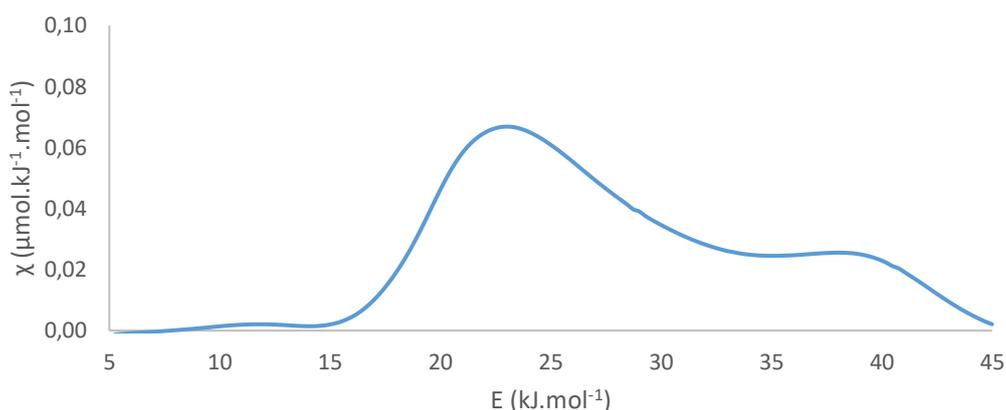


Figure 74 - FDRJ de l'octane sur la colonne $\text{ThO}_2\text{-A-650 sec}$ ($V_{\text{sonde}}=4\mu\text{L}$, $T^\circ=50^\circ\text{C}$, Débit corrigé = 22.8mL/min).

Les fonctions de distribution dans l'approximation de Rudinzski-Jagiello (FDRJ) peuvent être directement comparées entre elles. Il est cependant intéressant de les décomposer en plusieurs sites d'adsorption, comme cela a été fait par Jérémy Gaillard ^[GAI13, GAI14]. Une décomposition est donc réalisée à l'aide de plusieurs fonctions gaussiennes. Pour ce faire, la méthodologie suivante a été appliquée : une fonction gaussienne est d'abord ajustée au pic majoritaire, puis une autre sur le pic minoritaire. L'écart est alors « comblé » par une somme de gaussiennes dont le nombre est minimisé. A chaque étape, toutes les gaussiennes sont réajustées les unes en fonction des autres dans le but de minimiser l'écart entre la courbe expérimentale (FDRJ) et la courbe simulée, représentée par la somme de toutes les gaussiennes. La déconvolution des différents sites d'adsorption associée à la FDRJ de l'échantillon $\text{ThO}_2\text{-A-650}$ est présentée sur la *Figure 75*.

Dans cette déconvolution et dans toutes celles présentées ensuite, la FDRJ expérimentale sera représentée par les croix, tandis que la somme des gaussiennes sera en trait plein rouge. Il est à noter sur cette décomposition arbitraire de la FDRJ est une méthode de représentation permettant la comparaison des résultats entre eux. Les quatre sites ici mis en valeur n'ont pas de réalité physico-chimique.

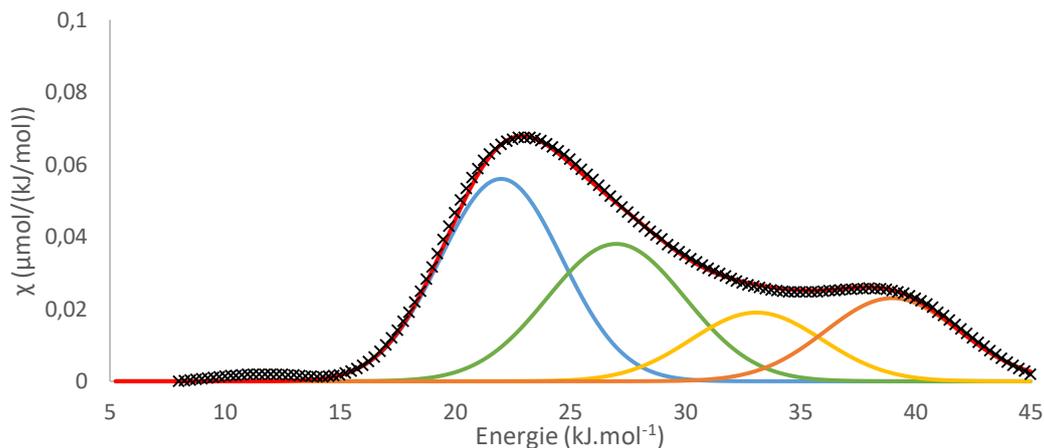


Figure 75 – Déconvolution de la FDRJ de la sonde octane sur un dioxyde de thorium calciné à 650°C à partir d'un oxalate fraîchement préparé ($\text{ThO}_2\text{-A-650}$, $V_{inj}=4\mu\text{L}$, $T_{anal}=50^\circ\text{C}$)

III.9.2. Premiers résultats

La mise en place de cette méthodologie a permis de calculer la FDRJ de plusieurs échantillons. Dans le cas de l'échantillon $\text{ThO}_2\text{-A-650}$ qui a été calciné immédiatement après précipitation de l'oxalate, une décomposition en quatre gaussiennes est optimale pour décomposer la FDRJ. L'aire de chaque gaussienne ainsi que l'énergie de chaque site sont présentées dans le Tableau XXXII.

Tableau XXXII – Répartition des sites et aires relatives issues de la FDRJ de l'échantillon $\text{ThO}_2\text{-A-650}$ présenté sur la Figure 75.

Lot	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
	Energie (kJ.mol ⁻¹) Proportion			
$\text{ThO}_2\text{-A-650}$	22,0 39 %	27,0 30 %	33,1 14 %	39,0 17 %
$\text{ThO}_2\text{-E2-800}$	21,0 69 %	27,2 9 %	34,8 22 %	
ThO_2 800°C issu de GAl13	21,1 74 %	26,6 5 %	34,8 21 %	

Selon la décomposition proposée, quatre sites d'adsorption, dont les énergies ont respectivement été évaluées à 22, 27, 33 et 39 kJ.mol⁻¹ caractérisent l'échantillon. Les

deux premiers sites représentent environ les deux tiers des sites d'adsorption, tandis que les deux sites d'adsorption à plus hautes énergies se partagent presque équitablement le dernier tiers. La FDRJ de la *Figure 75* et la répartition des sites d'adsorption obtenue diffère de celle obtenue par Jérémy Gaillard ^[GAI13] avec un échantillon de ThO₂ obtenue par calcination d'un oxalate à 800°C. La comparaison entre ces deux décompositions montre des énergies des sites de faible énergie à des niveaux équivalents, mais l'apparition d'un quatrième site d'adsorption à des énergies élevés ($\approx 39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cette différence est probablement liée à la différence de température de calcination (650°C ou 800°C) ou à la méthode de préparation de l'oxalate. En effet, la méthode de préparation des oxalates mise en œuvre dans cette étude consiste à un ajout d'acide oxalique solide dans une solution de nitrate de thorium alors que Jérémy Gaillard a utilisé un montage avec des pompes péristaltiques pour mélanger avec un débit contrôlé les deux solutions d'acide oxalique et de nitrate de thorium. Ces différences sont susceptibles d'expliquer une différence de morphologie de surface, qui se répercuterait ici sur la distribution des sites d'adsorption. Comme cela avait été avancé par Tisserand ^[TIS07] sur l'alumine ou Papirer ^[PAP99] sur des matériaux carbonés car la structure du matériau intervient grandement dans la distribution des sites énergétiques.

Pour vérifier l'influence de la méthode de préparation de l'oxalate, un échantillon de dioxyde de thorium préparé selon le protocole de Jérémy Gaillard a été mesuré. Cet échantillon avait été préparé par calcination d'un oxalate de thorium à 800°C et conservé à l'air libre durant deux ans. La surface spécifique de cet échantillon est de $4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, le paramètre de maille de $5,597 \text{ \AA}$ et la taille de cristallite de $401 \pm 29 \text{ \AA}$, ce qui est cohérent avec les résultats de ce travail. Pour éliminer l'eau susceptible de s'adsorber à la surface durant ces deux ans, l'échantillon a été recalciné à 750°C avant l'analyse en CGI-CF. La caractérisation de cet échantillon selon la méthode CGI-CF a permis d'obtenir la distribution des sites d'adsorption présentée sur la *Figure 76*.

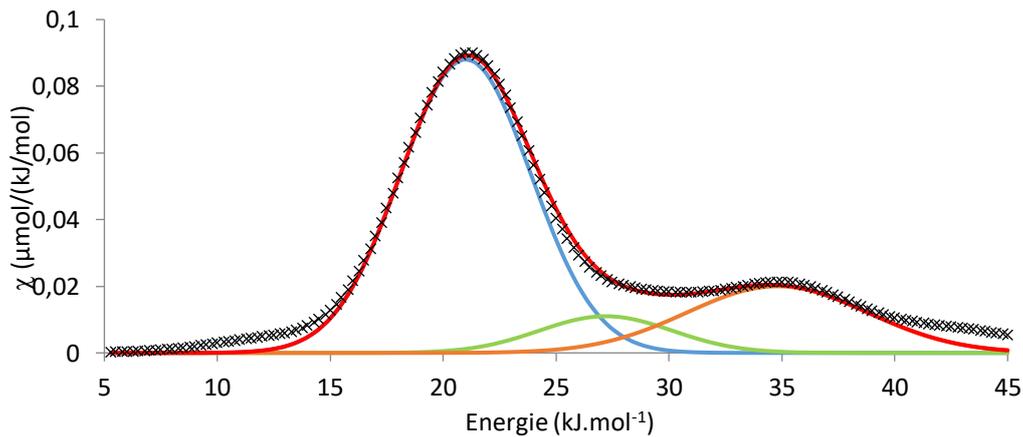
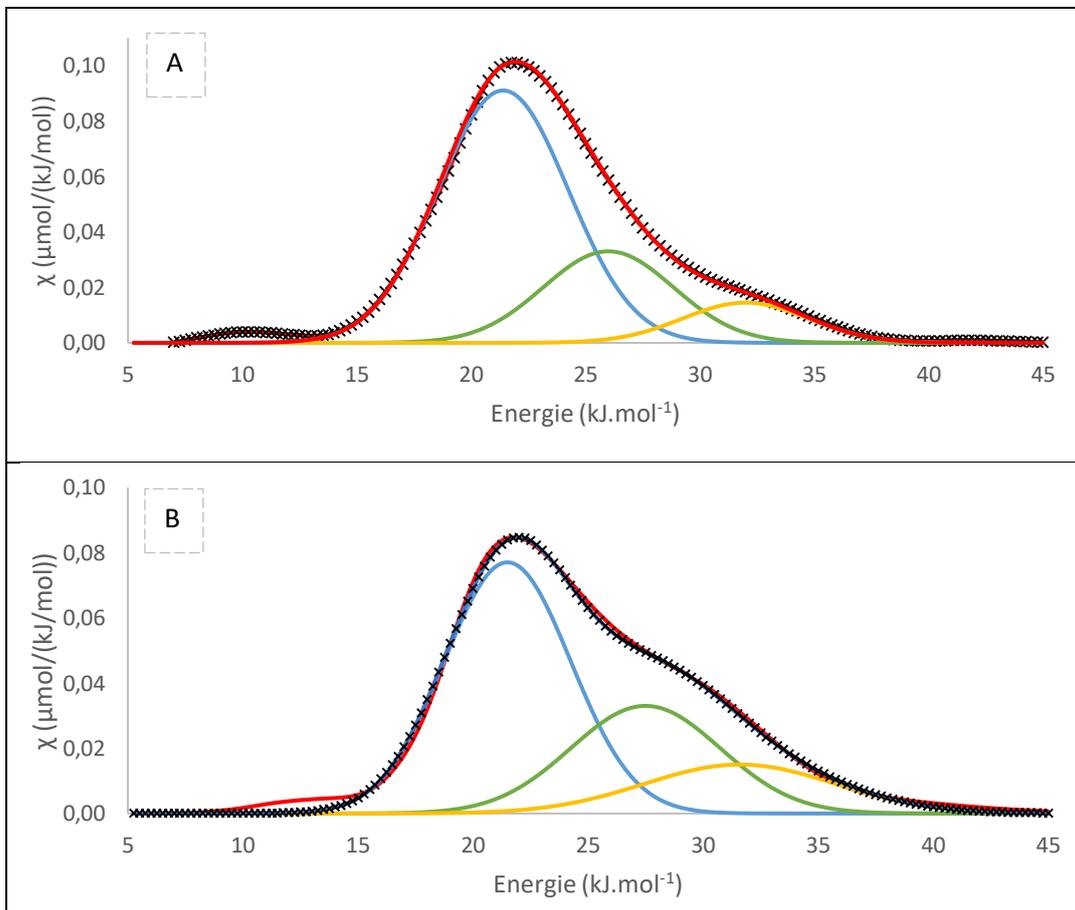


Figure 76 - FDRJ de l'octane (X) sur un dioxyde de thorium (ThO₂-E2-800) préparé à une température de 800°C selon le protocole de Gaillard et al ^[GAI14]. (Décomposition en trois gaussiennes : —/—/— et — : cumule ; conditions : $V_{inj} = 1,2 \mu\text{L}$, $T_{anal} = 50^\circ\text{C}$).

La FDRJ de la *Figure 76* est décomposée à l'aide de trois gaussiennes dont les énergies et la répartition sont reportées dans le Tableau XXXII Cette FDRJ est identique à celle rapportée par Gaillard ^[GA14]. La décomposition en quatre ou trois sites d'adsorption serait donc liée à la méthode de fabrication chimique de l'oxalate utilisé.

III.9.3. Effet du temps d'entreposage préalable de l'oxalate

Il a été montré que l'entreposage préalable de l'oxalate de thorium entraîne une déshydratation de l'oxalate, entraînant une modification de la morphologie mais également une diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface.



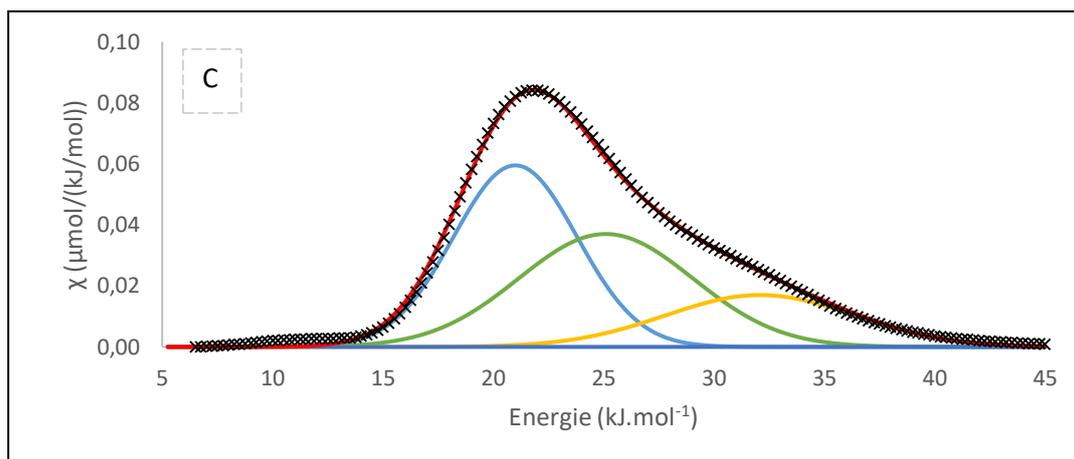


Figure 77 – FDRJ de l’octane (X) sur des dioxydes de thorium obtenus à partir d’oxalates préalablement entreposé 8 (A), 16 (B) et 20 mois (C) avant calcination à 650°C. (Décomposition en trois gaussiennes : —/—/— et : — : cumule ; A : oxalate préalablement entreposé 8 mois, $T^{\circ}C_{anal} = 50^{\circ}C$, $V = 2\mu L$; B : oxalate préalablement entreposé 16 mois, $T^{\circ}C_{anal} = 40^{\circ}C$, $V = 4\mu L$, C: oxalate préalablement entreposé 20 mois, $T^{\circ}C_{anal} = 50^{\circ}C$, $V = 5\mu L$)

L’effet de cet entreposage sur les FDRJ a également été abordé en CGI-CF. Pour cela les échantillons ThO_2 -A-650, ThO_2 -B-650, ThO_2 -C-650 et ThO_2 -D-650 issus de calcination à 650°C d’oxalate de thorium préalablement conservé 0, 8, 16 et 20 mois respectivement, ont été étudiés par la méthode de CGI-CF. La Figure 77 montre les FDRJ des lots de dioxyde de thorium calciné à 650°C à partir d’un oxalate de thorium préalablement stocké 8,16 et 20 mois.

Tableau XXXIII – Répartition des sites et aires relatives issues des FDRJ des échantillons de dioxyde de thorium calciné à 650°C à partir d’oxalates préalablement stocké.

Lot	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
	Energie (kJ.mol ⁻¹) Proportion			
ThO_2 -A-650 (0 mois)	22,0 39%	27,0 30%	33,1 14%	39,0 17%
ThO_2 -B-650 (8 mois)	21,4 66%	26,0 24%	32,0 10%	
ThO_2 -C-650 (16 mois)	21,5 56%	27,5 28%	31,6 16%	
ThO_2 -D-650 (20 mois)	21,0 43%	25,1 38%	32,1 19%	

Les deux FDRJ présentées sur la Figure 77 montrent un profil très différent par rapport à celle de l'échantillon de dioxyde de thorium ThO₂-A-650 calciné immédiatement après précipitation (Figure 75, Tableau XXXIII). En effet, la décomposition de ces FDRJ se fait avec trois gaussiennes pour les échantillons calcinés après une période d'attente, et ces trois gaussiennes sont à des énergies semblables à celles obtenues avec un oxyde calciné immédiatement, qui présente une quatrième gaussienne. Le site à haute énergie disparaît pour les échantillons de ThO₂ préparés à partir d'un oxalate entreposé pendant quelques mois avant calcination. L'analyse des données du Tableau XXXIII montre que le premier site dont l'énergie se situe autour de 21 kJ.mol⁻¹ reste majoritaire quelle que soit la durée de l'entreposage. Le second correspond à une énergie de 26 kJ.mol⁻¹ et le troisième de 32 kJ.mol⁻¹.

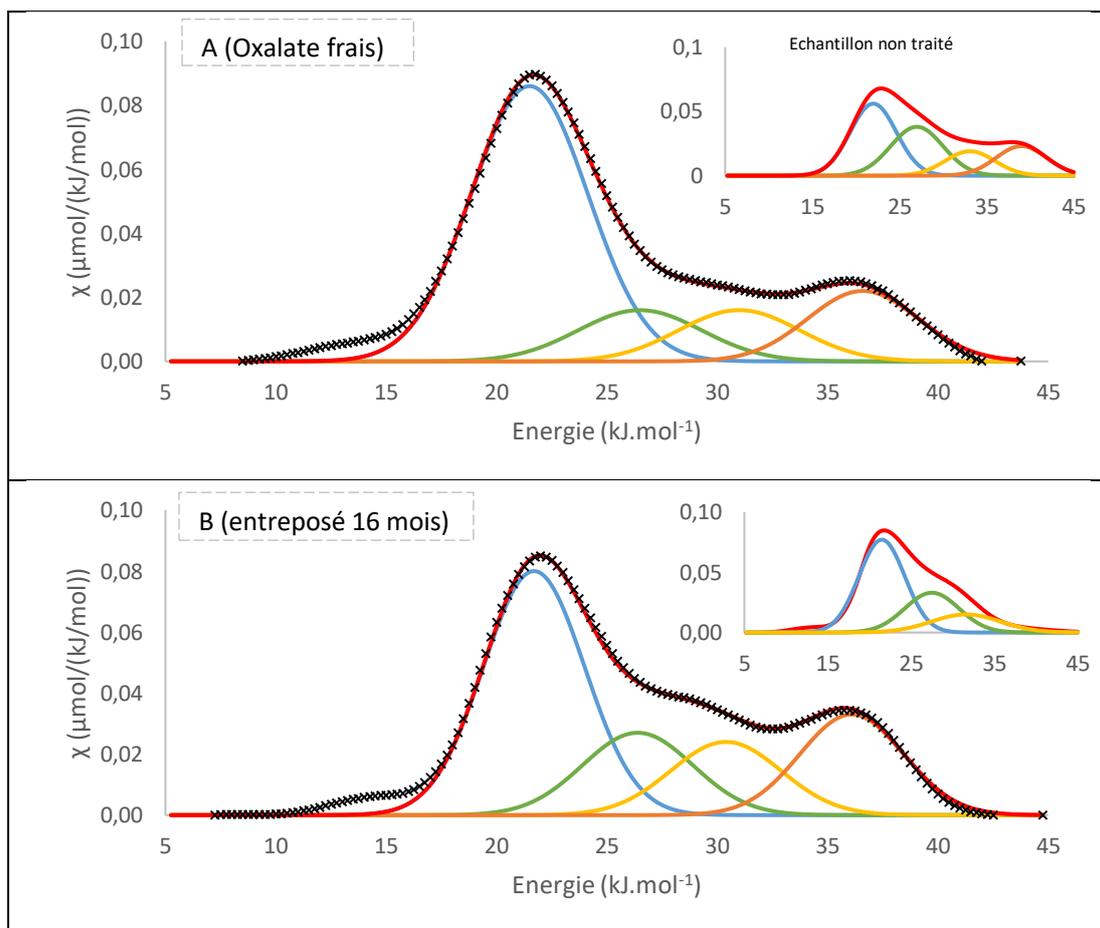
La disparition du site à haute énergie est à rapprocher de la mesure de la composante dispersive de l'énergie de surface. En effet il a été constaté une diminution du γ_s^d de 210 à 98 mJ.m⁻² pour des durées de stockage entre 0 et 8 mois, puis une diminution plus lente pour des durées de 16 et 20 mois pour aboutir à des γ_s^d respectifs de 69 et 58 mJ.m⁻² (Tableau XXIX). Cette diminution de la valeur de γ_s^d pourrait être attribuée à la disparition de ce pic à haute énergie. Cet effet a déjà été suggéré dans la littérature par Papirer et al. ^[PAP99] qui ont observé une diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface du Fullerène par rapport à d'autres composés à base de carbone. Or selon ces auteurs, le fullerène ne présente pas de contribution d'adsorption à haute énergie contrairement aux autres matériaux étudiés.

III.9.4. Impact du traitement chimique

La durée d'entreposage ayant un impact à la fois sur la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface de l'échantillon et sur son hétérogénéité de surface, des analyses en CGI-CF ont également été réalisées sur les échantillons obtenus par calcination d'oxalate de thorium traité chimiquement après différentes durées d'entreposage. Les FDRJ des échantillons traités immédiatement après préparation (ThO₂-TC-0) et après entreposage de 16 mois (ThO₂-TC-16) sont présentés sur la Figure 78 et dans le Tableau XXXIV.

L'analyse des FDRJ de la Figure 78 fait ressortir une évolution de l'hétérogénéité de surface des lots traités chimiquement par rapport aux lots non traité. Cette différence est accentuée pour les lots issus d'un traitement effectué sur un oxalate stocké préalablement. Pour rappel, les échantillons de dioxyde de thorium issus d'oxalate préalablement conservé plusieurs mois avant conversion en oxyde présentent une répartition en trois sites. En revanche, les résultats du *Tableau XXXV* font apparaître systématiquement une répartition en quatre sites avec des énergies autour de 21, 26, 31 et 37 kJ.mol⁻¹. Cette

répartition se rapproche de celle obtenue sur les échantillons obtenus à partir d'oxalate fraîchement préparé. Ces observations semblent ainsi montrer que le traitement chimique a eu comme conséquence de former un oxalate frais. L'effet de l'entreposage préalable de l'oxalate, caractérisé par une diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface et par une disparition du site d'adsorption autour de 37 kJ.mol⁻¹, se trouve ici complètement gommé par le traitement chimique.



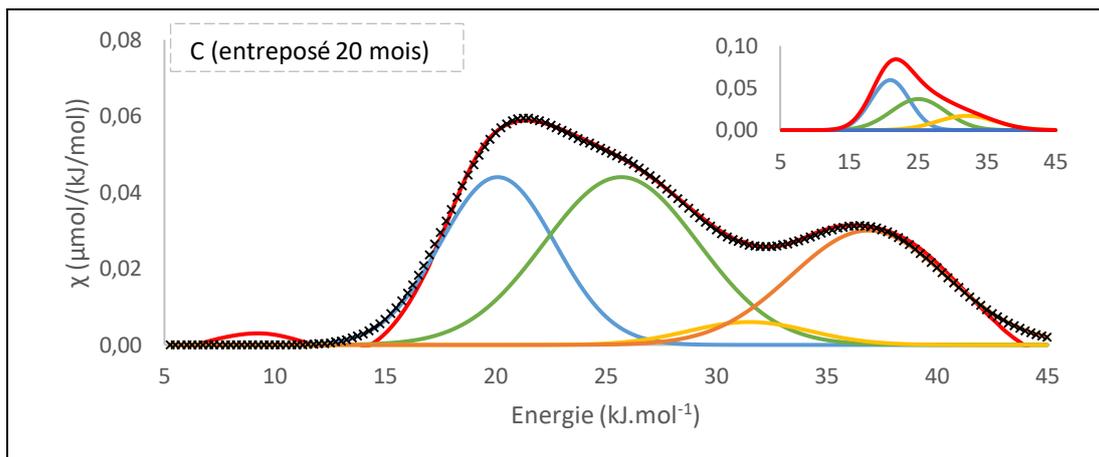


Figure 78 – FDRJ de l’octane sur des dioxydes de thorium obtenus par calcination à 650°C d’oxalates traités chimiquement à 90°C durant 48h avant calcination avec insert en haut à droite la FDRJ relative à l’échantillon non traité (A : oxalate frais, $T^{\circ}C_{anal} = 50^{\circ}C$, $V = 7\mu L$; B: oxalate entreposé 16 mois, $T^{\circ}C_{anal} = 40^{\circ}C$, $V = 7\mu L$; C: oxalate entreposé 20 mois, $T^{\circ}C_{anal} = 50^{\circ}C$, $V = 8\mu L$).

Tableau XXXV - Répartition des sites et aires relatives issues des FDRJ des échantillons issus de calcination d’oxalate traités chimiquement (ThO_2 -TC-0, ThO_2 -TC-16 et ThO_2 -TC-20) et non traité () pour plusieurs temps de stockage préalable.

Lot	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
	Energie (kJ.mol ⁻¹) Proportion			
ThO_2 -TC-0	21,7 65%	27,0 7%	30,2 12%	36,2 17%
ThO_2 -A-650	22,0 39%	27,0 30%	33,1 14%	39,0 17%
ThO_2 -TC-16	21,5 61%	26,5 12%	31,0 12%	36,6 15%
ThO_2 -C-650	21,5 56%	27,5 28%	31,6 19%	
ThO_2 -TC-20	20,4 32%	25,6 32%	31,5 15%	37,5 21%
ThO_2 -D-650	21,0 43%	25,1 38%	32,1 19%	

Par ailleurs, il apparaît que la présence d’un site d’adsorption à haute énergie est cohérente avec les valeurs de γ_s^d mesurées précédemment (Tableau XXIX). En effet, les valeurs γ_s^d des dioxydes de thorium produits à partir d’oxalates traités après un entreposage augmente par rapport aux valeurs avant traitement. Pour un oxalate stocké 16 mois, le γ_s^d passe de 73 à 157 $mJ.m^{-2}$ et pour 20 mois de 58 à 178 $mJ.m^{-2}$. Cela est en accord avec les travaux de Papirer corrélant le lien entre la diminution de la valeur mesurée de γ_s^d et la répartition des sites d’énergie à la surface du matériau à savoir la diminution du site à haute énergie.

IV. Etude expérimentale préliminaire des oxydes d'uranium

Pour compléter l'étude du dioxyde de thorium par chromatographie gazeuse inverse, une étude préliminaire d'oxydes d'uranium a été initiée. En effet, contrairement au cas du dioxyde de thorium l'uranium présente plusieurs degrés d'oxydation. Les oxydes les plus classiques sont UO_2 , U_3O_8 et UO_3 . Ce travail préliminaire a donc pour objectif d'étudier l'impact du degré d'oxydation sur la caractérisation des surfaces par chromatographie gazeuse inverse.

IV.1. Synthèse des précurseurs d'oxyde d'uranium

Trois précurseurs ont été préparés : un oxalate d'uranium IV et d'uranium VI et un peroxyde d'uranium VI, afin de préparer trois oxydes de stœchiométries différentes : UO_2 , U_3O_8 et UO_3 .

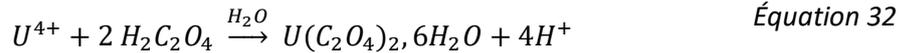
IV.1.1. Précipitation de l'oxalate d'uranium IV $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La précipitation de l'oxalate d'uranium IV ($\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a été réalisée à partir d'une solution d'uranium dont la composition est détaillée dans le Tableau XXXVI.

Tableau XXXVI - Composition de la solution utilisée pour la préparation de l'oxalate d'uranium IV.

	Uranium (IV)	Uranium (VI)	N_2H_5^+	HNO_3
Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,368	0,029	0,28	1,3

Il faut noter que cette solution contient environ 7% d'uranium VI qui ne doit pas être précipité avec l'uranium IV afin de garantir l'obtention d'un dioxyde d'uranium pur. Ainsi l'oxalate a été précipité en utilisant 1,9 équivalent d'acide oxalique au lieu de deux afin de ne précipiter préférentiellement que l'uranium IV (Équation 32). L'ion hydrazinium est utilisé comme agent anti-nitreux afin d'éviter la présence d'acide nitreux et donc limiter les phénomènes d'oxydation de l'uranium IV en uranium VI.

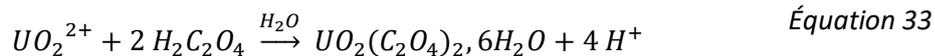


Expérimentalement, la solution de 40mL d'uranium a été ajoutée progressivement et sous agitation à la solution de 40mL d'acide oxalique à 1,9 équivalent. Le mélange est effectué directement flacon à flacon. Après la précipitation, le produit est filtré, lavé avec une solution eau/éthanol et séché rapidement sous atmosphère de la sorbonne. La calcination de l'oxalate d'uranium IV, détaillée après, a été réalisée rapidement après la synthèse, toutefois pour éviter l'oxydation, le sel d'oxalate est conservé sous une atmosphère inerte d'argon.

IV.1.2. Précipitation de l'oxalate d'uranium VI

$$UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$$

L'oxalate d'uranium VI ($UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$) a été préparé à partir d'une solution nitrique de 0,23 mol.L⁻¹ d'Uranium VI. Cette solution a été progressivement versée dans une solution nitrique d'acide oxalique à 0,26 mol.L⁻¹ sous agitation, soit 1,1 équivalent de oxalate par uranium (Équation 33).

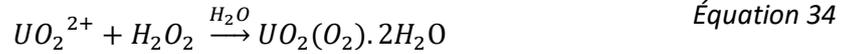


Le précipité obtenu est ensuite filtré, lavé avec une solution eau/éthanol et séché rapidement sous atmosphère de la sorbonne. La calcination de l'oxalate d'uranium VI a été réalisée rapidement après la synthèse.

IV.1.3. Précipitation du peroxyde d'uranium VI

$$UO_2(O_2) \cdot 2H_2O$$

Le peroxyde d'uranium VI a été préparé en vue de synthétiser le trioxyde d'uranium UO_3 [NIP11]. Le peroxyde d'uranium VI a été préparé en ajoutant de l'eau oxygénée H_2O_2 (30%) à une solution d'uranium VI à $0,23 \text{ mol.L}^{-1}$ en proportion stœchiométrique 1 : 1 (Équation 34). La poudre obtenue est filtrée, lavée à l'eau puis séchée à température ambiante.



Le composé $UO_2(O_2) \cdot 2H_2O$, comme pour les autres sels d'oxalate d'uranium est ensuite filtré, lavé, séché puis calciné rapidement après la synthèse.

IV.2. Synthèse des oxydes d'uranium

IV.2.1. Conversion en UO_2

La décomposition de l'oxalate d'uranium IV hexa-hydraté $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ en UO_2 s'effectue en 2 étapes. La première étape, qui correspond à la déshydratation intervient à des températures comprises entre 140 et 200°C [BHA64, SUB69]. Après élimination des molécules d'eau, la fonction oxalate devient instable et sa décomposition s'effectue pour des températures supérieures à 300°C. La conversion en UO_2 doit s'effectuer sous une atmosphère non oxydante. La conversion de l'oxalate sous atmosphère oxydante tel que l'air ou le CO_2 entrainera la formation d' U_3O_8 [BRE63, BHA64].

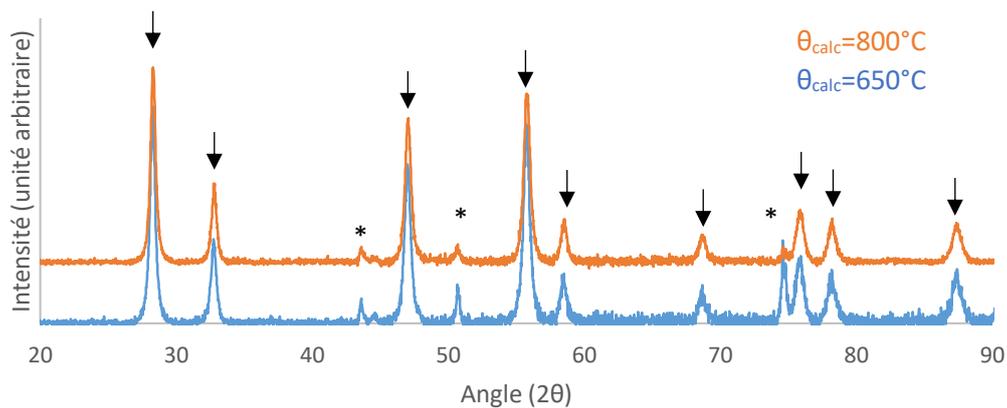


Figure 79 - Diffractogramme des lots UO_2 calciné à 650°C et 800°C (référence JCPDS 41-1422 pointées).

La conversion de l'oxalate d'uranium IV en UO_2 a été réalisée dans un four tubulaire sous balayage d'Argon/Hydrogène en utilisant un cycle thermique constitué d'une montée de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et deux paliers, le premier maintenu à 110°C pendant une heure pour la déshydratation partielle et le second maintenu durant 8 heures à la température de calcination voulue, ce qui porte le temps de calcination total autour de 10 heures. Deux échantillons ont ainsi été calcinés à des températures de 650°C et 800°C sous balayage argon/hydrogène. L'obtention d'un dioxyde d'uranium UO_2 est vérifiée par diffraction des rayons X (Figure 79).

La structure cristallographique de UO_2 est la même que pour PuO_2 , à savoir une structure de type fluorine CaF_2 . Les deux diffractogramme contiennent les raies de diffractions caractéristiques du dioxyde d'uranium UO_2 , à savoir $28,2^\circ$, $32,7^\circ$, $46,9^\circ$ et $55,6^\circ$ (JCPDS 41-1422). Les pics apparaissant aux angles de 44° , 51° et 74° (*) sont des pics parasites provenant du support.

IV.2.2. Conversion en U_3O_8

Les matériaux de type octaoxyde de triuranium, U_3O_8 , ont été obtenue par conversion de l'oxalate d'uranium IV ^[SUB69, BHA64]. La calcination se fait selon le même protocole que celui mis en œuvre pour l'obtention d' UO_2 mais sous atmosphère oxydante d'air, avec une même durée totale de calcination de 10 heures environ. Deux calcinations ont été réalisées sous air à 650°C et 800°C et la formation d' U_3O_8 a été vérifiée par diffraction des rayons X (Figure 80).

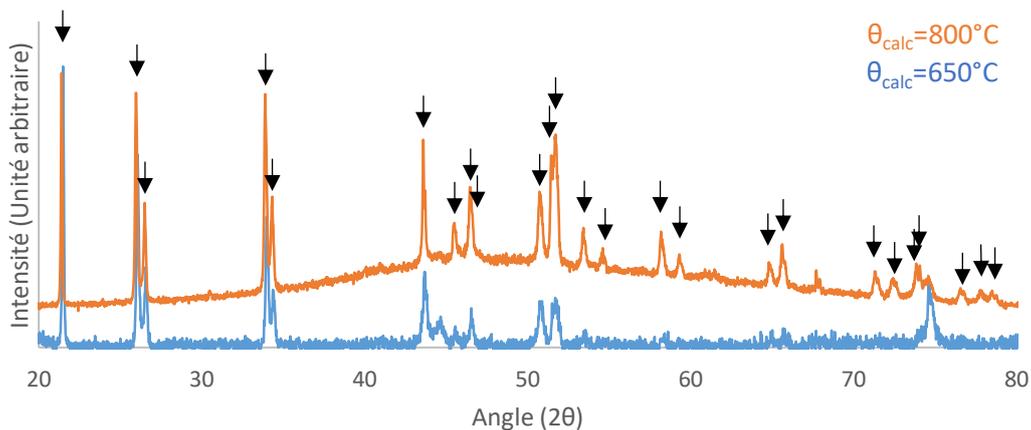


Figure 80 - Diffractogramme des lots U_3O_8 calciné à 650°C et 800°C (référence JCPDS 31-1424 pointées).

Les deux diffractogrammes contiennent les raies de diffractions caractéristiques du composé U_3O_8 , à savoir $21,4^\circ$, $26,0^\circ$, $26,5^\circ$, $33,9^\circ$ et $34,3^\circ$ (JCPDS 31-1424). Pour des angles supérieurs ou égaux à 53° , les pics de diffraction peu intenses sont bien discriminés du bruit de fond pour l'échantillon calciné à $800^\circ C$ contrairement au cas de l'échantillon calciné à $650^\circ C$. Ce résultat indique que l'échantillon préparé à $650^\circ C$ est probablement peu cristallisé.

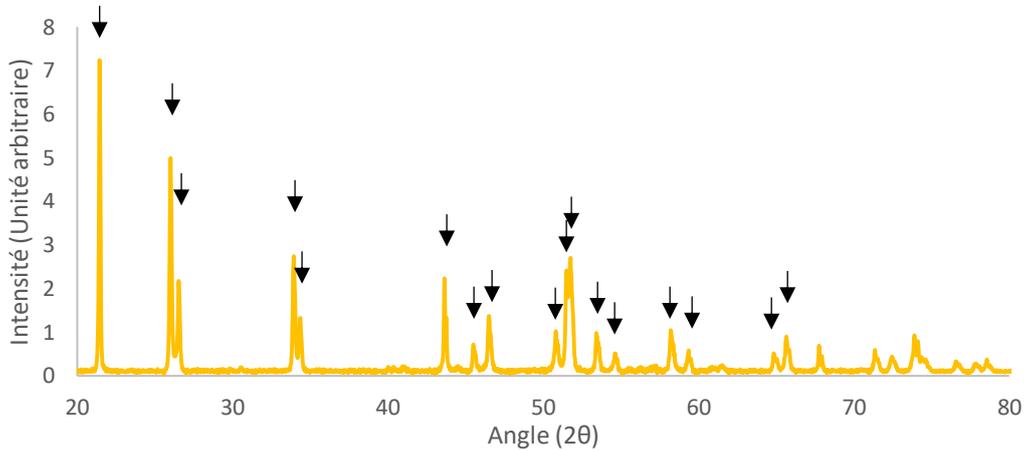


Figure 81 – Diffractogramme de l'oxalate d'uranium VI calciné à $330^\circ C$, en jaune (référence JCPDS 31-1424 pointées).

Une seconde voie de préparation a été développée pour obtenir U_3O_8 à basse température. En effet, Bressat a observé que le monoxyde de carbone émis lors de la décomposition de l'oxalate peut réduire l'uranium VI et former U_3O_8 ^[BRE63]. La calcination de l'oxalate d'uranium VI a été réalisée à la température de $330^\circ C$ sans conditions d'atmosphère particulières. La calcination s'est déroulée avec une montée lente en température de $6^\circ C \cdot min^{-1}$ jusqu'à la température souhaitée maintenue 3 heures pour un temps total de calcination de 4 heures environ.

L'analyse par DRX de l'échantillon après calcination présente les pics caractéristiques de U_3O_8 (fiche JCPDS 31-1424). Cet échantillon sera donc analysé par la suite comme un oxyde de stœchiométrie U_3O_8 et sera noté « U_3O_8 (VI) ».

IV.2.3. Conversion en UO_3

Les tentatives d'obtention d' UO_3 à partir de deux précurseurs n'ont pas abouti et compte tenu de l'objectif d'une étude préliminaire, ces travaux n'ont pas été poursuivis. Toutefois, les expériences infructueuses sont décrites.

La première voie explorée a consisté en la calcination du peroxyde d'uranium VI. En effet, Nipruk et al. ^[NIP11] a décrit la possibilité de traiter le peroxyde d'uranium VI pour obtenir le trioxyde d'uranium $UO_3 \cdot xH_2O$. Techniquement, deux échantillons de peroxyde d'U(VI) ($UO_2(O_2)$) préparé au laboratoire ont été calcinés à la température de $130^\circ C$ pendant 1 heure, sans conditions d'atmosphère particulières. La présence de UO_3 n'ayant pas été révélée, ces deux échantillons ont été traités dans les mêmes conditions pendant 4 heures supplémentaires. Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les deux échantillons après une heure et 4 heures de calcination (Figure 82).

La comparaison avec un diffractogramme de référence UO_3 (ainsi que la reconnaissance logicielle) n'a pas mis en évidence la présence d' UO_3 dans les deux échantillons et cette voie de synthèse d' UO_3 a été abandonnée.

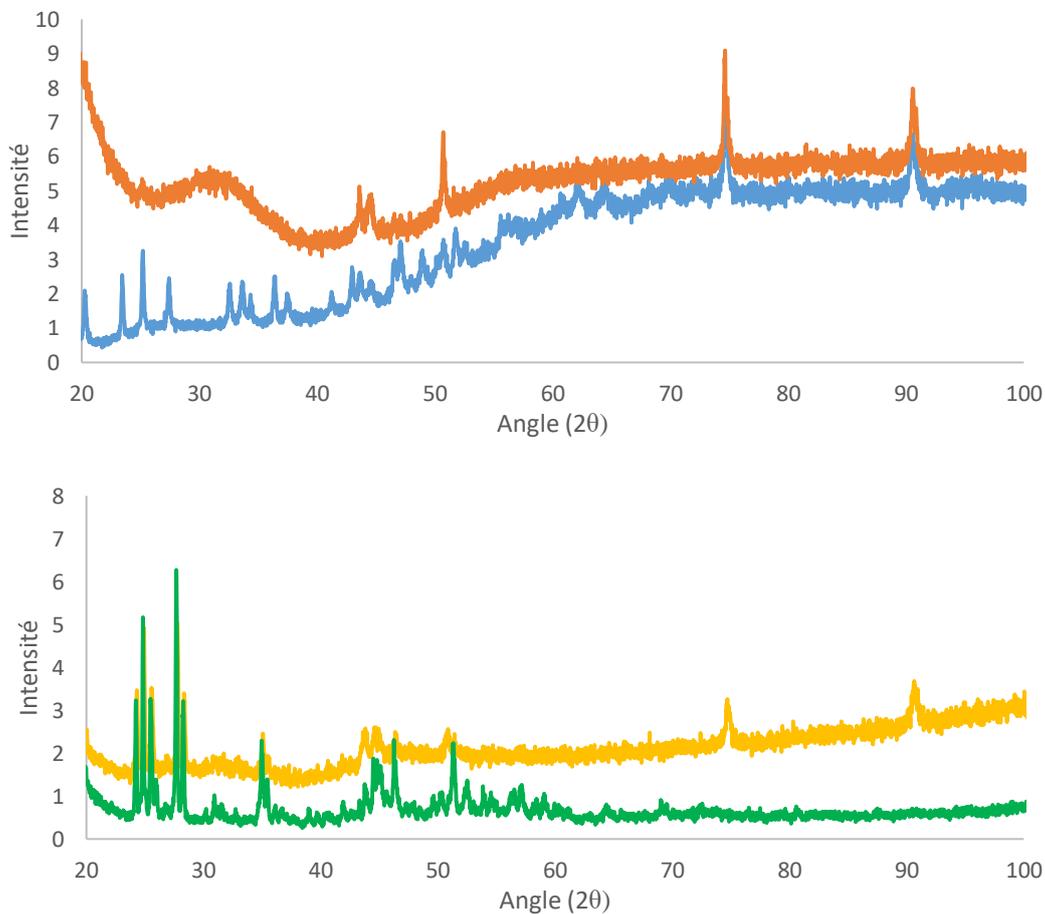


Figure 82 - Diffractogramme du peroxyde d'uranium VI, en haut : après un premier traitement thermique de 1h à $130^\circ C$, en bas : après un second traitement thermique de 4h à $130^\circ C$.

La seconde voie potentielle pour obtenir UO_3 correspond à la calcination d'un oxalate d'uranium VI à une température de 330 à 340°C en l'absence d'oxygène. La calcination de l'oxalate d'uranium VI préparé au laboratoire a été effectuée à 330°C.

L'analyse par DRX de l'échantillon après calcination ne présente pas les pics caractéristiques de l' UO_3 mais ceux de l' U_3O_8 (fiche JCPDS 31-1424), en accord avec la réduction d'uranium VI par le monoxyde de carbone durant la conversion, comme suggéré par Bressat *et al.* [BRE63].

IV.3. Caractérisation des oxydes d'uranium

Comme dans le cas du dioxyde de Thorium, l'affinement de la structure cristallographique par le logiciel JANA2006, a permis de mesurer les paramètres de maille et de calculer la taille des cristallites des différents oxydes (*Tableau XXXVII*).

Tableau XXXVII – Caractérisations DRX des oxydes d'uranium de cette étude.

Lot	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallite (Å)
UO_2 (650°C)	a= 5,448	3,1 ± 0,2
UO_2 (800°C)	a= 5,465	3,0 ± 0,1
U_3O_8 (650°C)	a=6,706 b=11,924 c=4,135	10,9 ± 1,8
U_3O_8 (800°C)	a=6,718 b=11,957 c=4,147	8,8 ± 0,1
U_3O_8 (VI)	a=6,716 b=11,951 c=4,144	14,1 ± 1,9

Les lots UO_2 montrent après affinement une structure cristalline caractéristique de groupe d'espace F_{m-3m} . Le paramètre de maille obtenu est cohérent avec ce qui est rapporté dans la littérature, à savoir un paramètre de maille de 5,467 Å [VAL00]. Dans le cas de U_3O_8 , l'affinement a permis de montrer que la structure était de groupe d'espace C_{2mm} , correspondant ainsi à une phase α' - U_3O_8 . Les paramètres de mailles obtenues sont cohérents par rapport aux valeurs de la littérature [LOO70]. En revanche, la taille des cristallites des deux échantillons de dioxyde d'uranium UO_2 paraît très faible par rapport aux données de la littérature. Pour les températures de conversion mises en œuvre, les tailles de cristallites mesurées sont environ dix fois inférieures aux valeurs attendues [ASS83].

Compte-tenu des faibles masses synthétisées (inférieures à 0,5 g), les analyses de surface spécifique n'ont pas permis d'obtenir de résultats BET.

IV.4. Préparation des colonnes

Chaque matériau a été utilisé pour la préparation des colonnes chromatographique selon le protocole mis en œuvre avec le dioxyde de thorium, comme présenté en Annexe I. Le *Tableau XXXVIII* regroupe les informations concernant les différentes colonnes préparées.

Tableau XXXVIII - Inventaire des colonnes préparées dans le cadre de l'étude des composantes dispersive de l'énergie de surface des oxydes d'uranium.

Lot	Masse oxyde (g)	Perte de charge (bar)
UO ₂ (650°C)	0,448	0,57
UO ₂ (800°C)	0,331	0,18
U ₃ O ₈ (650°C)	0,219	0,11
U ₃ O ₈ (800°C)	0,456	0,16
U ₃ O ₈ (VI)	0,481	0,66

IV.5. Résultats/Discussion

Chaque colonne a été analysée par la méthode de CGI-DI. Les valeurs de γ_s^d déterminées pour ces matériaux sont regroupées dans le *Tableau XXXIX*.

Tableau XXXIX – Valeurs de γ_s^d déterminées pour les oxydes d'uranium (conditions : 80°C, D=25mL.min⁻¹)

Lot	Précurseur	γ_s^d (mJ.m ⁻²)
UO ₂ (650°C)	Oxalate d'uranium IV	123 ± 5
UO ₂ (800°C)	Oxalate d'uranium IV	202 ± 21
U ₃ O ₈ (650°C)	Oxalate d'uranium IV	40 ± 2
U ₃ O ₈ (800°C)	Oxalate d'uranium IV	68 ± 3
U ₃ O ₈ (VI)	Oxalate d'uranium VI	79 ± 4

Les résultats présentés dans le *Tableau XXXIX* et la *Figure 83* montrent que dans le cas d'UO₂, l'augmentation de la température de calcination se traduit par une augmentation de la composante dispersive de l'énergie de surface. Toutefois il faut considérer que l'état de cristallisation de l'échantillon d'UO₂ obtenu à 650°C est très faible. Ainsi, compte-tenu des résultats précédents concernant ThO₂, nous ne considérerons pas les résultats acquis avec cet échantillon car sa morphologie n'est probablement pas comparable à celle

de l'échantillon préparé à 800°C. Concernant U_3O_8 , on observe comme pour ThO_2 une faible augmentation de γ_s^d avec la température de calcination de l'oxalate d'U(IV). On observe également (Figure 83) que la composante dispersive de l'énergie de surface de l'échantillon d' U_3O_8 synthétisé à partir de l'oxalate d'U(VI) est proche de celles mesurées à partir du précurseur d'U(IV).

La Figure 83 permet également de noter que la composante dispersive de l'énergie de surface d' UO_2 est similaire à celles mesurées pour les autres dioxydes, ThO_2 et CeO_2 . De même, on observe que la composante dispersive de l'énergie de surface d' UO_2 est environ trois fois supérieure à celle d' U_3O_8 . Il est probable que cette différence est liée à la différence de la structure cristalline. En effet, les trois dioxydes (Ce, Th et U) sont de structure fluorine F_{m-3m} tandis qu' U_3O_8 cristallise dans une structure orthorhombique C_{2mm} . Néanmoins une étude plus poussée avec des échantillons d'oxydes d'uranium obtenus avec une gamme de température de calcination plus large, afin d'obtenir des matériaux mieux cristallisés, et donc plus facile à comparer.

Les valeurs de γ_s^d obtenues sur les oxydes d'uranium ont été comparées à celles issues d'études sur d'autres oxydes. La Figure 83 présente les γ_s^d de différents oxydes, tous obtenus à partir de calcination d'un oxalate, en fonction de leurs températures de calcination. L'échantillon de U_3O_8 obtenue par calcination d'un oxalate d'uranium VI à 330°C a été ajouté à ce graphique malgré la différence de précurseur. Sa température de calcination n'étant pas un point pertinent pour le comparer aux autres valeurs, ce point a été ajouté à une température de calcination arbitraire de 750°C.

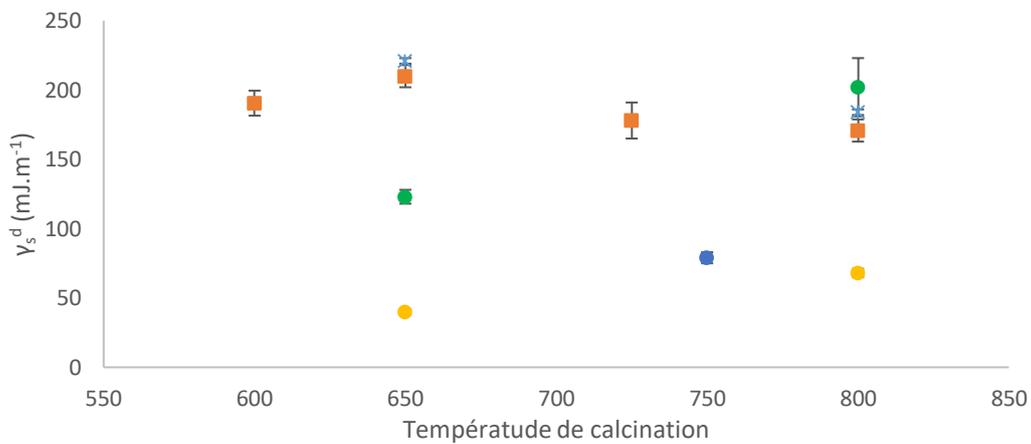


Figure 83 – Comparaison des énergies de surface γ_s^d pour les oxydes de Cérium et thorium et d'Uranium en fonction de la température de calcination. * : résultats issus de Gaillard et al.^[GAI14] (conditions d'analyse : 150°C) / ■ : Résultat sur ThO_2 provenant de l'oxalate frais / ● : résultats UO_2 provenant d'un oxalate d'uranium IV frais / ● : résultats sur U_3O_8 provenant d'un oxalate d'uranium IV frais / ● : résultats sur U_3O_8 provenant d'un oxalate d'uranium VI frais (conditions d'analyse : 80°C).

Compte-tenu des faibles masses d'oxyde d'uranium synthétisées pour cette étude préliminaire, qui impliquent des volumes d'injection très faible, aucune analyse par CGI-CF n'a pu être effectuée sur les oxydes d'uranium. Dans les cas présents, les essais d'injections ont montré que les volumes nécessaires pour recouvrir une monocouche devaient être inférieurs à 1 μ L, ce qui est trop faible pour être injecté avec suffisamment de précision.

V. Conclusion

Plusieurs matériaux ont été étudiés, le dioxyde de thorium tout d'abord au travers de plusieurs paramètres tel que la température de calcination, le temps d'entreposage de l'oxalate avant conversion, le traitement chimique de cet oxalate et l'hydratation du matériau oxyde, ainsi que différents oxydes d'uranium au travers de deux températures de calcination.

Un oxalate de thorium a été précipité au laboratoire. et divisé en plusieurs fractions. et analysé par ATG et DRX. Il a été observé une déshydratation de l'oxalate au fur et à mesure du temps, passant d'hexa-hydraté directement après précipitation à di-hydraté après 22 mois d'entreposage.

L'analyse CGI-DI a relevé une évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction de la température de calcination : celle-ci diminue pour des températures allant de 650°C à 950°C. Cette observation s'accorde avec les précédentes études sur dioxyde de thorium ^[DUB13] et cérium ^[GAI14]. Cette évolution semble montrer un maximum énergétique à 650°C, cette évolution est confirmée sur une deuxième série d'échantillons. La température de calcination joue sur la surface spécifique du matériau, la diminution de l'énergie de surface à partir de 650°C peut être expliquée les modifications morphologique du matériau, entraînant également la diminution de la surface spécifique

En revanche, il n'est pas possible à ce jour d'expliquer formellement le maximum énergétique. Une hypothèse peut être avancée avec une possible conversion partielle de l'oxalate en oxyde à une température de 600°C, occasionnant la présence de groupement carbonate en surface, amorphe donc non détecté par DRX, venant diminuer la réactivité de la surface.

Il a été constaté une diminution de l'énergie de surface du dioxyde de thorium avec la durée d'entreposage de l'oxalate précurseur. Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont permis de mettre en évidence une évolution de la surface tant en termes de morphologie (MEBE) qu'en terme d'énergie (CGI) avec la durée d'entreposage de l'oxalate de thorium avant calcination. Le dioxyde de thorium présente une structure sous forme de plaquette après la calcination d'un oxalate frais. La calcination d'un oxalate conservé préalablement conduit à l'apparition de pores à la surface du dioxyde de

thorium. Un entreposage de l'oxalate de thorium avant calcination conduit à la diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface avec du dioxyde de thorium, d'autant plus marqué que la durée d'entreposage augmente. La distribution des sites d'adsorption se trouve également modifiée avec la disparition d'un site d'adsorption, à haute énergie. La disparition de ce site à haute énergie peut être rapprochée de la diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface.

Certains échantillons d'oxalates de thorium ont été traités chimiquement. Le traitement semble avoir régénéré l'oxalate de thorium. Le mécanisme associé à ce traitement demeure inconnu. Deux hypothèses peuvent être avancées : 1) le traitement chimique conduit à une réhydratation de l'oxalate di-hydraté en hexa-hydraté, 2) le traitement passe par une dissolution puis une re-précipitation de l'oxalate. Les caractérisations BET montre une augmentation de la surface spécifique. La composante dispersive atteint une même valeur quelle que soit la durée de conservation de l'oxalate de thorium avant le traitement. Le traitement chimique induit donc les mêmes effets sur les trois oxalates, qu'ils soient hexa-hydratés ou di-hydratés. Les analyses en concentration finie montrent une tendance similaire.

Une partie des échantillons de dioxyde de thorium ont été mise à l'hydratation durant des temps courts et longs à plusieurs humidités relatives. Les résultats ne semblent pas indiquer d'effet du taux d'hydratation mais en revanche le temps d'hydratation semble davantage impacter l'énergie de surface. Des échantillons placés quelques semaines sous hydratation ne montrent pas d'évolution par rapport à l'échantillon sec. Une déshydratation partielle du matériau dans l'appareillage peut être à l'origine de ce phénomène. En revanche sur des échantillons laissés plusieurs années sous hydratation, il est observé une augmentation de l'énergie de surface, impliquant une modification chimique de cette surface.

L'étude préliminaire des oxydes d'uranium a montré une tendance opposée à celle observée sur dioxyde de thorium. Quand l'énergie de surface diminuait pour des calcinations entre 650 et 800°C, celle sur les deux oxydes d'uranium étudiés UO_2 et U_3O_8 montre l'effet inverse. Il n'est actuellement pas possible d'expliquer ce changement. Toutefois il peut être avancé que le maximum énergétique observé sur le dioxyde de thorium, existe aussi pour les oxydes d'uranium à une température plus élevée.

Conclusion générale

L'adsorption de l'eau sur les oxydes d'actinide entraîne deux phénomènes physico-chimiques majeurs. Tout d'abord, la formation de dihydrogène par radiolyse de l'eau sorbée à la surface. D'autre part, la modification de la surface suite à l'adsorption de l'eau. Dans le cas particulier du dioxyde de plutonium, il est difficile d'étudier les deux effets indépendamment, du fait de l'effet ionisant du rayonnement α . Cette étude a été divisée en deux parties : la première concerne la production de dihydrogène par radiolyse de l'eau sorbée sur le dioxyde de plutonium et la deuxième l'étude des surfaces à l'aide de techniques de chromatographie gazeuse inverse.

L'étude de formation de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée a été conduite au sein du laboratoire ATALANTE du CEA Marcoule, en utilisant un dispositif spécialement implanté en boîte à gants et développé pour l'étude des gaz et. Quand un échantillon de dioxyde de plutonium est placé dans ce dispositif, sous une atmosphère inerte d'argon et avec une humidité relative constante de 60%, il est observé une production de dihydrogène sous l'effet du rayonnement α . Cette production de dihydrogène, stable dans un premier temps, finit par décroître jusqu'à devenir nulle ; la concentration de dihydrogène dans la cellule devient donc constante. De ces mesures, il est tiré deux informations : la vitesse de production initiale, et la concentration stationnaire de dihydrogène. Le conditionnement d'un même échantillon dans une atmosphère contenant initialement du dihydrogène et sous la même humidité relative a montré une diminution de la teneur en dihydrogène dans les premiers jours après le conditionnement jusqu'à une concentration de dihydrogène stationnaire identique à celle du premier conditionnement. Ces résultats suggèrent un mécanisme chimique de consommation du dihydrogène par le dioxyde de plutonium. Un modèle cinétique a donc été proposé, composé de deux réactions antagonistes, de production et de consommation du dihydrogène. Confronté aux mesures, ce modèle décrit bien l'évolution du taux de dihydrogène, aboutissant à une concentration stationnaire en dihydrogène. Il est suggéré un mécanisme réactionnel dans lequel le dioxyde plutonium capte le dihydrogène, entraînant une réduction partielle de sa surface et la formation d'une couche sous-oxydée PuO_{2-x} . Néanmoins, aucune étude de surface n'a été réalisée pour confirmer ces propositions. Cette même expérience a été répétée sur ces mêmes échantillons recalcinés. Comme dans les cas précédents une concentration stationnaire apparaît avec ou sans dihydrogène initialement dans la cellule. Le modèle cinétique s'accorde de nouveau avec ces résultats. Cependant la valeur de concentration à l'état stationnaire est environ quatre fois plus élevée, suggérant une modification du matériau ou au moins de son état de surface. Cette évolution de surface du matériau a déjà été observée lors de précédentes études au laboratoire mais aucune analyse de surface n'a été réalisée.

Parallèlement à cela, il a été entrepris d'étudier les surfaces du dioxyde de thorium et de plusieurs oxydes d'uranium à l'aide de la chromatographie gazeuse inverse. Ces travaux ont montré que l'énergie de surface d'un dioxyde de thorium augmente avec la température de calcination jusqu'à un maximum situé vers 650°C. Cette tendance est cohérente avec les études précédentes sur dioxyde de cérium et de thorium. Cette tendance a également été observée avec des oxydes préparés par calcination de sels d'oxalate

entreposé 16 mois, mais avec des énergies de surface environ trois fois plus faibles que pour un oxalate « frais » (non entreposé). Par ailleurs, un dioxyde de thorium obtenu par calcination d'un oxalate « frais » montre une distribution en 4 sites d'adsorption, tandis que ce même oxalate calciné plusieurs mois après sa précipitation ne présente plus que 3 sites d'adsorption, suite à la disparition du site à haute énergie. Cette diminution de l'énergie de surface et de la disparition des sites de haute énergie a été corrélée à la déshydratation au fil du temps de l'oxalate de thorium, passant d'hexa-hydraté à di-hydraté, qui n'affecte pourtant pas la nature d'oxyde de thorium après calcination. Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage montrent cependant une profonde modification de la surface par comparaison entre les échantillons obtenus à partir d'oxalate hexa-hydraté ou di-hydraté. Des traitements chimiques ont été effectués sur certains oxalates avant calcination. Les différentes analyses réalisées sur le dioxyde de thorium obtenu ont montré un retour à des niveaux d'énergies de surface semblables à l'échantillon obtenu à partir d'oxalate « frais », ainsi que le retour du site à hautes énergies.

Une étude préliminaire a également été amorcée avec deux oxydes d'uranium de stœchiométries différentes : UO_2 et U_3O_8 . Pour une température de 650°C , l'énergie de surface est beaucoup plus faible pour U_3O_8 que pour UO_2 , qui est plus faible que ThO_2 . Ces premiers résultats ne permettent de préciser la variation de l'énergie de surface avec la température de calcination.

Cette étude montre que la nature et l'état des surfaces des oxydes influencent la réactivité de surface. Dans le cas du dioxyde de plutonium, l'état de surface est susceptible d'altérer les réactions mettant en jeu le dihydrogène. Une meilleure compréhension de ces phénomènes est nécessaire pour mieux appréhender les mécanismes réactionnels impliquant une surface. La chromatographie gazeuse inverse a mis en exergue que la réactivité de la surface est influencée par un certain nombre de paramètres et en particulier la méthode de préparation et d'historique du précurseur oxalique.

Bibliographie

- [ABR14] Abraham F., Arab-Chapelet B., Rivenet M., Tamain C., Grandjean S., Actinide oxalates, solid state structures and applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, 266–267, 28–68
- [ALO12] Alothman, Z. A.; A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials; *Materials (Basel)*. 2012 Dec; **5**(12): 2874–2902.
- [ASS83] Assmann H., Bairiot H., Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel, *Tech. Report Series*, 1983, **221**, IAEA, Vienna
- [AYB98] Aybers M.T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1998, **252**, 28-32
- [BAI88] Le Bail A.; Duroy H.; Fourquet J. L.; Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction, *Mat. Res. Bull.*, 1988, **23**, 447-452.
- [BAL97] Balard H., Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography, *Langmuir*, 1997, **13**, 1260-1270
- [BEN80] Benhamou A., Beraud. J.P., Moisture Uptake by Plutonium Oxide Powder. *Analisis*, 1980, **8**(8):376–380.
- [BHA64] Bharadwaj D.S., Vasudeva Murthy A.R., *Indian J. Chem.* 2, 1964, 391-396
- [BRE53] Brewer L., Thermodynamic Properties of the Oxides and their Vaporization Processes. *Chemical Reviews*, 1953, **52**, 1–75.
- [BRE63] Bressat R., et al., *Soc. Chim. France*, 1963
- [BRU38] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Adsorption of gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**(2); 309
- [CHA00] Charushnikova I. A., *et al.*, *Radiokhimiya*. 2000, **42**, 397.
- [CLA11] Claparède L., Clavier N., Dacheux N., Moisy P., Podor R., Ravaux J., Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium - Neodymium Mixed Oxides, *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 9059–9072
- [COH66] Cohen I., Berman R.M., *Journal of Nuclear Materials*, 1966, **18**, 77.
- [CON79] Conder J. R., Young C. L., *Physico-Chemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley, New-York, 1979, Chapitre 9.
- [CUI86] Cuillardier, C. & Cossonnet, C., Adsorption de gaz sur l'oxyde de plutonium. (CEA Valrhô: 1986).

- [DUB13] Dubreuil A., Etude de l'évolution de surface de poudre d'oxydes d'actinides par hydratation en lien avec la radiolyse de l'eau adsorbée à la surface, rapport de stage, 2013, CEA Marcoule
- [DUF02] Duffey J. M., Livingston R. R., Gas generation testing of plutonium dioxide. 5th Topical DOE Spent Nuclear Fuel and Fissile Materials Management, 2002.
- [GAI13] Gaillard J., Réactivité de l'eau à la surface des oxydes mixtes (U,Pu)O₂. PhD thesis, Université de Montpellier II, October 2013.
- [GAI14] Gaillard J., Venault L., Calvet R., Del Confetto S., Clavier N., Podor R., Odorico M., Pellequer J. L., Vigier N., Moisy P., Effect of hydration and thermal treatment on ceria surface using non-intrusive techniques, Journal of Nuclear Materials, 2014, **444**, 359–367
- [GRE82] Gregg, S. J. & Sing, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity, 1982.
- [GUY73] Guymont M., Livage J., Mazières C., Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 1973,**96**, 161.
- [HAS95] Haschke J. M., Ricketts T. E., Plutonium dioxide storage: Conditions for preparation and handling. 1995.
- [HAS97] Haschke J. M., Ricketts T. E., Adsorption of water on plutonium dioxide. Journal of Alloys and Compounds, 1997, **252**(1-2) :148–156.
- [HAS99] Haschke, J. M. & Allen, T. H. Interactions of Plutonium Dioxide with Water and Oxygen-Hydrogen Mixtures, Los Alamos National Laboratory: 1999.
- [HAS00] Haschke J. M., Allen T. H., Morales L. A., Reaction of plutonium dioxide with water: Formation and properties of PuO_{2+x}. Science, 2000,**287**(5451):285–287.
- [HEI66] Heitner-Wirguin C., Albu-Yaron A., Journal Inorganic and Nuclear Chemistry, 1966, **28**, 2379
- [HEI03] Heisbourg G., Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO₂ et des solutions solides Th_{1-x}MxO₂ (M = U, Pu), thèse de doctorat, 2003, Université Paris XI
- [HIN08] Hingant N., Synthèse, frittage et caractérisation de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV) : Influence de la méthode de préparation du précurseur, Thèse de doctorat, 2008, Université Paris XI
- [HIR05] Hiroki, A. & LaVerne, J. A. Decomposition of Hydrogen Peroxide at Water–Ceramic Oxide Interfaces. J. Phys. Chem. B, 2005,**109**, 3364–3370.
- [JEN65] Jenkins I.L., Moore F.H., Waterman M.J., J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, **27**, 81-87
- [JOS00] Joseph K., Sridharan R., Gnanasekaran T., J. Nucl. Mater., 2000, **281**, 129-139.

- [KAL90] Kalashnikov, N.A. *et al.* Experimental study of the alpha radiolysis of water vapor. *Sov. At. Energy*, 1990, **69**, 567-571.
- [KIS69] Kiselev, A. V.; Yashin, Y. I. *Gas-adsorption chromatography*; Plenum Press: London, 1969.
- [KOZ84] Kozlova R.D., Karelin A.I., Lobas O.P., Matyukha V.A., *Radiokhimiya*, 1984,**26**(3), 311-316.
- [KUD08] Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **38**, 253–278.
- [LAV96] Lavalley J. C., Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catal. Today*, 1996, **27**(3-4) ; 377.
- [LAV02] LaVerne J. A., Tandon L., H-2 production in the radiolysis of water on CeO₂ and ZrO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(2):380–386.
- [LAV03] LaVerne J. A., Tandon L., H₂ Production in the Radiolysis of Water on UO₂ and Other Oxides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(49):13623–13628, 2003.
- [LEC11] Le Caër, S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation. *Water*, 2011, **3**, 235–253.
- [LOO70] Loopstra B. O.; *J. Appl. Cryst.*, 1970, **3**; 94.
- [MAC96] Machuron-Mandard X., Madic C., *J. Alloys Compd.*, 1996, **235**, 216–224.
- [MOH14] Mohammadi-Jam S., Waters K.E., *Inverse gas chromatography applications: A review*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014 **212**, 21–44.
- [MOR99] Morales, L. A., Haschke, J. M. & Allen, T. H. Kinetics of Reaction Between Plutonium Dioxide and Water at 25 C to 350 C: Formation and Properties of the PuO_{2+x} Phase, Los alamos National laboratory, 1999.
- [MOS10] Mostafavi, M.; Lampre, I. An Overview of Solvated Electrons: Recent Advances. In *Recent Trends in Radiation Chemistry*. Wishart, J. F; Rao, B. S. M.; Eds.; World Scientific: Singapore, 2010, 21-58.
- [MYE56] Myers M.N., Thermal Decomposition of Plutonium (IV) Oxalate and Hydrofluorination of Plutonium (IV) Oxalate and Oxide, U.S.A.E.C, document HW 45128 (1956)
- [NIP11] Nipruk O. V., Knyazev A. V., Chernorukov G. N., Pykhova Yu. P., Synthesis and Study of Hydrated Uranium (VI) Oxides, UO₃·nH₂O, *Radiochemistry*, 2011, Volume **53**, Issue 2, pp 146–150
- [ORR15] Orr R. M., Sims H. E., Taylor R. J., A review of plutonium oxalate decomposition reactions and effects of decomposition temperature on the surface area of the plutonium dioxide product. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **465**, 756–773.

- [PAF03] Paffett M. T, Kelly D., Joyce S. A, Morris J., Veirs K.. A critical examination of the thermodynamics of water adsorption on actinide oxide surfaces. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, **322**(1), :45–56.
- [PAR97] Park, S.-J., & Brendle, M. (1997). London Dispersive Component of the Surface Free Energy and Surface Enthalpy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, **188**(2), 336–339.
- [PET01] Petrik N. G., Alexandrov A. B., Vall A. I., Interfacial Energy Transfer during Gamma Radiolysis of Water on the Surface of ZrO₂ and Some Other Oxides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(25):5935–5944.
- [RAS69] Rasmussen R. H., "Ceramic Properties of PuO₂," U.S. DOE Report ARH-1153, Atlantic Richfield Hanford Company, Richland, WA, 1969.
- [ROT04] Rotureau, P. Etude de la radiolyse de l'eau en milieu poreux, 2004.
- [RUD82] Rudzinski W., Jagiello J., Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces, evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption, *J. Colloid & Interface Sci.*, 1982, **87**, 478-491.
- [SEI10] Seibert, A., Gouder, T. & Huber, F. Interaction of PuO₂ thin films with water. *Radiochimica Acta*, 2010, **98**, 647–657.
- [SIL10] Sylver G., Plutonium Oxalates as Sources of Plutonium Dioxide, LA-UR-10-02596, 2010
- [SIM13] Sims H. E., Webb K. J., Brown J., Morris D, Taylor R. J., Hydrogen yields from water on the surface of plutonium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **437**(1-3):359–364.
- [SPI90] Spinks, J. W. T. Woods, R. J. An introduction to radiation chemistry, John Wiley & sons: 1990.
- [STA68] Stakebake J. L., Dringman M.R., "Hygroscopicity of Plutonium Dioxide," U.S., DOE Report RFP-1056, The Dow Chemical Company, Golden, CO, 1968.
- [STA71] Stakebake, J. L. The storage behavior of plutonium metal, alloys, and oxide: A review. *Journal of Nuclear Materials*, 1971, **38**, 241–259.
- [STA73] Stakebake, J. L. & Steward, L. M. Water vapor adsorption on plutonium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1973, **42**, 328–333.
- [STA93] Stakebake, J. L., Larson, D. T. & Haschke, J. M. Characterization of the plutonium-water reaction II: Formation of binary oxide containing Pu(VI). *J. Alloy. Compd.*, 1993, **202**, 251–263.
- [SUB69] Subramanian M., Singh R.N., Sharma H.D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 3789-3790.

- [TIE10] Thiebaud, J., Thévenet, F. & Fittschen, C. OH Radicals and H₂O₂ Molecules in the Gas Phase near to TiO₂ Surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3082–3088.
- [TIS07] Tisserand C., Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines : influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie, Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2007.
- [TIS09] Tisserand C., Calvet R., Patry S., Galet L., Dodds J. A., Comparison of two techniques for the surface analysis of alumina (Al₂O₃): Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration ((IGC-FC) and Dynamic Vapor Sorption (DVS), *Power Technol.*, 2009; **190**(1-2), 53.
- [THI87] Thiel P.A., Madey T.E., *Surf. Sci. Reports*, 1987, **7**, 211–385.
- [THI10] Thiebaud, J., Thevenet, F. Fittschen, C., OH Radicals and H₂O₂ Molecules in the Gas Phase near to TiO₂ Surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3082–3088.
- [VAL00] Valdivieso F., Pijolat M., Soustelle M., Jourde J., Reduction of uranium oxide U₃O₈ into uranium dioxide by ammonia FV-14th IRS Budapest-2000
- [VLA02] Vladimirova M. V., Kulikov I. A., Formation of H₂ and O₂ in Radiolysis of Water Sorbed on PuO₂. *Radiochemistry*, 2002, **44**(1):86–90.
- [VLA06] Vladimirova, M.V. Physicochemical characteristics and radiation-chemical processes in the system PuO₂-sorbed water. *Radiochemistry*, 2006, **48**, 403-408.
- [VEN18] Venault L., Deroche A., Gaillard J., Lemaire O., Budanova N., Vermeulen J., Maurin J., Vigier N., Moisy P., Dihydrogen H₂ steady state in alpha radiolysis of water adsorbed on PuO₂ surface, *j.radphyschem.*2018, **09**, 22
- [YOU67] Young, J. F.; Humidity control in the laboratory using salt solutions—a review. *J. Appl. Chem.*, 1967, **17**, 241-245.
- [ZIE13] Ziegler J.F., SRIM –The Stopping and Range of Ions in Matter, 2013, <<http://www.srim.org/>>.

Annexes

I. Technique expérimentale de CGI

La chromatographie gazeuse inverse consiste à placer le matériau à analyser, constituant la phase stationnaire dans une colonne chromatographique. La phase mobile correspond à des sondes moléculaires connues, soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide. Dans ce dernier cas, la sonde est vaporisée au niveau de l'injecteur, avant son introduction dans la colonne. Ces colonnes sont fabriquées au laboratoire avant chaque expérience. Elles mesurent de l'ordre de dix centimètres pour un diamètre de $\frac{1}{4}$ de pouce US, soit 6,35 millimètres.

Les colonnes sont préparées dans des tubes en acier inoxydable. Elles sont composées de deux bouchons de cotons de verre aux extrémités afin d'éviter toutes disséminations de la poudre à l'extérieur et du matériau d'étude au centre. Afin d'éviter l'apparition de chemins préférentiels, le matériau est homogénéisé dans la colonne par vibration puis tassé entre les deux bouchons. La Figure 84 représente les colonnes utilisées dans l'étude.

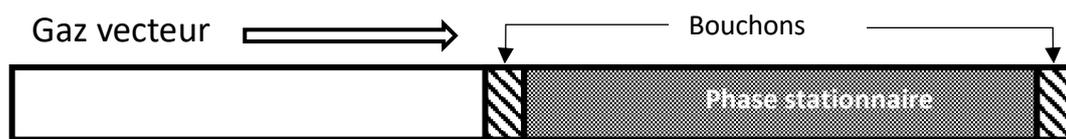


Figure 84 - Schémas représentatif des colonnes utilisées dans cette étude

Une fois les colonnes fabriquées, celles-ci sont « montées » sur l'appareillage chromatographique, puis conditionnées durant une nuit à une température de 20°C au-dessus de la température d'analyse maximale envisagée sous balayage d'hélium qui est le gaz vecteur. Ce conditionnement a deux objectifs. Tout d'abord il permet d'éliminer l'excédent d'eau qui pourrait endommager les détecteurs, cet excédent d'eau est composé d'eau physisorbées exclusivement, supposé ne pas contribuer aux mécanismes d'évolution de surface ^[GAI13]. Ce conditionnement sert aussi à éliminer les impuretés organiques qui peuvent être présentes à la fois sur l'échantillon mais surtout dans le coton de verre. En effet il a été observé la présence de quantités non négligeables d'impuretés sur le coton de verre grâce à la grande sensibilité du détecteur utilisé (FID).

Avant le début de chaque analyse, le débit de gaz vecteur est contrôlé et ajusté, et la perte de charge de chaque colonne est mesurée. Cette perte de charge est intégrée dans le calcul du débit corrigé nécessaire au calcul de l'énergie de surface γ_s^d . La perte de charge dépend du débit initial de gaz vecteur, de la quantité de poudre dans la colonne et de la granulométrie de la poudre. La perte de charge est déterminée par la pression mesurée dans l'injecteur en amont de la colonne, à travers le septum. La perte de charge

de charge est minimisée car elle entraîne des risques de fuites dans le système, notamment dans l'injecteur.

La Figure 85 récapitule les pertes de charges mesurées pour chaque colonne en fonction de la masse de d'oxyde de thorium, et ne montre pas de tendance particulière.

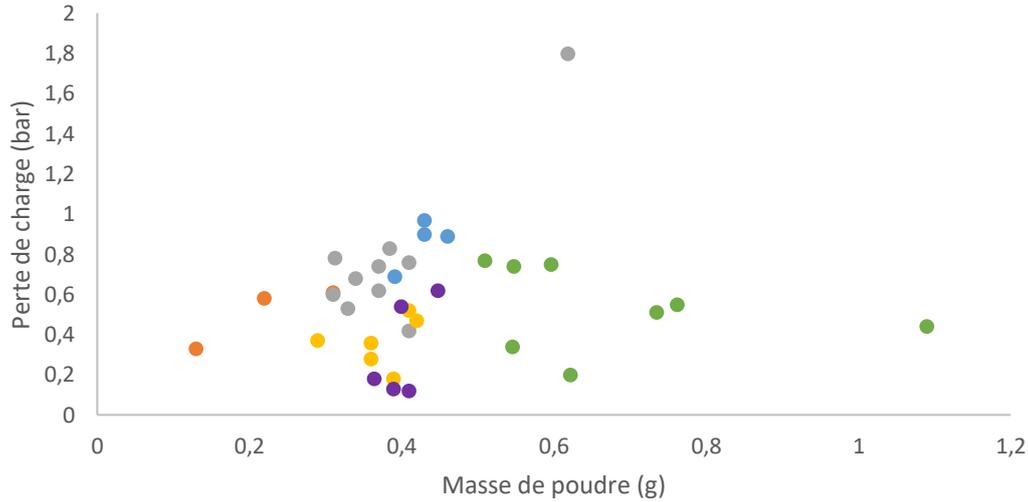


Figure 85 – Evolution de la perte de charge en fonction de la masse de poudre dans la colonne pour les différents lots étudié pour un débit de gaz vecteur de $25\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une température d'analyse de 80°C . (ThO₂-A : ● ; ThO₂-B : ● ; ThO₂-C : ● ; ThO₂-D : ● ; ThO₂-E : ● ; ThO₂-F : ● ; ThO₂-G : ●)

II. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristalline des échantillons d'oxyde de thorium et d'uranium.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un montage Bragg-Brentano sur un goniomètre de diamètre 600mm. Les rayons X sont fournis par une source de cuivre de longueur d'onde $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. Les poudres échantillons sont positionnées sur une plaque de métal et recouverte d'un dôme pour éviter la contamination de l'appareil. Ce dispositif peut entraîner des pics parasites. Par exemple le dôme se reconnaît par un massif important pour des angles 2θ entre 5 et 20° .

Les diffractogrammes ont été enregistrés dans le mode θ - 2θ entre 5 et 120° avec des pas de $0,0162^\circ$, pour une durée d'analyse de 2h.

L'affinement des paramètres de maille a été réalisé par le logiciel JANA2006 en utilisant un affinement de type Le Bail. Les pics sont modélisés avec une fonction de type pseudo voigt. L'utilisation des largeurs de pics permet de remonter à la taille des

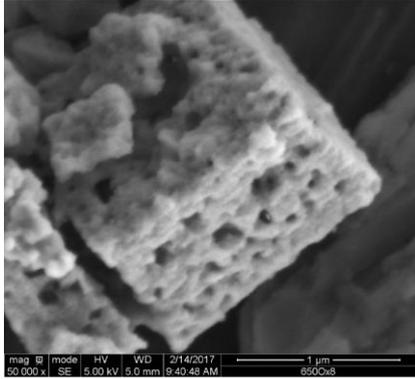
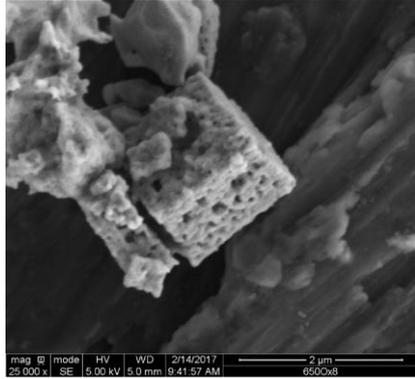
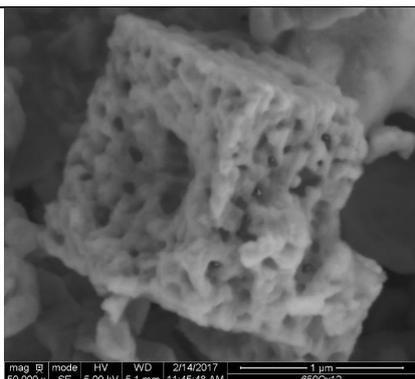
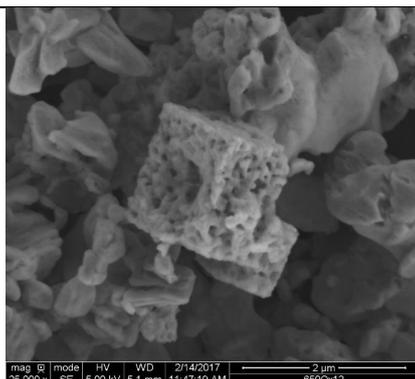
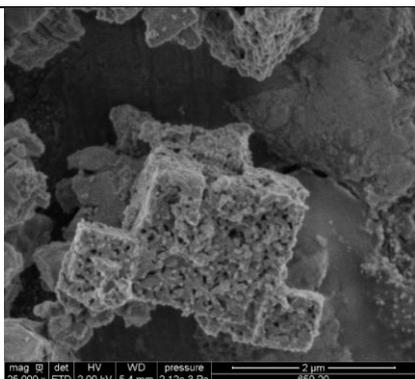
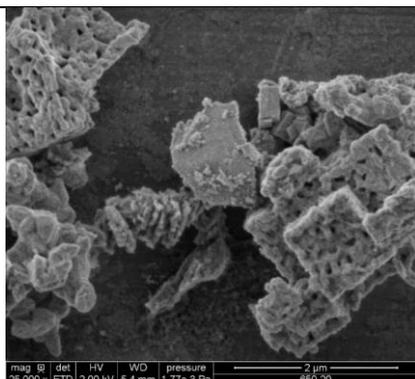
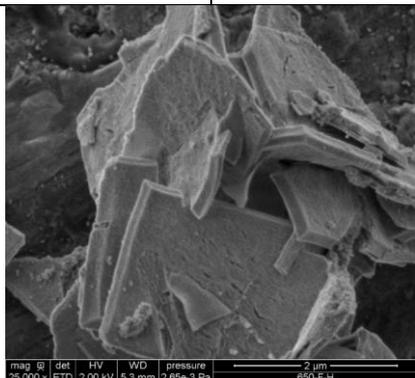
$$t = \frac{k \times \lambda}{H \times \cos \theta} \quad \text{Équation 35}$$

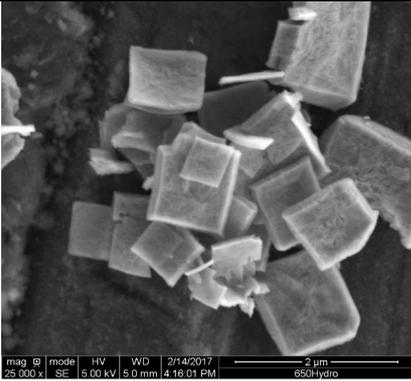
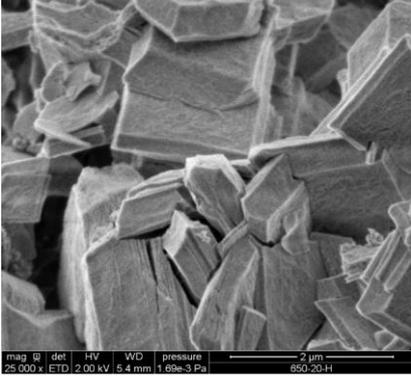
Où t est donc la taille des cristallites (en Å), λ la longueur d'onde du rayonnement X en Å, H la largeur à mi-hauteur pour le pic considéré et $\cos \theta$ l'angle du pic.

III. Résultats supplémentaires en MEBE

Ci-dessous sont présentés les clichés MEBE de plusieurs échantillons de dioxyde de thorium préparé par calcination à différentes températures d'oxalates de thorium convertis durant différentes durées. Certains de ces oxalates ont été préalablement traités chimiquement en suivant la méthodologie présentée.

ThO ₂ -A (conversion d'un oxalate fraîchement préparé)	Calcination à 650°C		
	Calcination à 800°C		

ThO ₂ -B (oxalate stocké 8 mois)	Calcination à 650°C		
ThO ₂ -C (oxalate stocké 16 mois)	Calcination à 650°C		
ThO ₂ -B (oxalate stocké 20 mois)	Calcination à 650°C		
ThO ₂ -TC-0 (traitement d'un oxalate frais)			

<p>ThO₂-TC-16 (traitement d'un oxalate stocké 16 mois)</p>	
<p>ThO₂-TC-20 (traitement d'un oxalate stocké 20 mois)</p>	

Résumé

Les oxydes d'actinides sont des matériaux hygroscopiques. L'adsorption de l'eau à leurs surfaces est susceptible d'entraîner des modifications quant à la nature ou à son état. Dans le cas des oxydes à fort débit de dose, viennent s'ajouter les effets de radiolyse de l'eau, entraînant sa décomposition et générant du dihydrogène. Ces deux aspects : étude de surface et radiolyse de l'eau ont été étudiés ici.

L'étude de la génération de dihydrogène par radiolyse de l'eau adsorbée à la surface a montré que cette génération atteint une concentration stable au bout de plusieurs heures. Cet état stationnaire a été très peu observé, et est absent dans le cas d'humidité importante. Un conditionnement dans une atmosphère contenant du dihydrogène a permis d'observer la consommation du dihydrogène. Ces expériences ont permis de proposer un modèle cinétique basé sur deux réactions de production et de consommation de dihydrogène. La première correspond à la décomposition de l'eau sous l'effet du rayonnement et la seconde à l'oxydation de H_2 . Pour la seconde il est suspecté une réduction partielle du dioxyde avec la formation d'une phase sous-stœchiométrique en surface, cependant aucune technique d'analyse de surface n'a permis de mettre en évidence formellement cette phase.

La chromatographie gazeuse inverse est une technique peu intrusive vis-à-vis des couches d'eau adsorbée du fait des faibles températures et pressions mises en jeu et de l'absence de dépôt d'énergie. Cette technique a été employée sur des oxydes de thorium et d'uranium. Sur oxyde de thorium, il a été observé un impact de la température de calcination, avec un maximum d'énergie de surface pour une calcination à 650°C. Par ailleurs, il a été montré que la déshydratation de l'oxalate de thorium au fil du temps, impacte la structure de ce sel. Ce phénomène conduit à une modification du dioxyde de thorium après calcination. Cette modification se répercute sur la surface de l'oxyde final par une chute de l'énergie de surface et par une modification sur la répartition des sites d'adsorption en surface. Néanmoins un traitement chimique de l'oxalate permet de retrouver la réactivité de surface et une distribution des sites d'adsorption. L'hydratation de la surface montre une augmentation de l'énergie de surface, mais cette augmentation n'est observée que pour des hydratations de longues durées.

Mots clés : adsorption d'eau, radiolyse, plutonium, chromatographie gaz inverse, thorium, uranium

Abstract

Actinide oxides are hygroscopic materials. The adsorption of water on their surfaces is likely to cause changes in the nature or condition. In the case of oxides with a high dose rate, the effects of radiolysis of the water causes the decomposition of water and generates hydrogen. These two aspects: surface study and radiolysis of water have been studied here.

The study of the generation of dihydrogen by radiolysis of water adsorbed on the surface has shown that this linear generation in the early stages reaches a stable concentration after several hours. This stationary state has been very little observed, and is absent in the case of significant humidity. Conditioning in a dihydrogen-containing atmosphere made it possible to highlight a reaction of consumption of dihydrogen by the material. These experiments led to the emergence of a kinetic model based on two reactions of production and consumption of dihydrogen. The first corresponds to the decomposition of the water under the effect of the radiation, and for the second it is suspected a partial reduction of the surface with the formation of a sub-stoichiometric phase on the surface, however no technique of analysis of surface has not formally highlighted this phase.

Inverse gas chromatography is a technique that is not very intrusive with respect to the adsorbed water layers because of the temperatures and pressures involved and the absence of energy deposition. This technique has been used on oxides of thorium and uranium. On thorium oxide, this results in an impact of the calcination temperature, with a maximum of surface energy for calcination at 650 ° C. In addition, it has been shown that the preparation of thorium dioxide can impact the state of its surface. Indeed, it has been observed dehydration of thorium oxalate over time, impacting the structure of the latter. This modification affects the surface of the final oxide by a drop-in surface energy and a change in the distribution of surface adsorption sites. Nevertheless, a chemical treatment of oxalate makes it possible to recover the surface reactivity and a distribution of the adsorption sites. The hydration of the surface shows an increase in surface energy, but this increase is observed only for hydrations of long duration.

Keywords: water sorption, radiolysis, plutonium, inverse gas chromatography, thorium, uranium