



**HAL**  
open science

**SYNTHESE PAR DENITRATION THERMIQUE  
AVANCEE EN PRESENCE D'ADDITIFS  
ORGANIQUES D'OXYDES D'ACTINIDES DEDIES A  
LA FABRICATION DE MOX (GEN IV)**

Martin Leblanc

► **To cite this version:**

Martin Leblanc. SYNTHESE PAR DENITRATION THERMIQUE AVANCEE EN PRESENCE D'ADDITIFS ORGANIQUES D'OXYDES D'ACTINIDES DEDIES A LA FABRICATION DE MOX (GEN IV). Autre. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONT025 . tel-03191611

**HAL Id: tel-03191611**

**<https://theses.hal.science/tel-03191611>**

Submitted on 7 Apr 2021

**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

En Chimie séparative, matériaux et procédés  
École doctorale Sciences Chimiques Balard

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternative (CEA)  
Direction de l'Énergie Nucléaire (DEN)  
Département de recherche sur les procédés pour la Mine et le Recyclage du Combustible (DMRC)

## SYNTHESE PAR DENITRATION THERMIQUE AVANCEE EN PRESENCE D'ADDITIFS ORGANQUES D'OXYDES D'ACTINIDES DEDIES A LA FABRICATION DE MOX (GEN IV)

Présentée par Martin LEBLANC

Le 10/04/2020

Sous la direction de Xavier Deschanel  
et encadré par le Dr Thibaud Delahaye, le Dr Gilles Leturcq et la Dr Eléonore Welcomme

Devant le jury composé de

Thierry BROUSSE, Professeur, Université de Nantes

Rapporteur

Philippe TAILHADES, Directeur de recherche, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Rapporteur

André AYRAL, Professeur, Université de Montpellier

Président de jury

Fabrice Mauvy, Professeur, Université de Bordeaux

Examineur

Xavier DESCHANELS, Directeur de recherche, ICSM

Directeur de Thèse

Gilles LETURCQ, Docteur HDR, CEA

Co-encadrant

Caroline TARDIVAT, Docteur, Saint-Gobain

Invité

Thibaud DELAHAYE, Docteur, CEA

Co-encadrant invité

Eléonore WELCOMME, Docteur, CEA

Co-encadrant invité



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER

« Ce n'est pas le doute, c'est la certitude qui rend fou. »

Friedrich Nietzsche

# Remerciements

J'exprime ma reconnaissance à l'ensemble de mon jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux : Thierry Brousse, Philippe Tailhades, André Ayrat, Fabrice Mauvy et Caroline Tardivat.

Ma thèse n'aurait pas été la même sans l'encadrement dont j'ai bénéficié.

Je tiens particulièrement à exprimer ma gratitude à Gilles Leturcq, qui a encadré cette thèse au quotidien. Il a été plus qu'un encadrant pour moi. Je le remercie donc pour sa contribution à me faire progresser en tant que jeune scientifique et en tant que jeune homme. L'Histoire se souviendra des nombreuses heures à travailler ensemble au laboratoire et au bureau, ainsi que les sorties (randonnée, billard, vélo, ....).

J'exprime ma profonde reconnaissance à Thibaud Delahaye pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe, pour l'aide et le soutien qu'il a su m'apporter quotidiennement et, plus particulièrement, dans les moments les plus difficiles. L'Histoire se souviendra de nos discussions à vélo, des trajets pour aller à la cantine (au soleil comme sous la pluie) ainsi que les sorties (randonnée, billard, vélo ....).

Je remercie Eléonore Welcomme, ma colocatrice de bureau, pour son accompagnement au quotidien, ses conseils avisés et sa passion. Je tenais à t'exprimer ma reconnaissance pour ton aide et ton soutien. L'Histoire se souviendra de nos runs EXAFS à Soleil, de ma collection de figurines McDo sur mon bureau, de nos discussions dans le bureau, ...

Je souhaite exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, Xavier Deschanel. Son dynamisme et ses précieux conseils scientifiques ont été des atouts majeurs dans l'accomplissement de ce travail. Merci pour les libertés de travail dont j'ai pu disposer et surtout un grand merci pour la confiance qu'il m'a accordée.

Il me tient à cœur de remercier Sarah et Corine sans qui ce travail n'aurait pu être ce qu'il est aujourd'hui... Merci pour votre participation active et votre disponibilité au quotidien, pour les nombreuses manipulations réalisées ensembles ainsi que tous les moments partagés.

La recherche est un travail d'équipe. Un grand merci à l'ensemble du personnel du LCAR ou LPCA pour leur accueil, leur gentillesse et leur contribution à mes travaux. Au-delà des aspects scientifiques, vous avez tous contribué à faire de ces trois années une aventure humaine très enrichissante. Un grand merci à Laurent, Jérémie, Aurélie, Jean-Philippe, Patrick, Jean-Marc, Jackie, Emilie, Mireille, Virginie, Julie, Benedict, Nadia. Je remercie aussi l'ensemble des membres de l'aile opposée du bâtiment le LFC et ceux du L6 qui m'ont très bien accueilli.

Je souhaite consacrer une partie de ces remerciements à mes amis du 399 et de Marcoule avec qui j'ai partagé mes pauses déjeuner et de bons moments. J'ai fait de belles rencontres pendant ma thèse : Vinchenté, mon Nico d'amour, Popol, Julietta, le petit Lenaïc, Manu, Serge (du bâtiment 400), Brandon, Blaise, Arnaud, Séverin, Emeline, Lucas, Fabien, Thomas et tous les autres que j'aurais oublié.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce travail: Christophe, Pascal, les équipes de Soleil, du CEMTHI et à toutes celles et ceux que j'ai oubliés de mentionner.

Je vous remercie, chères coloc (Totor, mon petit Amaury et Alexou) de Tresques, pour tous ces beaux moments partagés, pour nos soirées dans le salon à parler de tout et de rien, pour nos escapades dans les restaurants et pour toutes nos folies qui apportaient un peu de piquant à mon



quotidien (faire des raviolis à minuit, regarder des émissions télé inoubliables,...). À l'aube de ma vie d'adulte, cette colocation m'aura beaucoup appris. Mais, j'ai surtout appris qu'une grande amitié peut se construire au quotidien.

Je n'oublie pas mes colocatrices d'Orsan Camille, Marion et Trang. Merci pour tous ces moments passés à discuter et à prendre l'apéro (surtout des mojitos). Sans oublier que grâce à vous j'ai découvert les Marseillais contre le reste du monde, une émission qui restera inoubliable ;).

Je souhaite aussi remercier tous mes très chers amis pour leur soutien et leur disponibilité à n'importe quelle heure du jour et de la nuit, peu importe les différents continents où nous étions tous.

J'ai finalement une pensée affectueuse pour tous mes proches, mes derniers remerciements leurs sont adressés. Merci à ma famille bien entendu qui m'a toujours soutenu, d'une façon ou d'une autre, dans tout ce que j'ai pu entreprendre.

# SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>27</b>
<b>CHAPITRE 1. BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>29</b>
1.1. PASSAGE EN REVUE DES VOIES DE CONVERSION ACTUELLES .....	29
1.2. LES VOIES D'ENCAPSULATION DE SOLUTIONS CATIONIQUES DANS UN POLYMERE APPLIQUEES A LA SYNTHESE D'OXYDES.....	30
1.2.1. <i>Préparation de la solution</i> .....	31
1.2.1.1 Le milieu réactionnel (solution et cations).....	31
1.2.1.2 Le complexant.....	32
1.2.1.3 Monomère/agent réticulant .....	32
1.2.1.4 Initiateur.....	33
1.2.1.5 Bilan sur la préparation des solutions .....	35
1.2.2. <i>Gélification de la solution</i> .....	37
1.2.2.1 Caractérisation du gel .....	37
1.2.3. <i>Déshydratation du gel en xérogel</i> .....	38
1.2.3.1 Caractérisation du xérogel .....	38
1.2.3.2 Conversion du xérogel en oxyde.....	40
1.2.3.2.1 Influence de l'atmosphère.....	40
1.2.3.2.2 Suivi du passage du xérogel à l'oxyde par spectroscopie infrarouge .....	41
1.2.3.2.3 Influence de la nature des précurseurs métalliques sur la conversion du xérogel en oxyde .....	43
1.2.3.2.4 Effet ratio monomère/sel.....	44
1.2.3.2.5 Proposition de mécanismes réactionnels.....	47
1.2.4. <i>Oxyde formé après conversion du xérogel</i> .....	50
1.2.4.1 Vérification par diffraction des rayons X de l'obtention des phases visées.....	50
1.2.4.2 Observation de la morphologie des oxydes formés par microscopie électronique à balayage .....	55
1.2.4.3 Observation morphologique par microscopie électronique en transmission .....	57
1.2.4.4 Surface spécifique.....	58
1.2.4.5 Densité .....	58
1.2.5. <i>Conclusion sur la voie synthèse par encapsulation de la solution au sein d'un         polymère</i> .....	60
<b>CHAPITRE 2. APPLICATION DE LA VOIE D'ENCAPSULATION DE LA SOLUTION AU SEIN D'UN POLYMERE A DES SYSTEMES A BASE D'ACTINIDES (U ET PU)</b> .....	<b>63</b>

2.1.	ADAPTATION DE LA SYNTHÈSE NPG AUX CONTRAINTES DES ACTINIDES SUR UN SYSTÈME SIMULANT.....	63
2.1.1.	<i>Synthèse et caractérisation d'un oxyde de type <math>Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}</math> par voie NPG en vue d'une comparaison avec les oxydes synthétisés par la voie modifiée</i> .....	64
2.1.1.1	Description de la synthèse .....	64
2.1.1.2	Caractérisation de l'oxyde obtenu .....	66
2.1.1.2.1	Diffraction des rayons X.....	66
2.1.1.2.2	Observations morphologiques par microscopie.....	68
2.1.1.2.3	Surface spécifique déterminée par la méthode BET et densité.....	70
2.1.1.2.4	Granulométrie .....	71
2.1.2.	<i>Validation des conditions expérimentales en vue d'une transposition au système à base d'actinides</i> .....	73
2.2.	SYNTHÈSES PAR DENITRATION THERMIQUE AVANCÉE EN PRÉSENCE D'ADDITIFS ORGANIQUES D'OXYDES D'ACTINIDES .....	75
2.2.1.	<i>Présentation du mode de synthèse</i> .....	76
2.2.1.1	Synthèse d'oxydes $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ et $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$ .....	76
2.2.2.	<b>SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'OXYDES MIXTES À BASE D'ACTINIDES</b> .....	78
2.2.2.1	Caractérisation des solutions initiales par UV/Visible.....	78
2.2.2.2	Caractérisation des oxydes par diffraction des rayons X sur poudre .....	79
2.2.2.2.1	Oxydes obtenus après calcination sous atmosphère oxydante .....	79
2.2.2.2.2	Oxydes obtenus après calcination sous atmosphère réductrice.....	83
2.2.2.3	Caractérisation des oxydes par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	89
2.2.2.3.1	Seuil $L_{III}$ du cérium .....	89
2.2.2.3.2	Seuil $L_{III}$ de l'uranium.....	94
2.2.2.3.3	Seuil $L_{III}$ du plutonium.....	101
2.2.2.3.4	Conclusion des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	104
2.2.2.4	Caractérisation physico-morphologique des oxydes.....	105
2.2.2.4.1	Morphologie.....	105
2.2.2.4.2	Surface spécifique .....	106
2.2.2.4.3	Granulométrie .....	107
2.2.3.	<i>Conclusion</i> .....	108
<b>CHAPITRE 3.</b>	<b>COMPREHENSION DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS DE LA VOIE ADOA</b> .....	<b>109</b>
3.1.	MISE EN ÉVIDENCE DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS LORS DU PASSAGE DE LA SOLUTION AU XÉROGEL.....	109
3.1.1.	<i>Résultats des caractérisations (solution, gel et xérogel)</i> .....	109

3.1.1.1	Spectrophotométrie UV-visible .....	110
3.1.1.2	Spectroscopies Infrarouge et Raman.....	112
3.1.1.2.1	Spectroscopie Infrarouge sur la solution.....	112
3.1.1.2.2	Spectroscopie Infrarouge sur le gel.....	113
3.1.1.2.3	Spectroscopie infrarouge sur les xérogels.....	114
3.1.1.3	Spectroscopie d'absorption des rayons X .....	115
3.1.1.3.1	XANES .....	116
3.1.1.3.2	EXAFS.....	118
3.1.1.3.3	Bilan sur l'étude XAS des solutions, gels et xérogels .....	129
3.1.1.4	Analyse des gaz .....	130
3.1.2.	<i>Elucidation des mécanismes réactionnels impliqués dans les étapes menant de la solution au xérogel.....</i>	<i>131</i>
3.2.	CALCINATION DU XEROGEL.....	132
3.2.1.	<i>Résultats des caractérisations menées lors de l'étape de calcination .....</i>	<i>132</i>
3.2.1.1	Analyse thermogravimétrique.....	132
3.2.1.2	Spectroscopie infrarouge sur les intermédiaires .....	135
3.2.1.3	Analyse des gaz émis lors de la calcination.....	139
3.2.1.4	Diffraction des rayons X en température sur le xérogel .....	140
3.2.1.5	Morphologie du xérogel.....	140
3.2.2.	<i>Proposition d'un mécanisme réactionnel de calcination.....</i>	<i>142</i>
3.3.	CONCLUSION SUR LA PHENOMENOLOGIE DE LA VOIE ADOA .....	142
<b>CHAPITRE 4. OPTIMISATION DE LA VOIE DE SYNTHESE ADOA .....</b>		<b>145</b>
4.1.	OPTIMISATION DE LA SYNTHESE EN INACTIF .....	145
4.1.1.	<i>Influence du choix du monomère et du réticulant.....</i>	<i>145</i>
4.1.1.1	Nature du monomère.....	145
4.1.1.2	Nature du réticulant.....	146
4.1.2.	<i>Ajout d'un polymère (modification de la morphologie).....</i>	<i>147</i>
4.1.3.	<i>Modification de l'initiateur .....</i>	<i>148</i>
4.1.4.	<i>Synthèse optimisée pour la transposition à la synthèse des oxydes d'actinides .</i>	<i>148</i>
4.2.	TRANSPOSITION DES AMELIORATIONS AUX SYSTEMES U/PU.....	149
4.2.1.	<i>Description de la synthèse ADOA optimisée appliquée aux systèmes à base d'actinides .....</i>	<i>149</i>
4.2.2.	<i>Résultats et comparaison des voies ADOA et ADOA optimisée jusqu'à la formation du xérogel.....</i>	<i>151</i>
4.2.2.1	Spectrophotométrie UV-visible .....	151
4.2.2.2	Spectroscopie Infrarouge .....	153

4.2.2.3	Spectroscopie d'absorption des rayons X .....	153
4.2.2.3.1	XANES .....	153
4.2.2.3.2	EXAFS .....	154
4.2.2.4	Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	154
4.2.2.5	Morphologie du xérogel.....	158
4.2.3.	<i>Etude de la calcination du xérogel pour former l'oxyde</i> .....	158
4.2.3.1	Analyse thermogravimétrique.....	158
4.2.4.	<i>Oxydes</i> .....	159
4.2.4.1	Diffraction des rayons X.....	159
4.2.4.2	Spectroscopie d'absorption des rayons X .....	161
4.2.4.2.1	XANES .....	161
4.2.4.2.2	EXAFS .....	162
4.2.4.3	Observations par microscopie.....	166
4.2.4.4	Surface spécifique et teneur carbone des poudres oxyde obtenues.....	168
4.2.5.	<i>Conclusion</i> .....	171
<b>CHAPITRE 5. ASPECTS PROCÉDES ET PREMIER ESSAI DE MISE EN FORME ...</b>		<b>173</b>
5.1.	VERS UN PROCÉDE CONTINU .....	173
5.1.1.	<i>Modification du rapport monomère sur réticulant</i> .....	173
5.1.2.	<i>Modification du pluronic®</i> .....	174
5.1.3.	<i>Proposition d'un procédé continu</i> .....	175
5.2.	PREMIERE ETUDE DES EFFETS DE LA RADYOLISE ALPHA .....	176
5.2.1.	<i>Description de l'étude des effets de radiolyse alpha</i> .....	176
5.2.2.	<i>Radiolyse externe des intermédiaires de la voie de synthèse ADOA</i> .....	179
5.2.2.1	Radiolyse de la solution.....	179
5.2.2.2	Radiolyse du gel.....	181
5.2.2.3	Radiolyse du xérogel.....	182
5.2.3.	<i>Radiolyse interne via la synthèse en <math>U_{1-x}Am_xO_{2-\delta}</math></i> .....	183
5.3.	MODIFICATION DES CONDITIONS DE CALCINATION POUR UNE MEILLEURE GESTION DES GAZ .....	185
5.4.	PREMIER ESSAI DE MISE EN FORME .....	186
5.5.	CONCLUSION SUR LES ASPECTS PROCÉDES .....	189
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>191</b>
<b>REFERENCES .....</b>		<b>195</b>
<b>ANNEXES.....</b>		<b>207</b>

**RESUME.....219**  
FRANÇAIS.....219  
ANGLAIS .....219

## Liste des figures

---

Figure 1 : schéma générique de la synthèse par encapsulation de la solution au sein d'un polymère [26].	30
Figure 2 : a) représentation d'une molécule d'EDTA. b) acide citrique et mode de complexation supposé [67].	32
Figure 3 : molécule d'acrylamide.	32
Figure 4 : molécule d'acide méthacrylique.	33
Figure 5 : molécule d'acide acrylique.	33
Figure 6 : molécule de N, N'-Méthylènebis(acrylamide).	33
Figure 7 : mécanisme de polymérisation à l'aide de l'APS [68].	34
Figure 8 : mécanisme d'ignition de l'AIBN [69].	34
Figure 9 : mécanisme d'ignition du TEMED avec l'APS [70].	35
Figure 10 : schéma de la polymérisation d'une solution nitrique contenant de l'acrylamide (AM) et du N, N'-Méthylènebis(acrylamide) (MBAM) [48].	37
Figure 11 : modèle de structures de l'évolution de la réaction de la solution sulfurique au gel via une polymérisation du système AM/MBAM [45].	37
Figure 12 : spectres infrarouges du gel de la méthode PPM (Tableau 1). A : acide acrylique ; B : acide acrylique contenant les cations avant polymérisation, et ; C : gel obtenu à l'aide du persulfate [38].	38
Figure 13 : spectres infrarouges du xérogels obtenus par la méthode PPM (Tableau 1) [38]. a) xérogel contenant du Zn. b) xérogel contenant du manganèse. c) xérogel contenant du nickel.	39
Figure 14 : spectres infrarouge de l'acide acrylique du xérogel et de l'oxyde ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) synthétisé par la voie <i>in situ polymerization method</i> similaire à la méthode PPM (Tableau 1) a : acide acrylique, b : xérogel et c : l'oxyde final calciné à 520°C pendant 5 h [38].	39
Figure 15 : analyse thermogravimétrique et diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température et de l'atmosphère de calcination de la phase $\text{BaZrO}_3$ réalisée par voie NPG (Tableau 1) [65].	40
Figure 16 : spectres infrarouges des intermédiaires réactionnels lors du passage du xérogel à l'oxyde ( $\text{TbMnO}_3$ ) en fonction de la température de calcination. Synthèse réalisée par la voie PGR (Tableau 1) [54].	41
Figure 17 : analyse thermogravimétrique, diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température et spectres infrarouge des intermédiaires lors de passage du xérogel à l'oxyde $\text{CaZrO}_3$ réalisé par voie PG (Tableau 1) [51].	42
Figure 18 : analyse thermogravimétrique sous air à 5°C.min <sup>-1</sup> du xérogel à l'oxyde ( $\text{ZrO}_2$ ). (a) xérogel pur (b) xérogel avec comme précurseur nitrate et (c) précurseur chlorate. Synthèse via la voie PGM (Tableau 1) [43].	43

Figure 19 : courbes d'analyse thermogravimétrique des xérogels préparés avec différents rapports monomères sur sel dans le cadre de la voie PGM (Tableau 1) appliquée à la synthèse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ [44].	44
Figure 20 : analyse TG du gel précurseur en fonction a) du rapport AM/MBAM, b) de la concentration en monomère et c) de la concentration en cation. ( $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans l'air). Via la méthode PGM (Tableau 1) [45].	45
Figure 21 : analyse thermogravimétrique Courbes ATG/ATD de a) Li-Polymer, b) Ni-Polymer, c) Mn-Polymer et d) Li-Ni-Mn-polymer. Synthèse via la voie PPM (Tableau 1) [39].	47
Figure 22 : analyse thermogravimétrique du xérogel formé à l'aide de $^{60}\text{Co}$ et proposition de mécanisme d'après la méthode RPGM (Tableau 1) [67].	49
Figure 23 : diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'un grand nombre d'oxydes obtenues via la méthode gel-casting route (Tableau 1) [61].	50
Figure 24 : diagramme de diffraction des rayons X sur poudre en fonction du taux de substitution x dans $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_2$ et taille des cristallites des oxydes obtenus par la méthode PPM (Tableau 1) [80].	51
Figure 25 : analyse par DRX de l'oxyde BeO en fonction de différents paramètres a) en fonction du rapport AM/MBAM b) en fonction de la concentration en monomère (% massique) et c) en fonction de la concentration en sel ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Oxydes réalisés à l'aide de la méthode polyacrylamide gel route (Tableau 1) [45].	51
Figure 26 : diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la durée de calcination à $700^\circ\text{C}$ de l'oxyde BeO a), récapitulatif de la taille des particules en fonction du temps de calcination b). Equation phénoménologique de la croissance des grains à une température fixe c), Tracé de $\log D$ vs $\log t$ . la pente donnant la valeur de l'exposant de croissance m d). Oxydes obtenus par la méthode PGR en gardant constant les paramètres AM/MBAM, %AM et $[\text{BeSO}_4]$ (Tableau 1) [55].	53
Figure 27 : diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température de calcination de l'oxyde BeO a), récapitulatif de la taille des particules en fonction de la température b). L'équation d'Arrhenius, c), tracé de $\ln D$ vs $\ln(1/T)$ la pente donnant la valeur de l'énergie d'activation pour la croissance des grains d). Oxydes obtenus par la méthode PGR en gardant constant les paramètres AM/MBAM, %AM et $[\text{BeSO}_4]$ (Tableau 1) [55].	54
Figure 28 : a et b) micrographie (MEB) d'un oxyde ( $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ ) obtenu par la méthode NPG (Tableau 1) [28] c) micrographie (MEB) d'un oxyde ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) obtenu par la méthode PGM (Tableau 1) [52].	55
Figure 29 : a) micrographie (MEB) d'un oxyde $\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenu par la méthode PGM (Tableau 1) [44] et b) micrographies (MEB) de carbures de W et WCo obtenus par la méthode AR (Tableau 1) [58].	56
Figure 30 : a) micrographie (MEB) d'un échantillon d' $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ préparé à partir d'acrylamide et b) échantillon $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ préparé à partir de méthacrylamide. Les deux oxydes sont obtenus par la méthode AP (Tableau 1) [56].	56



Figure 31 : micrographie (MET) d'un échantillon $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ calciné à 800°C a) et d'un échantillon $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ calciné à 800°C b). Les oxydes sont obtenus par la méthode AP (Tableau 1) [56].	57
Figure 32 : micrographies (MET) avec motifs de diffraction électronique à zone sélectionnée (SAED) obtenues à partir d'échantillons $Ce_{1-x}Sm_xO_2$ calcinés à 600°C pour (a) $x=0$ , (b) $x=0,05$ , (c) $x=0,10$ , (d) $x=0,15$ et e) $x=0,2$ . Oxydes obtenus via la méthode PPM (Tableau 1) [80].	57
Figure 33 : courbe de retrait lors du frittage de l'échantillon compact de poudre ( $La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.85}$ ) obtenue via la méthode AP (Tableau 1) [57].	58
Figure 34 : évolution de la densité des oxydes en fonction du temps de la durée de frittage à 1500°C (à gauche) et de la température de frittage pour une durée constante de 15 h (à droite) d'une poudre compacte de ( $La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.85}$ ) obtenue via la méthode AP (Tableau 1) [57].	59
Figure 35 : densification en fonction de la température de frittage et de la température de calcination. Micrographie (MEB) des échantillons de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ frittés: (a) poudre calcinée à 600°C, frittée à 1400°C, 5 h; b) poudre calcinée à 600°C, frittée à 1450°C, 5h; c) poudre calcinée à 600°C, frittée à 1500°C, 5 h; (d) poudre calcinée à 1000°C, frittée à 1500°C, 5 h. Oxydes obtenus via la méthode <i>gel-casting process</i> (Tableau 1) [60].	60
Figure 36 : schéma générique de la synthèse par encapsulation d'une solution par un polymère inspirée de la voie NPG [25–28].	64
Figure 37 : photographie du gel de référence (Ce/Gd).	66
Figure 38 : photographie du xérogel de référence séché à 150°C pendant 4 h (Ce/Gd).	66
Figure 39 : résultat de l'affinement sur le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu pour l'oxyde calciné sous air à 800°C pendant 2 h du xérogel contenant les cations Ce et Gd. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu, les positions des pics de Bragg en vert et l'étoile correspond à la contribution du support en acier.	67
Figure 40 : tailles des domaines cohérents issues des résultats des affinements sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre obtenus pour des oxydes calcinés sous air en fonction de la température comprise entre 350°C et 1200°C à partir du xérogel contenant les cations cérium et gadolinium.	68
Figure 41 : micrographies (MEB) en mode In-lens d'un oxyde CDG issu d'un xérogel calciné sous air à 800°C 2 h.	69
Figure 42 : micrographies (MET) d'un oxyde CDG issue d'un xérogel calciné sous air à 500°C 2 h.	69
Figure 43 : suivi de la surface spécifique en fonction de la température de calcination sous air, pendant 2 h des xérogels pour former des oxydes CDG.	70
Figure 44 : suivi de la densité d'une poudre d'oxyde CDG en fonction de la température de calcination du xérogel.	71
Figure 45 : granulométrie de l'oxyde CDG issu de la calcination du xérogel sous air à 800°C en fonction du temps de séjour dans le granulomètre.	72

Figure 46 : a) diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre et b) tailles des domaines cohérents issues des résultats des affinements obtenues pour des oxydes CDG issue d'un xérogel calcinés à 500°C sous air en fonction de la concentration en acide nitrique introduit dans la solution cationique initiale. L'étoile correspond à la réponse du support en acier. .74

Figure 47 : micrographie (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) des oxydes de type CDG issue d'un xérogel calcinés à 500°C sous air en fonction de la concentration en acide nitrique introduit dans la solution cationique initiale. ....74

Figure 48 : évolution de la surface spécifique des oxydes CDG issus de xérogels calcinés à 500°C pendant 2 h sous air en fonction de la concentration en acide nitrique introduit dans la solution cationique initiale. ....75

Figure 49 : détail de la voie de synthèse «Advanced thermal Denitration in presence of Organic Additives» (les photos illustrent le cas de la synthèse U/Pu). ....77

Figure 50 : spectres UV-visible mesurés (noir), et les contributions attribuées à chaque degré d'oxydation au sein de la solution initiale, la concentration en acide nitrique est ramenée à 1 mol.L<sup>-1</sup> : a) solution initiale valeur théorique de 45% at en plutonium et b) solution initiale valeur théorique de 25% at en plutonium. ....79

Figure 51 : diffractogrammes des rayons X sur poudre issue d'une calcination sous air de xérogel à 800°C pendant 2 h en fonction de la teneur en cérium initiale 100%, 70%, 50%, 30% et 0%. Avec un zoom particulier sur le pic compris entre 25° et 28° pour U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. ....80

Figure 52 : diffractogrammes des rayons X sur poudre des oxydes d'uranium et de plutonium obtenus après calcination d'un xérogel sous air jusqu'à 800°C. Oxydes classés en fonction de la teneur en plutonium 100% m, 45% m, 25% m et 0% m. Avec un zoom particulier sur le pic compris entre 25 et 28 pour U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Les points noirs sont les pics de diffraction du support, les étoiles correspondent à la phase de l'or. ....82

Figure 53 : évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion en cérium au sein de la structure UO<sub>2</sub> et comparaison à la loi de Végard entre UO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> pour un rapport O/M de 2,00. La courbe et l'équation de la loi de Végard en vert représente la loi de Végard théorique et en rouge la loi de Végard issue des oxydes synthétisés par la voie ADOA. ....84

Figure 54 : évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion en plutonium au sein de la structure UO<sub>2</sub> et comparaison à la loi de Végard entre UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> pour un rapport O/M de 2,00. La courbe et l'équation de la loi de Végard en vert représente la loi de Végard théorique et en rouge la loi de Végard issue des oxydes synthétisés par la voie ADOA. En bleu une valeur hors loi de Végard calculée sur l'oxyde à 45% en plutonium. En orange la valeur du paramètre de maille de l'UO<sub>2</sub> synthétisé en boîte à gants. ....87

Figure 55 : spectres XANES normalisés au seuil Ce L<sub>III</sub>, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En haut les oxydes issus d'un xérogel et calcinés sous condition oxydante (x%CeO<sub>2</sub> + (100-x)%U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) et en bas les oxydes obtenus après la seconde calcination sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5%) (U<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub>) avec x compris entre 1 et 0,3, en rouge une référence de Ce(+IV) et en bleu une référence de Ce(+III). ....90

Figure 56 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformées de Fourier en vert la partie imaginaire au seuil L<sub>III</sub> du Ce des

oxydes $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ avec x compris entre 0,3 et 1 obtenus après calcination sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%).....	92
Figure 57 : spectres XANES normalisés au seuil L <sub>III</sub> de l'U, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En haut les oxydes issus d'un xérogel et calcinés sous conditions oxydantes ( $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$ ) et de 75% d' $U_3O_8 + 25\%$ de $PuO_2$ . En bas les oxydes obtenus après la seconde calcination sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%) ( $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ avec x compris entre 1 et 0,3 et $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ . En rouge est présenté la référence d'U(+IV) et en vert la référence d'U (+V) + U (+VI).....	95
Figure 58 : comparaison des spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil U L <sub>III</sub> du mélange d'oxydes 25% $PuO_2 + 75\%U_3O_8$ obtenu après calcination sous air du xérogel. A droite l'affinement avec comme référence le groupe d'espace C2mm et à gauche l'affinement avec comme référence de groupe d'espace P-62m.....	96
Figure 59 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformées de Fourier en vert la partie imaginaire au seuil L <sub>III</sub> de l'U des oxydes $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ avec x compris entre 0 et 0,3 et $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ obtenu après calcination sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%).....	98
Figure 60 : spectres XANES normalisés au seuil L <sub>III</sub> du Pu, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En noir l'oxyde obtenu après calcination sous air (mélange $PuO_2$ et $U_3O_8$ ), en gris l'oxyde obtenu après calcination sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%) ( $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ ), en rouge une référence de Pu (+IV) et en vert une référence de Pu (+III).....	102
Figure 61 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil L <sub>III</sub> du Pu. a) correspond à l'oxyde obtenu après calcination sous air soit le mélange $PuO_2$ et $U_3O_8$ et b) correspond l'oxyde obtenu après calcination sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%).....	103
Figure 62 : micrographies (MEB) en mode In-lens de l'oxyde $UO_{2.04}$ issu d'un xérogel calciné dans un premier temps sous air puis sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%) jusqu'à 800°C pendant 2 h. ....	105
Figure 63 : micrographies (MEB) en mode In-lens de l'oxyde $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-\delta}$ issu d'un xérogel calciné dans un premier temps sous air puis sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%) jusqu'à 800°C pendant 2 h. ....	106
Figure 64 : images des poudres d' $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ avec x compris entre 0 et 1 et la poudre d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2\pm\delta}$ . ....	106
Figure 65 : granulométrie de l'oxyde $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2\pm\delta}$ issue de la calcination du xérogel sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%) à 800°C en fonction du temps de séjours dans le granulomètre.....	107
Figure 66 : suivi par spectrophotométrie UV-visible des solutions de plutonium/uranium seul, de plutonium/uranium complexé avec de l'urée et de plutonium/uranium en présence de l'urée, de l'AA et du MBAM. ....	110
Figure 67 : suivi par spectrophotométrie UV-visible des solutions de plutonium et d'uranium ( $U_{55}Pu_{45}$ ) après ajout du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) à chaud (100°C) à 1 mol.L <sup>-1</sup> en $HNO_3$ . En bleu la référence en Pu (+III) et en vert la référence en Pu (+IV) à 1 mol.L <sup>-1</sup> en $HNO_3$ . ....	111

Figure 68 : suivi par spectrophotométrie UV-visible de la solution et du gel en présence d'urée, d'AA et de MBAM en milieux nitrique 2 mol.L <sup>-1</sup> au cours de la synthèse d'un oxyde de néodyme. ....	111
Figure 69 : spectres infrarouge des solutions pour les différents taux de Ce testés (0, 30, 50, 70 et 100% at) de 800 à 2000 cm <sup>-1</sup> .....	112
Figure 70 : spectres infrarouge de 800 à 2000 cm <sup>-1</sup> des gels sans cation en comparaison avec le gel. Ce100 en l'absence d'acide nitrique.....	113
Figure 71 : spectres infrarouge des gels pour les différents taux de Ce testés (0, 30, 50, 70 et 100% at) de 800 à 2000 cm <sup>-1</sup> .....	113
Figure 72 : spectres infrarouge des xérogels avec Ce100 et sans cation de 800 à 2000 cm <sup>-1</sup> .....	114
Figure 73 : spectres infrarouge de 800 à 2000 cm <sup>-1</sup> des xérogels. a) système U/Ce b) comparaison xerogel U100 et U55Pu45.....	114
Figure 74 : spectres infrarouge du xérogel Ce100- comparaison entre le cœur et la croute.....	115
Figure 75 : formation d'un anhydride d'acide [158].....	115
Figure 76 : spectres XANES normalisés au seuil L <sub>III</sub> du Ce, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En haut les spectres des solutions, au centre les spectres des gels et en bas les spectres des xérogels des formulations en U/Ce avec des teneurs en cérium comprise entre 30 et 100% at. En bleu clair la référence en Ce (+III) et en rouge la référence en Ce (+IV).....	116
Figure 77 : spectres XANES normalisés au seuil L <sub>III</sub> de l'U, des solutions en haut à gauche, des gels en haut à droite et des xérogels en bas au centre, des formulations à base d'uranium (U/Ce entre 30 et 100% at en uranium et U75Pu25). En violet la référence en U (+IV), en pourpre la référence en U (+V) + U (+VI) et en bleu foncé la référence en U (+VI).....	117
Figure 78 : spectres XANES normalisés au seuil L <sub>III</sub> du Pu, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En gris le gel et en noir le xérogel d'U75Pu25. En comparaison, en rouge une référence de Pu (+IV) et en vert une référence de Pu (+III).....	117
Figure 79 : structure cristalline de l'acétate d'uranyle [163]. ....	118
Figure 80 : transformées de Fourier des solutions en haut à gauche, des gels en haut à droite et des xérogels en bas à gauche des formulations U/Ce avec des teneurs en cérium comprises entre 30% et 100% at. En bas à droite exemple d'affinement du gel U100, en rouge la magnitude de la transformée de Fourier et en vert la partie imaginaire au seuil L <sub>III</sub> du Ce. ....	119
Figure 81 : spectres XANES et EXAFS normalisés au seuil L <sub>III</sub> de l'U des solutions d'U/Ce en fonction de la teneur en uranium de 30 à 100% at. ....	123
Figure 82 : spectre EXAFS, et transformée de Fourier correspondante en rouge la magnitude de la transformées de Fourier en vert la partie imaginaire au seuil L <sub>III</sub> de l'U de la solution U100. ....	123

Figure 83 : à gauche, transformées de Fourier des spectres EXAFS des gels U/Ce avec des teneurs en cérium comprises entre 30% et 100% at et du gel U75Pu25. A droite exemple d'affinement du spectre du gel U50Ce50, en rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil $L_{III}$ de l'U. ....	124
Figure 84 : transformées de Fourier des spectres EXAFS des xérogels U/Ce avec des teneurs en cérium comprises entre 30% et 100% at et du xérogel U75Pu25. A droite exemple d'affinement du xérogel U50Ce50, en rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil $L_{III}$ de l'U. ....	126
Figure 85 : spectres EXAFS et transformées de Fourier correspondantes. En rouge, la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil $L_{III}$ du Pu. a) correspond au gel U75Pu25 et b) correspond au xérogel U75Pu25. ....	128
Figure 86 : micrographie (MEB) en mode électron rétrodiffusés d'un oxyde $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ obtenu par la voie de référence sans complexant. ....	130
Figure 87 : schéma représentatif du dispositif de piégeage des gaz relâchés lors de la déshydratation du gel à 150°C sous air. ....	130
Figure 88 : spectre infrarouge d'un distillat récolté suite à la déshydratation de gel Ce100 pour une acidité nitrique de solution de 2 mol.L <sup>-1</sup> . ....	131
Figure 89 : micrographie (MEB) en mode électron rétrodiffusés d'un oxyde $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ obtenu par la voie de référence sans complexant. ....	132
Figure 90 : analyse thermogravimétrique du xérogel dépourvu de cation mais avec compensation de la quantité d'acide nitrique. Les échantillons ont été calcinés sous air à 1°C.min <sup>-1</sup> jusqu'à 800°C. ....	133
Figure 91 : analyses thermogravimétriques du passage du xérogel à l'oxyde pour les échantillons U100, U70Ce30, U50Ce50 et U30Ce70 à gauche et U100, U55Pu45 et Pu100 à droite. En haut le signal ATG, au milieu et en bas, les données ATD associées aux conditions : sous air à 1°C.min <sup>-1</sup> jusqu'à 800°C. ....	134
Figure 92 : analyse thermogravimétrique du passage du xérogel de gadolinium (Gd100) à l'oxyde. Conditions : sous air à 1°C.min <sup>-1</sup> jusqu'à 800°C. ....	135
Figure 93 : spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel Gd100 calciné entre 200 et 300°C sous air. Comparaison avec le xérogel non calciné. ....	136
Figure 94 : à gauche les spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel Gd100 entre 300 et 425°C et à droite les spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel Gd100 entre 425 et 600°C calcinés sous air. ....	136
Figure 95 : analyse thermogravimétrique sous air du résidu de calcination du xérogel contenant des cations de gadolinium à 425°C. ....	137
Figure 96 : spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel U100, sous air en fonction de la température. ....	138
Figure 97 : spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel U55Pu45, sous air en fonction de la température. ....	138

Figure 98 : suivi des gaz émis en fonction de la température de calcination du xérogel Ce100. .....	139
Figure 99 : diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température lors du passage du xérogel à l'oxyde avec un pas de 25°C, enregistrements pour 2 $\theta$ allant de 20° à 60° par pas de 1° toutes les 1/2 seconde. ....	140
Figure 100 : micrographies (MEB) en mode environnemental du xérogel U100.....	141
Figure 101 : micrographies (MEB) en mode électrons secondaires de l'oxyde U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> obtenu après calcination sous air à 800°C du xérogel U100.....	141
Figure 102 : micrographies (MEB) mode électrons secondaires du xérogel U55Pu45. ....	142
Figure 103 : schéma récapitulatif de la phénoménologie de la voie de synthèse ADOA. .	143
Figure 104 : liste des monomères essayés pour la réalisation de la synthèse. ....	145
Figure 105 : micrographies (MEB) en mode électrons rétrodiffusés des oxydes Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>1,95</sub> en fonction du monomère utilisé a) methacrylamide et b) le 2-Hydroxyethyl methacrylate. ....	146
Figure 106 : illustration du di-vinyle benzène et micrographie (MEB) en mode électrons rétrodiffusés de l'oxyde Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>1,95</sub> en utilisant le di-vinyle benzène comme réticulant.....	146
Figure 107 : micrographies (MEB) en mode électrons rétrodiffusés des oxydes obtenus par la voie de synthèse avec ajout de polymère a) L35, b) L64 et c) P123.....	147
Figure 108 : mécanisme réactionnel de formation de radicaux ascorbate. ....	148
Figure 109 : schéma générique de la synthèse optimisée avec l'ensemble des améliorations étudiées précédemment appliquée à la synthèse d'oxydes d'actinides. ....	148
Figure 110 : micrographies (MEB) en mode électrons rétrodiffusés de oxyde Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>1,95</sub> obtenus par la nouvelle voie de synthèse. ....	149
Figure 111 : photographies reprenant les différentes étapes de la synthèse en actif pour 0,5 g de poudre d'oxyde d'actinides. ....	150
Figure 112 : photographies prises lors de la synthèse du lot de 15 g d'oxyde de type U <sub>0,8</sub> Pu <sub>0,2</sub> O <sub>2±δ</sub> . ....	150
Figure 113 : décomposition du spectre UV visible de la solution nitrique et de P123 d'actinides en haut à gauche pour le cas du rapport Pu/U+Pu de 25% at, en haut à gauche dans le cas du rapport Pu/U+Pu de 50% at et en bas au centre le rapport Pu/U+Pu de 75% at.....	152
Figure 114 : en noir le spectre UV-visible de la solution d'uranium, de plutonium, de P123 et d'acide acrylique et de MBAM à 2 mol.L <sup>-1</sup> d'HNO <sub>3</sub> . En rouge la référence de Pu(IV) à 2 mol.L <sup>-1</sup> en HNO <sub>3</sub> . ....	152
Figure 115 : spectre infrarouge de la solution U75Pu25NEW et comparaison avec le spectre de la solution U55Pu45. ....	153
Figure 116 : à gauche les spectres XANES normalisés au seuil L <sub>III</sub> de l'U, du gel et du xérogels U75Pu25NEW. En violet la référence en U (+IV), en pourpre la référence en U	

(+V) + U (+VI) et en bleu foncé la référence en U (+VI). A gauche les spectres XANES normalisés au seuil Pu L <sub>III</sub> du gel et du xérogel U75Pu25NEW, en rouge une référence de Pu (+IV) et en vert une référence de Pu (+III). .....	154
Figure 117 : courbes de diffusion des rayons X aux petits et grands angles de gels et xérogel Ce100 et Ce100NEW. ....	155
Figure 118 : courbes de diffusion des rayons X de la solution Ce100NEW en fonction de l'élévation de la température en amont de la gélification. ....	156
Figure 119 : formule générique des additifs de type P123 ; différentes valeurs de x, y et z conduisent aux différentes masses molaires. ....	157
Figure 120 : Schéma de la double réticulation physique et chimique du gel de la voie ADOA optimisée. En bleu le P123 libre, en jaune la partie PO qui forme les micelles, en vert l'acide acrylique et le MBAM qui vont polymériser et en marron le xérogel. ....	157
Figure 121 : micrographies (MEB) en mode électrons secondaires du xérogel U55Pu45NEW. ....	158
Figure 122 : comparaison en température des pertes de masse et des analyse DSC du passage du xérogel à l'oxyde dans le cadre des synthèses U55Pu45 et U50Pu50NEW, vitesse de chauffe de 1°C.min <sup>-1</sup> , sous air. ....	159
Figure 123 : évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion en plutonium au sein de la structure UO <sub>2</sub> et comparaison à la loi de Végard entre UO <sub>2</sub> et PuO <sub>2</sub> pour un rapport O/M de 2,00. La courbe et l'équation de la loi de Végard en vert représente la loi de Végard théorique et en rouge la loi de Végard issue des oxydes synthétisés par la voie ADOA de référence. En noir, la loi de Végard issue des oxydes synthétisés par la voie ADOA optimisée. ....	160
Figure 124 : à gauche, les spectres XANES, normalisés au seuil L <sub>III</sub> de l'U en bleu l'oxyde obtenu après calcination sous air (mélange U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et PuO <sub>2</sub> ), en violet l'oxyde obtenu après calcination sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%) (U <sub>0,75</sub> Pu <sub>0,25</sub> O <sub>2±δ</sub> ) En rouge est présenté la référence d'U (+IV) et en vert la référence d'U (+V) + U (+VI). A droite les spectres XANES normalisés au seuil L <sub>III</sub> du Pu, en noir l'oxyde obtenu après calcination sous air (mélange PuO <sub>2</sub> et U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ), en gris l'oxyde obtenu après calcination sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%) (U <sub>0,75</sub> Pu <sub>0,25</sub> O <sub>2±δ</sub> ), en rouge une référence de Pu (+IV) et en vert une référence de Pu (+III). ....	162
Figure 125 : spectres EXAFS (à gauche), et transformées de Fourier (à droite) correspondantes : en rouge la magnitude de la transformées de Fourier en vert la partie imaginaire au seuil L <sub>III</sub> de l'U, en haut le mélange d'oxydes 25%PuO <sub>2</sub> + 75%U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> affiné par le groupe d'espace C2mm et en bas l'oxyde U <sub>0,75</sub> Pu <sub>0,25</sub> O <sub>2±δ</sub> . ....	163
Figure 126 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil L <sub>III</sub> du Pu. En haut correspond le mélange 25%PuO <sub>2</sub> + 75%U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et en bas correspond l'oxyde U <sub>0,75</sub> Pu <sub>0,25</sub> O <sub>2,00</sub> . ....	165
Figure 127 : micrographies (MEB) en mode In lens du xérogel à gauche et à droite l'oxyde calciné sous air puis sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%) jusqu'à 800°C pendant 2 h. ....	167

Figure 128 : micrographie (MEB) en mode électron secondaire et cartographie par analyse EDX de l'oxyde $U_{0,50}Pu_{0,50}O_{2\pm\delta}$ synthétisé via la voie optimisée. En vert la répartition de l'uranium et en rouge la répartition du plutonium. ....	167
Figure 129 : comparaison des morphologies des oxydes à droite U55Pu45 et à gauche U50Pu50NEW obtenus en utilisant la voie de référence (à gauche), ou la voie optimisée (à droite). ....	168
Figure 130 : surface spécifique des oxydes de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ calcinés à différentes températures et comparaison entre les voies ADOA de référence et optimisée. ....	169
Figure 131 : suivi du relâchement de carbone sous la forme de $CO_2$ en fonction de la température, à gauche, pour l'échantillon de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ issu d'un xérogel ADOA optimisé calciné à $700^\circ C$ , à droite pour le carbonate de cérium. ....	170
Figure 132 : teneur carbone des oxydes de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ obtenus via la voie ADOA optimisée en fonction de la température de calcination des xérogels. ....	170
Figure 133 : photographies témoignant de l'influence du rapport T/L sur la rhéologie. ...	173
Figure 134 : schéma de principe d'un procédé ADOA optimisé continu. ....	175
Figure 135 : schéma de la ligne de faisceau du cyclotron CEMTHI. Les cellules de radiolyse sont fermées hermétiquement pour permettre la mesure des gaz émis. ....	177
Figure 136 : exemple du calcul du débit de dose. ....	178
Figure 137 : en haut, dépôt de gel sur la fenêtre de la solution de référence irradiée 10min. En bas la quantité de gel formé lors de l'irradiation des solutions de la voie ADOA de référence en fonction du temps d'irradiation. ....	179
Figure 138 : variation de la production des gaz ( $CO_2$ , $H_2$ , $N_2O$ , $CO$ et $CH_4$ ) en fonction de l'énergie déposée ( $E_\alpha = 9,4$ MeV, $D_{df} = 1654$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) au cours de l'irradiation de la solution. ....	180
Figure 139 : spectres infrarouge entre $800$ et $4000$ cm <sup>-1</sup> des solution après radiolyse. ....	180
Figure 140 : spectres infrarouge de $2700$ à $3200$ cm <sup>-1</sup> et $1000$ à $1150$ cm <sup>-1</sup> des solution après radiolyse. ....	181
Figure 141 : image du gel irradié 30 min. ....	181
Figure 142 : variation de la production des gaz ( $CO_2$ , $H_2$ , $N_2O$ , $CO$ , $CH_4$ ) en fonction de l'énergie déposée ( $E_\alpha = 9,4$ MeV, $D_{df} = 1654$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) (Gel). ....	182
Figure 143 : a) xérogel non irradié et b) xérogel irradié 30 min sous air. ....	182
Figure 144 : variation de la production des gaz ( $CO_2$ , $H_2$ , $N_2O$ , $CO$ , $CH_4$ ) en fonction de l'énergie déposée ( $E_\alpha = 9,4$ MeV, $D_{df} = 1654$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). (Xérogel). ....	183
Figure 145 : diagrammes de diffraction de rayons X sur poudres oxydes $U_{0,9}Am_{0,1}O_{2-\delta}$ obtenus après calcination sous $Ar/H_2$ (95/5%) jusqu'à $800^\circ C$ pendant 2 h. les étoiles correspondent à l'étalon d'or. ....	184
Figure 146 : micrographies (MEB) en mode In-lens de l'oxyde $U_{0,9}Am_{0,1}O_{2-\delta}$ calciné dans un premier temps sous air puis sous $Ar/H_2$ (95/5%) jusqu'à $800^\circ C$ pendant 2 h. ....	185



Figure 147 : analyses des gaz émis par micro-chromatographie en phase gazeuse lors de la calcination d'un xérogel Ce100 2D sous 80% d'O <sub>2</sub> , à gauche en suivant une rampe de montée en température de 2°C.min <sup>-1</sup> et à droite en suivant une rampe de 0,5°C.min <sup>-1</sup> .....	186
Figure 148 : en noir, courbe de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage d'une pastille de 1 g de U <sub>0,8</sub> Pu <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> obtenu par la voie ADOA optimisée. En rouge dérivée du signal. En haut en fonction de la température, en bas en fonction du temps. En haut, à droite : pastille crue, en bas à droite : pastille frittée.....	187
Figure 149 : spectre EDX de la pastille avec une tension d'accélération de 20 kV et avec un courant de sonde de 50 nA.....	188
Figure 150 : micrographie en électrons secondaires et cartographies en, oxygène, uranium et plutonium de l'échantillon (échelles en niveaux de gris arbitraires, plus un point est blanc, plus la concentration en l'élément concerné y est élevée). La flèche rouge indique la position du profil de mesures quantitatives et cartographies pseudo-quantifiées en plutonium.....	188
Figure 151 : a) diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre obtenus pour des oxydes CDG issus de xérogels calcinés à 800°C sous air en fonction de la méthode de déshydratation du gel b) micrographie (MEB) en mode électrons secondaires de la poudre obtenue pour un oxyde CDG issu d'un xérogel calciné à 800°C pour lequel la déshydratation du gel est effectuée sur plaque chauffante.....	207
Figure 152 : a) diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des oxydes CDG issus de xérogels calcinés à 800°C pendant 2 h sous air en fonction du complexant utilisés. b) micrographie (MEB) en mode électrons secondaires de la poudre obtenue pour un oxyde CDG issu d'un xérogel calciné à 800°C pour lequel l'urée est utilisée comme complexant. La déshydratation des gels est effectuée sur plaque chauffante.....	208
Figure 153 : a) photo de la préparation des échantillons et b) photo du montage sur la ligne MARS.....	209
Figure 154 : micrographies (MEB) en mode électron secondaire des oxydes U <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> O <sub>2±x</sub> a) U <sub>0.70</sub> Ce <sub>0.30</sub> O <sub>2±x</sub> , b) U <sub>0.50</sub> Ce <sub>0.50</sub> O <sub>2±x</sub> et c) U <sub>0.30</sub> Ce <sub>0.70</sub> O <sub>2±x</sub> Issus de xérogels calcinés dans un premier temps sous air puis sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%) jusqu'à 800°C pendant 2 h. ....	211
Figure 155 : micrographies (MEB) en mode environnemental en a) xérogel U70Ce30 et b) xérogel U50Ce50.....	212
Figure 156 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En haut à gauche la comparaison des transformées de Fourier des spectres U75Pu25NEW et U75Pu25 du gel, En haut à gauche la comparaison des transformées de Fourier des spectres U75Pu25NEW et U75Pu25 du xérogel. En bas le spectres EXAFS du Gel U75Pu25NEW et la magnitude de la transformée de Fourier en rouge et en vert la partie imaginaire au seuil U L <sub>III</sub> . ....	213
Figure 157 : transformées de Fourier correspondantes au spectres EXAFS. En rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil Pu L <sub>III</sub> . a) correspond au gel U75Pu25NEW et b) correspond au xérogel U75Pu25NEW avec la comparaison avec les échantillons U75Pu25. ....	215
Figure 158 : diffractogrammes des rayons X sur poudre issue d'une calcination sous air de xérogel à 800°C en fonction de la teneur en plutonium initiale 100%, 75%, 50%, 25% et 0%. ....	217

Figure 159 : échelle de couleur utilisée pour les cartographies pseudo-quantifiées en plutonium. ....218

## Liste des tableaux

Tableau 1 : récapitulatif des noms et variantes de la voie de synthèse par encapsulation de la solution au sein d'un polymère ( $\emptyset$ signifie l'absence du composé).....	36
Tableau 2 : variation des paramètres AM/MBAM, de la concentration en monomère et de la concentration en cation via la PGR (Tableau 1) [45].....	45
Tableau 3 : tableau récapitulatif du chemin réactionnel proposé dans le cadre de la méthode par la voie PPM (Tableau 1) [39].....	48
Tableau 4 : récapitulatif des phases obtenues par diffraction des rayons X via la méthode NPG (Tableau 1) [30].....	50
Tableau 5 : récapitulatif de la surface spécifique déterminée par la méthode BET et de la taille des particules calculée à partir des diffractogrammes de DRX en fonction du rapport AM/MBAM, de la concentration en monomère et en sel en lien avec l'étude présentée Figure 25 [45]. ....	51
Tableau 6 : surface spécifique en fonction de la température de calcination et comparaison avec la voie de synthèse utilisée (Tableau 1) [28]. ....	58
Tableau 7 : quantités de matière première mises en jeu dans la synthèse de 3g de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ par la voie NPG. ....	65
Tableau 8 : suivi au cours du temps de la granulométrie de l'oxyde CDG issu du xérogel calciné sous air à 500°C pendant 2 h. ....	72
Tableau 9 : teneurs théoriques visées au sein des oxydes $U_{1-x}M_xO_{2\pm\delta}$ (M =Ce et Pu). En noir les oxydes réalisés sous sorbonne et en rouge les oxydes réalisés en boîte à gants. ....	78
Tableau 10 : paramètres et résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de cérium provenant de la calcination sous air des xérogels. Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en cérium. ....	81
Tableau 11 : résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de plutonium issus de la calcination sous air des xérogels. Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en plutonium. ....	83
Tableau 12 : paramètres et résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de cérium issue de la calcination réductrice sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%). Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en cérium. ....	85
Tableau 13 : paramètres des affinements de Le Bail réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de plutonium issus de la calcination réductrice sous Ar/H <sub>2</sub> (95/5%). Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en plutonium. L'étoile représente l'oxyde calciné uniquement sous air.....	87
Tableau 14 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des composés $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ avec x compris entre 1 et 0,3 et comparaison avec les données	

cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil  $L_{III}$  du Ce.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....93

Tableau 15 : données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental d' $U_3O_8$  et comparaison avec les données cristallographiques en fonction du groupe d'espace choisi pour l'affinement soit C2mm soit P-62m, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil et  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....97

Tableau 16 : données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimentaux des composés  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  avec x compris entre 0 et 0,7 et  $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{2\pm\delta}$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen et  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....100

Tableau 17 : données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental du composé  $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{2\pm\delta}$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil  $L_{III}$  du Pu.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen et  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....104

Tableau 18 : nomenclature des échantillons. ....109

Tableau 19 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des solutions d'U/Ce avec des teneurs comprises entre 30 et 100% at en cérium pour le seuil  $L_{III}$  du Ce.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....120

Tableau 20 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des gels d'U / Ce avec des teneurs comprises entre 30 et 100% at en cérium pour le seuil  $L_{III}$  du Ce.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....121

Tableau 21 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des xérogels d'U/Ce avec des teneurs comprises entre 30 et 100% at en cérium pour le seuil  $L_{III}$  du Ce.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....122

Tableau 22 : Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la solution U100 et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques de l'acétate d'uranyle, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....124

Tableau 23 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des gels d'U/Ce avec une teneur en uranium comprise entre 30 et 100% at et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques de l'acétate d'uranyle, pour le seuil  $L_{III}$

de l'U.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....125

Tableau 24 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des xérogels d'U/Ce avec des teneurs en uranium comprises entre 30 et 100% et U75Pu25 le tous comparé avec les données cristallographiques caractéristiques présentées, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....127

Tableau 25 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux du gel et du xérogel d'U75Pu25, pour le seuil  $L_{III}$  du Pu.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....129

Tableau 26 : tableau récapitulatif des quantités d'acide nitrique évaporées lors de la déshydratation en fonction de l'acidité de la solution mise en jeu dans la synthèse.....131

Tableau 27 : liste des polymères testés dans l'objectif de modifier la morphologie de l'oxyde final.....147

Tableau 28 : nomenclature des échantillons utilisés pour la voie ADOA optimisée. ....151

Tableau 29 : résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de plutonium issus de la calcination réductrice sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5%) par la voie ADOA optimisée. Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en plutonium. L'étoile représente l'oxyde calciné uniquement sous air.....161

Tableau 30 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des composés  $U_{1-x}Ce_xO_{2+\delta}$  avec x compris entre 0 et 0,7 et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2+\delta}$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....164

Tableau 31 : données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental du composé  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2+\delta}$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil  $L_{III}$  du Pu.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.....166

Tableau 32 : liste des polymères en fonction de leur masse molaire de type P123 testés en fonction de leur propriétés physico-chimiques et influence sur la formation du gel et sur la morphologie finale de l'oxyde. ....174

Tableau 33 : paramètres des affinements de réalisés sur le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre enregistré sur l'oxyde d'uranium et d'américium issu de la calcination réductrice sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5%). Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en américium. ....184

Tableau 34 : isotopie initial du lot de Pu.....210

Tableau 35 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux du gel et du xérogel d'U75Pu25NEW et comparaison avec les valeur U75Pu25, pour le seuil U<sub>LIII</sub>.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.....214

Tableau 36 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux du gel et du xérogel d'U75Pu25NEW et comparaison avec les valeur U75Pu25, pour le seuil Pu<sub>LIII</sub>.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement. ....216

Tableau 37 : paramètres et résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de plutonium issus de la calcination sous air des xérogels via la voie ADOA optimisée. Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en plutonium.....217



# INTRODUCTION

---

Plus des trois-quarts de la production électrique française provient de son parc électronucléaire constitué de 58 réacteurs. A l'issue des quatre à cinq années d'irradiation en réacteur nucléaire, seulement 5% en masse des atomes d'uranium ont été consommés (fissions et activations), le combustible utilisé renferme donc toujours 95% de matière valorisable fissile ou fertile (uranium et plutonium). La France a fait le choix de recycler ces matières nucléaires au travers d'un cycle fermé permettant la diminution de la consommation des ressources en uranium naturel et limitant le volume des déchets radioactifs ultimes à stocker. Dans le cadre des procédés de retraitement du combustible nucléaire utilisé, l'étape de conversion réalise la jonction entre les étapes de séparation liquide-liquide de l'uranium et du plutonium d'une part, des produits de fission et actinides mineurs, déchets ultimes d'autre part, et l'étape de mise en forme de nouveaux combustibles recyclés, par mise en forme-frittage. De ce fait, l'étape de conversion permet la transformation du flux de matières valorisables en sortie des cycles de séparation, en vue de synthétiser des oxydes ou mélanges d'oxydes autorisant la fabrication des combustibles MOx (*Mixed Oxide*,  $UO_2 + PuO_2$ ). Si l'usine de retraitement actuelle permet le mono-recyclage du plutonium au sein des réacteurs de deuxième génération, les nouvelles usines de retraitement du combustible utilisé devront répondre aussi bien aux besoins des systèmes de 3<sup>ème</sup> génération (multi-recyclage du plutonium sous forme de MOx en réacteurs à eau pressurisée (REP)) que de 4<sup>ème</sup> génération (multi-recyclage des combustibles MOx en réacteurs à neutrons rapides (RNR)). Plus particulièrement, du fait d'un déploiement très progressif de la 4<sup>ème</sup> génération, les procédés mis en œuvre dans ces nouvelles usines devront offrir une flexibilité permettant de gérer toutes les situations entre le 100% MOx REP et 100% MOx RNR. Dans ce but, il devient primordial de définir des voies innovantes de (co-)conversion des actinides qui puissent répondre à un cahier des charges ambitieux :

- la conversion doit intégrer les flux avec le minimum d'ajustements, en évitant un changement d'état redox des actinides ou une étape de concentration des solutions d'alimentation d'actinides en solution, garantissant ainsi, une meilleure efficacité ;
- le processus de conversion doit pouvoir synthétiser des poudres d'oxydes avec différentes teneurs en Pu et ainsi permettre la fabrication de combustible MOx REP et RNR. Le nouveau procédé doit permettre l'incorporation d'une isotopie dégradée en plutonium ;
- un processus de synthèse continu avec un débit plus élevé sera nécessaire afin d'augmenter les taux de conversion en fonction de la quantité de matière à convertir (augmentation d'un facteur 9 de la quantité de Pu à traiter au terme du déploiement de la 4<sup>ème</sup> génération) ;
- l'oxyde mixte ou le mélange d'oxydes synthétisés doit être adapté à la mise en forme du combustible directement, sans aucune étape de broyage ni de tamisage et ce, afin de réduire la génération et la dissémination de poussière irradiante ;
- la gestion des effluents et des rejets gazeux doit être aisée tout en limitant les volumes produits ;
- la synthèse d'oxydes mixtes doit être privilégiée pour prévenir tout risque de prolifération associé au multi-recyclage du Pu.

Comme discuté au début du chapitre dédié à l'état de l'art (Chapitre 1), si la totalité des procédés de conversion développés à ce jour à travers le monde dans le but de recycler le plutonium sous forme de MOx présentent tous un certain nombre d'avantages non négligeable, aucun ne répond totalement à l'ensemble de ces spécifications. La modification des voies de synthèse existantes ou



le développement de voies de synthèse en rupture est alors nécessaire. C'est dans ce cadre et, plus précisément, dans la définition de voies de conversion en rupture que la dénitrification thermique avancée en présence d'additifs organiques (« *Advanced thermal Denitration in presence of Organic Additives* » (ADOA)) est étudiée. Cette nouvelle voie de synthèse d'oxydes mixtes d'actinides, qui fait l'objet de cette thèse, dérive de voies de synthèse d'oxydes simples ou polycationiques décrites et utilisées dans d'autres domaines d'activités de recherche comme le développement de piles à combustibles, de composants électroniques ou encore de colorants inorganiques.

Dans un premier temps, après avoir rapidement exposé les limites des voies existantes de conversion des actinides vis-à-vis des nouvelles spécifications, un état de l'art sur les synthèses par encapsulation de la solution au sein d'un polymère permet d'identifier les évolutions nécessaires de ces voies pour permettre leur application à la conversion des actinides. Dans ce chapitre, une analyse critique des mécanismes avancés dans la littérature mais aussi un recensement des caractérisations nécessaires pour totalement les éclaircir sont effectués.

Le deuxième chapitre consiste en la démonstration de la conversion d'oxyde à base d'actinides via la voie ADOA, ainsi qu'à la caractérisation des oxydes ainsi obtenus. Dans un premier temps, les améliorations proposées au chapitre précédant sont testées sur des systèmes inactifs. Puis, dans un second temps, une transposition de la synthèse aux actinides est présentée. Les oxydes alors produits sont également caractérisés finement au travers d'appareillages nucléarisés (DRX, XAS, MEB,...).

Dans un troisième chapitre, la détermination des mécanismes régissant la voie de synthèse apporte une meilleure compréhension de celle-ci. Les manques précédemment identifiés sont comblés. Pour ce faire, des caractérisations complémentaires par spectrophotométrie UV-visible, spectroscopie infrarouge, spectroscopie d'absorption X ont été réalisées sur les intermédiaires réactionnels et complétées par des analyses de gaz et de thermogravimétrie pour les aspects calcination.

Grâce à la compréhension mécanistique de la voie de synthèse, le quatrième chapitre propose des optimisations pour pouvoir mieux répondre au cahier des charges définies en vue du multi recyclage du plutonium. Celles-ci ont également pu être testées sur les systèmes actinides. De nouveau, le même panel de caractérisations a été appliqué aux échantillons produits pour permettre une comparaison entre les voies de référence et optimisée.

Le dernier chapitre concerne davantage les aspects développement et robustesse du procédé et la vérification de l'adéquation des poudres oxydes générées au procédé actuel de fabrication des pastilles combustibles, à savoir une mise en forme par pressage/frittage. Ainsi, des solutions techniques pour permettre la définition d'un procédé continu sont proposées : une modification des conditions de calcination permettant une simplification de la gestion des effluents gazeux et une première étude de résistance à la radiolyse sont présentées. Enfin, la réalisation d'une pastille à 20% at de plutonium à partir d'un lot produit en suivant la voie optimisée.

# CHAPITRE 1. BIBLIOGRAPHIE

---

## 1.1. PASSAGE EN REVUE DES VOIES DE CONVERSION ACTUELLES

L'objectif de cette partie n'est nullement de décrire la totalité des différentes voies de conversion d'actinides étudiées à ce jour mais seulement d'identifier en quoi chacune d'entre elles ne permet pas de répondre totalement au cahier des charges explicité dans l'introduction générale et relatif aux spécifications des usines du retraitement de combustible usé du futur.

L'ensemble des voies de conversion d'actinides peuvent se classer au sein de trois grandes familles que sont les voies de précipitation, les voies sol-gel et les voies de dénitrification thermique :

- les synthèses par précipitation (précipitation ammoniacale [1][2], précipitation par les carbonates [3][4], précipitation par les peroxydes [5][6] et précipitation oxalique [7][8]) sont des voies ayant une maturation à l'échelle industrielle, au moins pour certaines d'entre elles, lorsqu'elles sont appliquées à la gestion d'un seul actinide (précipitation oxalique du plutonium notamment à l'usine de La Hague [9], précipitation du peroxyde d'uranium pour l'uranium de retraitement [5]). Elles ont l'avantage d'offrir un facteur de purification complémentaire par différence d'affinité des cations vis-à-vis des ligands précipitants. En outre, certaines de ces voies peuvent être adaptées à la cogestion des actinides. Toutefois, elles nécessitent alors certains ajustements. Par exemple, la co-précipitation oxalique de l'uranium et du plutonium requiert un ajustement valenciel [7]–[10], la co-gestion de l'uranium et du plutonium par les peroxydes nécessite un ajustement de l'acidité [8], autant d'étapes dont il faut s'affranchir à l'avenir. De plus, par définition, ce type de procédés passe nécessairement par une étape de filtration qui peut s'avérer délicate à l'échelle industrielle [10] et génère des effluents liquides (filtrats et eaux de rinçage) qu'il convient de savoir gérer ;
- les synthèses par voie sol-gel (*internal* [11]–[13] et *external* [14][15] *gelation*) présentent l'avantage de s'affranchir de la gestion de poudres contaminantes du fait de l'obtention de microsphères, ce qui apporte un gain en terme de sécurité des travailleurs. Cependant, elles produisent un gros volume d'effluents liquides qui s'avèrent difficilement traitables de par leur nature dangereuse (génération de nitrate d'ammonium). Ces voies ne permettent pas parallèlement des cadences élevées [10] ;
- la dénitrification thermique présente l'avantage d'être une réaction directe, simple, compacte et rapide. De ce fait, différentes méthodes de dénitrification ont été développées parmi lesquelles : la dénitrification directe modifiée et développée aux Etats Unis [16][17][18], la co-dénitrification thermique assistée par micro-ondes développée au Japon [19][20][21][22][23], et le procédé NITROX développé en France [24][25]... Cependant, malgré ces avantages, les fortes réactivités des réactions impliquées et les effluents gazeux et/ou liquides produits peuvent s'avérer difficiles à gérer. Enfin, le principal inconvénient de ce type de procédés réside dans les caractéristiques physicochimiques (morphologie, microstructures, etc.) des poudres produites qui sont généralement subies et rarement compatibles avec une mise en forme directe du combustible [10].

## 1.2. LES VOIES D'ENCAPSULATION DE SOLUTIONS CATIONIQUES DANS UN POLYMERE APPLIQUEES A LA SYNTHESE D'OXYDES

Ce type de synthèse a été décrit pour la première fois à la fin des années 1980 par A. Douy et P. Odier du laboratoire des hautes températures d'Orléans [26]. L'objectif était de réaliser un oxyde complexe  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  via une voie de synthèse pour laquelle la chimie des cations ne serait pas limitante. La synthèse solution-gel-calcination, consistait tout d'abord, en la préparation d'une solution contenant les cations stabilisés par un complexant afin d'éviter toute hydrolyse, dans ce cas l'acide citrique est utilisé [26]. A cette solution, un monomère, l'acrylamide (AM), et un réticulant, le N, N'-méthylènebis(acrylamide) sont ajoutés par dissolution dans l'eau [26]. Puis, la polymérisation du mélange est initiée via les radicaux libres apportés par au choix du persulfate d'ammonium, du peroxyde d'hydrogène ou de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) [26]. Afin de permettre une meilleure polymérisation un agent de transfert de radicaux tel que la N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine (TEMED) est utilisé. La polymérisation conduit très rapidement à la formation d'un gel translucide. Sa déshydratation génère un xérogel qui se présente sous forme de poudre, dont la calcination aboutit à la formation de l'oxyde [26].

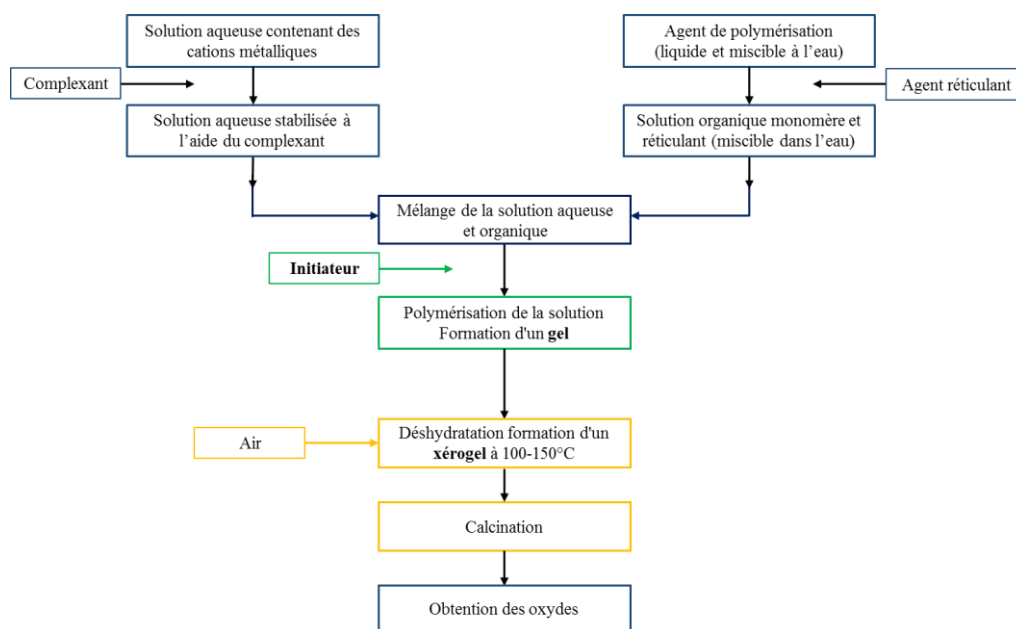


Figure 1 : schéma générique de la synthèse par encapsulation de la solution au sein d'un polymère [26].

Dès lors, un grand nombre d'études à partir de cette nouvelle voie de synthèse a été entrepris uniquement dans des domaines d'application hors nucléaire. Dans la suite de cette revue bibliographique, les différentes variantes développées vont être exposées ainsi que les caractérisations menées sur les différents intermédiaires réactionnels permettant de décrire les différentes étapes de cette voie de synthèse. Suivant les variations, le nom de la voie de synthèse évolue mais la philosophie reste identique. Ainsi, les différents noms faisant référence à cette voie de synthèse sont :

- La voie NPG (*nitrate polyacrylamide gel*) [27][28][29][30],
- la voie PPM (*pyrolysis polymer method*) [31]–[39],
- la *polyacrylamide gel method* [40]–[53],
- la *polyacrylamide gel route* [42][54][55],

- l'acrylamide polymerisation [56]–[58][59],
- le gel-casting process [60][61],
- la matrix-isolation-assisted calcination [62]
- la voie sol-gel [31][63][64].

Les différences entre ces voies de synthèse se font lors de la préparation de la solution initiale (additif utilisé, rapport monomère/réticulant, milieu réactionnel...) ou concerne la méthode de polymérisation de la solution choisie. Certains auteurs font un abus de langage en prétendant que cette voie de synthèse est une voie sol-gel. En effet, le gel n'étant pas induit par une variation du pH provoquant l'hydrolyse et la condensation des cations mais par une polymérisation d'un monomère, le gel ici formé joue un rôle d'encapsulation de la solution, il ne s'agit donc pas à proprement parlé d'une voie sol-gel. Dans ce chapitre, les différentes étapes de la synthèse seront présentées dans l'ordre de la réaction, c'est à dire en commençant par la préparation de la solution suivie de la formation du gel, de sa déshydratation en xérogel puis de la conversion thermique du xérogel en oxyde.

Un large éventail d'oxydes plus ou moins complexes mais aussi des composés tels que des carbures de tungstène ont été synthétisés ainsi.

### 1.2.1. Préparation de la solution

La première étape consiste en la préparation de la solution qui sera ensuite polymérisée. Le choix du milieu réactionnel, du complexant, du monomère, l'emploi d'un réticulant ou non, l'ajout ou non d'un catalyseur et d'un initiateur s'avèrent important. Aucun auteur ne fait état de la caractérisation de la solution.

#### 1.2.1.1 Le milieu réactionnel (solution et cations)

Différents milieux réactionnels sont utilisables : acide acétique [65], ou sulfate [45][55], ou nitrate [28][30] ou chlorure [47]. Le choix du milieu réactionnel est important du fait qu'il aura un impact sur la décomposition thermique postérieure. En effet, les températures et mécanismes de décomposition des sels de nitrates, sulfates, chlorures et acétates sont différents. Le choix de la nature des sels utilisés dépend essentiellement de leur disponibilité ou de leur existence en fonction des cations entrant dans la composition de l'oxyde final. Dans la majorité des cas, les auteurs se placent en milieu nitrique afin d'aider la dissolution des précurseurs (carbonate, oxyde ou nitrate). Une fois les sels dissous, le pH de la solution cationique est fréquemment ajusté à 3 à l'aide d'hydroxyde d'ammonium. Cependant, afin d'éviter cet ajustement, certains auteurs dissolvent les précurseurs et notamment les carbonates ( $\text{BaCO}_3$ ) dans de l'acide acétique [65]. Si les précurseurs le permettent, la synthèse est réalisée en milieu aqueux neutre. Les milieux sulfate et chlorure sont plus rarement utilisés.

Bien que cette voie de synthèse soit très versatile en terme de composition cationique utilisable, il a été observé que certains cations peuvent avoir une incidence sur la formation du gel ou sur ses propriétés : P. Odier et *al.* [26][63][64] ont démontré que le cuivre ainsi que le fer empêchent la polymérisation au-delà d'une concentration de  $3 \text{ g.L}^{-1}$ .

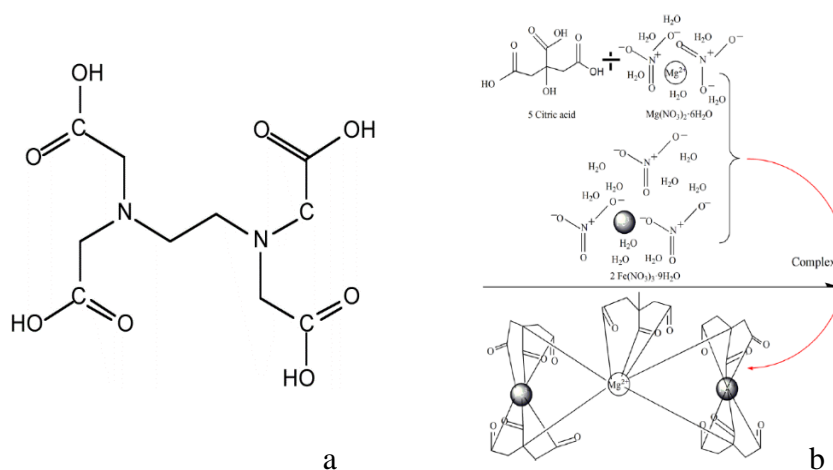
Par ailleurs, très peu d'auteurs font varier la concentration en cations ; seule une étude s'y intéresse en déterminant l'influence de ce paramètre sur la décomposition thermique du xérogel, la taille des cristallites de l'oxydes obtenu et sur sa surface spécifique. Cette étude a été découpée en deux articles [45][55] qui traitent de la synthèse d'oxyde de béryllium en utilisant comme précurseur du

sulfate de bérium et qui seront détaillés par la suite dans le paragraphe traitant du passage du xérogel à l'oxyde et de la description des oxydes obtenus (1.2.4.1).

Lorsque les cations sont mis en solution afin d'éviter leur hydrolyse lors de l'ajout d'hydroxyde d'ammonium, mais aussi d'éviter qu'ils influent sur la polymérisation, les cations sont complexés soit par des groupements citrate soit par de l'EDTA (Éthylène diamine tétra-acétique) [26][59].

### 1.2.1.2 Le complexant

Comme indiqué précédemment, la solution cationique peut inclure un agent complexant permettant d'éviter l'hydrolyse des cations. Parmi les complexants utilisés se trouvent le citrate d'ammonium [27], l'acide citrique [28], et l'EDTA [59][36] (Figure 2). Toutefois, dans certaines variantes du procédé (PPM et *polyacrylamide route*) aucun complexant n'est ajouté [31]–[39]. Les auteurs ne précisent pas les raisons de ce choix. Xian-Ming Liu *et al* [38][66] expliquent que l'acide acrylique (qui joue aussi le rôle de monomère dans la PPM) pourrait jouer le rôle de complexant sans toutefois le démontrer. Dans le cas de l'utilisation de l'EDTA, il convient de se placer à un pH propice à la formation de l'espèce  $H_2Y^{2-}$ , permettant la complexation des cations. Dans le cadre de l'utilisation de l'acide citrique, le choix du pH n'a pas d'influence.

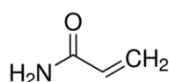


**Figure 2 : a) représentation d'une molécule d'EDTA. b) acide citrique et mode de complexation supposé [67].**

Cependant, aucune preuve de la complexation des cations par l'un ou l'autre des complexants n'est apportée par les auteurs. De plus, certains ajoutent à la suite du réajustement de pH du glucose au sein de la solution sans en expliquer la raison [53]. Il semble que cet ajout n'entraîne aucune modification sur la synthèse ou sur les oxydes obtenus, mais cela reste à démontrer.

### 1.2.1.3 Monomère/agent réticulant

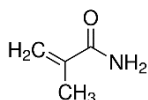
En parallèle de la préparation de la solution cationique aqueuse, une solution organique renfermant un monomère et, dans la très grande majorité des cas (à l'exception de la voie PPM), un réticulant est préparée. Deux monomères sont généralement utilisés sauf cas très particulier : l'acide acrylique (AA) [27–39] et, plus généralement, l'acrylamide (AM) sous forme de poudre [40-51].



**Figure 3 : molécule d'acrylamide.**

Ce dernier s'avère dangereux notamment à l'exposition des travailleurs. Il est classé parmi les composés du groupe 2A (agents probablement cancérigènes) selon la classification du CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer). Il est considéré par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) comme présentant un risque pour la santé humaine d'après les conclusions du Comité mixte FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) /OMS d'experts des additifs alimentaires.

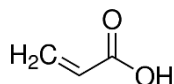
Afin d'éviter les effets dangereux de ce composé, des auteurs proposent de le remplacer par l'acide méthacrylique, également sous forme de poudre, qui s'avère beaucoup moins dangereux (Figure 4).



**Figure 4 : molécule d'acide méthacrylique.**

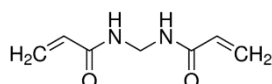
Cette variation du monomère permet la réalisation de la synthèse tout en s'affranchissant des dangers que peut représenter l'acrylamide pour la santé des travailleurs.

Le second monomère mentionné, notamment dans les voies NPG et PPM, est l'acide acrylique (sous forme liquide) qui est un composé peu toxique pour l'homme (Figure 5).



**Figure 5 : molécule d'acide acrylique.**

En ce qui concerne l'agent réticulant, il s'agit du N, N'-Méthylènebis(acrylamide) (Figure 6) qui sera abrégé dans la suite du document par MBAM. Il se présente sous forme de poudre. Ce composé n'est pas dangereux pour la santé.



**Figure 6 : molécule de N, N'-Méthylènebis(acrylamide).**

La solution organique est alors ajoutée à la solution aqueuse cationique dans des proportions qui varient selon les études de 3% volumiques [29] à 70% volumiques [31]–[39] de phase organique. Un second paramètre, le rapport monomère sur réticulant, aura également un impact sur les propriétés physico-chimiques du gel en jouant sur sa réticulation. Selon A. Douy *et al.* [26], ce rapport peut varier de 1/1 à 22/1. Seule une étude détermine précisément l'impact de ce paramètre sur la décomposition thermique du précurseur et sur la taille des cristallites et la surface spécifique de l'oxyde final dans le cas de la synthèse d'oxyde de béryllium, en utilisant comme réactifs du sulfate de béryllium, de l'acrylamide et du MBAM [45][55]. Cette étude sera développée dans le paragraphe traitant du passage du xérogel à l'oxyde et de la caractérisation des oxydes obtenus (1.2.4.1). Lorsque les deux solutions (aqueuse et organique) sont prêtes, elles sont réunies puis chauffées à des températures comprises entre 30°C et 100°C avant qu'un initiateur de polymérisation n'y soit ajouté.

#### 1.2.1.4 Initiateur

Deux initiateurs sont majoritairement utilisés, l'APS (ammonium persulfate) [26][43][46][48][55] et l'AIBN (azobisisobutyronitrile) [26][56]. Dans les deux cas, la décomposition de l'initiateur en



Afin d'aider à la polymérisation il est possible d'ajouter du TEMED (N, N, N', N'-tetramethylethylenediamide). Son ajout permet la formation de radicaux complémentaires qui conduisent à un taux de polymérisation trois fois supérieur comparé à l'emploi du seul APS (Figure 9) [70].

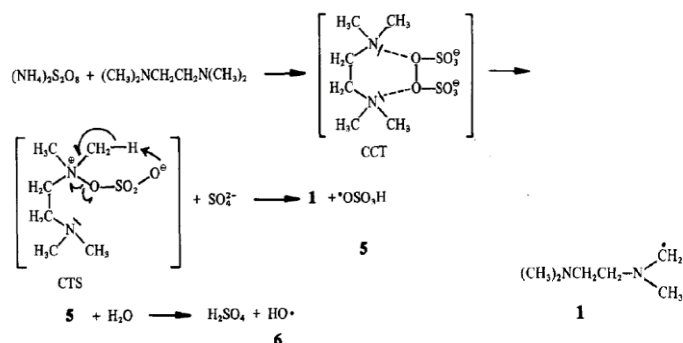


Figure 9 : mécanisme d'ignition du TEMED avec l'APS [70].

Certains auteurs initient la polymérisation, non pas à l'aide d'un agent initiateur, mais via des ondes telles que les UV (Ultra-Violet) ou les Gamma du cobalt 60 [26][49][66]. Cependant, les mécanismes de polymérisation ne sont pas explicités formellement. Toutefois, les irradiations par UV ou gamma forment des radicaux qui sont susceptibles de permettre l'initiation de la polymérisation.

Quelles que soient la nature et la quantité d'initiateur ajouté, la polymérisation conduit à l'encapsulation totale de la solution au sein du polymère réticulé formant alors un gel.

### 1.2.1.5 Bilan sur la préparation des solutions

Au cours de tous les travaux référencés dans la littérature, aucune caractérisation n'a été réalisée sur cette étape de la synthèse. De plus, les principales particularités de cette voie de synthèse résident dans la variation d'un grand nombre de paramètres lors de la préparation de la solution. L'ensemble des différentes méthodes de préparation de la solution et méthodes de polymérisation utilisées est synthétisé sous la forme du Tableau 1 :

- La voie **NPG** (nitrate polyacrylamide gel) [27]–[30] ;
- la voie **PPM** (pyrolysis polymer method) ou **PPR** (polymer-pyrolysis route) ou *insitu polymerization technique* ou *Insitu polymerisation method* [31]–[39][66][71]–[74] ;
- la voie par polyacrylamide gel method (**PGM**) [40]–[53][75][76] ;  
il est possible de réaliser un ajout de glucose [53] ;
- la polyacrylamide gel route (**PGR**) [26][54][55][68][77] ;
- l'acrylamide polymerisation (**AP**) [56][57][59] ;
- polyacrylamide gel ou polymer-gel (**PG**) [26][78] ;
- le gel-casting process ou gel-casting route (**GCP**) [60][61][79] ;
- matrix-isolation-assisted calcination (**MISAC**) [62] ;
- sol-gel ou modified sol-gel [31][64] ;
- radiated polymer gel method or irradiation polyacrylamide gel route (dans ce cas un ajout de glucose au sein de la solution est réalisé) (**RPGM**) [49][52][67][80][81] ;
- Acrylamide Route (**AR**) [58].



**Tableau 1 : récapitulatif des noms et variantes de la voie de synthèse par encapsulation de la solution au sein d'un polymère (Ø signifie l'absence du composé).**

Nom	Milieu	Nature des cations	Complexant	Monomère	Réticulant	Rapport M/R	Initiateur	Température de gélification
NPG	Eau Acide nitrique 1,2M	Nitrate	Acide Citrique	Acide acrylique Acrylamide	MBAM	20/1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Non décrite
PPM	Eau, milieu basique (30%vol) (50%vol)	Nitrate Oxydes Acétate	Ø	Acide acrylique (70%vol) (50%vol)	Ø	Ø	APS, AIBN	90°C 30°C
PGM	Eau pH = 6-7 ou pH = 4 Milieu sulfurique 2M	Sulfate Nitrate Chlorate	Avec ou sans complexant (acide citrique, EDTA), ajouts de glucose dans certain cas	acrylamide	MBAM	15/1 22/1	APS/TEMED	80°C
PGR	Eau ou milieu basique (pH=9)	Nitrate Sulfate	Acide citrique ou EDTA... (ajout de glucose dans certain cas)	acrylamide	MBAM	5/1 n <sub>glu</sub> =n <sub>acry</sub>	APS	90°C
AP	Eau pH basique	Nitrate Oxydes	EDTA	Acrylamide Methacrylamide	MBAM	50/3	AIBN	80°C
PG	Eau	Oxydes, hydroxydes, alkoxides, nitrates, carbonates, acétate	Acide citrique Ammonium citrate	Acrylamide	MBAM	8/5 13/1 4,5/1	AIBN, APS et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TEMED	80°C
GCP	Eau	Nitrate Oxydes	Ø	Acryamide	MBAM)	20/1 15/1	APS	120°C 80°C
MIAC	Eau	Nitrate	Ø	Acryamide	MBAM	12/5	APS	Température ambiante
Sol-Gel	Nitrique pH = 3 ou pH = 7	Nitrates, carbonates Oxydes	EDTA	Acrylamide	MBAM	4/1 10/1	APS, AIBN	70°C 80°C
RPGM	Nitrique pH=2 (66%vol)	Nitrates acétates	Ø	Acide acrylique(33%vol) ou acrylamide	Ø ou MBAM)	Ø ou 5/1	<sup>60</sup> Co 55-75 Gy.min <sup>-1</sup> 5 h	Ø
AR (Formation de carbure)	Eau	Nitrate et meta tungstenate d'ammonium	Ø	Acrylamide	MBAM	Non spécifié	APS	75°C

Du fait de la grande quantité de méthodes différentes de préparation proposées par chaque auteur, il est difficile de comparer l'ensemble de ces voies de synthèse. En effet, les auteurs n'ont pas synthétisé les mêmes oxydes dans les mêmes conditions et n'ont pas réalisé les mêmes caractérisations. Toutefois, des tendances notamment en utilisant la caractérisation des oxydes synthétisés seront recherchées.

## 1.2.2. Gélification de la solution

La polymérisation de la solution par l'initiateur en augmentant la température, conduit à la formation d'un réseau formé d'un polymère ou d'un co-polymère : polyacrylamide, polyméthacrylamide et polyacrylate réticulé ou non par le MBAM. Ce réseau polymérique incorpore totalement la solution et forme un gel plus ou moins visqueux (Figure 10 et Figure 11) [48].

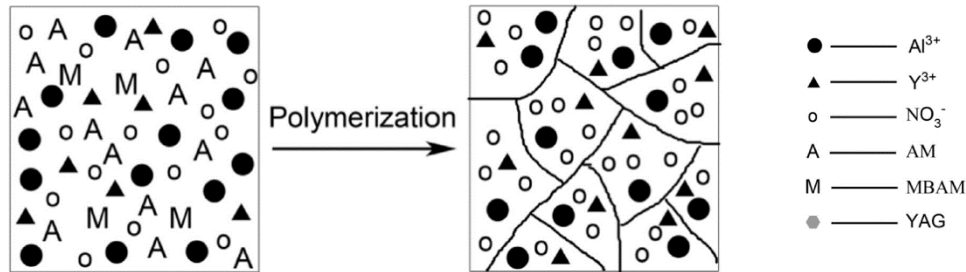


Figure 10 : schéma de la polymérisation d'une solution nitrique contenant de l'acrylamide (AM) et du N, N'-Méthylènebis(acrylamide) (MBAM) [48].

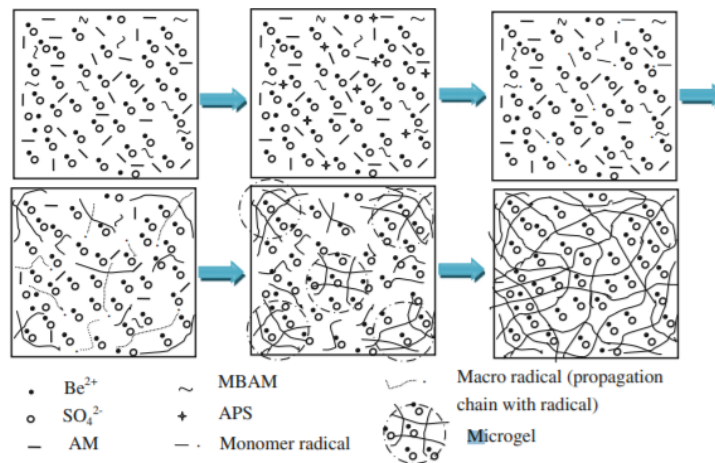
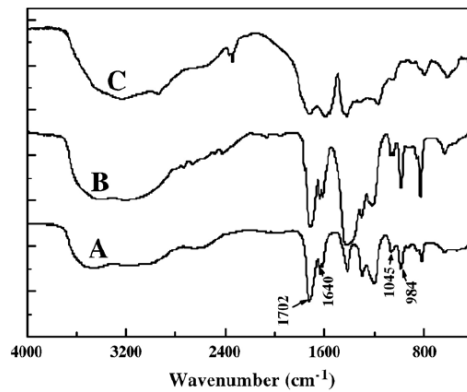


Figure 11 : modèle de structures de l'évolution de la réaction de la solution sulfurique au gel via une polymérisation du système AM/MBAM [45].

Cette étape n'est pas une étape à laquelle les auteurs des synthèses d'oxydes s'intéressent généralement. En effet, aucune description physique du gel n'est réalisée alors que, dans certains cas, les cations présents peuvent interagir avec le monomère ou le réticulant, occasionnant alors des modifications sur les aspects physiques du gel. Les rares caractérisations de gels sont réalisées par spectroscopie infrarouge dans les conditions des voies de synthèse. D'après les Figure 10 et Figure 11 les contre-ions (nitrates ou sulfates) ne jouent pas un rôle lors de la polymérisation.

### 1.2.2.1 Caractérisation du gel

Seul le gel obtenu dans le cadre de la voie PPM (Tableau 1) a été caractérisé par spectroscopie infrarouge (IR) (Figure 12) [38]. Cette voie a la particularité de faire intervenir une grande quantité d'acide acrylique (70% massique) sans réticulant. De ce fait, la Figure 12 présente le spectre infrarouge d'un polyacrylate contenant de l'eau et les cations mis en jeu (Fe, Zn, Ni et Mn) [38].



**Figure 12 : spectres infrarouges du gel de la méthode PPM (Tableau 1). A : acide acrylique ; B : acide acrylique contenant les cations avant polymérisation, et ; C : gel obtenu à l'aide du persulfate [38].**

En comparant les spectres infrarouges du mélange acide acrylique plus solution aqueuse cationique avant gélification et après ajout de persulfate d'ammonium, les auteurs montrent que l'ajout d'initiateur conduit à la polymérisation de l'acide acrylique qui se traduit par une modification drastique du spectre infrarouge. La différence ne peut être attribuée à la présence de groupements persulfates dont les bandes ne sont pas associées à des nombres d'onde dans la gamme 800-4000  $\text{cm}^{-1}$ . De fait, la différence est attribuée à la polymérisation. Toutefois, les bandes des polyacrylates sous forme de gel ne sont pas attribuées par les auteurs, seuls les nombres d'onde de l'acide acrylique sont donnés [38]. Aucune information n'est disponible concernant les bandes attribuables à l'acrylamide ou au réticulant non présent dans la voie PPM utilisée dans ce cas.

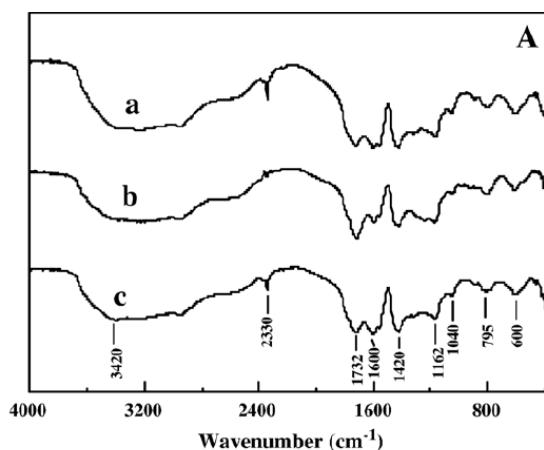
### 1.2.3. Déshydratation du gel en xérogel

La déshydratation du gel ou le passage de gel à xérogel n'a pas été étudié à proprement parlé. La déshydratation peut s'effectuer soit par traitement thermique en étuve soit à l'aide de micro-ondes. Les températures de déshydratation varient fortement suivant les études allant de 80°C à 150°C. La durée de la déshydratation se situe entre 4 h et 24 h. Aucun auteur ne fait varier ces paramètres afin de déterminer s'ils ont un impact sur la formation de l'oxyde ou sur ses propriétés. De plus, la comparaison entre la déshydratation par micro-ondes et la déshydratation en étuve n'est jamais réalisée.

Le xérogel se présente sous forme solide ce qui permet de faciliter sa caractérisation. L'ensemble des caractérisations du xérogel se portent sur la spectroscopie infrarouge.

#### 1.2.3.1 Caractérisation du xérogel

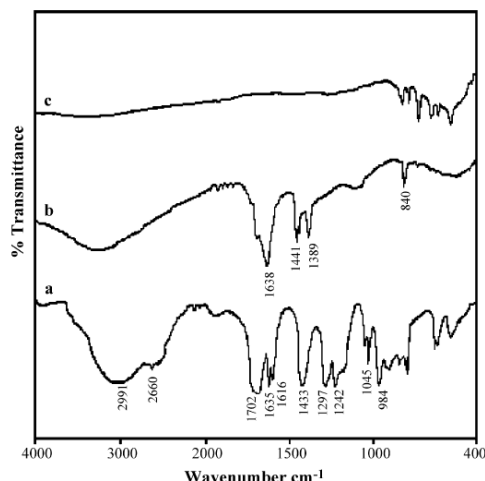
L'analyse par spectroscopie infrarouge du xérogel permet l'attribution des bandes à des fonctions caractéristiques. La Figure 13 présente le spectre infrarouge d'un polyacrylate séché contenant les cations mis en jeu (a, b et c) et obtenu à l'aide de la méthode PPM (Tableau 1). Cette voie a la particularité de faire appel à une grande quantité d'acide acrylique (70% massique) sans réticulant.



**Figure 13 : spectres infrarouges du xérögels obtenus par la méthode PPM (Tableau 1) [38]. a) xérögel contenant du Zn. b) xérögel contenant du manganèse. c) xérögel contenant du nickel.**

La vibration d'étirement de la liaison C=O ( $1702\text{ cm}^{-1}$ ) est caractéristique de l'acide carboxylique  $\beta$ -insaturé alors que la vibration d'étirement de la liaison C=C ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) et les vibrations C-H ( $1045$  et  $984\text{ cm}^{-1}$ ) correspondent à la vibration de l'acide acrylique. De plus, les spectres montrent les bandes symétrique ( $1618\text{ cm}^{-1}$ ) et asymétrique ( $1451\text{ cm}^{-1}$ ) d'étirement des sels de carboxylate. Par rapport au spectre standard de l'acide acrylique, ces deux bandes sont décalées, impliquant une interaction associant les ions métalliques et carboxylates. Les bandes liées aux nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ),  $1384$  et  $839\text{ cm}^{-1}$ , sont également observées [38].

La voie PPM étant particulière, le spectre infrarouge du xérögel présenté ici n'est pas transposable aux autres variantes faisant appel à l'acrylamide et au réticulant MBAM. Notons également que dans la voie PPM, il est fait usage de persulfate d'ammonium, ce qui n'est pas nécessairement le cas dans les autres variantes. D'autres auteurs ont comparé les spectres infrarouge de l'acide acrylique, du xérögel puis de l'oxyde finalement obtenu (Figure 14) dans le cadre de la synthèse du molybdate de lanthane par voie PPM [38].



**Figure 14 : spectres infrarouge de l'acide acrylique du xérögel et de l'oxyde ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) synthétisé par la voie *in situ polymerization method* similaire à la méthode PPM (Tableau 1) a : acide acrylique, b : xérögel et c : l'oxyde final calciné à  $520^\circ\text{C}$  pendant 5 h [38].**

Le spectre de l'acide acrylique (Figure 14a) montre une forte bande de vibration qui apparaît à  $1702\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du mode d'étirement de la double liaison C=O de l'acide carboxylique  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturé. Toutes les autres vibrations, telles que l'étirement de la liaison O-H ( $3600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ), l'étirement de la double liaison C=C ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ), l'étirement du

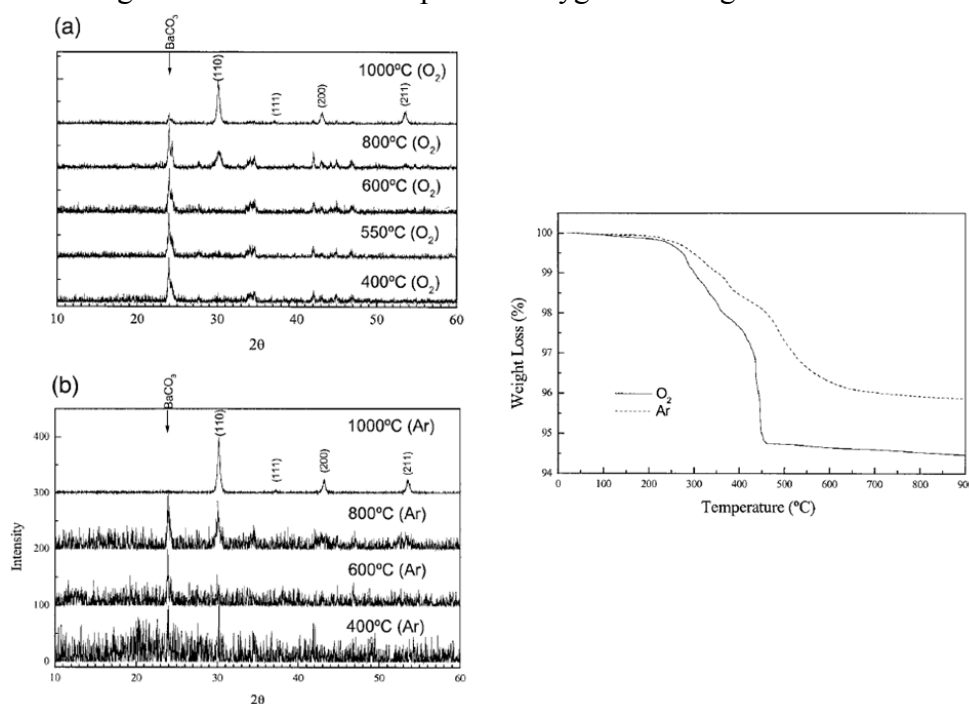
groupement  $\text{COO}^-$  ( $1616$  et  $1433\text{ cm}^{-1}$ ), les étirements de la liaison  $\text{C-O}$  ( $1297$  et  $1242\text{ cm}^{-1}$ ) et des vibrations  $\text{C-H}$  ( $1045$  et  $984\text{ cm}^{-1}$ ) sont observées dans le spectre a. Sur le spectre du précurseur polyacrylate La – Mo (Figure 14b), les bandes d'étirement de la liaison  $\text{C-O}$  ( $1702\text{ cm}^{-1}$ ), la bande d'étirement de la double liaison  $\text{C=C}$  ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ) et les vibrations de la liaison  $\text{C-H}$  ( $1045$  et  $984\text{ cm}^{-1}$ ) sont absentes, ce qui suggère que la polymérisation des acrylates a eu lieu. En outre, le spectre montre l'apparition des bandes ( $1441\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ). Comparées à celles de la Figure 14, ces deux bandes sont décalées positivement, ce qui implique une interaction d'association entre les ions métalliques et les ions carboxylates. De plus, les bandes infrarouges pour l'eau et les vibrations des groupements nitrate ( $1389$  et  $840\text{ cm}^{-1}$ ) sont également observées au sein du précurseur. A la suite de la calcination sous air à  $520^\circ\text{C}$  pendant 5h, seules les bandes liées à l'oxyde sont visibles, ce qui indique que le squelette carboné est entièrement dégradé [38].

Les auteurs ne précisent pas comment des ions nitrate peuvent se trouver au sein du précurseur (xérogel) ni le contre-ion associé. De plus, il s'agit ici aussi du cas particulier de la méthode PPM où seul l'acide acrylique est utilisé. Enfin, la calcination du xérogel n'a pas été interrompue en vue de déterminer l'existence d'intermédiaires réactionnels entre le xérogel et l'oxyde.

### 1.2.3.2 Conversion du xérogel en oxyde

#### 1.2.3.2.1 Influence de l'atmosphère

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée dans le cadre de la synthèse de  $\text{BaZrO}_3$  par la voie NPG (Tableau 1) afin de permettre une meilleure compréhension des mécanismes thermodynamiques et réactionnels. La Figure 15 montre les résultats de la perte de masse, pour un échantillon de xérogel calciné sous atmosphère d'oxygène et d'argon.



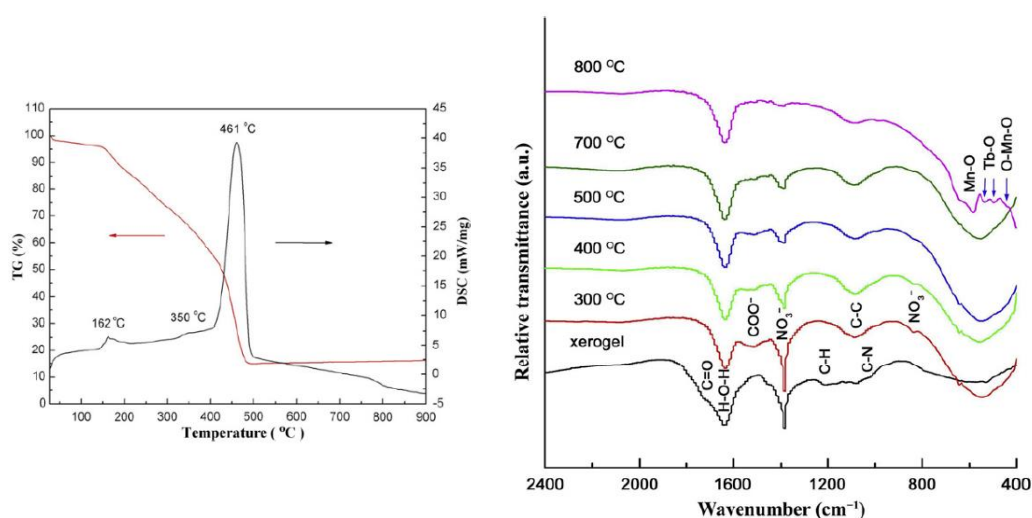
**Figure 15 : analyse thermogravimétrique et diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température et de l'atmosphère de calcination de la phase  $\text{BaZrO}_3$  réalisée par voie NPG (Tableau 1) [65].**

La calcination sous oxygène entraîne une perte de masse plus importante que celle observée sous argon. Les auteurs indiquent que la couleur de la poudre après la calcination sous argon est noire probablement liée à la présence de carbone résiduel, expliquant également la différence de perte

de masse. La Figure 15 montre que l'obtention de la phase visée ( $\text{BaZrO}_3$ ) n'apparaît qu'à partir de  $800^\circ\text{C}$  sous atmosphère oxygène ou argon. La différence entre les deux atmosphères est la formation de  $\text{BaCO}_3$  comme phase réactionnelle intermédiaire dans le cas de la calcination sous air. Cette particularité est liée à la chimie du barium et non à la décomposition du xérogel. D'après les diagrammes de diffraction X sur poudre, il semble que la phase calcinée sous oxygène soit mieux cristallisée que celle calcinée sous argon [65].

### 1.2.3.2.2 Suivi du passage du xérogel à l'oxyde par spectroscopie infrarouge

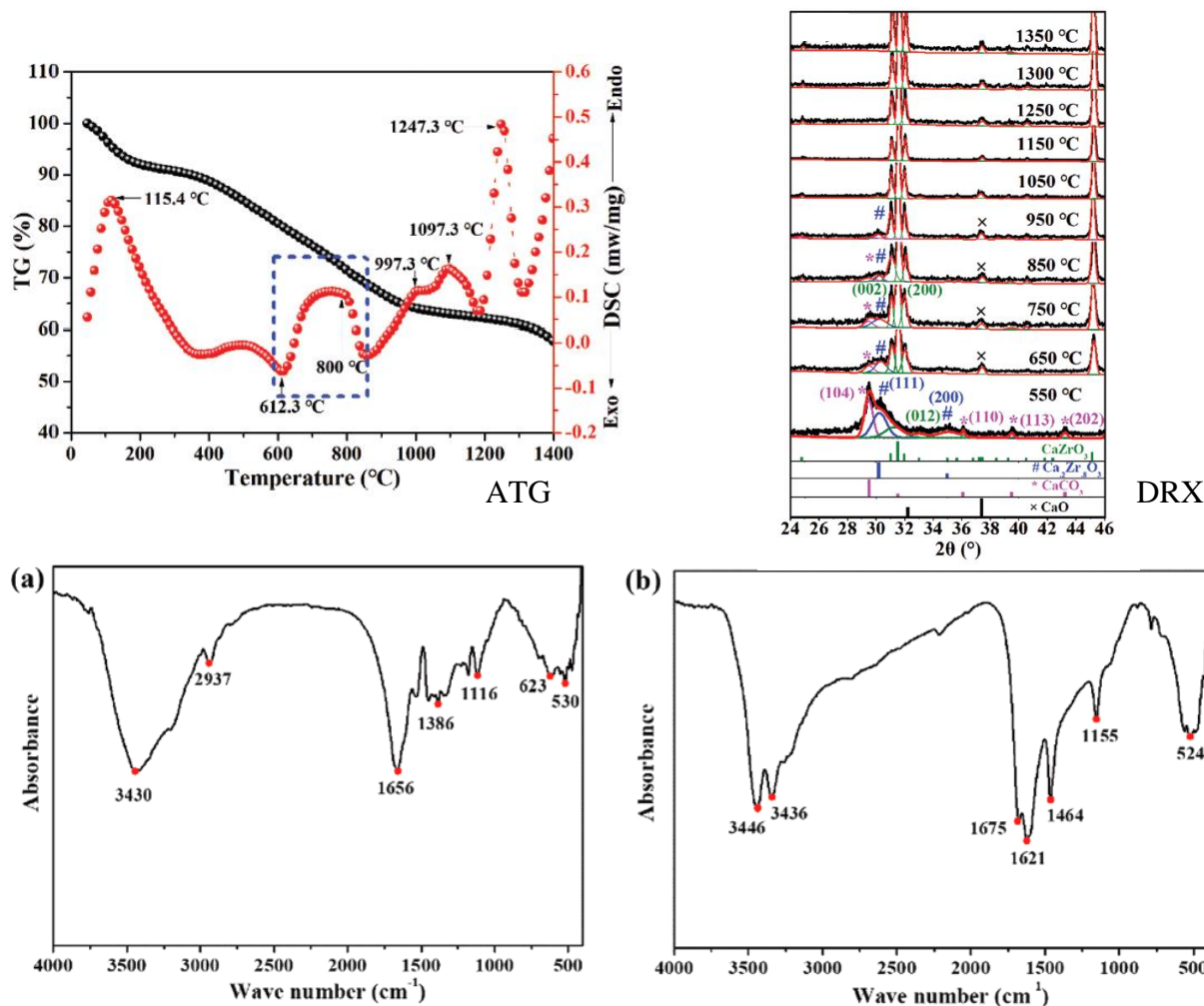
Le passage du xérogel à l'oxyde dans le cadre de la synthèse de  $\text{TbMnO}_3$  par voie PGR a été étudié à l'aide de la spectroscopie infrarouge en enregistrant des spectres infrarouge sur des intermédiaires réactionnels calcinés à différentes températures, d'une analyse thermogravimétrique (ATG) et de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Figure 16) [54].



**Figure 16 : spectres infrarouges des intermédiaires réactionnels lors du passage du xérogel à l'oxyde ( $\text{TbMnO}_3$ ) en fonction de la température de calcination. Synthèse réalisée par la voie PGR (Tableau 1) [54].**

L'analyse thermique, révèle l'existence de trois principales étapes de décomposition. La première réaction exothermique survenue à  $162^\circ\text{C}$  est, d'après les auteurs, principalement due à la décomposition de groupes terminaux de petites molécules contenant les groupements C-N, C-H et C=O. La deuxième réaction exothermique, à  $350^\circ\text{C}$ , est attribuée à la décomposition du  $\text{NO}_3^-$  et des groupes carboxyle (COO). La dernière réaction exothermique, à  $461^\circ\text{C}$  et avec une plus grande perte de masse (environ 40%), résulte de la décomposition du reste du squelette carboné du polyacrylamide réticulé. Au-delà de  $490^\circ\text{C}$ , plus aucune perte de masse n'est détectée sur la courbe ATG, suggérant que la phase organique a été presque complètement brûlée à ce stade [31]. Concernant le suivi par spectroscopie infrarouge de la décomposition du xérogel en oxyde, sur le spectre relatif au xérogel sont retrouvées de nombreuses bandes d'absorption, comme celles des vibrations de la liaison C-N ( $1028\text{ cm}^{-1}$ ), des vibrations et des liaisons C-H ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ) et C=O ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ). Ces bandes disparaissent sur les spectres des intermédiaires calcinés à plus de  $300^\circ\text{C}$ , indiquant que les groupes de la chaîne latérale et d'autres petites molécules organiques se décomposent en dessous de  $300^\circ\text{C}$ . Les vibrations d'étirement des groupements nitrate sont observées à  $1385$  et à  $830\text{ cm}^{-1}$ , leur intensité est considérablement réduite après  $400^\circ\text{C}$ , indiquant que la plupart des nitrates ont été décomposés à ce stade. Il en reste toutefois une petite quantité qui semble très stable jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . La bande d'absorption située à  $1510\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux fonctions des groupes carboxyle, dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la température.

Ils disparaissent au-dessus de 700°C. La bande d'absorption centrée autour de 1085 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la vibration d'étirement de la liaison C-C constituant le squelette du polyacrylamide. Cette vibration diminue nettement au-dessus de 400°C. Des résidus mineurs organiques devraient être éliminés à une température de traitement plus élevée. Enfin, plusieurs pics d'absorption compris entre 600 et 400 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'oxyde et ne sont observés qu'à 800°C [54]. D'autres auteurs ont réussi à isoler un intermédiaire réactionnel dans le cadre de la voie NPG.



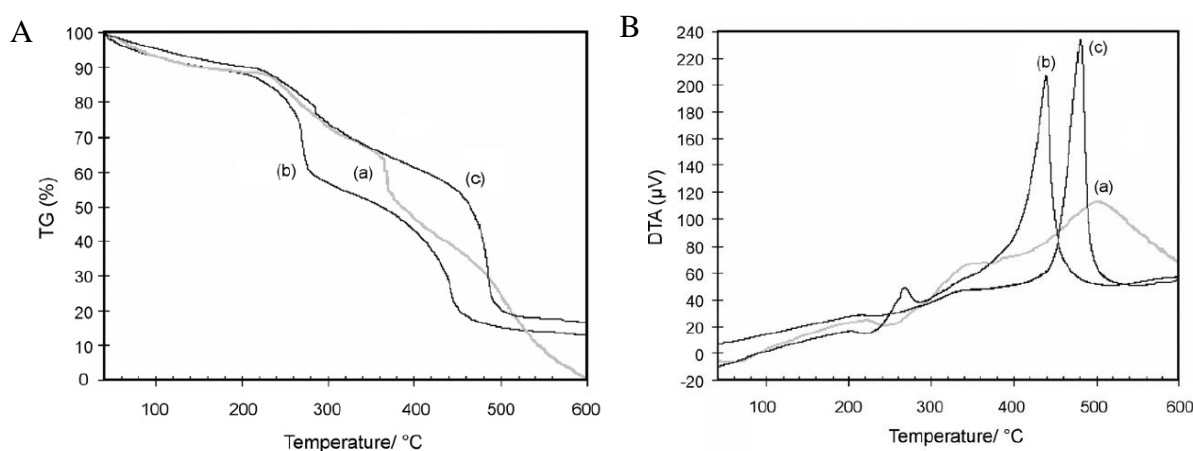
**Figure 17 : analyse thermogravimétrique, diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température et spectres infrarouge des intermédiaires lors de passage du xérogel à l'oxyde CaZrO<sub>3</sub> réalisé par voie PG (Tableau 1) [51].**

L'analyse thermogravimétrique, révèle l'existence d'un certain nombre de pics endo et exothermiques liés à la décomposition du squelette carboné (le xérogel) en oxyde. Cependant, il est important de noter que le pic endothermique à 800°C est lié à la dégradation du carbonate de calcium qui représente un intermédiaire réactionnel de la voie PG. Cette observation est confirmée par diffraction des rayons X. En effet, lorsque le calcium est en excès, il entraîne la formation de la phase CaCO<sub>3</sub>. Plus la température augmente, plus l'intensité du pic diminue pour disparaître à partir d'une température de 950°C. De même, la spectroscopie infrarouge du xérogel (Figure 17 (a)) montre la présence de bandes qui sont caractéristiques des vibrations de carboxylates (1656 et 1386 cm<sup>-1</sup>). Suite à un traitement thermique du xérogel à 400°C, le spectre d'absorption (Figure 17 (b)) montre la présence de bandes à 1650 et 1464 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées à des carbonates bidentés de type CaZrO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CaZrO<sub>2.5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub> [51].

En conclusion, plusieurs bandes liées au squelette organique ont été déterminées. Cependant, un certain nombre de fonctions présentes dans le polymère n'ont pas été mentionnées, notamment les fonctions amide liées au MBAM. Un seul intermédiaire réactionnel a été identifié, le carbonate du métal mis en jeu, qui n'était observé que dans le cadre des voies PG et PPM. Enfin, la présence de bandes résiduelles à haute température semble indiquer que la calcination n'est pas totale y compris à 800°C dans certains cas.

### 1.2.3.2.3 Influence de la nature des précurseurs métalliques sur la conversion du xérogel en oxyde

Certains auteurs ont cherché à montrer l'influence des précurseurs métalliques sur la décomposition thermique du xérogel en oxyde. Dans le cas décrit, il s'agit de comparer la décomposition du xérogel dépourvu de cation métallique avec un xérogel contenant un cation issu soit d'un nitrate, soit d'un chlorate [43]. Cette comparaison est réalisée sur la base d'analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles (Figure 18).



**Figure 18 : analyse thermogravimétrique sous air à 5°C.min<sup>-1</sup> du xérogel à l'oxyde (ZrO<sub>2</sub>). (a) xérogel pur (b) xérogel avec comme précurseur nitrate et (c) précurseur chlorate. Synthèse via la voie PGM (Tableau 1) [43].**

Comme observé clairement Figure 18A, la dégradation du réseau polymère est un processus en plusieurs étapes, qui se termine à une température de 600°C. Le faible effet endothermique, associé à des températures inférieures à 250°C, est attribué par les auteurs au départ de l'eau emprisonnée. Deux pics exothermiques forts sont apparus à environ 330°C et 500°C et sont attribués à l'oxydation des résidus organiques (Figure 18B). Les résultats montrent que la présence d'ions nitrate accélère la dégradation du réseau polymérique, alors que les ions chlorure agissent sur la stabilité thermique du gel de polyacrylamide [43].

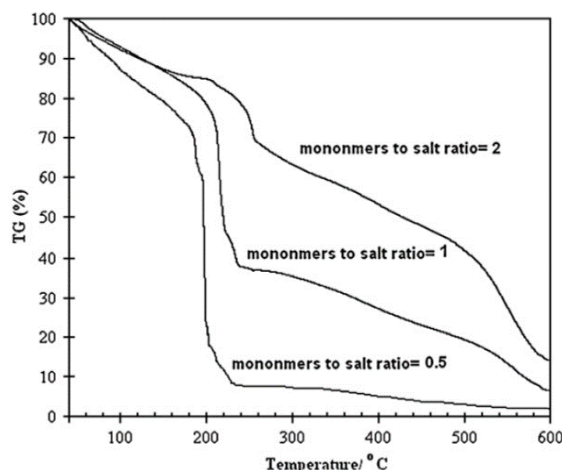
Dans le cas du précurseur nitrate, deux étapes sont clairement distinctes alors que, pour le précurseur chlorate, une seule étape est visible. Il est donc possible qu'une de ces étapes corresponde au relâchement des ions nitrate qui pourraient être emprisonnés au sein du xérogel. Aucune analyse de gaz ne vient confirmer cette hypothèse. Dans le cas du précurseur nitrate, la température de fin de calcination semble être inférieure d'environ 50°C, ce qui pourrait être lié à un chemin de décomposition différent. Enfin, le fait que la perte de masse dans le cas du précurseur nitrate soit supérieure à celle observée pour le précurseur chlorate (en dépit du fait que la masse des groupements chlorate est supérieure à celle des groupements nitrate), suggère que les nitrates permettent une meilleure décomposition de la matière organique conduisant à une moindre



quantité de carbone résiduel. Les auteurs n'en font toutefois pas état. En conclusion, les ions nitrate semblent jouer un rôle d'accélérateur de la décomposition thermique.

#### 1.2.3.2.4 Effet ratio monomère/sel

Le rapport monomère/sel (M/S) joue un rôle clé dans la décomposition thermique. Dans la littérature, des auteurs ont cherché à observer les effets d'une variation de ce rapport. Les xérogels préparés pour cette étude ont été synthétisés à l'aide de la voie PGM (Tableau 1). L'oxyde visé était  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [44].



**Figure 19 : courbes d'analyse thermogravimétrique des xérogels préparés avec différents rapports monomères sur sel dans le cadre de la voie PGM (Tableau 1) appliquée à la synthèse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [44].**

La variation des courbes TG en fonction du rapport monomère/sel (M/S) est présentée Figure 19. Les courbes TG, tracées pour différents rapports M/S (0,5, 1,0 et 2,0), révèlent une augmentation de la stabilité thermique avec celle du ratio. A un rapport de 0,5 M/S, une perte de 92% de la masse initiale a été observée lorsque le xérogel est chauffé à 200°C, mais, à mesure que ce rapport augmente, la vitesse de dégradation diminue. De même, plus le rapport augmente, plus la température de décomposition principale augmente. Finalement, pour les ratios 1 et 2, le palier final de perte de masse n'est pas visible ce qui ne permet pas de conclure que la décomposition est totale à 600°C. Les auteurs comparent aussi les effets de la nature des sels mis en jeu, nitrate ou chlorate [44].

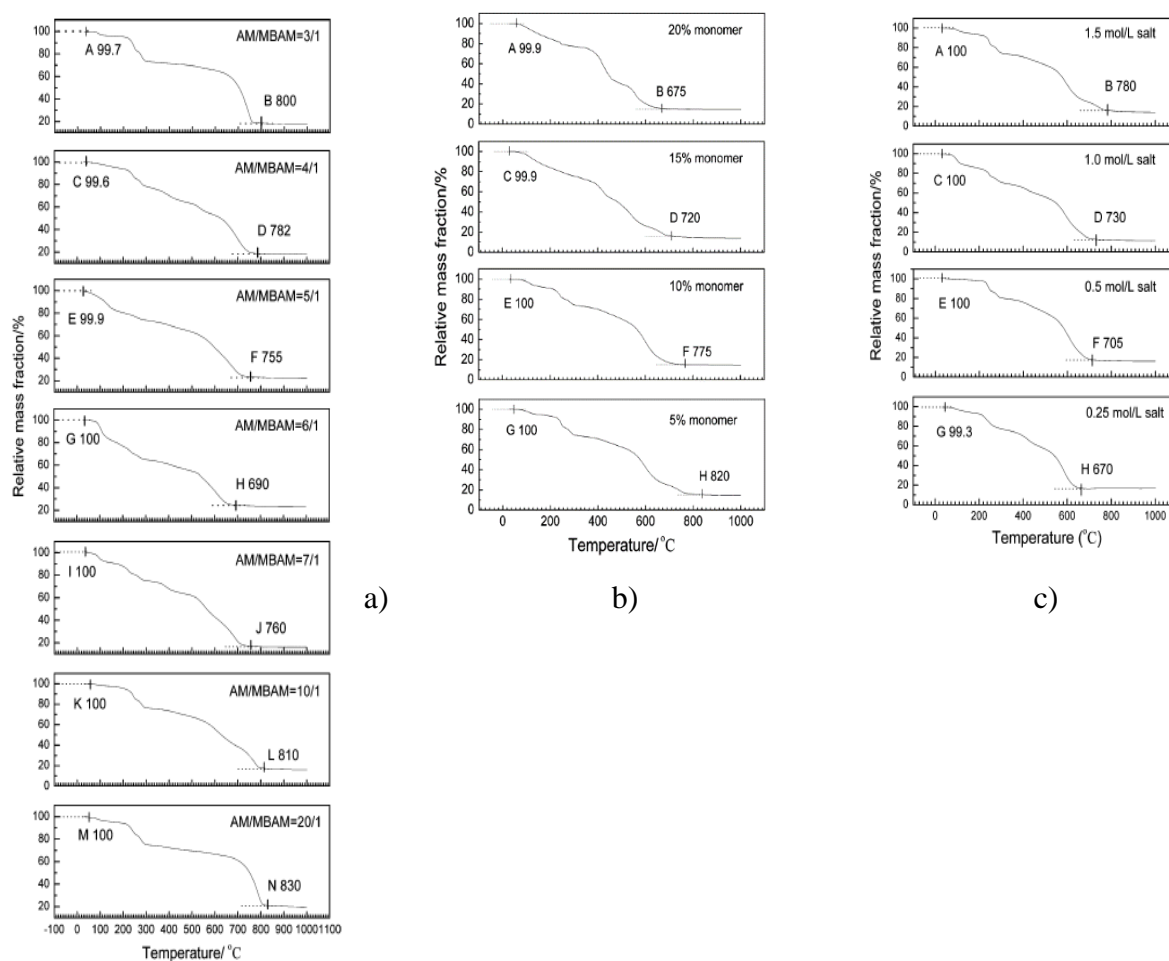
Des analyses par microscopie électronique en transmission montrent une augmentation de 65 nm à 100 nm de la taille des particules en faisant varier les rapports M/S de 1 à 2. La taille des particules obtenue avec le rapport 0,5 n'a pas été mesurée [44].

D'autres auteurs se sont placés en milieu sulfurique via la méthode polyacrylamide gel route (Tableau 1). Ils ont ensuite fait varier le rapport monomère sur réticulant (AM/MBAM), la concentration en monomère (%<sub>mass</sub> AM) et la concentration en cation sous la forme  $\text{BeSO}_4$  [Cat] (Tableau 2) [45].

**Tableau 2 : variation des paramètres AM/MBAM, de la concentration en monomère et de la concentration en cation via la PGR (Tableau 1) [45].**

AM/MBAM	% <sub>mass</sub> AM	[Cat] mol.L <sup>-1</sup>
3:1	3	1.5
4:1	3	1.5
5:1	3	1.5
6:1	3	1.5
7:1	3	1.5
10:1	3	1.5
20:1	3	1.5
20:1	5	0.25
20:1	5	0.5
20:1	5	1
20:1	5	1.5
20:1	5	1.5
20:1	10	1.5
20:1	15	1.5
20:1	20	1.5

Une fois les solutions préparées dans les conditions décrites dans le Tableau 2, la gélification est initiée à l'aide du persulfate d'ammonium et les gels formés sont ensuite déshydratés à 80°C pour obtenir les xérogels. Une analyse par ATG pour déterminer les pertes de masse est réalisée pour l'ensemble des compositions de xérogel (Figure 20) [45].



**Figure 20 : analyse TG du gel précurseur en fonction a) du rapport AM/MBAM, b) de la concentration en monomère et c) de la concentration en cation. (5°C.min<sup>-1</sup> dans l'air). Via la méthode PGM (Tableau 1) [45].**

- Effet du ratio AM/MBAM (Figure 20a) [45]

La Figure 20a présente les résultats de l'analyse thermique sous air du passage xérogel à l'oxyde (BeO), pour différents ratio de AM/MBAM (de 3/1 à 20/1), Dans tous les cas, l'analyse se fait sous air à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La décomposition du xérogel se fait à une température plus basse que celle du sulfate de béryllium ( $\text{BeSO}_4$ ) qui est le sel dissous dans l'eau et utilisé comme précurseur de l'oxyde. En effet, le sulfate de béryllium se décompose à  $820^{\circ}\text{C}$  [45]. La décomposition thermique des xérogels commence et se termine à basse température. Les données ATG indiquent également que la décomposition du xérogel est influencée par le ratio AM/MBAM. La température de décomposition des xérogels est la plus basse dans le cas du rapport AM/MBAM=6 ( $690^{\circ}\text{C}$ ), elle augmente jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$  lorsque le ratio diminue et jusqu'à  $830^{\circ}\text{C}$  lorsque le ratio augmente. Le ratio AM/MBAM = 6 est donc une valeur optimale.

- Effet de la concentration en monomère (Figure 20b) [45]

Afin d'étudier l'effet de la concentration en monomère sur le procédé, quatre types de xérogel sont préparés à partir de différentes concentrations en monomère (5, 10, 15, 20% ; fraction massique). La Figure 20b illustre l'ATG des différents passages xérogel à oxyde en fonction du taux de monomère utilisé, dans les mêmes conditions que précédemment. Plus la concentration en monomère diminue, plus la température de calcination augmente ( $675^{\circ}\text{C}$  pour 20% et  $820^{\circ}\text{C}$  pour 5%). Cela signifie que la concentration en monomère joue un rôle important dans l'étape de décomposition du xérogel.

- Effet de la concentration en cation (Figure 20c) [45]

La Figure 20c montre l'ATG relative au passage xérogel à oxyde pour différentes concentrations de sel (1,5 ; 1 ; 0,5 ;  $0,25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) toujours réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. L'observation confirme à nouveau que la calcination du xérogel est impactée par la concentration en sel. En effet, plus la concentration en sel augmente, plus la température de fin de calcination augmente. La température de décomposition complète du xérogel avec une concentration de sel de  $0,25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est de  $670^{\circ}\text{C}$ , tandis qu'elle se situe à  $780^{\circ}\text{C}$  pour une concentration de sel de  $1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

L'abaissement de la température de formation de l'oxyde dans le cas de l'utilisation d'un xérogel comparée à la simple calcination du sel précurseur, est attribuée à la réduction de la taille des amas de sel précurseur au sein du polymère réticulé ou à une éventuelle complexation polyacrylate/sel. La température de calcination devrait alors changer en fonction de la taille du sel ou du type de complexation entre le réseau polymérique et le sel [45]. La taille du sel piégé au sein du polymère dans ce cas est déterminée par le réseau réticulé de polyacrylamide. Ce dernier est fortement affecté par les conditions de polymérisation (taux de réticulation), et donc par le rapport AM/MBAM, mais aussi par la concentration en monomère. A faible ratio AM/MBAM, la quantité d'agent de réticulation (MBAM) contenu est plus élevée, de sorte que la structure de réseau de gel renferme davantage de liaisons croisées réduisant la taille des cavités piégeant le sel. Par conséquent, il existe théoriquement un corollaire à celui-ci: la diminution du ratio AM/MBAM (augmentation de la quantité de réticulant contenu) augmente la compacité de la structure du réseau réduisant la température à laquelle la calcination du précurseur xérogel est complète. Cependant, la température critique complète de calcination du xérogel précurseur de la Figure 20a montre un minimum pour un rapport AM/MBAM de 6, ce qui suggère que la structure du réseau de gel redevient lâche lorsque le ratio AM/MBAM est inférieur à 6 [45].

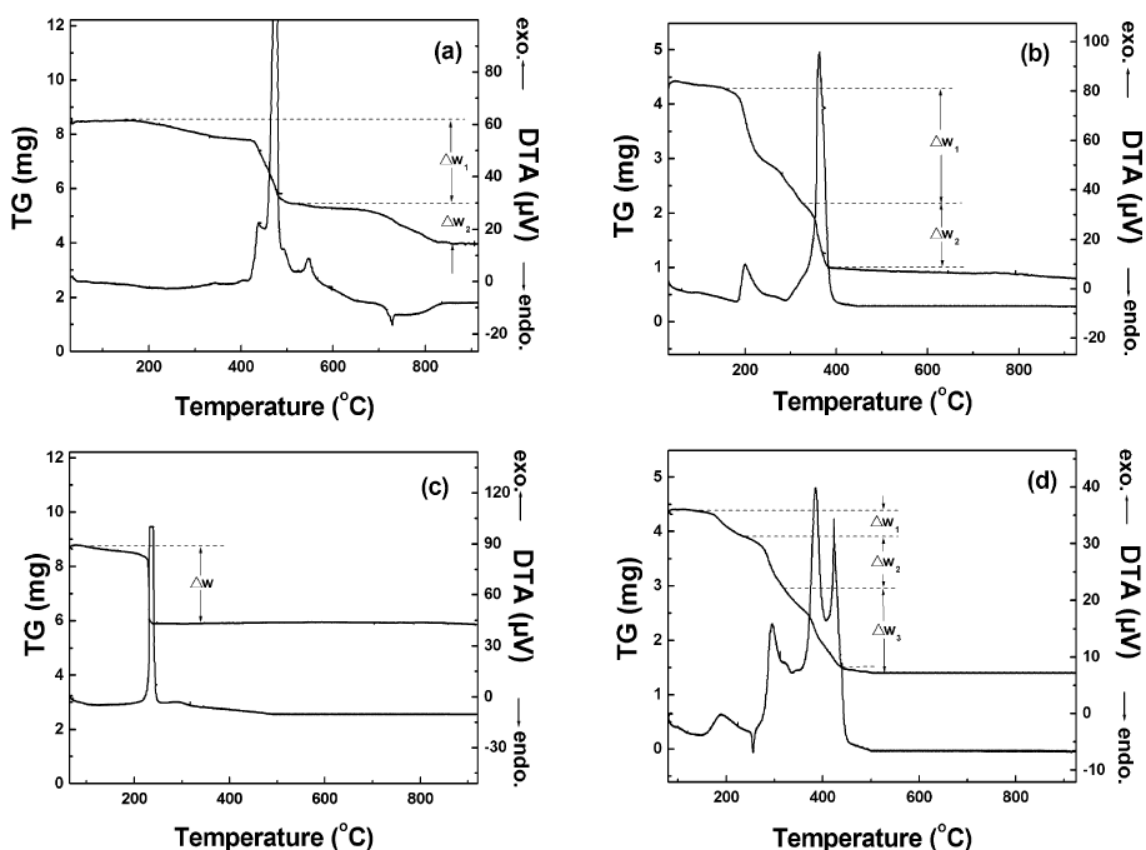
La Figure 20 indique que la concentration en sel joue un rôle important dans la décomposition du gel précurseur. Les ions sont piégés dans des nanocavités à l'intérieur des gels. Par conséquent, les quantités de sel dans les nanocavités sont déterminées par leur concentration. De ce fait, à forte concentration, la taille du sel dans le xérogel est plus grande et sa calcination complète se termine à plus haute température.

Pour une meilleure compréhension de la synthèse, il sera nécessaire d'approfondir les effets de ces paramètres sur la décomposition thermique. Le chemin réactionnel n'étant pas explicité dans ce cas, la notion de taille de sel ou de polymère reste vague. De plus, à aucun moment elle n'est mesurée, seule une tendance est observée [45].

### 1.2.3.2.5 Proposition de mécanismes réactionnels

Au vu du grand nombre de méthodes de préparation de la solution et donc du xérogel, il existe un grand nombre de mécanismes réactionnels possibles. Deux mécanismes ont été proposés relatifs aux voies PPM et RPGM (Tableau 1).

Le premier mécanisme proposé concerne celui de la voie PPM :



**Figure 21 : analyse thermogravimétrique Courbes ATG/ATD de a) Li-Polymer, b) Ni-Polymer, c) Mn-Polymer et d) Li-Ni-Mn-polymer. Synthèse via la voie PPM (Tableau 1) [39].**

Lorsqu'un précurseur est calciné pour obtenir un oxyde, il est nécessaire de comprendre les réactions chimiques qui se produisent afin d'avoir un meilleur contrôle sur la synthèse. Les auteurs ont enregistré les courbes ATG et ATD (Analyse thermo différentielle) des polyacrylates chargés en sel de : Li (Li-polymer), de Ni (Ni-polymer), de Mn (Mn-polymer) et Li-Ni-Mn (Figure 21). Le Tableau 3 résume l'ensemble des réactions proposées par les auteurs et les pertes de masses et températures associées [39].

Les courbes ATG et ATD relatives au précurseur chargé avec les trois cations Li-Ni-Mn font état d'une perte de masse totale de 66,0% se produisant en trois étapes jusqu'à 545°C. La courbe ATD semble être une superposition des courbes relatives aux traitements thermiques des polymères chargés d'un seul cation (Li-polymer, Ni-polymer, et Mn-polymer). Ce qui confirme une sommation des réactions dans le cadre de Li-Ni-Mn [39].

Les données expérimentales des mesures de ATG sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues des pertes de masse présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3).

**Tableau 3 : tableau récapitulatif du chemin réactionnel proposé dans le cadre de la méthode par la voie PPM (Tableau 1) [39].**

	possible reaction	theoretical weight loss (%)	experimental weight loss (%)	temperature range (°C)
LiPA	$\text{LiAA} \xrightarrow{\Delta W_1} \text{Li}_2\text{CO}_3$	52.6	52.2	160–530
	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta W_2} \text{Li}_2\text{O}$	28.2	24.8	530–860
	$\text{LiAA} \xrightarrow{\Delta W} \text{Li}_2\text{O}$	80.9	76.8	160–860
NiPA	$\text{Ni}(\text{AA})_2 \xrightarrow{\Delta W_1} \text{NiCO}_3$	40.9	42.1	190–335
	$\text{NiCO}_3 \xrightarrow{\Delta W_2} \text{NiO}$	21.9	23.6	335–385
	$\text{Ni}(\text{AA})_2 \xrightarrow{\Delta W} \text{NiO}$	62.8	65.5	190–385
MnPA	$\text{Mn}(\text{AA})_2 \xrightarrow{\Delta W} \text{MnO}_2$	55.9	55.8	115–340
copolymeric precursor	$[\text{LiAA}]_{1,12}[\text{Ni}(\text{AA})_2]_{0,32}[\text{Mn}(\text{AA})_2]_{0,56} \xrightarrow{\Delta W} \text{Li}_{1,12}\text{Ni}_{0,32}\text{Mn}_{0,56}\text{O}_2$	65.9	66.0	160–545
	(1) $\text{Ni}(\text{AA})_2 \xrightarrow{\Delta W_1} \text{NiCO}_3$	10.0	10.2	160–245
	(2) $\text{Mn}(\text{AA})_2 \xrightarrow{\Delta W_2} \text{MnO}_2$	23.5	23.3	245–330
	(3) $\left. \begin{array}{l} \text{NiCO}_3 \rightarrow \text{NiO} \\ \text{LiAA} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \end{array} \right\} \Delta W_3$	5.4	32.4	330–545
		27.0		

Le chemin réactionnel qui se produit pendant la calcination a été discuté sur la base des données ATG/ATD. Cependant, aucune caractérisation des intermédiaires n'a été réalisée. De même, le composé initial reste vague et aucune mention des nitrates n'est faite. La question se pose sur le rôle qu'ils jouent au cours de la réaction. Le schéma proposé ne permet pas de conclure sur la totalité du chemin réactionnel mais permet de proposer des intermédiaires et ce uniquement dans le cas simple de la méthode PPM dans laquelle seul le monomère est présent (pas de réticulant).

D'autres auteurs ont étudié de la même façon le chemin réactionnel qui se déroule lors de la calcination du xérogel par la méthode RPGM (Tableau 1). Pour rappel, cette voie consiste en la préparation d'une solution contenant les cations, un complexant (acide citrique), un monomère (acrylamide), le réticulant (MBAM) et du glucose [67].

La courbe ATG/ATD du passage du xérogel à l'oxyde ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) est présentée Figure 22. Le graphique met en évidence quatre pertes de masse [67] :

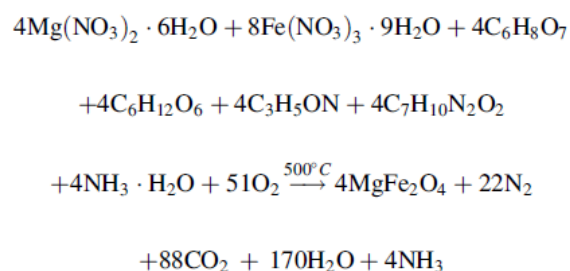
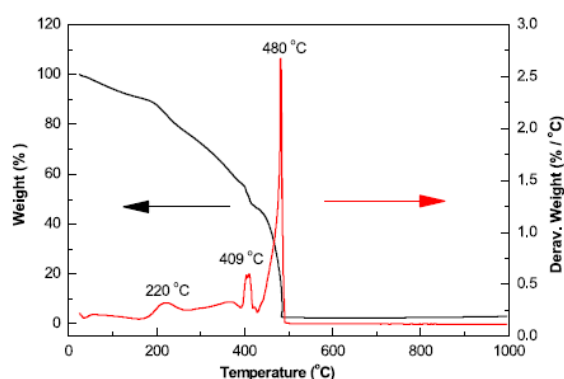
- avant 200°C, une perte de masse d'environ 13% est due à l'évaporation de l'eau. Malgré le fait que le gel ait été séché à 120°C, il reste donc de l'eau au sein du xérogel ;
- de 200°C à 300°C, une perte de masse de 25% attribuée par les auteurs à de l'eau structurale ;
- de 300°C à 420°C, une perte de masse de 22% attribuée à la décomposition des petits composés moléculaires organiques, complexes, glucose et chaîne latérale du polyacrylamide ;

- la perte de masse importante de 33% dans la plage de températures de 420–490°C, avec un pic exothermique évident à 480°C, pourrait être attribuée à la décomposition du squelette carboné du polyacrylamide.

Au delà de 490°C, aucune perte de masse n'est détectée, ce qui indique que le précurseur organique a été complètement décomposé. La perte de masse totale est de 93%. La réaction liée à la décomposition thermique se termine donc à 490°C et aboutit à la formation de l'oxyde  $MgFe_2O_4$  [67].

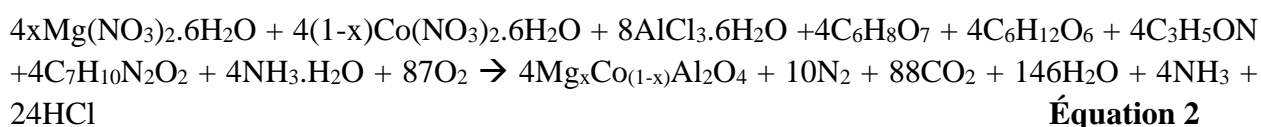
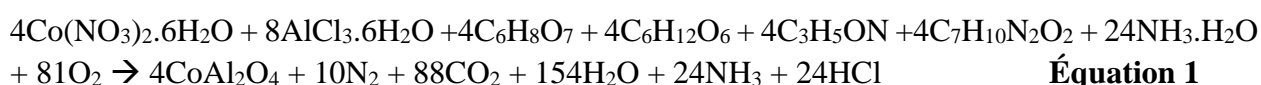
Les auteurs proposent un mécanisme (Figure 22) du passage de xérogel à l'oxyde final. Celui-ci ne repose sur aucune analyse et n'est qu'hypothétique. En effet, il ne met en jeu que les espèces initialement présentes en solution et non le polymère réticulé ou les éventuels complexes cations/acrylate, considérant les sels nitrate libres. De plus, aucune analyse de gaz ne vient confirmer la présence des gaz décrits. Il faut donc confirmer ou infirmer le mécanisme décrit par les auteurs.

Les températures de fin de calcination sont dépendantes de la composition chimique du xérogel (teneur en monomère, taux de réticulation, concentration en cation et type de réactif chimique). De plus, le passage du xérogel à l'oxyde peut s'effectuer sous différentes atmosphères ( $O_2/Ar/Air$ ). Il existe donc une multitude de chemins de décomposition. Peu d'auteurs ont cherché à décrire les mécanismes de conversion et, lorsqu'ils s'y sont employés, la compréhension ne reste que partielle. Il est donc nécessaire d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de décomposition.



**Figure 22 : analyse thermogravimétrique du xérogel formé à l'aide de  $^{60}Co$  et proposition de mécanisme d'après la méthode RPGM (Tableau 1) [67].**

D'autres auteurs, dans l'objectif de synthétiser des oxydes, ont proposé des mécanismes réactionnels par ajout de glucose au sein de la solution avant gélification [51][79][80]. L'explication du mécanisme (Equations N°1 [82] et N°2 [81]) est purement hypothétique et tout comme dans le cas de la Figure 22 est déduite de la proportion en chaque élément ajouté et ne tient pas compte, par exemple, de l'évaporation de l'eau ou de l'interaction des réactions entre les différentes molécules initiales au cours de la synthèse. En effet, ils ne considèrent pas la principale réaction chimique mise en jeu durant la voie de synthèse qui est la polymérisation du monomère et du réticulant, dans leur cas AM et MBAM.



Les propositions de mécanismes sont purement théoriques et n'ont pas été démontrées, notamment via une analyse des gaz émis. De plus, le mécanisme ne montre pas la présence d'intermédiaires réactionnels. Malgré le manque de compréhension des mécanismes de calcination, les oxydes visés sont toujours obtenus quel que soit le nombre d'éléments chimiques impliqués ou en dépit d'une éventuelle faible teneur d'un élément.

#### 1.2.4. Oxyde formé après conversion du xérogel

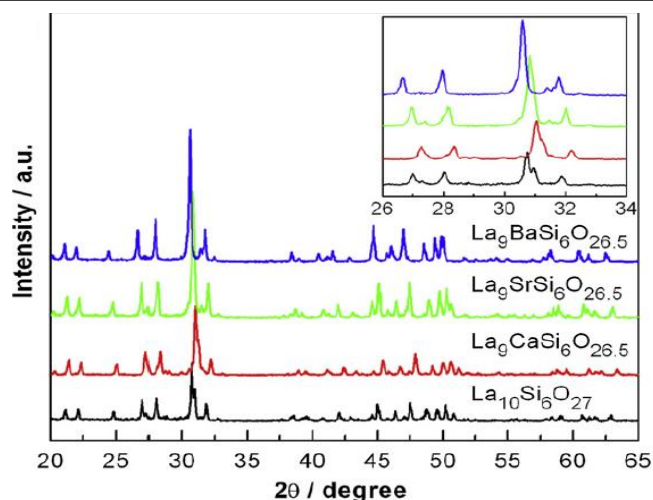
Les synthèses décrites dans le Tableau 1 permettent toutes la formation des oxydes visés quels que soient la nature des éléments chimiques, leur teneur ou leur nombre. Dans tous les cas, différentes analyses ont été faites pour déterminer les propriétés de ces oxydes. Les caractérisations généralement réalisées sont : la diffraction des rayons X sur poudre (DRX) ; l'observation par microscopie MEB (Microscopie électronique à balayage) ou MET (Microscopie électronique en transmission) ; la détermination de la granulométrie et de la surface spécifique, et ; leur aptitude à la densification.

##### 1.2.4.1 Vérification par diffraction des rayons X de l'obtention des phases visées

Ces méthodes de synthèse permettent l'obtention de phases oxyde extrêmement variées, du mono cationique au multi cationique avec un large éventail de cations possibles. Le Tableau 4 montre que ce type de synthèse permet de synthétiser facilement des oxydes complexes multi cationiques à des teneurs précises [30]. De même, la Figure 23 démontre que cette voie permet la formation délicate d'oxydes pour lesquels la teneur des différents constituants doit être extrêmement précise afin d'obtenir la phase pure [61].

**Tableau 4 : récapitulatif des phases obtenues par diffraction des rayons X via la méthode NPG (Tableau 1) [30].**

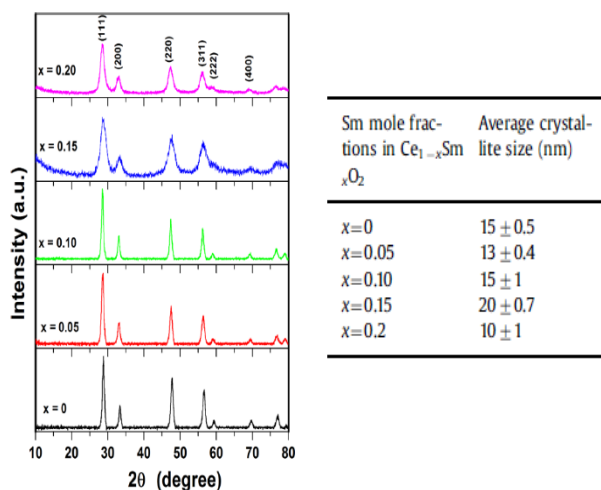
Formula	Reference	Temperature cycles
GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	GBCo	1000 °C/12 h + 1100 °C/12 h × 2
SmBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	SBCo	1000 °C/12 h + 1200 °C/12 h × 2
NdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	NBCo	1000 °C/12 h + 1200 °C/12 h × 2
PrBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	PBCo	1000 °C/12 h + 1100 °C/12 h × 2
YBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	YBCo	1000 °C/12 h + 1100 °C/12 h × 2
YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	YBCo1147	1000 °C/12 h + 1200 °C/12 h
Ca <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CaCo326	900 °C/24 h + 900 °C/72 h
Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	CaCo349	900 °C/24 h + 900 °C/72 h



**Figure 23 : diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'un grand nombre d'oxydes obtenus via la méthode gel-casting route (Tableau 1) [61].**



Ces méthodes de synthèse permettent la substitution d'élément au sein d'une autre phase tel le samarium dans une structure de type fluorine (Figure 24). Le fait de réaliser ces substitutions au sein de la structure n'a pas d'incidence sur la taille des particules déterminée à partir des diffractogrammes de DRX.



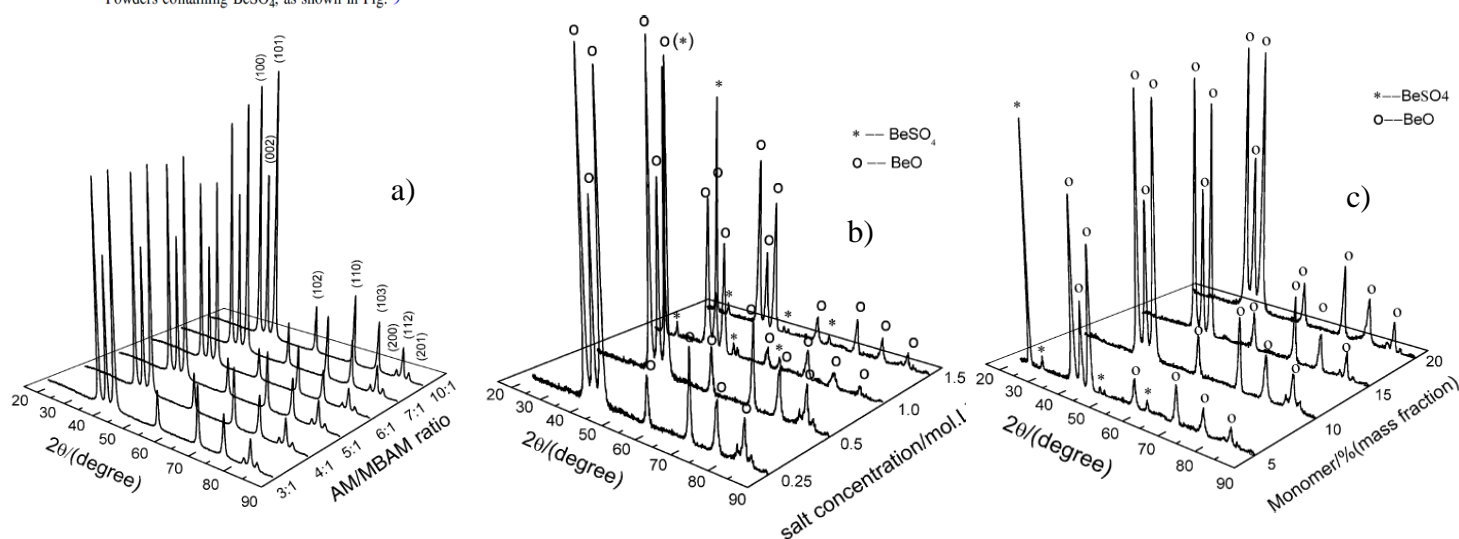
**Figure 24 :** diagramme de diffraction des rayons X sur poudre en fonction du taux de substitution  $x$  dans  $Ce_{1-x}Sm_xO_2$  et taille des cristallites des oxydes obtenus par la méthode PPM (Tableau 1) [80].

La compréhension des phénomènes de croissance des particules a été discutée par X. Wang *et al* [20, 32], afin de mettre en évidence un mécanisme. Cette étude a été conduite sur la synthèse de BeO à partir de  $BeSO_4$  en suivant la méthode PGR (Tableau 1) [80].

**Tableau 5 :** récapitulatif de la surface spécifique déterminée par la méthode BET et de la taille des particules calculée à partir des diffractogrammes de DRX en fonction du rapport AM/MBAM, de la concentration en monomère et en sel en lien avec l'étude présentée Figure 25 [45].

Salt concentration/ $mol L^{-1}$	Specific surface area/ $(m^2 g^{-1})$	Average particle size from XRD patterns/nm	Monomer concentration, % (mass fraction)	Specific surface area/ $(m^2 g^{-1})$	Average particle size from XRD patterns/nm	AM/MBAM ratio	Specific surface area/ $(m^2 g^{-1})$	Average particle size from XRD patterns/nm
0.25	151.29	$8 \pm 2$	5*	–	–	3:1	74.04	$24 \pm 2$
0.5	136.75	$14 \pm 2$	10	121.81	$14 \pm 1$	4:1	70.73	$25 \pm 1$
1.0*	–	–	15	143.11	$12 \pm 2$	5:1	95.01	$19 \pm 2$
1.5*	–	–	20	162.01	$11 \pm 1$	6:1	106.86	$17 \pm 2$
						-1	100.62	$18 \pm 2$

\* Powders containing  $BeSO_4$ , as shown in Fig. 9



**Figure 25 :** analyse par DRX de l'oxyde BeO en fonction de différents paramètres a) en fonction du rapport AM/MBAM b) en fonction de la concentration en monomère (% massique) et c) en fonction de la concentration en sel ( $mol.L^{-1}$ ). Oxydes réalisés à l'aide de la méthode polyacrylamide gel route (Tableau 1) [45].



- Effet du rapport AM/MBAM [45]

La Figure 25a montre les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre qui mettent en évidence l'influence du rapport AM/MBAM sur les propriétés des oxydes BeO formés. Le principe de l'étude repose sur la préparation de précurseurs avec différents ratios AM/MBAM qui sont ensuite calcinés à 800°C pendant 2 h. Dans tous les cas, le diagramme obtenu correspond à la phase caractéristique  $\alpha$ -BeO pure.

Un élargissement des pics correspondant à une diminution de la taille des cristallites est observé lorsque le rapport augmente et ce jusqu'à un rapport AM/MBAM de 6/1 (Tableau 5). Au-delà, la taille des particules reste constante à environ 18 nm. Les micrographies par microscopie électronique à transmission confirment également ce résultat.

- Effet de la concentration en monomère [45]

L'ensemble des échantillons préparés avec des concentrations en monomère différentes ont été calcinés à 700°C pendant 2 h. La Figure 25b montre les diagrammes de diffraction des rayons X sur les poudres obtenues. Dans le cas des précurseurs (gels) à plus forte concentration en monomères (10, 15, et 20% en fraction massique),  $\alpha$ -BeO pur est formé. Cependant, dans le cas du précurseur à plus faible concentration en monomères (5%, fraction massique), un mélange de phases  $\alpha$ -BeO et BeSO<sub>4</sub> est obtenu, suggérant que le précurseur (5% fraction massique) ne permet pas la décomposition totale de BeSO<sub>4</sub>. Les auteurs n'expliquent pas le phénomène observé et la différence qui empêche la calcination totale. Rappelons toutefois que l'incorporation du sel dans le gel polymérisé permet de diminuer la température de décomposition du sel en oxyde, la température de décomposition de BeSO<sub>4</sub> seul étant de 820°C [45].

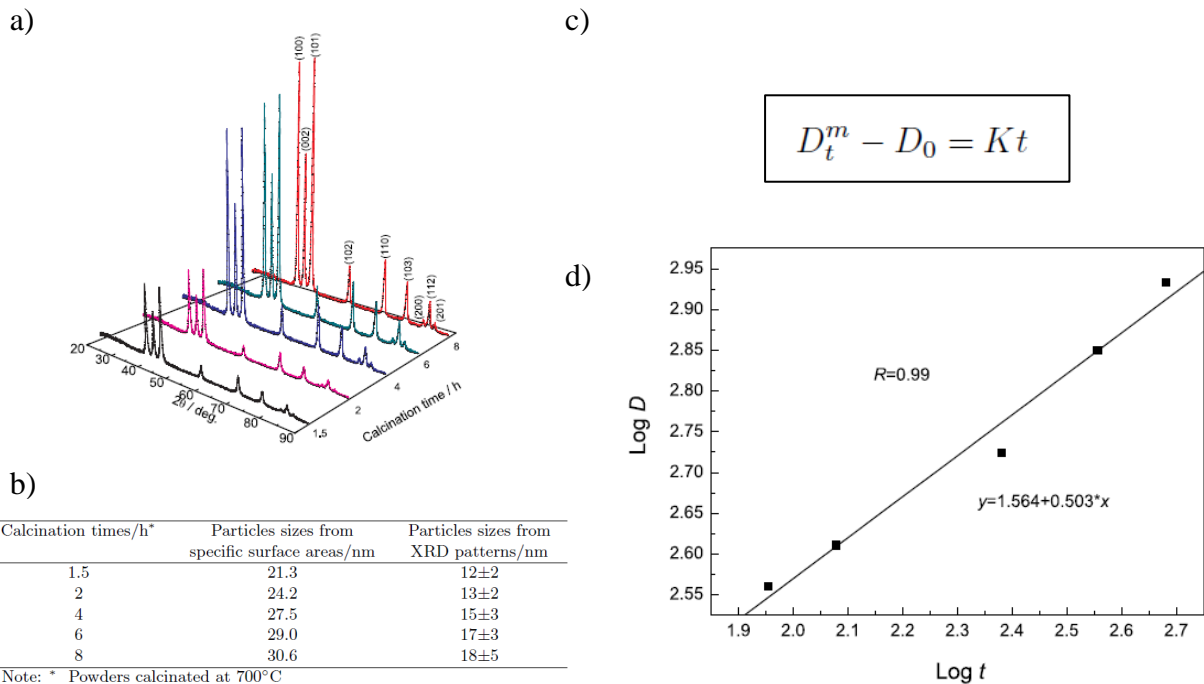
La taille moyenne des particules (Tableau 5) augmente très légèrement avec la diminution de la concentration en monomère et ce jusqu'à 10%.

- Effet de la concentration en cations [45]

La Figure 25c montre les diagrammes de diffraction des rayons X sur des poudres obtenues en calcinant les précurseurs avec différentes concentrations de sel (BeSO<sub>4</sub>) à 700°C pendant 2 h. Les concentrations en sel varient de 0,25 à 1,5 mol.L<sup>-1</sup>. Seules les deux premières concentrations en sel, c'est à dire 0,25 et 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, forment le composé  $\alpha$ -BeO pur tandis que les gels à concentration en sel plus élevée contiennent l'impureté BeSO<sub>4</sub>. Cela suggère que la décomposition totale est rendue plus difficile avec l'augmentation de la concentration en sel. Ces observations corroborent également les résultats ATG montrant une perte de masse inférieure à celle attendue pour ces gels.

Plus la concentration en sel augmente, plus la taille des particules augmentent (Tableau 5). Les propriétés des poudres sont donc significativement affectées par la concentration en sel.

La formulation de la solution que ce soit en concentration du monomère ou du sel et du rapport AM/MBAM a un fort impact sur les oxydes finaux et notamment sur la taille des particules. Cependant, seules des tendances sont observées et aucune explication satisfaisante n'est apportée.



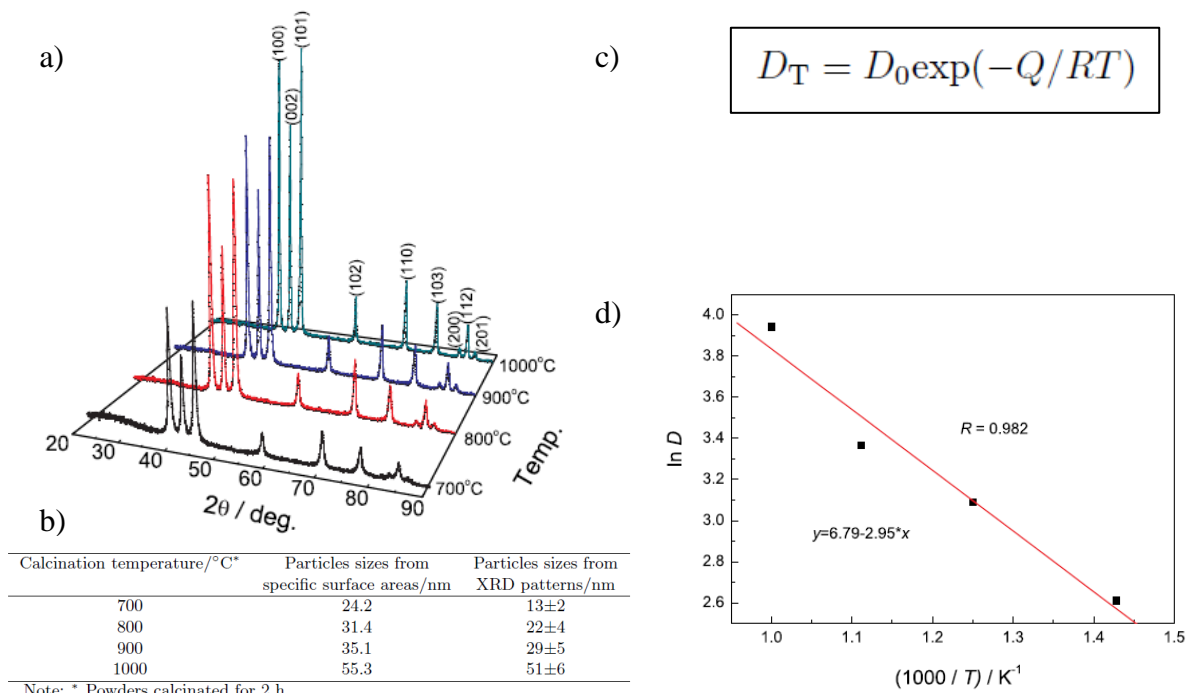
**Figure 26 : diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la durée de calcination à 700°C de l'oxyde BeO a), récapitulatif de la taille des particules en fonction du temps de calcination b). Equation phénoménologique de la croissance des grains à une température fixe c), Tracé de logD vs logt. la pente donnant la valeur de l'exposant de croissance m d). Oxydes obtenus par la méthode PGR en gardant constant les paramètres AM/MBAM, %AM et [BeSO<sub>4</sub>] (Tableau 1) [55].**

La Figure 26 montre les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons calcinés à 700°C sous air pendant 1,5 h, 2 h, 4 h, 6 h et 8 h et obtenus avec des rapports AM/MBAM, %AM et [BeSO<sub>4</sub>] constants, mais non précisés. Comme montrés sur la Figure 26, les pics de diffraction élargis indiquent que la taille cristalline des échantillons est très petite et l'augmentation de l'intensité de diffraction avec l'augmentation du temps de calcination signifie que les nanograins BeO grandissent. Les tailles des cristallites calculées à partir de la surface spécifique selon la méthode FWSH et à partir des diffractogrammes de DRX répertoriées dans le tableau de la Figure 26 sont en accord. En conclusion, la taille des cristallites est à l'échelle nanométrique et a tendance à augmenter avec la durée de calcination [55].

La croissance des grains est la terminologie pour décrire l'augmentation de la taille des grains d'un solide monophasé. L'équation phénoménologique pour la croissance des grains à une température fixe peut être décrite comme suit :

$$D_t^m - D_0 = Kt \quad \text{Équation 3}$$

où  $D_t$  est la taille moyenne des particules au temps  $t$ ,  $D_0$  est la taille moyenne à  $t=0h$ ,  $K$  est une constante et  $m$ , l'exposant de croissance des particules. La valeur de  $m$  est généralement comprise entre 2 et 4 en fonction du mécanisme de croissance cristalline. L'équation N°3 peut être exprimée sous la forme de  $\log D_t = (1/m)\log K + (1/m)\log t$  lorsque  $D_0$  est négligé. La pente dans le graphique  $\log D_t$  vs  $\log t$  définit la valeur de l'exposant  $m$  pour en déduire le mécanisme de croissance des grains. Les nanograins de BeO ont été calcinés pendant une durée variable à 700°C, permettant la détermination de  $m$ . la Figure 26d montre que l'exposant de la croissance des particules  $m$  vaut 1,988. La valeur estimée de  $m$  suggère que la croissance des particules s'effectue suivant un mécanisme de type maturation d'Ostwald durant lequel un grain grossit aux dépens d'un autre [55].



**Figure 27 :** diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température de calcination de l'oxyde BeO a), récapitulatif de la taille des particules en fonction de la température b). L'équation d'Arrhenius, c), tracé de  $\ln D$  vs  $\ln(1/T)$  la pente donnant la valeur de l'énergie d'activation pour la croissance des grains d). Oxydes obtenus par la méthode PGR en gardant constant les paramètres AM/MBAM, %AM et  $[\text{BeSO}_4]$  (Tableau 1) [55].

La Figure 27 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons calcinés à différentes températures (700, 800, 900 et 1000°C) pendant 2 h et obtenus avec des rapports AM/MBAM, %AM et  $[\text{BeSO}_4]$  constants mais non précisés. L'intensité des pics monte avec la température de calcination, ce qui signifie que les nanograins BeO grandissent. Il a pu être démontré que l'influence de l'augmentation de la température de calcination sur la croissance des grains est plus grande que celle du temps de calcination [55].

Le mécanisme de croissance des grains est un processus d'activation thermique, satisfaisant l'équation bien connue d'Arrhénius,

$$D_T = D_0 \exp(-Q / RT) \quad \text{Équation 4}$$

où  $D_T$  est la taille moyenne des particules à une certaine température  $T$ ,  $D_0$  est la taille initiale,  $Q$  est l'énergie d'activation pour la croissance des particules,  $R$  est la constante des gaz,  $8,314 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , et  $T$  est la température en Kelvin. Afin d'estimer  $Q$ , l'équation N°4 est remplacée par  $\ln D_T - \ln D_0 = -Q/RT$ . La Figure 27d montre la courbe de  $\ln(D_T)$  en fonction de  $1/T$  [55].

L'énergie d'activation  $Q$  a été estimée à  $24,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à partir de la pente de  $\ln D_T$  vs  $1/T$ , soit un ordre de grandeur inférieur aux valeurs de  $418,68 - 586,152 \text{ kJ.mol}^{-1}$  référencées habituellement pour des céramiques de type BeO [55]. De fait, les auteurs concluent que l'énergie d'activation est beaucoup plus faible pour la croissance de nanograins que pour celle des céramiques [55].

Une étude similaire a été conduite sur l'oxyde de MgO réalisé par la voie polyacrylamide gel methode (PG Tableau 1) qui a permis de déterminer le facteur  $m$  qui dans ce cas est égal à 3,7 et une énergie d'activation  $Q$  qui est estimée à  $31,43 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [50].

### 1.2.4.2 Observation de la morphologie des oxydes formés par microscopie électronique à balayage

Les morphologies des oxydes formés par ces méthodes de synthèse sont identiques et se présentent sous la forme de feuillets 2D (Figure 28 et Figure 29) constitués d'agglomérats mous de particules nanométriques et, plus la température augmente, plus la taille des particules augmente jusqu'au frittage des particules entre elles (Figure 28 c) [42][50][56]. Plus la température de calcination est élevée plus l'aspect feuillet 2D diminue (Figure 28 c). Le même type de morphologie est observé lors de la synthèse de carbures (Figure 29).

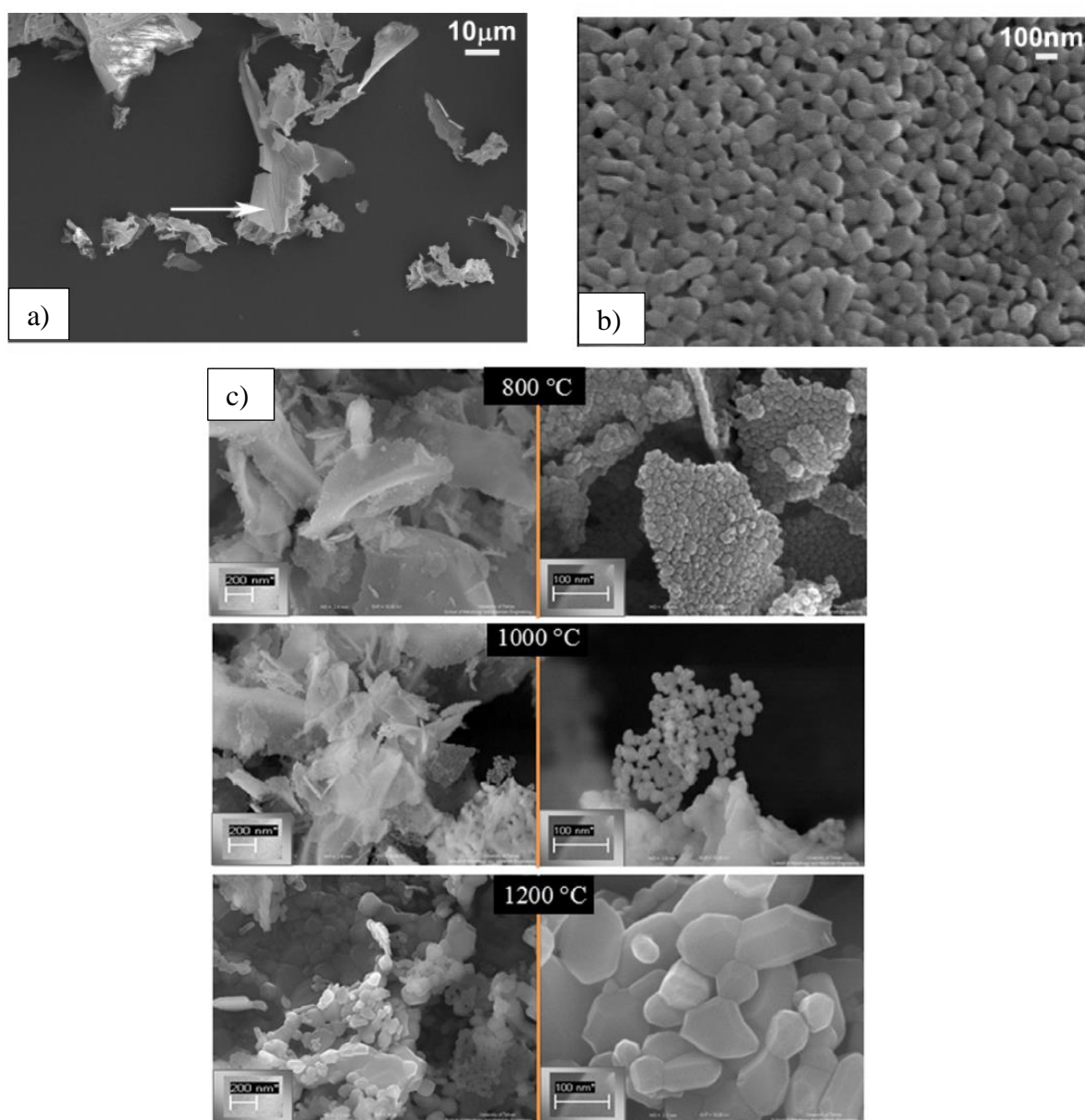
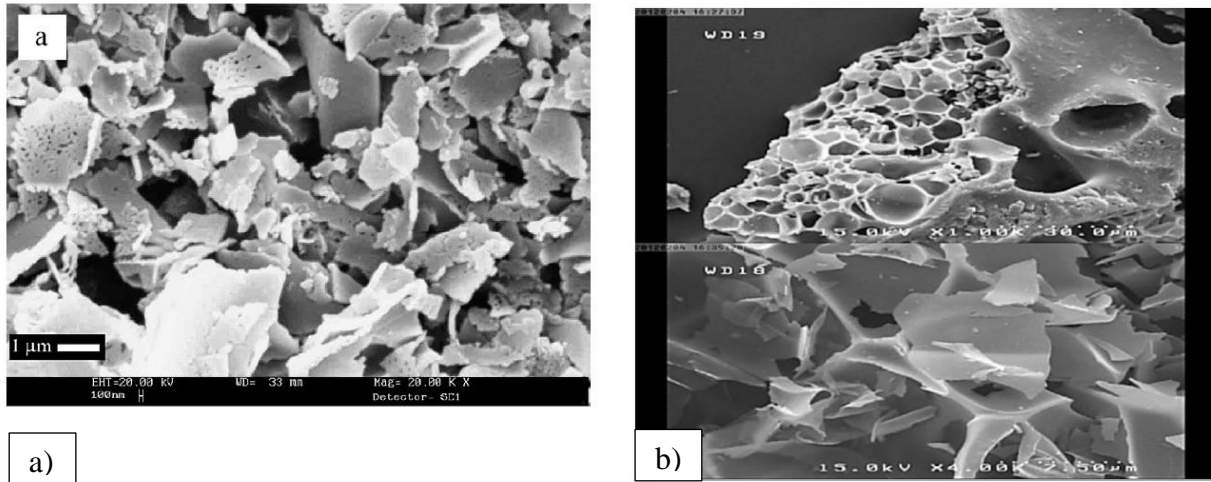


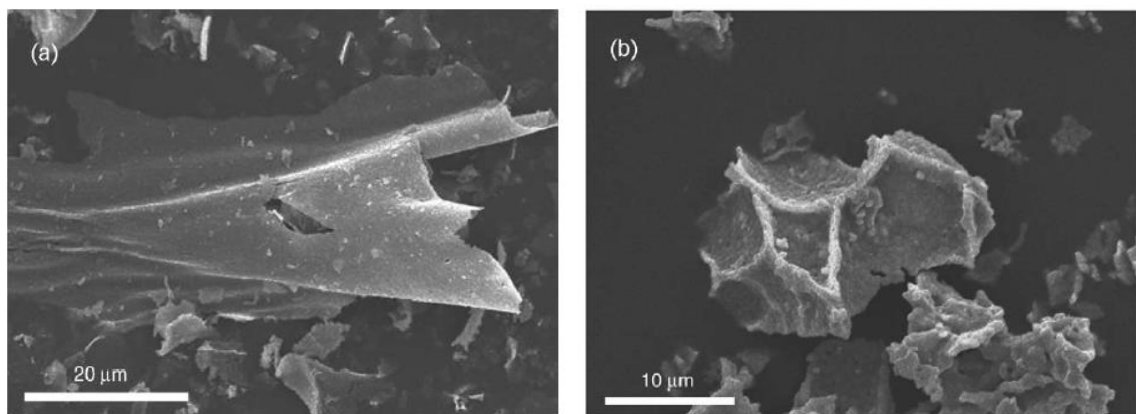
Figure 28 : a et b) micrographie (MEB) d'un oxyde ( $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ ) obtenu par la méthode NPG (Tableau 1) [28] c) micrographie (MEB) d'un oxyde ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) obtenu par la méthode PGM (Tableau 1) [52].



**Figure 29 : a) micrographie (MEB) d'un oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenu par la méthode PGM (Tableau 1) [44] et b) micrographies (MEB) de carbures de W et WCo obtenus par la méthode AR (Tableau 1) [58].**

Un seul auteur montre un changement de morphologie au sein de l'oxyde formé suite au changement d'additif organique lors du passage de l'acrylamide au méthacrylamide (Figure 30) [56].

La micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage (Figure 30a) montre la morphologie habituellement observée sur les poudres d'oxyde obtenues à partir des voies de dénitruration, à savoir des agglomérats ayant la forme de cendres 2D. La micrographie (Figure 30b) montre la morphologie obtenue lorsque l'acrylamide est substitué par le méthacrylamide. Les auteurs estiment que la morphologie évolue alors vers des formes en éponge constituées d'agglomérats plus compacts et des feuillets plus épais [56]. L'hypothèse du changement de morphologie est attribuée au changement de monomère. Cependant, dans le cas du choix entre l'acide acrylique et de l'acrylamide aucun changement de morphologie n'est observé Figure 28a et b oxydes obtenus avec comme monomère l'acide acrylique et Figure 28c oxyde obtenu avec comme monomère l'acrylamide.



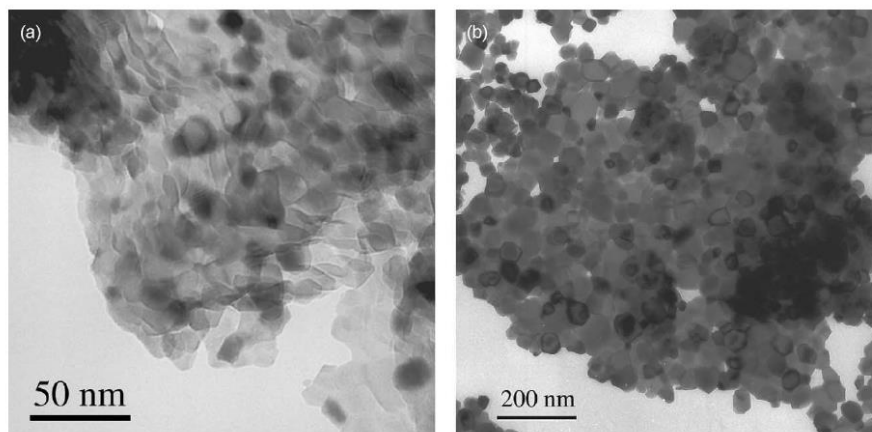
**Figure 30 : a) micrographie (MEB) d'un échantillon d' $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  préparé à partir d'acrylamide et b) échantillon  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  préparé à partir de méthacrylamide. Les deux oxydes sont obtenus par la méthode AP (Tableau 1) [56].**

De plus, ce changement de morphologie, lorsqu'il existe, n'est pas réellement significatif. En effet, sur la micrographie (Figure 30b) des feuillets 2D typiques de la morphologie observable sur la Figure 30a sont également présents. Ces formes dénommées « éponges » par les auteurs pourraient correspondre à des groupes de feuillets 2D résultant du fantôme du xérogel réticulé. La morphologie obtenue en utilisant le méthacrylamide serait donc finalement très proche de celle de

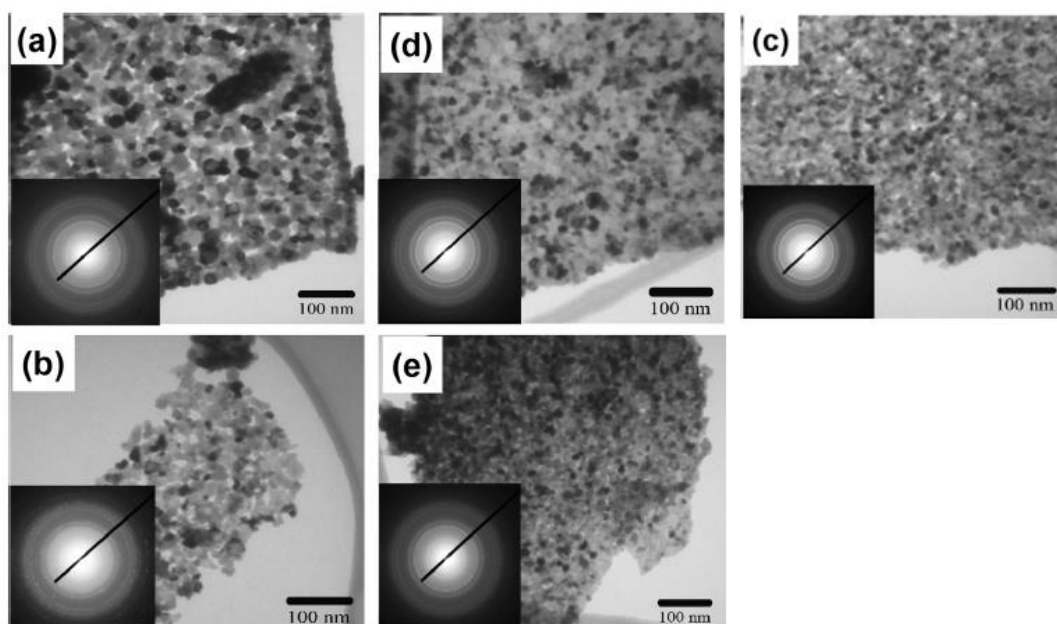
tous les oxydes obtenus en utilisant ce type de voie de synthèse, quelles que soient les conditions de mises en œuvre (monomère, cations, nature du sel, mis en œuvre et l'utilisation ou non de réticulant).

### 1.2.4.3 Observation morphologique par microscopie électronique en transmission

La nanostructuration des feuillets 2D observée par MEB a été vérifiée par MET. Il apparaît plus clairement que les agglomérats constituant la poudre oxyde obtenue par dénitruration sont bien nanostructurés, avec des tailles de nanoparticules dépendantes de la température de calcination choisie pour traiter le xérogel, 10 nm pour une calcination à 800°C, 40 nm pour une calcination à 800°C (Figure 31).



**Figure 31 : micrographie (MET) d'un échantillon  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$  calciné à 800°C a) et d'un échantillon  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  calciné à 800°C b). Les oxydes sont obtenus par la méthode AP (Tableau 1) [56].**



**Figure 32 : micrographies (MET) avec motifs de diffraction électronique à zone sélectionnée (SAED) obtenues à partir d'échantillons  $Ce_{1-x}Sm_xO_2$  calcinés à 600°C pour (a)  $x=0$ , (b)  $x=0,05$ , (c)  $x=0,10$ , (d)  $x=0,15$  et e)  $x=0,2$ . Oxydes obtenus via la méthode PPM (Tableau 1) [80].**

La Figure 32 montre que l'insertion de samarium ne modifie pas la taille des particules. De plus, l'épaisseur des feuillets semble être proche de l'épaisseur d'une particule [80].

Les micrographies et la diffraction électronique dans une zone sélectionnée ont permis l'étude de la taille des particules de  $LaFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$  [35] et  $CoFe_2O_4$  [71] en fonction de leur température de



calcination. La taille moyenne des particules des différents échantillons a été calculée à partir de chaque histogramme. Elle augmente de  $51 \pm 5$  à  $258 \pm 20$  nm pour  $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  et de  $84 \pm 45$  à  $320 \pm 38$  nm pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Ces valeurs sont comparables pour les deux oxydes de nature différente et ne dépendent que de la température de calcination et non des cations présents. Quelle que soit la méthode de synthèse, elle conduit systématiquement à la formation de nanoparticules dont la taille dépend de la température de calcination. Les modifications de la synthèse via les différentes méthodes n'ont pas d'impact.

#### 1.2.4.4 Surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre qui semble dépendre à la fois de la voie de synthèse utilisée (Tableau 1), des cations mis en jeu et surtout de la température de calcination. Notamment, la surface spécifique diminue fortement avec l'augmentation de la température de calcination (Tableau 6) [28].

**Tableau 6 : surface spécifique en fonction de la température de calcination et comparaison avec la voie de synthèse utilisée (Tableau 1) [28].**

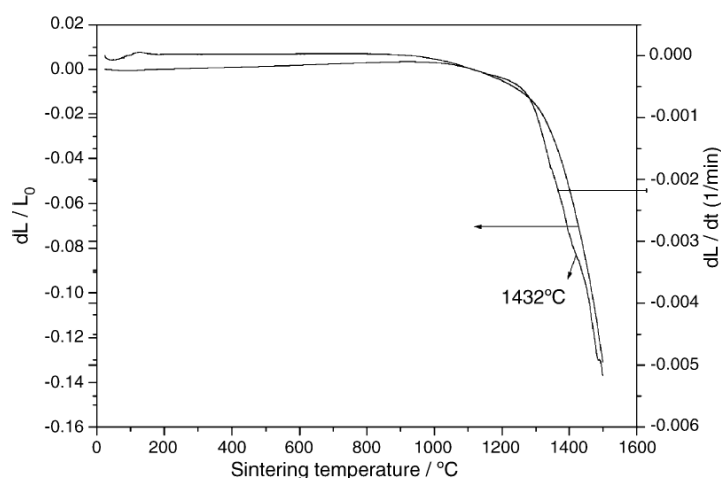
preparation method	temperature (°C)	duration (h)	surface area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
sol-gel	700	6	20.5(1)
sol-gel	800	6	9.8(1)
sol-gel	900	6	4.3(1)
solid state	1200/1400	24/48	0.4(1)

D'autres paramètres permettent aussi de faire varier la surface spécifique (Tableau 5) [45] :

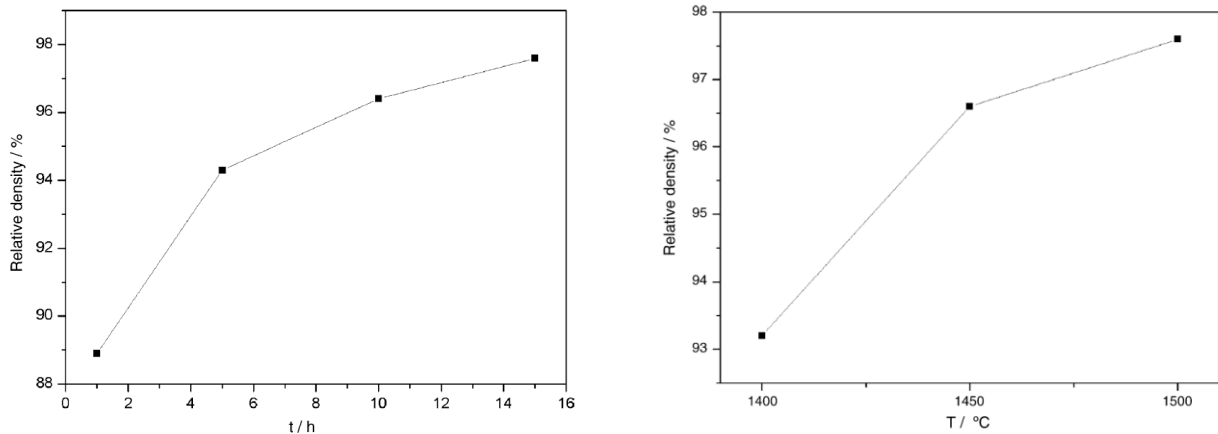
- le rapport AM/MBAM : la surface spécifique des oxydes augmente lorsque ce rapport augmente et ce jusqu'à un rapport de 6/1, au-delà la surface spécifique reste stable ;
- l'augmentation de la concentration en monomère induit une augmentation de la surface spécifique des oxydes obtenus ;
- l'augmentation de la concentration entraîne une diminution de la surface spécifique des oxydes finaux.

#### 1.2.4.5 Densité

Peu d'études sur la densification des poudres obtenues par ces méthodes de synthèse ont été réalisées. N. Lui *et al* [57] ont réalisé les travaux les plus significatifs sur la méthode AP (Tableau 1) [57].



**Figure 33 : courbe de retrait lors du frittage de l'échantillon compact de poudre ( $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.85}$ ) obtenue via la méthode AP (Tableau 1) [57].**

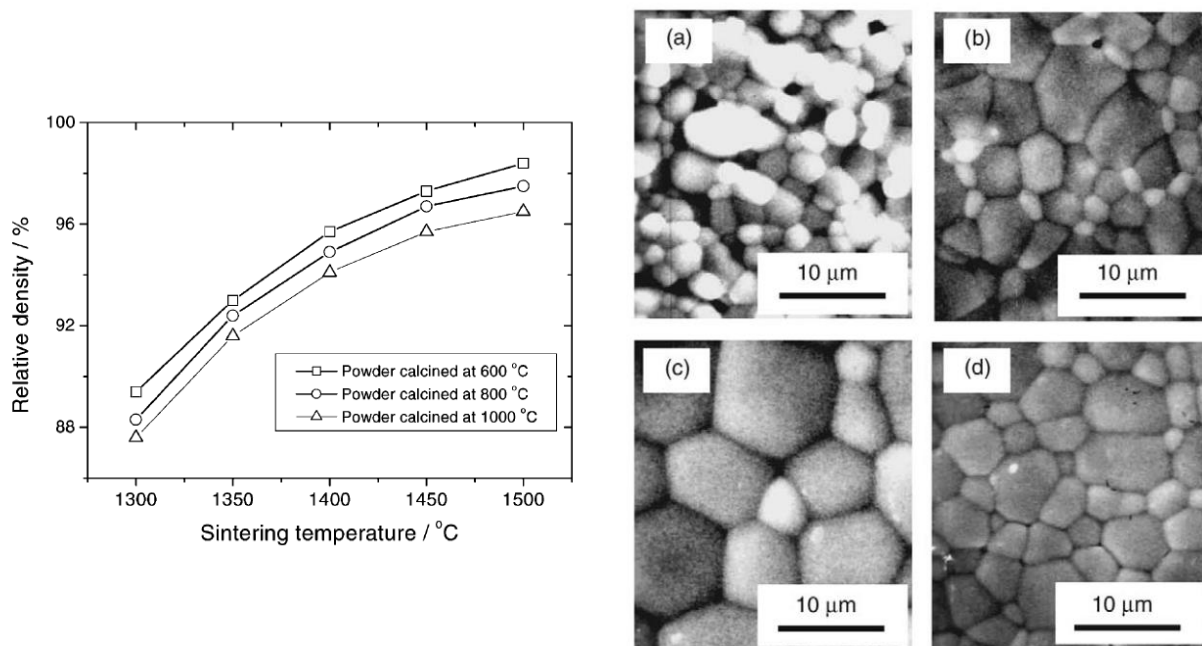


**Figure 34 : évolution de la densité des oxydes en fonction du temps de la durée de frittage à 1500°C (à gauche) et de la température de frittage pour une durée constante de 15 h (à droite) d'une poudre compacte de  $(La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.85})$  obtenue via la méthode AP (Tableau 1) [57].**

La Figure 33 montre la courbe de retrait associée au frittage d'une pastille crue, pressée sous 250 MPa, constituée de poudre de  $La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.85}$  obtenue via la méthode AP (Tableau 1). Cette étude dilatométrique montre que le frittage débute à 1200°C qui est la température à laquelle débute un retrait linéaire et se poursuit jusqu'à 1500°C. La température correspondant à la vitesse maximale de retrait est de l'ordre de 1432°C. Afin de valider davantage le résultat, les comportements de frittage ont été étudiés en observant l'évolution de la densification au cours du temps pour une température de frittage de 1500°C d'une part, puis en fixant la durée de frittage à 15 h et en faisant évoluer la température de frittage d'autre part. (Figure 34). A 1500°C (Figure 34a), il apparaît que la densité augmente très fortement durant les 5 premières heures de frittage pour atteindre une densification d'un peu plus de 94% de la densité théorique. Ensuite, à cette température, la vitesse de densification diminue et semble rester constante avec une évolution linéaire de la densité en fonction du temps de frittage. A 15 h, un taux de densification de 98% est alors observé. La Figure 34b montre la dépendance de la densification à la température de frittage. A 1400°C elle reste faible, mais augmente rapidement dès lors que la température de frittage atteint 1450°C. Ce résultat peut être attribué au point d'inflexion observé à 1432°C qui correspond à la température de frittage rapide (Figure 33) [57].

D'autres auteurs ont mesuré la densification d'échantillons de cériine gadolinée ( $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ) obtenus par la méthode *gel-casting process* (Tableau 1) en fonction de la température de calcination de la poudre mais aussi en fonction de la température de frittage (Figure 35) [60].





**Figure 35 : densification en fonction de la température de frittage et de la température de calcination. Micrographie (MEB) des échantillons de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  frittés: (a) poudre calcinée à  $600^{\circ}C$ , frittée à  $1400^{\circ}C$ , 5 h; b) poudre calcinée à  $600^{\circ}C$ , frittée à  $1450^{\circ}C$ , 5h; c) poudre calcinée à  $600^{\circ}C$ , frittée à  $1500^{\circ}C$ , 5 h; (d) poudre calcinée à  $1000^{\circ}C$ , frittée à  $1500^{\circ}C$ , 5 h. Oxydes obtenus via la méthode *gel-casting process* (Tableau 1) [60].**

Les densifications augmentent toutes avec la température de frittage d'une part, et d'autre part pour chacune des températures de frittage testées, les meilleurs taux de densification sont obtenus à partir de la poudre calcinée à la plus basse température c'est-à-dire présentant la plus forte surface spécifique et la taille de particule la plus petite, qui définissent une meilleure réactivité [60].

Les micrographies présentées Figure 35 montrent la microstructure des échantillons de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  frittés à différentes températures mais tous préparés à partir de la poudre calcinée à  $600^{\circ}C$ . Quelques petits pores existent encore dans l'échantillon fritté à  $1400^{\circ}C$ . Cependant, lorsque la température de frittage est au minimum de  $1450^{\circ}C$ , les pastilles frittées sont devenues denses présentant une porosité résiduelle minimale [60].

### 1.2.5. Conclusion sur la voie synthèse par encapsulation de la solution au sein d'un polymère

La voie par encapsulation de la solution au sein d'un polymère est une voie dite humide, car initialement les éléments se trouvent en solution. L'incorporation au sein d'un polymère réticulé de l'ensemble de la solution permet un contrôle parfait de la composition finale des oxydes produits en assurant un rendement de conversion de 100% et en faisant l'économie d'une étape de filtration. Différentes variantes de cette voie de synthèse ont été développées et présentées dans ce chapitre. Ces variantes diffèrent par le choix du monomère, du réticulant s'il est présent, de l'initiateur, de la nature et de la concentration des sels précurseurs (Tableau 1). Quelle que soit la variante utilisée, les oxydes ainsi obtenus présentent une morphologie similaire sous forme d'agglomérats 2D composés de nanoparticules. Dans la grande majorité des cas, la surface spécifique des oxydes formés est élevée à basse température et décroît en fonction de la température de calcination. L'ensemble des résultats présentés permettent de faire de ce type de voies de synthèse, encore jamais testée pour l'obtention d'oxydes d'actinides, constitue une voie

de synthèse innovante susceptible de répondre aux spécifications relatives au développement des usines futures de retraitement/fabrication de combustibles nucléaires. Pour cela, un certain nombre de développement et de compréhension de mécanismes réactionnels restent à mener et feront l'objet de cette thèse sur la conversion des actinides par dénitrification avancée en présence d'additifs organiques. Le point de départ sera la voie NPG qui présente une meilleure compatibilité avec les objectifs fixés : l'utilisation d'acide acrylique comme monomère et du réticulant MBAM tous deux non toxiques et déjà largement utilisés dans l'industrie des polymères, dans une proportion dite idéale à la polymérisation, l'utilisation de nitrates comme précurseurs cationiques, une résistance vis-à-vis d'une acidité d'au moins  $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Il sera nécessaire de caractériser plus finement les différentes étapes du procédé et les intermédiaires réactionnels : la solution avant gélification, la gélification, le gel, la déshydratation du gel, le xérogel, sa calcination et l'oxyde produit, en s'attachant à définir l'ensemble des mécanismes mis en jeu. Plusieurs développements et études seront également nécessaires :

- la détermination des gaz émis durant le procédé pour éventuellement modifier les conditions de déshydratation et de calcination ;
- l'évolution de la morphologie sera recherchée afin de simplifier les étapes ultérieures de mise en forme sans traitement des poudres oxydes obtenues ;
- il conviendra de mener une étude de la stabilité des précurseurs organiques vis-à-vis de la radiolyse, mais aussi vis-à-vis des conditions chimiques plus agressives en milieu nitrique, avant de tenter une application aux composés d'actinides ;
- un travail d'optimisation du rapport monomère/réticulant et de la quantité de monomère sera également conduit dans le but de pouvoir proposer un procédé de conversion continu qui passe notamment par l'obtention d'un gel coulant.

De ce fait, une liste de développements et d'études de mécanismes réactionnels à mieux identifier a pu être établie. Cette liste constituera les travaux conduits durant la thèse pour démontrer la faisabilité de la conversion des actinides par cette méthode de synthèse, et obtenir une meilleure compréhension de cette voie de synthèse qui jusqu'alors restait peu étudiée.



# CHAPITRE 2. APPLICATION DE LA VOIE D'ENCAPSULATION DE LA SOLUTION AU SEIN D'UN POLYMERE A DES SYSTEMES A BASE D'ACTINIDES (U ET Pu)

---

Ce chapitre permet de poser les bases sur la nouvelle voie de conversion proposée au cours de ce travail de thèse. Comme précisé précédemment, le point de départ de ce travail est l'utilisation de la voie de synthèse d'oxydes polycationiques par encapsulation d'une solution au sein d'un polymère réticulé, et plus particulièrement de sa variante NPG (*nitrate polyacrylamide gel*). Il convient toutefois de prendre en compte les spécificités des solutions d'actinides telles qu'elles sont à la sortie des cycles de purification (procédé PUREX [83]), à savoir un milieu chimique agressif (acide nitrique concentré à environ 2 mol.L<sup>-1</sup>), et la radioactivité des éléments considérés qui nécessite des manipulations en boîte à gants avec uniquement le matériel nucléarisé. Les aspects liés à la tenue à la radiolyse des réactifs utilisés et des intermédiaires réactionnels seront traités au chapitre N°5.

Ce travail débute par, une étude en inactif sur simulant (dans notre cas un oxyde mixte Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>) qui a été menée en vue de réaliser les essais paramétriques préalables au passage en actif. Par la suite, une fois les conditions opératoires bien définies et arrêtées, les premiers essais porteront sur le système uranium/cérium où la mise en place expérimentale est plus accommodante que pour la synthèse en plutonium, avant la transposition complète à des systèmes uranium/plutonium. Les oxydes ainsi obtenus seront caractérisés par différents moyens d'analyse afin de déterminer leur composition (rapport atomique U/Ce et U/Pu), leur homogénéité (présence d'une ou plusieurs phase(s)) ainsi que, leur morphologie. Une analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X des oxydes intermédiaires et des oxydes finaux sera également réalisée.

## 2.1. ADAPTATION DE LA SYNTHÈSE NPG AUX CONTRAINTES DES ACTINIDES SUR UN SYSTEME SIMULANT

Le premier système sur lequel a porté ce travail est le système cérium/gadolinium (Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>), qui est un système inactif. Le cérium a été choisi pour ses propriétés chimiques proches de celles du plutonium notamment en ce qui concerne les degrés d'oxydation +III et +IV retrouvés dans le cas du cérium [84] et du plutonium [85]. En outre, la cristallographie de l'oxyde de cérium est similaire à celle des oxydes de plutonium et de l'uranium. En effet, le dioxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>) [86][87][88][89], le dioxyde de plutonium (PuO<sub>2</sub>) [90][91][92][93] et le dioxyde d'uranium (UO<sub>2</sub>) [94][95][96] cristallisent tous trois dans une structure fluorine (CaF<sub>2</sub>), de groupe d'espace Fm-3m, où le cérium, l'uranium et le plutonium sont au degré d'oxydation +IV [97][98][99][100]. Tous ces éléments, suggèrent ainsi l'utilisation de cérium comme substitut du plutonium pour préparer les futures manipulations en milieu radioactif. Le choix de l'insertion de gadolinium dans la structure permet de montrer la possibilité d'obtenir une phase mixte monophasée comportant une faible teneur d'un second cation tout en ayant une grande précision dans la composition finale (obtention du rapport entre cations visé), et ce, malgré les modifications apportées à la voie de synthèse pour accommoder les spécificités liées à la future application aux actinides.

## 2.1.1. Synthèse et caractérisation d'un oxyde de type $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ par voie NPG en vue d'une comparaison avec les oxydes synthétisés par la voie modifiée

### 2.1.1.1 Description de la synthèse

La synthèse de référence sélectionnée afin de convertir des actinides issus du recyclage du combustible usé s'inspire de celle décrite pour la première fois, à la fin des années 80, par A. Douy et par P. Odier du laboratoire des hautes températures d'Orléans (Figure 1) [26]. Comme précisé dans le chapitre bibliographique, différentes variantes de cette voie dite de dénitration thermique ont été développées. L'intérêt de ces voies de synthèse réside dans leur capacité à former des oxydes complexes (poly-cationiques) sans avoir recours à un ajustement valenciel, avec des rendements de conversion atteignant 100% et faisant l'économie d'une étape de séparation solide/liquide. Parmi toutes ces variantes, la voie NPG (*nitrate polyacrylamide gelation*) [27]–[30], mettant en œuvre l'acrylamide, le N,N'-méthylène(bis)acrylamide, l'acide citrique et le peroxyde d'hydrogène (30 %) sans stabilisant, semble prometteuse afin de répondre au cahier des charges relatif à la synthèse de précurseurs destinés à la fabrication de combustibles nucléaires du futur. En effet, cette voie de synthèse ne fait pas intervenir d'ammonium persulfate ni de tétraméthyléthylènediamine qui sont des produits dangereux et contenant du soufre pour l'un, élément dont le combustible doit être totalement dépourvu. En outre, les réactifs utilisés sont disponibles à l'échelle industrielle et peu onéreux. Cependant, quelques améliorations doivent être apportées dès le départ afin de répondre à des questions de sécurité avec notamment les évolutions de la norme REACH (*Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals*). Le monomère acrylamide, toxique, a été remplacé par l'acide acrylique, réactif non toxique largement utilisé dans l'industrie (plastiques, tissus, tensions actifs...). Il convenait également d'instruire des problématiques plus techniques comme par exemple l'ajustement du ratio monomère/réticulant qui a été fixé à 20/1 en moles, valeur couramment utilisée dans le domaine de la polymérisation de gels réticulés.

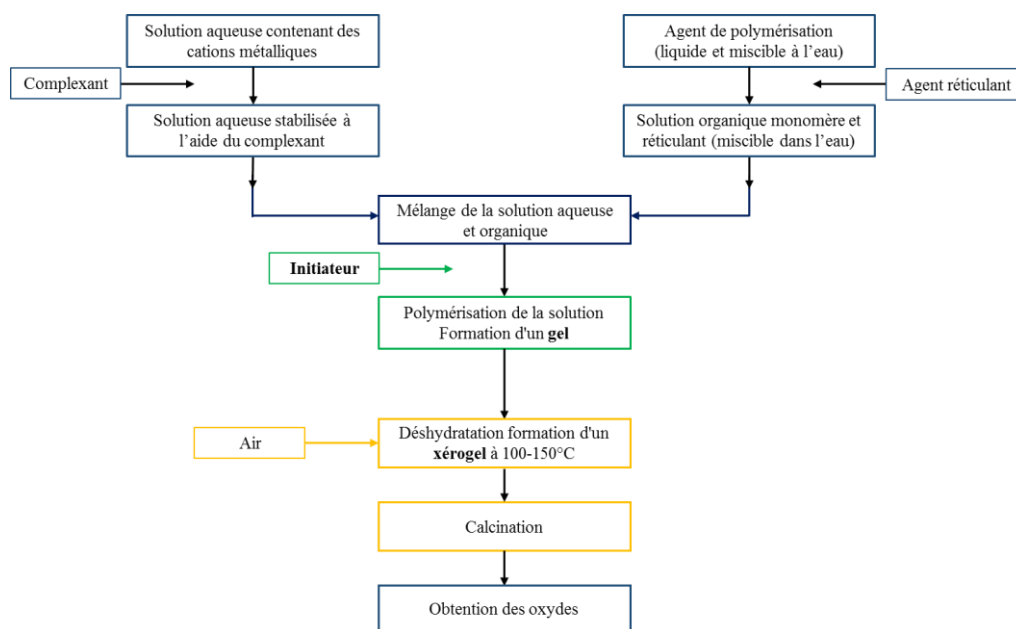


Figure 36 : schéma générique de la synthèse par encapsulation d'une solution par un polymère inspirée de la voie NPG [25–28].

Un protocole détaillé pour la synthèse de 3g de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  est présenté ci-dessous. Celui-ci débute par la préparation de deux solutions distinctes :

- Une première, dite organique, composée d'acide acrylique (monomère) sous forme liquide et de MBAM (réticulant) sous forme de poudre dans les proportions molaires 20/1. Le réticulant est ajouté au monomère liquide, dans lequel il se dissout facilement. Les quantités exactes en monomère et réticulant sont récapitulées dans le Tableau 7.
- Une seconde, dite aqueuse, composée d'eau ultra pure, des cations métalliques sous forme de nitrates en proportions stœchiométriques vis-à-vis de l'oxyde final recherché et du complexant (acide citrique) dans des proportions molaires. La composition de l'oxyde dépendant du rapport des cations au sein de la solution, une connaissance appropriée des précurseurs et une pesée précise permet l'obtention du rapport visé entre les différents cations composant l'oxyde final. Les quantités exactes des précurseurs de la solution aqueuse sont indiquées dans le Tableau 7.

L'utilisation de complexant est nécessaire pour prévenir toute hydrolyse prématurée des cations et donc toute précipitation différentielle qui conduirait à la formation de phases parasites rédhibitoires pour l'obtention de l'oxyde final pur. Si d'autres complexants sont utilisables par contre dans le cadre de la synthèse de référence seul l'acide citrique a été utilisé.

**Tableau 7 : quantités de matière première mises en jeu dans la synthèse de 3g de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  par la voie NPG.**

Rôle dans la synthèse	Matière première	Quantité utilisée pour la synthèse
Milieu	H <sub>2</sub> O	100 mL
Cations	Nitrate de cérium hexa hydrate	6,7738 g
Cations	Nitrate de gadolinium hexa hydrate	0,7821 g
Complexant	Acide citrique	3,6396 g
Monomère	Acide acrylique	30 mL
Réticulant	N, N'-Méthylènebis(acrylamide)	3 g
Initiateur	Peroxyde d'hydrogène	10 µL

La solution organique est ensuite ajoutée à la solution aqueuse sous agitation. L'agitation se poursuit jusqu'à l'obtention d'une solution parfaitement limpide. La solution nouvellement formée est chauffée sur plaque chauffante. Une fois le point d'ébullition atteint l'ajout d'une goutte de peroxyde d'hydrogène à 30 % sans stabilisant (10 µL) est réalisé, ce qui permet d'initier la polymérisation du monomère et du réticulant et ainsi la formation spontanée d'un gel aqueux (Figure 37).



**Figure 37 : photographie du gel de référence (Ce/Gd).**

Le gel est ensuite placé dans une étuve ventilée à 150°C pendant 4 h, pour permettre sa déshydratation et la formation d'un xérogel (Figure 38).



**Figure 38 : photographie du xérogel de référence séché à 150°C pendant 4 h (Ce/Gd).**

Le xérogel est enfin calciné 2 h sous air à une température supérieure ou égale à 500°C afin d'oxyder le squelette carboné qui le constitue et de former l'oxyde final. Le xérogel peut être broyé ou non lors de cette étape. Le rôle du broyage est de diminuer le volume du xérogel. Les oxydes ainsi synthétisés sont caractérisés afin d'être comparés aux oxydes synthétisés en suivant le protocole modifié pour les systèmes intégrant des actinides.

### **2.1.1.2 Caractérisation de l'oxyde obtenu**

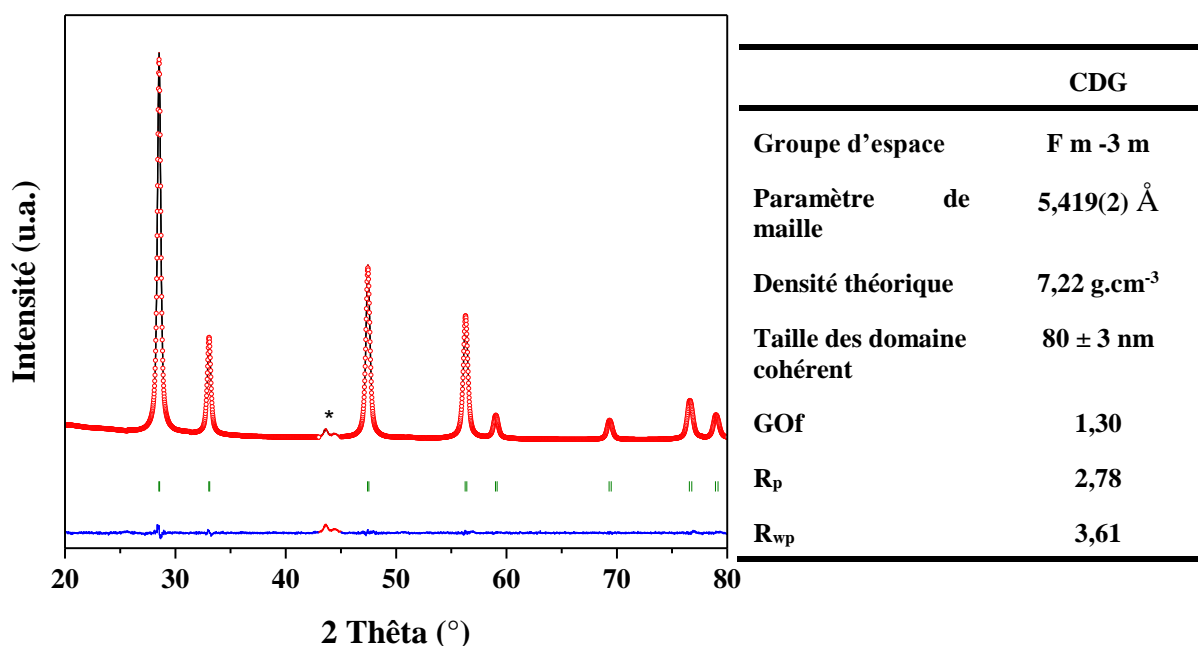
Les caractérisations de la cérine gadolinée, dans notre cas  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  et nommée par la suite CDG, sont réalisées par différentes méthodes : diffraction des rayons X sur poudre, par microscopie électronique, par mesure de surface spécifique et par granulométrie.

#### **2.1.1.2.1 Diffraction des rayons X**

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés à l'aide de deux équipements Bruker D8 Advance équipés de sources au Cu ( $K\alpha_1$  1,5406 Å,  $K\alpha_2$  1,5444 Å) et un détecteur linéaire Lynx-Eye, dans la géométrie Bragg-Brentano «  $\theta - \theta$  ». Les données ont été acquises avec un pas d'environ 0,02°, avec un temps par pas de 1 s, pour une plage angulaire allant de 20 à 80°.

Le logiciel Bruker EVA DIFFRACplus a été utilisé pour l'identification des phases présentes dans les poudres analysées. Les paramètres de mailles des composés synthétisés ont été déterminés en utilisant le Logiciel Fullprof [101]. Les affinements ont été réalisés par la méthode de Le Bail et le profil de Thompson Cox Hastings, défini par une fonction Pseudo Voigt, a été choisi pour affiner la taille moyenne des domaines cohérents [102]. L'ensemble des mesures et traitements des diffractogrammes de cette partie a été réalisé suivant cette méthode.

La calcination sous air du xérogel contenant les cations de cérium et de gadolinium à 800°C pendant 2 h permet la formation d'un oxyde blanc avec des reflets jaunes. La Figure 39 présente le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre enregistré sur la poudre à l'issue de la calcination et broyée manuellement ainsi que les résultats de l'affinement.



**Figure 39** : résultat de l'affinement sur le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu pour l'oxyde calciné sous air à 800°C pendant 2 h du xérogel contenant les cations Ce et Gd. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu, les positions des pics de Bragg en vert et l'étoile correspond à la contribution du support en acier.

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} ; R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum y_i(\text{obs})} \right\}^{1/2} ; GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

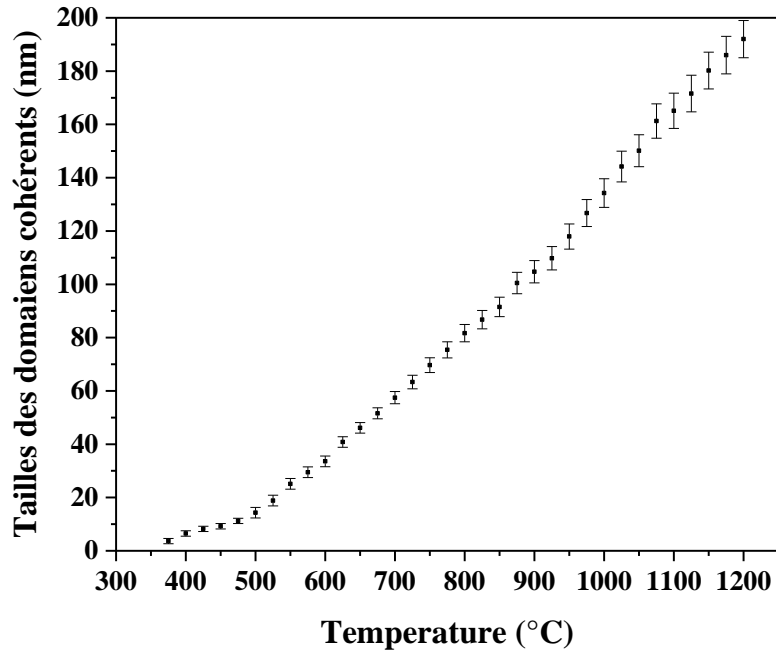
L'analyse du diagramme des rayons X et la comparaison avec des phases de CDG présentes dans les bases de données permet de conclure positivement vis-à-vis de l'obtention de la phase visée. De plus, le paramètre de maille de 5,419(2) Å est en accord avec la littérature [103][104]. Grâce à l'affinement du diffractogramme, il est également possible de calculer la densité théorique qui dans notre cas est de 7,22, là encore, en accord avec la littérature [105] (par la suite cette valeur sera utilisée comme valeur théorique). L'affinement de Le Bail permet la détermination de la taille moyenne des domaines cohérents qui est de 80 ± 3 nm. La voie dite de référence permet la synthèse d'oxydes mixtes de type CDG. Cette méthode de synthèse n'apporte pas d'impureté cristallisée détectable par diffraction des rayons X.

L'évolution de la taille des domaines cohérents avec la température de calcination est présentée Figure 40 ; cette étude a été réalisée au moyen d'une diffraction en température en partant d'un xérogel équivalent au précédent.

L'expérience a permis de mettre en évidence que la voie de synthèse de référence permet la synthèse de l'oxyde CDG monophasé dès 350°C et sans impureté. La taille des domaines cohérents est à l'échelle nanométrique, comprise entre 4 et 190 nm suivant la température de calcination du xérogel. Plus la température augmente, plus la taille des domaines cohérents augmente, ce qui est en accord avec la littérature [55]. Le calcul de la taille du domaine cohérent à partir des résultats de diffraction des rayons X étant une méthode de mesure indirecte, la détermination de la taille du



domaine cohérent doit être confirmée par une méthode dite directe comme des observations au microscope électronique à balayage et au microscope électronique à transmission.



**Figure 40 : tailles des domaines cohérents issues des résultats des affinements sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre obtenus pour des oxydes calcinés sous air en fonction de la température comprise entre 350°C et 1200°C à partir du xérogel contenant les cations cérium et gadolinium.**

#### 2.1.1.2.2 Observations morphologiques par microscopie

Les observations au microscope électronique à balayage présentées Figure 41 montrent la poudre d'oxyde CDG traitée thermiquement sous air à 800°C. Ces micrographies révèlent une poudre agglomérée sous forme de fins feuillets 2D. La morphologie dite de feuillets 2D est la morphologie caractéristique d'après la littérature [44][58][52][56]. Ces agglomérats mous et poreux sont eux-mêmes constitués de particules sphériques submicroniques (~ 80 nm) partiellement pré-frittées entre elles sous forme d'agglomérats durs présentant une porosité ouverte [52]. La forme précise des particules élémentaires ne peut être définie par microscopie électronique à balayage, mais elles sont relativement homogènes en terme de taille.

Les observations par microscopie électronique à transmission permettent d'accéder à des tailles plus petites. Les micrographies acquises pour l'oxyde CDG calciné à 500°C sont présentées sur la Figure 42 et témoignent du fait que la taille des agrégats est d'une centaine de nanomètres en longueur et en largeur, ce qui est conforme aux observations décrites dans la littérature pour des oxydes comparables obtenus par une voie de synthèse similaire [80]. La taille des particules qui composent ces agrégats est d'environ 10 nm, ce qui correspond à la taille des domaines cohérents déterminée par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. La taille des domaines cohérents est alors en adéquation avec la taille des cristallites, les domaines cohérents sont donc des cristallites nano particulières dans le cadre de l'oxyde CDG calciné à 500°C 2 h. L'épaisseur des feuillets est très fine (~ 1 cristallite). La concentration en cristallites sur les faces des feuillets est plus élevée et leur répartition apparaît moins ordonnée que sur les arrêtes.

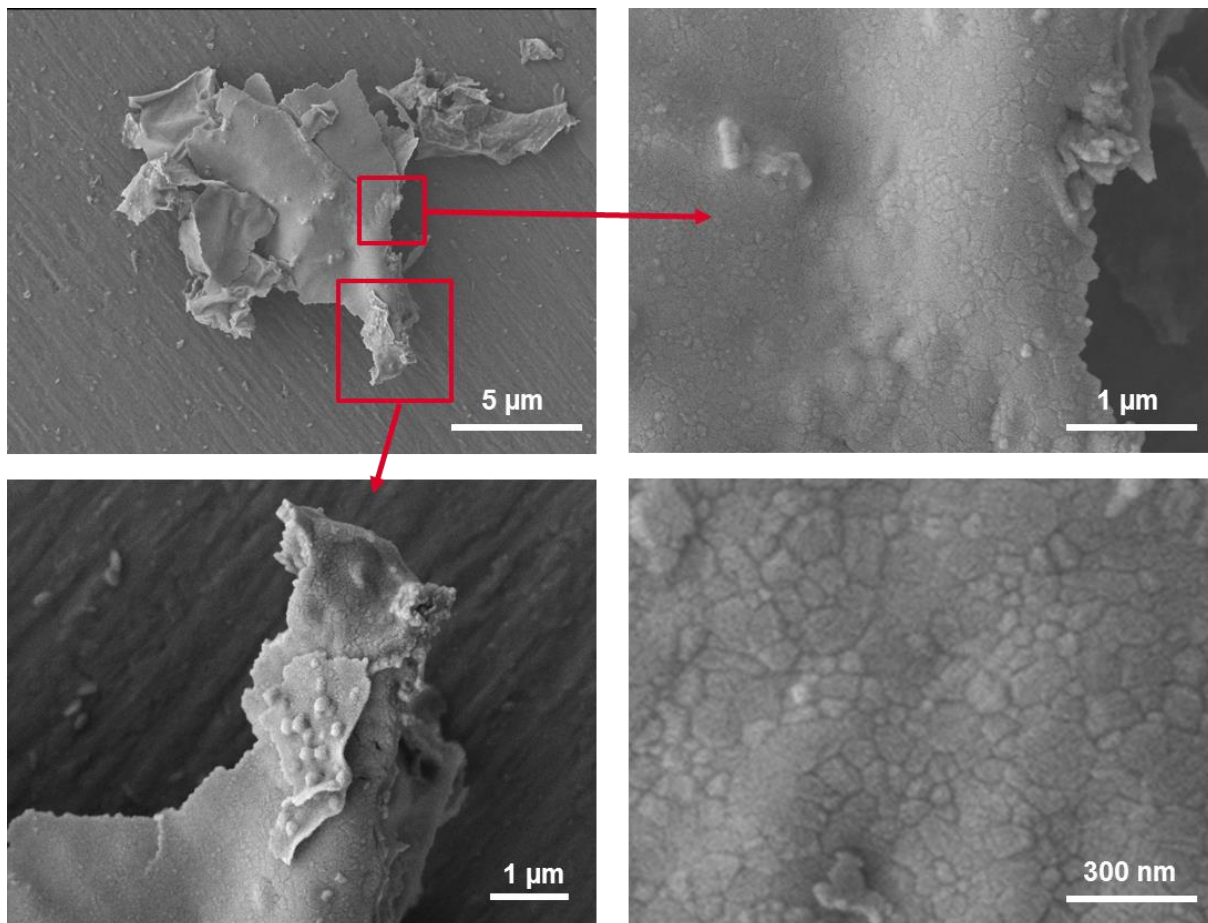


Figure 41 : micrographies (MEB) en mode In-lens d'un oxyde CDG issu d'un xérogel calciné sous air à 800°C 2 h.

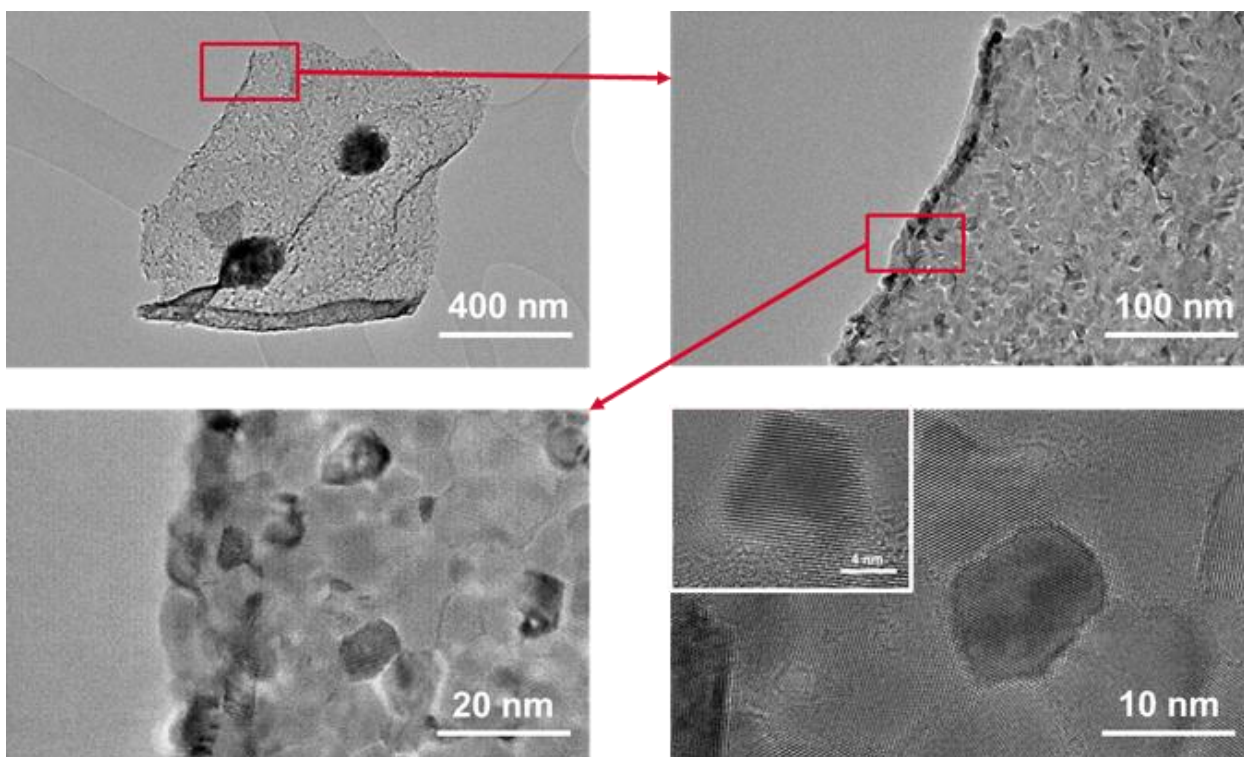


Figure 42 : micrographies (MET) d'un oxyde CDG issue d'un xérogel calciné sous air à 500°C 2 h.

La morphologie ainsi observée est caractéristique des morphologies des oxydes obtenus par ce type de voie de synthèse, décrite dans la littérature [28][44][58]. Elle se présente sous la forme de grands feuillets d'épaisseur nanométrique, similaire à de la cendre. Cette morphologie sera dénommée « morphologie 2D » dans la suite du document.

### 2.1.1.2.3 Surface spécifique déterminée par la méthode BET et densité

La détermination de la surface spécifique des oxydes est une étape importante en vue de la mise en forme ultérieure de l'oxyde. Elle a été mesurée sur un appareil Tristar II de Micromeritics, en utilisant la méthode BET de Brunauer, Emmet et Teller par adsorption de krypton ou d'azote (en fonction des gammes de surface spécifique attendue) [106]. Préalablement aux mesures, les échantillons sont dégazés pour éliminer tous les gaz adsorbés. Le dégazage a lieu sous balayage d'hélium à 150°C pendant 12 h. Les échantillons sont ensuite analysés sur une gamme de pressions relatives comprises entre  $P/P^0 = 0,05$  à 0,3. L'ensemble des surfaces spécifiques analysées en inactif le sont via cette méthode d'analyse.

Une étude de la surface spécifique par absorption d'azote est effectuée dans le cas où les échantillons présente une surface spécifique supérieure à  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Si l'échantillon présente une surface spécifique inférieure à  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , une analyse par adsorption de krypton est effectuée. La variation de la surface spécifique, mesurée par la méthode BET, en fonction de la température de calcination (2 h) du xérogel sous air pour CDG est présentée en Figure 43.

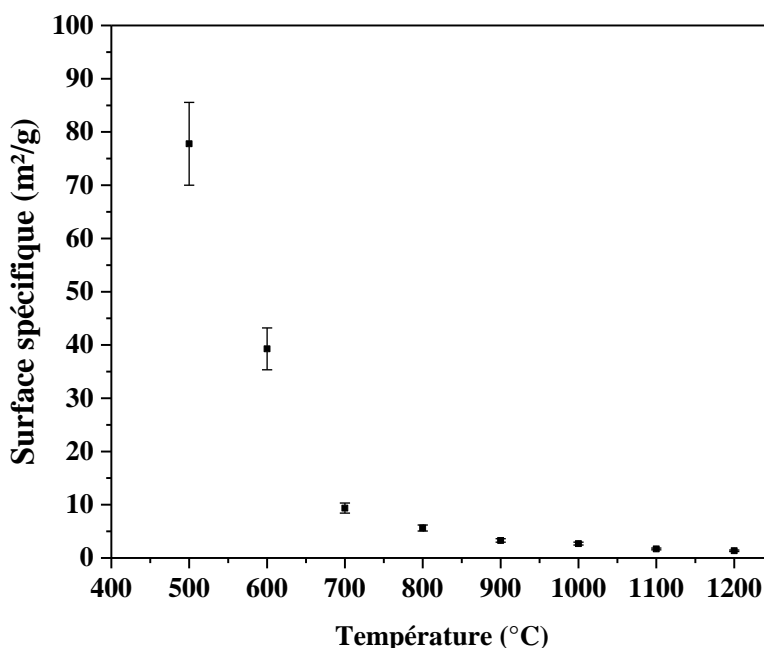
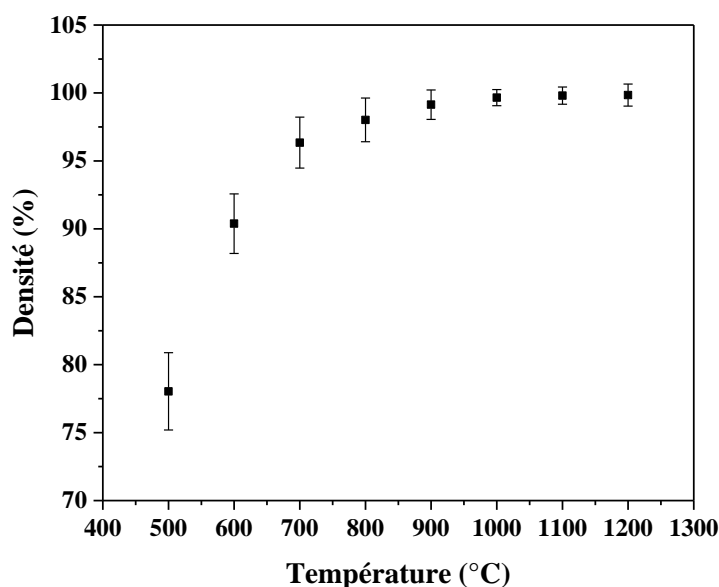


Figure 43 : suivi de la surface spécifique en fonction de la température de calcination sous air, pendant 2 h des xérogels pour former des oxydes CDG.

Les tendances concernant l'évolution de la surface spécifique des oxydes CDG indiquent que, lors de la calcination à 500°C, la surface spécifique est élevée, de l'ordre de  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ . Une brusque diminution de la surface spécifique est observée avec l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 700°C. En effet, dès 700°C la surface spécifique n'est plus que de  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A partir de 900°C, un palier semble être atteint et la surface spécifique reste stable à  $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ainsi, une valeur de surface spécifique peut donc être ciblée en fixant la température de calcination du xérogel.

La densité réelle des matériaux a été mesurée par pycnométrie hélium à l'aide du pycnomètre Accupyc 1330 de Micromeritics, et correspond au rapport entre la masse du matériau et le volume réel du matériau. Ce volume prend en compte le volume de solide et celui de la porosité fermée, la porosité ouverte étant accessible à l'hélium. Avant de réaliser ces mesures, les échantillons sont préalablement dégazés sous vide pour permettre à l'hélium d'accéder à la totalité de la porosité ouverte.

Le suivi de la densité mesurée de l'oxyde CDG (poudre) en fonction de la température de calcination du xérogel est présenté Figure 44. Les températures de calcination sont comprises entre 500°C et 1200°C, la densité varie entre 77% et 99% de la densité théorique.



**Figure 44 : suivi de la densité d'une poudre d'oxyde CDG en fonction de la température de calcination du xérogel.**

La voie de synthèse de référence permet aussi bien d'obtenir une large gamme de surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination du xérogel que de faire varier la densité de la poudre en fonction de la température de calcination. La voie permet ainsi de s'adapter aux contraintes de mise en forme suivant le procédé de fabrication utilisé pour obtenir une pastille.

#### **2.1.1.2.4 Granulométrie**

La granulométrie laser permet d'accéder à la distribution en volume des oxydes mis en solution à l'aide d'un tensio-actif, dans notre cas du SYNTHRO®-PON 9. La mesure est alors réalisée en cellule par voie liquide avec un suivi au cours du temps de 180 min. Les dimensions ainsi mesurées correspondent au diamètre de sphères équivalentes aux éléments solides analysés. Trois paramètres sont accessibles à partir de la distribution granulométrique :

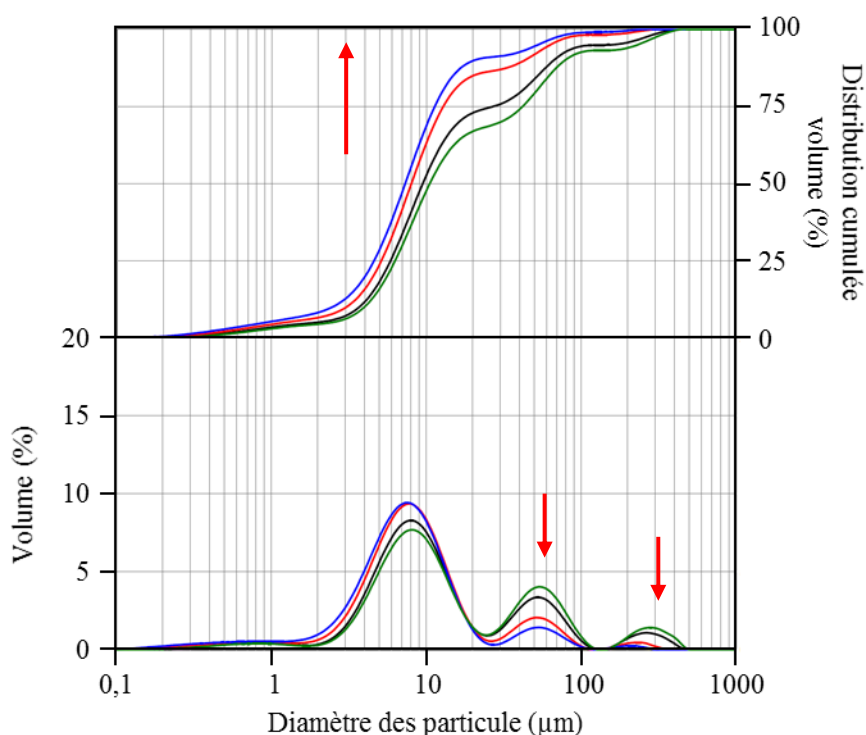
- $D_v(10)$  : Diamètre inférieur à 90 % des éléments solides analysés, en volume ;
- $D_v(50)$  : Diamètre médian, en volume ;
- $D_v(90)$  : Diamètre supérieur à 90 % des éléments solides analysés, en volume.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil SPRAYTEC, fourni par MALVERN. L'ensemble des mesures réalisées par la suite suivent le même protocole.

La distribution granulométrique de l'oxyde calciné à 500°C pendant 2 h (Tableau 8) permet de mettre en évidence l'existence de trois types de populations : Les « particules fines », de dimension inférieure au micromètre, les particules dont les dimensions sont centrées sur 10 µm, et les agglomérats, dont les dimensions sont supérieures à 20 µm.

**Tableau 8 : suivi au cours du temps de la granulométrie de l'oxyde CDG issu du xérogel calciné sous air à 500°C pendant 2 h.**

	Temps (min)	D <sub>v</sub> (10) (µm)	D <sub>v</sub> (50) (µm)	D <sub>v</sub> (90) (µm)
—	0	3,94	10,50	79,20
—	30	3,65	9,46	67,05
—	60	3,01	7,99	43,60
—	90	2,43	7,29	20,75



**Figure 45 : granulométrie de l'oxyde CDG issu de la calcination du xérogel sous air à 800°C en fonction du temps de séjour dans le granulomètre.**

Sur l'oxyde calciné à 800°C (Figure 45), la distribution granulométrique initiale met en évidence trois populations comme dans le cas de l'oxyde calciné à 500°C, mais centrées sur des valeurs plus importantes : une première centrée sur 8 µm, une deuxième sur 50 µm et la dernière centrée sur 150 µm. Au cours du temps de l'analyse, les volumes associés aux populations de 50 µm et 150 µm diminuent au profit du volume des petites particules de 8 µm, laissant supposer une désagglomération au cours du temps et confirmant la présence d'agglomérats mous. La taille des particules serait donc vraisemblablement centrée sur 8 µm. Ces mesures granulométriques sont en accord avec les observations par microscopie qui montrent des plaquettes dont la taille est similaire aux 8 µm mesurés par granulométrie. Un faible pourcentage volumique est constaté pour une taille inférieure à 1 µm. Cela pourrait être dû au fait que les feuillets se brisent en feuillets de plus en plus petits du fait de l'agitation pendant la mesure granulométrique, ce qui induirait une

désagglomération de la poudre. Cependant, aucune augmentation de cette population au cours du temps n'étant notée, il s'agit plus vraisemblablement d'agrégats plus petits issus de la voie de synthèse tout comme les agrégats centrés sur 8  $\mu\text{m}$  non agglomérés.

Les caractérisations réalisées sur les oxydes issus de la voie dite de référence confirment les données issues de la littérature. L'oxyde CDG monophasé, se présente sous la forme d'agglomérats composés d'agrégats de cristallites nanométriques qui se présentent sous la forme de feuillets 2D micrométriques. La modification de la température de calcination montre qu'il est possible d'ajuster la surface spécifique et la densité selon les besoins du procédé de mise en forme appliqué ultérieurement à ces poudres. Une fois ces caractérisations menées, il est nécessaire de mesurer les effets des modifications à appliquer sur la voie de synthèse en vue de son passage en actif.

### **2.1.2. Validation des conditions expérimentales en vue d'une transposition au système à base d'actinides**

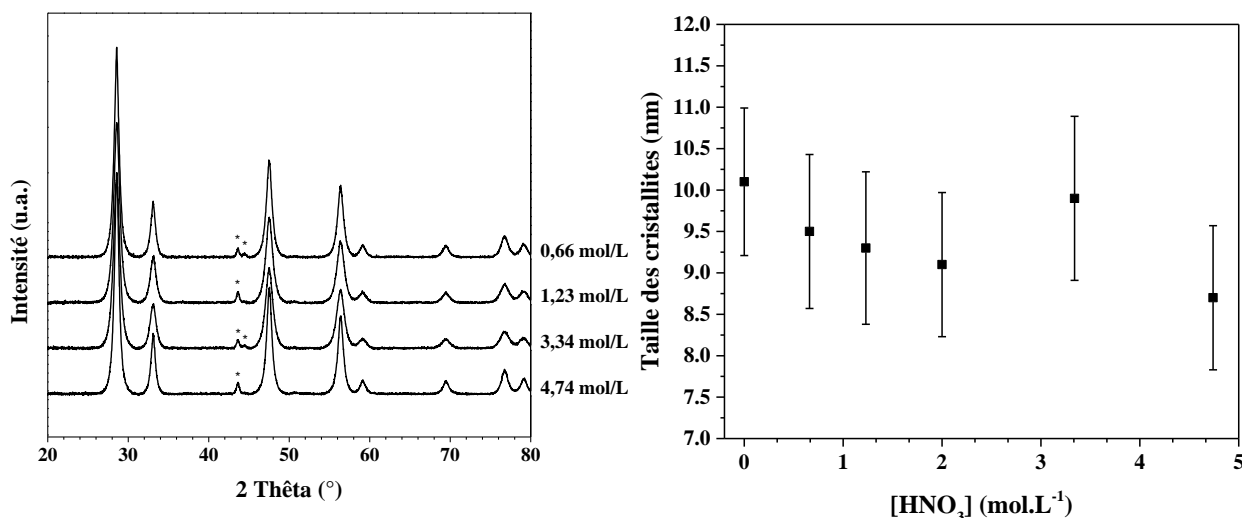
Cette partie est consacrée à la modification de la voie de référence en vue d'un passage en actif. Ces modifications seront évaluées au regard des changements des propriétés des oxydes CDG ainsi obtenus. La principale amélioration qui doit être apportée et validée est une augmentation de la concentration en acide nitrique. Ce choix est induit par la spécification de la solution issue de retraitement du combustible usé [83]. La deuxième modification sera de déterminer si la méthode de déshydratation a une influence ou non sur l'oxyde final, en effet il n'y a pas d'étuve pour déshydrater le gel en boîte à gants, le gel sera donc déshydraté sur plaque chauffante. Enfin, les actinides seront complexés par de l'urée et non de l'acide citrique, il convient donc de s'assurer que cela n'a pas d'impact sur les oxydes produits.

L'acidité est un paramètre important à étudier car les solutions de recyclage du combustible sont des solutions en milieu acide nitrique de concentrations comprises entre 0 et 5  $\text{mol.L}^{-1}$ . Il convient donc de s'assurer que l'ajout d'acide nitrique à ces concentrations élevées ne nuit pas à la synthèse et n'impacte pas les caractéristiques finales des oxydes. Pour cela, quatre synthèses ont été réalisées en utilisant des concentrations d'acide croissantes. L'augmentation de la concentration d'acide nitrique ne perturbe pas le déroulement de la synthèse en ce qui concerne la formation du gel et du xérogel : lors de cette augmentation de la concentration d'acide nitrique, aucune forme d'exothermicité de type auto-combustion n'a été observée ni durant la gélification ni pendant la déshydratation du gel en xérogel.

Dans tous les cas, à la suite de la calcination des xérogels provenant des solutions concentrées en acide nitrique, l'oxyde CDG est obtenu sans phase secondaire détectable par diffraction des rayons X (Figure 46a).

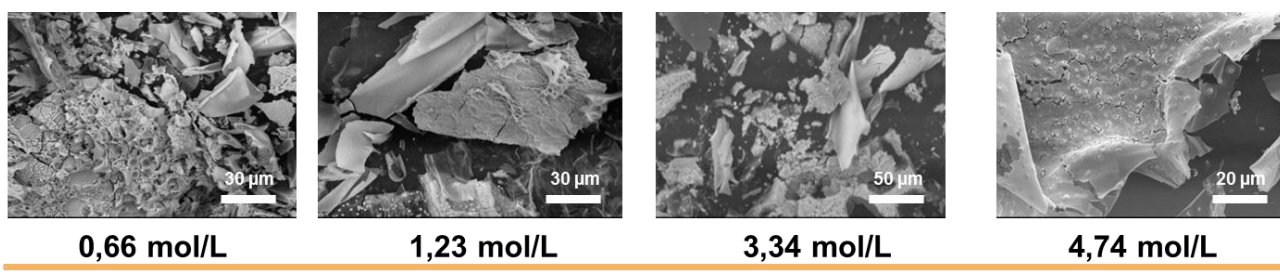
La présence de groupements nitrate pourrait apporter un effet exothermique à la réaction comme lors d'une réaction de dénitrification. D'après M. Tahmaseb *et al*, lorsqu'un nitrate est ajouté, la température d'obtention de l'oxyde est diminuée et l'effet exothermique augmente lors de la calcination du xérogel [43][44]. L'affinement des diffractogrammes des oxydes de CDG (Figure 46a) à partir de milieux nitriques concentrés (0 - 4,74  $\text{mol.L}^{-1}$ ) ne met pas en évidence une variation de la taille des domaines cohérents (Figure 46b). Le fait que la taille des domaines cohérents

n'évolue pas démontre l'absence de réaction exothermique supplémentaire qui aurait eu pour conséquence d'augmenter localement la température et provoquer leur croissance.



**Figure 46 : a) diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre et b) tailles des domaines cohérents issues des résultats des affinements obtenues pour des oxydes CDG issue d'un xérogel calcinés à 500°C sous air en fonction de la concentration en acide nitrique introduit dans la solution cationique initiale. L'étoile correspond à la réponse du support en acier.**

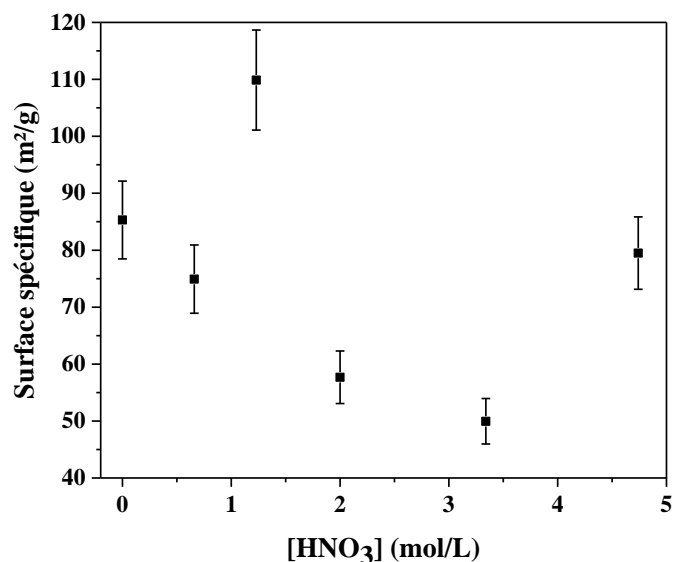
La Figure 47 témoigne de l'absence d'évolution de la morphologie lors de l'ajout d'acide nitrique dans la solution cationique initiale. La morphologie finale de l'oxyde reste sous la forme d'agglomérats composés de feuillets 2D fins (présentée en détail Figure 41).



**Figure 47 : micrographie (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) des oxydes de type CDG issue d'un xérogel calcinés à 500°C sous air en fonction de la concentration en acide nitrique introduit dans la solution cationique initiale.**

Le dernier paramètre dont l'importance est primordiale pour l'étape ultérieure de mise en forme est la surface spécifique de l'oxyde CDG. La fluctuation de la surface spécifique en fonction de l'acide nitrique lors de la préparation de la solution cationique initiale est rapportée dans la Figure 48. L'ajout d'acide nitrique fait varier la surface spécifique des oxydes obtenus après calcination à 500°C du xérogel sans qu'aucune tendance ne puisse être dégagée (Figure 48). La surface spécifique maximale observée (110 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) est obtenue pour la concentration en acide nitrique de 1,23 mol.L<sup>-1</sup> et la surface spécifique la plus basse (46 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) est observée pour une acidité de 3,34 mol.L<sup>-1</sup>. Le fait que la surface spécifique varie de façon aléatoire montre qu'il est peu probable que l'acide nitrique soit responsable de ces fluctuations.





**Figure 48 : évolution de la surface spécifique des oxydes CDG issus de xérogels calcinés à 500°C pendant 2 h sous air en fonction de la concentration en acide nitrique introduit dans la solution cationique initiale.**

En conclusion, l'ajout d'acide nitrique lors de la préparation de la solution cationique initiale ne modifie pas les propriétés de l'oxyde final ; il est donc possible de réaliser la synthèse dans des conditions nitriques concentrées. La modification de la méthode de déshydratation (passage d'une étuve à la plaque chauffante) ne modifie pas les propriétés de l'oxyde final (Annexe 1). La complexation des actinides sera réalisée au moyen d'un ajout d'urée et non d'acide citrique. Le choix de l'urée s'est imposé car il s'agit d'un complexant de l'uranium (+VI) [107] et du plutonium (+IV) [108] qui présente un rôle d'anti-nitreux [109] que ne possède pas l'acide citrique. La modification du complexant n'a pas eu d'impact sur les propriétés physicochimiques de l'oxyde (Annexe 2). La voie de synthèse spécialement développée pour les synthèses en actif sera appelée par la suite « *Advanced thermal Denitration in presence of Organic Additives* » (ADOA) aussi appelée dénitrification thermique avancée en présence d'additifs organiques.

## **2.2. SYNTHÈSES PAR DENITRATION THERMIQUE AVANCÉE EN PRÉSENCE D'ADDITIFS ORGANIQUES D'OXYDES D'ACTINIDES**

Dans cette partie, la démonstration de la possibilité de transposer cette nouvelle voie de synthèse en actif, en tenant compte de toutes les contraintes qui y sont associées, sera faite. Cependant, en raison des fortes exigences liées à la manipulation de matériaux actifs (plutonium), les premiers essais sont réalisés sur un système simulant du plutonium : le cérium. Les premiers essais portent donc sur l'oxyde mixte  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), pour ensuite effectuer les premières synthèses en uranium et plutonium ( $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$ ) afin de valider cette voie de synthèse comme voie de conversion des actinides innovante et en rupture.



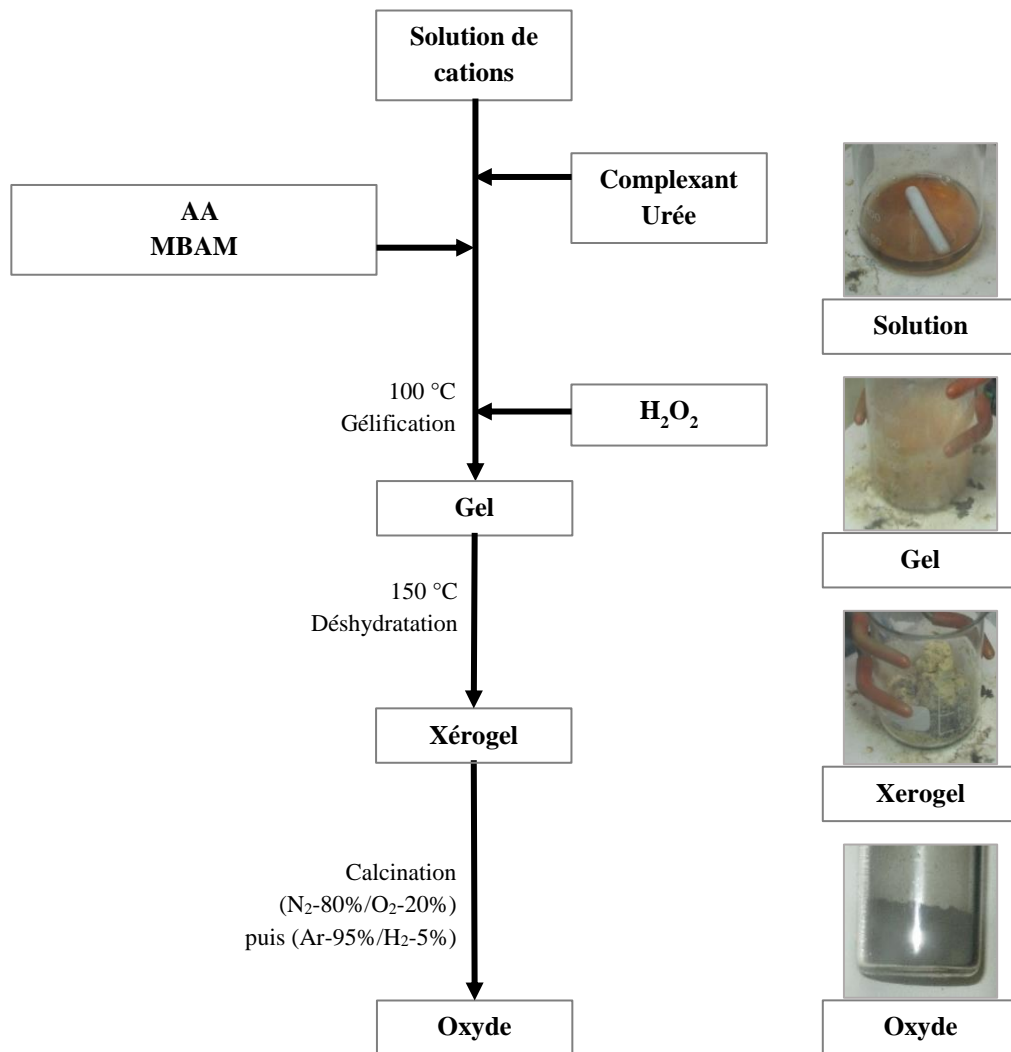
## 2.2.1. Présentation du mode de synthèse

Le mode opératoire choisi pour la synthèse d'oxydes à base d'actinides est similaire à celui mis en œuvre lors de la présentation de la voie de référence (NPG), avec les modifications précédemment décrites : ajout d'acide nitrique, utilisation d'urée et déshydratation sur plaque chauffante.

### 2.2.1.1 Synthèse d'oxydes $U_{1-x}Ce_xO_{2+\delta}$ et $U_{1-x}Pu_xO_{2+\delta}$

Le protocole décrit ci-dessous est destiné à être applicable sous sorbonne (mise en œuvre de l'uranium et du cérium) et en boîte à gants (mise en œuvre du plutonium). La synthèse débute par la préparation d'une solution nitrique contenant les cations (entre  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  en  $\text{HNO}_3$  afin d'éviter l'hydrolyse du plutonium).

Les différentes étapes de la synthèse d'un oxyde mixte d'uranium et de plutonium, de la formation du gel à l'oxyde mixte, sont présentées Figure 49. Elles sont identiques pour la synthèse de l'oxyde uranium, cérium. Tout d'abord, pour synthétiser l'oxyde, une solution nitrique contenant les cations uranyle (valence +VI) et plutonium (valence +IV) est élaborée, en utilisant les proportions stœchiométriques souhaitées dans l'oxyde final (ici un rapport  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 45\% \text{ at}$ ). La préparation de cette solution est réalisée, dans un premier temps, par dissolution du nitrate d'uranyle dans une solution d'acide nitrique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Puis, dans un second temps, une solution contenant le plutonium est ajoutée. La concentration finale des cations ( $[\text{U}] + [\text{Pu}]$ ) est de  $0,105 \text{ mol.L}^{-1}$ . La concentration d'urée, ajoutée pour complexer les cations est de  $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$ . Parallèlement, la solution contenant l'acide acrylique et le réticulant MBAM est préparée dans les proportions AA/MBAM de 20/1. Les deux solutions sont alors mélangées jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Lors de l'ajout du mélange AA/MBAM la solution de plutonium et d'uranium change de couleur et devient rouge, ce qui laisse supposer une possible complexation d'au moins un des cations par l'AA ou le MBAM. La solution est ensuite chauffée sur plaque chauffante jusqu'à ébullition. Dès que l'ébullition est atteinte,  $25\mu\text{L}$  d'une solution de peroxyde d'hydrogène (30% **sans stabilisant**) sont ajoutés. La solution devient alors grise. Après ajout d'une seconde goutte de peroxyde d'hydrogène, la solution redevient rouge et gélifie (Figure 49). Le gel, ainsi obtenu, est séché sur plaque chauffante ( $150^\circ\text{C}$  au contact avec le gel), pour former par déshydratation le xérogel (Figure 49). Un premier traitement thermique de déliantage et de conversion du xérogel est effectué sous air à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 h pour former un premier mélange intime d'oxydes et est suivi d'un second traitement thermique réducteur sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (95/5%) jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 h pour synthétiser l'oxyde mixte  $U_{1-x}Pu_xO_{2+\delta}$ . Suivant le même protocole, d'autres oxydes à base d'actinides ont été synthétisés notamment  $\text{UO}_{2+\delta}$ , dans les mêmes conditions chimiques,  $\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_{2+\delta}$  et  $\text{PuO}_2$  pour lesquels l'acidité nitrique de la solution était non pas de 0,5 mais  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure 49 : détail de la voie de synthèse «Advanced thermal Denitration in presence of Organic Additives» (les photos illustrent le cas de la synthèse U/Pu).**

L'observation du changement de couleur lors de l'ajout de peroxyde d'hydrogène peut être expliqué par le caractère réducteur du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis des cations plutonium (+IV) [110]. Lors de la synthèse en plutonium seul, l'ajout de la goutte de peroxyde d'hydrogène conduit à la formation d'une solution de couleur bleue qui est caractéristique de la présence de plutonium (+III) en milieu nitrique. Le plutonium (+III) n'étant pas stable dans ce milieu, il s'oxyde rapidement en plutonium (+IV) comme décrit dans la littérature [110]. La solution grise observée dans le cas de la synthèse en uranium plutonium est caractéristique d'un mélange de plutonium (+III) et de plutonium (+IV). Lors de l'élévation de la température, les solutions grise et bleue ne sont pas stables et vireront rapidement (moins d'une minute) à la couleur rouge initiale.

Lors des différentes synthèses, des caractérisations ont été effectuées sur les oxydes ( $U_{1-x}Ce_xO_{2+\delta}$  et  $U_{1-x}Pu_xO_{2+\delta}$ ) dans l'objectif de mieux les décrire. Celles-ci visent également à confirmer la teneur en plutonium des oxydes synthétisés, à déterminer leur surface spécifique et leur homogénéité chimique.

## 2.2.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'OXYDES MIXTES A BASE D'ACTINIDES

Comme cela a été introduit précédemment, les xérogels obtenus grâce à la voie ADOA nécessitent un premier traitement thermique sous conditions oxydantes (air) à 800°C pendant 2 h afin d'éliminer le squelette carboné. Ces calcinations sous conditions oxydantes aboutissent alors à un mélange d'oxydes (PuO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Ces oxydes ainsi obtenus ne sont pas les oxydes mixtes visés, mais un mélange d'oxydes. Il est donc nécessaire d'effectuer une seconde calcination, sous condition réductrice Ar/H<sub>2</sub> (95/5%), pour former l'oxyde mixte visé U<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> (M = Ce, Pu).

L'étude présentée dans ce paragraphe se focalisera sur la caractérisation structurale des deux familles d'oxydes par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption des rayons X, sur la description morphologique réalisée grâce à la microscopie électronique à balayage, ainsi que sur la détermination de la surface spécifique et de la granulométrie des oxydes. L'analyse de la composition des oxydes est également présentée.

Le Tableau 9 présente la liste des oxydes synthétisés au cours de ce travail via la voie ADOA, avec leurs stœchiométries théoriques.

**Tableau 9 : teneurs théoriques visées au sein des oxydes U<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> (M = Ce et Pu). En noir les oxydes réalisés sous sorbonne et en rouge les oxydes réalisés en boîte à gants.**

Phases	Teneur (x)				
	0	0,30	0,50	0,70	1
U <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> O <sub>2±δ</sub>	0	0,30	0,50	0,70	1
U <sub>1-x</sub> Pu <sub>x</sub> O <sub>2±δ</sub>	0	0,25	0,45	0,45 (bis)	1

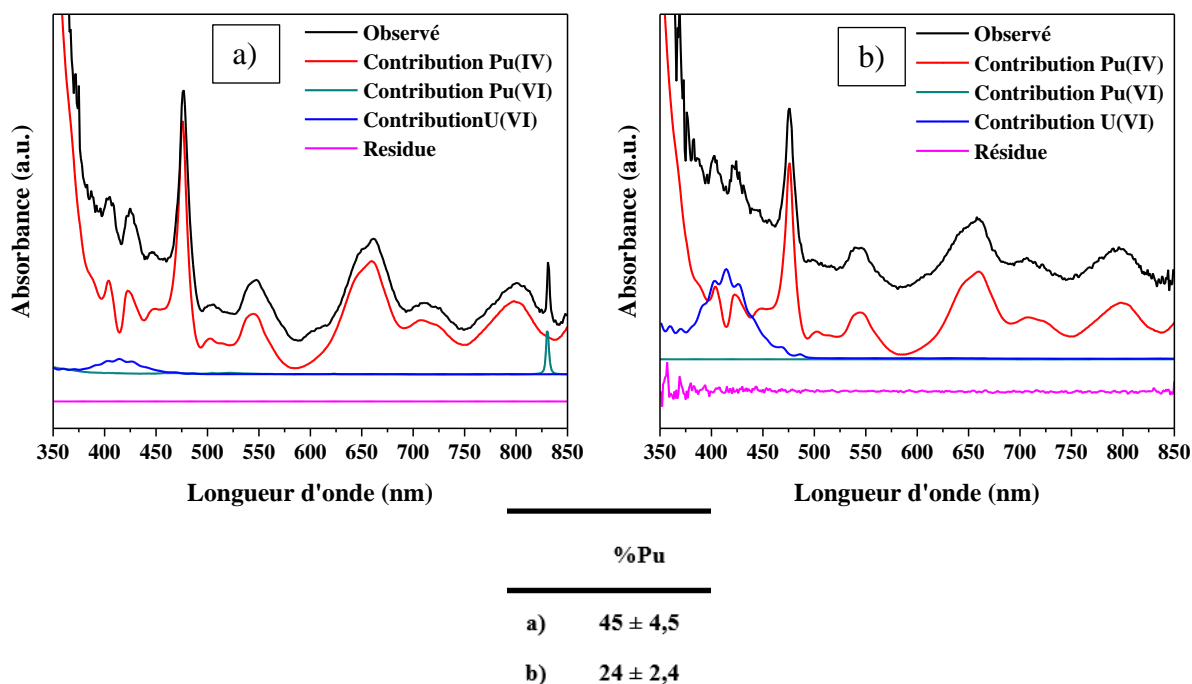
### 2.2.2.1 Caractérisation des solutions initiales par UV/Visible

En absence de précipitation, les teneurs visées en cations métalliques des oxydes sont directement induites par leur concentration respective au sein de la solution nitrique initiale.

Les solutions d'uranium et de plutonium sont colorées, il est donc possible d'évaluer la concentration et le rapport initial des cations en solution en mesurant l'absorbance des solutions. Les analyses sont réalisées grâce à un spectrophotomètre VARIAN CARY 6000i, relié au porte-cuve situé en boîte à gants grâce à un système de fibres optiques (10 m de longueur). Les solutions initiales sont diluées du fait de la forte absorbance du plutonium et placées dans une cuve, en PMMA, à contenance réduite, de 1 cm de longueur de parcours optique. Toutes les analyses sont réalisées dans des solutions d'acide nitrique à 1 mol.L<sup>-1</sup>, entre 350 et 850 nm, avec un pas de mesure de 1 nm.

La spectrophotométrie UV-visible est une première approche permettant la vérification du rapport cationique, la validation de cette teneur au sein des oxydes finaux par dissolution totale d'un échantillon d'oxyde suivie d'une analyse TIMS (*Thermal Ionisation Mass Spectrometry*) permettra de démontrer la conservation du rapport cationique au cours de la voie de synthèse ADOA. En effet, du fait de l'absence de précipitation différentielle, les rendements de conversion doivent être très proches de 100% quels que soient les cations considérés. L'utilisation de cette méthode n'est possible que dans le cas de l'uranium et du plutonium. En effet, le cérium (+III) mis en œuvre ne présente pas de bande d'absorbance entre 350 et 800 nm et la mesure du rapport en solution pour l'uranium/cérium n'est donc pas possible par spectrophotométrie UV-visible.

Afin de permettre la décomposition des spectres (U/Pu) (Figure 50) [111], des spectres réalisés sur des étalons de l'uranium (+VI), du plutonium (+IV), du plutonium (+VI) ont été également enregistrés dans 1 mol.L<sup>-1</sup> d'acide nitrique dans les mêmes conditions opératoires.



**Figure 50 : spectres UV-visible mesurés (noir), et les contributions attribuées à chaque degré d'oxydation au sein de la solution initiale, la concentration en acide nitrique est ramenée à 1 mol.L<sup>-1</sup> : a) solution initiale valeur théorique de 45% at en plutonium et b) solution initiale valeur théorique de 25% at en plutonium.**

Comme le montre la Figure 50, les teneurs visées sont atteintes au sein des solutions initiales ( $24 \pm 2,4\%$  at et  $45 \pm 4,5\%$  at en plutonium). Il est intéressant de noter qu'au sein de la solution initiale à 45% en plutonium environ 2,6% du plutonium se trouvent au degré d'oxydation (+VI). La présence de plutonium (+VI) permet de déterminer si la coexistence de plusieurs degrés d'oxydation pour un même élément chimique a un impact sur la voie de synthèse ADOA.

## 2.2.2.2 Caractérisation des oxydes par diffraction des rayons X sur poudre

### 2.2.2.2.1 Oxydes obtenus après calcination sous atmosphère oxydante

Cette étude a été intégralement réalisée sur des oxydes obtenus après conversion des xérogels contenant les cations Ce, U et Pu sous air à 800°C pendant 2 h avec une rampe de 2°C.min<sup>-1</sup>. L'ensemble des poudres synthétisées suivant cette méthodologie présente une bonne cristallinité.

#### - Oxyde d'uranium et de cérium

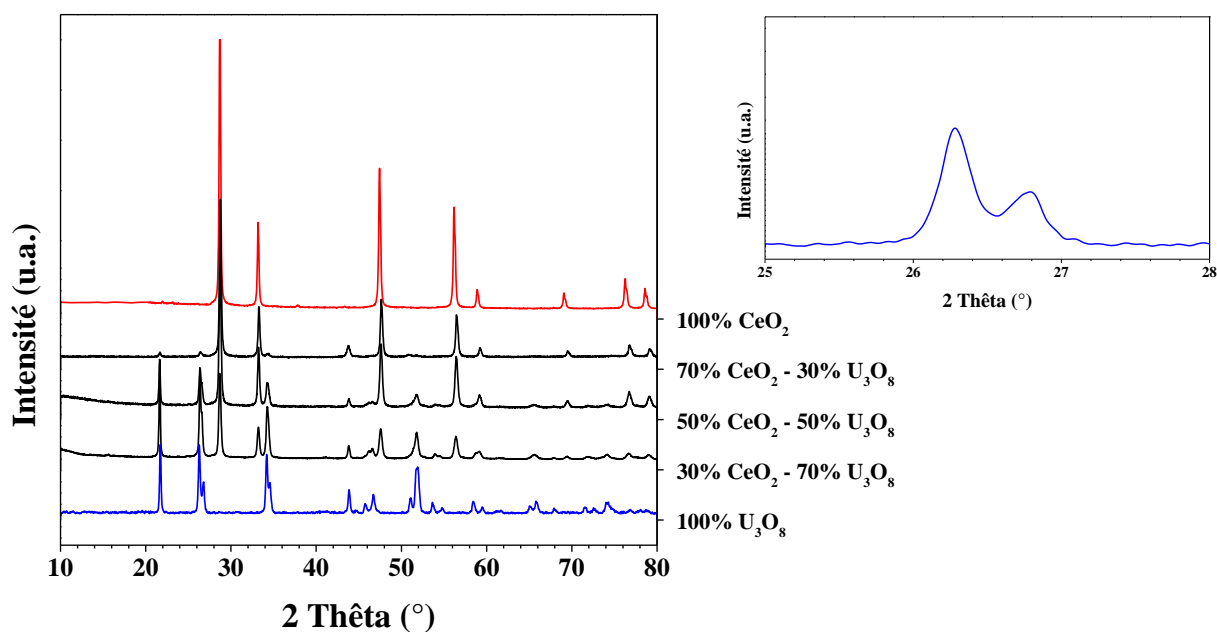
Etant donné, la faible radioactivité du mélange d'uranium et de cérium, la synthèse a été réalisée sous sorbonne active. Toutefois, lors de l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, un dôme de protection (confinement) en PMMA doit être utilisé pour éviter tout risque de contamination.

A la suite d'une calcination sous air à 800°C pendant 2 h des précurseurs carbonés d'uranium, la phase U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est majoritairement formée. Dans la littérature, trois phases sont recensées pour

l'oxyde  $U_3O_8$ , possédant des structures relativement similaires. Les différents degrés d'oxydation de l'uranium au sein de cet oxyde sont : +V et +VI, comme cela a été montré par Kvashnina *et al* [112]. La phase la plus courante, stabilisée à température ambiante, est appelée  $\alpha-U_3O_8$ , de groupe d'espace C2mm (orthorhombique) et de paramètres de maille :  $a = 6,716 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,96 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,147 \text{ \AA}$  [113][114][115]. Il est aussi possible de cristalliser la phase  $\alpha'U_3O_8$  de structure hexagonale, de groupe d'espace P-62m de paramètre de maille :  $a = 6,812 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.812 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.142 \text{ \AA}$  [114][115]. Une troisième phase est recensée pour l'oxyde  $U_3O_8$ , mais reste minoritaire. Elle est également orthorhombique et de groupe d'espace Cmc. Nommée  $\beta-U_3O_8$ , elle a pour paramètre de maille :  $a = 7.069 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.445 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.303 \text{ \AA}$  [116].

Le dioxyde de cérium ( $CeO_2$ ), quant à lui, cristallise dans une structure de type fluorine ( $CaF_2$ ), de groupe d'espace Fm-3m où le cérium présente une valence de +IV et a un paramètre de maille variant de :  $a = 5,384 \text{ \AA}$  [117] à  $5,444 \text{ \AA}$  [88] ; la valeur la plus couramment admise étant  $5,411 \text{ \AA}$  [89].

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes broyés issus de la calcination de xérogel chargé en uranium et en cérium indiquent la présence de deux phases distinctes, l'une correspondant à un oxyde d'uranium et l'autre à l'oxyde de cérium (Figure 51). Une première analyse via EVA DIFFRACplus a permis l'identification des phases en présence, en fonction du rapport cationique initial.



**Figure 51 : diffractogrammes des rayons X sur poudre issue d'une calcination sous air de xérogel à 800°C pendant 2 h en fonction de la teneur en cérium initiale 100%, 70%, 50%, 30% et 0%. Avec un zoom particulier sur le pic compris entre 25° et 28° pour  $U_3O_8$ .**

La principale différence observable par diffraction des rayons X pour l'oxyde  $U_3O_8$  entre les groupes d'espaces C2mm et P-62m est le dédoublement ou non du pic pour un angle  $2\theta$  compris entre 26 et 27° respectivement. Sur la Figure 51, la présence d'un doublet est notée, ce qui tend à démontrer que l'oxyde  $U_3O_8$  cristallise en formant une phase orthorhombique de groupe d'espace C2mm. Le cérium quant à lui se retrouve sous la forme de  $CeO_2$ , aucune phase mixte U/Ce ou autre phase n'est distinguée, quelle que soit la teneur en cérium introduite. L'affinement de Le

Bail en utilisant les groupes d'espace identifiés a permis la détermination des paramètres de maille des oxydes présents au sein des différents échantillons (Tableau 10).

**Tableau 10 : paramètres et résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de cérium provenant de la calcination sous air des xérogels. Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en cérium.**

	CeO <sub>2</sub>	70% CeO <sub>2</sub>	30% $\alpha$ -U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	50% CeO <sub>2</sub>	50% $\alpha$ -U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	30% CeO <sub>2</sub>	70% $\alpha$ -U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	$\alpha$ -U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
<b>Groupe d'espace</b>	<b>Fm-3m</b>	<b>Fm-3 m</b>	<b>C2mm</b>	<b>Fm-3m</b>	<b>C2mm</b>	<b>Fm-3m</b>	<b>C2mm</b>	<b>C2mm</b>
<b>a (Å)</b>	<b>5,411(2)</b>	<b>5,411(2)</b>	<b>6,695(2)</b>	<b>5,410(2)</b>	<b>6,709(2)</b>	<b>5,410(2)</b>	<b>6,703(2)</b>	<b>6,703(2)</b>
<b>b (Å)</b>			<b>11,956(2)</b>		<b>11,951(2)</b>		<b>11,951(2)</b>	<b>11,955(2)</b>
<b>c (Å)</b>			<b>4,135(2)</b>		<b>4,133(2)</b>		<b>4,135(2)</b>	<b>4,137(2)</b>
<b>Fraction massique (% m)</b>	<b>100</b>	<b>73±5</b>	<b>27±5</b>	<b>51±5</b>	<b>49±5</b>	<b>33±6</b>	<b>67±6</b>	<b>100</b>
<b>GOf</b>	<b>1,30</b>		<b>2,86</b>		<b>2,35</b>		<b>2,42</b>	<b>2,09</b>
<b>R<sub>p</sub></b>	<b>2,78</b>		<b>3,24</b>		<b>2,74</b>		<b>2,79</b>	<b>2,38</b>
<b>R<sub>wp</sub></b>	<b>3,61</b>		<b>4,42</b>		<b>3,71</b>		<b>3,98</b>	<b>3,68</b>

Les affinements des paramètres de maille de l'oxyde d'uranium et de cérium font apparaitre que les paramètres de maille sont en accord avec la littérature que ce soit pour l'oxyde d'uranium comme pour l'oxyde de cérium, ceci quelle que soit la teneur en cérium. La fraction massique des différentes phases (CeO<sub>2</sub> et  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), est calculée en utilisant l'analyse basée sur la méthode de Rietveld. Les valeurs des fractions massiques calculées sont proches des valeurs théoriques ciblées 30% m, 50% m et 70% m aux incertitudes près. Il n'y a donc pas d'introduction identifiable du cérium au sein de la structure de l' $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> comme pourrait le laisser sous-entendre l'étude de C. Hanjie *et al* [118].

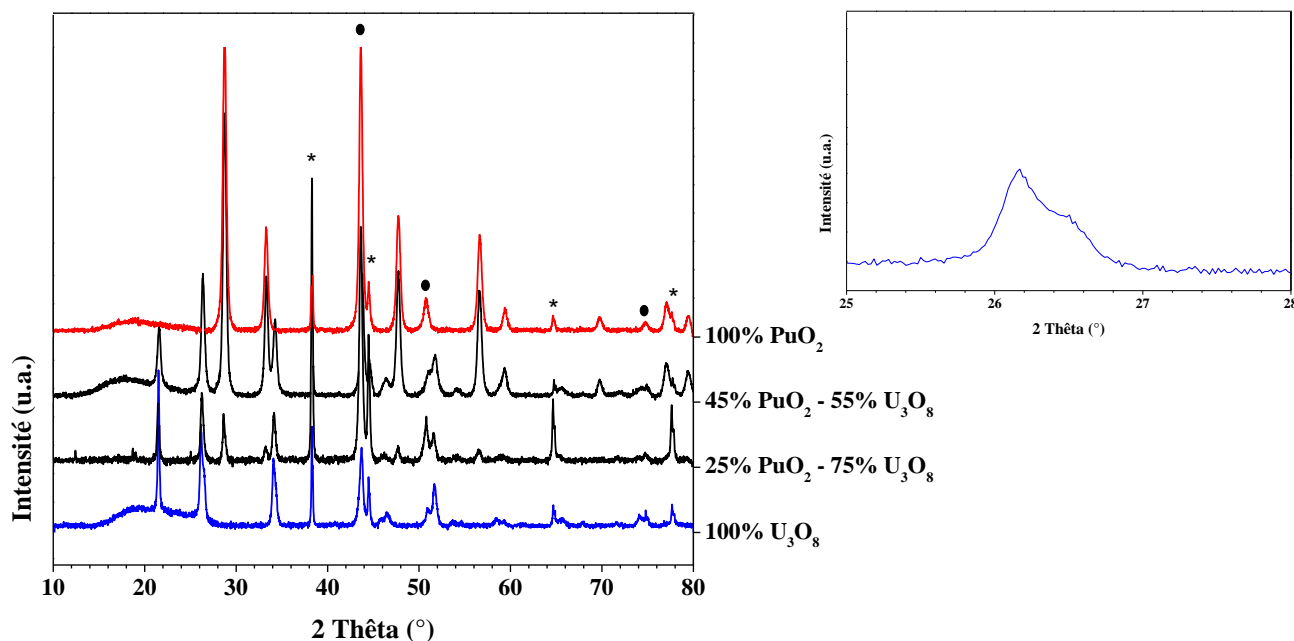
La synthèse d'oxydes d'uranium et de cérium ne présentant pas de point dure ni de difficulté, la synthèse d'oxyde d'uranium et de plutonium a été réalisée.

- Oxyde d'uranium et de plutonium

Un protocole propre à la manipulation de plutonium doit être appliqué en vue de réaliser les diffractogrammes des rayons X sur poudre des oxydes renfermant du plutonium et ce pour se prémunir des risques de contamination, le diffractomètre n'étant pas nucléarisé. L'échantillon initialement en boîte à gants est broyé puis mélangé à de la colle et de l'acétone. Il est ensuite déposé sur une plaque inox et séché. Un étalon interne d'or *Alfa-Aesar* de groupe d'espace Fm-3m avec un paramètre de maille de 4,0786 Å [119], (JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) n°00-004-0784), servant d'étalon interne pour l'étalonnages de position afin de s'assurer du décalage en zéro est ajouté à la poudre d'oxyde lors du broyage. La plaque est ensuite sortie de boîte à gants sous double manche. Après vérification sous sorbonne de la fixation totale de l'échantillon et au besoin nettoyage de la contamination labile de la plaque, cette dernière est placée dans un dôme qui permet d'améliorer le confinement (double confinement). L'ensemble est finalement placé dans le diffractomètre pour réaliser les analyses. Le halo amorphe parfois présent aux bas angles correspond à la colle utilisée (composé organique). Les échantillons sont

analysés dans les mêmes conditions et avec le même matériel que pour les oxydes d'uranium et de cérium. Le traitement des diffractogrammes acquis sera réalisé suivant le protocole établi pour les diffractogrammes des oxydes d'uranium et de cérium. Le profil de la phase d'or est également affiné, mais les paramètres de réseau sont maintenus et fixés d'après la fiche JCPDS n°00-004-0784 afin de permettre un ajustement par rapport à la hauteur de l'échantillon, il est en effet impossible de reproduire un dépôt de même épaisseur.

Tout comme l'oxyde de cérium, le dioxyde de plutonium ( $\text{PuO}_2$ ) cristallise dans une structure fluorine de groupe d'espace Fm-3m. Dans ce cas, le cation Pu est présent à la valence +IV. Le paramètre de maille de  $\text{PuO}_{2,00}$  est de 5,396 Å [91][92][93][94][120][121]. Les différentes phases d' $\text{U}_3\text{O}_8$  possibles et envisagées sont présentées (2.2.2.2.1). Les diffractogrammes relatifs aux 4 échantillons synthétisés à différentes teneurs en Pu sont présentés Figure 52.



**Figure 52 : diffractogrammes des rayons X sur poudre des oxydes d'uranium et de plutonium obtenus après calcination d'un xérogel sous air jusqu'à 800°C. Oxydes classés en fonction de la teneur en plutonium 100% m, 45% m, 25% m et 0% m. Avec un zoom particulier sur le pic compris entre 25 et 28 pour  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Les points noirs sont les pics de diffraction du support, les étoiles correspondent à la phase de l'or.**

Les résultats mettent en évidence la présence de deux phases tout comme dans le cas du cérium, le  $\text{PuO}_2$  et l' $\text{U}_3\text{O}_8$ . De même que pour le système à base d'uranium et de cérium, le groupe d'espace associé à l' $\text{U}_3\text{O}_8$  a été recherché. Dans le cas de la synthèse ADOA en boîte à gants, le dédoublement du pic pour des angles  $2\theta$  compris entre 26 et 27° n'est pas noté (Figure 52), ce qui suggère que l' $\text{U}_3\text{O}_8$  cristallise en formant une phase hexagonale de groupe d'espace P-62m lors de la calcination sous air à 800°C ( $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ ). L'oxyde de plutonium quant à lui cristallise en formant une phase cristalline de groupe d'espace Fm-3m. Aucune autre phase cristalline n'est distinguée et ce quelle que soit la teneur en plutonium. La structure P-62m laisse penser qu'une insertion du plutonium (+III) a eu lieu au sein de la structure d' $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  comme expliqué dans les études d'insertion d'un cation trivalent (Ce et Am) au sein de la structure  $\text{U}_3\text{O}_8$  [122][123]. En effet, l'insertion change le groupe d'espace de C2mm à P-62m. Cependant, cela n'explique pas le changement du groupe d'espace dans le cas de l' $\text{U}_3\text{O}_8$  seul à moins qu'une pollution en faible teneur soit présente, le changement de groupe d'espace s'opérant même à faible teneur en trivalent. Par ailleurs, l'analyse par Rietveld montre que la fraction massique en oxyde de plutonium est de

26% ± 6%. La forte incertitude permet de supposer une faible insertion de plutonium qui serait à l'origine du changement de groupe d'espace du sesquioxyde d'uranium. Cette hypothèse sera confirmée ou infirmée par le XANES du plutonium. En effet, pour permettre son insertion dans la maille de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, le plutonium doit être présent au degré d'oxydation +III. Si seule la valence +IV était observée, cette hypothèse serait invalidée.

**Tableau 11 : résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de plutonium issus de la calcination sous air des xérogels. Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en plutonium.**

	PuO <sub>2</sub>	45% PuO <sub>2</sub>	55% α'-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	25% PuO <sub>2</sub>	75% α'-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	α'-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
<b>Groupe d'espace</b>	<b>Fm-3m</b>	<b>Fm-3 m</b>	<b>P-62m</b>	<b>Fm-3m</b>	<b>P-62m</b>	<b>P-62m</b>
<b>a (Å)</b>	<b>5,396(2)</b>	<b>5,396(2)</b>	<b>6,815(2)</b>	<b>5,396(2)</b>	<b>6,815(2)</b>	<b>6,816(2)</b>
<b>c (Å)</b>			<b>4,140(2)</b>		<b>4,143(2)</b>	<b>4,146(2)</b>
<b>Fraction massique (% m)</b>	<b>100</b>	<b>47 ± 7</b>	<b>53 ± 7</b>	<b>26 ± 6</b>	<b>74 ± 6</b>	<b>100</b>
<b>GOf</b>	<b>1,44</b>		<b>2,10</b>		<b>2,89</b>	<b>1,9</b>
<b>R<sub>p</sub></b>	<b>2,54</b>		<b>2,40</b>		<b>3,32</b>	<b>3,01</b>
<b>R<sub>wp</sub></b>	<b>3,48</b>		<b>3,59</b>		<b>4,67</b>	<b>4,19</b>

Les affinements des paramètres de maille des oxydes d'uranium (α'-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) et de plutonium (PuO<sub>2</sub>) font apparaître qu'ils sont en accord avec la littérature et ne varient pas en fonction de la teneur en plutonium. La fraction massique des différentes phases (PuO<sub>2</sub> et α'-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), calculée en utilisant la méthode de Rietveld, révèle que les valeurs des fractions massiques sont proches aux incertitudes près des valeurs théoriques ciblées et déterminées au sein des solutions par UV-visible de 25% at et de 45% at. Ces résultats laissent supposer que l'insertion de plutonium au sein de la structure α'-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, si elle existe, reste limitée et constante quelle que soit la teneur en plutonium testée.

#### 2.2.2.2.2 Oxydes obtenus après calcination sous atmosphère réductrice

Suite au cycle de conversion thermique sous air, une deuxième calcination sous condition réductrice est nécessaire. Le choix du cycle thermique pour cette étude est composé d'une montée en température à 2°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 800°C avec un palier de 1 h sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5%) puis retour à la température ambiante en suivant l'inertie du four. Ce paragraphe s'appliquera à décrire et caractériser au mieux les oxydes issus de la voie de synthèse ADOA à base d'actinides par diffraction des rayons X.

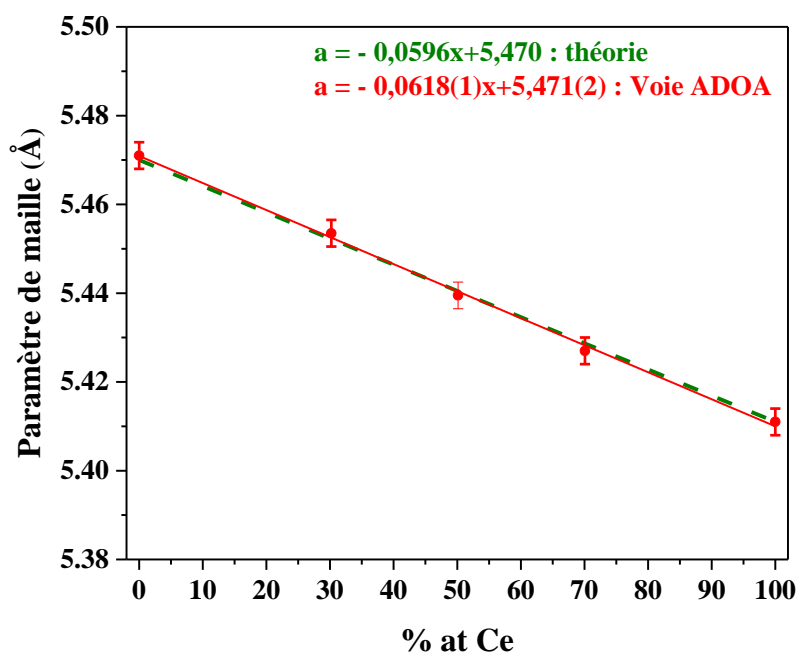
##### - Oxyde d'uranium et de cérium

Les diffractogrammes des rayons X sur les poudres d'oxydes obtenus par la voie ADOA et calcinés sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5%) montrent que les oxydes synthétisés sont monophasés au sens de la diffraction des rayons X (méthode d'analyse et préparation identique à la préparation présentée au paragraphe 2.2.2.2.1). La présence d'une seule et même phase, de groupe d'espace Fm-3m, montre que l'insertion du cérium est faisable sur l'ensemble du domaine de 0 à 100% at en cérium. Il est alors possible de comparer le paramètre de maille des oxydes provenant de la voie ADOA avec la valeur théorique déterminée par la loi de Vegard. Cette loi, valable pour les solutions solides entre deux pôles purs définit une relation linéaire reliant le paramètre de maille à la teneur d'un pôle pur. La



loi de Végard est réalisée à partir des valeurs du paramètre de maille de  $\text{UO}_{2,00}$  comprises entre 5,458 Å [94] et 5,500 Å [124] selon les auteurs (pour cette étude la valeur de 5,470 Å [96][95][125] sera prise comme référence) et de  $\text{CeO}_{2,00}$  qui varient dans la littérature entre 5,387 Å [117] et 5,444 Å [88] (pour cette étude la valeur de 5,411 Å [89] sera prise comme référence). La loi de Végard dans notre cas présente la variation théorique du paramètre de maille de la solution solide  $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2,00}$  en fonction de la teneur en cérium. La loi qui paraît la plus plausible est représentée en vert Figure 53 avec l'équation associée.

Afin de permettre un placement optimal des oxydes  $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  synthétisés par la voie ADOA sur la loi de Végard, une détermination de la teneur en cérium et en uranium de ces oxydes a été réalisée par dissolution totale d'un échantillon, suivie d'une analyse chimique. La teneur cérium est mesurée par ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*) [126][127], celle de l'uranium est déterminée par TIMS (méthode décrite dans la littérature [128][129][130]) Les valeurs mesurées sont présentées Tableau 12, elles sont en accord avec les valeurs théoriques ciblées initialement de  $30,200 \pm 0,023\%$  at pour 30% at,  $50,130 \pm 0,060\%$  at pour 50% at et  $70,090 \pm 0,031\%$  at pour 70% at. Grâce à la détermination des teneurs et aux calculs des paramètres de mailles (Tableau 12), et après s'être assuré du caractère monophasé des oxydes synthétisés, il est possible de placer les oxydes sur la loi de Végard théorique, points en rouge Figure 53. En tenant compte des incertitudes liées à la détermination du paramètre de maille par affinement d'une part et à l'analyse de la teneur en cérium d'autre part (trop faibles pour apparaître sur le graphique), il est alors possible de définir une loi de Végard expérimentale (en rouge sur la figure) qui ne diffère que de très peu vis à vis de la loi théorique basée sur les paramètres des pôles purs.



**Figure 53 : évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion en cérium au sein de la structure  $\text{UO}_2$  et comparaison à la loi de Végard entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{CeO}_2$  pour un rapport O/M de 2,00.**

La courbe et l'équation de la loi de Végard en vert représente la loi de Végard théorique et en rouge la loi de Végard issue des oxydes synthétisés par la voie ADOA.

Ce bon accord entre les lois théoriques en vert pour des oxydes présentant un rapport O/M (M=U ou Ce) de 2,00 et expérimentale en rouge permet d'établir que le rapport O/M des oxydes d'uranium et cérium synthétisés via la voie de synthèse ADAO est également proche de 2,00. En effet, à ce jour aucune formule ne permet de remonter au rapport O/M pour les oxydes  $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2\pm\delta}$

à partir du paramètre de maille. Cependant en ce qui concerne le dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_{2+\delta}$ ), il existe dans la littérature deux formules pour calculer la stoechiométrie en oxygène en fonction du paramètre de maille. Les **Équation 5** et **Équation 6** présentent ces deux formules pour déterminer le rapport O/M pour l' $\text{UO}_{2+\delta}$ , le paramètre de maille théorique pour  $\text{UO}_{2,00}$  est de 5,470 Å [95][96][125][131] ou de 5,471 Å suivant la formule choisie. L'oxyde d'uranium synthétisé dans cette étude a un paramètre de maille de 5,471(2) Å à comparer aux 5,470 Å [131] ou 5,471 Å [132]. Quelle que soit la formule choisie la stœchiométrie en oxygène au sein de notre oxyde d'uranium est très proche de 2,00. Comme le montrent ces deux équations ainsi que l'étude de T. L. Marking *et al* [133], il aurait été aisé d'observer une variation du rapport O/M en comparant les paramètres de maille déterminés par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X aux valeurs théoriques attendues suivant la loi de Vegard entre les deux pôles purs de stœchiométrie en oxygène parfaitement définie à 2,00 (loi verte). La valeur théorique pour 30% at en cérium est de 5,452 Å pour 5,452(2) Å mesurés, pour le 50% at en cérium la valeur théorique est de 5,440 Å pour 5,439(2) Å mesurés et pour 70% at en cérium la valeur théorique est de 5,428 Å pour 5,427(2) Å mesurés. Les valeurs étant quasiment identiques aux incertitudes prêt, il est possible de conclure que le rapport O/M des oxydes synthétisés est de 2,00.

$$a = 5,470 - 0,112\delta \text{ (\AA)}$$

**Équation 5 : loi de variation du paramètre de maille en fonction de  $\delta$  pour  $\text{UO}_{2+\delta}$  [131].**

$$a = 5,471 - 0,094\delta \text{ (\AA)}$$

**Équation 6 : loi de variation du paramètre de maille en fonction de  $\delta$  pour  $\text{UO}_{2+\delta}$  [132].**

**Tableau 12 : paramètres et résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de cérium issue de la calcination réductrice sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (95/5%). Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en cérium.**

Phases	$\text{UO}_{2+\delta}$	$\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2+\delta}$	$\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2+\delta}$	$\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2+\delta}$	* $\text{CeO}_2$
Groupe d'espace	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m
a (Å)	5,471(2)	5,453(2)	5,439(2)	5,427(2)	5,411(2)
Taille des domaines cohérents	79 ± 4	80 ± 4	82 ± 4	85 ± 4	81 ± 3
% at Ce (ICP-MS)	Ø	70,09(31)	50,13(60)	30,20(23)	Ø
% at U (TIMS)	Ø	29,91(31)	49,87(60)	69,80(23)	Ø
GOf	1,93	1,70	1,33	2,10	1,30
$R_p$	2,75	2,32	2,75	2,74	2,78
$R_{wp}$	3,04	4,47	2,29	3,77	3,61

La taille moyenne des domaines cohérents a été estimée à partir de la diffraction des rayons X en employant l'affinement modifié de Thompson-Cox-Hastings [101]. L'affinement a été réalisé sur les cinq oxydes. Dans chacun des cas, la taille des domaines cohérents s'avère être du même ordre

de grandeur de celle déterminée sur l'oxyde de référence  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  calciné lui aussi à  $800^{\circ}C$ , à savoir de l'ordre de 80 nm. La composition chimique des oxydes ne semble donc pas avoir d'influence sur ce paramètre.

La démonstration de la possibilité de synthétiser des oxydes mixtes de type  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  via la voie de synthèse ADOA est acquise et ce sur toute la gamme de teneurs en cérium (Figure 53). Il ne reste qu'à confirmer ce résultat pour les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium. Une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X permettra de valider les degrés d'oxydation de l'uranium et du cérium afin de s'assurer du rapport  $O/M = 2,00$  et de la validité de la loi de Végard.

#### - Oxydes mixtes d'uranium et de plutonium

L'étude des oxydes à base d'uranium et de plutonium synthétisés par la voie ADAO (avec des teneurs atomiques en plutonium de 25 et 45% at) montre que ces oxydes sont monophasés et présentent une structure de type Fm-3m. La présence d'une seule et même phase indique que l'insertion du plutonium est possible sur l'ensemble du domaine de 0 à 45% at en plutonium. Tout comme pour les oxydes d' $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ , les paramètres de maille des oxydes synthétisés, déterminés à partir des affinements des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, sont placés sur la loi de Végard définie à partir des valeurs du paramètre de maille de  $UO_{2,00}$  de  $PuO_{2,00}$  (Figure 54). Une fois encore, plusieurs valeurs de paramètre de maille sont référencées dans la littérature pour ces deux pôles purs. Pour l'oxyde d'uranium les valeurs sont comprises entre 5,458 [94] et 5,500 Å [124], la valeur de 5,470 Å [95][96][125] est retenue pour cette étude. Pour l'oxyde de plutonium, les valeurs publiées varient de 5,37 Å [91] à 5,406 Å [134], pour cette étude la valeur de 5,396 Å [91][92][93][94][120][121] sera prise comme référence, s'agissant de la valeur la plus couramment utilisée. La loi de Végard définie entre ces deux valeurs est représentée en vert sur la Figure 54, loi précédemment utilisée par P. Buisson [135][136] pour donner l'évolution du paramètre de maille d'un oxyde mixte d'uranium et plutonium à une stœchiométrie parfaite en oxygène (2,00). A cette loi correspond l'Équation 7.

Afin de permettre un placement optimal des oxydes  $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$  synthétisés par la voie ADOA sur la loi de Végard, une détermination de la teneur en plutonium et en uranium a été réalisée de la même manière que pour les échantillons en uranium/cérium. Les ratios obtenus par TIMS pour % at de Pu et reportés dans le Tableau 13, coïncident avec les ratios mesurés par spectrophotométrie UV-visible sur les solutions aqueuses utilisées pour former les gels. L'accord entre les ratios déterminés en spectrophotométrie UV-visible et ceux mesurés en TIMS permet de conclure que l'ensemble des cations mis en jeu dans la solution se retrouvent présents au sein des oxydes démontrant ainsi la co-conversion intégrale des actinides avec des rendements voisins de 100%. Les oxydes étant monophasés, les teneurs en Pu sont mesurées et sont directement applicables pour positionner les paramètres de maille obtenus par affinement sur la loi de Végard. Il s'agit donc des points rouges auxquelles des incertitudes d'une part sur la valeur du paramètre de maille et sur la teneur en Pu d'autre part, ont été appliquées. Celles concernant la teneur Pu sont trop faibles pour apparaître Figure 54.

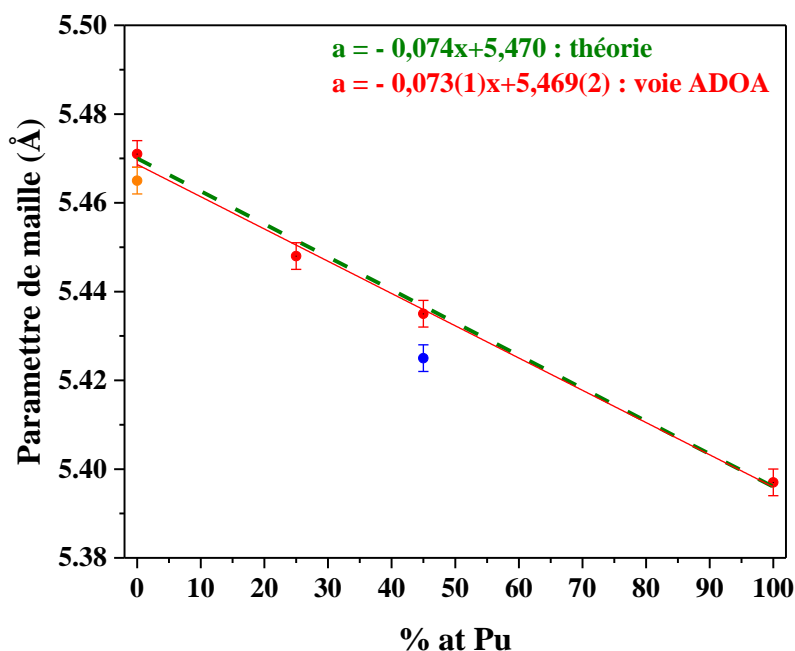


Figure 54 : évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion en plutonium au sein de la structure  $\text{UO}_2$  et comparaison à la loi de Vegard entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  pour un rapport O/M de 2,00. La courbe et l'équation de la loi de Vegard en vert représente la loi de Vegard théorique et en rouge la loi de Vegard issue des oxydes synthétisés par la voie ADOA. En bleu une valeur hors loi de Vegard calculée sur l'oxyde à 45% en plutonium. En orange la valeur du paramètre de maille de l' $\text{UO}_2$  synthétisé en boîte à gants.

Tableau 13 : paramètres des affinements de Le Bail réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de plutonium issus de la calcination réductrice sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (95/5%). Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en plutonium. L'étoile représente l'oxyde calciné uniquement sous air.

Phases	$\text{UO}_{2+\delta}$ boîte à gants	$\text{UO}_{2+\delta}$ sorbonne	25% at $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_{2+\delta}$	45% at $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_{2+\delta}$	45% at $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_{2+\delta}$ reproduction	* $\text{PuO}_2$
Groupe d'espace	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m
a (Å) mesuré	5,465(2)	5,471(2)	5,448(2)	5,425(2)	5,435(2)	5,396(2)
Taille des cristallites (nm)	90 ± 4	79 ± 4	90 ± 4	88 ± 4	91 ± 4	80 ± 3
% at Pu (TIMS)	Ø	Ø	Ø	45,7 ± 1,6	45,7 ± 1,6	Ø
% at Pu (UV-vis)	Ø	Ø	24 ± 2,4	45 ± 4,5	45 ± 4,5	Ø
Ratio O/M (DRX)	2,04(2)	2,00(1)	2,01(1)	Ø	Ø	2,00
GOf	1,2	1,93	2,3	1,2	2,9	1,3
$R_p$	2,78	2,75	2,45	2,30	3,20	2,58
$R_{wp}$	3,59	3,04	3,71	3,04	4,06	2,98

Le Tableau 13 contient également les paramètres d'affinement obtenus sur les oxydes synthétisés par la voie ADOA.

Comme vu précédemment les oxydes synthétisés sous sorbonne présentent un paramètre de maille équivalent au paramètre de maille théorique pour une stœchiométrie en oxygène de 2,00 (**Équation 5** et **Équation 6**). Dans le cas de l'oxyde d'uranium synthétisé en boîte à gants, bien qu'ayant suivi le même protocole que celui utilisé sous sorbonne, le paramètre de maille obtenu est inférieur de 0,005 Å, ce qui correspond à une stœchiométrie en oxygène de  $2,04 \pm 0,02$  selon l'**Équation 5** ou de  $2,06 \pm 0,02$  selon l'**Équation 6**. Ce résultat apparaît étrange, et ne trouve pas d'explication satisfaisante à ce jour. Dans le cas de l'échantillon PuO<sub>2</sub>, le paramètre de maille de 5,396 Å déterminé par affinement est exactement le paramètre attendu d'après l'**Équation 7**. Ceci indique que la stœchiométrie en oxygène de cet échantillon est parfaitement égale à 2,00. En ce qui concerne les oxydes mixtes d'uranium et plutonium, dans la littérature deux équations permettent de déterminer le paramètre de maille de l'oxyde suivant sa teneur en Pu et sa stœchiométrie en oxygène. Il s'agit des **Équation 8** et **Équation 9** [137]. Toutefois, ces équations ne sont valables que pour des oxydes mixtes de teneur inférieure ou égale à 30% at en Pu.

$$a = 5,470 - 0,074x \text{ (Å)}$$

**Équation 7 : loi de variation du paramètre de maille en fonction de l'insertion de plutonium (loi de Vegard) pour U<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>O<sub>2.00</sub> [135].**

$$a = 5,470 - 0,074x + 0,32\delta \text{ (Å)}$$

**Équation 8 : loi de variation du paramètre de maille en fonction de l'insertion de plutonium pour U<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> [137].**

$$a = 5,470 - 0,074x + (0,301 + 0,110x) \delta \text{ (Å)}$$

**Équation 9 : loi de variation du paramètre de maille en fonction de l'insertion de plutonium pour U<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> [137].**

L'oxyde à 25% at en Pu présente un paramètre de maille de 5,448(2) Å, ce qui correspond selon les **Équation 8** et **Équation 9** à des stœchiométries en oxygène de  $2,01 \pm 0,02$  quelle que soit l'équation considérée. Ceci traduit également le fait que le point soit sous la droite verte correspondant à l'**Équation 7**. Dans le cas des oxydes mixtes à 45% at, dans les deux cas, les paramètres de maille déterminés par affinement se situent sous la loi de Vegard établie pour une stœchiométrie en oxygène parfaitement égale à 2,00. Ceci traduit également une sur-stœchiométrie en oxygène qui à ce stade ne peut pas être déterminée. Cette sur-stœchiométrie provient certainement de la calcination sous air réalisée pour convertir le xérogel en oxyde qui a également pour conséquence d'oxyder l'uranium et de conduire à la présence d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (O/M = 2,67). La calcination réductrice n'a probablement pas totalement réduit l'uranium. Pour pallier ce problème une calcination sous pression partielle d'oxygène (pO<sub>2</sub>) contrôlée permettrait d'atteindre le rapport de 2,00. Dans le cas de l'oxyde de plutonium, la calcination en conditions réductrices n'a pas eu lieu car l'oxyde synthétisé sous air correspond à l'oxyde attendu PuO<sub>2</sub> de paramètre de maille 5,396(2) Å.

L'affinement modifié de Thompson Cox Hastings [101] des diffractogrammes des rayons X a été réalisé sur l'ensemble des oxydes et a révélé que la substitution de l'uranium par du plutonium ne semble pas avoir d'incidence sur la taille des domaines cohérents des échantillons qui est d'environ 80 à 90 nm. Il est alors possible de conclure que la taille des domaines cohérents ne dépend pas du type de cation mis en jeu, mais est induite par la voie de synthèse utilisée.

La solution solide d' $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$  est facilement obtenue à la suite de deux calcinations, l'une oxydante et l'autre réductrice. La solution solide est acquise jusqu'à une teneur de 45%at en plutonium.

### 2.2.2.3 Caractérisation des oxydes par spectroscopie d'absorption des rayons X

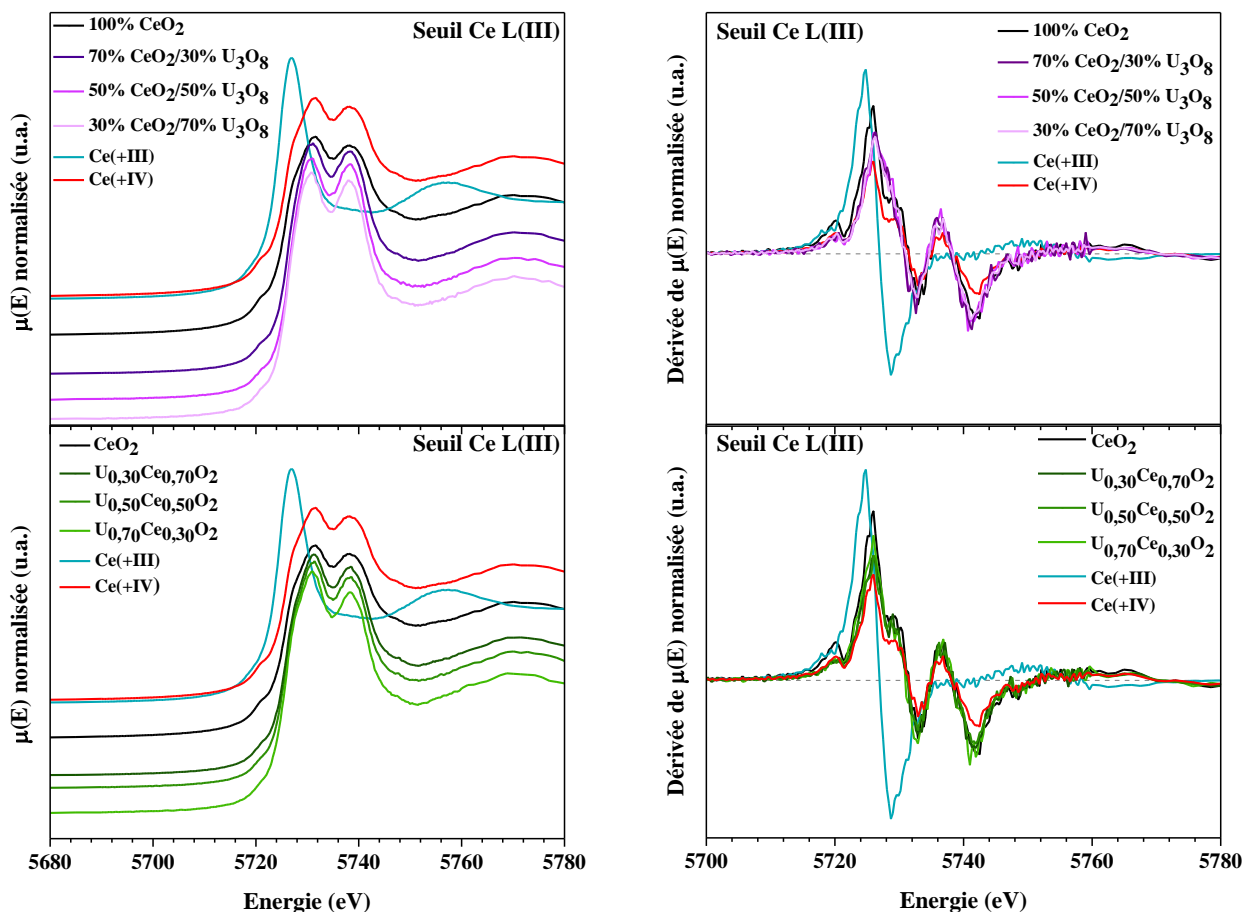
Les mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) présentées au cours de ce travail ont été réalisées sur les oxydes d'actinides calcinés sous conditions oxydantes (obtention de mélanges  $U_3O_8 + CeO_2$  et  $U_3O_8 + PuO_2$ ) et sur ceux calcinés sous conditions réductrices ( $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$   $0 \leq x \leq 1$  et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ ) synthétisés par la voie ADOA. Les échantillons ont été broyés puis dilués dans du polyéthylène ( $M_w \approx 3 \times 10^6$ ) afin de produire des pastilles permettant l'enregistrement des spectres d'absorption en mode fluorescence. En ce qui concerne la préparation des échantillons et le dispositif expérimental utilisés, ils sont présentés en Annexe 3. Les mesures sont réalisées au seuil  $L_{III}$  du cérium à 5732 eV [100][133][139], au seuil  $L_{III}$  de l'uranium à 17166 eV[123] et au seuil  $L_{III}$  du plutonium à 18057 eV [90][140] sur **la ligne Mars du synchrotron SOLEIL**.

#### 2.2.2.3.1 Seuil $L_{III}$ du cérium

Les échantillons concernés par les mesures XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) et EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) au seuil  $L_{III}$  du cérium sont ceux dont la teneur varie sur l'ensemble du domaine : échantillons  $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$  et  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  avec  $x = 100\%$  ;  $70\%$  ;  $50\%$  et  $30\%$ . L'ensemble des échantillons concernés par les mesures sont monophasés (sous air  $CeO_2$  pour le cérium et  $\alpha-U_3O_8$  pour l'uranium) au sens de la diffraction des rayons X. Pour rappel, les données recueillies par diffraction des rayons X et la teneur en cérium précise déterminée par ICP-MS et TIMS sont résumées pour les oxydes calcinés sous condition oxydante dans le Tableau 10 et pour les oxydes calcinés sous condition réductrice dans le Tableau 12.

- XANES (Seuil  $L_{III}$  du Ce)

L'état d'oxydation du cérium présent au sein des oxydes peut être déterminé par l'observation des spectres d'absorption XANES, localisés au niveau du saut au seuil  $L_{III}$  (5732 eV pour le Ce). L'étude portera sur les oxydes  $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$  et  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  avec  $x$  compris entre 1 et 0,3. L'étude nécessite la comparaison des spectres obtenus sur les échantillons à des spectres de référence pour lesquelles les valeurs des valences sont connues, ici  $CeO_2$  pour le Ce (+IV) et du nitrate de cérium pour Ce (+III). L'état d'oxydation et les dérivées associées sont présentés Figure 55. La dérivée des spectres permet d'accentuer la différence entre les valences du cérium.



**Figure 55 : spectres XANES normalisés au seuil  $L_{III}$  du Ce, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En haut les oxydes issus d'un xérogel et calcinés sous condition oxydante ( $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$ ) et en bas les oxydes obtenus après la seconde calcination sous  $Ar/H_2$  (95/5%) ( $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ ) avec  $x$  compris entre 1 et 0,3, en rouge une référence de Ce(+IV) et en bleu une référence de Ce(+III).**

L'allure des spectres XANES pour les oxydes de type  $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$  est conforme à l'allure de la référence de cérium (+IV). Par ailleurs, les courbes dérivées coupent l'axe des abscisses au même point, ce qui correspond à une même valeur d'énergie pour la raie blanche marquant le seuil d'absorption du cérium. Après la calcination sous air le cérium des oxydes de cérium à une valence de (+IV). Au cours de la synthèse la valence du cérium varie de (+III) (nitrate de cérium précurseur) à la valence (+IV) oxyde de cérium.

La calcination sous  $Ar/H_2$  (95/5%), ne permet pas d'observer une différence d'allure entre la référence et les spectres des oxydes  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ . La valence (+IV) du cérium est donc validée. Ceci est conforme avec les résultats de diffraction des rayons X qui laissaient entendre que le rapport O/M est de 2,00 et donc une valence du cérium de (+IV). En effet, après une calcination en conditions réductrices il aurait été possible de former des oxydes  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  sous-stoechiométriques en oxygène ce qui aurait supposé des degrés d'oxydation mixtes du cérium. Ceci n'est donc pas constaté sur ces échantillons que ça soit par diffraction de rayons X ou par XANES.

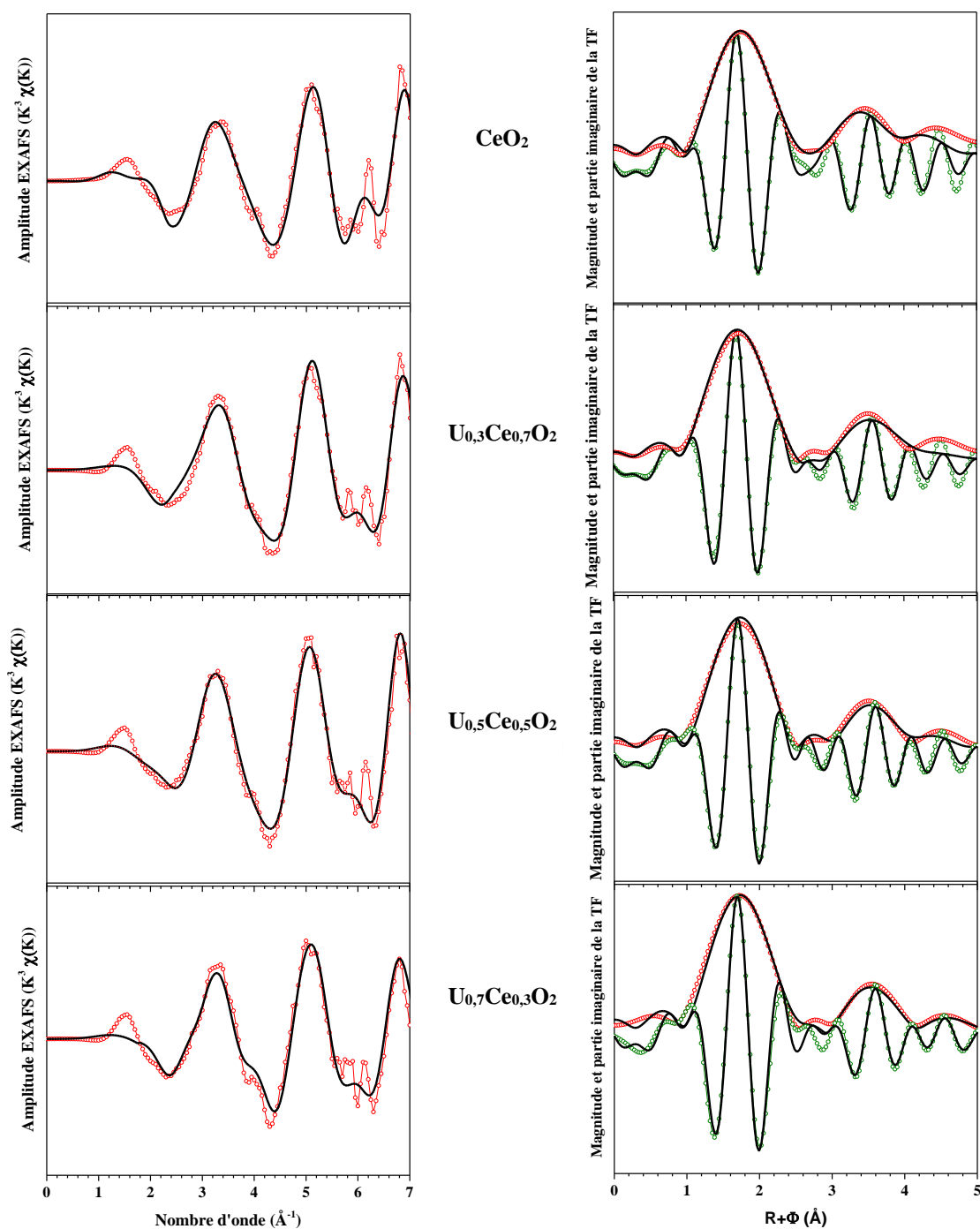
- EXAFS (Seuil  $L_{III}$  du Ce)

En complément de l'étude XANES, l'enregistrement du spectre EXAFS sur les oxydes à base de cérium  $x\% \text{CeO}_2 + (100-x)\% \text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  est réalisé à la suite du spectre XANES, au seuil  $L_{III}$  du cérium. L'EXAFS sur le mélange d'oxydes  $\text{CeO}_2$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$  ne présente pas de réel intérêt. Sur la Figure 56 à droite sont présentées les données EXAFS tracées en fonction du nombre d'onde  $k$  ainsi que les affinements recueillis au seuil  $L_{III}$  du cérium. Tous les affinements ont été réalisés en  $k^3$ . A gauche sur la Figure 56 sont présentées les transformées de Fourier correspondantes. La structure des composés ( $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ) est connue pour être cubique de groupe d'espace Fm-3m, identifiée par diffraction des rayons X (Tableau 12). Cette structure est prise comme référence pour la définition des différentes liaisons intervenant autour des atomes de cérium. Ainsi, l'affinement des distances interatomiques entre le cérium (atome absorbeur) et ses voisins est fondé sur les données cristallographiques connues pour l'oxyde  $\text{CeO}_2$ . Dans le cas de  $\text{CeO}_2$ , trois distances principales sont à considérer : 8 atomes d'oxygène à 2,344 Å, 12 atomes du cérium à 3,827 Å et 24 atomes d'O à 4,487 Å [141]. Du fait de l'insertion d'uranium, les distances seront amenées à varier. L'ensemble des valeurs et des paramètres d'affinement est présenté dans le Tableau 14. Lors des affinements sur les solutions solides, le nombre d'atomes de cérium voisins est affiné (% at en uranium) [98][132]. Ainsi, pour la teneur à 30% at d'uranium 3,6 atomes d'uranium seront considérés parmi ces 12 atomes, 6 dans le cas du 50% at en uranium et 8,4 dans le cas du 70% at. Ces valeurs seront affinées afin de confirmer la teneur des oxydes mixtes par EXAFS. La qualité des spectres n'a pas permis la prise d'information au-delà de 5,0 Å, ce qui ne permet pas d'accéder aux distances des 6 atomes de cérium à 5,411 Å.

Les affinements ont été fait au seuil  $L_{III}$  du cérium et l'ensemble des spectres présente une concordance avec les distances théoriques identifiées dans la littérature sur les phases de  $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ,  $x$  compris entre 1 et 0,3, de groupe d'espace Fm-3m (Tableau 12). Ces résultats montrent que l'insertion d'uranium au sein de  $\text{CeO}_2$  ne perturbe pas l'environnement du cérium et ce jusqu'à une substitution de 70% at en uranium. En effet, en considérant le nombre d'oxygènes des deux premières sphères et le premier voisin Ce-Ce ou/et Ce-U, grâce au paramètre  $R_{\text{factor}}$ , il est possible de conclure que l'environnement de l'atome absorbeur (le cérium) reste similaire à celui défini par la cristallographie dans le cas d'une structure cubique de type Fm-3m. Les distances entre l'atome absorbeur et les premiers voisins ne varient pas des valeurs attendues d'après la littérature (Tableau 14) et ce quel que soit le taux d'insertion en uranium de 0 à 0,70. L'affinement indépendant des distances Ce-Ce et Ce-U ne montre pas de variation des distances en fonction du cation voisin. Afin d'améliorer les affinements, un dernier paramètre est ajouté, il s'agit du nombre de cérium (N<sub>Ce</sub> dans le Tableau 14). Le nombre de cérium correspond à la teneur calculée en cérium au sein de la structure. Les affinements du nombre de cérium donnent :  $9,01 \pm 2,23$  (75,1±18,6% at) pour une valeur théorique de 8,40 (70% at),  $7,19 \pm 3,23$  (59,9±26,9% at) pour 6,00 (50% at) et  $6,40 \pm 5,00$  (53,3±41,6% at) pour 3,60 (30% at). Les teneurs réelles ont été déterminées précisément par TIMS et ICP-MS (Tableau 12). Les différences entre les nombres de cérium correspondant aux teneurs réelles et les nombres de cérium déterminés à partir de l'EXAFS sont sans doute dues au fait que les spectres EXAFS ne vont que jusqu'à  $7 \text{ \AA}^{-1}$ , une valeur relativement modeste ne permettant pas des observations à longue distance. Dès lors l'estimation de la teneur via la détermination du nombre de cérium n'est pas précise. Ceci est d'autant plus vrai que la teneur en cérium diminue. En effet, la qualité du spectre se dégrade lorsque la quantité de cérium au sein de l'échantillon diminue, augmentant l'erreur sur la teneur en cérium et les incertitudes. Les distances et les teneurs seront aussi calculées à partir du seuil de l'uranium.



### Seuil $L_{III}$ du Ce



**Figure 56 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformées de Fourier en vert la partie imaginaire au seuil  $L_{III}$  du Ce des oxydes  $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2\pm 6}$  avec  $x$  compris entre 0,3 et 1 obtenus après calcination sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (95/5%).**

**Tableau 14 : données EXAFS obtenues après l’affinement des spectres expérimentaux des composés  $U_{1-x}Ce_xO_{2+\delta}$  avec x compris entre 1 et 0,3 et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d’espace Fm-3m, pour le seuil  $L_{III}$  du Ce.  $S_0^2$  est le facteur d’amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d’accord de l’affinement.**

Oxyde	Type de liaison	Distance (Å)	Valeur attendue (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$R_{factor}$ (%)	$S_0^2$	$\Delta e_0$	$\epsilon$
CeO <sub>2</sub>	8 Ce – O	2,33(1)	2,344[141]- 2,372[100]	0,0081				
	12 Ce – Ce	3,84(2)	3,827[141]- 3,83[100]	0,0082	2,9	1	0,33	0,004
	24 Ce - O	4,49(3)	4,487[141]- 4,48[100]	0,0099				
U <sub>0,3</sub> Ce <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	8 Ce – O	2,33(3)	2,35[100] <sup>a</sup>	0,0082				
	(12-NCe) Ce – U	3,85(1)	3,84[100] <sup>a</sup>	0,0091				
	NCe Ce - Ce	3,85(1)	3,84[100] <sup>a</sup>	0,0091	2,6	1	-3,04	0,004
	24 Ce - O	4,48(2)	4,49[100] <sup>a</sup>	0,0096				
	NCe	9,00±2,32	8,40					
U <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	8 Ce – O	2,35(2)	2,35[100] <sup>a</sup>	0,0080				
	(12-NCe) Ce – U	3,83(3)	3,84[100] <sup>a</sup>	0,0096				
	NCe Ce – Ce	3,82(3)	3,84[100] <sup>a</sup>	0,0096	2,3	1	-1,17	0,004
	24 Ce – O	4,48(4)	4,49[100] <sup>a</sup>	0,0099				
	NCe	7,19±3,23	6,00					
U <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub>	8 Ce – O	2,35(2)	2,362[100] <sup>b</sup>	0,0078				
	(12-NCe) Ce – U	3,88(3)	3,857[100] <sup>b</sup>	0,0092				
	NCe Ce – Ce	3,88(3)	3,86[100] <sup>b</sup>	0,0092	3,4	1	-1,14	0,004
	24 Ce - O	4,47(3)	4,51[100] <sup>b</sup>	0,0058				
	NCe	6,40±5,00	3,60					

<sup>a</sup> U<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, <sup>b</sup> U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>

- Bilan sur l’étude au seuil  $L_{III}$  du cérium

En conclusion, cette partie a permis de caractériser les oxydes  $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$  et  $U_{1-x}Ce_xO_{2+\delta}$ , avec x compris entre 0,3 et 1, du point de vue de la spectroscopie d’absorption des rayons X au seuil  $L_{III}$  du cérium. Dans un premier temps, l’analyse des spectres XANES sur la base d’une comparaison avec des spectres de référence a permis de mettre en évidence que le cérium est à la valence +IV au sein de tous les oxydes. Deuxièmement, un affinement des spectres EXAFS a conduit à déterminer l’environnement chimique (proche) des cations cérium dans les oxydes, via la définition des distances. Ceci permet de confirmer le groupe d’espace (Fm-3m) associé aux oxydes. Cependant il n’est pas possible par EXAFS de remonter aux teneurs en cérium

au sein des oxydes  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ . Pour cela il faudrait sans doute augmenter le nombre d'onde pour peut-être obtenir des valeurs plus cohérentes avec les teneurs réelles.

### 2.2.2.3.2 Seuil $L_{III}$ de l'uranium

Les échantillons concernés par les mesures XANES et EXAFS au seuil  $L_{III}$  de l'uranium sont ceux dont la teneur varie sur l'ensemble du domaine : échantillons  $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$ ,  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$ ,  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$  avec  $x = 1 ; 0,7 ; 0,5$  et  $0,3$ . L'ensemble des échantillons concernés par les mesures sont monophasés au sens de la diffraction des rayons X. Pour rappel, les données recueillies par diffraction des rayons X et la teneur en cérium ou en plutonium précise déterminée par TIMS sont résumées pour les oxydes calcinés sous conditions oxydantes dans les Tableau 10 et Tableau 11 et pour les oxydes calcinés sous conditions réductrices dans les Tableau 12 et Tableau 13.

L'objectif de cette étude est la détermination des degrés d'oxydation de l'uranium soit en présence de cérium soit en présence de plutonium ainsi que l'environnement chimique de ce cation. En effet, par diffraction des rayons X, il était possible de conclure à la formation d' $U_3O_8$  de groupe d'espace  $C2mm$  pour les synthèses sous sorbonne et d' $U_3O_8$  de groupe d'espace  $P-62m$  pour celles en boîte à gants. L'EXAFS permettra de confirmer ou d'infirmer ces conclusions.

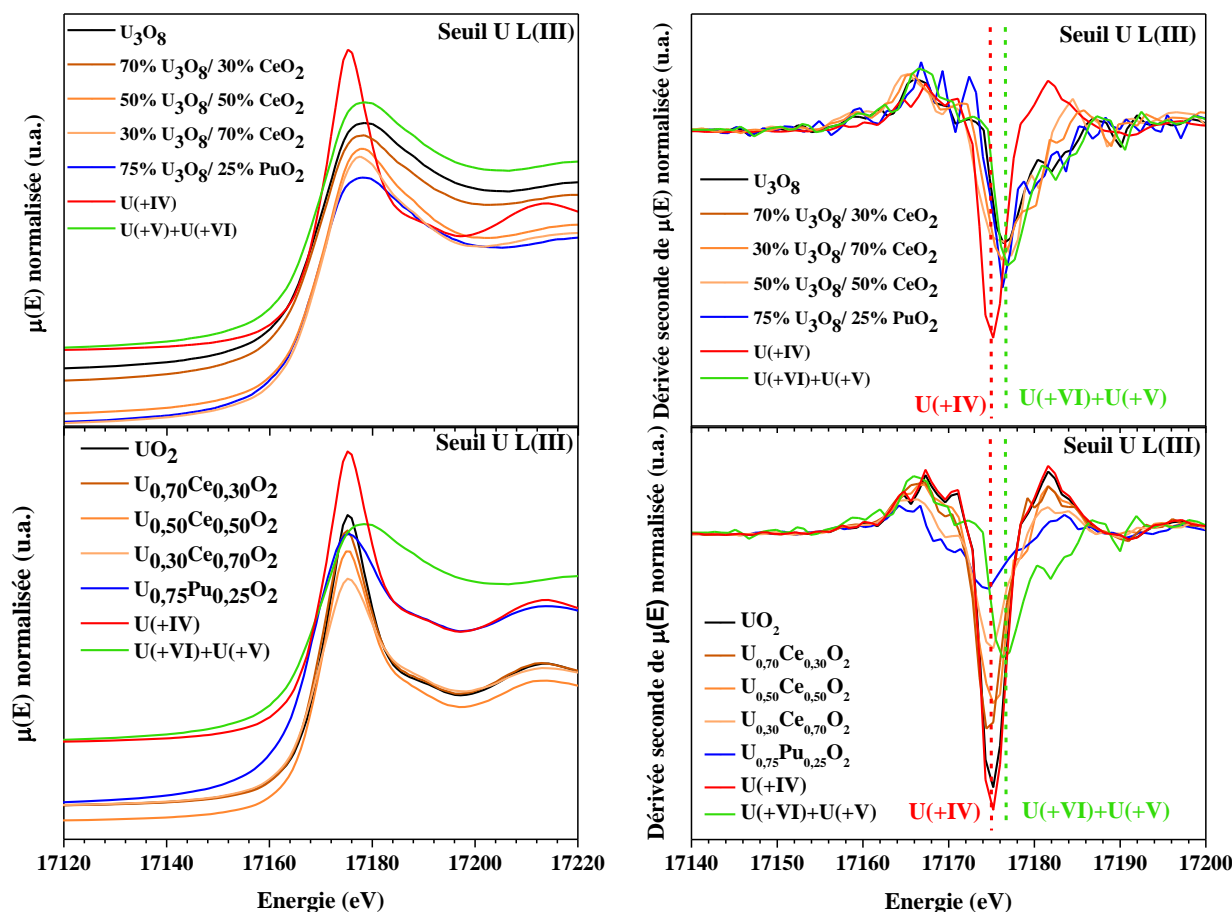
#### - XANES (Seuil $L_{III}$ de l'uranium)

L'état d'oxydation de l'uranium présent au sein des oxydes peut être déterminé par l'interprétation des spectres d'absorption XANES, localisés au niveau du saut au seuil  $L_{III}$  (17166 eV pour l'U). L'étude porte sur les oxydes  $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$ ,  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  où  $x$  est compris entre 0 et 0,7 et sur les échantillons  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$  et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ .

L'étude nécessite la comparaison des spectres obtenus sur les échantillons à des spectres de références pour lesquels les valeurs des valences sont connues, ici  $UO_{2,00}$  pour U (+IV) et  $U_3O_8$  pour U (+V) + U (+VI) [97]. L'état d'oxydation et les dérivées associées sont présentés Figure 57. La dérivée seconde des spectres permet d'accentuer la différence entre les valences de l'uranium, la dérivée première ne marquait pas suffisamment la différence entre les différents degrés d'oxydation de l'uranium U (+IV) et U (+V) + U (+VI).

Pour les oxydes de type  $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$  et  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$ , l'allure des spectres XANES est conforme à l'allure de la référence d'U (+V) + U (+VI). Associé à cela, les courbes de la dérivée seconde montrent que la valeur du minimum est en accord avec les valeurs des valences U (+V) + U (+VI), correspondant à une même valeur d'énergie pour la raie blanche marquant le seuil d'absorption de l'uranium. Après calcination sous air, les oxydes d'uranium ont une valence de (+V) + (+VI). La valence de l'uranium des oxydes contenant du cérium d'une part ou du plutonium d'autre part, sont les mêmes, il n'y a donc pas d'influence de la nature des cations associés sur les degrés d'oxydation de l'uranium.

Aucune différence d'allure entre les spectres obtenus sur les oxydes  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  issus de la calcination sous  $Ar/H_2$  (95/5%) et celui de la référence  $UO_{2,00}$  n'est observée. Ceci confirme les observations par diffraction des rayons X qui laissaient entendre que le rapport O/M est de 2,00 pour ces oxydes. L'uranium est totalement à la valence (+IV). Suite à une calcination réductrice, il eut été possible de former des oxydes  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  sur ou sous-stœchiométrique en oxygène, la valence déterminée par XANES de l'uranium après calcination réductrice étant de (+IV) tout comme celle du cérium, il est donc possible de valider que le rapport O/M au sein des oxydes  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  est de 2,00.



**Figure 57 : spectres XANES normalisés au seuil  $L_{III}$  de l'U, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En haut les oxydes issus d'un xérogel et calcinés sous conditions oxydantes ( $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$ ) et de 75% d' $U_3O_8 + 25\%$  de  $PuO_2$ . En bas les oxydes obtenus après la seconde calcination sous  $Ar/H_2$  (95/5%) ( $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  avec  $x$  compris entre 1 et 0,3 et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ . En rouge est présenté la référence d' $U(+IV)$  et en verte la référence d' $U(+V) + U(+VI)$ .**

De même, la valence de l'uranium dans l'échantillon  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$  est +IV. Seule la valence du plutonium reste à déterminer afin de déterminer le rapport O/M de  $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$  et de la comparer à la valeur déterminée par diffraction des rayons X.

Une étude par EXAFS permettra de mettre en évidence les voisins les plus proches de l'atome absorbeur ; il sera donc possible de valider la formation des deux structures d' $U_3O_8$  (hexagonal (P-62m) dans le cas de la synthèse en boîte à gants et orthorhombique (C2mm) dans le cas de la synthèse sous sorbonne).

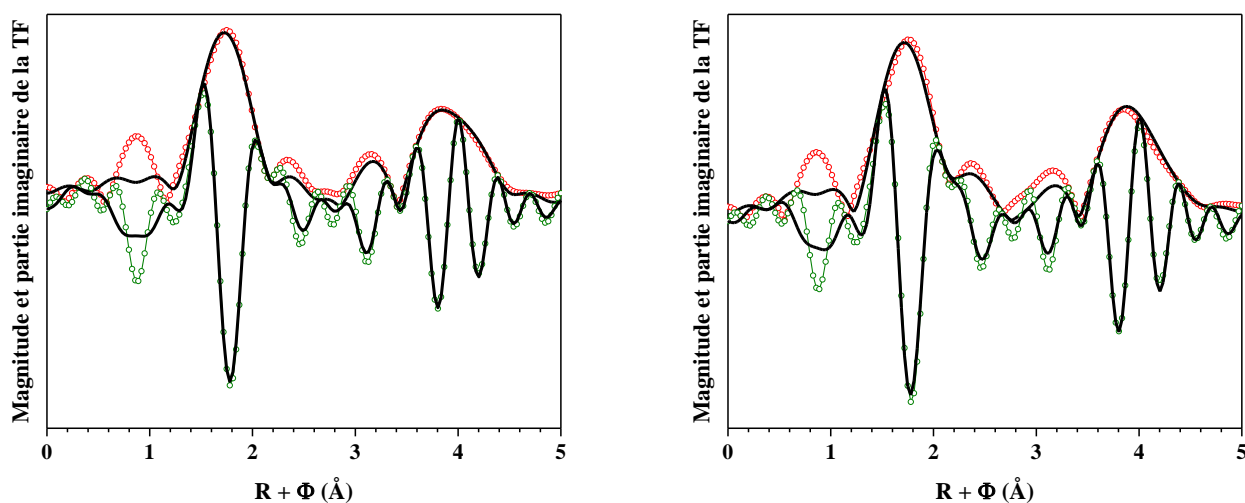
#### - EXAFS (Seuil $L_{III}$ de l'uranium)

En complément à l'étude par XANES, l'enregistrement du spectre EXAFS sur les oxydes à base de cérium  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  et de l'oxyde  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$  est réalisé en même temps que celui du spectre XANES, au seuil  $L_{III}$  de l'uranium. En effet, l'EXAFS sur le mélange d'oxydes  $CeO_2 + U_3O_8$  ne présente pas de réel intérêt. Cependant, dans le cas du mélange  $PuO_2/U_3O_8$ , l'EXAFS permet la distinction entre différents groupes d'espace (C2mm et P-62m), l'affinement (Figure 58-gauche)

a été réalisé à partir de la structure P-62m de l' $U_3O_8$  conformément à ce qui a été observé par diffraction des rayons X. Cependant, bien que le  $R_{\text{factor}}$  relatif à cet affinement soit de 2,9 et puisse être qualifié de bon, l'affinement montre que les distances interatomiques s'éloignent très fortement des valeurs attendues (Tableau 15), ceci étant vraiment marqué pour la distance U-O équatoriale affinée à 1,91(3) pour une valeur théorique 2,67 Å. Les paramètres de maille pour la phase P-62m pris en compte pour cet affinement sont ceux présentés dans l'étude de B. O. Loopstra [115] ( $a = b = 6,812$  Å,  $c = 4,147$  Å et  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ ), les distances théoriques du groupe d'espace P-62m ont été déterminées à partir des données présentées dans cette même étude.

Une telle différence n'étant pas possible, un second affinement a donc été réalisé à partir de la structure C2mm et présente un  $R_{\text{factor}}$  de 1,6 (Figure 58-droite). Les paramètres de maille pris en compte pour la phase C2mm sont également issus de l'article de B. O. Loopstra [115] ( $a = 6,716$  Å,  $b = 11,960$  Å,  $c = 4,147$  Å et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) et les distances théoriques du groupe d'espace C2mm sont déduites des données présentées dans cette même étude. Cette fois, les valeurs des distances interatomiques correspondent à la littérature (Tableau 15). De plus, l'affinement à partir de P-62m présente des valeurs  $\sigma^2$  bien plus élevées que dans le cas de l'affinement à partir du groupe d'espace C2mm (Tableau 15).

En conclusion, d'après les données recueillies en EXAFS, il semblerait que le groupe d'espace de l'ensemble des oxydes  $U_3O_8$  synthétisés sous sorbonne comme en boîte à gants soit du groupe d'espace C2mm.



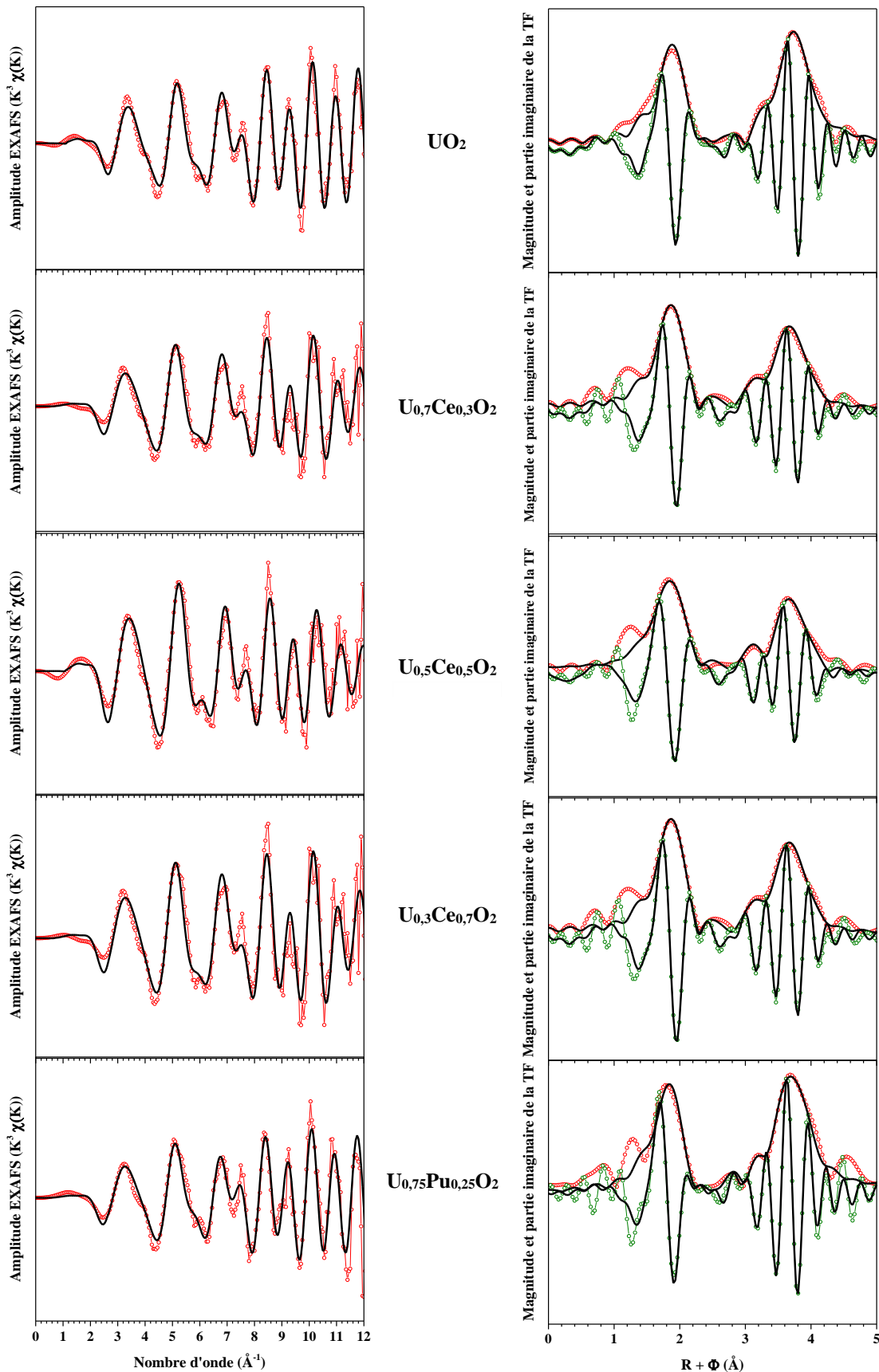
**Figure 58 : comparaison des spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil U  $L_{III}$  du mélange d'oxydes 25% $PuO_2$ +75% $U_3O_8$  obtenu après calcination sous air du xérogel. A droite l'affinement avec comme référence le groupe d'espace C2mm et à gauche l'affinement avec comme référence de groupe d'espace P-62m.**

**Tableau 15 : données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et comparaison avec les données cristallographiques en fonction du groupe d'espace choisi pour l'affinement soit C2mm soit P-62m, pour le seuil L<sub>III</sub> de l'U. S<sub>0</sub><sup>2</sup> est le facteur d'amplitude EXAFS, Δe<sub>0</sub> représente le décalage en énergie au niveau du seuil et R<sub>factor</sub> est le facteur d'accord de l'affinement.**

P-62m				C2mm			
Type de liaison	Distance (Å)	Distance théorique (Å) [115]	σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )	Type de liaison	Distance (Å)	Distance théorique (Å) [115]	σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )
2 U-O axiales	2,06(1)	2,07	0,012	2 U-O axiales	2,02(1)	2,07	0,0074
4 U-O équatoriales	2,19(1)	2,21	0,0098	4 U-O équatoriales	2,18(1)	2,16	0,010
<b>1 U-O équatorial</b>	<b>1,91(3)</b>	<b>2,67</b>	<b>0,0033</b>	1 U-O équatoriales	2,53(1)	2,59	0,0077
6 U-U équatoriales	3,59(3)	[3,74-4,18]	0,011	2 U-U équatoriales	3,74(2)	3,74	0,0040
5 U-U équatoriales	4,11(3)	4,14	0,0028	2 U-U équatoriales	3,88(2)	3,88	0,0084
				2 U-U équatoriales	4,24(3)	4,18	0,0096
<b>R<sub>factor</sub>(%) = 2,9 S<sub>0</sub><sup>2</sup> = 1 Δe<sub>0</sub> = 2,62 ε = 0,004</b>				<b>R<sub>factor</sub>(%) = 1,6 S<sub>0</sub><sup>2</sup> = 1 Δe<sub>0</sub> = 4,7 ε = 0,005</b>			

L'ensemble des oxydes calcinés sous air présentant de l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sont ensuite calcinés sous conditions réductrices dans le but de diminuer la valence de l'uranium et de former la phase mixte, comme montré précédemment. Les oxydes ainsi synthétisés (U<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> et U<sub>0,75</sub>Pu<sub>0,25</sub>O<sub>2±δ</sub>) présentent tous la même structure cubique du groupe d'espace Fm-3m, identifiée par diffraction des rayons X (Figure 53 et Figure 54). Les données EXAFS tracées en fonction du nombre d'onde k ainsi que les affinements recueillis au seuil L<sub>III</sub> de l'uranium sont présentées Figure 59 à gauche. Tous les affinements ont été réalisés en k<sup>3</sup>. Les transformées de Fourier correspondantes sont présentées à droite sur la Figure 59. L'affinement des distances interatomiques entre l'uranium (atome absorbeur) et ses voisins, est fondée sur les données cristallographiques connues pour l'oxyde d'UO<sub>2</sub>, lui-même de structure Fm-3m. Dans le cas de UO<sub>2</sub>, trois distances principales sont à considérer : 8 atomes d'oxygène à 2,37 Å, 12 atomes d'uranium à 3,86 Å et 24 atomes d'O à 4,53 Å. Du fait, de l'insertion de cérium ou de plutonium, les distances sont amenées à varier. L'ensemble des valeurs et des paramètres d'affinement sont présentés Tableau 16. Lors des affinements le nombre d'atomes de cérium ou de plutonium voisins de l'uranium (% de voisin en cérium/plutonium) est également ajusté.

### Seuil L<sub>III</sub> de l'U



**Figure 59 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformées de Fourier en vert la partie imaginaire au seuil L<sub>III</sub> de l'U des oxydes U<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> avec x compris entre 0 et 0,3 et U<sub>0,75</sub>Pu<sub>0,25</sub>O<sub>2±δ</sub> obtenu après calcination sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5%).**

Pour rappel, les nombres d'atome de cérium ou de plutonium voisins peuvent aussi être déterminés à partir des compositions chimiques des oxydes synthétisés, analysées au TIMS (3,4 cérium dans le cas du 30% at en cérium, 6 dans le cas du 50% at en uranium et 8,4 uranium dans le cas du 70% at), ce qui permettra une comparaison.

La qualité des spectres n'a pas permis la prise d'information au-delà de 5,0 Å, ne permettant pas d'accéder aux distances des 6 atomes de cérium à 5,470 Å.

En considérant le nombre d'oxygènes des deux premières sphères et le premier voisin U-U ou/et U-Ce ou U-Pu, et compte-tenu des bons  $R_{\text{factor}}$  des différents affinements, il est possible de déduire que l'environnement de l'atome absorbeur (l'uranium) reste similaire à celui défini par la cristallographie dans le cas d'une structure cubique de type Fm-3m. Les distances entre l'atome absorbeur et les premiers voisins ne varient pas des valeurs attendues référencées dans la littérature (Tableau 16) quel que soit le taux d'insertion en cérium de 0 à 0,70 ou en plutonium 0,25 (dans ce cas la référence est une phase  $U_{0,70}Pu_{0,30}O_2$ ). Il est à noter que les distances U-O et U-U ou U-Ce diminuent plus la teneur en cérium augmente (passage de 2,37 Å à 2,33 Å et de 3,87 Å à 3,84 Å). Ceci pourrait être lié à la diminution du paramètre de maille des oxydes, elle-même liée à la différence entre les rayons ioniques de l'uranium (+IV) de 1,00 Å [142] et du cérium (+IV), plus petit, de 0,94 Å [143]. L'affinement indépendant des distances U-U et U-Ce/U-Pu ne montre pas de variation des distances en fonction du cation voisin.

Ces résultats montrent que l'insertion de cérium ou de plutonium au sein de  $UO_2$  ne perturbe pas l'environnement de l'uranium et ce jusqu'à une substitution de 70% at en cérium ou de 25% at en plutonium.

Les affinements du nombre de cérium ou plutonium voisins de l'uranium donnent :  $3,55 \pm 0,46$  ( $29,6 \pm 3,8\%$  at) pour une valeur théorique de 3,60 (30% at),  $5,91 \pm 0,73$  ( $49,2 \pm 6,1\%$  at) pour 6,00 (50% at) et  $8,36 \pm 0,44$  ( $69,6 \pm 3,7\%$  at) pour 8,40 (70% at) dans le cas du cérium et  $2,54 \pm 3,12$  ( $21,2 \pm 26\%$  at) pour 3,00 (25% at) dans le cas du plutonium. L'incertitude dans le cas du plutonium est plus importante. Cela peut être dû au fait que la masse atomique du plutonium est proche de celle de l'uranium, il est donc plus difficile de faire la différence entre ces deux atomes qu'entre l'uranium et le cérium qui présentent des masses atomiques bien différentes.

Ainsi, en ce qui concerne le seuil d'absorption de l'uranium, les teneurs déterminées correspondent aux analyses contrairement aux teneurs déterminées à partir de l'absorption au seuil du cérium. Cette différence est sans doute due à la qualité des spectres mesurés. En effet, pour le seuil du cérium les spectres EXAFS vont jusqu'à  $7 \text{ \AA}^{-1}$  alors que dans le cas du seuil de l'uranium les spectres vont jusqu'à  $12 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Tableau 16 : données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimentaux des composés  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  avec x compris entre 0 et 0,7 et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen et  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.**

Oxyde	Type de liaison	Distance (Å)	Valeur attendue (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$R_{factor}$ (%)	$S_0^2$	$\Delta e_0$	$\varepsilon$
UO <sub>2</sub>	8 U – O	2,37(1)	2,37[144]- 2,372[100]- 2,36[139]	0,0064				
	12 U – U/Ce	3,87(1)	3,86[144]- 3,87[100][139]	0,0040	2,9	1	4,6	0,002
	24 U - O	4,53(2)	4,53[144]- 4,52[100]	0,0097				
U <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	8 U – O	2,36(1)	2,362[100] <sup>a</sup>	0,0058				
	(12-NCe) U – U	3,87(2)	3,857[100] <sup>a</sup>	0,0042				
	NCe U - Ce	3,87(2)	3,86[100] <sup>a</sup>	0,0027	1,8	1	1,7	0,003
	24 U - O	4,47(2)	4,51[100] <sup>a</sup>	0,0101				
	NCe	3,55±16	3,60					
U <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	8 U – O	2,35(1)	2,35[100][139]	0,0099				
	(12-NCe) U – U	3,85(2)	3,847[100]- 3,85[139]	0,0056				
	NCe U – Ce	3,85(2)	3,85[100][139]	0,0067	2,5	1	4,4	0,003
	24 U – O	4,47(2)	4,49[100]	0,0110				
	NCe	5,91±0,33	6,00					
U <sub>0.3</sub> Ce <sub>0.7</sub> O <sub>2</sub>	8 U – O	2,33(1)	2,35[100] <sup>b</sup> - 2,34[139] <sup>c</sup>	0,0086				
	(12-NCe) U – U	3,84(2)	3,847[100] <sup>b</sup> - 3,84[139] <sup>c</sup>	0,0012				
	NCe U - Ce	3,84(2)	3,85[100] <sup>b</sup>	0,0053	1,7	1	1,9	0,004
	24 U - O	4,48(2)	4,49[100] <sup>b</sup>	0,0098				
	NCe	8,36±0.14	8,40					
U <sub>0.75</sub> Pu <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	8 U – O	2,35(1)	2,349[145]*	0,0083				
	(12-NPu) U – U	3,87(2)	3,86[145]*	0,0051				
	NPu U - Pu	3,87(2)	3,86[145]*	0,0054	2,1	1	0,69	0,004
	24 U – O	4,47(2)	4,51[145]*	0,0092				
	NPu	2,54±3,12	3,00					

<sup>a</sup>U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, <sup>b</sup>U<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> \*U<sub>0,70</sub>Pu<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>, <sup>c</sup>U<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>

- Bilan sur l'étude au seuil  $L_{III}$  de l'uranium

En conclusion, cette partie a permis de caractériser, du point de vue de la spectroscopie d'absorption des rayons X, les oxydes  $x\%CeO_2 + (100-x)\%U_3O_8$ ,  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$ ,  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  avec  $x$  compris entre 0 et 0,7 et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$  au seuil  $L_{III}$  de l'uranium. Dans un premier temps, la comparaison des spectres XANES analysés avec des spectres de références a mis en évidence une valence mixte de l'uranium +V et +VI au sein de oxydes de types  $U_3O_8$  obtenue après calcination oxydante et donc conforme à la littérature. A la suite de la calcination sous conditions réductrices, le degré d'oxydation de l'uranium passe à +IV dans tous les cas et ce quelle que soit la nature et la teneur en cation inséré (Ce et Pu). Dans la suite, un affinement des spectres EXAFS a conduit à déterminer l'environnement chimique (proche) de l'atome absorbeur (l'uranium) dans les oxydes, via la définition des distances interatomiques. Ceci a permis de valider le groupe d'espace de tous les oxydes de type  $U_3O_8$  à  $C2mm$  et ce que la synthèse soit réalisée sous sorbonne ou en boîte à gants, contrairement aux observations faites par DRX. Cette différence de conclusion n'est pas expliquée. Enfin, l'affinement des spectres EXAFS des solutions solides de groupe d'espace ( $Fm-3m$ ) associé aux oxydes montre qu'il est possible de remonter à la teneur en cérium ou plutonium au sein des oxydes  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ .

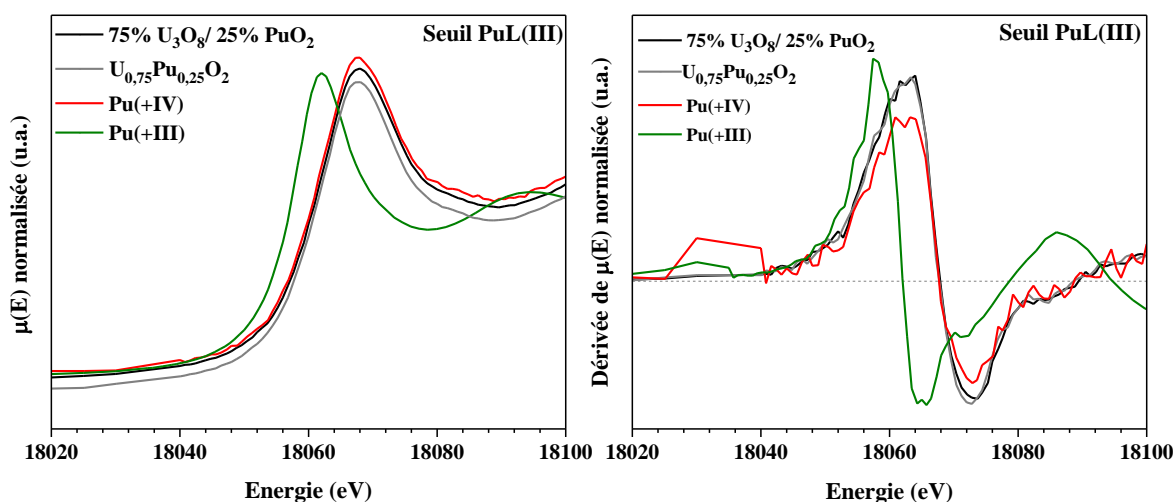
### 2.2.2.3.3 Seuil $L_{III}$ du plutonium

Les échantillons concernés par les mesures XANES et EXAFS au seuil du plutonium sont  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$  et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ . Dans les deux cas, le plutonium ne se trouve que dans une seule phase (au sens de la DRX).  $PuO_2$  qui cristallise au sein du groupe d'espace  $Fm-3m$  [90] [146] est choisi comme référence, ce qui semble justifié au vu des données recueillies par diffraction des rayons X. Au préalable à cette étude, une purification du plutonium ayant servi à la synthèse de ces échantillons a été réalisée. En effet, du fait de la présence de plutonium (241) dans l'isotopie, de l'américium (241) est produit par décroissance. Il est donc nécessaire de purifier le plutonium de l'américium de décroissance ; le seuil  $L_{III}$  de ce dernier (18510 eV [144]) sort dans la partie EXAFS du seuil  $L_{III}$  du plutonium [90][140]. La méthode de purification qui permet de s'affranchir de l'américium est présentée Annexe 4.

- XANES (Seuil  $L_{III}$  du Pu)

L'état d'oxydation du plutonium présent au sein des oxydes peut être déterminé via l'observation des spectres d'absorption XANES, localisés au niveau du saut au seuil  $L_{III}$  (18057 eV pour le Pu) [90][140].

L'étude nécessite la comparaison des spectres obtenus sur les échantillons à des spectres de référence pour lesquels les valeurs des valences sont connues, ici  $PuO_2$  pour Pu (+IV) et  $PuF_3$  pour Pu (+III). L'état d'oxydation et les dérivées associées sont présentés Figure 60. La dérivée des spectres permet d'accentuer la différence entre les valences du plutonium.



**Figure 60 : spectres XANES normalisés au seuil  $L_{III}$  du Pu, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En noir l'oxyde obtenu après calcination sous air (mélange  $PuO_2$  et  $U_3O_8$ ), en gris l'oxyde obtenu après calcination sous  $Ar/H_2$  (95/5%) ( $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{2\pm\delta}$ ), en rouge une référence de Pu (+IV) et en vert une référence de Pu (+III).**

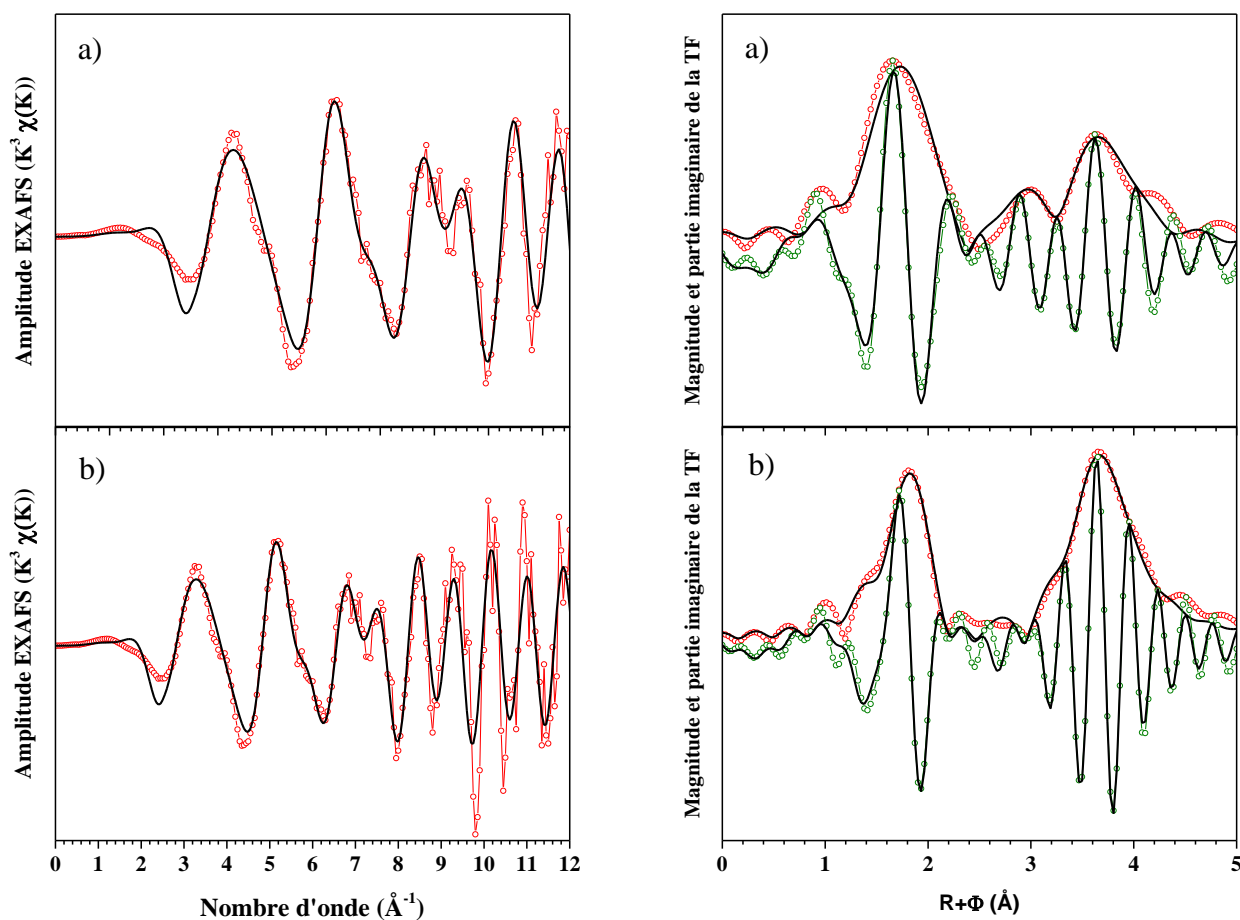
Pour le mélange d'oxydes de type  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$  l'allure du spectre XANES est conforme à l'allure du spectre de la référence du Pu (+IV). De plus, la courbe dérivée relative à cet échantillon coupe l'axe des abscisses au même point que la dérivée relative à la référence de Pu (+IV). Or, cette valeur d'abscisse correspond à la valeur d'énergie pour la raie blanche marquant le seuil d'absorption du Pu (+IV). Il est donc possible de conclure que tout le Pu du mélange d'oxyde obtenu après calcination oxydante se trouve à la valence (+IV). Le fait de ne pas détecter la valence (+III) du plutonium montre qu'il n'y a pas d'insertion de plutonium (+III) au sein de l'oxyde d' $U_3O_8$ . Une telle insertion, si elle s'était avérée, aurait pu expliquer la stabilisation de la structure P-62m observée par diffraction des rayons X mais infirmée par EXAFS au seuil  $L_{III}$  de l'uranium. En effet, il a été démontré que l'insertion d'un élément trivalent au sein de la phase  $U_3O_8$  favorise la structure P-62m au détriment de la structure C2mm [147].

Après calcination réductrice, la courbe dérivée se superpose également à la courbe dérivée du mélange d'oxydes obtenu après calcination oxydante. Le plutonium se retrouve donc exclusivement à la valence +IV. De ce fait, l'oxyde mixte synthétisé après traitement thermique sous  $Ar/H_2$  ne peut être sous-stœchiométrique. En effet, s'il l'était, une fraction du Pu serait nécessairement au degré d'oxydation (+III) [145]. Par ailleurs, comme cela a été démontré par étude XANES au seuil  $L_{III}$  de l'uranium, ce dernier ne se trouve qu'à la valence (+IV) dans cet oxyde mixte. Or, pour que l'oxyde soit sur-stœchiométrique en oxygène, le plutonium doit être à la valence (+IV) et il doit y avoir coexistence des degrés d'oxydation (+IV) et (+V) pour l'uranium [148]. Ainsi, le rapport O/M de l'oxyde mixte ne peut être que de 2,00 exactement. Cette conclusion est conforme aux observations par diffraction des rayons X sur cet oxyde qui avait permis de déterminer un rapport O/M de 2,00 compte tenu de la valeur du paramètre de maille obtenu par affinement de Le Bail.

#### - EXAFS (Seuil $L_{III}$ du Pu)

En complément à l'étude par XANES, l'enregistrement du spectre EXAFS sur les oxydes  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$  et  $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{2\pm\delta}$  est réalisé en même temps que celui du spectre XANES, au seuil  $L_{III}$  du plutonium.

Sur la Figure 61 à gauche sont présentées les données EXAFS tracées en fonction du nombre d'onde  $k$  ainsi que les affinements recueillis au seuil  $L_{III}$  du plutonium. Tous les affinements ont été réalisés en  $k^3$ . A droite sur la Figure 61 sont présentées les transformées de Fourier correspondantes. L'affinement des distances interatomiques entre le plutonium (atome absorbeur) et ses voisins, est fondée sur les données cristallographiques connues pour l'oxyde de  $PuO_2$ , de structure  $Fm-3m$  qui est également la structure des phases plutonifères des composés  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$  et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2+\delta}$  comme identifiée par diffraction des rayons X (Figure 52 et Figure 54). Dans le cas de  $PuO_2$ , trois distances principales sont à considérer : 8 atomes d'oxygène à 2,321 Å [149] ou 2,33 Å [90][140][146] ou encore 2,344 Å [150], 12 atomes de plutonium à 3,816 Å [90][146][149] ou 3,833 Å [150] et 24 atomes d'oxygène à 4,39 Å [149] ou 4,46 Å [90]. Du fait, de l'insertion d'uranium, les distances sont amenées à varier. L'ensemble des valeurs et des paramètres d'affinement sont présentés Tableau 17. Lors des affinements le nombre d'atomes d'uranium voisins du plutonium (% de voisin en uranium) est également ajusté.



**Figure 61 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil  $L_{III}$  du Pu. a) correspond à l'oxyde obtenu après calcination sous air soit le mélange  $PuO_2$  et  $U_3O_8$  et b) correspond l'oxyde obtenu après calcination sous  $Ar/H_2$  (95/5%).**

Pour rappel, ce nombre d'uranium voisin peut aussi être déterminé à partir de la composition chimique de l'oxyde synthétisé, analysée par UV-visible (3 uranium dans le cas présent), ce qui permettra une comparaison avec la valeur ajustée sur le spectre EXAFS. La qualité des spectres n'a pas permis la prise d'information au-delà de 5,0 Å, ce qui ne permet pas d'accéder aux distances des 6 atomes de plutonium à 5,396 Å.

En considérant, le nombre d'oxygènes des deux premières sphères et le premier voisin Pu-Pu et/ou U-Pu, et compte-tenus des bons  $R_{\text{factor}}$  des différents affinements, il est possible de déduire que l'environnement de l'atome absorbeur (le plutonium) reste similaire à celui défini par la cristallographie dans le cas d'une structure cubique de type Fm-3m. Les distances entre l'atome absorbeur et les premiers voisins ne varient pas des valeurs attendues référencées dans la littérature (Tableau 17). Ces résultats montrent que l'insertion d'uranium au sein de  $\text{PuO}_2$  ne perturbe pas l'environnement du plutonium. L'affinement du nombre de l'atomes d'uranium voisins du plutonium indique une valeur de  $3,01 \pm 1,12$  ( $25,1 \pm 9,3\%$  at) pour une valeur analysée concordante de 3,00 (25% at).

**Tableau 17 : données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental du composé  $\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_{2\pm\delta}$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil  $L_{\text{III}}$  du Pu.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen et  $R_{\text{factor}}$  est le facteur d'accord de l'affinement.**

Oxyde	Type de liaison	Distance (Å)	Valeur attendue (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$R_{\text{factor}}$ (%)	$S_0^2$	$\Delta e_0$	$\epsilon$
25% $\text{PuO}_2$ + 75% $\text{U}_3\text{O}_8$	8 Pu – O	2,32(1)	2,321-2,344	0,0064				
	12 Pu – Pu	3,83(1)	3,816-3,833	0,0040	2,9	1	4,6	0,002
	24 Pu - O	4,41(2)	4,39-4,46	0,0097				
$\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_2$	8 Pu – O	2,34(1)	2,349[145]*	0,0058				
	(12-NPu) Pu – U	3,83(2)	3,86[145]*	0,0042				
	NPu Pu - Pu	3,83(2)	3,86[145]*	0,0027	1,8	1	1,7	0,003
	24 Pu - O	4,47(2)	4,51[145]*	0,0101				
	NPu	3,01±1,12	3,00					

\* $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_2$

#### - Bilan sur l'étude au seuil $L_{\text{III}}$ du plutonium

En conclusion de cette partie, il a été permis de caractériser, du point de vue de la spectroscopie d'absorption des rayons X, les oxydes 25% $\text{PuO}_2$  + 75% $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_{2\pm\delta}$  au seuil  $L_{\text{III}}$  du plutonium. Dans un premier temps, une comparaison des spectres XANES analysés avec des spectres de référence a mis en évidence l'unicité de la valence +IV du plutonium au sein de tous les oxydes. L'obtention de la valence +IV du plutonium pour le cas de  $\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_{2\pm\delta}$  combiné à la validation du degré d'oxydation +IV pour l'uranium montre que le rapport O/M est égal à 2,00, ce qui est en accord avec les paramètres de maille déterminés par DRX, et leur alignement sur la loi de Végard (Figure 54). L'affinement des spectres EXAFS a conduit à déterminer l'environnement chimique (proche) des cations plutonium dans les oxydes, via la définition des distances interatomiques. Ceci permet de confirmer le groupe d'espace (Fm-3m) associé au oxydes. Enfin, l'affinement du spectre EXAFS de  $\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_{2\pm\delta}$  a conduit à la détermination de la teneur en plutonium au sein de l'oxyde.

#### 2.2.2.3.4 Conclusion des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X

La caractérisation des poudres d'oxydes par spectroscopie d'absorption des rayons X a permis grâce à la comparaison avec des références de déterminer les valences des cations au sein des

différents oxydes. Les valences correspondent aux valeurs attendues et confortent le fait que le rapport O/M des oxydes issus de la calcination sous conditions réductrices est proche voire égal à 2,00. Ceci quels que soient la nature (cérium ou plutonium) et le taux de substitution. Les affinements des spectres EXAFS révèlent que les environnements proches des cations correspondent aux groupes d'espace déterminés par diffraction des rayons X, sauf dans le cas de l' $U_3O_8$  synthétisé en boîte à gants. En effet, il semble présenter un groupe d'espace de P-62m en diffraction des rayons X alors que l'affinement du spectre EXAFS conclut au groupe d'espace C2mm.

#### 2.2.2.4 Caractérisation physico-morphologique des oxydes

La caractérisation physico-morphologique des poudres va permettre de mettre en évidence la morphologie caractéristique de l'ensemble de poudres synthétisées ainsi que de déterminer leur surface spécifique et leur granulométrie.

##### 2.2.2.4.1 Morphologie

Les poudres synthétisées par la voie de synthèse ADOA ont été observées via deux microscopes, les poudres à base d'uranium et de cérium ont été observées via un microscope électronique à balayage environnemental (FEI QUANTA 200 ESEM FEG) et les poudres à base d'uranium et de plutonium au moyen d'un MEB-FEG SUPRA-55, nucléarisé, fourni par ZEISS. Les micrographies révèlent que la morphologie est la même pour les deux compositions et qu'elle se présente sous la forme d'agglomérats mous de plusieurs dizaines de micromètres de long et d'une centaine de nanomètres d'épaisseur constitués de nanoparticules (Figure 62 pour  $UO_{2+\delta}$ , Figure 63 pour  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2+\delta}$  et Annexe 5 pour les oxydes  $U_{1-x}Ce_xO_{2+\delta}$ ). Cette morphologie est dite sous forme de feuillets 2D. Elle est caractéristique d'échantillons obtenus à l'aide d'une voie de synthèse par encapsulation d'une solution au sein d'un polymère [27]–[30][42][56][78].

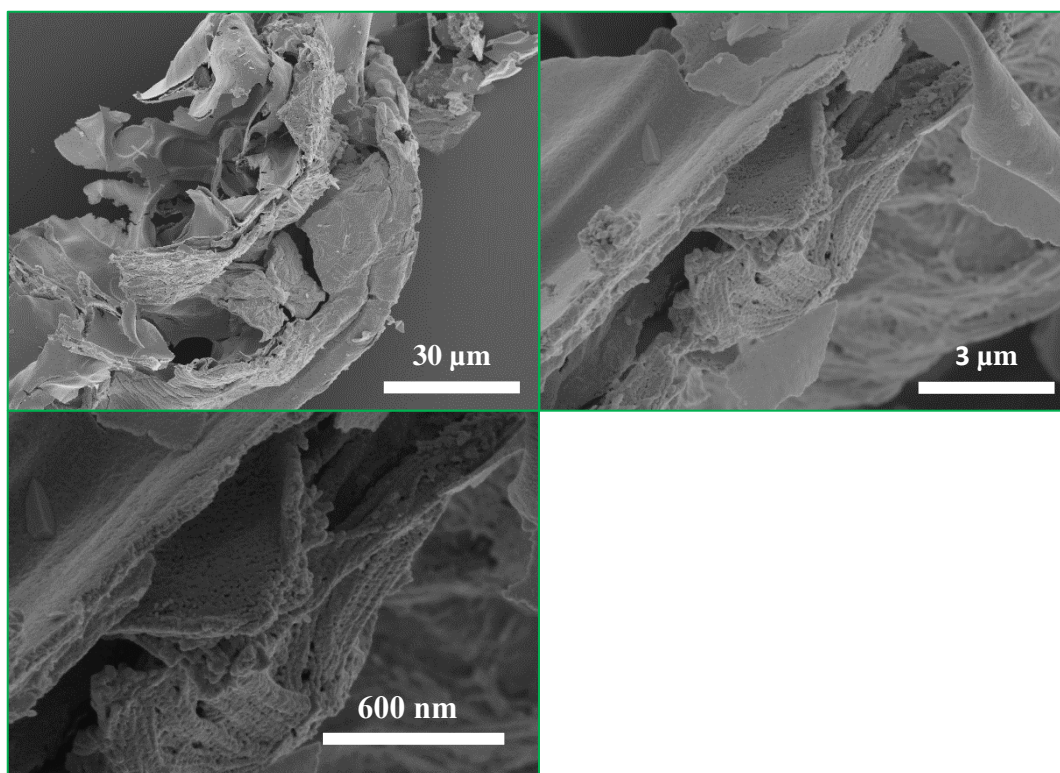
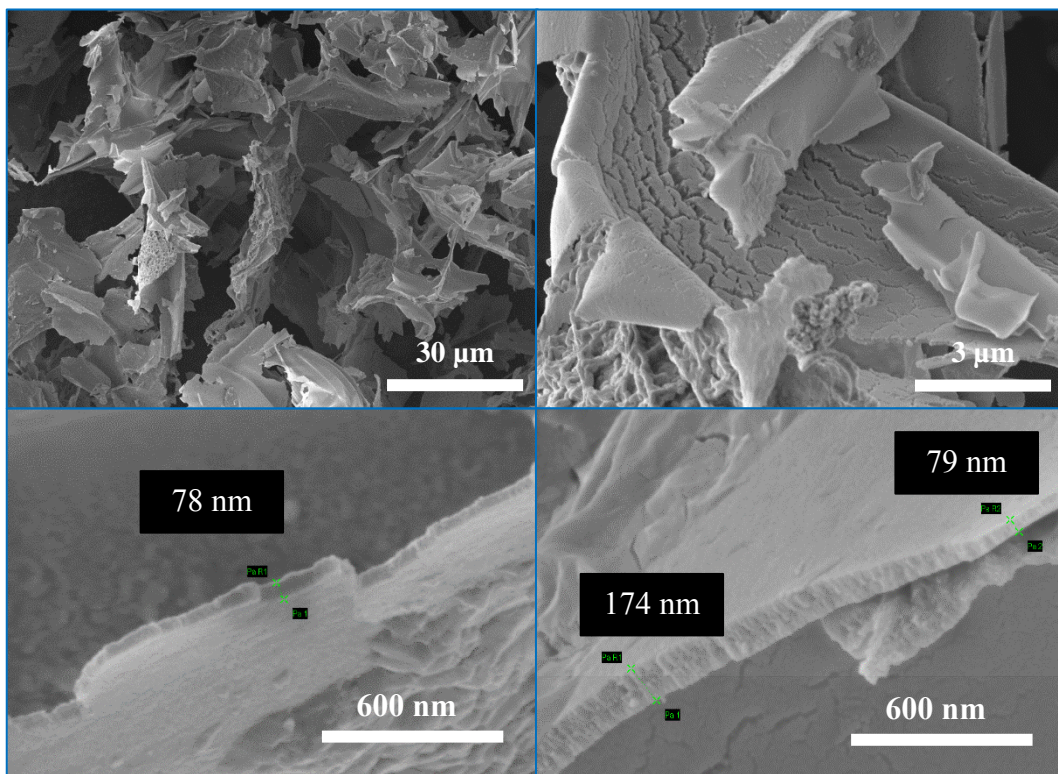


Figure 62 : micrographies (MEB) en mode In-lens de l'oxyde  $UO_{2.04}$  issu d'un xérogel calciné dans un premier temps sous air puis sous  $Ar/H_2$  (95/5%) jusqu'à  $800^\circ C$  pendant 2 h.



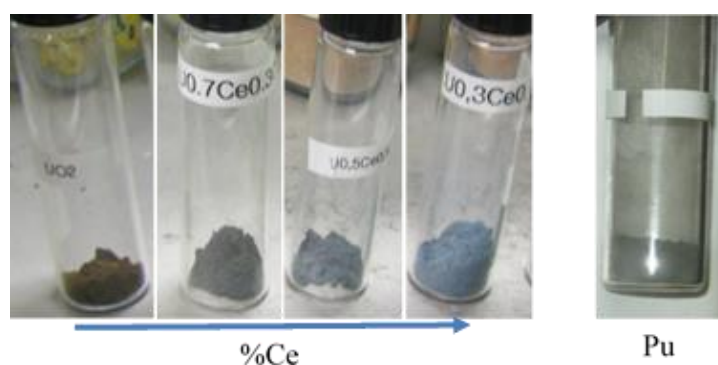


**Figure 63 : micrographies (MEB) en mode In-lens de l'oxyde  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-\delta}$  issu d'un xérogel calciné dans un premier temps sous air puis sous  $Ar/H_2$  (95/5%) jusqu'à  $800^\circ C$  pendant 2 h.**

Les micrographies présentées Figure 62 et Figure 63 montrent bien la composition des feuillets 2D constitués de cristallites. L'épaisseur des feuillets mesurée Figure 63 correspond à la taille des domaines cohérents déterminé par diffraction des rayons X de l'ordre de 80 - 90nm (Tableau 12) ; l'épaisseur des feuillets correspond donc à une cristallite. Une fois encore, la morphologie des poudres ne semble pas dépendre des éléments cationiques introduits, mais résulte principalement de la voie de synthèse ADOA.

#### 2.2.2.4.2 Surface spécifique

La surface spécifique mesurée pour les oxydes  $UO_{2+\delta}$ ,  $U_{1-x}Ce_xO_{2+\delta}$  et  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2+\delta}$  est comprise entre  $5,1$  et  $5,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces valeurs sont dans l'ordre de grandeur des surfaces spécifiques déterminées sur les échantillons inactifs et correspondent également aux valeurs des surfaces spécifiques des oxydes conseillés pour fabriquer les combustibles MOx. Cependant, malgré une surface spécifique d'environ  $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , les poudres formées en utilisant cette voie de synthèse sont très volatiles, ce qui génère des risques de dissémination importants, et de faible densité. La Figure 64 présente les images des poudres d'oxydes d'actinides.



**Figure 64 : images des poudres d' $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  avec x compris entre 0 et 1 et la poudre d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2\pm\delta}$ .**

La couleur bleue des poudres à base de cérium est due à l'éclairage particulier des sorbonnes (jaune en lumière naturelle). Noter l'aspect volatil de la poudre d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2\pm\delta}$  qui recouvre les parois du flacon, ce qui n'est pas envisageable pour une mise en œuvre à plus grande échelle.

### 2.2.2.4.3 Granulométrie

La granulométrie laser permet d'accéder à la distribution en volume des particules des oxydes mis en suspension dans une solution aqueuse à l'aide d'un tensio-actif, (dans cette étude du SYNTHRO®-PON 9). La mesure est alors réalisée en cellule liquide avec un suivi au cours du temps de 45 min. Les dimensions ainsi mesurées correspondent au diamètre de sphères équivalentes aux éléments solides analysés.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil SPRAYTEC, fourni par MALVERN nucléarisé. L'ensemble des mesures conduites par la suite ont été réalisées suivant le même protocole.

La distribution en volume de la taille des particules témoigne de l'existence de trois populations : la première centrée sur 5  $\mu\text{m}$ , la deuxième centrée sur 30  $\mu\text{m}$  et la dernière centrée sur 120  $\mu\text{m}$ . La première et la deuxième population correspondent à la taille des agglomérats observés par microscopie (Figure 65). La troisième population correspond à des agglomérats formés en cours d'analyse malgré la présence de surfactant. Le caractère fluctuant montre bien qu'il s'agit d'agglomération (liée à l'existence de liaisons faibles entre les particules) et non d'agrégation (liaisons fortes ex covalentes). Il est très difficile de dés-agglomérer la poudre en voie humide, plus le temps d'analyse est long plus la poudre a tendance à se ré-agglomérer. La distribution en taille est très similaire à celle observée sur l'échantillon de CDG (Figure 45).

	File-Time	Dx(10)e	Dx(50)	Dx(90)
	UPu-Ref_t=0s	5.24	24.05	73.96
	UPu-Ref t=5min	5.16	27.13	67.63
	UPu_Ref t=10min	5.31	25.47	82.99
	UPu_Ref t=15min	5.23	22.97	65.74
	UPu_Ref t=20min	5.34	27.80	79.98
	UPu_Ref t=25min	5.20	24.72	62.85
	UPu-Ref t=30min	5.29	27.81	69.13
	UPu_Ref t=35min	5.25	26.63	70.76
	UPu_Ref t=40min	5.33	29.29	88.88
	UPu_Ref t=45min	5.33	29.67	74.43

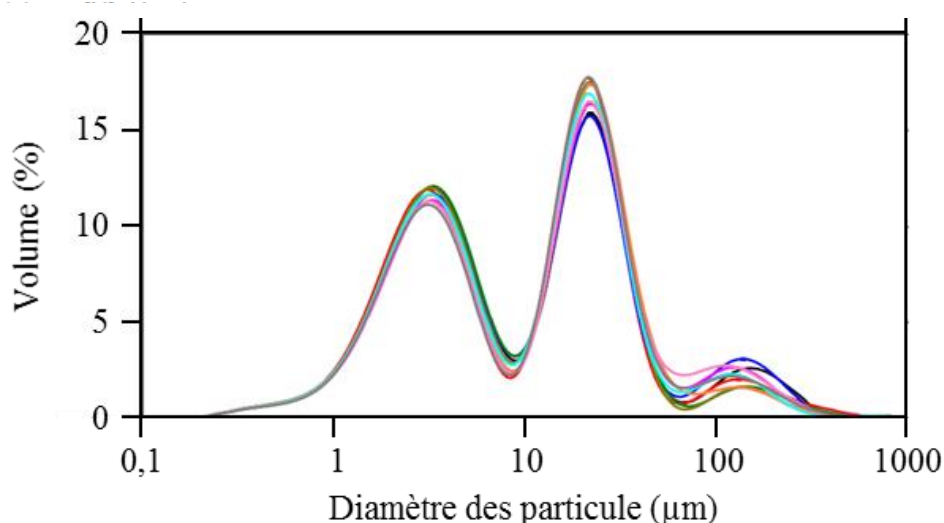


Figure 65 : granulométrie de l'oxyde  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2\pm\delta}$  issue de la calcination du xérogel sous  $Ar/H_2$  (95/5%) à 800°C en fonction du temps de séjours dans le granulomètre.



Contrairement à l'oxyde CDG, l'oxyde  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2\pm\delta}$  ne se dés-agglomère pas au cours du temps. Les populations restent constantes au cours du temps et centrées sur les mêmes valeurs. Le pourcentage volumique des populations est aussi différent, en effet la population majoritaire dans le cas du CDG est la population centrée sur 8  $\mu m$  alors que dans le cas de l'oxyde d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2\pm\delta}$  la population majoritaire est celle centrée sur 30  $\mu m$ . Cette valeur de 30  $\mu m$  est en accord avec la taille des feuillets 2D observés au microscope électronique à balayage (Figure 63). La population centrée sur 8  $\mu m$  est aussi constatée sur les micrographies comme étant des feuillets plus petits (Figure 63). Quant à la population centrée sur 120  $\mu m$ , il pourrait s'agir d'agglomérats de feuillets difficiles à désolidariser en milieux aqueux.

### 2.2.3. Conclusion

L'objectif principal de cette étude était de valider les modifications apportées à la voie de synthèse NPG pour permettre son application à la conversion d'actinides. La faisabilité a été démontrée par la synthèse réussie de trois lots d'oxydes :  $UO_{2\pm\delta}$ ,  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  (x compris entre 0 et 1), et  $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$  (x compris entre 0 et 1). Cette nouvelle voie de conversion, dénommée ADOA, représente une avancée significative dans les méthodes actuellement utilisées pour la synthèse de MOx. En effet, elle permet la synthèse d'oxydes mixtes à partir de solutions résultant d'un retraitement sans ajustement rédox (utilisation d'U (+VI) et de Pu (+IV), la présence de Pu (+VI) n'étant pas préjudiciable). Cette nouvelle voie ne nécessite ni concentration spécifique d'actinides en solution ni précipitation de cations. Par conséquent, elle ne produit pas d'effluents liquides, évitant ainsi les fuites d'actinides dans les eaux résiduelles, et supprime les problèmes de filtration. Cette voie pourrait permettre la synthèse d'oxydes mixtes à partir de solutions résultant d'un retraitement de combustibles usés sans ajustement rédox faisant intervenir l'U (+VI) et le Pu (+IV) et ce, sur une large plage d'acidité (jusqu'à 5 mol.L<sup>-1</sup> d'acide nitrique). Par conséquent, elle est flexible en comparaison à d'autres voies de synthèse d'oxydes d'actinides. Les différentes caractérisations des oxydes d'actinides obtenus montrent que les stœchiométries cationiques atteintes sont en accord avec les valeurs ciblées. L'obtention de solutions solides monophasées a été confirmée par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption des rayons X et cela sur tout le domaine U/Ce ou U/Pu. La comparaison des spectres XANES des solutions solides avec des spectres de référence montre que la valence de l'uranium, du cérium et du plutonium est de (+IV), démontrant que la stœchiométrie en oxygène est de 2,00. Cependant, les oxydes obtenus présentent une morphologie en 2D et une granulométrie difficilement compatible avec une mise en forme traditionnelle du MOx de type pressage/frittage. Les poudres d'oxydes ainsi formées nécessiteraient donc de nouvelles méthodes de fabrication des combustibles MOx ou la mise en œuvre éventuelle d'une étape de granulation. En effet, il est particulièrement difficile d'obtenir des objets denses à partir de poudres à morphologie 2D qui généralement conduisent par pressage à des microstructures dont l'anisotropie est exacerbée. Afin de pallier ce défaut, il est nécessaire de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu durant toutes les étapes de la voie de synthèse ADOA. Cette compréhension permettra d'identifier les possibles améliorations qui permettront de perfectionner les propriétés physico-chimiques de la poudre oxyde d'actinides synthétisée.

# CHAPITRE 3. COMPREHENSION DES MECANISMES REACTIONNELS DE LA VOIE ADOA

Les modifications sur la voie de synthèse NPG qui ont permis de définir la voie de conversion ADOA ont été validées sur des systèmes U/Ce et U/Pu, dans le chapitre précédent (chapitre 2). Toutefois, comme cela a été mentionné, en raison de leur morphologie 2D, les oxydes générés ne sont pas compatibles avec la voie de mise en forme des pastilles combustibles actuelle, à savoir un pressage/frittage. Au vu du peu de données référencées dans la littérature sur les voies de synthèse par encapsulation de la solution cationique dans un polymère (voir Chapitre 1) et afin d'optimiser cette nouvelle voie de conversion, une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels impliqués est nécessaire. Dans un premier temps, la détermination de l'environnement cationique au sein de la solution, puis du gel et enfin du xérogel sera menée. Dans un second temps, le mécanisme réactionnel impliqué dans la transition du xérogel à oxyde sera établi. Dans chacun des paragraphes, les résultats des caractérisations réalisées seront présentés et suivis d'une discussion pour aboutir *in fine* à la compréhension globale de la voie ADOA et ainsi proposer des améliorations pour, notamment, faire évoluer la morphologie des oxydes finaux.

Le Tableau 18 récapitule l'ensemble des échantillons produits dans l'objectif de démontrer la faisabilité de la voie ADOA (voir Chapitre 2). Les caractérisations menées pour la compréhension de la synthèse et présentées dans ce chapitre ont été conduites sur ces mêmes échantillons.

**Tableau 18 : nomenclature des échantillons.**

Composition	Nom dans l'étude	Oxyde visé
100 % d'uranium	U100	UO <sub>2±δ</sub>
70% d'uranium + 30% de cérium	U70Ce30	U <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> O <sub>2±δ</sub>
50% d'uranium + 50% de cérium	U50Ce50	U <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2±δ</sub>
30% d'uranium + 70% de cérium	U30Ce70	U <sub>0,3</sub> Ce <sub>0,7</sub> O <sub>2±δ</sub>
100% de cérium	Ce100	CeO <sub>2</sub>
100% de Gadolinium	Gd100	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
55% d'uranium + 45% de plutonium	U55Pu45	U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> O <sub>2±δ</sub>
75% d'uranium + 25% de plutonium	U75Pu25	U <sub>0,75</sub> Pu <sub>0,25</sub> O <sub>2±δ</sub>
100% de plutonium	Pu100	PuO <sub>2</sub>

## 3.1. MISE EN EVIDENCE DES MECANISMES REACTIONNELS LORS DU PASSAGE DE LA SOLUTION AU XEROGEL

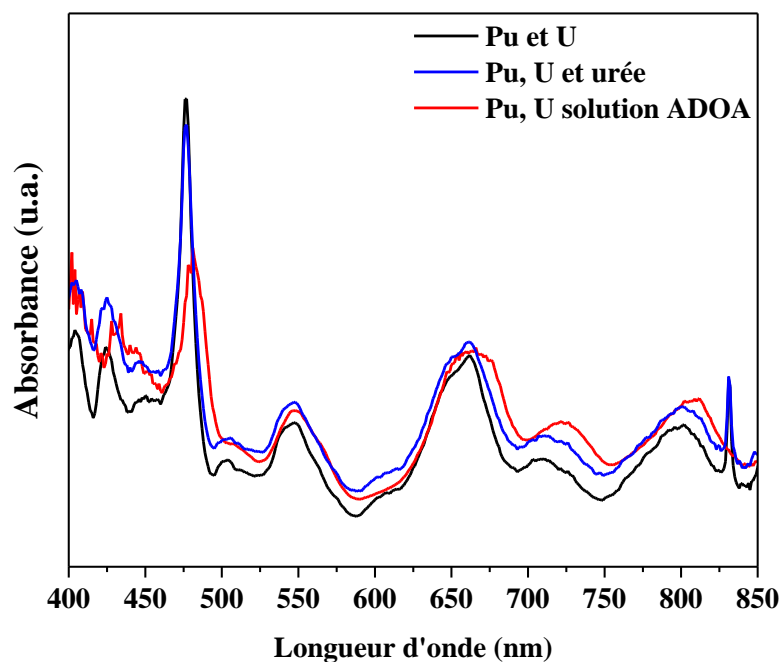
### 3.1.1. Résultats des caractérisations (solution, gel et xérogel)

Les techniques de caractérisation utilisées pour identifier les mécanismes réactionnels impliqués durant les premières étapes de la synthèse jusqu'à la formation du xérogel sont : la

spectrophotométrie UV-visible, les spectroscopies infrarouge et Raman, la spectroscopie d'absorption des rayons X, l'analyse des gaz relâchés lors du passage du gel au xérogel, et la diffusion des rayons X aux petits angles.

### 3.1.1.1 Spectrophotométrie UV-visible

La Figure 66 montre le résultat de la décomposition du spectre UV-visible du mélange initial U/Pu en milieu nitrique qui permet de déterminer les contributions de chacune des espèces en présence. Il en ressort que la proportion en Pu/(U+Pu) est de 45% at, valeur visée dans ce cas. Il est intéressant de noter qu'au sein de la solution initiale 2,6% du plutonium se trouve à la valence +VI (spectre noir). A la suite de l'ajout de l'urée, un spectre UV-visible a été enregistré (spectre bleu) ainsi qu'après l'ajout du mélange AA/MBAM (spectre rouge).

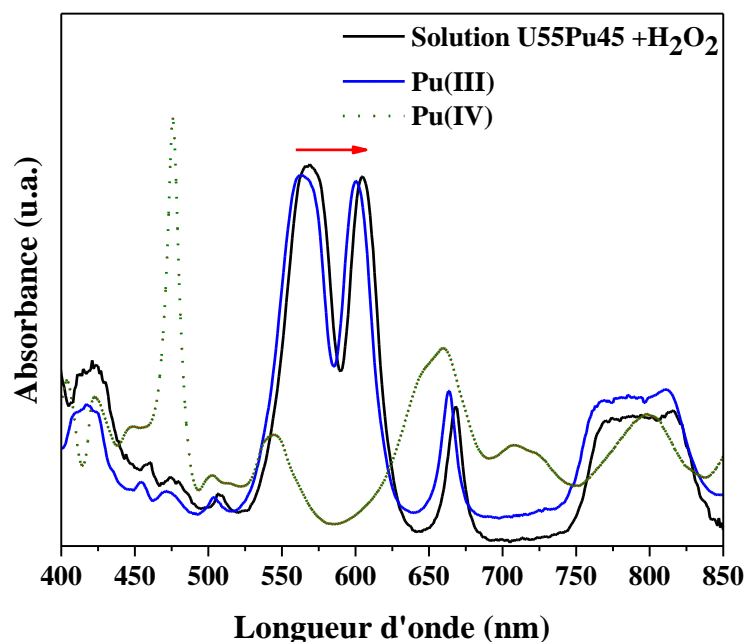


**Figure 66 : suivi par spectrophotométrie UV-visible des solutions de plutonium/uranium seul, de plutonium/uranium complexé avec de l'urée et de plutonium/uranium en présence de l'urée, de l'AA et du MBAM.**

L'ajout d'urée n'entraîne pas de modification du spectre UV-visible, ce qui laisse penser que ce composé ne complexe pas le plutonium contrairement à ce qui a été conclu par J. L. Collins, d'une part et S. I. Sinkov et E. I. Bozhenko d'autre part [107][108]. Lors de l'ajout du mélange AA/MBAM, un déplacement des bandes du plutonium est observé vers les grandes longueurs d'onde, suggérant une complexation du plutonium soit par l'AA soit par le MBAM. De même, la signature des ions uranyle est totalement modifiée sur le spectre du mélange solution aqueuse/solution organique indiquant également une complexation des ions uranyle. Du fait de ses fonctions carboxyle et amide présentes sur l'AA, ce dernier est le candidat le plus probable pour une complexation du plutonium et de l'uranium. De plus, l'ajout du mélange AA/MBAM fait disparaître la bande liée au plutonium (+VI), ce qui suggère une réduction du plutonium (+VI) en plutonium (+IV) par réaction, soit avec l'AA, soit avec le MBAM.

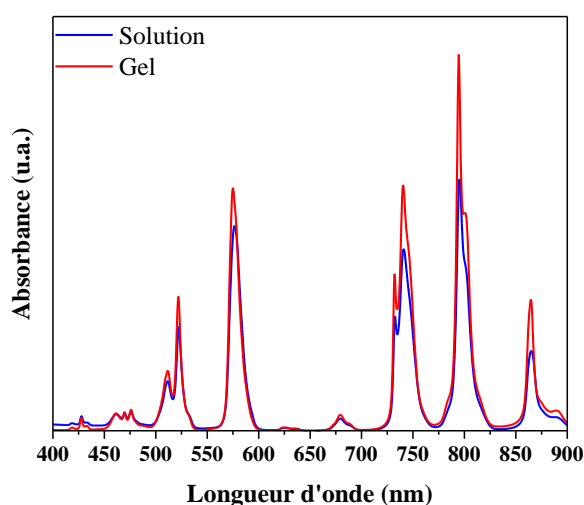
Comme décrit dans le Chapitre 2, lors de l'ajout de la goutte d'initiateur de polymérisation ( $H_2O_2$ ), la solution change de couleur pour devenir bleue. Un spectre UV-visible a alors été enregistré moins d'une minute après cet ajout (Figure 67). Sur cette même figure sont également présentés des spectres références de Pu (+III) et Pu (+IV). Ce changement de couleur s'explique par une réduction transitoire du plutonium à la valence +III qui semble également complexé au vu du

décalage du spectre vers des longueurs d'onde supérieures. Peu de temps après, la solution redevient rougeâtre et gélifie. Il sera pertinent d'étudier le degré d'oxydation du Pu dans le gel par XANES.



**Figure 67 : suivi par spectrophotométrie UV-visible des solutions de plutonium et d'uranium (U55Pu45) après ajout du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) à chaud ( $100^\circ C$ ) à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  en  $HNO_3$ . En bleu la référence en Pu (+III) et en vert la référence en Pu (+IV) à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  en  $HNO_3$ .**

Le suivi en spectrophotométrie UV-visible du passage de la solution au gel a été réalisé uniquement en laboratoire inactif au moyen d'un spectrophotomètre permettant la chauffe de la solution. Ce suivi a été opéré lors d'une synthèse d'un oxyde de néodyme seul, ce dernier absorbant la lumière dans les longueurs d'onde accessibles contrairement au Ce (+III) et au Gd (+III). Comme cela peut être observé Figure 68, aucune variation des bandes d'absorption UV-visible n'est constatée au cours de la gélification. Seule une augmentation de l'absorbance liée à l'évaporation de la solution durant la chauffe (et donc de la concentration) différencie les deux spectres.



**Figure 68 : suivi par spectrophotométrie UV-visible de la solution et du gel en présence d'urée, d'AA et de MBAM en milieux nitrique  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  au cours de la synthèse d'un oxyde de néodyme.**

### 3.1.1.2 Spectroscopies Infrarouge et Raman

Ces deux méthodes de spectroscopie ont été appliquées sur les solutions, gels et xérogels. Toutefois, aucune signature liée à une bande d'absorption d'onde en Raman n'étant observée, cette spectroscopie s'avère inadaptée. Dans la suite du document, seuls les résultats en spectroscopie infrarouge seront présentés. Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à 2 faisceaux VERTEX 70 de BRUKER OPTICS, ces derniers étant déportés en boîte à gants pour permettre les acquisitions des échantillons actifs. Les acquisitions sont réalisées entre 4000 et 800  $\text{cm}^{-1}$  avec un pas de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.1.1.2.1 Spectroscopie Infrarouge sur la solution

La caractérisation en spectroscopie infrarouge des solutions n'a été réalisée que sur les systèmes U/Ce car la solution gélifie trop rapidement dans le cas des systèmes U/Pu. La Figure 69 présente les spectres pour les différents taux de Ce testés (0, 30, 50, 70 et 100% at) pour des nombres d'onde de 800 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, au-delà seules les bandes O-H et N-H respectivement de l'eau et des groupements carboxyles d'une part et de l'urée et du MBAM d'autre part sont identifiables, sans évolution notable [39][151].

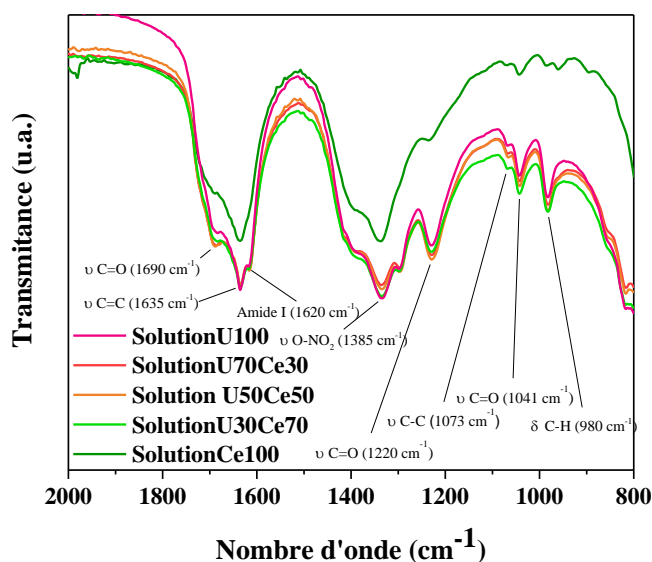


Figure 69 : spectres infrarouge des solutions pour les différents taux de Ce testés (0, 30, 50, 70 et 100% at) de 800 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'ensemble des vibrations caractéristiques des groupements présents dans la solution est identifiable sur chacun des spectres. La bande C=O à 1690  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux groupements carboxyle présents dans l'acide acrylique [39]. La bande C=C à 1635  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux groupements éthylène présents dans l'acide acrylique et le MBAM [38][39]. L'Amide I à 1620  $\text{cm}^{-1}$  est liée à la présence de MBAM et d'urée [152]. L'absence de la vibration Amide II pourrait s'expliquer par la protonation des groupements azotés du fait de l'acidité de la solution [152]. Cette protonation modifie l'environnement de l'atome d'azote, ce qui impacte les vibrations qui lui sont associées. Puis vient la bande caractéristique des nitrates à 1385  $\text{cm}^{-1}$  [38][39][153]. Les bandes localisées à 1220 et 1041  $\text{cm}^{-1}$  proviennent des liaisons C-O de l'acide acrylique, de l'urée et du MBAM [39][154]. La bande à 1041  $\text{cm}^{-1}$  peut aussi être attribuée aux liaisons C-H [38]. Les vibrations des liaisons C-C à 1073  $\text{cm}^{-1}$  et C-H à 980  $\text{cm}^{-1}$  proviennent des groupements présents dans l'acide acrylique et le MBAM [38][39].

La bande caractéristique de la vibration de l'uranyle ( $U=O$ ) attendue autour de  $930\text{ cm}^{-1}$  n'est pas observée ici du fait des faibles concentrations mises en jeu [155]. De même, la spectroscopie infrarouge ne permet aucune évidence d'une complexation des cations en solution qui peut également s'expliquer par les faibles concentrations cationiques utilisées.

### 3.1.1.2.2 Spectroscopie Infrarouge sur le gel

Les caractérisations infrarouge ont été réalisées d'une part sur un gel dépourvu de cation et d'autre part un gel chargé en cérium mais issu d'une solution non acide (Figure 70) puis sur des gels chargés en cations lors de synthèses en système U/Ce acidifié (Figure 71). Le gel en présence d'U et de Pu étant extrêmement collant, il est impossible de le placer sur le diamant du spectrophotomètre sans le détériorer, il n'a donc pas été caractérisé.

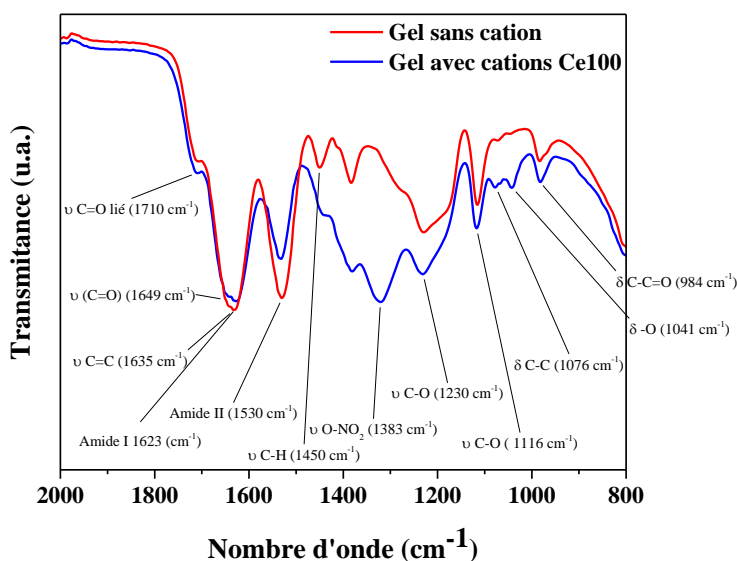


Figure 70 : spectres infrarouge de  $800$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$  des gels sans cation en comparaison avec le gel Ce100 en l'absence d'acide nitrique.

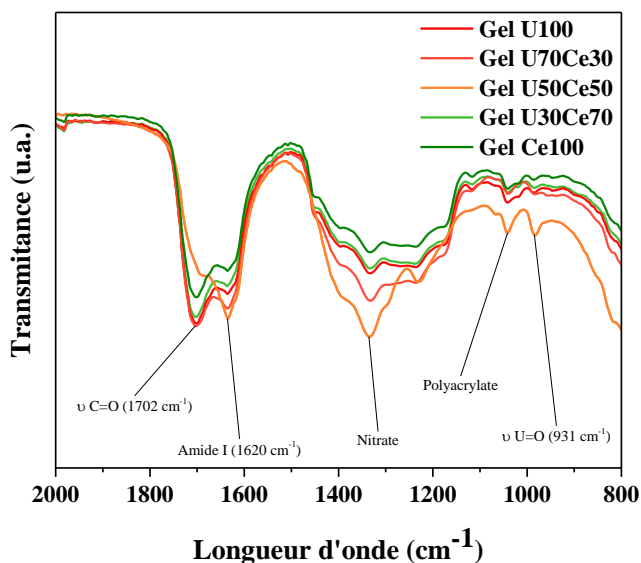


Figure 71 : spectres infrarouge des gels pour les différents taux de Ce testés (0, 30, 50, 70 et 100% at) de  $800$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

En comparaison avec les spectres infrarouges sur les solutions, la disparition de la vibration caractéristique des liaisons éthylène ( $C=C$  à  $1635\text{ cm}^{-1}$ ) est observée sur ceux relatifs aux gels [39]. Ceci s'explique par la polymérisation des monomères acryliques et MBAM. De plus, en absence d'acide nitrique, le mode de vibration amide II est cette fois présent, ce qui valide l'hypothèse précédente de la protonation de l'amide faisant varier la vibration de l'atome d'azote en présence d'acide. De nouveau, aucune évidence de complexation des cations n'est démontrée.

### 3.1.1.2.3 Spectroscopie infrarouge sur les xérogels

Le suivi infrarouge sur les xérogels a été réalisé sur les xérogels inactifs sans acide (sans cation et avec cérium, Figure 72) et sur les xérogels en présence d'acide, sur les systèmes U/Ce (Figure 73a) et U/Pu (Figure 73b).

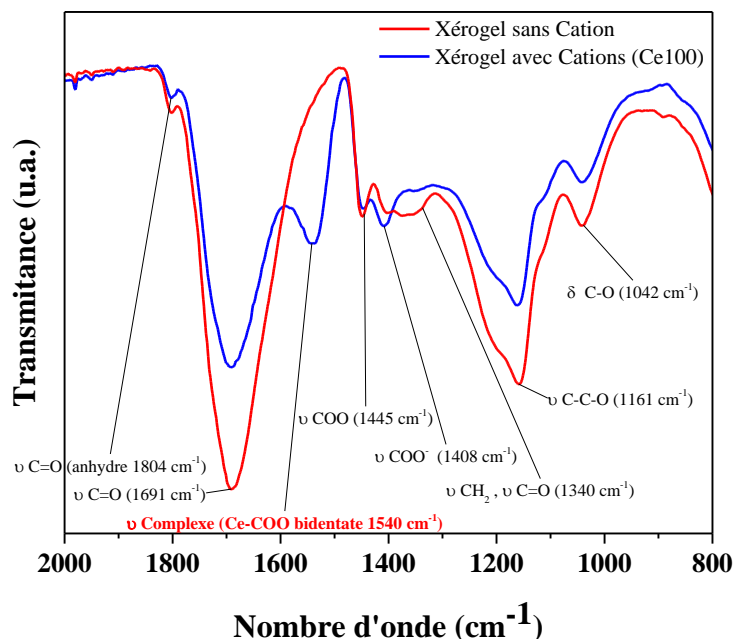


Figure 72 : spectres infrarouge des xérogels avec Ce100 et sans cation de  $800$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

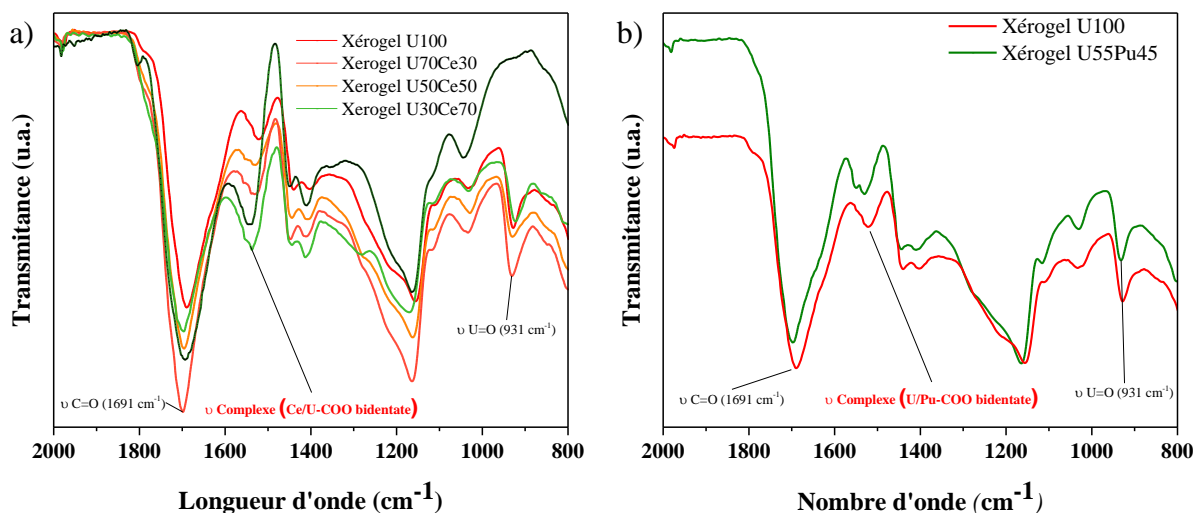


Figure 73 : spectres infrarouge de  $800$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$  des xérogels. a) système U/Ce b) comparaison xérogel U100 et U55Pu45.

L'absence de la bande principale des nitrates ( $1386\text{ cm}^{-1}$ ) [39][153], alors que celle-ci était présente sur le spectre infrarouge du gel avec cations (Figure 71), témoigne de l'évaporation (sous forme

d'acide nitrique) ou de la décomposition des nitrates pendant l'étape de déshydratation du xérogel. La bande à  $1540\text{ cm}^{-1}$ , observée sur le spectre infrarouge du xérogel avec cations est caractéristique de la complexation du cérium par une résine acrylique [156]. Ainsi, alors qu'aucune complexation n'avait été mise en évidence au stade du gel, il semble que la disparition des groupes nitrate lors de la déshydratation entraîne un changement de la sphère de coordination des cations provoquant leur complexation sur le squelette carboné via les fonctions carboxyle.

La bande observée à  $1804\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge relatif au xérogel de la synthèse sans acide et en cérium seul (Figure 72 et Figure 74), correspond à un anhydride d'acide [157]. Il s'avère que la déshydratation de deux fonctions carboxyle pour former de l'anhydride d'acide se fait à une température comprise entre  $100^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ , comme illustré Figure 75 dans le cas du polyacrylate [158], mais également observé pour un grand nombre d'acides carboxyliques [157][159], il n'est donc pas improbable que de telles réactions aient lieu pendant la déshydratation du gel. Ces réactions ont pour conséquence de réduire les fonctions carboxyles disponibles à la complexation des cations. Toutefois, la quantité de ces fonctions est très largement en excès au regard de la quantité de cations à complexer et ces réactions parasites n'ont, par conséquent, pas ou peu d'incidence. L'anhydride d'acide n'est observé qu'à cœur du xérogel comme illustré Figure 74. En effet, l'humidité de l'air suffit à réhydrater la surface (croûte superficielle) du xérogel faisant disparaître la bande de vibration correspondante. Cette information sera exploitée lors de l'étude de la calcination du xérogel par analyse thermogravimétrique qui fera état d'une réaction à  $150^\circ\text{C}$ .

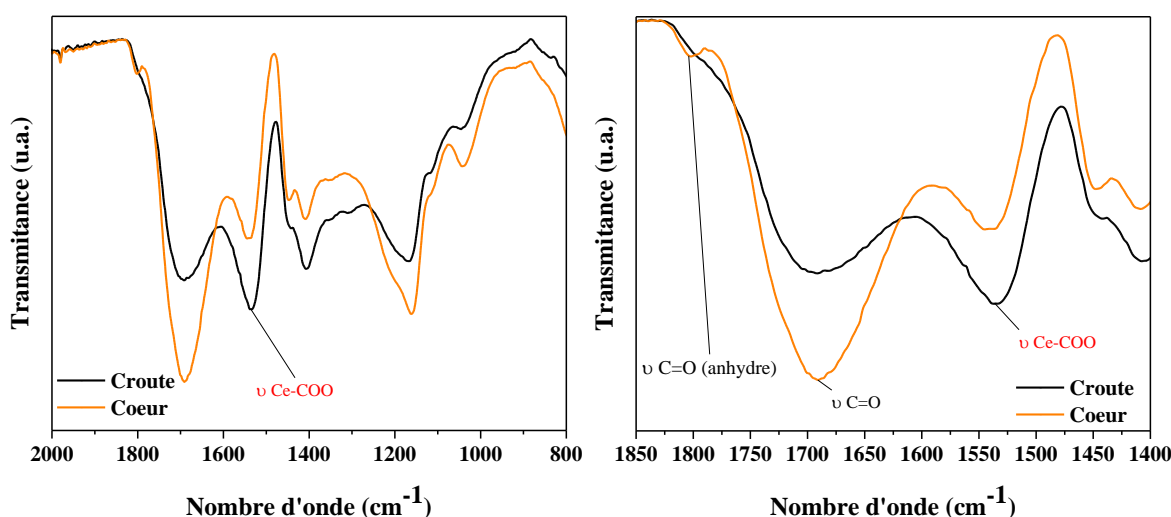


Figure 74 : spectres infrarouge du xérogel Ce100- comparaison entre le cœur et la croûte

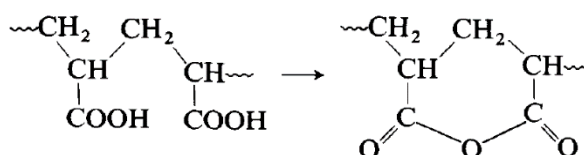


Figure 75 : formation d'un anhydride d'acide [158].

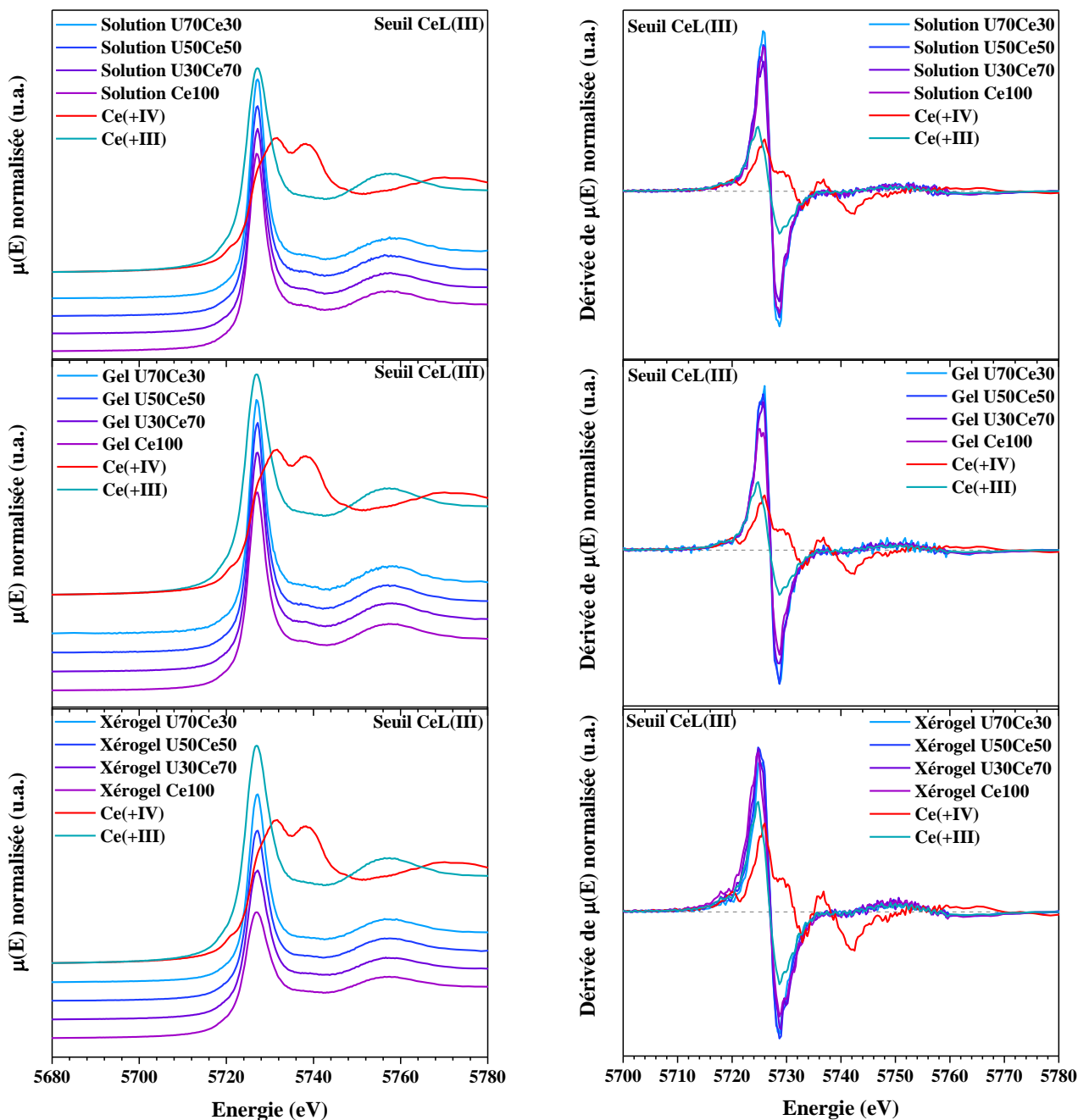
### 3.1.1.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X

Les caractérisations en spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées sur les échantillons U100, U70Ce30, U50Ce50, U30Ce70, Ce100 et U75Pu25 à l'état de solution, gel et xérogel, hormis la solution U75Pu25. Initialement les cations, sous formes nitrate, sont au degré d'oxydation +VI pour l'uranium, +III pour le cérium et +IV pour le plutonium.



### 3.1.1.3.1 XANES

Les spectres XANES au saut du seuil  $L_{III}$  du cérium pour les échantillons du système U/Ce sont présentés Figure 76.



**Figure 76 : spectres XANES normalisés au seuil  $L_{III}$  du Ce, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En haut les spectres des solutions, au centre les spectres des gels et en bas les spectres des xérogels des formulations en U/Ce avec des teneurs en cérium comprise entre 30 et 100% at. En bleu clair la référence en Ce (+III) et en rouge la référence en Ce (+IV).**

Quels que soient le taux d'insertion de cérium ou l'intermédiaire (solution, gel, xérogel), le cérium reste exclusivement à la valence +III. Les spectres XANES au saut du seuil  $L_{III}$  de l'uranium pour les échantillons des systèmes U/Ce et U/Pu sont présentés Figure 77. Quels que soient le taux d'insertion de cérium ou de plutonium, ou l'intermédiaire (solution, gel, xérogel), l'uranium reste exclusivement à la valence +VI.

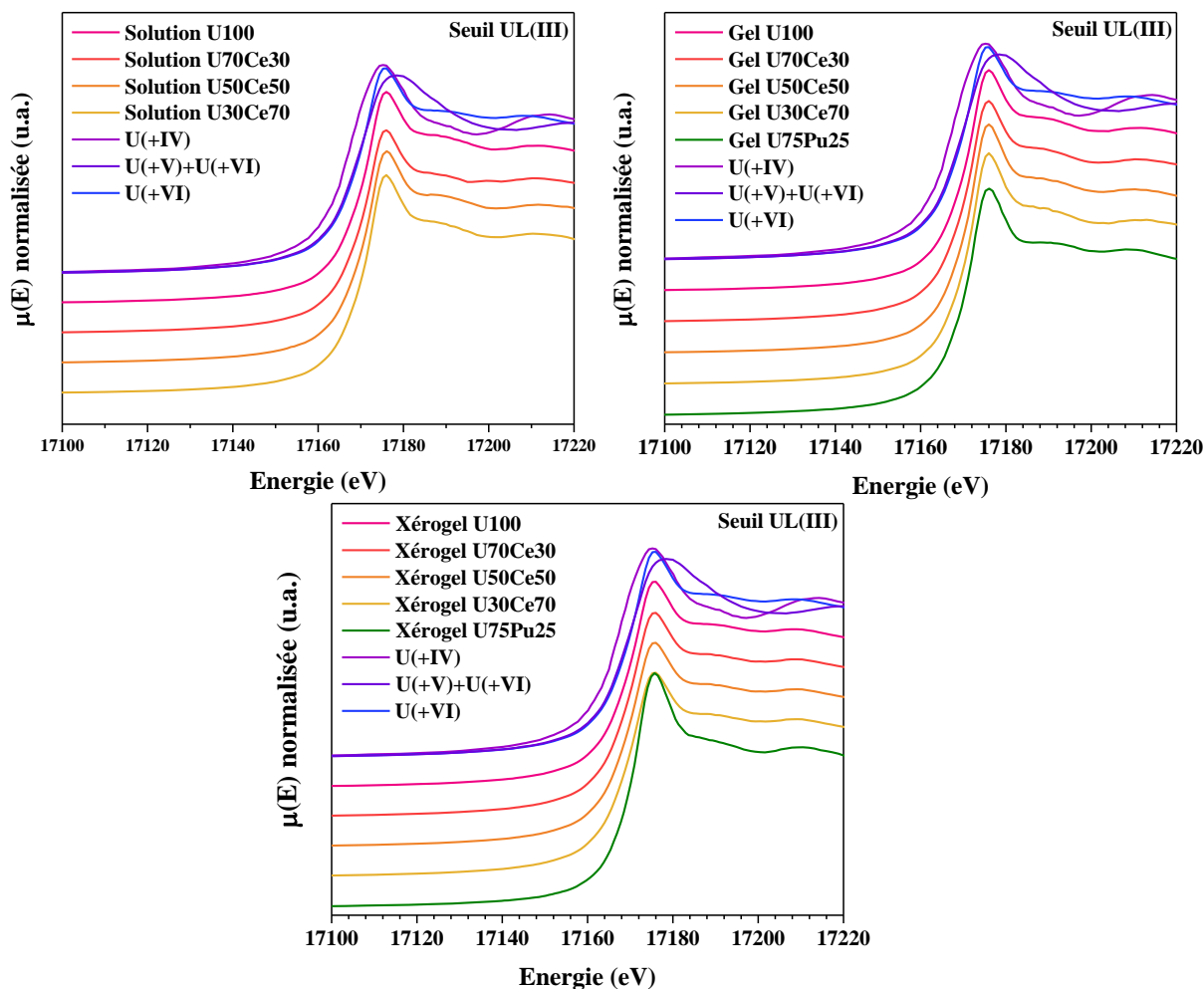


Figure 77 : spectres XANES normalisés au seuil  $L_{III}$  de l'U, des solutions en haut à gauche, des gels en haut à droite et des xérogels en bas au centre, des formulations à base d'uranium (U/Ce entre 30 et 100% at en uranium et U75Pu25). En violet la référence en U (+IV), en pourpre la référence en U (+V) + U (+VI) et en bleu foncé la référence en U (+VI).

Les spectres XANES au saut du seuil  $L_{III}$  du plutonium pour les échantillons du système U/Pu sont présentés Figure 78.

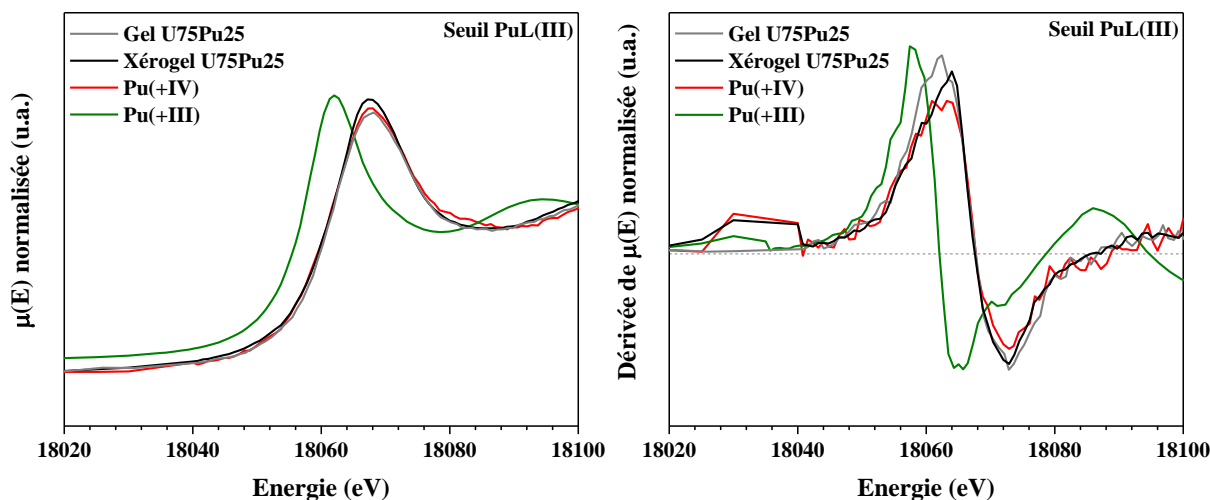


Figure 78 : spectres XANES normalisés au seuil  $L_{III}$  du Pu, à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. En gris le gel et en noir le xérogel d'U75Pu25. En comparaison, en rouge une référence de Pu (+IV) et en vert une référence de Pu (+III).

Quel que soit l'intermédiaire (gel ou xérogel), le plutonium est exclusivement à la valence +IV. La réduction liée à l'ajout d'eau oxygénée dans la solution observée par spectrophotométrie UV-visible n'est donc que transitoire.

### 3.1.1.3.2 EXAFS

L'exploitation des résultats d'EXAFS nécessite l'utilisation d'une structure modèle. Dans la littérature, il n'existe pas de données relatives à un polyacrylate et il convient donc de chercher un modèle qui permette de retrouver des distances atomiques équivalentes à celles présentes dans ce genre de polymère. Une structure acétate permet de tenir compte des groupements carboxyles bidentes et monodentes et permet également de modéliser la distance carbone de la chaîne au carbone du carboxyle. Plusieurs tentatives ont été testées pour la modélisation de l'environnement des atomes de cérium (acétate de cérium (+III) [160], acétate de Gd (+III) [161], acétate de Pr (+III) [162]) sans succès. Pour le seuil de l'uranium, le modèle acétate d'uranyle (Figure 79 [163]) fonctionne parfaitement comme cela sera présenté ci-après. L'acétate de Pu étant également indisponible, le choix s'est alors porté sur l'utilisation du modèle acétate d'uranyle pour les seuils  $L_{III}$  du Ce et  $L_{III}$  du Pu en supprimant les groupements yle ( $U=O$ ). Ce choix s'avère satisfaisant. Un tel usage avait également été tenté, avec succès, précédemment dans la thèse de M. Caisso [144].

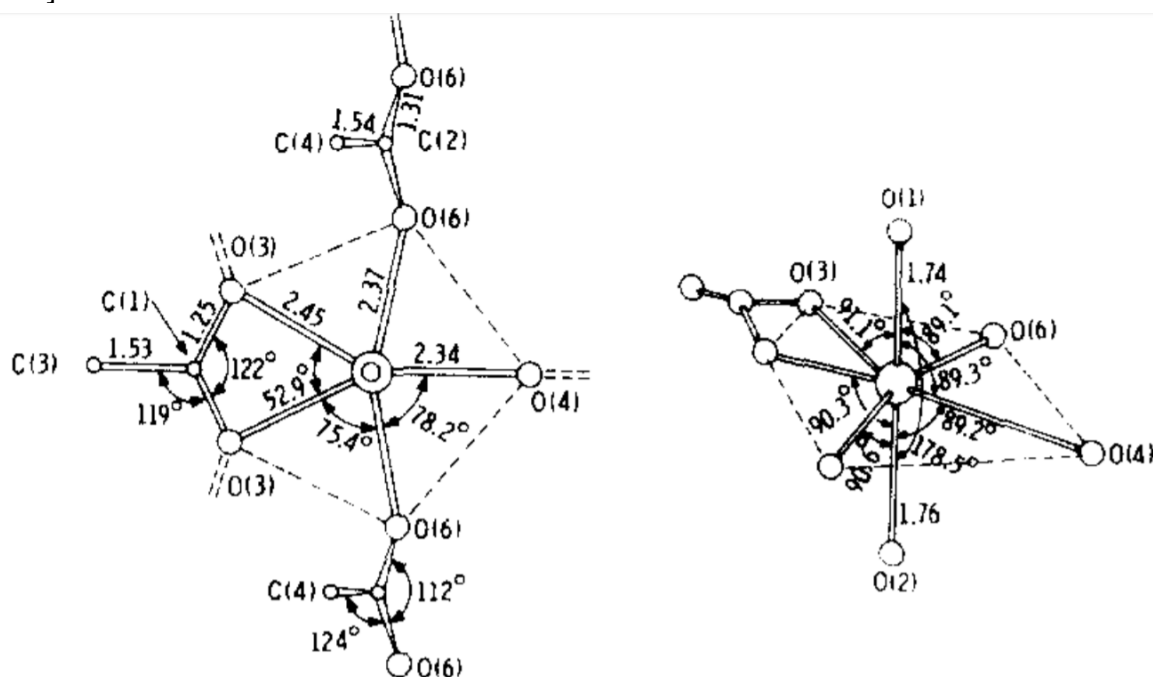
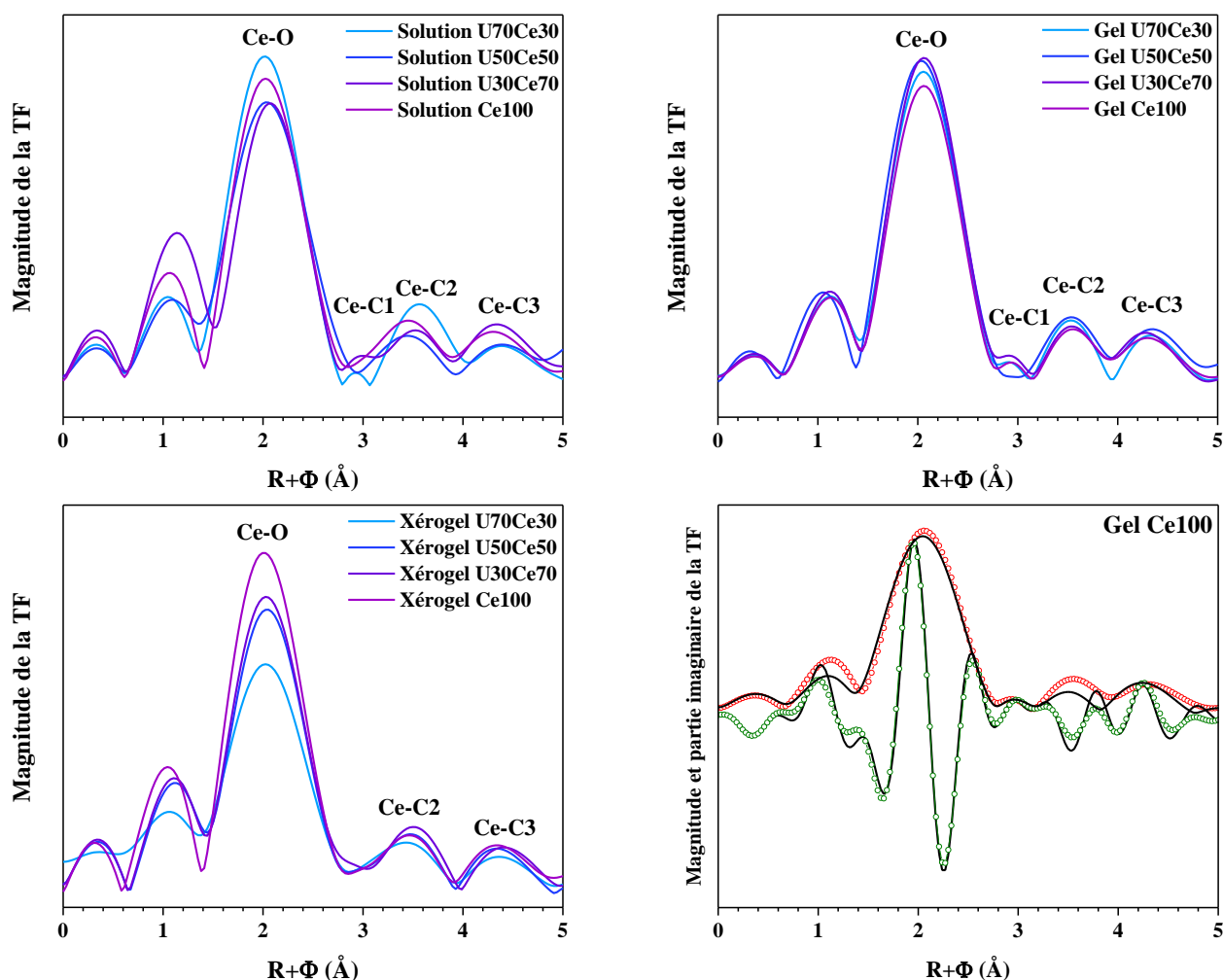


Figure 79 : structure cristalline de l'acétate d'uranyle [163].

Dans le cadre des études des spectres EXAFS, et pour l'ensemble des seuils  $L_{III}$  du Ce, de l'U et du Pu, seront considérés  $O_1$  les atomes d'oxygène monodentes,  $O_2$  les atomes d'oxygène bidentes,  $C_1$  les atomes de carbone monodentes,  $C_2$  les atomes de carbone bidentes,  $C_3$  les atomes de carbone constitutifs de la chaîne du squelette du polymère et  $N_{mon}$  le nombre de monodente.

#### - Seuil $L_{III}$ du cérium

La coordinance du cérium se situe entre 6 et 12 mais la valeur de coordinance la plus couramment utilisée dans la littérature est de 9 [164]. En effet, celle-ci permet la meilleure modélisation des transformées de Fourier des spectres enregistrés sur nos échantillons (Figure 80).



**Figure 80 : transformées de Fourier des solutions en haut à gauche, des gels en haut à droite et des xérogels en bas à gauche des formulations U/Ce avec des teneurs en cérium comprises entre 30% et 100% at. En bas à droite exemple d'affinement du gel U100, en rouge la magnitude de la transformée de Fourier et en vert la partie imaginaire au seuil  $L_{III}$  du Ce.**

Les distances interatomiques obtenues par modélisation sont présentées dans les Tableau 19 à Tableau 21 pour les solutions, gels et xérogels des systèmes U/Ce. Les facteurs d'affinement sont de manière générale bons permettant une validation du choix du modèle sélectionné.

Pour les résultats sur les solutions présentés Tableau 19, quels que soit les taux d'insertion de Ce, les différentes distances interatomiques dans les solutions sont identiques ; 2,52 Å pour les oxygènes monodentes, 2,65 Å pour les oxygènes bidentes, 2,91 Å pour les carbones bidentes, 3,85 Å pour les carbones monodentes et 4,91 Å pour les carbones de l'acide acrylique. De plus la quantité de monomère autour des atomes de cérium (nombre de monodentes) varie de 2,7 à 3 en moyenne sur les 9 coordinations possibles. L'urée ne complexant pas les cations dans nos solutions, comme cela a été démontré par spectrophotométrie UV-visible, le complément de coordination du cérium est occupé par des oxygènes bidentes. En conclusion, autour d'un atome de Ce, il y a en moyenne six molécules d'acide acrylique.

**Tableau 19 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des solutions d'U/Ce avec des teneurs comprises entre 30 et 100% at en cérium pour le seuil  $L_{III}$  du Ce.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.**

Solutions	Type de liaison	Distance (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$R_{factor}$ (%)	$S_0^2$	$\Delta e_0$	$\varepsilon$
U70Ce30	Ce – O1	2,52(1)	0,002				
	Ce – O2	2,65(1)	0,011				
	Ce – C2	3,89(2)	0,004	1,7	1	6,41	0.007
	Ce – C3	4,96(2)	0,006				
	Nmon	2,76±0,23					
U50Ce50	Ce – O1	2,52(1)	0,008				
	Ce – O2	2,64(1)	0,008				
	Ce – C1	2,91(2)	0,007				
	Ce – C2	3,85(2)	0,006	4,0	1	6.65	0.007
	Ce – C3	4,92(2)	0,002				
	Nmon	2,70±0,21					
U30Ce70	Ce – O1	2,55(1)	0,013				
	Ce – O2	2,62(2)	0,012				
	Ce – C2	3,84(2)	0,002	2,9	1	6,43	0.006
	Ce – C3	4,92(2)	0,005				
	Nmon	3,00±0,40					
Ce100	Ce – O1	2,53(1)	0,005				
	Ce – O2	2,65(2)	0,008				
	Ce – C2	3,85(2)	0,008	2,8	1	6,87	0.007
	Ce – C3	4,92(2)	0,002				
	Nmon	3,61±0,31					

Pour les résultats sur les gels présentés Tableau 20, quels que soit les taux d'insertion de Ce, les différentes distances interatomiques dans les gels sont identiques ; 2,52 Å pour les oxygènes monodentes, 2,64 Å pour les oxygènes bidentes, 2,92 Å pour les carbones bidentes, 3,85 Å pour les carbones monodentes et 4,92 Å pour les carbones du polymère encapsulant la solution, soient des valeurs très proches de celles observées sur les solutions. De plus, la quantité de monomères autour des atomes de cérium (nombre de monodentes) varie de 2,7 à 3,61 en moyenne sur les 9 coordinations possibles. En conclusion, autour d'un atome de Ce, il y a en moyenne six fonctions carboxyle du réseau polymérique.

**Tableau 20 : données EXAFS obtenues après l’affinement des spectres expérimentaux des gels d’U / Ce avec des teneurs comprises entre 30 et 100% at en cérium pour le seuil L<sub>III</sub> du Ce. So<sup>2</sup> est le facteur d’amplitude EXAFS, Δe<sub>0</sub> représente le décalage en énergie au niveau du seuil, ε la valeur de bruit moyen, R<sub>factor</sub> est le facteur d’accord de l’affinement.**

Gels	Type de liaison	Distance (Å)	σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )	R <sub>factor</sub> (%)	So <sup>2</sup>	Δe <sub>0</sub>	ε
<b>U70Ce30</b>	Ce – O1	2,52(1)	0,002				
	Ce – O2	2,61(1)	0,002				
	Ce – C2	3,87(2)	0,001	2,3	1	6,30	0,004
	Ce – C3	4,91(2)	0,005				
	Nmon	3,40±0,95					
<b>U50Ce50</b>	Ce – O1	2,51(1)	0,011				
	Ce – O2	2,62(1)	0,003				
	Ce – C1	2,91(2)	0,013	2,2	1	5,92	0,004
	Ce – C2	3,88(2)	0,002				
	Ce – C3	4,91(2)	0,009				
	Nmon	3,39±1,01					
<b>U30Ce70</b>	Ce – O1	2,52(1)	0,011				
	Ce – O2	2,62(1)	0,003				
	Ce – C1	2,95(2)	0,013	2,1	1	6,28	0,004
	Ce – C2	3,85(2)	0,002				
	Ce – C3	4,91(2)	0,009				
	Nmon	3,46±1,00					
<b>Ce100</b>	Ce – O1	2,52(1)	0,012				
	Ce – O2	2,62(1)	0,004				
	Ce – C1	2,90(2)	0,009	2,4	1	6,18	0,004
	Ce – C2	3,86(2)	0,002				
	Ce – C3	4,92(2)	0,002				
	Nmon	3,58±0,87					

Pour les résultats sur les xérogels présentés Tableau 21, quels que soit les taux d’insertion de Ce, les différentes distances interatomiques dans les xérogels sont identiques ; 2,50 Å pour les oxygènes monodentes, 2,67 Å pour les oxygènes bidentes, 3,83 Å pour les carbones monodentes et 4,89 Å pour les carbones du squelette carboné, soient des valeurs très proches de celles observées sur les solutions et les gels. De plus la quantité de monomères autour des atomes de cérium (nombre de monodentes) varie de 2,65 à 3 en moyenne sur les 9 coordinations possibles. En conclusion, autour d’un atome de Ce, il y a en moyenne six fonctions carboxyle du réseau polymérique déshydraté.

**Tableau 21 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des xérogels d'U/Ce avec des teneurs comprises entre 30 et 100% at en cérium pour le seuil  $L_{III}$  du Ce.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.**

Xérogels	Type de liaison	Distance (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$R_{factor}$ (%)	$S_0^2$	$\Delta e_0$	$\varepsilon$
<b>U70Ce30</b>	Ce – O1	2,47(1)	0,002				
	Ce – O2	2,65(1)	0,002				
	Ce – C2	3,81(2)	0,002	3,1	0,9	6,2	0,004
	Ce – C3	4,87(2)	0,005				
	Nmon	2,65±0,85					
<b>U50Ce50</b>	Ce – O1	2,50(1)	0,002				
	Ce – O2	2,68(1)	0,003				
	Ce – C2	3,85(2)	0,002	2,0	0,9	7,1	0,004
	Ce – C3	4,90(2)	0,009				
	Nmon	2,66±0,88					
<b>U30Ce70</b>	Ce – O1	2,49(1)	0,002				
	Ce – O2	2,67(1)	0,001				
	Ce – C2	3,83(2)	0,003	2,6	0,9	5,9	0,004
	Ce – C3	4,88(2)	0,009				
	Nmon	3,00±0,90					
<b>Ce100</b>	Ce – O1	2,50(1)	0,004				
	Ce – O2	2,67(1)	0,004				
	Ce – C2	3,84(2)	0,015	2,4	0,9	2,5	0,004
	Ce – C3	4,87(2)	0,009				
	Nmon	2,97±0,75					

En conclusion, le passage de la solution au gel et la déshydratation de ce dernier ne modifie pas l'environnement chimique du cation Ce.

- Seuil  $L_{III}$  de l'uranium

La Figure 81 présente l'ensemble du spectre d'absorption des rayons X pour le seuil  $L_{III}$  de l'uranium pour les solutions. Comme cela peut être remarqué, des interférences visibles dans le signal EXAFS sont dues au passage de bulles de gaz lié à la polymérisation de la solution sous le faisceau X. Seule la solution U100 ne présente pas ces interférences. Dans ce seul cas, à l'issue de l'enregistrement la solution n'a pas polymérisé contrairement à tous les autres échantillons de solution. Ce phénomène n'est pas expliqué. En raison de la présence des interférences, seul le spectre EXAFS de la solution U100 est exploitable, la Figure 82 présente sa modélisation.

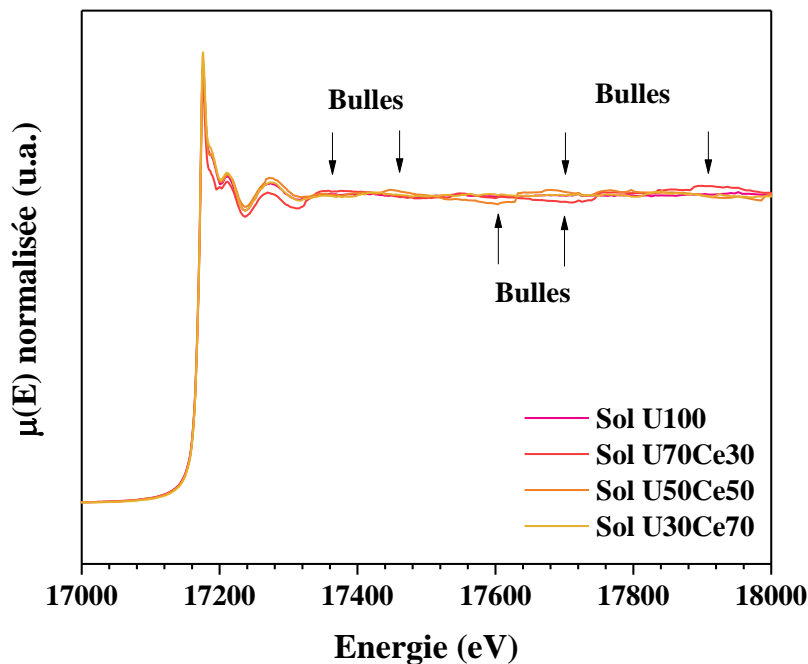


Figure 81 : spectres XANES et EXAFS normalisés au seuil  $L_{III}$  de l'U des solutions d'U/Ce en fonction de la teneur en uranium de 30 à 100% at.

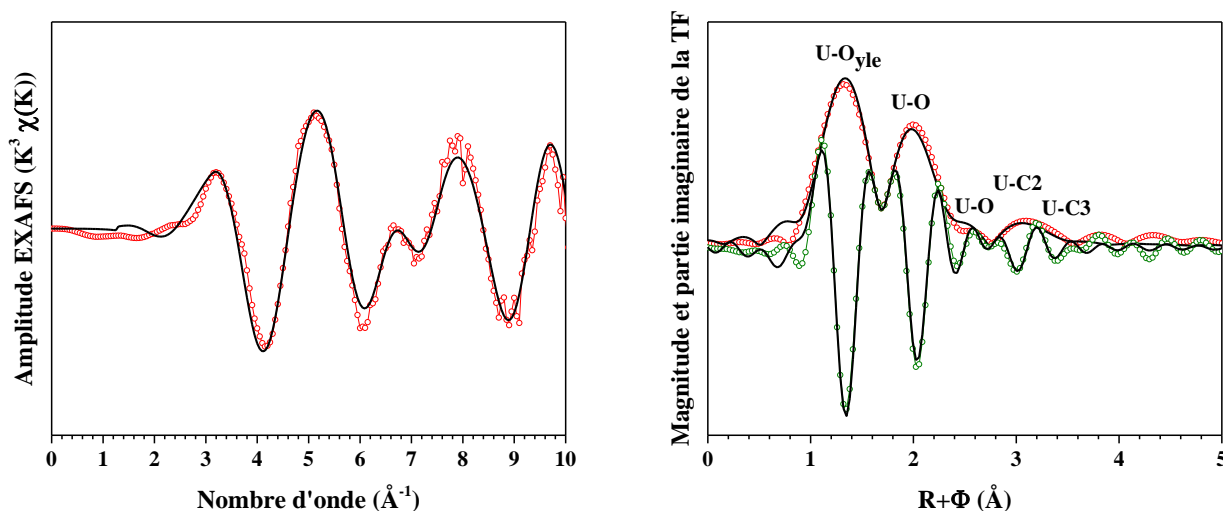


Figure 82 : spectre EXAFS, et transformée de Fourier correspondante en rouge la magnitude de la transformées de Fourier en vert la partie imaginaire au seuil  $L_{III}$  de l'U de la solution U100.

Les distances interatomiques dans le cas de la solution U100 obtenues par modélisation sont présentées dans le Tableau 22. Le bon facteur d'affinement permet une validation du choix du modèle sélectionné. Une coordinence de 5 pour l'uranium est choisie d'après la littérature [163].

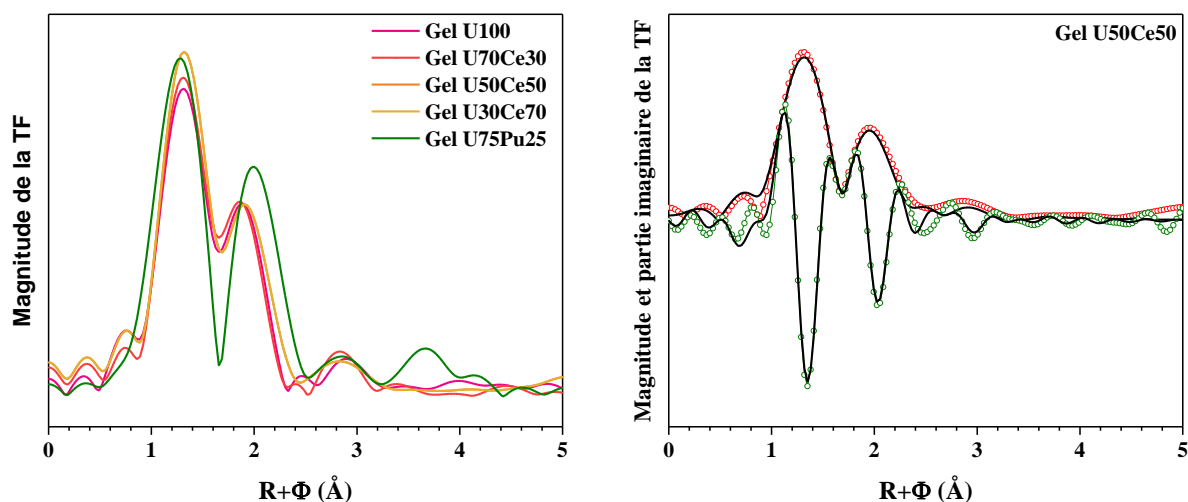


Les différentes distances interatomiques modélisées sont en accord avec la structure modèle. De plus, la quantité de monomère autour des atomes de cérium (nombre de monodentes) est de 2,13 en moyenne sur les 5 coordinations possibles. Le reste est occupé par des oxygènes bidentes, comme cela a été démontré par spectrophotométrie UV-visible, l'urée ne complexe pas les cations dans nos solutions. Or le nombre de bidentes ne peut être que pair, les atomes d'uranium sont donc entourés d'un ou de 3 monodentes pour faire une moyenne de 2,13. En conclusion, autour d'un atome d'U, il y a trois ou quatre molécules d'acide acrylique.

**Tableau 22 : Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la solution U100 et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques de l'acétate d'uranyle, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.**

Solutions	Type de liaison	Distance (Å)	Valeur attendue (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$R_{factor}$ (%)	$S_0^2$	$\Delta e_0$	$\epsilon$
U100	U – O <sub>yle</sub>	1,77(1)	1,78 [163]	0,006				
	U – O1	2,29(2)		0,006				
	U – O2	2,45(2)		0,005	1,6	1	6,01	0,004
	U – C2	3,42(2)		0,002				
	U – C3	3,90(2)		0,006				
	Nmon	2,13±0,07						

En ce qui concerne les résultats EXAFS au seuil  $L_{III}$  de l'uranium sur les gels, la Figure 83 présente les transformées de Fourier pour l'ensemble des gels et la modélisation pour le gel U50Ce50, à titre d'exemple.



**Figure 83 : à gauche, transformées de Fourier des spectres EXAFS des gels U/Ce avec des teneurs en cérium comprises entre 30% et 100% at et du gel U75Pu25. A droite exemple d'affinement du spectre du gel U50Ce50, en rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil  $L_{III}$  de l'U.**

Quels que soient les taux d'insertion de Ce, les différentes distances interatomiques dans les gels sont identiques (Tableau 23) ; 1,78 Å pour les oxygène yle ; 2,33 Å pour les oxygènes monodentes ; 2,44 Å pour les oxygènes bidentes ; 3,00 Å pour les carbones bidentes ; 3,42 Å pour

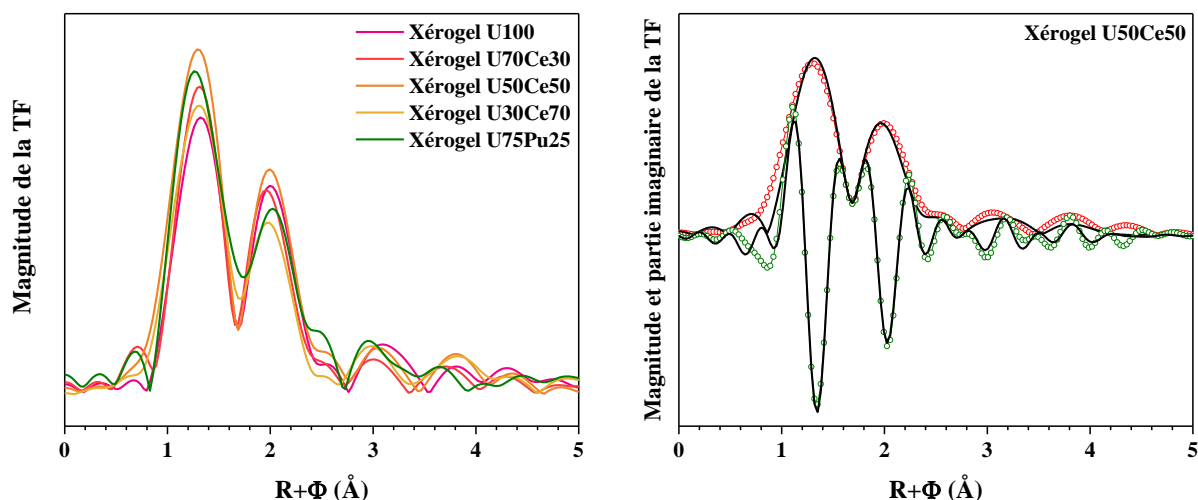
les carbones monodentes et 3,98 Å pour les carbones du polymère encapsulant la solution. Ces valeurs sont très proches de celles observées sur la solution. De plus, autour de l'uranium n'est présent qu'un seul monodente. En conclusion, autour d'un atome d'U, dans les gels U/Ce il y a trois fonctions carboxyles du réseau polymérique.

Dans le cas du gel U75Pu25, une distance supplémentaire est observable (Figure 83, à gauche), il s'agit de la distance U-U ou U-Pu d'une valeur de 3,92 Å. Le nombre de monodentes est proche de 2, en moyenne. Il y a donc un ou trois monodentes, soit trois ou quatre fonctions carboxyles autour d'un atome d'U dans ce gel.

**Tableau 23 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des gels d'U/Ce avec une teneur en uranium comprise entre 30 et 100% at et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques de l'acétate d'uranyle, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.**

Gels	Type de liaison	Distance (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$R_{factor}$ (%)	$S_0^2$	$\Delta e_0$	$\varepsilon$
U100	U – O <sub>yle</sub>	1,78(1)	0,004	2,6	1	6,20	0,004
	U – O2	2,35(2)	0,010				
	U – O3	2,45(2)	0,002				
	U – C2	3,40(2)	0,001				
	U – C3	2,86(2)	0,007				
	Nmon	1,05±0,09					
U70Ce30	U – O <sub>yle</sub>	1,77(1)	0,004	1,9	1	6,22	0,004
	U – O2	2,33(2)	0,002				
	U – O3	2,43(2)	0,002				
	U – C1	3,02(2)	0,007				
	U – C2	3,38(2)	0,004				
	U – C3	3,92(2)	0,008				
	Nmon	1,02±0,1					
U50Ce50	U – O <sub>yle</sub>	1,78(1)	0,006	2,4	1	6,80	0,004
	U – O2	2,30(2)	0,009				
	U – O3	2,41(2)	0,008				
	U – C1	2,97(2)	0,006				
	U – C2	3,41(2)	0,007				
	U – C3	3,96(2)	0,004				
	Nmon	1,03±0,3					
U30Ce70	U – O1	1,78(1)	0,004	3,7	0,9	6,19	0,004
	U – O2	2,34(2)	0,001				
	U – O3	2,42(2)	0,001				
	U – C2	3,41(2)	0,007				
	U – C3	3,98(2)	0,007				
		Nmon	1,02±0,5				
U75Pu25	U – O <sub>yle</sub>	1,77(1)	0,003	3,1	1	1,62	0,004
	U – O2	2,32(2)	0,017				
	U – O2	2,46(2)	0,003				
	U – C1	2,97(2)	0,001				
	U – C2	3,40(2)	0,010				
	U – Pu/U	3,92(2)	0,008				
		Nmon	1,94±0,3				

En ce qui concerne les résultats EXAFS au seuil  $L_{III}$  de l'uranium, la Figure 84 présente les transformées de Fourier pour l'ensemble des xérogels et la modélisation pour le xérogel U50Ce50, à titre d'exemple.



**Figure 84 : transformées de Fourier des spectres EXAFS des xérogels U/Ce avec des teneurs en cérium comprises entre 30% et 100% at et du xérogel U75Pu25. A droite exemple d'affinement du xérogel U50Ce50, en rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil  $L_{III}$  de l'U.**

Quels que soient les taux d'insertion de Ce, les différentes distances interatomiques dans les xérogels sont identiques (Tableau 24) ; 1,78 Å pour les oxygène yle ; 2,33 Å pour les oxygènes monodentes ; 2,46 Å pour les oxygènes bidentes ; 3,47 Å pour les carbones monodentes et 3,92 Å pour les carbones du squelette carboné Ces valeurs sont aussi très proches de celles observées sur la solution et les gels. De plus, autour de l'uranium le nombre de monodentes varie de 1,25 à 2,14 selon les taux de substitution sans qu'il n'y ait de relation proportionnelle. En conclusion, autour d'un atome d'U, il y a trois ou quatre fonctions carboxyles du squelette carboné dans les xérogels U/Ce.

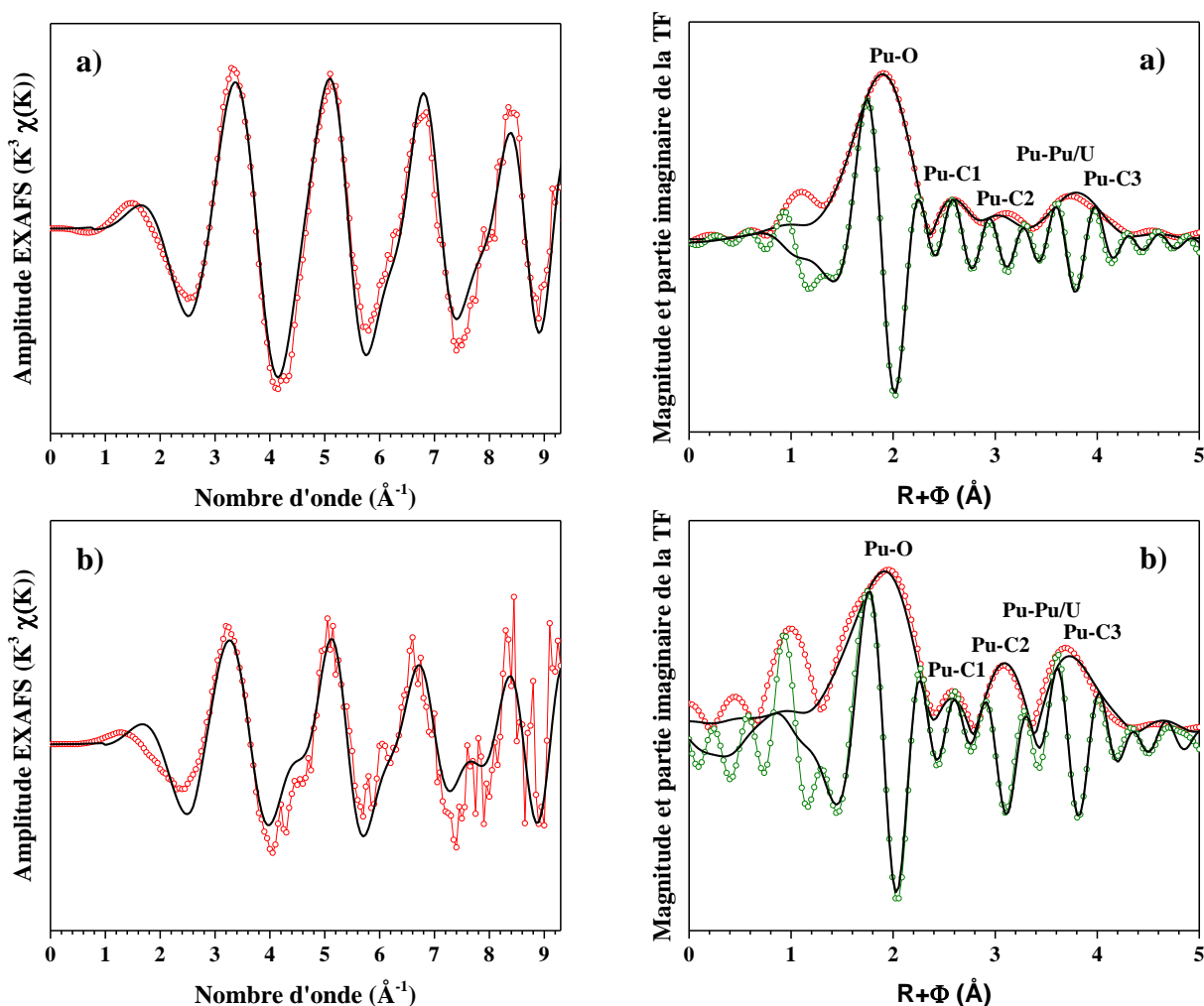
Dans le cas du xérogel U75Pu25, une distance supplémentaire est observable (Figure 84 à gauche), il s'agit de la distance U-U ou U-Pu d'une valeur de 3,93 Å, également équivalente à celle déterminée sur le gel. A cette distance, deux atomes sont observés. Ainsi, la polymérisation semble avoir rapproché les cations. Le nombre de monodentes est proche de 2, en moyenne. Il y a donc 1 ou 3 monodentes, soit trois ou quatre fonctions carboxyles autour d'un atome d'U dans ce xérogel.

**Tableau 24 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des xérogels d'U/Ce avec des teneurs en uranium comprises entre 30 et 100% et U75Pu25 le tous comparé avec les données cristallographiques caractéristiques présentées, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.**

Xérogels	Type de liaison	Distance (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Rfactor (%)	$S_0^2$	$\Delta e_0$	$\varepsilon$
<b>U100</b>	U – Oyle	1,78(1)	0,004				
	U – O2	2,32(2)	0,004				
	U – O3	2,48(2)	0,001				
	U – C2	3,40(2)	0,003	1,9	0,9	5,06	0,004
	U – C3	3,80(2)	0,001				
	Nmon	1,75±0,14					
<b>U70Ce30</b>	U – Oyle	1,78(1)	0,006				
	U – O2	2,33(2)	0,016				
	U – O3	2,48(2)	0,003				
	U – C2	3,42(2)	0,001	2,5	0,9	6,98	0,005
	U – C3	3,89(2)	0,012				
<b>U50Ce50</b>	Nmon	2,14±0,23					
	U – Oyle	1,77(1)	0,012				
	U – O2	2,35(2)	0,001				
	U – O3	2,48(2)	0,001				
	U – C2	3,52(2)	0,002	1,9	0,9	2,28	0,004
	U – C3	3,82(2)	0,002				
<b>U30Ce70</b>	Nmon	1,89 ± 0,20					
	U – Oyle	1,78(1)	0,014				
	U – O2	2,34(2)	0,001				
	U – O3	2,47(2)	0,001				
	U – C2	3,47(2)	0,004	2,2	0,9	4,02	0,004
	U – C3	3,87(2)	0,001				
<b>U75Pu25</b>	Nmon	1,25±0,17					
	U – Oyle	1,77(1)	0,004				
	U – O2	2,32(2)	0,001				
	U – O3	2,45(2)	0,001				
	U – C1	2,98(2)	0,006	1,2	1	1,70	0,003
	U – C2	3,53(2)	0,011				

- Seuil  $L_{III}$  du plutonium

La Figure 85 présente les amplitudes et les transformées de Fourier des spectres d'absorption des rayons X pour le seuil  $L_{III}$  du plutonium pour le gel et le xérogel U75Pu25 ainsi que leur affinement.



**Figure 85 : spectres EXAFS et transformées de Fourier correspondantes. En rouge, la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil  $L_{III}$  du Pu. a) correspond au gel U75Pu25 et b) correspond au xérogel U75Pu25.**

Les distances interatomiques obtenues par affinement sont présentées dans le Tableau 25. Les bons facteurs d'affinement permettent une validation du choix du modèle sélectionné. Une coordinence de 10, couramment observée pour le Pu (+IV), est choisie [140].

Les différentes distances interatomiques modélisées sont en accord avec la structure modèle. La distance U-Pu ou Pu-Pu observée au seuil  $L_{III}$  de l'uranium est également identifiée au seuil  $L_{III}$  du plutonium. Tout comme observé au seuil de l'uranium, à cette distance sont observés 2 atomes. Les distances déterminées sont équivalentes dans le gel et le xérogel, d'une valeur de 3,93 Å, identique à la valeur déterminée au seuil  $L_{III}$  de l'uranium. Ainsi, il est possible de conclure à une similitude d'environnement des cations U et Pu. De plus, la quantité de monomères autour des atomes du plutonium (nombre de monodentes) est de 4,12 ou 5,44 en moyenne, respectivement pour le gel et le xérogel, sur les 10 coordinations possibles. L'urée ne complexant pas les cations dans nos solutions, comme cela a été démontré par spectrophotométrie UV-visible, le complément

de coordinations du plutonium est occupé par des oxygènes bidentes. Or le nombre de bidentes ne peut être que pair, les atomes de plutonium sont donc entourés de quatre monodentes dans le cas du gel ou de quatre ou six monodentes dans le cas du xérogel pour faire une moyenne de 5,44. En conclusion, autour d'un atome de Pu, il y a sept fonctions carboxyle dans le gel et sept ou huit fonctions carboxyle dans le cas du xérogel.

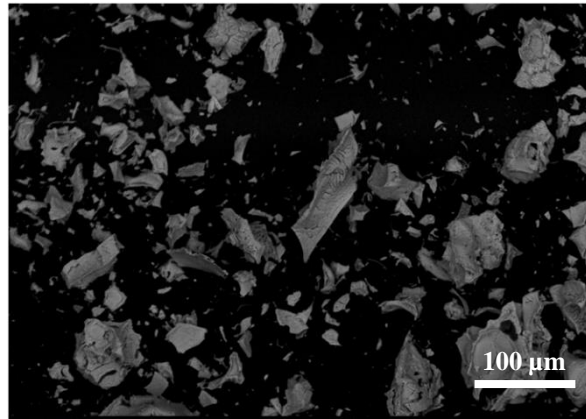
**Tableau 25 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux du gel et du xérogel d'U75Pu25, pour le seuil  $L_{III}$  du Pu.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.**

	Type de liaison	Distance (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$R_{factor}$ (%)	$S_0^2$	$\Delta e_0$	$\varepsilon$
Gel U75Pu25	Pu – O1	2,33(1)	0,004				
	Pu – O2	2,48(2)	0,004				
	Pu – C1	3,10(2)	0,010				
	Pu – C2	3,39(2)	0,011	2,3	1	2,21	0,004
	Pu – C3	4,02(3)	0,005				
	Pu – Pu/U	3,85(3)	0,003				
	Nmon	4,12±0,11					
Xérogel U75Pu25	Pu – O1	2,40(1)	0,008				
	Pu – O2	2,58(2)	0,009				
	Pu – C1	3,17(2)	0,001				
	Pu – C2	3,41(2)	0,005	2,6	1	3,64	0,003
	Pu – C3	4,10(2)	0,002				
	Pu-Pu/U	3,93(2)	0,010				
	Nmon	5,44±0,12					

### 3.1.1.3.3 Bilan sur l'étude XAS des solutions, gels et xérogels

Aucun changement de degré d'oxydation des cations n'a été observé par XANES. Ce résultat est assez surprenant dans le cas du cérium qui reste au degré d'oxydation +III en dépit de la présence d'acide nitrique au pouvoir oxydant. L'environnement chimique des cations n'évolue que très peu, voire pas du tout, durant les différentes étapes de la synthèse. En effet, les cations sont essentiellement complexés par l'acide acrylique. La similitude des environnements des cations démontrée pour U et Pu avec des distances U-U, U-Pu et Pu-Pu équivalentes explique l'homogénéité à l'échelle atomique de la répartition des cations et la facilité à pouvoir obtenir *in fine* les solutions solides d'oxyde.

Afin de valider l'inutilité de l'ajout de complexant (urée) que semble indiquer l'étude XAS, un essai de synthèse a donc été réalisé sans utiliser de complexant supplémentaire. La synthèse s'est déroulée sans aucun problème. Aucune précipitation différentielle des cations lors de la préparation de la solution n'a été observée. Aucune modification de la morphologie des oxydes synthétisés n'a été obtenue (Figure 86).

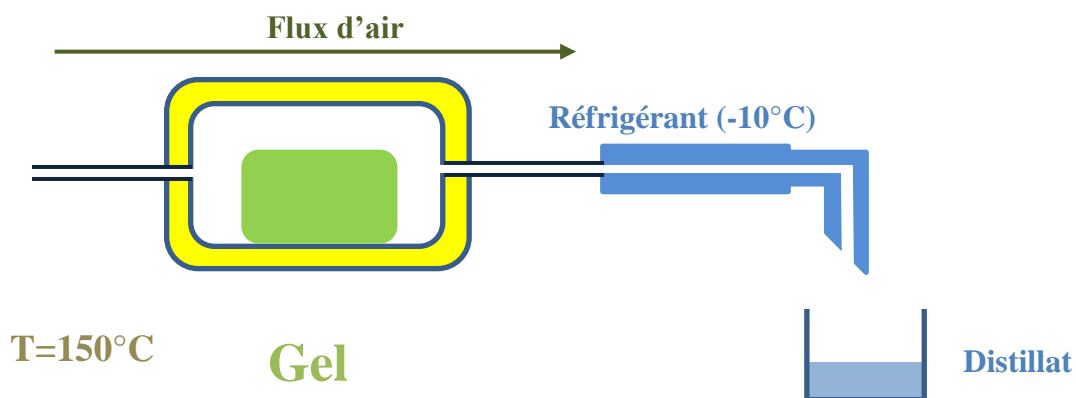


**Figure 86 : micrographie (MEB) en mode électron rétrodiffusés d'un oxyde  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  obtenu par la voie de référence sans complexant.**

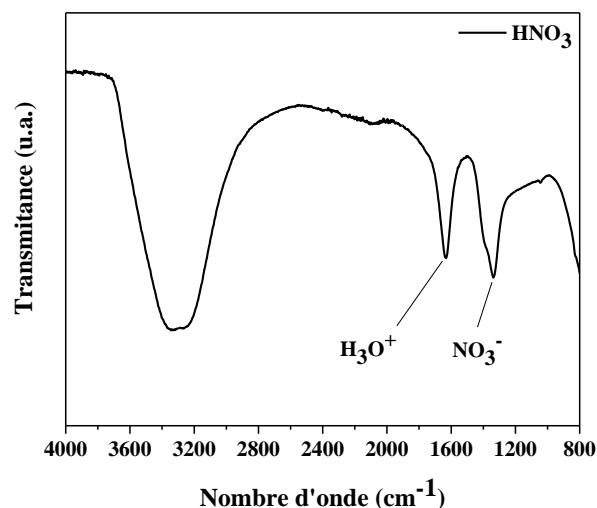
Ce résultat est en contradiction avec la littérature sur les voies de synthèse par encapsulation de solution dans un polymère réticulé qui précise la nécessité de l'ajout d'un complexant et pourrait expliquer pourquoi certaines études montrent que la morphologie des oxydes produits n'est pas impactée par le choix du complexant utilisé [27][28][36][59].

### 3.1.1.4 Analyse des gaz

Les gaz émis lors de la déshydratation du gel en xérogel ont été analysés uniquement sur les gels inactifs ( $Ce_{100}$ ) pour différentes acidités de solution mises en jeu. Dans cette objectif, un dispositif expérimental particulier a été mis en place lors de la déshydratation, schématisé Figure 87. Concrètement, un flux d'air permet d'évacuer les gaz émis au sein d'une enceinte confinée chauffée à  $150^{\circ}C$  vers un tube réfrigéré pour permettre la condensation des vapeurs et récupérer le distillat. Les distillats sont ensuite caractérisés en spectroscopie infrarouge (Figure 88). Le distillat est composé d'acide nitrique dilué comme le montre la concordance des spectres expérimentaux avec les spectres infrarouges référencés dans la littérature pour l'acide nitrique [153]. Pour permettre de déterminer la quantité de nitrates évacués lors de la déshydratation du gel, un dosage à la potasse a été réalisé sur les différents distillats (Tableau 26). Une très grosse partie de l'acide nitrique engagé dans la synthèse ainsi que des nitrates issus des sels cationiques utilisés s'évaporent au cours de cette étape de déshydratation. Le reliquat est soit évaporé pendant l'étape de chauffage préalable à la polymérisation du gel soit est conservé dans le xérogel et sera alors évacué au cours de la calcination.



**Figure 87 : schéma représentatif du dispositif de piégeage des gaz relâchés lors de la déshydratation du gel à  $150^{\circ}C$  sous air.**



**Figure 88 : spectre infrarouge d'un distillat récolté suite à la déshydratation de gel Ce100 pour une acidité nitrique de solution de 2 mol.L<sup>-1</sup>.**

**Tableau 26 : tableau récapitulatif des quantités d'acide nitrique évaporées lors de la déshydratation en fonction de l'acidité de la solution mise en jeu dans la synthèse.**

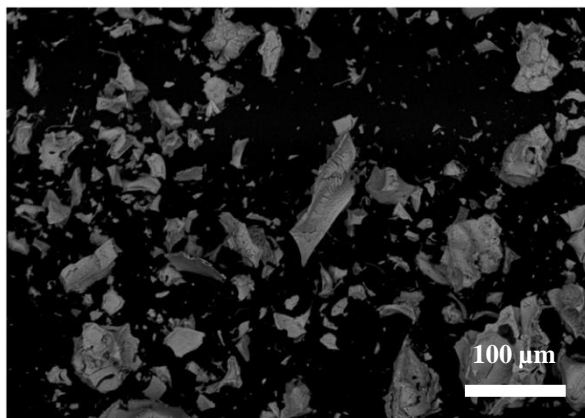
Echantillon	[H <sup>+</sup> ] théorique (mol)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] théorique (mol)	Déterminé par dosage (KOH) [H <sup>+</sup> ] = [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mol)
Ce100	0	0,017	0,010
Ce100	0,100	0,117	0,112
Ce100	0,183	0,200	0,191
Ce100	0,200	0,217	0,209

### 3.1.2. Elucidation des mécanismes réactionnels impliqués dans les étapes menant de la solution au xérogel

Le premier enseignement de l'ensemble des caractérisations menées sur les solutions concerne la complexation des cations qui ne s'effectue que par l'acide acrylique et non par l'urée introduit initialement à cet effet. Dans les gels et xérogels, cette complexation perdure grâce aux groupements carboxyliques issus de la polymérisation de l'acide acrylique. Afin de confirmer l'absence de rôle de l'urée, et plus généralement des complexants complémentaires à l'acide acrylique, une synthèse sans urée a été entreprise. Ainsi, un oxyde de cérium a été synthétisé avec succès. Aucune précipitation différentielle des cations lors de la préparation de la solution n'a été observée. Cet oxyde présente la même morphologie que celui obtenu en présence d'urée comme en atteste la Figure 89, validant l'inutilité de l'ajout de complexant.

De plus, la complexation par l'acide acrylique des cations, libère les groupements nitrate de l'influence des cations, comme le montre l'absence de nitrate au sein de la sphère de coordination des cations dans les solutions, gels et xérogels. Cette observation est à relier avec l'évaporation de la quasi-totalité des groupements nitrates (ceux de l'acide nitrique mais également ceux provenant des sels) lors de l'étape de déshydratation du gel constatée par analyse des gaz émis condensés durant cette étape de la synthèse.





**Figure 89 : micrographie (MEB) en mode électron rétrodiffusés d'un oxyde  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  obtenu par la voie de référence sans complexant.**

Concernant l'évolution des degrés d'oxydation des cations au cours de la synthèse, l'absence d'oxydation du cérium s'explique par le fait que le potentiel standard du couple rédox Ce (+III)/Ce (+IV) est supérieur aux autres couples présents en solution. L'uranium reste à la valence (+VI), il n'est pas perturbé par l'ajout de la matière organique impliquée dans cette synthèse. Seul la part initiale de Pu (+VI) est réduite en Pu (+IV) par une partie de l'acide acrylique mis en jeu sans que cela nuise au déroulement de la synthèse. Le passage transitoire en Pu (+III) suite à l'ajout de l'initiateur de polymérisation (peroxyde d'hydrogène) n'est également pas de nature à interférer dans la polymérisation.

## **3.2. CALCINATION DU XÉROGEL**

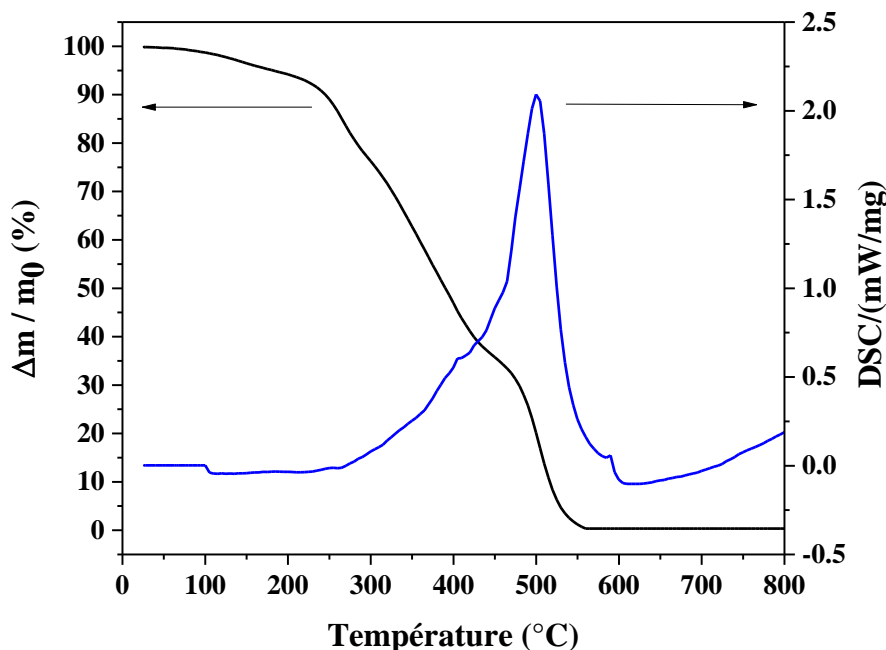
Les techniques de caractérisation utilisées pour identifier les mécanismes en jeu lors de la calcination du xérogel en oxyde sont : l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie infrarouge, l'analyse des gaz émis lors de la calcination par chromatographie en phase gazeuse et la diffraction des rayons X sur poudre en température.

### **3.2.1. Résultats des caractérisations menées lors de l'étape de calcination**

#### **3.2.1.1 Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet le suivi de l'évolution de la perte de masse au cours du traitement thermique et la mise en évidence de la présence de réactions exothermiques et/ou endothermiques se produisant au cours de la calcination. Un appareil NETZSCH STA 449, couplé à une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) a été utilisé pour ce travail. Lorsqu'une réaction est discriminée, il s'avère intéressant de tenter d'isoler l'intermédiaire réactionnel en arrêtant la calcination à la température correspondante à son apparition. Enfin, cette analyse thermogravimétrique permet également de déterminer la température pour laquelle la calcination du xérogel est complète, c'est-à-dire pour laquelle il n'y a plus d'évolution de la masse de l'échantillon. Toutes les ATG ont été réalisées sous air, en utilisant une rampe de montée en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$ . Par convention pour le signal DSC, les réactions exothermiques apparaissent vers le haut et les réactions endothermiques vers le bas.

Le premier xérogel caractérisé par ATG est un xérogel dépourvu de cation (Figure 90). Bien que réalisé sans cation, la solution aqueuse était acidifiée à  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en milieu nitrique pour être au plus près des conditions de synthèse en présence de cations.



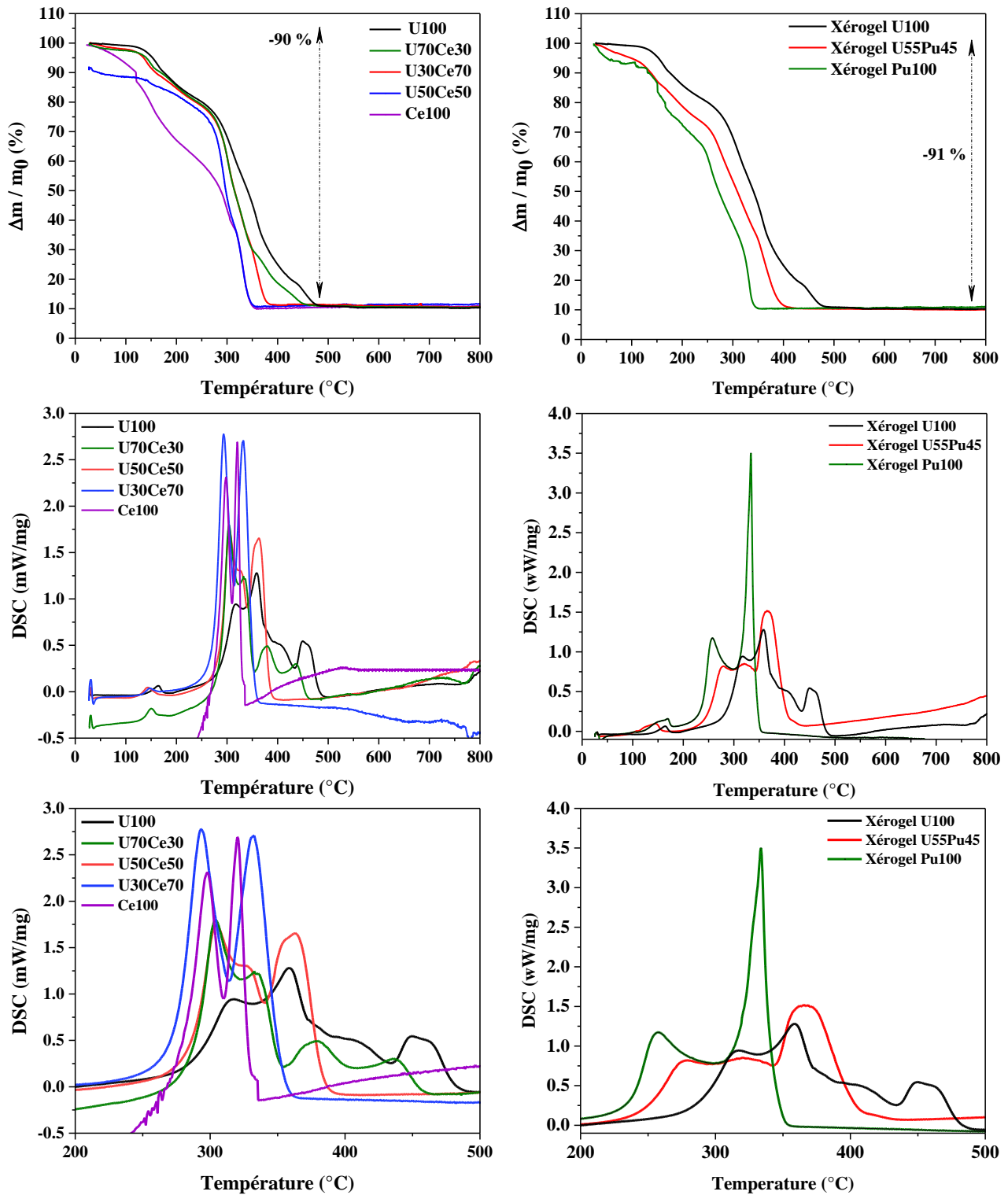
**Figure 90 : analyse thermogravimétrique du xérogel dépourvu de cation mais avec compensation de la quantité d'acide nitrique. Les échantillons ont été calcinés sous air à  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$ .**

La perte de masse correspondant à la décomposition du xérogel dépourvu de cation est de 100% laissant présager d'une combustion totale du squelette carboné une fois la température de  $550^{\circ}\text{C}$  atteinte. Aucun résidu n'a été retrouvé dans le creuset à l'issue de l'analyse. Cette perte de masse est continue de 100 à  $550^{\circ}\text{C}$  et est associée à plusieurs réactions exothermiques dont la principale se situe à  $500^{\circ}\text{C}$ . Aucun palier, supposant la formation d'un intermédiaire réactionnel stable n'est détecté.

Sur la Figure 91, à gauche sont représentées les ATG sur les xerogels au cérium, à droite celles relatives aux échantillons en plutonium, en haut, les pertes de masse, en bas les DSC associées.

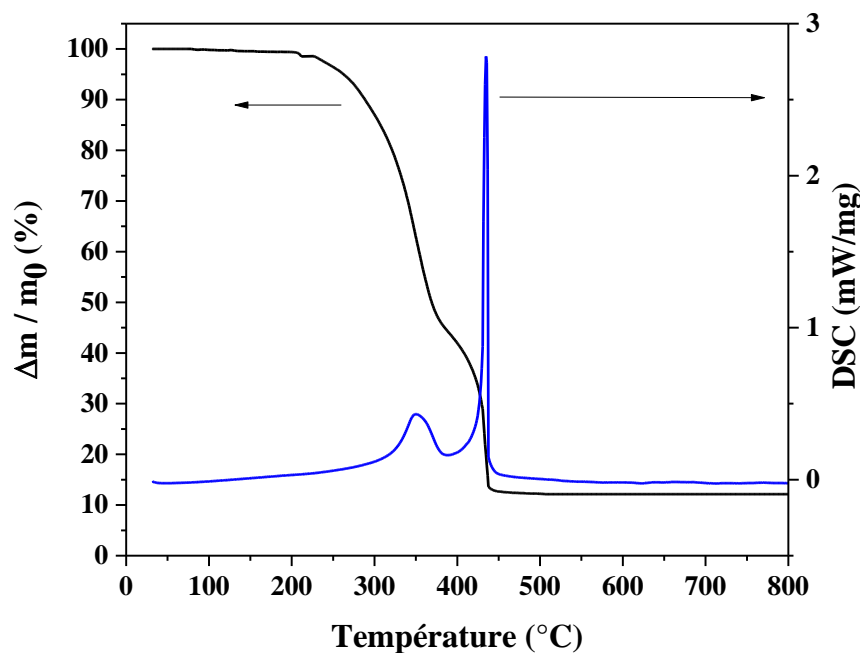
La présence de cations induit une diminution de la température finale de calcination qui est d'autant plus marquée que la teneur en cérium ou en plutonium est grande. Dans le cas de la présence de cérium, la réaction d'oxydation du Ce (+III) en Ce (+IV), très exothermique explique ce phénomène [165]. Dans le cas de la présence de Pu, bien qu'initialement à la valence +IV, il est possible que le plutonium passe transitoirement à la valence +III pour être ensuite réoxydé en Pu (+IV) lors d'une réaction exothermique, comme cela a pu être démontré lors de la calcination de l'oxalate de plutonium [166]. Pour étayer cette hypothèse, la température de la réaction exothermique principale observée sur l'ATG relative au xérogel Pu100 se situe à  $320^{\circ}\text{C}$  qui est aussi la température de dégradation de l'oxocarbonate de Pu (+III), intermédiaire identifié lors de la décomposition thermique de l'oxalate de Pu (+IV). Aucun intermédiaire réactionnel stable n'est observé par ATG du fait des réactions exothermiques qui s'enchainent. La réaction à  $150^{\circ}\text{C}$  peut, quant à elle, être attribuée à la formation de groupements anhydres d'après la littérature [158][167][168]. En effet, les groupements anhydres se forment à des températures comprises entre  $40^{\circ}\text{C}$  et  $190^{\circ}\text{C}$  [167][168]. Cependant, dans cette étude de cas, la réaction n'est pas endothermique mais exothermique. De ce fait, cette première réaction exothermique survenant à  $160^{\circ}\text{C}$  est principalement due selon certains auteurs à la décomposition de groupes terminaux de petites molécules contenant les groupements C-N, C-H et C=O [54] qui peuvent venir s'ajouter à la réaction de formation de l'anhydre. Les pertes de masse enregistrées durant ces calcinations

correspondent aux valeurs attendues d'après les quantités de matières mises en jeu. Plus précisément, la masse résiduelle est très proche de la masse d'oxyde attendu (perte de 90% de la masse).



**Figure 91 :** analyses thermogravimétriques du passage du xérogel à l'oxyde pour les échantillons U100, U70Ce30, U50Ce50 et U30Ce70 à gauche et U100, U55Pu45 et Pu100 à droite. En haut le signal ATG, au milieu et en bas, les données ATD associées aux conditions : sous air à  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ .

Dans le but d'isoler des intermédiaires réactionnels, la calcination d'un xérogel renfermant un cation présentant peu ou pas de réactions exothermiques a été réalisée. Il s'agit ici d'un xérogel renfermant du gadolinium (Figure 92).



**Figure 92 : analyse thermogravimétrique du passage du xérogel de gadolinium (Gd100) à l'oxyde. Conditions : sous air à 1°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 800°C.**

De nouveau, la perte de masse observée correspond à la perte de masse théorique liée à l'oxydation du squelette carboné. En DSC, deux réactions exothermiques peuvent être isolées, l'une à 350°C et l'autre à 430°C. Afin de dissocier les différents intermédiaires réactionnels, des calcinations successives tous les 25°C depuis 200 et jusqu'à 600°C ont été réalisées. Les produits de ces calcinations ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X sur poudre. L'ensemble des composés s'avère amorphe, aucun diffractogramme ne sera donc présenté.

### 3.2.1.2 Spectroscopie infrarouge sur les intermédiaires

Dans la littérature, des études présentant la décomposition des polyacrylates montrent notamment la formation d'anhydride suivies de la formation de cétones qui se décomposent par la suite [167][168]. Lors de l'ajout d'un cation au sein du système, certains auteurs montrent la formation de carbonates [39] dans le cas de la voie de synthèse PPM qui met en œuvre une grande quantité d'acide acrylique (environ 70% massique) [51] et dans le cas de la voie de synthèse PGM qui utilise l'acrylamide comme monomère. Il s'agit ici de rechercher des intermédiaires de la voie ADOA.

Les Figure 93 et Figure 94 présentent les spectres infrarouges des résidus de calcination de xérogels au gadolinium pour des températures comprises entre 200 et 600°C ainsi que le spectre infrarouge du xérogel non calciné.

Le début d'extinction de la bande C-O non lié sur la Figure 93 traduit un début de décarbonatation jusqu'à 300°C accompagné de la formation d'anhydride carboxylique. La bande caractéristique de la complexation du gadolinium par le squelette carboné est toujours présente.

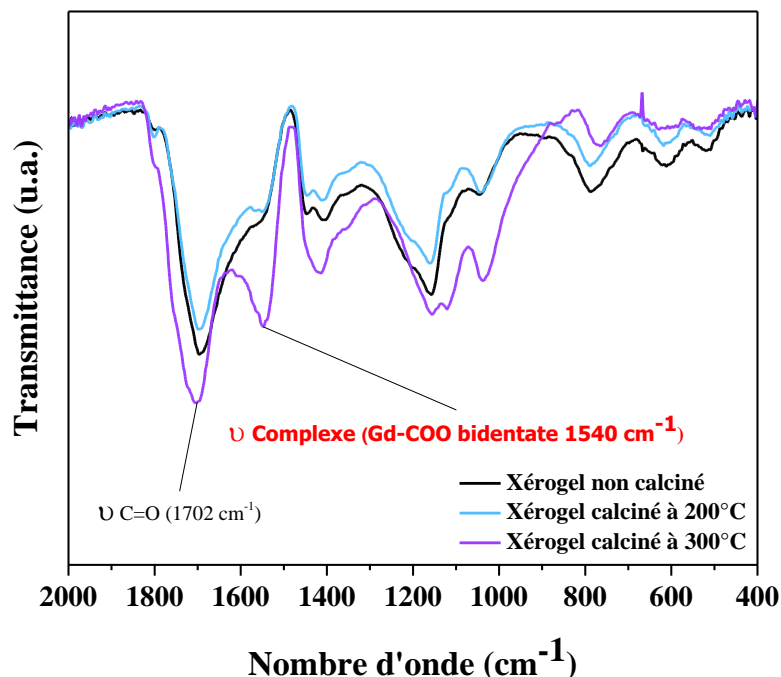


Figure 93 : spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel Gd100 calciné entre 200 et 300°C sous air. Comparaison avec le xérogel non calciné.

De 300°C à 425°C, le xérogel évolue progressivement vers la formation d'un carbonate de gadolinium pur comme en atteste la présence des cinq bandes caractéristiques de ce composé sur le résidu à 425°C (Figure 94) à 1520, 1374, 1080, 839 et 750  $\text{cm}^{-1}$  dans notre cas et en accord avec la littérature [169][170][171][172][173][174][175][176][177].

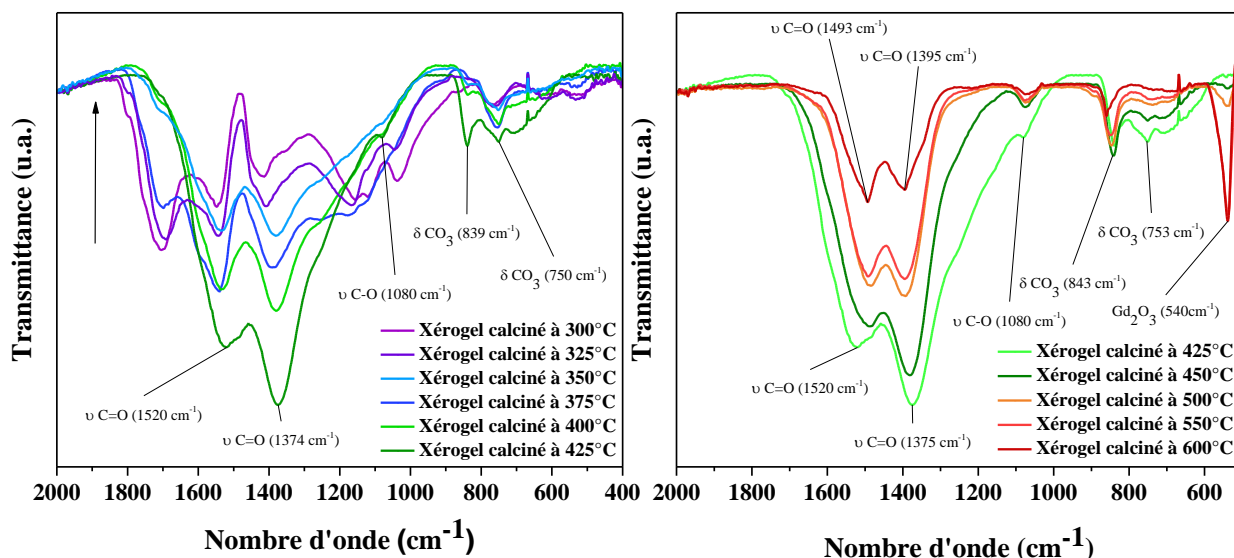
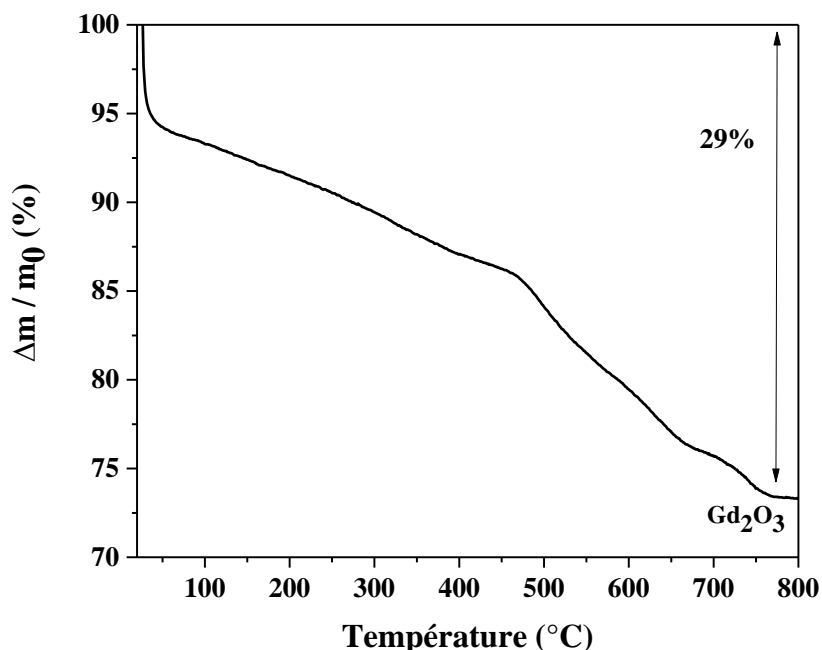


Figure 94 : à gauche les spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel Gd100 entre 300 et 425°C et à droite les spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel Gd100 entre 425 et 600°C calcinés sous air.

A partir de 425°C, le carbonate subit une combustion qui s'accompagne d'une diminution progressive des bandes C=O (à gauche les spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel Gd100 entre 300 et 425°C) pour aboutir *in fine* à un spectre caractéristique de l'oxyde  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , à 600°C. Entre temps, il est possible de discriminer les différents carbonates et oxycarbonates qui se succèdent au cours de la décarbonatation : les bandes aux nombres d'onde 1520 et 1374  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la présence du carbonate  $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$  [170][176][177],

celles aux nombres d'onde 1490 et 1395  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'oxycarbonate  $(\text{GdO}_2)\text{CO}_3$  ou  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  [165][169]. Les premières disparaissent au profit des secondes au cours de la montée en température. L'absence d'une bande à 1504  $\text{cm}^{-1}$  démontre que l'hydroxycarbonate  $\text{Gd}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$  n'est pas formé [173].

Pour confirmer la nature de l'intermédiaire présent à 425°C, une ATG a été réalisée sur celui-ci (Figure 95). Trois pertes de masse sont alors identifiables. Une première correspondant à 5% de la masse traduit une déshydratation de l'eau adsorbée lors du stockage sous air du résidu. La perte de masse qui s'en suit est associée au départ de deux molécules de  $\text{CO}_2$  pour former  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  [172]. Enfin, une dernière associée au départ d'une molécule de  $\text{CO}$  qui conduit à la formation de l'oxyde  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Il est donc possible de confirmer que l'intermédiaire réactionnel à 425°C est composé de  $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$ .



**Figure 95 : analyse thermogravimétrique sous air du résidu de calcination du xérogel contenant des cations de gadolinium à 425°C.**

Compte tenu du succès rencontré sur l'étude des intermédiaires réactionnels par suivi en spectroscopie infrarouge de résidus de calcination en montant progressivement la température, le même protocole a été conduit sur un xérogel chargé en uranium (Figure 96 pour U100), puis sur un xérogel chargé en uranium et plutonium (Figure 97 pour U55Pu45).

Dans le cas de la calcination progressive du xérogel U100, la formation du carbonate se produit à plus basse température (350°C contre 425°C pour le xérogel contenant les cations de gadolinium) mais le déroulé de la calcination suit la même progression. Les bandes caractéristiques des carbonates d'uranyle sont positionnées à 1553 et 1360  $\text{cm}^{-1}$  dans cette étude et correspondent aux valeurs attendues d'après la littérature [178]. Toutefois, deux bandes liées à la présence de groupements cétones sont observables à partir de 300°C et jusqu'à 450°C, il s'agit des bandes aux nombres d'onde 1710 et 1240  $\text{cm}^{-1}$ . La formation de cétone provient de la dégradation thermique des anhydrides carboxyliques [167][168]. Cette évolution doit donc également se produire dans les autres cas, car elle est liée à la dégradation du squelette carboné. Les nombres d'onde associés à ces bandes cétone sont proches des bandes caractéristiques des bandes liées au carbonate de

gadolinium, ce qui explique pourquoi elles ne sont pas détectées sur les spectres infrarouges des résidus gadoliniés, bien que partiellement identifiables connaissant leur probable présence.

Après la calcination à 450°C la bande caractéristique de l'uranyle à 904 cm<sup>-1</sup> disparaît pour laisser place au spectre caractéristique de l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [179], au cours de cette étude le composé UO<sub>3</sub> n'est pas observé.

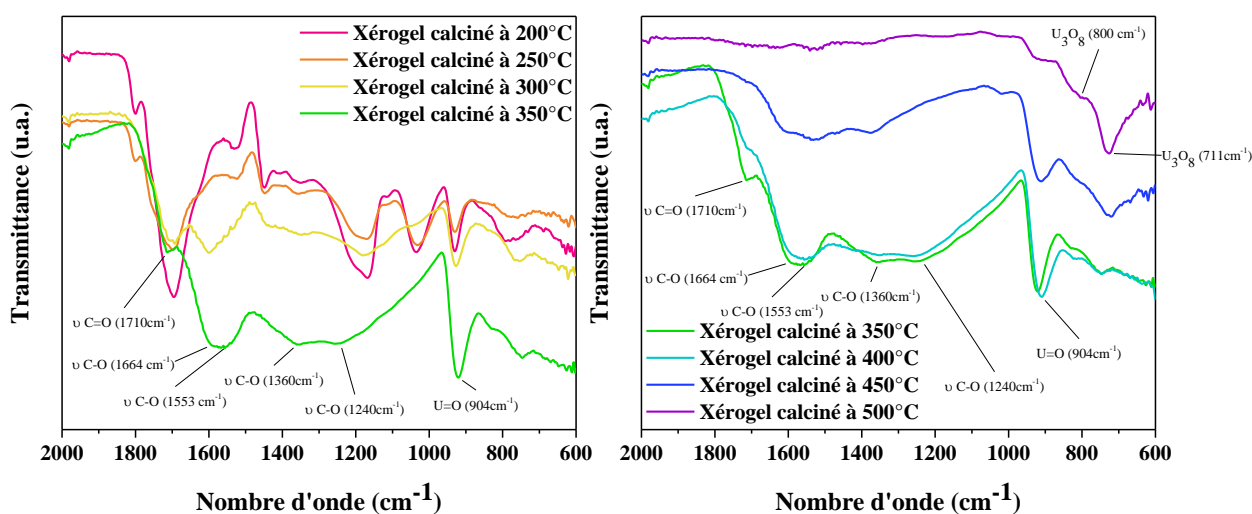


Figure 96 : spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel U100, sous air en fonction de la température.

La décarbonatation est encore plus marquée sur les spectres des résidus de xérogel U55Pu45 avec les contributions à la fois des bandes relatives aux carbonates d'uranium [178] et de plutonium. La décomposition thermique suit le même schéma réactionnel que présenté dans le cas des de Gd100 et U100 en passant par les oxycarbonates de plutonium (+IV) [166][180][181].

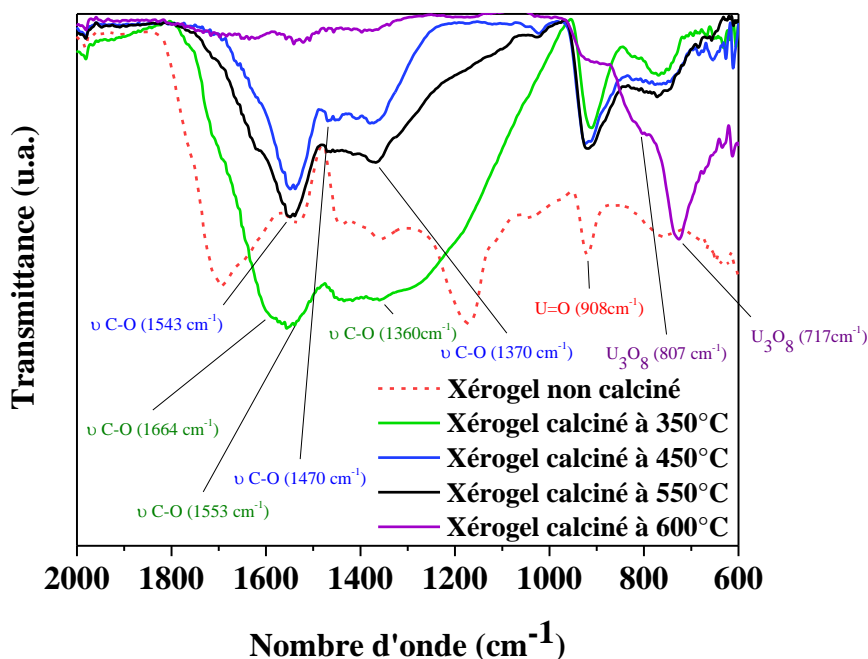


Figure 97 : spectres infrarouges des résidus de calcination du xérogel U55Pu45, sous air en fonction de la température.

Après la calcination à 550°C la bande caractéristique de l'uranyle à 908 cm<sup>-1</sup> disparaît pour laisser place au spectre caractéristique de l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [179], au cours de cette étude UO<sub>3</sub> n'est pas obtenue. En infrarouge, l'oxyde de PuO<sub>2</sub> ne présente aucun signal [166].



### 3.2.1.3 Analyse des gaz émis lors de la calcination

Les gaz émis lors de la calcination du xérogel ont été analysés uniquement dans le cas du système inactif Ce100. Les gaz ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats sont présentés Figure 98. La calcination s'est déroulée sous air reconstitué ( $N_2/O_2$  80/20) suivant une rampe en température de  $2^\circ C \cdot min^{-1}$  jusqu'à  $500^\circ C$  avec un palier d'1 h 40 à la température maximale.

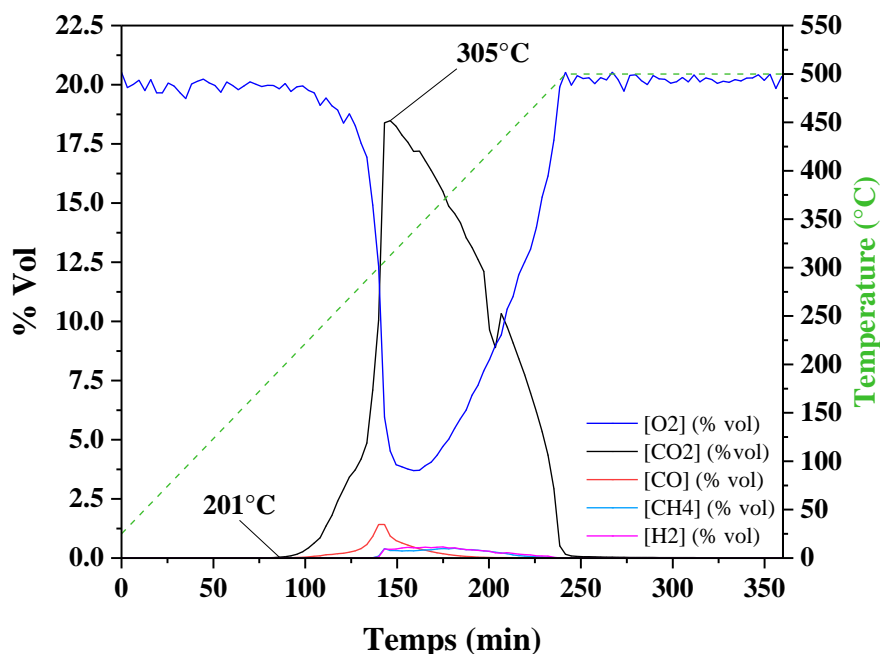


Figure 98 : suivi des gaz émis en fonction de la température de calcination du xérogel Ce100.

Le mélange de gaz produit pendant la calcination est majoritairement constitué de dioxyde de carbone dont l'émission continue débute à  $200^\circ C$  pour atteindre un pic à  $300^\circ C$ . Lors de ce pic d'émission, un dégagement de monoxyde de carbone est également détecté, suivi d'une très faible émission de méthane et d'hydrogène. En plus de l'émission quantifiable de ces gaz, d'autres gaz très minoritaires, dont la quantité produite ne peut être mesurée, sont générés :  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  et  $N_2O$ . Ce dernier traduit la dégradation des groupements amides du réticulant. Pour rappel, la quasi-totalité des nitrates mis en jeu lors de la synthèse est évaporée sous forme d'acide nitrique pendant l'étape de déshydratation du gel. Une infime quantité de  $NO_2$  est également détectée mais non quantifiable, provenant quant à elle de la dégradation des derniers groupements nitrate. Toutefois, il convient de préciser qu'en tenant compte de la quantité d'amides dans le xérogel provenant du réticulant, la quantité de gaz azoté détectée est déficitaire laissant supposer qu'ils n'ont pas tous été inventoriés (manque de 75% de gaz azotés). Il est possible d'affirmer l'absence de production de composés cyanurés. L'analyse du  $NO$  n'a pas pu être réalisée avec les moyens disponibles. Il est probable que l'azote manquant au bilan puisse être sous cette forme comme cela est expliqué par G. Godeau [182]. En effet, il a pu démontrer la production majoritaire de monoxyde d'azote par les réactions d'oxydoréduction entre l'azote et les composés carbonés dans le cadre de la calcination de polyamides. La génération de  $N_2$  et de  $NH_3$  ne peut pas non plus être exclue. L'utilisation d'un spectrophotomètre infrarouge en phase gazeuse permettrait d'éclaircir totalement ce point.



L'émission de l'ensemble de ces gaz s'accompagne tout naturellement d'une consommation de l'oxygène due à la combustion du squelette carboné. Pour éviter la formation d'hydrocarbures, certes minoritaires, une calcination sous air enrichi en oxygène serait appropriée.

### 3.2.1.4 Diffraction des rayons X en température sur le xérogel

Afin de déterminer la température minimale de formation de l'oxyde et de mettre en évidence de possibles intermédiaires réactionnels cristallisés, une analyse par diffraction des rayons X en température a été conduite sur un échantillon de xérogel Ce100 broyé (Figure 99). Aucun intermédiaire réactionnel n'a pu être observé. L'oxyde de cérium apparaît à très faible température, dès 300°C. Cette faible température est probablement la conséquence de l'exothermicité du passage de Ce (+III) à Ce (+IV).

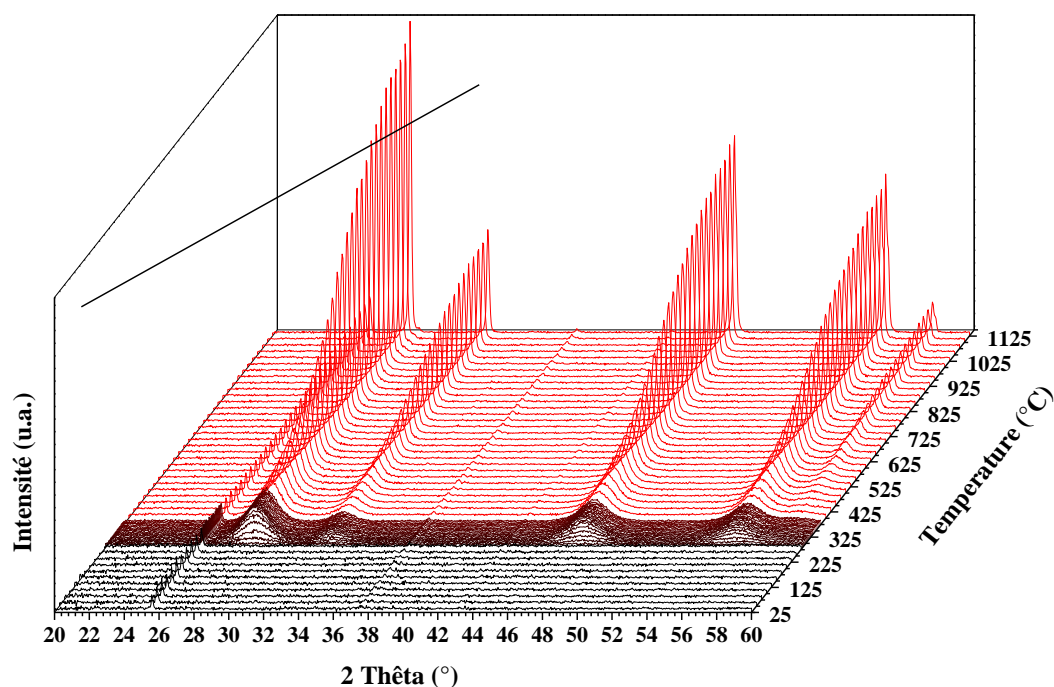
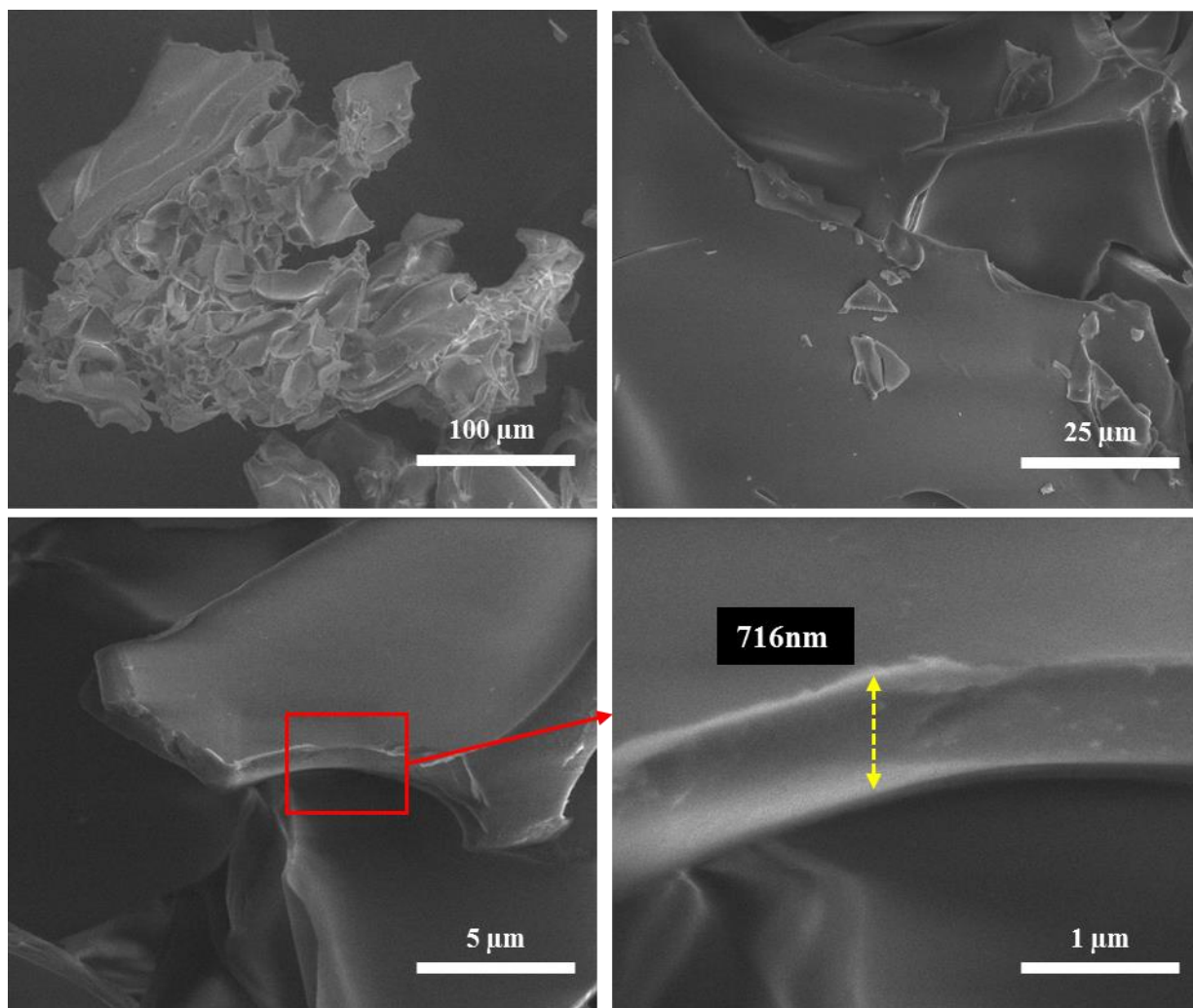


Figure 99 : diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température lors du passage du xérogel à l'oxyde avec un pas de 25°C, enregistrements pour 2 thêta allant de 20° à 60° par pas de 1° toutes les ½ seconde.

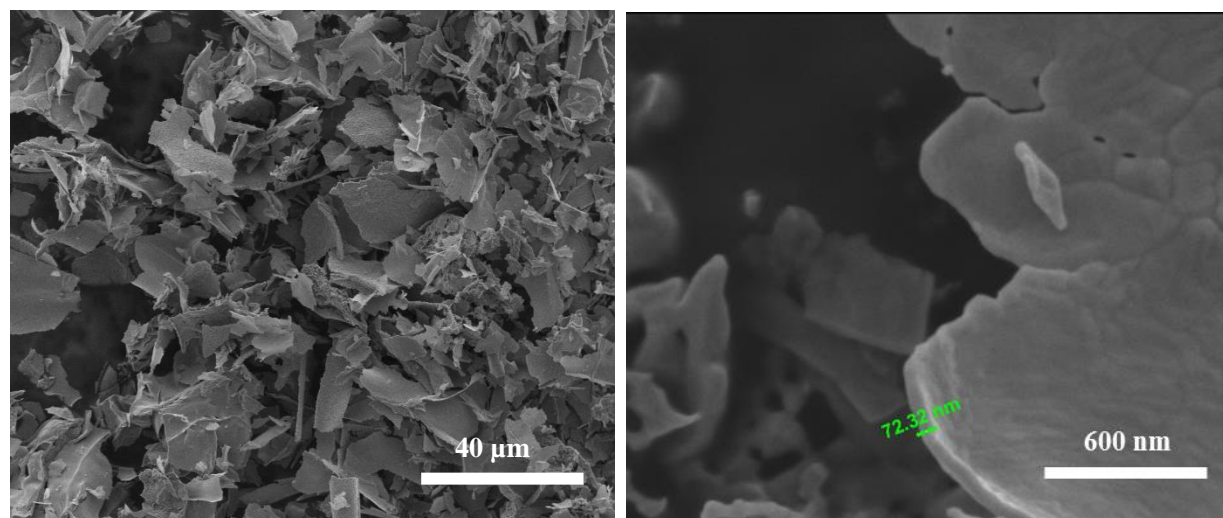
### 3.2.1.5 Morphologie du xérogel

Les Figure 100 et Figure 101 présentent, respectivement, les morphologies du xérogel U100 et de l'oxyde  $U_3O_8$  résultant de la calcination du premier. Les micrographies ont été obtenues au moyen d'un MEB en mode environnemental.

La morphologie du xérogel, se caractérise sous forme d'une mousse aérée. En effet, elle est composée de parois fines au sein desquelles des cavités sont présentes. Ceci peut être expliqué par le fait que lors de la déshydratation du gel des bulles de gaz restent emprisonnées dans la structure carbonée du xérogel formant ces cavités d'une centaine de micromètres. A la vue de cette morphologie, il est probable que la morphologie de l'oxyde final de type 2D soit héritée de la structure du xérogel, les cations tapissant les parois des cavités micrométriques pour, *in fine*, former des feuilletts après décomposition thermique et conversion. Les feuilletts du xérogel sont plus épais que ceux de l'oxyde du fait de la disparition du squelette carboné. En effet, 90% de la matière du xérogel disparaît lors de la calcination et l'épaisseur s'en voit réduite d'autant.

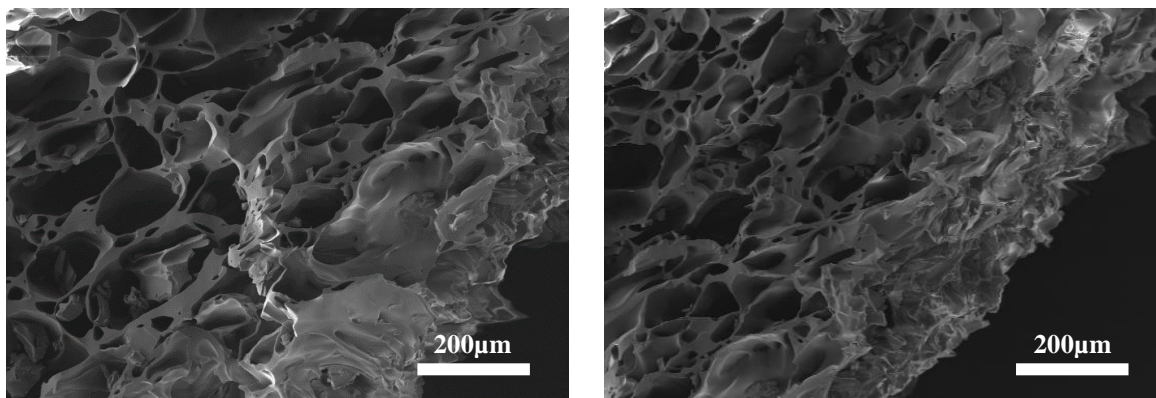


**Figure 100 : micrographies (MEB) en mode environnemental du xérogel U100.**



**Figure 101 : micrographies (MEB) en mode électrons secondaires de l'oxyde  $U_3O_8$  obtenu après calcination sous air à  $800^\circ C$  du xérogel U100.**

Cette morphologie est indépendante des cations et des rapports cationiques mis en jeu comme le montre la Figure 102 relative à morphologie du xérogel U/Pu. En ce qui concerne la morphologie des xérogels U/Ce à différentes teneurs, celle-ci n'est pas modifiée (Annexe 6).



**Figure 102 : micrographies (MEB) mode électrons secondaires du xérogel U55Pu45.**

### **3.2.2. Proposition d'un mécanisme réactionnel de calcination**

Comme l'ont montré les études en XAS et la spectroscopie infrarouge, les cations sont complexés par les fonctions carboxyliques du xérogel. Au cours de la montée en température, la formation d'anhydres carboxyliques a été mise en évidence. Ceux-ci se décomposent en cétones qui finissent par être calcinées en formant du  $\text{CO}_2$ , tout comme le reste du squelette carboné. L'amide du réticulant est quant à lui décomposé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ . Transitoirement, les cations se retrouvent complexés sous forme de carbonates qui évoluent vers l'oxyde en passant par une étape correspondant à la formation d'oxycarbonates. Suivant les cations mis en jeu, des réactions exothermiques peuvent modifier l'enchaînement de ces étapes et conduire à la formation de l'oxyde de manière prématurée, cas du Ce et du Pu. Si le passage Ce (+III) à Ce (+IV) est attesté par le XANES, dans le cas du plutonium, le passage transitoire en Pu (+III) n'a pu être relevé de manière évidente mais l'exothermicité observée sur les échantillons plutonifères ne peut s'expliquer que par un passage de Pu (+III) à Pu (+IV) comme il a été attesté dans le cadre de la calcination des oxalates de plutonium (passage par un oxycarbonate de Pu (+III)).

### **3.3. CONCLUSION SUR LA PHENOMENOLOGIE DE LA VOIE ADOA**

La Figure 103 résume la compréhension des phénomènes intervenant dans la voie de conversion ADOA. Cette étude permet d'élucider les mécanismes des voies de synthèse par encapsulation d'une solution cationique dans un polymère, jusque-là très peu documentés comme l'a montré l'étude bibliographique. Ainsi, bon nombre d'auteurs supposent la nécessité de l'ajout d'un complexant à la solution cationique, cette étude permet d'en montrer l'inutilité, l'acide acrylique jouant également ce rôle. Etant donné qu'aucun groupement nitrate n'est présent dans la sphère de coordination des cations dans le gel et que les groupements nitrates sont évacués très tôt dans la synthèse, l'appellation « dénitration » de cette voie est en fait injustifiée. Cette étude montre également l'existence d'un intermédiaire carbonate au cours de la calcination. Concernant les gaz émis lors de la calcination du xérogel, leur toxicité ou réactivité n'est pas préjudiciable pour la sûreté du procédé. La morphologie sous forme de feuillets 2D caractéristique de ces voies de synthèse s'explique par la structure même du xérogel sous la forme de larges cavités délimitées par des parois acrylates sur lesquelles sont complexés les cations observés en microscopie électronique à balayage. Lors de la calcination, la structure s'effondre pour former des feuillets d'une trentaine de micromètres de longueur sur une épaisseur de la taille d'une cristallite soit 80 à 100 nm, tels des cendres. Cette structure confère une extrême volatilité des poudres oxyde produites.

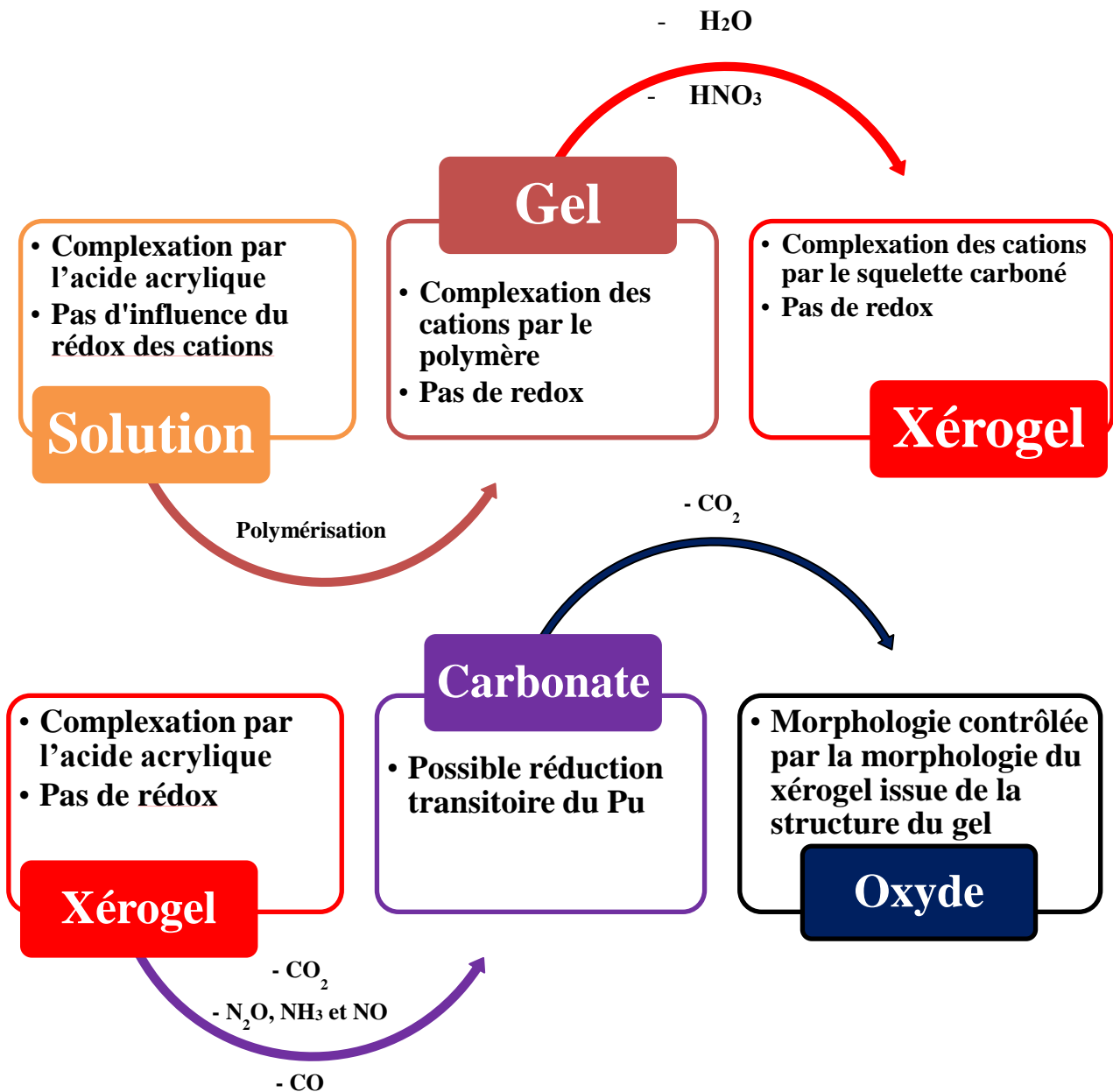


Figure 103 : schéma récapitulatif de la phénoménologie de la voie de synthèse ADOA.

Comme cela a été précisé, la morphologie en 2D des oxydes produits n'est pas compatible avec les procédés de mise en forme des combustibles nucléaires par les voies de pressage/frittage couramment utilisées. La volatilité est également un problème pour la sûreté/sécurité des installations et du personnel en raison d'un risque élevé de dissémination de particules radioactives. Il convient donc de rechercher une solution pour faire évoluer cette morphologie vers des poudres directement utilisables pour fabrication de pastilles notamment par pressage.





# CHAPITRE 4. OPTIMISATION DE LA VOIE DE SYNTHÈSE ADOA

## 4.1. OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE EN INACTIF

L'ensemble des études d'optimisation a été réalisé en laboratoire inactif sur des systèmes lanthanides.

Le principal objectif des ajustements réalisés cherche à modifier la morphologie de l'oxyde final afin de rendre ce dernier plus apte à la fabrication de pastilles de combustible. Dans un premier temps, des synthèses ont été effectuées en faisant varier le monomère pour déterminer si la nature du monomère utilisé pouvait avoir une incidence sur la morphologie de l'oxyde obtenu. Il en a été de même pour le réticulant et le complexant. Dans un second, temps et toujours dans le but de modifier la morphologie des oxydes obtenus, l'ajout au système d'un additif organique de type polymère a été testé.

Enfin, une minimisation de la quantité de matière organique mise en jeu dans la synthèse a été entreprise notamment en modifiant l'initiateur de polymérisation. Cette minimisation a pour objectif principal la réduction des coûts de synthèse et des volumes de CO<sub>2</sub> émis.

### 4.1.1. Influence du choix du monomère et du réticulant

Cette première approche s'inspire de l'étude de A. Tarancón *et al.* [56] qui indique que la substitution de l'acrylamide par l'acide méthacrylamide modifie la morphologie des oxydes LaFeO<sub>6</sub> obtenus dans le cadre d'une étude pour des matériaux de pile à combustible.

#### 4.1.1.1 Nature du monomère

Cinq monomères ont été testés afin de déterminer leur impact sur la morphologie des oxydes obtenus (Figure 104). Les différents monomères essayés ont été utilisés avec le réticulant MBAM dans des proportions 20/1. La gélification a été induite à chaud (100°C) par le peroxyde d'hydrogène. L'ensemble des monomères testés ne présente pas de danger pour l'homme et sont produits industriellement en grandes quantités pour d'autres applications. L'acrylamide n'a pas été testé du fait de sa toxicité.

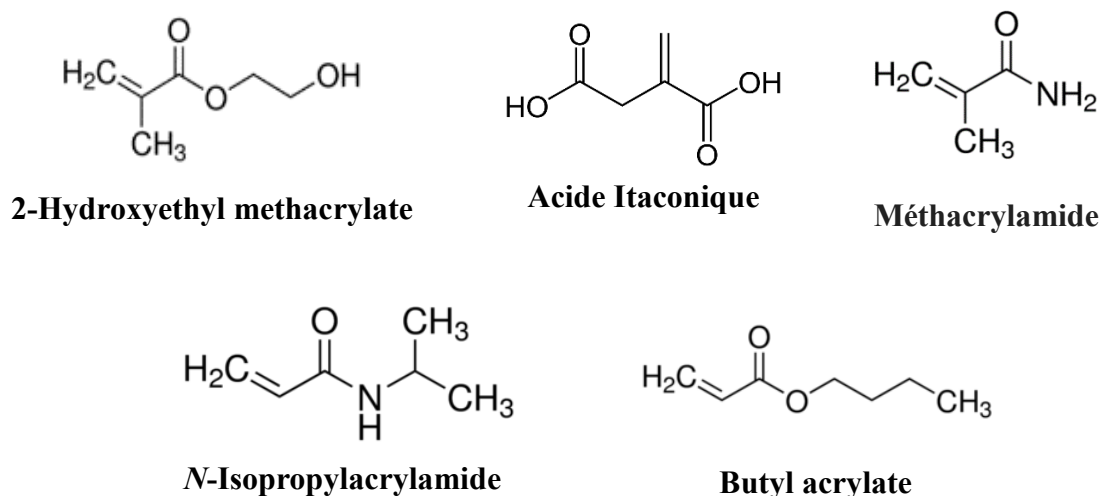
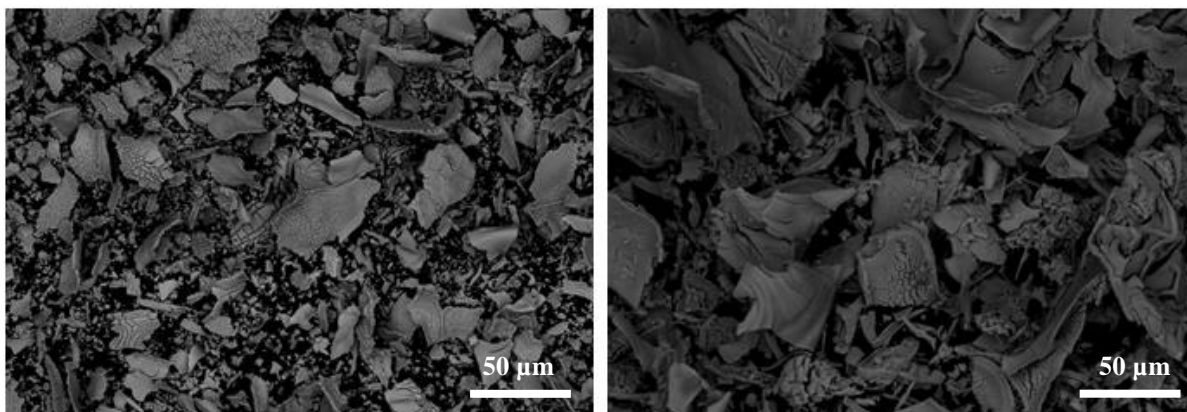


Figure 104 : liste des monomères essayés pour la réalisation de la synthèse.

A l'issue de ces essais, le butyl acrylate et l'acide itaconique n'ont pas formé de gel et l'utilisation du N-isopropylacrylamide nécessite le doublement de la quantité de monomère pour obtenir la gélification. Seuls le méthacrylamide et le 2-Hydroxyethyl methacrylate forment des gels dans les conditions de référence. Cependant, contrairement aux conclusions de A. Tarancón *et al.* [29], la substitution du monomère ne conduit pas à un changement de morphologie qui reste sous la forme de feuillets 2D (Figure 105).

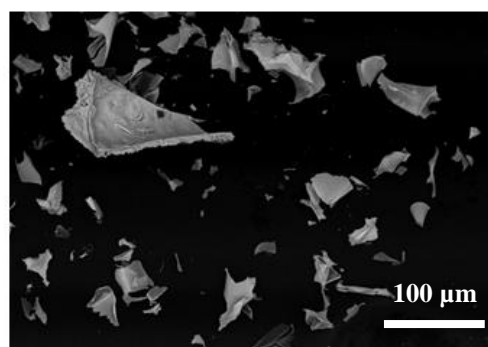
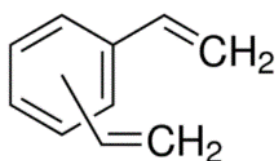


**Figure 105 : micrographies (MEB) en mode électrons rétrodiffusés des oxydes  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  en fonction du monomère utilisé a) méthacrylamide et b) le 2-Hydroxyethyl methacrylate.**

L'acide acrylique, qui est le monomère le plus simple parmi ceux testés, sera alors conservé, ce qui pourra s'avérer avantageux lors de la calcination du point de vue des gaz émis.

#### 4.1.1.2 Nature du réticulant

Dans la littérature, il est fait référence que d'un seul réticulant pour ce type de synthèse, le MBAM. L'influence de la nature du réticulant sur la morphologie finale a été entrepris via la substitution du MBAM par le di-vinyle benzène. Ce dernier est également employé pour la formation du polyacrylate utilisé dans les synthèses faisant intervenir des résines échangeuses d'ions (procédé WAR (*Weak Acid Resin*))) pour la formation d'oxydes mixtes de la famille des  $U_{1-x}Am_xO_{2-\delta}$  [183][184][185]. L'utilisation de ce réticulant n'a pas perturbé l'étape de gélification.



**Figure 106 : illustration du di-vinyle benzène et micrographie (MEB) en mode électrons rétrodiffusés de l'oxyde  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  en utilisant le di-vinyle benzène comme réticulant.**

L'utilisation du di-vinyle benzène comme réticulant ne modifie pas la morphologie des oxydes, qui restent sous la forme de feuillets 2D de la taille d'une centaine de nanomètres (Figure 106). Par conséquent, le MBAM étant de composition chimique plus simple sera conservé.

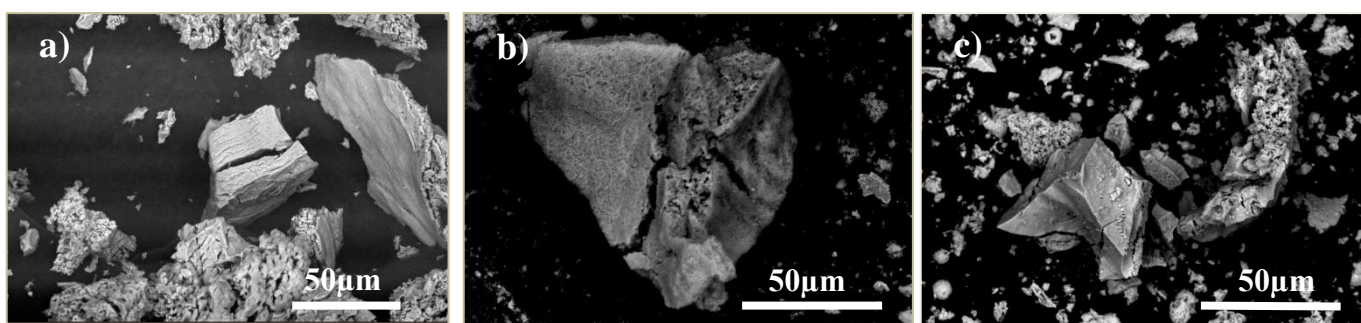
#### 4.1.2. Ajout d'un polymère (modification de la morphologie)

Les précédents essais de modification de la morphologie par variation du monomère ou du réticulant se sont avérés inefficaces. Les caractérisations des xérogels ont montré que leur organisation se présente sous la forme de parois très espacées visibles par microscopie (Figure 102). Or la morphologie de l'oxyde résulte de la morphologie du xérogel. Il convient donc de rechercher des additifs capables de combler ces interstices ou de réduire leur taille pour modifier la morphologie du xérogel et donc de l'oxyde. L'étude s'est rapidement portée sur l'ajout d'agents organiques de type polymère. Le Tableau 27 récapitule l'ensemble des polymères évalués. L'ajout du polymère s'effectue dans la phase aqueuse, pour 100 mL, 30 g de polymère sont ajoutés.

**Tableau 27 : liste des polymères testés dans l'objectif de modifier la morphologie de l'oxyde final.**

NOM	Adjuvant	Formation du Gel et du xérogel	Modification de la morphologie
$Ce_{0,9}Gd_{0,10}O_{1,95}$	Polyéthylène	non	non
$Ce_{0,9}Gd_{0,10}O_{1,95}$	Polyvinylealcool	non	non
$Ce_{0,9}Gd_{0,10}O_{1,95}$	Pluronic® L - 35	oui	oui (3D)
$Ce_{0,9}Gd_{0,10}O_{1,95}$	Pluronic® L - 64	oui	oui (3D)
$Ce_{0,9}Gd_{0,10}O_{1,95}$	Pluronic® P- 123	oui	oui (3D)
$Ce_{0,9}Gd_{0,10}O_{1,95}$	Kolliphor® P - 188	oui	non

Certains polymères ont induit une modification de la morphologie notamment les pluronic® L35, L64, P123 (Figure 107). La morphologie passe de feuillets 2D fins de l'ordre d'une centaine de nanomètres à des blocs massifs 3D (Figure 107).



**Figure 107 : micrographies (MEB) en mode électrons rétrodiffusés des oxydes obtenus par la voie de synthèse avec ajout de polymère a) L35, b) L64 et c) P123.**

Cette morphologie 3D est davantage marquée avec l'utilisation du P123 ( $M_n = 5800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), c'est pourquoi cet additif a été sélectionné pour l'optimisation de la voie de synthèse.

Enfin, une étude de minimisation de la quantité d'additif nécessaire a été entreprise permettant de réduire la quantité de polymère (P123) à ajouter dans la phase aqueuse à 10 g pour 100 mL.



### 4.1.3. Modification de l'initiateur

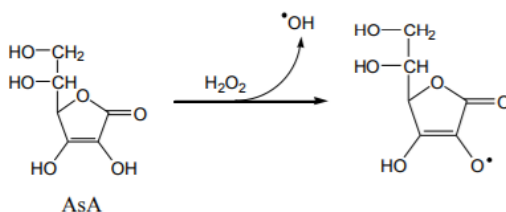
Le choix de modifier l'initiateur a été dicté par la volonté de diminuer la quantité d'agents organiques mis en œuvre pour la gélification. Cette quantité est définie par le rapport  $v_A/v_H$  (Équation 10).

$$\frac{v_A}{v_H} = \frac{\text{volume d'acide acrylique}}{\text{volume d'eau}} \times 100$$

**Équation 10 : définition du rapport  $v_A/v_H$  qui traduit la quantité d'agents organiques dans la synthèse.**

Le rapport  $v_A/v_H$  utilisé dans la synthèse ADOA (CHAPITRE 2) est de 30% et il ne peut pas être réduit en dessous de 15% en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme initiateur. Les auteurs H. S. Isbell *et al.* font un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide ascorbique dans les proportions 2 ascorbate pour 1 peroxyde d'hydrogène [186]. Il s'en suit une réaction de formation de radicaux ascorbate (Figure 108) qui permettent l'initiation de la polymérisation. Ce nouvel initiateur a été testé avec succès pour la synthèse de  $Ce_{0,9}Gd_{0,10}O_{1,95}$ .

L'utilisation de cet initiateur a permis une forte diminution du rapport  $v_A/v_H$  pour atteindre 3%, réduisant ainsi très fortement la quantité de matière organique impliquée dans la synthèse.

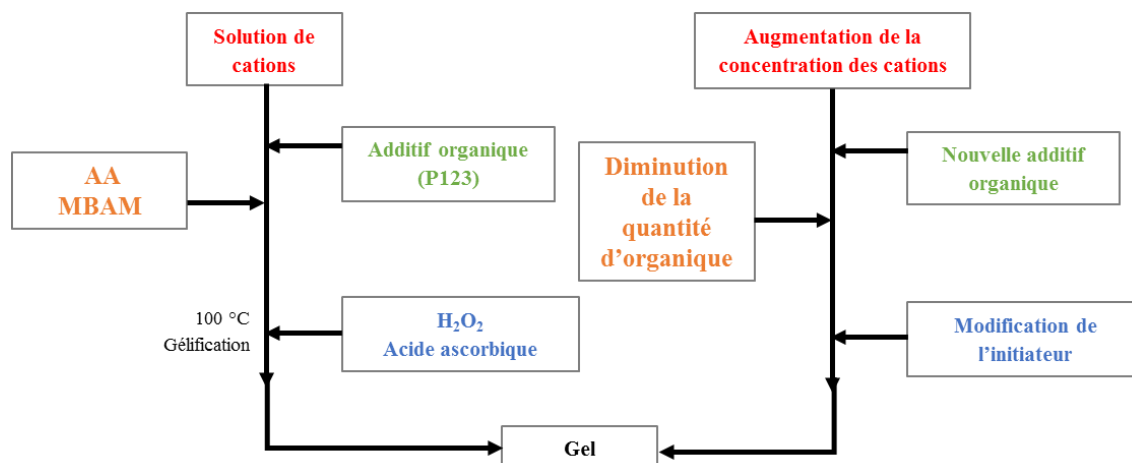


**Figure 108 : mécanisme réactionnel de formation de radicaux ascorbate.**

L'inconvénient de l'utilisation de cet initiateur est son « cycle de vie » : en effet, son efficacité, maximale 15 min après que le mélange acide ascorbique/peroxyde d'hydrogène ait été réalisé, est limitée dans le temps.

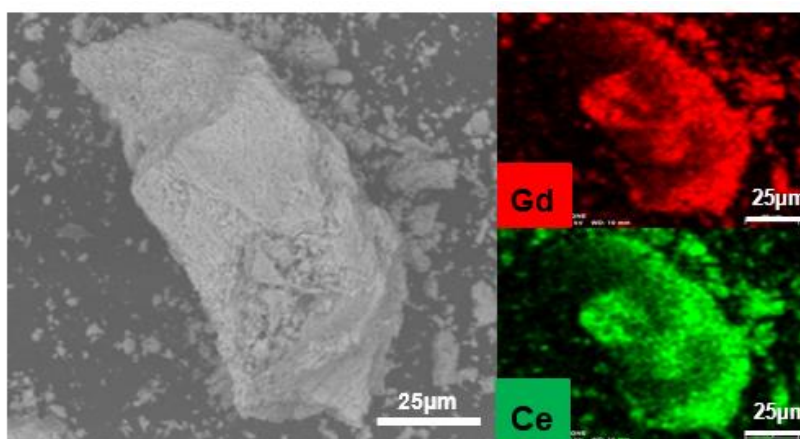
### 4.1.4. Synthèse optimisée pour la transposition à la synthèse des oxydes d'actinides

Le choix de la synthèse optimisée appliquée au système (U/Pu) est un couplage des différentes améliorations décrites précédemment. Le schéma de synthèse est décrit Figure 109.



**Figure 109 : schéma générique de la synthèse optimisée avec l'ensemble des améliorations étudiées précédemment appliquée à la synthèse d'oxydes d'actinides.**

La nouvelle voie de synthèse débute tout comme la voie de synthèse de référence par la préparation de deux solutions distinctes : la première, dite organique est composée d'acide acrylique et de MBAM dans les proportions 20/1. La seconde solution, dite aqueuse, est composée des cations en concentration respectant les concentrations en sortie de l'étape d'extraction liquide/liquide du procédé PUREX, en acide nitrique ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ), dépourvue de complexant, auxquels sont ajoutés du P123 à hauteur de 10% volumique. Dans cette synthèse, le pourcentage molaire est de 3% organique pour 97% aqueux. Ces deux solutions sont mélangées jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. La montée en température de cette solution sur plaque chauffante jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  puis l'ajout d'une goutte ( $10 \mu\text{L}$ ) de mélange de peroxyde d'hydrogène à 30% et d'acide ascorbique initie la gélification. L'ensemble des étapes nécessaires à la suite de la synthèse reste inchangé par rapport à la synthèse ADOA décrite au CHAPITRE 2. Cette voie de synthèse optimisée est validée par un essai de synthèse de cérine gadolinée. L'oxyde ainsi obtenu après calcination à  $800^\circ\text{C}$  développe une surface spécifique de  $5,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Sa morphologie se présente bien sous la forme d'agglomérats mous 3D, parfaitement homogènes et d'environ  $50 \mu\text{m}$  (Figure 110).



**Figure 110 : micrographies (MEB) en mode électrons rétrodiffusés de l'oxyde  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  obtenus par la nouvelle voie de synthèse.**

Cet essai permet donc de valider les paramètres de synthèse qui seront appliqués à la synthèse des oxydes d'actinides.

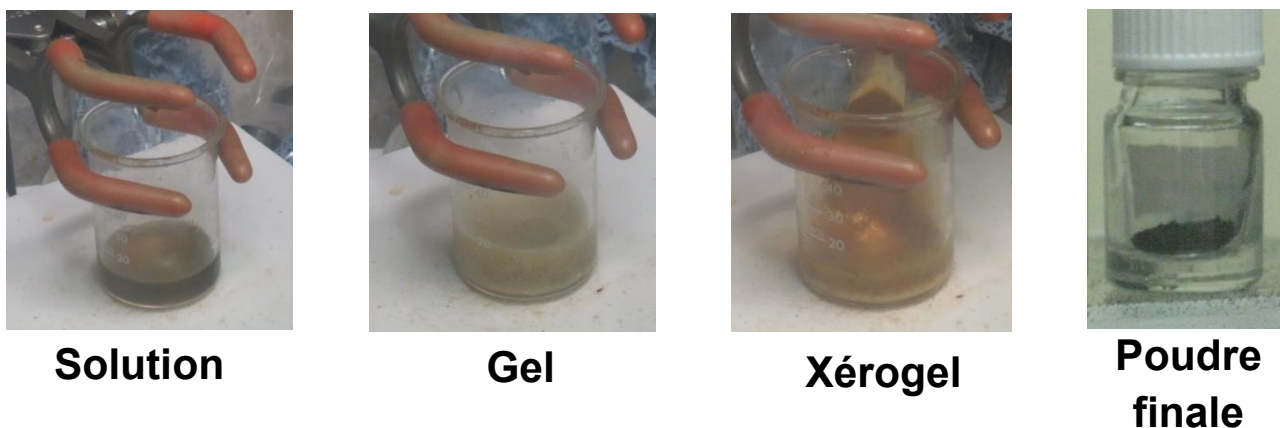
Cette voie de synthèse sera appelée par la suite « ADOA optimisée ».

## 4.2. TRANSPOSITION DES AMELIORATIONS AUX SYSTEMES U/Pu

### 4.2.1. Description de la synthèse ADOA optimisée appliquée aux systèmes à base d'actinides

La synthèse en actif se déroule dans les mêmes conditions que celles décrites Figure 109. Six oxydes ont été synthétisés, quatre  $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ , avec des teneurs en plutonium  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 20\%$  at,  $25\%$  at,  $50\%$  at,  $75\%$  at et en plus des oxydes simples  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ , en gardant constant les proportions en acide acrylique, MBAM et P123.

Les différentes étapes de la formation du gel à la calcination sont présentées Figure 111. La préparation de la solution aqueuse débute par la dissolution de nitrate d'uranyle dans une solution d'acide nitrique, étape suivie de l'ajout d'une solution contenant le plutonium, effectué en suivant les rapports stœchiométriques des oxydes visés. La concentration finale des cations est de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et la concentration finale en ions nitrate est de  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . A cette solution est ajouté le P123 dans une proportion de  $10\%_{\text{vol}}$ . Aucune précipitation n'est alors observée après cet ajout.

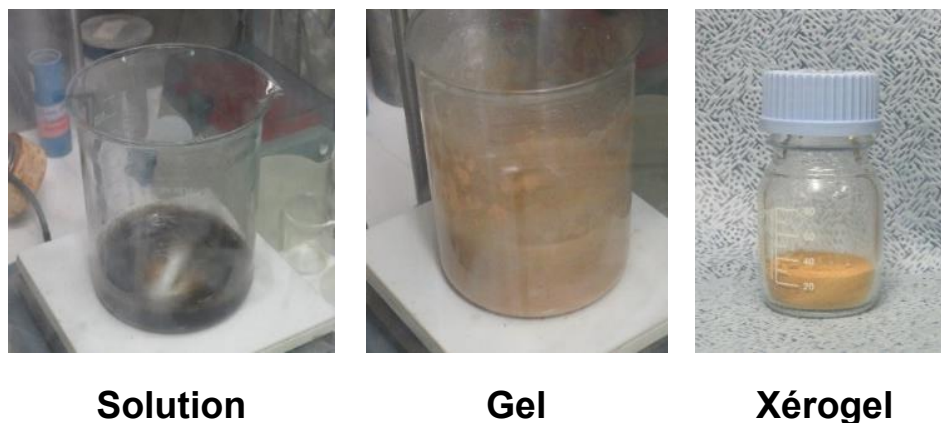


**Figure 111 : photographies reprenant les différentes étapes de la synthèse en actif pour 0,5 g de poudre d'oxyde d'actinides.**

La solution contenant le monomère (acide acrylique) et le réticulant (MBAM) est préparée dans les proportions AA/MBAM de 20/1, qui sont les mêmes proportions que celles présentées CHAPITRE 2.

Lors de l'ajout du mélange AA/MBAM à la solution d'actinides, celle-ci rougit ce qui suggère une complexation des cations par l'AA ou le MBAM. La solution est ensuite chauffée sur plaque chauffante jusqu'à ébullition. Dès que l'ébullition est atteinte, un ajout de 25  $\mu\text{L}$  d'une solution de peroxyde d'hydrogène (30% sans stabilisant) mélangé à de l'acide ascorbique sont introduits. Dans un premier temps, la solution devient grise puis une seconde goutte du mélange peroxyde d'hydrogène/acide ascorbique est ajoutée. La solution redevient alors rouge puis gélifie. Ce phénomène est similaire à celui observé lors de la synthèse de référence. Le gel ainsi obtenu est séché sur plaque chauffante (200°C de consigne) pour former le xérogel (Figure 111). Le xérogel est enfin calciné sous air à 800°C pendant 2 h, puis sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (95/5%) à 800°C pendant 2 h pour former l'oxyde mixte  $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ .

Dans l'objectif de réaliser des essais de fabrication de pastilles, un lot de 15 g de poudre d'oxyde mixte à 20% at de plutonium a été synthétisé en utilisant la voie ADOA optimisée. Le développement ayant été effectué sur des lots de 0,5 g, il s'agit donc d'effectuer un changement d'échelle (x 30). Les différentes étapes de la formation du gel à la calcination sont présentées Figure 112.



**Figure 112 : photographies prises lors de la synthèse du lot de 15 g d'oxyde de type  $\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ .**

La synthèse a été réalisée avec succès permettant l'obtention de 14,915 g pour les 15,000 g visés (Figure 112). De très faibles pertes proviennent des transferts entre les différentes verreries utilisées lors de la synthèse jusqu'aux calcinations expliquant cet écart.

Ainsi, la faisabilité de la synthèse d'un lot de 15 g d'oxyde d' $U_{0,8}Pu_{0,2}O_{2\pm\delta}$  par l'application de la voie de synthèse ADOA optimisée a été démontrée.

Le Tableau 28 récapitule l'ensemble des échantillons produits dans l'objectif de démontrer l'étendue des possibilités de la voie ADOA optimisée sur le système U/Pu en particulier. Les caractérisations menées pour la compréhension de la synthèse et présentées dans ce chapitre ont été conduites sur ces mêmes échantillons. L'ensemble des caractérisations est comparé avec les résultats sur la voie de synthèse ADOA non optimisée afin de déceler des différences.

**Tableau 28 : nomenclature des échantillons utilisés pour la voie ADOA optimisée.**

Composition	Nom dans l'étude	Oxyde visé
100 % d'uranium	U100NEW	$UO_{2\pm\delta}$
80% d'uranium - 20% plutonium	U80Pu20NEW	$U_{0,8}Pu_{0,2}O_{2\pm\delta}$
75% d'uranium - 25% plutonium	U75Pu25NEW	$U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$
50% d'uranium - 50% de plutonium	U50Pu50NEW	$U_{0,5}Pu_{0,5}O_{2\pm\delta}$
30% d'uranium - 70% de plutonium	U25Pu75NEW	$U_{0,25}Pu_{0,75}O_{2\pm\delta}$
100% de plutonium	Pu100NEW	$PuO_2$

#### 4.2.2. Résultats et comparaison des voies ADOA et ADOA optimisée jusqu'à la formation du xérogel

Comme dans le cas de la synthèse ADOA, chacun des états intermédiaires (solution, gel, xérogel et oxyde) sont caractérisés en utilisant les mêmes techniques. Toutefois, lorsque les caractérisations ne présentent pas de différences avec les résultats obtenus sur les intermédiaires de la voie ADOA, seule une conclusion est présentée, les résultats quant à eux sont renvoyés en annexe par soucis de concision.

##### 4.2.2.1 Spectrophotométrie UV-visible

La solution contenant les cations U (+VI) et Pu (+IV), l'acide nitrique et le P123 a été caractérisée par spectrophotométrie UV-visible (Figure 113). Ce milieu, très différent de celui des étalons utilisés pour simuler le spectre expérimental, ne permettra pas l'analyse précise des concentrations de chaque élément. Toutefois, le rapport Pu/U+Pu peut être déterminé avec une assez bonne précision jusqu'à 50% at. Pour une teneur à 75% at, cette analyse semble sous-estimer la teneur en Pu de la solution lorsqu'elle est en présence de P123.

Initialement, avant l'ajout de P123, la solution d'actinides contient du Pu (+IV) et du Pu (+VI). Or, sur le spectre de la solution contenant également du P123, aucune trace de Pu (+VI) n'est détectée. Ceci met en évidence sa réduction en Pu (+IV) par le P123. Cependant, le mécanisme de réduction reste à déterminer.

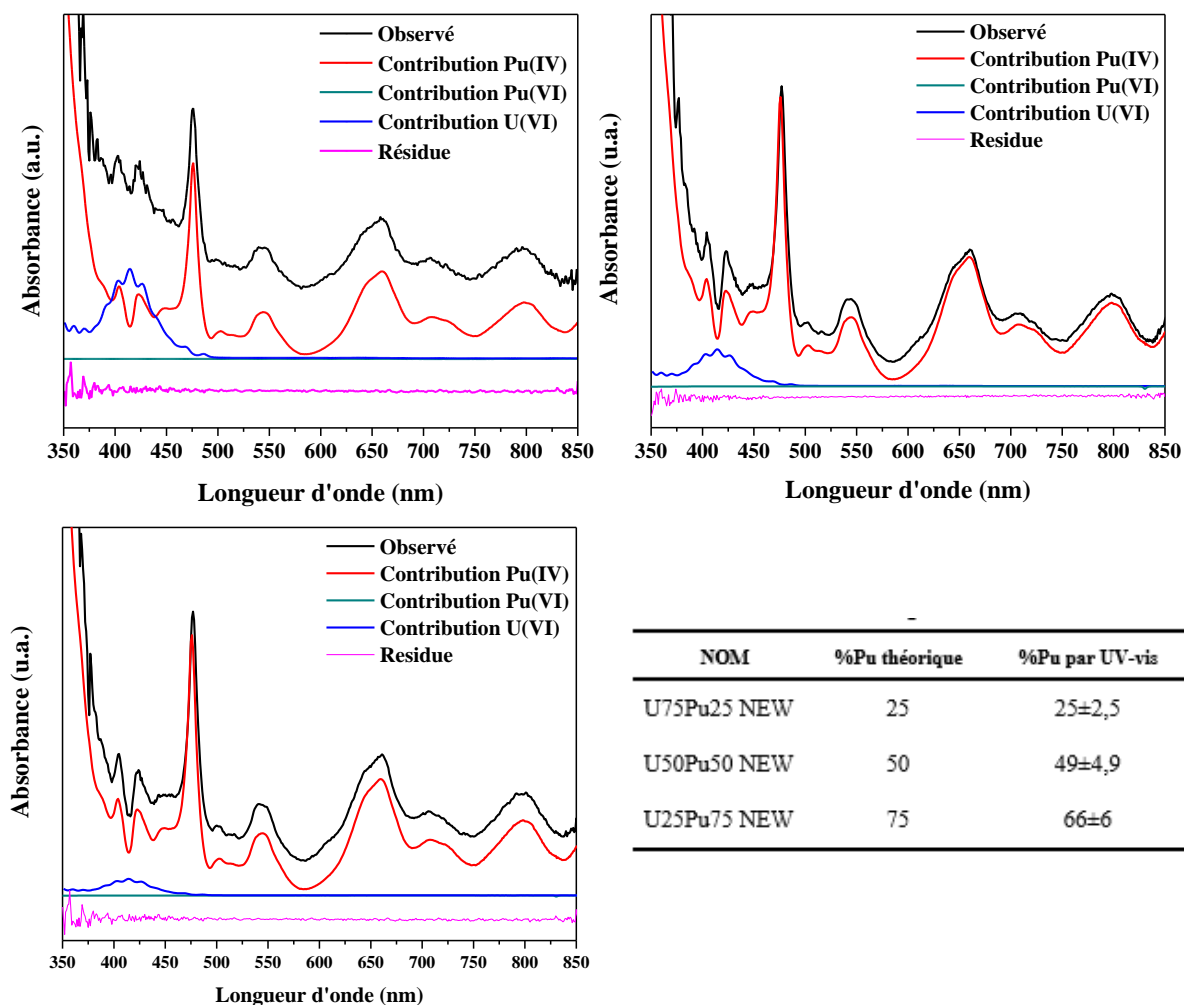


Figure 113 : décomposition du spectre UV visible de la solution nitrique et de P123 d'actinides en haut à gauche pour le cas du rapport Pu/U+Pu de 25% at, en haut à gauche dans le cas du rapport Pu/U+Pu de 50% at et en bas au centre le rapport Pu/U+Pu de 75% at.

A cette solution, le mélange AA/MBAM est ajouté conduisant à une solution rougeâtre dont le spectre UV-visible sature jusqu'à 475 nm (Figure 114). Au-delà le spectre de Pu est légèrement décalé traduisant une complexation du Pu par l'acide acrylique.

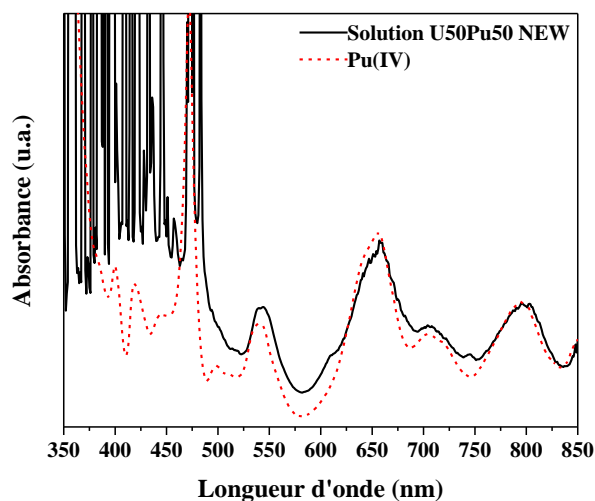


Figure 114 : en noir le spectre UV-visible de la solution d'uranium, de plutonium, de P123 et d'acide acrylique et de MBAM à 2 mol.L<sup>-1</sup> d'HNO<sub>3</sub>. En rouge la référence de Pu(IV) à 2 mol.L<sup>-1</sup> en HNO<sub>3</sub>.

#### 4.2.2.2 Spectroscopie Infrarouge

Les solutions, gel et xérogel de la voie ADOA optimisée ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge. En comparaison avec les spectres obtenus sur les échantillons de la voie ADOA non optimisée, les seules différences observées concernent :

- l'observation de la présence de P123 ;
- la diminution de la part des bandes caractéristiques des liaisons C=O libres du fait d'une diminution de la quantité d'acide acrylique mise en jeu disponible pour la complexation des cations.

Par souci de concision, seule la caractérisation des xérogels en uranium et plutonium des voies ADOA et ADOA optimisée est présentée Figure 115.

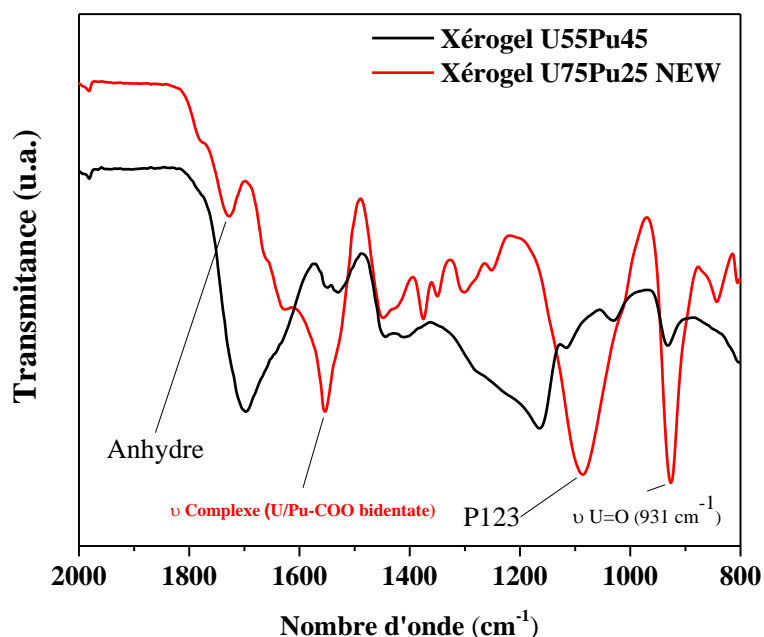


Figure 115 : spectre infrarouge de la solution U75Pu25NEW et comparaison avec le spectre de la solution U55Pu45.

#### 4.2.2.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X

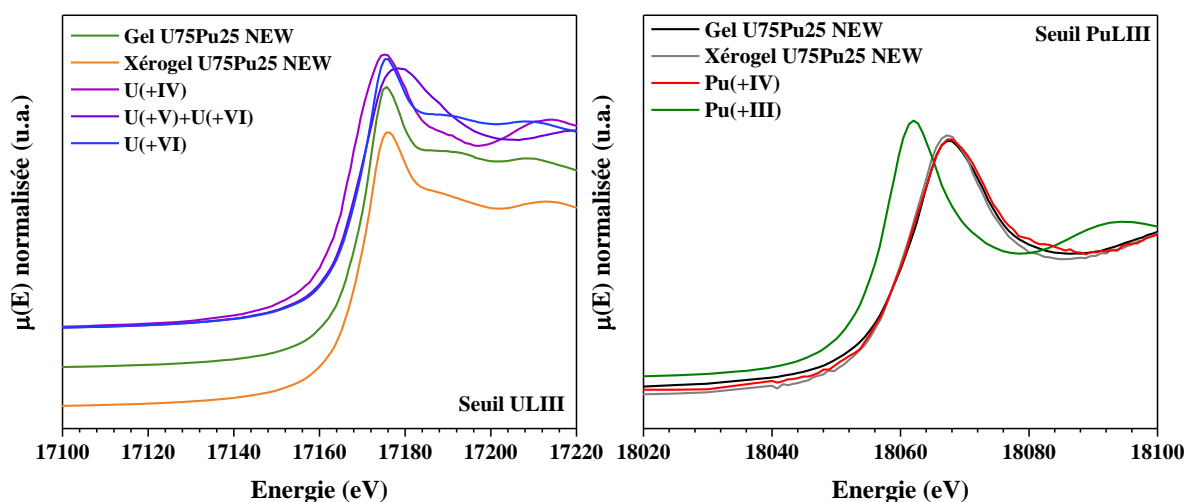
Le protocole suivi pour ces caractérisations est identique à celui utilisé sur les échantillons de la voie ADOA non optimisée. Les échantillons caractérisés sont les gels et xérogels U75Pu25NEW.

##### 4.2.2.3.1 XANES

L'ensemble des spectres XANES est présenté Figure 116. Une fois de plus aucune évolution des degrés d'oxydation des cations n'est détectée quels que soient l'intermédiaire réactionnel et les cations impliqués. Ainsi, le Pu est à la valence +IV et l'uranium à la valence +VI.

L'ajout de P123 et le changement d'initiateur n'ont pas d'influence sur les états d'oxydation des cations.





**Figure 116** : à gauche les spectres XANES normalisés au seuil  $L_{III}$  de l'U, du gel et du xérogels U75Pu25NEW. En violet la référence en U (+IV), en pourpre la référence en U (+V) + U (+VI) et en bleu foncé la référence en U (+VI). A gauche les spectres XANES normalisés au seuil Pu  $L_{III}$  du gel et du xérogel U75Pu25NEW, en rouge une référence de Pu (+IV) et en vert une référence de Pu (+III).

#### 4.2.2.3.2 EXAFS

L'ensemble des données de caractérisation EXAFS sur les solutions, gels et xérogels des voies ADOA optimisées est reporté en Annexe 7 pour le seuil de l'uranium et Annexe 8 en ce qui concerne le seuil du plutonium car aucune différence d'importance pour les mécanismes n'a été identifiée. Ainsi, les distances entre l'atome absorbeur et ses voisins sont comparables, l'ajout de P123 n'a donc pas eu d'effet à ce niveau. Seule la quantité de carboxyle monodente diminue du fait de la réduction de la quantité d'acide acrylique mise en jeu et de l'augmentation correspondante en cations. De nouveau, aucun nitrate n'est présent dans la sphère de coordination des cations. L'absence de complexant complémentaire à l'acide acrylique n'a eu aucun effet, démontrant une fois de plus l'inutilité d'un tel ajout.

#### 4.2.2.4 Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

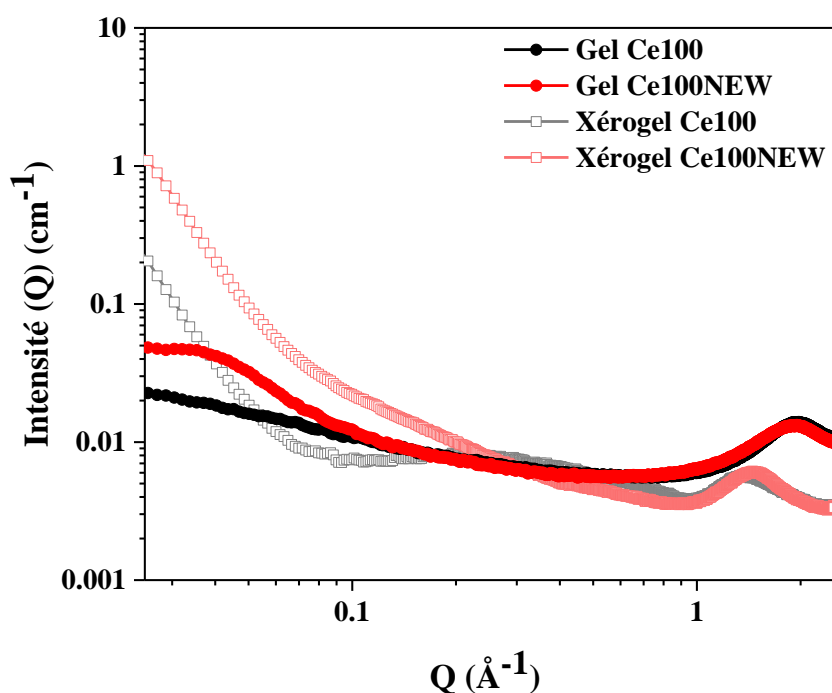
La diffusion des rayons X aux petits angles (ou plus communément SAXS pour *Small Angle X-ray Scattering*) est une technique analytique qui permet de mesurer l'intensité des rayons X diffusés élastiquement (sans modification de l'énergie incidente) par un échantillon en fonction de l'angle de diffusion et en général inférieur à la centaine de mrad. La limite inférieure autour du mrad voire moins dépend fortement du rapport signal sur bruit du banc expérimental, au voisinage de l'arrêt de faisceau (ou *beamstop*) placé devant le détecteur et dans l'axe du faisceau. Le profil en angles de l'intensité diffusée étant relié à la fonction de corrélation spatiale de la variation de densité électronique au sein de l'échantillon au travers la transformée de Fourier, la gamme accessible d'angles détermine la gamme spatiale entre typiquement le nm et quelques dizaines de nm sur laquelle une information structurale peut être obtenue.

Certains appareils de mesure permettent une détection jusqu'à quelques centaines de mrad (SWAXS, avec W pour *Wide*) pour accéder à une information structurale jusqu'à quelques angströms, avec donc un recouvrement vis-à-vis des données d'un diffractomètre X.

Le banc de diffusion SWAXS utilisé pour ce travail est muni d'une source au molybdène GENIX 50W (50 kV, 1 mA,  $K\alpha = 0,71 \text{ \AA}$ ), d'un miroir multicouche XENOCOS (25-inf), de fentes anti-

diffusantes FORVIS, ces deux éléments permettant de collimater et d'optimiser le rapport signal/bruit du banc expérimental. L'échantillon peut être disposé sur un support trois axes (x, z et  $\phi$ ) motorisés. La détection est réalisée grâce à une plaque de type Image-Plate de diamètre 345 mm et avec un scanner intégré (MARResearch). Cet ensemble permet de couvrir une gamme de vecteurs d'onde  $q$  comprise entre  $2 \times 10^{-2} < q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ , défini par  $4\pi/\lambda \sin(2\theta/2)$  avec  $2\theta$  étant l'angle de diffusion avec une seule position échantillon-détecteur, une taille de faisceau de  $0,8 \times 0,8 \text{ m}^2$  à la position échantillon, d'un flux d'environ  $3 \times 10^6 \text{ ph/s}$ , d'une résolution  $\Delta q/q$  entre  $10^{-2}$  et  $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  avec un facteur limitant de  $3 \times 10^{-8}$ . Ceci permet d'observer des échantillons renfermant des caractéristiques structurales de l'ordre du nanomètre, plus précisément de 0,3 à 30 nm. Il s'agit d'une technique d'ensemble, qui permet de caractériser la structure moyenne sur un volume d'échantillon. Dès lors, les échantillons peuvent être des solutions, des poudres, des gels, amorphes ou cristallins. Les mesures nécessitent à minima la connaissance de l'épaisseur de l'échantillon et de sa transmission à la longueur d'onde de travail, déterminée avant le lancement de l'acquisition à l'aide d'une photodiode disposée en aval de l'échantillon. Les expériences peuvent aussi être effectuées en température sur une gamme de 0 à 100°C.

La Figure 117 présente une caractérisation par SWAXS des gels et xérogels dans le cas de la voie de synthèse ADOA (Ce100) et de la voie de synthèse ADOA optimisée (Ce100NEW). Dans les deux cas, les concentrations en cérium ( $1,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et en acide nitrique ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) mais aussi les quantités d'acide acrylique et de MBAM ont été maintenues constantes pour mettre en évidence l'impact de l'ajout du polymère (P123).

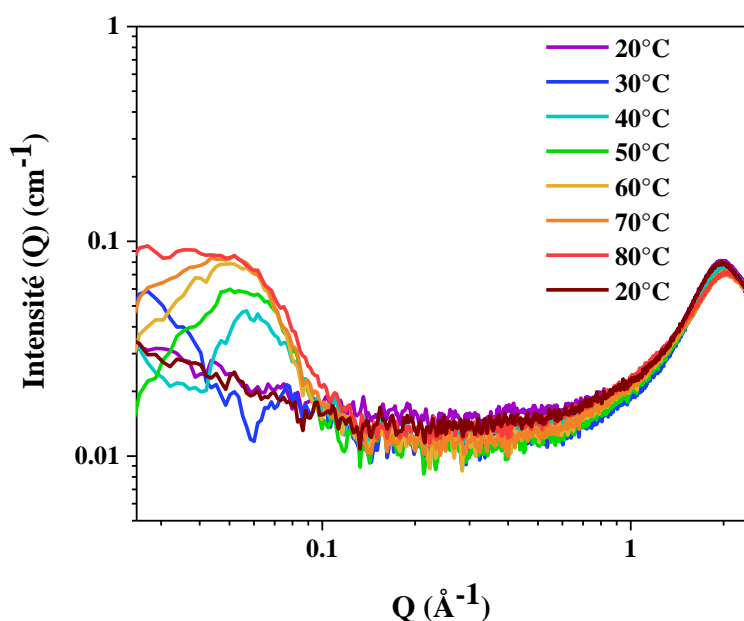


**Figure 117 : courbes de diffusion des rayons X aux petits et grands angles de gels et xérogel Ce100 et Ce100NEW.**

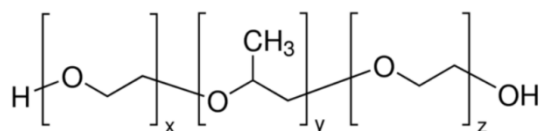
Les courbes de diffusion présentées Figure 117 sont le résultat d'une moyenne azimutale des figures 2D isotropes enregistrées. La bosse aux grands angles ( $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ ) correspond soit à la corrélation O-O de l'eau dans le cas des gels, soit à la corrélation des carbones dans le cas des xérogels. Aux petits angles dans la gamme des  $q < 0,1 \text{ nm}^{-1}$ , il existe une différence importante entre gels et xérogels : c'est la forte remontée de l'intensité. Elle existe certainement pour les



échantillons gélifiés mais à des vecteurs d'onde encore aux plus petits angles. Cette remontée caractérise en général pour les échantillons de ce type une structure continue multi-échelle. La différence entre le gel et le xérogel correspondant est un collapse de la structure gel est donc une continuité qui débute à l'échelle quasiment du nanomètre dans le cas de l'échantillon contenant le polymère et à l'échelle de la dizaine de nanomètres pour celui qui n'en contient pas. Une différence existe aussi entre les deux gels. En effet, dans la partie petits angles il apparaît une bosse de diffusion qui peut être interprétée comme étant la signature de la présence du polymère P123. Pour comprendre l'origine de cette signature observée dans le gel avec polymère, des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles ont été enregistrées sur la solution contenant du polymère et chauffée progressivement jusqu'à 80°C (Figure 118). Jusqu'à 40°C, aucune signature caractéristique n'est mise en évidence. A partir de 40°C, un excès sous forme d'un large pic peut être assigné à une interaction entre micelles de P123, qui devient de plus en plus attractive en fonction de la température. A ce stade, il a été remarqué qu'en redescendant la température et sans avoir initié la gélification, cette agrégation est réversible. Lors de la gélification, la structure de l'agrégation des micelles est conservée et même figée lorsque le gel redescend à température ambiante. Cette structure n'est pas présente dans le gel dépourvu de polymère. La formation des micelles peut être expliquée par la déshydratation des fonctions PO (à la stœchiométrie y dans la formule générique du polymère Figure 119) conférant un pouvoir hydrophobe au polymère. Les chaînes PO forment alors des nœuds au sein de ces micelles. A plus haute température, les fonctions EO (aux stœchiométries x et z Figure 119) se déshydratent. La forme des micelles évolue alors d'une forme sphérique vers une forme plus cylindrique et donc une distance moyenne légèrement plus grande dans un premier temps et une attraction plus forte dans un second temps du fait des interactions de van der Waals entre les chaînes EO. Ce phénomène définit une seconde réticulation du gel, cette fois-ci physique, en plus de la réticulation chimique liée à la polymérisation de l'acide acrylique. Cette agrégation n'est donc possible qu'avec l'emploi de polymère tri-bloc. Ceci explique la raison pour laquelle certains des polymères testés n'ont pas abouti à un changement de morphologie (les monoblocs Polyéthylène et PVA) alors que le changement de morphologie est observé pour l'ensemble des tri-blocs testés.

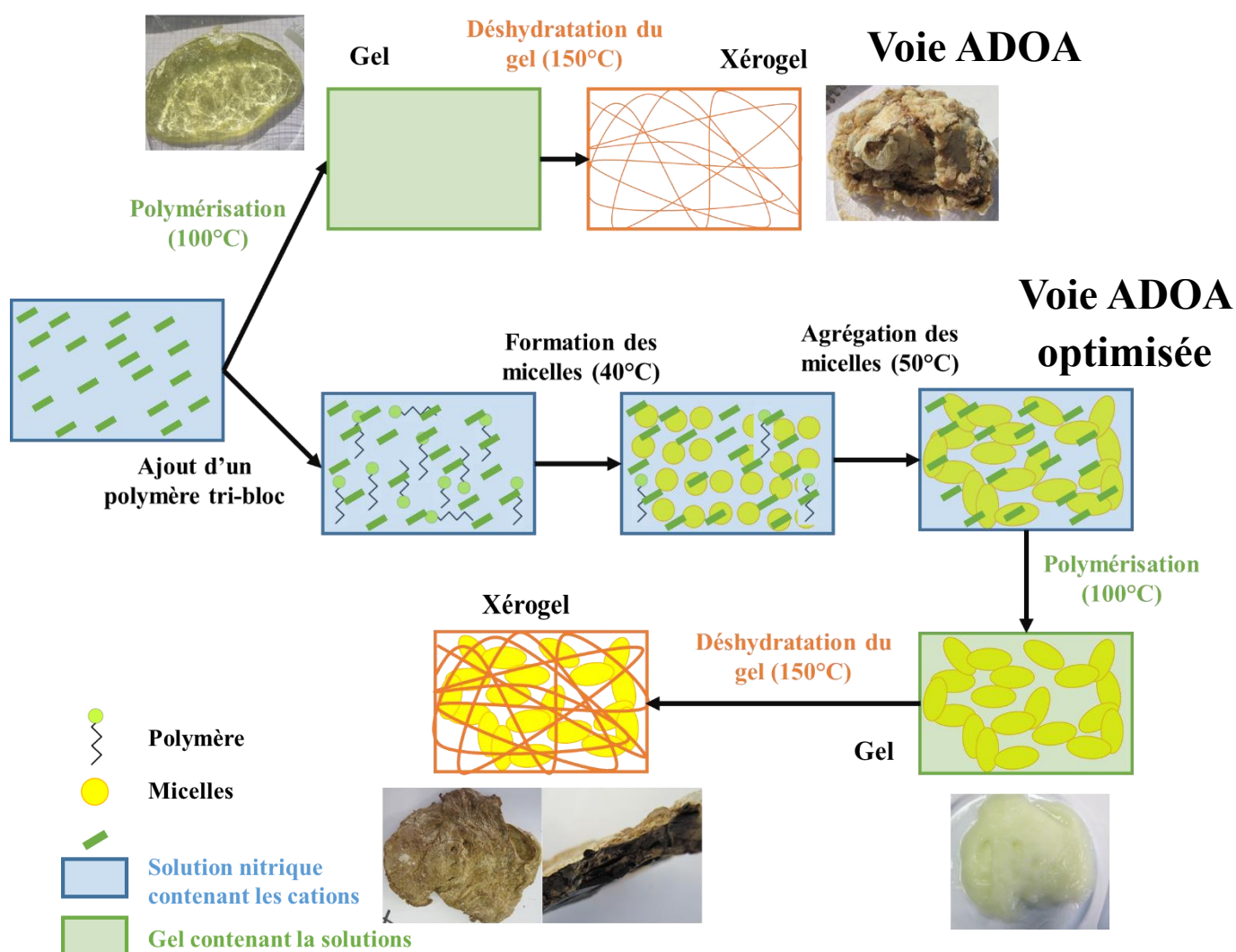


**Figure 118 : courbes de diffusion des rayons X de la solution Ce100NEW en fonction de l'élévation de la température en amont de la gélification.**



**Figure 119 : formule générale des additifs de type P123 ; différentes valeurs de x, y et z conduisent aux différentes masses molaires.**

L'acide acrylique polymérise alors autour de ces agrégats de micelles conduisant à un remplissage des cavités initialement observées sur le xérogel 2D par réticulation chimique. La complexation des cations sur l'acide acrylique impliquée dans ce remplissage conduit *in fine* à la croissance en 3D des oxydes produits. En d'autres termes, dans le gel de la voie ADOA optimisée, il y a coexistence de réticulations chimique et physique permettant la modification de la morphologie de l'oxyde final (Figure 120).



**Figure 120 : Schéma de la double réticulation physique et chimique du gel de la voie ADOA optimisée. En bleu le P123 libre, en jaune la partie PO qui forme les micelles, en vert l'acide acrylique et le MBAM qui vont polymériser et en marron le xérogel.**

Une fois les gels déshydratés, une remontée aux petits angles est observée suggérant l'existence d'une structure à plus grande taille qui pourrait s'apparenter aux parois observées en microscopie sur le xérogel de la voie ADOA (2D). Pour le xérogel de la voie ADOA optimisée, une contribution

supplémentaire est également observée en comparaison avec le spectre du xérogel ADOA qui pourrait soit résulter de la déshydratation des micelles, soit être liée à une autre forme non explicitée à ce jour.

Ces hypothèses nécessiteraient d'autres expérimentations pour être totalement confirmées, notamment en suivant le passage du gel au xérogel *in operando* à une température de 150°C. En effet, dans ce travail le xérogel a été caractérisé une fois formé. De plus, il serait pertinent de mener des manipulations sur des lignes synchrotron pour permettre d'atteindre des tailles caractéristiques plus grandes.

#### 4.2.2.5 Morphologie du xérogel

La morphologie du xérogel de la voie ADOA optimisée a également été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 121).

Cette morphologie est très différente de celle des xérogels de la voie ADOA non optimisée (Figure 100 et Figure 101). Conformément aux hypothèses formulées dans l'interprétation des résultats de diffusion de rayons X aux petits angles, il est observé un comblement des cavités rencontrées dans le xérogel 2D par une sorte de mousse plus ou moins poreuse quels que soient les cations impliqués. Cette mousse semble composée de la juxtaposition d'objets sphériques résultant des micelles.

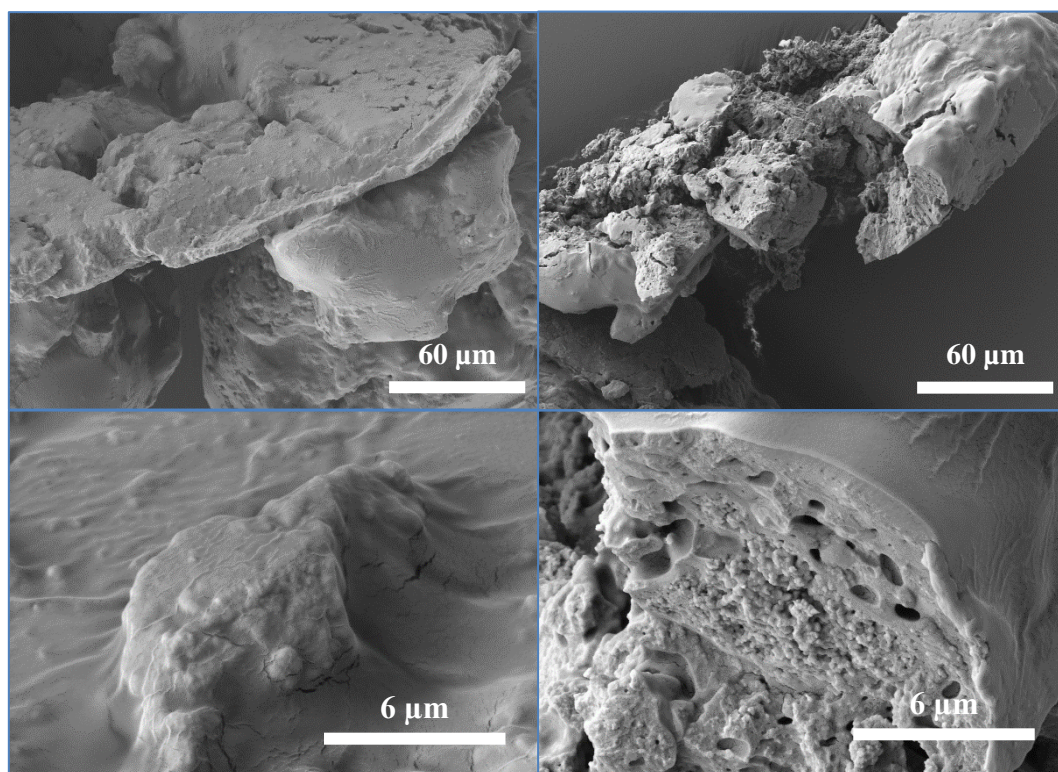


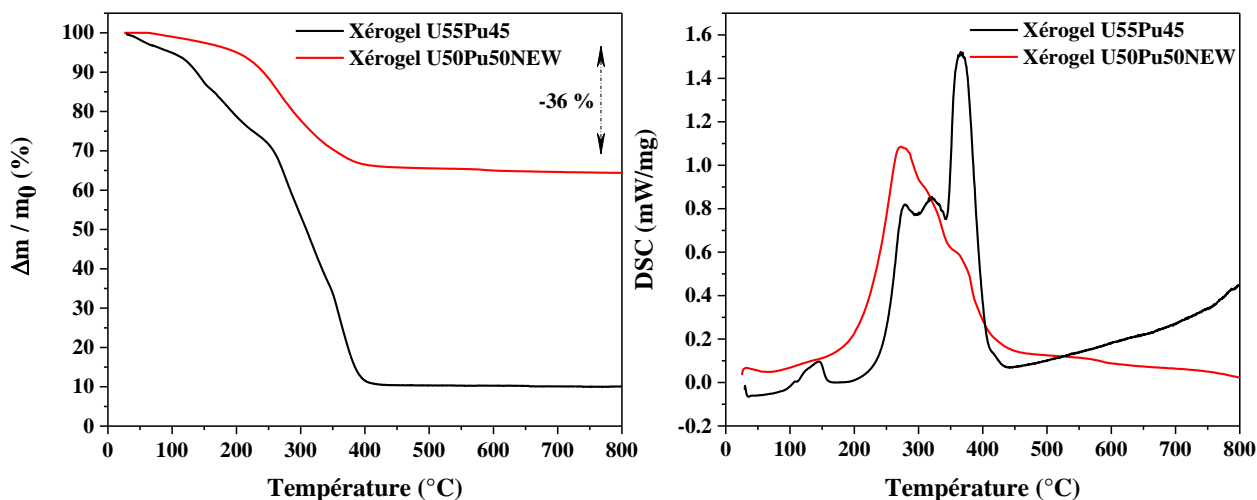
Figure 121 : micrographies (MEB) en mode électrons secondaires du xérogel U55Pu45NEW.

### 4.2.3. Etude de la calcination du xérogel pour former l'oxyde

#### 4.2.3.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique du passage du xérogel à l'oxyde permet la détermination de la température pour laquelle la décomposition du xérogel de la voie optimisée est totale. Il est alors

possible de la comparer à la température de décomposition totale du xérogel lors de la synthèse de référence (ADOA) pour des teneurs en Pu comparables (50% at pour la synthèse optimisée, 45% at pour la synthèse de référence) (Figure 122).



**Figure 122 : comparaison en température des pertes de masse et des analyse DSC du passage du xérogel à l'oxyde dans le cadre des synthèse U55Pu45 et U50Pu50NEW, vitesse de chauffe de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sous air.**

La principale différence concerne la perte de masse. En effet, la perte de masse est de 91% dans le cas de la voie de synthèse de référence alors qu'elle est de 36% pour la voie de synthèse optimisée, ce qui est cohérent avec la minimisation de la quantité de matière organique mise en œuvre dans la nouvelle synthèse. La décomposition semble totale dès  $400^{\circ}\text{C}$  comme dans le cas de la synthèse de référence. Le signal DSC semble différent au premier abord. Toutefois, les trois pics exothermiques bien différenciés pour la voie de référence sont également présents mais de manière plus rapprochée pour la voie optimisée, ce qui laisse supposer une plus forte réactivité liée à la plus forte exothermicité de la première réaction. De même l'absence de pic exothermique à  $160^{\circ}\text{C}$  montre que les groupements C-N, C-H et C=O sont en plus faible quantité.

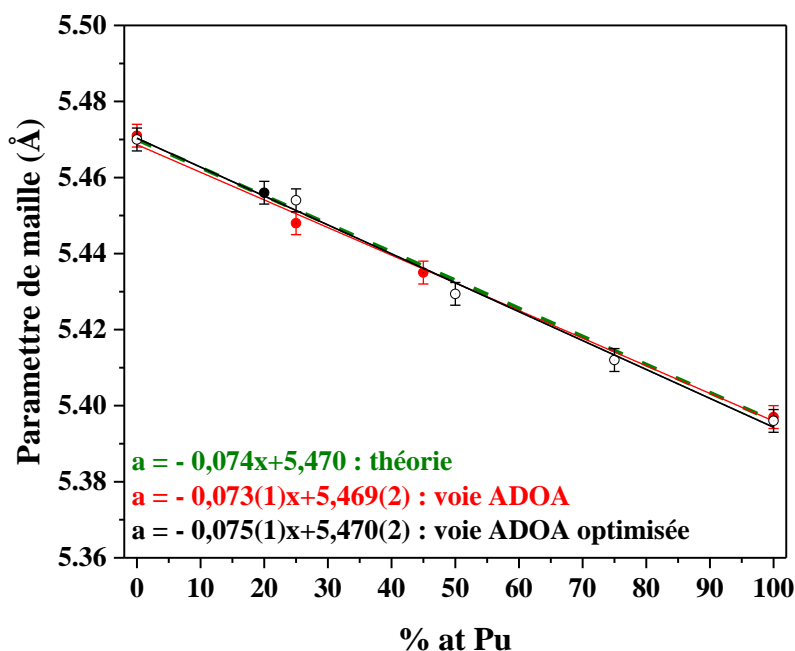
## 4.2.4. Oxydes

### 4.2.4.1 Diffraction des rayons X

Aucune évolution des phases formées après calcination sous air n'a été décelée du fait du passage de la voie ADOA de référence à la voie ADOA optimisée. L'ensemble des caractérisations menées sur ces oxydes ou mélanges d'oxydes obtenus sous air, qu'il y ait ou non mise en œuvre d'un mélange d'uranium et de plutonium, est renvoyé en Annexe 9. Ainsi l'uranium s'il est présent se retrouve sous forme d' $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  (P-62m) [114][115] et le plutonium sous forme  $\text{PuO}_2$  (Fm-3m) [91][92][93][94][120][121].

La Figure 123 présente les résultats des affinements de Le bail et le positionnement des paramètres de maille en fonction de la teneur en plutonium déterminée par analyse TIMS de la solution résultante de la dissolution totale d'un prélèvement d'oxyde dans une solution d'acide nitrique  $12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} + 0,05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'acide fluorhydrique.





**Figure 123 : évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion en plutonium au sein de la structure  $\text{UO}_2$  et comparaison à la loi de Végard entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  pour un rapport O/M de 2,00. La courbe et l'équation de la loi de Végard en vert représente la loi de Végard théorique et en rouge la loi de Végard issue des oxydes synthétisés par la voie ADOA de référence. En noir, la loi de Végard issue des oxydes synthétisés par la voie ADOA optimisée.**

Concernant le pôle pur de l'uranium ( $\text{UO}_2$ ), synthétisé par la voie ADOA optimisée, le paramètre de maille déterminé est de 5,470 Å. Comme vu précédemment d'après les Équation 5 et Équation 6, la stœchiométrie en oxygène est de 2,00. Dans le cas du deuxième pôle pur ( $\text{PuO}_2$ ), le paramètre de maille est de 5,396 Å, ce qui correspond au paramètre de maille attendu d'après l'Équation 7. Ceci indique que la stœchiométrie en oxygène de cet échantillon est parfaitement de 2,00.

Entre ces deux pôles purs, tous les oxydes formés sont monophasés au sens de la diffraction des rayons X et ce quelle que soit la teneur en plutonium (20, 25, 50, 75% at). Les paramètres de maille suivent la loi de Végard, il s'agit bien de solution solides.

La détermination du rapport O/M ne peut être faite que pour les teneurs de 20% at et 25% at au moyen des Équation 8 et Équation 9. Le rapport O/M alors déterminé pour ces deux échantillons est de 1,99(1). Cette valeur, très proche de la stœchiométrie parfaite sera validée par l'étude en XANES qui permettra de déterminer si une partie du plutonium se trouve bien à la valence +III ou si finalement le rapport est en fait égal à 2,00, valeur admise dans l'incertitude.

L'affinement modifié de Thompson Cox Hastings [101] des diffractogrammes des rayons X sur poudre a été réalisé sur l'ensemble des oxydes et a révélé que la substitution de l'uranium par du plutonium ne semble pas avoir d'incidence sur la taille des cristallites des échantillons (Tableau 29) : la taille des cristallites est d'environ 80 à 90 nm comme c'était également le cas pour la synthèse de référence. Il est alors possible de conclure que la taille des cristallites ne dépend pas du type de cation mis en jeu, et n'est pas influencée par l'ajout de P123.

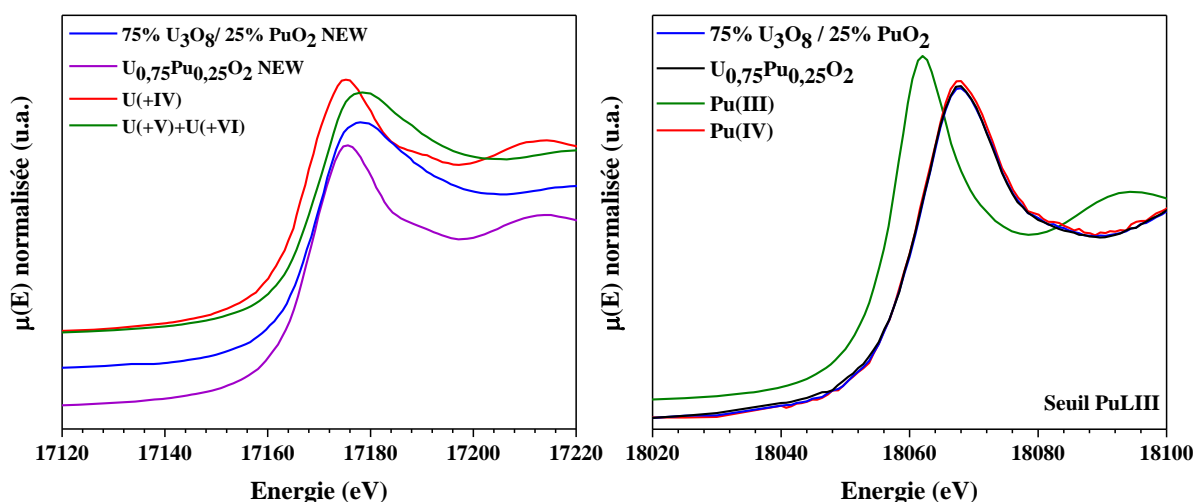
**Tableau 29 : résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de plutonium issus de la calcination réductrice sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5%) par la voie ADOA optimisée. Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en plutonium. L'étoile représente l'oxyde calciné uniquement sous air.**

Phases	U100NEW	U80Pu20NEW	U70Pu25NEW	U50Pu50NEW	U25Pu75NEW	Pu100NEW*
Groupe d'espace	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m	F m -3 m
a (Å) mesuré	5,470(2)	5,459(2)	5,454(2)	5,429(2)	5,412(2)	5,396(2)
Taille des cristallites (nm)	75 ± 4	83 ± 4	82 ± 4	77 ± 4	89 ± 4	82 ± 3
% at Pu (TIMS)	Ø	Ø	25 ± 1,2	50, ± 1,6	75, ± 1,6	Ø
% at Pu (UV-vis)	Ø	Ø	25 ± 2,5	49 ± 4,9	66 ± 6,6	Ø
Ratio O/M (DRX)	2,00(1)	1,99(1)	1,99(1)	Ø	Ø	2,00
GOf	1,3	1,54	1,66	1,1	2,7	1,4
R <sub>p</sub>	2,54	3,02	2,75	2,05	2,11	2,05
R <sub>wp</sub>	3,66	3,40	3,26	2,98	3,88	3,76

#### 4.2.4.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X

##### 4.2.4.2.1 XANES

De la même façon que pour les échantillons issus de la voie ADOA de référence, les spectres XANES des échantillons obtenus par la voie ADOA optimisée sont comparés aux spectres XANES de référence pour les degrés d'oxydation (+IV) et un mélange (+V) et (+VI) pour l'uranium et (+III) et (+IV) pour le plutonium. Les degrés d'oxydation pour les seuils L<sub>III</sub> de l'uranium et L<sub>III</sub> du plutonium sont présentés Figure 124.



**Figure 124 :** à gauche, les spectres XANES, normalisés au seuil  $L_{III}$  de l'U en bleu l'oxyde obtenu après calcination sous air (mélange  $U_3O_8$  et  $PuO_2$ ), en violet l'oxyde obtenu après calcination sous  $Ar/H_2$  (95/5%) ( $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ ). En rouge est présenté la référence d'U (+IV) et en vert la référence d'U (+V) + U (+VI). A droite les spectres XANES normalisés au seuil  $L_{III}$  du Pu, en noir l'oxyde obtenu après calcination sous air (mélange  $PuO_2$  et  $U_3O_8$ ), en gris l'oxyde obtenu après calcination sous  $Ar/H_2$  (95/5%) ( $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ ), en rouge une référence de Pu (+IV) et en vert une référence de Pu (+III).

Quelles que soient les conditions de calcination, l'intégralité du plutonium se trouve à la valence +IV. L'uranium des oxydes calcinés sous air présente un spectre équivalent à la référence U (+V) + U (+VI) conformément à la phase cristalline identifiée par DRX. Après calcination réductrice, l'uranium présent dans la solution solide est uniquement à la valence +IV. Ainsi par XANES, il est possible de conclure que l'oxyde mixte obtenu après la calcination réductrice présente une stœchiométrie en oxygène parfaite, égale à 2,00 et non 1,99 comme déterminée par DRX.

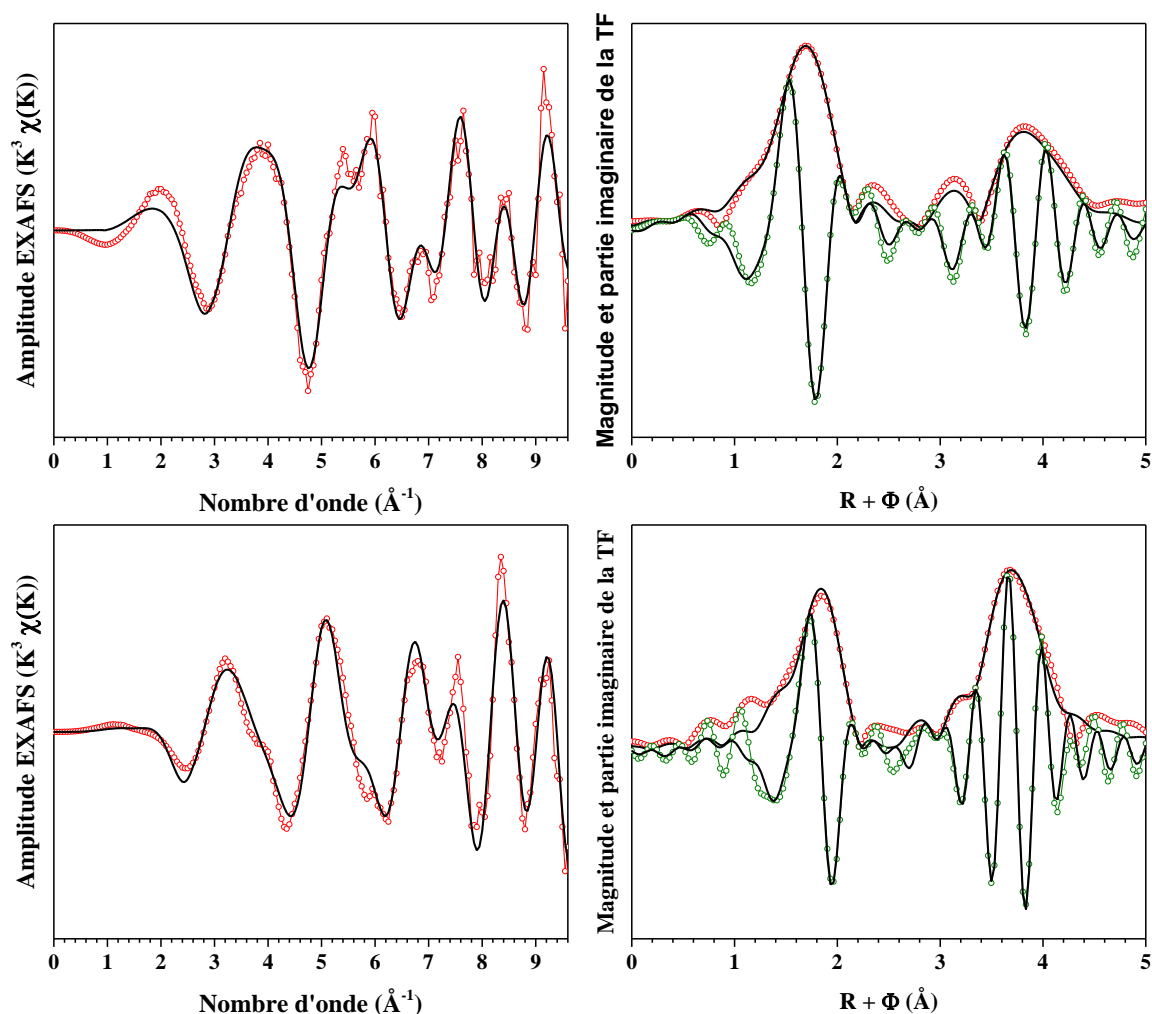
#### 4.2.4.2.2 EXAFS

- Seuil  $L_{III}$  de l'U

Sur la Figure 125 à gauche sont présentées les données EXAFS tracées en fonction du nombre d'onde  $k$  ainsi que les affinements recueillis au seuil  $L_{III}$  de l'uranium. Tous les affinements ont été réalisés en  $k^3$ . Comme pour la voie ADOA de référence, l'utilisation comme modèle cristallographique de l' $U_3O_8$  de la phase P-62m, pourtant observée par DRX, ne permet pas un bon affinement du spectre EXAFS de l'oxyde obtenu par la voie ADOA optimisée calciné sous air. Au contraire l'utilisation de la phase C2mm s'avère quant à elle fructueuse (Figure 125 et Tableau 30).

L'oxyde synthétisé par la voie ADOA optimisée et calciné sous atmosphère réductrice ( $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2,00}$ ) présente une structure cubique du groupe d'espace Fm-3m, identifiée par DRX (Figure 123) ; l'affinement du spectre EXAFS se fera donc en utilisant ce modèle.

Les transformées de Fourier correspondantes sont présentées à droite sur la Figure 125. L'affinement des distances interatomiques entre l'uranium (atome absorbeur) et ses voisins, est fondée sur les données cristallographiques connues pour les oxydes  $U_3O_8$  et  $UO_2$  (comme réalisé sur les oxydes de la voie de synthèse ADOA). Du fait, de l'insertion de plutonium dans la structure cubique, les distances sont amenées à varier. L'ensemble des valeurs et des paramètres d'affinement sont présentés dans le Tableau 30. Lors des affinements, le nombre d'atomes de plutonium voisins de l'uranium (% de voisin en plutonium) est également ajusté.



**Figure 125 : spectres EXAFS (à gauche), et transformées de Fourier (à droite) correspondantes : en rouge la magnitude de la transformées de Fourier en vert la partie imaginaire au seuil  $L_{III}$  de l'U, en haut le mélange d'oxydes 25% $PuO_2$  + 75% $U_3O_8$  affiné par le groupe d'espace  $C2mm$  et en bas l'oxyde  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$ .**

La qualité des spectres n'a pas permis la prise d'information au-delà de 5,0 Å, ce qui ne permet pas d'accéder aux distances des 6 atomes de plutonium qui se situent à la valeur du paramètre de maille. En considérant, le nombre d'oxygènes des deux premières sphères et le premier voisin U-U ou/et U-Pu, et compte-tenus des bons  $R_{factor}$  des différents affinements, il est possible de déduire que l'environnement de l'atome absorbeur (l'uranium) reste similaire à celui défini par la cristallographie dans le cas d'une structure cubique de type  $Fm-3m$ . L'affinement indépendant des distances U-U et U-Pu ne montre pas de variation des distances en fonction du cation voisin. Ces résultats valident bien le choix du modèle.



Pour rappel, le nombre de plutonium voisins peut aussi être déterminé à partir des compositions chimiques des oxydes synthétisés, analysées par TIMS, ce qui permet une comparaison de ces deux déterminations. L'affinement du nombre de plutonium voisins de l'uranium donne :  $2,81 \pm 0,61$  ( $23,3 \pm 5,08\%$  at) pour une valeur de 3,0 déterminée en utilisant la composition analysée au TIMS.

**Tableau 30 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux des composés  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$  avec x compris entre 0 et 0,7 et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil  $L_{III}$  de l'U.  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement.**

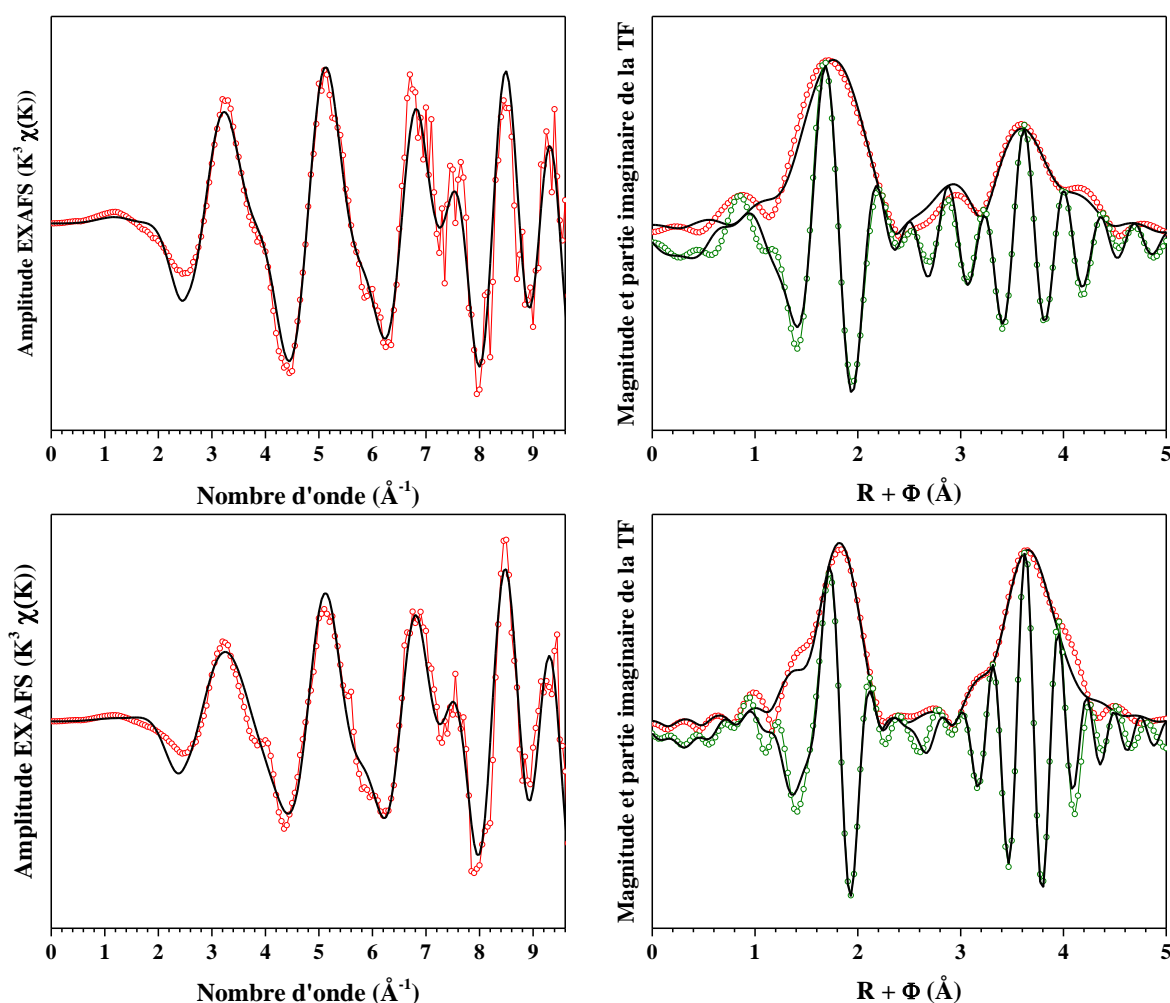
Oxyde	Type de liaison	Distance ADOA optimisée (Å)	Distance ADOA (Å)	Valeur attendue (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
C2mm	2 U-O axiales	2,08	2,02(1)	2,07	0,008
	4 U-O équatoriales	2,22	2,18(1)	2,16	0,009
	1 U-O équatoriales	2,54	2,53(1)	2,59	0,001
	2 U-U équatoriales	3,74	3,74(2)	3,74	0,002
	2 U-U équatoriales	3,88	3,88(2)	3,88	0,004
	2 U-U équatoriales	4,22	4,24(3)	4,18	0,010
$S_o^2 = 0,9 \Delta e_0 = 3,26 \epsilon = 0,005 R_{factor} = 1,9$					
$U_{0,75}Pu_{0,25}O_2$	8 U - O	2,35	2,35(1)	2,349[145]*	0,007
	(12-NPu) U - U	3,87	3,87(2)	3,86[145]*	0,009
	NPu U - Pu	3,87	3,87(2)	3,86[145]*	0,010
	24 U - O	4,45	4,47(2)	4,51[145]*	0,008
	NPu	2,81±0,61	2,54±3,12	3,00	
$S_o^2 = 1 \Delta e_0 = 0,03 \epsilon = R_{factor} = 2,4$					

\* $U_{0,70}Pu_{0,30}O_2$

- Seuil  $L_{III}$  du Pu

En complément à l'étude par XANES des oxydes synthétisés par la voie ADOA optimisée, l'enregistrement du spectre EXAFS sur les oxydes  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$  et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2\pm\delta}$  est réalisé en même temps que celui des spectres XANES, au seuil  $L_{III}$  du plutonium.

Sur la Figure 126, à gauche sont présentées les données EXAFS tracées en fonction du nombre d'onde  $k$  ainsi que les affinements recueillis au seuil  $L_{III}$  du plutonium. Tous les affinements ont été réalisés en  $k^3$ . A droite sur la Figure 126 sont présentées les transformées de Fourier correspondantes. L'affinement des distances interatomiques entre le plutonium (atome absorbeur) et ses voisins, est fondée sur les données cristallographiques connues pour l'oxyde de  $PuO_2$ , de structure Fm-3m qui est également la structure des phases plutonifères des composés  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$  et  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2+\delta}$  comme identifiée par DRX (Annexe 9 pour les oxydes calcinés sous air). Du fait, de l'insertion d'uranium, les distances sont amenées à varier. L'ensemble des valeurs et des paramètres d'affinement sont présentés dans le Tableau 31. Lors des affinements, le nombre d'atomes d'uranium voisins du plutonium (% de voisin en uranium) est également ajusté.



**Figure 126 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil  $L_{III}$  du Pu. En haut correspond le mélange  $25\%PuO_2 + 75\%U_3O_8$  et en bas correspond l'oxyde  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2,00}$ .**

La qualité des spectres n'a pas permis la prise d'information au-delà de  $5,0 \text{ \AA}$ , ce qui ne permet pas d'accéder aux distances des 6 atomes de plutonium à  $5,396 \text{ \AA}$ .

En considérant, le nombre d'oxygène des deux premières sphères et le premier voisin Pu-Pu et/ou U-Pu, et compte-tenu des bons  $R_{\text{factor}}$  des différents affinements, il est possible de déduire que l'environnement de l'atome absorbeur (le plutonium) reste similaire à celui défini par la cristallographie dans le cas d'une structure cubique de type Fm-3m. Les distances entre l'atome

absorbeur et les premiers voisins ne varient pas des valeurs attendues référencées dans la littérature (Tableau 17). Ces résultats montrent que l'insertion d'uranium au sein de PuO<sub>2</sub> ne perturbe pas l'environnement du plutonium.

Ce nombre d'uranium voisin peut aussi être déterminé à partir de la composition chimique de l'oxyde synthétisé, analysée au TIMS (3 uranium dans le cas présent), ce qui permet une comparaison avec la valeur ajustée sur le spectre EXAFS. L'affinement du nombre de l'uranium voisin du plutonium donne  $2,98 \pm 0,30$  ( $24,8 \pm 2,5\%$  at) pour une valeur analysée de 3,00 (25% at), ces valeurs concordent.

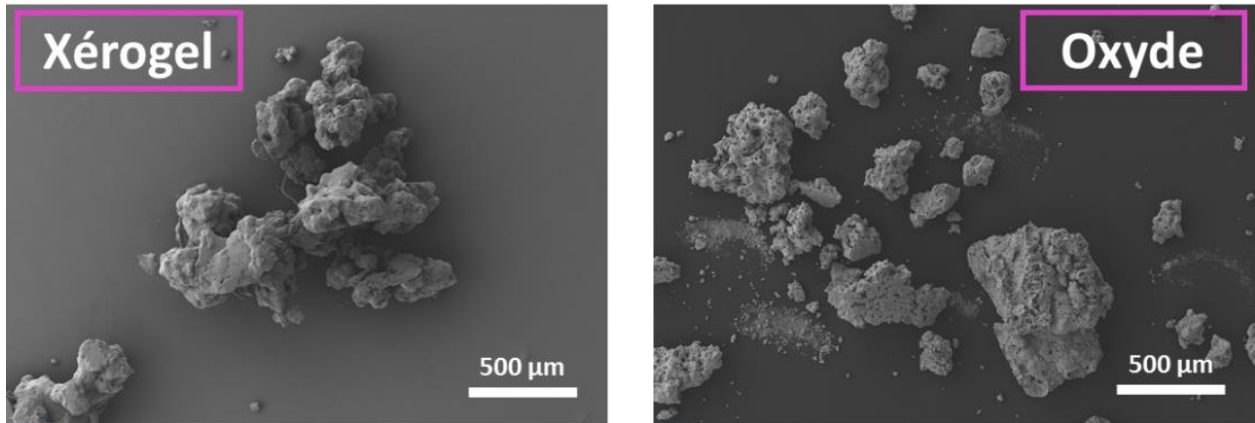
**Tableau 31 : données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental du composé U<sub>0,75</sub>Pu<sub>0,25</sub>O<sub>2±δ</sub> et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil L<sub>III</sub> du Pu. S<sub>o</sub><sup>2</sup> est le facteur d'amplitude EXAFS, Δe<sub>0</sub> représente le décalage en énergie au niveau du seuil, ε la valeur de bruit moyen, R<sub>factor</sub> est le facteur d'accord de l'affinement.**

Oxyde	Type de liaison	Distance ADOA optimisée (Å)	Distance ADOA (Å)*	Valeur théorique attendue (Å)	σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )
25% PuO <sub>2</sub> +75% U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> NEW	8 Pu – O	2,33(1)	2,32(1)	2,321-2,344	0.009
	12 Pu – Pu	3,83(1)	3,83(1)	3,816-3,833	0.007
	24 Pu - O	4,41(2)	4,41(2)	4,39-4,46	0.009
S <sub>o</sub> <sup>2</sup> =1 Δe <sub>0</sub> =-1.14 ε=0,004 R <sub>factor</sub> =2,2					
U <sub>0.75</sub> Pu <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> NEW	8 Pu – O	2,33(1)	2,34(1)	2,349[145]*	0.005
	(12-NPu) Pu – U	3,84(1)	3,83(2)	3,86[145]*	0.005
	NPu Pu - Pu	3,84(1)	3,83(2)	3,86[145]*	0.005
	24 Pu - O	4,44(2)	4,47(2)	4,51[145]*	0.010
	NPu	2,98±0,30	3,01±1,12	3,00	
S <sub>o</sub> <sup>2</sup> = 0,95 Δe <sub>0</sub> =-1,52 ε=0,004 R <sub>factor</sub> =2,4					

\*U<sub>0,70</sub>Pu<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>

#### 4.2.4.3 Observations par microscopie

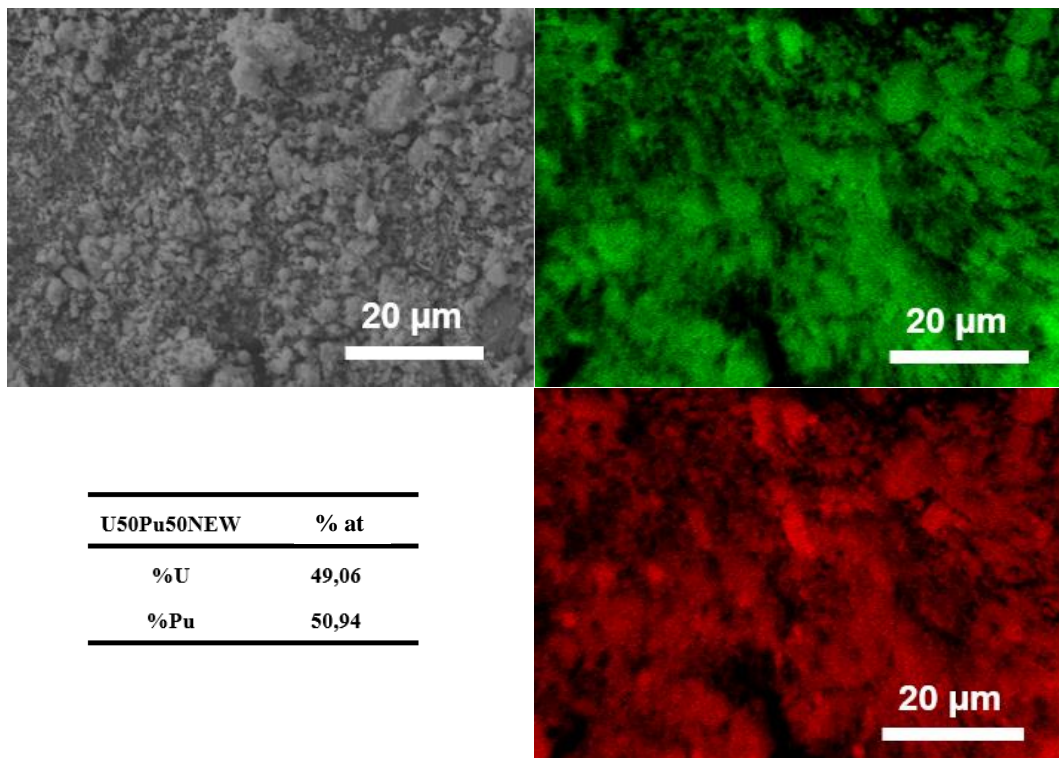
Les observations de l'oxyde U<sub>0,50</sub>Pu<sub>0,50</sub>O<sub>2±δ</sub> par microscopie électronique à balayage (microscope Zeiss SUPRA 55/55VP FEG-SEM en mode In Lens) sont présentées Figure 127 en comparaison d'une micrographie du xérogel.



**Figure 127 : micrographies (MEB) en mode In lens du xérogel à gauche et à droite l'oxyde calciné sous air puis sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5%) jusqu'à 800°C pendant 2 h.**

Comme le montre la Figure 127, la morphologie du xérogel est conservée après calcination. Ainsi l'oxyde synthétisé par la voie ADOA optimisée se présente sous la forme d'agglomérats en 3D de nanoparticules.

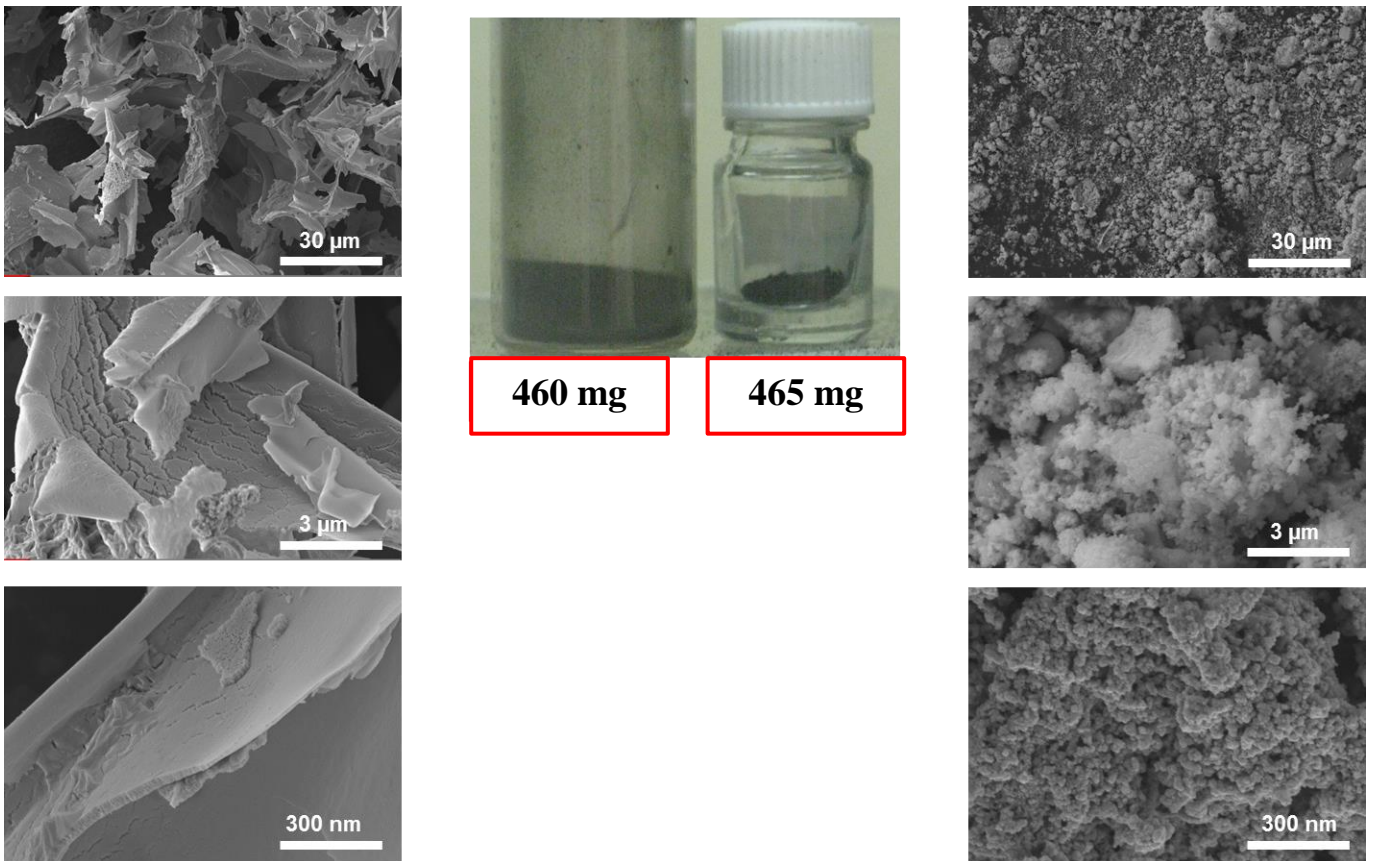
Une cartographie élémentaire par analyse EDX (Energie Dispersive de rayons X) a également été réalisée pour vérifier l'homogénéité de la répartition de l'uranium et du plutonium dans l'oxyde (Figure 128). Comme attendu suite aux caractérisations par diffraction des rayons X faisant état d'une solution solide, la répartition cationique est totalement homogène.



**Figure 128 : micrographie (MEB) en mode électron secondaire et cartographie par analyse EDX de l'oxyde U<sub>0,50</sub>Pu<sub>0,50</sub>O<sub>2+δ</sub> synthétisé via la voie optimisée. En vert la répartition de l'uranium et en rouge la répartition du plutonium.**

La morphologie ainsi obtenue via la voie ADOA optimisée est donc radicalement différente de celle obtenue par la voie de référence (voir

Figure 129 pour comparaison).



**Figure 129 : comparaison des morphologies des oxydes à droite U55Pu45 et à gauche U50Pu50NEW obtenus en utilisant la voie de référence (à gauche), ou la voie optimisée (à droite).**

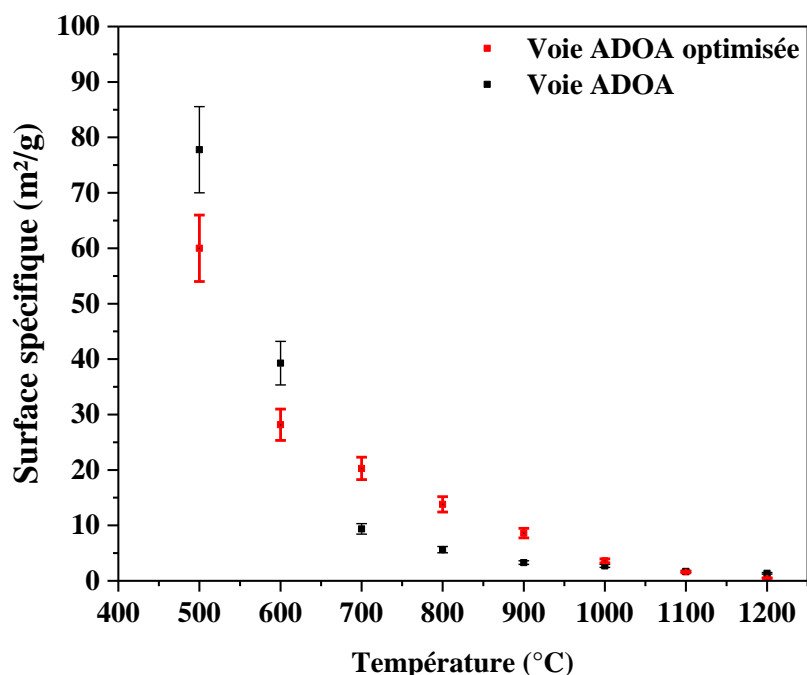
Le développement qui a été réalisé au travers de ce travail a permis un changement radical de la morphologie, notamment en assurant le passage d'une morphologie 2D, non propice à l'obtention d'objets denses par pressage suivi d'un frittage, à une morphologie 3D. De plus, la densité tassée des oxydes synthétisés est plus élevée dans le cas de la nouvelle voie de synthèse, ce qui présente un atout majeur en cas de transport de ces précurseurs vers l'atelier de fabrication des combustibles. L'oxyde issu de la nouvelle voie est beaucoup moins volatil et présente une meilleure coulabilité, ce qui permettra de limiter les problèmes de radioprotection liés à la dissémination de poussières radioactives.

#### **4.2.4.4 Surface spécifique et teneur carbone des poudres oxyde obtenues**

##### **- Surface spécifique**

L'évolution, en fonction de la température de calcination, de la surface spécifique (déterminée par la méthode BET) d'échantillons de cérine gadolinée obtenus via les voies ADOA de référence et optimisée est présentée Figure 130. Dans les deux cas, les surfaces spécifiques des échantillons calcinés à basse température (500°C) sont élevées présageant d'une forte réactivité, ce qui est d'autant plus marqué pour la voie de référence. Cette surface spécifique diminue fortement lorsque la température de calcination est augmentée pour atteindre des valeurs voisines de 5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Toutefois pour des températures intermédiaires, la voie optimisée semble conduire à des

oxydes présentant des surfaces spécifiques légèrement supérieures à celles obtenues par la voie de référence.



**Figure 130 : surface spécifique des oxydes de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  calcinés à différentes températures et comparaison entre les voies ADOA de référence et optimisée.**

Les surfaces spécifiques des échantillons  $U_{1-x}Pu_xO_{2+\delta}$  pour l'ensemble des teneurs en Pu investiguées, ont été également mesurées par la méthode BET après la double calcination (l'une sous air, l'autre sous atmosphère réductrice). Quelle que soit la teneur en Pu des oxydes mixtes, la voie de synthèse utilisée (ADOA de référence ou optimisée) ou la quantité produite (0,5 ou 15 g) la surface spécifique se situe aux alentours de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui est compatible avec une mise en forme par pressage.

- Teneur carbone

La teneur carbone des mêmes échantillons de cériine gadoliniée ayant servi à l'étude de l'évolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination a été mesurée au moyen d'un analyseur de la marque LECO (RC612) permettant également la spéciation des espèces carbonées lors d'un traitement en température jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ .

Un exemple de mesure est présenté Figure 131, sur un oxyde calciné initialement à  $700^\circ\text{C}$ . La plus grosse part du carbone présent au sein de l'échantillon correspond à une forme de carbonates adsorbée à la surface de l'oxyde du fait d'un stockage sous air, comme le montre l'analyse comparative du carbone d'un échantillon de carbonate de cérium. Ce carbone s'évacue entre  $200$  et  $350^\circ\text{C}$ . Ainsi pour déterminer le carbone résiduel, réellement induit par la voie de synthèse, la part de carbone émise jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  est soustraite du total mesuré. La Figure 132 présente l'évolution de la quantité de carbone résiduel présent dans l'oxyde en fonction de sa température de calcination pour la voie ADOA optimisée. Seule une valeur a été déterminée pour la voie de synthèse de référence. Dans le cas de la synthèse optimisée, la teneur en carbone résiduelle varie de  $450$  à  $100 \text{ ppm}$  lorsque la température de calcination passe de  $500$  à  $1200^\circ\text{C}$ . Ces faibles valeurs



sont un atout pour le frittage ultérieur de ces poudres sans générer de porosité additionnelle. En effet, en présence de fortes teneurs de carbone résiduel (> 1000 ppm), des phénomènes de solarisation peuvent limiter la densification des pastilles. L'échantillon produit via la voie de référence et calciné à 800°C présente également une faible valeur de carbone résiduel de l'ordre de 200 ppm. Cette dernière est légèrement supérieure à celle de l'échantillon obtenu dans les mêmes conditions par la voie optimisée et ce bien que la quantité de matière organique mise en jeu soit bien plus importante.

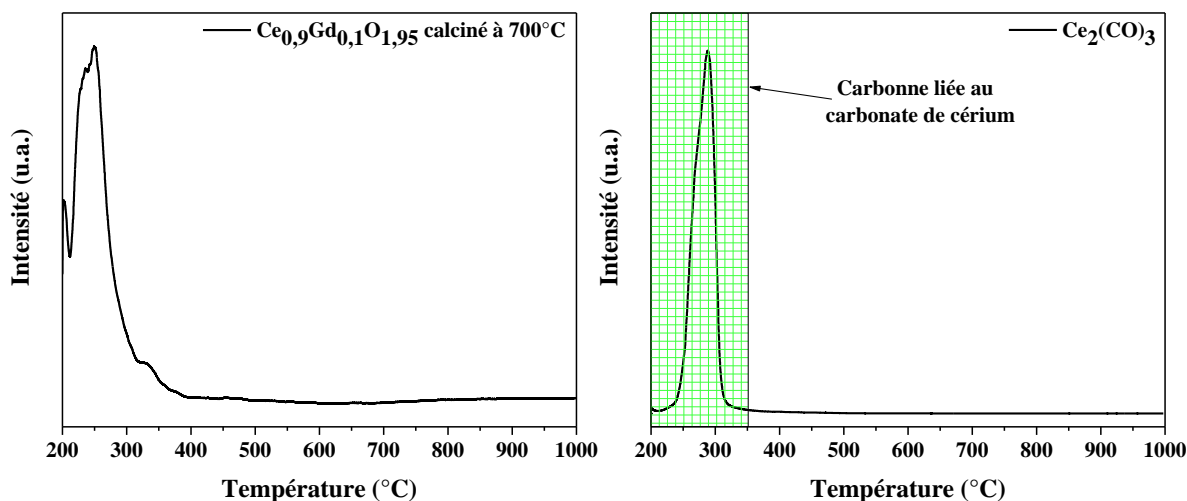


Figure 131 : suivi du relâchement de carbone sous la forme de CO<sub>2</sub> en fonction de la température, à gauche, pour l'échantillon de Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> issu d'un xérogel ADOA optimisé calciné à 700°C, à droite pour le carbonate de cérium.

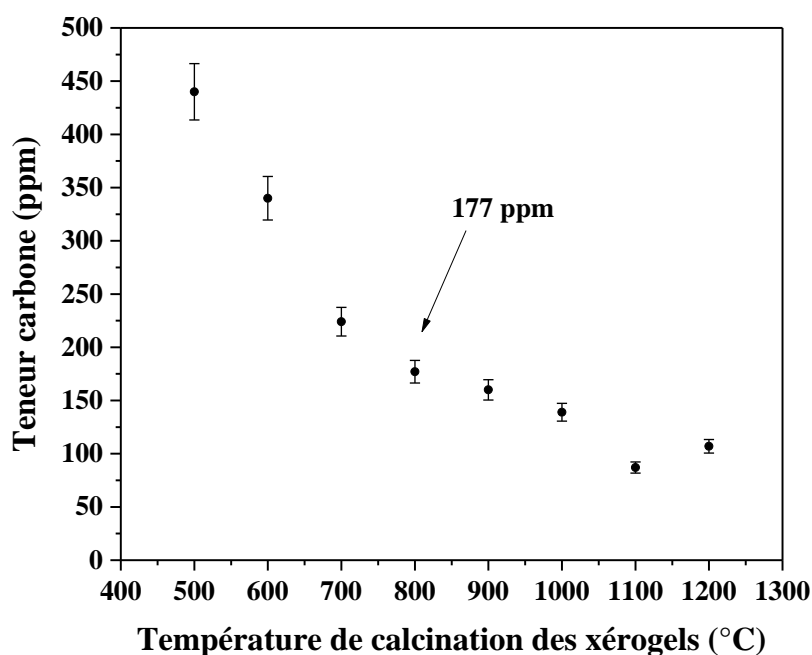


Figure 132 : teneur carbone des oxydes de Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> obtenus via la voie ADOA optimisée en fonction de la température de calcination des xérogels.

## 4.2.5. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'optimiser la voie de synthèse ADOA pour modifier la morphologie des oxydes produits et de minimiser la quantité d'additifs organiques utilisés au cours de la synthèse. En effet, la poudre formée en utilisant la voie dite de référence est composée d'agglomérats en 2D. Cette poudre est également très volatile, ce qui génère des risques de dissémination importants. Pour pallier ces différents problèmes, des modifications ont été apportées avec succès. Elles consistent en :

- la réduction de la matière organique utilisée, en supprimant l'emploi de complexant et en diminuant la quantité d'acide acrylique et de MBAM grâce à l'utilisation d'un nouvel initiateur de polymérisation ;
- l'ajout d'un agent organique qui permet la modification de la morphologie, l'augmentation de la densité tassée et permet de limiter le caractère disséminant de la poudre.

Ces améliorations ont conduit à la définition d'une voie de synthèse dite optimisée qui a été testée, avec succès pour la synthèse d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium à différentes teneurs en Pu (20, 50 et 75 % at). Les oxydes alors obtenus sont parfaitement homogènes (EDX) et monophasés (DRX), et présentent une morphologie en 3D compatible avec la mise en forme par pressage/frittage.

Le panel de caractérisations menées conjointement sur les échantillons synthétisés par les voies de référence et optimisée ne montrent pas de réelles modifications de l'environnement chimique des cations entre ces deux voies. Seule l'analyse au SWAXS a pu mettre en évidence le rôle physique du pluronic tribloc permettant l'évolution de la morphologie grâce à une réticulation physique de micelles absente dans la voie de référence.

Un changement d'échelle de synthèse a également été testé en augmentant la quantité d'oxyde produit d'un facteur 30 (de 0,5 g à 15 g d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium). Ce changement d'échelle montre toutefois le besoin de proposer *in fine* des solutions en vue de la définition d'un procédé continu pour augmenter les cadences de production. Une modification des conditions de calcination du xérogel pour empêcher la génération d'hydrocarbures gazeux s'avère également nécessaire. Il est également important de vérifier la bonne résistance du procédé vis-à-vis de la radiolyse sur les temps mis en jeu par la synthèse mais aussi en cas d'arrêt du procédé. Enfin, une vérification de la bonne compatibilité des poudres générées avec les procédés actuels de fabrication des pastilles combustibles apparaît essentielle à ce stade de l'étude pour totalement valider la conformité au cahier des charges.





# CHAPITRE 5. ASPECTS PROCÉDES ET PREMIER ESSAI DE MISE EN FORME

## 5.1. VERS UN PROCÉDE CONTINU

Les différentes étapes du procédé ADOA optimisé telles que décrites au CHAPITRE 4 ne sont pas forcément incompatibles avec un passage vers un procédé continu, sauf en ce qui concerne l'aspect physique du gel produit. Si les essais avec des teneurs plutonium élevées ont également démontré la production d'un gel liquide, il est nécessaire de s'intéresser à l'obtention d'un gel liquide quel que soit la nature ou la teneur des cations. Pour cela, l'ajustement du rapport monomère/réticulant semble être la clef. Par ailleurs, l'emploi du P123 peut s'avérer être un frein également au développement d'un procédé continu du fait de sa forme collante et filante. Pour pallier ce problème, d'autres pluroniques triblocs ont été essayés. La polymérisation peut également être initiée sous rayonnement (UV ou gamma) [26][49][66]. Les autres étapes (déshydratation et calcination) peuvent être réalisées dans des fours continus comme par exemple des fours à vis en faisant varier le gradient thermique et l'atmosphère de calcination, la vis permettant alors le broyage du xérogel au cours du traitement thermique.

### 5.1.1. Modification du rapport monomère sur réticulant

L'étude de l'influence du rapport T/L (Équation 11) sur la morphologie de l'oxyde final mais aussi sur la rhéologie du gel formé, a été réalisée.

$$\frac{T}{L} = \frac{\text{masse du réticulant}}{\text{masse du réticulant} + \text{masse du monomère}} \times 100$$

**Équation 11 : définition du rapport T/L explicitant la quantité de réticulant dans le gel.**

La variation du rapport T/L ne modifie pas la morphologie des oxydes obtenus. Cependant, un fort impact sur la rhéologie du gel a été observé conduisant suivant le rapport T/L utilisé à un gel se présentant sous la forme d'un massif solide (rapport élevé) ou sous la forme d'un liquide (rapport inférieur à 2 %) (Figure 133).

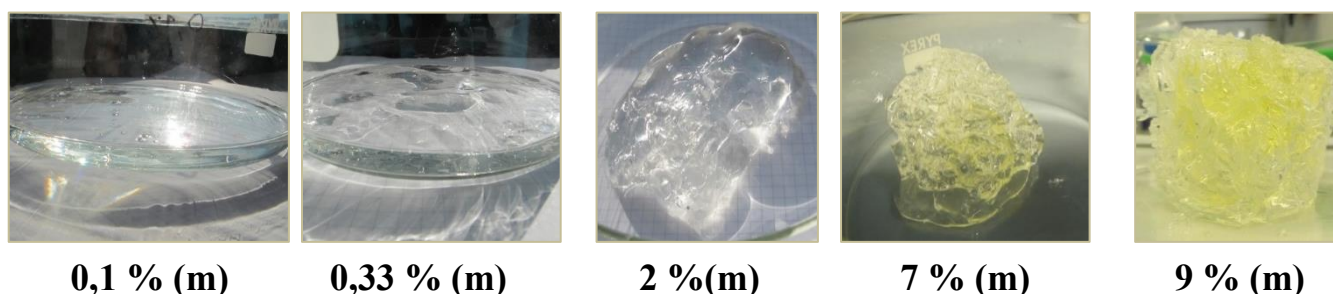


Figure 133 : photographies témoignant de l'influence du rapport T/L sur la rhéologie.

### 5.1.2. Modification du pluronic®

Le P123 se présente sous forme d'un gel visqueux et collant qui se dissout lentement en milieu aqueux, y compris en milieu acide. La recherche d'additifs organiques de même nature a alors été effectuée pour aboutir à toute une famille de polymères qui se différencient par leur masse molaire. Celle-ci, (notée Mn) en  $\text{g.mol}^{-1}$ , dépend du nombre de monomères polycondensés. Selon la taille des chaînes condensées (Figure 119), ces additifs se présentent sous forme liquide, gel ou solide (granulés).

Le Tableau 32 liste les différentes tailles des polymères testés. Leurs masses molaires varient entre  $M_n=1100$  et  $M_n=14600 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**Tableau 32 : liste des polymères en fonction de leur masse molaire de type P123 testés en fonction de leur propriétés physico-chimiques et influence sur la formation du gel et sur la morphologie finale de l'oxyde.**

NOM	Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	Formation du Gel et du xérogel	Modification de la morphologie de 2D vers 3D	Etat physique
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_2$	1100	Oui	Oui	Liquide
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_2$	2900	Oui	Oui	Liquide
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_2$ (P123)	5800	Oui	Oui	Pate
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_2$	8600	Oui	Oui	Solide
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_2$	14600	Non		Solide

A l'exception du polymère lourd ( $M_n = 14600 \text{ g.mol}^{-1}$ ) qui ne s'est pas dissout dans la phase aqueuse, l'utilisation de ces différents polymères n'a pas nuit à la synthèse (formation du gel et du xérogel) et a entraîné la modification de la morphologie de l'oxyde final obtenu comme souhaité (*i.e.* sous la forme 3D). D'un point de vu procédé, les polymères liquides sont plus faciles à mettre en œuvre (facilité de prélèvement, dissolution dans la phase aqueuse aisée) par rapport au P123 ( $M_n = 5800 \text{ g.mol}^{-1}$ ) qui se présente sous forme de gel. Le polymère présentant une masse molaire de  $8600 \text{ g.mol}^{-1}$  qui se trouve sous forme de solide a, quant à lui, plus de mal à se dissoudre. Ainsi en vue de la définition d'un procédé continu, il sera avantageux de privilégier l'utilisation du pluronic® liquide ( $M_n = 1100 \text{ g.mol}^{-1}$ ) qui, de plus, se dissout rapidement en solution aqueuse nitrique.

### 5.1.3. Proposition d'un procédé continu

La Figure 134 propose un schéma de principe de procédé continu pour la conversion du système U/Pu des usines de retraitement du futur.

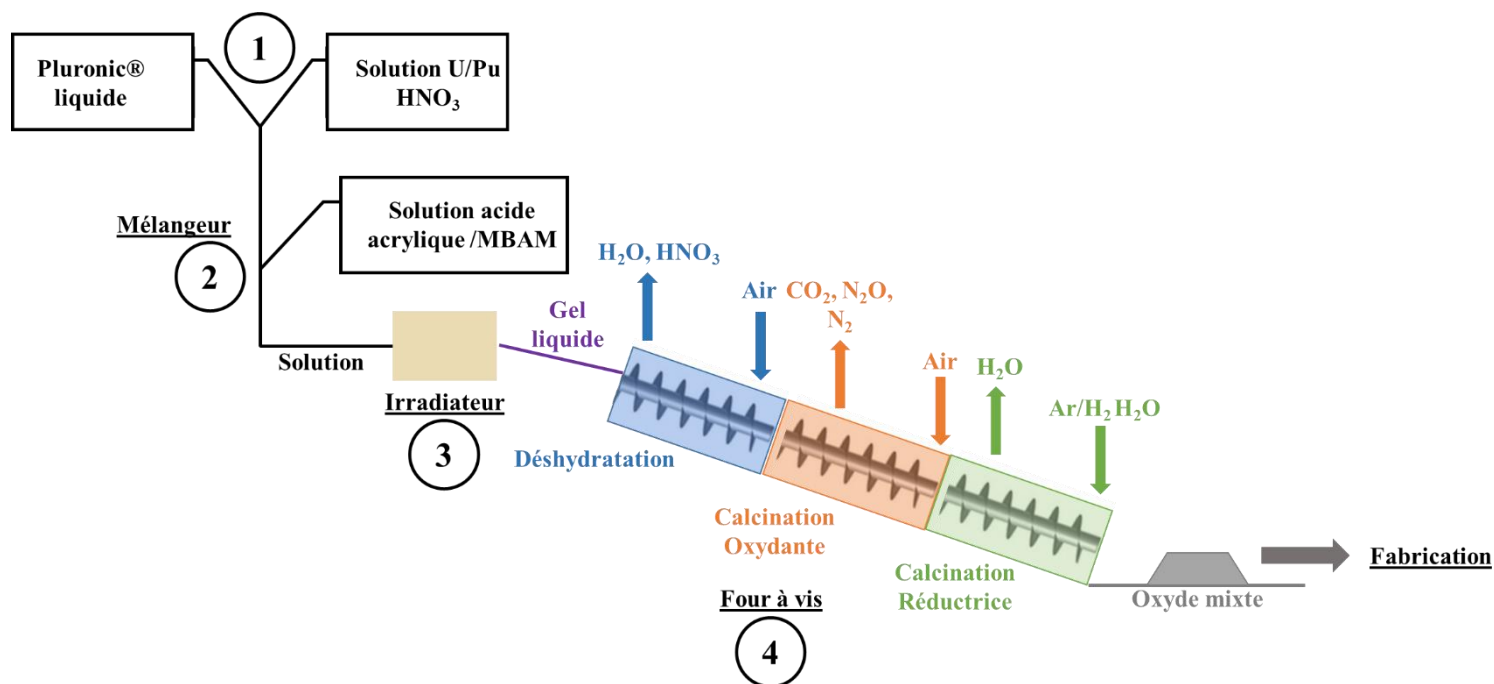


Figure 134 : schéma de principe d'un procédé ADOA optimisé continu.

1. L'ajout du pluronic® à la solution d'actinides purifiée provenant de l'étape de séparation purification s'effectue au moyen d'un mélangeur statique en ligne pour liquides.
2. Au mélange précédent, l'injection de la solution organique s'effectue également via l'utilisation d'un mélangeur statique en ligne.
3. La solution passe ensuite dans un tuyau muni d'une fenêtre permettant son irradiation par un flux gamma pour initier sa polymérisation en un gel coulant
4. Le gel est introduit dans un four à vis tubulaire segmenté avec différentes entrées de gaz procédé pour effectuer successivement la déshydratation, puis les calcinations oxydante et réductrice aboutissant *in fine* à la synthèse de l'oxyde mixte final  $U_{1-x}Pu_xO_2$  apte à la mise en forme.

Des capacités (réservoirs) pourront être ajoutées à différents endroits pour permettre éventuellement d'intervenir temporairement sur la ligne procédée en cas de maintenance ou afin de réguler les flux entrant et sortant.

## 5.2. PREMIERE ETUDE DES EFFETS DE LA RADYOLISE ALPHA

### 5.2.1. Description de l'étude des effets de radiolyse alpha

Les radionucléides présents dans les solutions de retraitement du combustible nucléaire irradié vont induire des phénomènes de radiolyse dans le milieu. Suivant le type de rayonnement émis, les interactions avec le milieu seront de nature différente en suivant des mécanismes propres. Pour simuler les divers rayonnements possibles (alpha, bêta, gamma et neutronique) trois types de rayonnement ionisant sont utilisés dans le domaine de la radiochimie : les particules chargées (électrons, protons et ions lourds tels que  $\text{He}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{3+}$ ,  $\text{C}^{6+}$ ,  $\text{N}^{7+}$ , ...), les particules neutres (neutrons) et le rayonnement électromagnétique (rayons gamma et X). Ces particules vont transmettre leur énergie aux électrons du milieu traversé, occasionnant le ralentissement de la particule incidente. Du fait de l'absorption de cette énergie, les atomes du milieu vont s'ioniser par éjection d'un électron et/ou leur excitation par transition électronique [187].

Dans cette étude de radiolyse, dite externe car provenant d'une source externe au milieu, ne seront développées que les interactions des ions lourds chargés  $\alpha$  ( $\text{He}^{2+}$ ) aboutissant aux phénomènes d'ionisation/excitation. Les particules  $\alpha$  ( $\text{He}^{2+}$ ) sont celles qui contribuent majoritairement à la radiolyse. Elles vont interagir avec les atomes du milieu traversé selon différents processus :

- par interaction coulombienne avec les électrons, de charge opposée, d'un atome avoisinant. C'est le processus principal qui conduit à l'ionisation et l'excitation des atomes du milieu ;
- par interaction coulombienne avec le noyau d'un atome voisin qui peut être excité. La particule incidente peut alors subir une modification de sa vitesse et de sa trajectoire se traduisant par une émission électromagnétique d'un photon, appelée rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung ;
- par diffusion de Rutherford avec le noyau d'un atome voisin. La particule incidente est ralentie et déviée par ce noyau à cause du phénomène de répulsion électrostatique entre ces deux porteurs de charges.

Dans le cas des particules chargées lourdes  $\alpha$  ( $\text{He}^{2+}$ ), la perte d'énergie provient principalement de collisions inélastiques avec les électrons du milieu traversé. La particule incidente est ralentie et peut dévier de sa trajectoire à cause de la trop grande différence de masse entre ces deux particules. Les particules  $\alpha$  libèrent leur énergie selon une trajectoire rectiligne aboutissant à un phénomène d'ionisation/excitation direct des atomes du milieu.

Plusieurs notions de radiolyse doivent, à ce stade, être définies :

Pour quantifier les espèces chimiques formées ou consommées lors d'expériences de radiolyse, la notion de rendement radiolytique est utilisée. Le rendement radiolytique  $G(X)$  est défini comme la quantité d'espèces formées ou disparues par unité d'énergie déposée dans le milieu irradié. Il s'exprime selon la relation suivante :

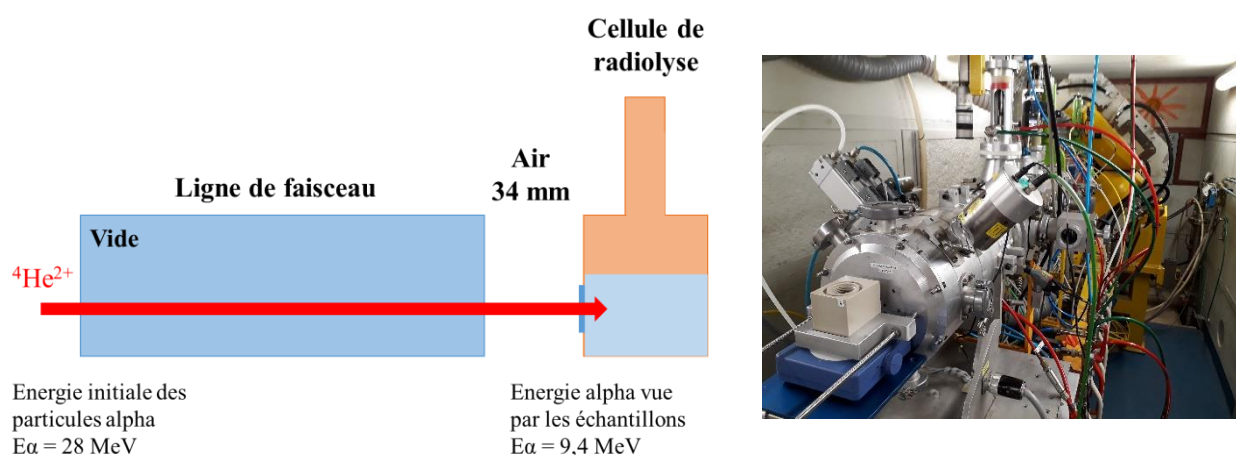
$$G(X) = \frac{d(n(X))}{dE} \qquad \text{Équation 12}$$

Avec  $G(X)$  le rendement de l'espèce chimique  $X$  en  $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ,  $n(X)$  la quantité de matière de l'espèce,  $X$  en mol et  $E$ , l'énergie déposée dans le milieu en J.

Le rendement radiolytique initial  $G(X)$ , correspondant au rendement mesuré expérimentalement extrapolé à dose nulle.

Le rendement radiolytique s'exprime dans le système international en  $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ , cependant, une autre unité est souvent employée, surtout dans les anciens articles, comme étant le nombre de molécules par 100 eV d'énergie déposée dans la matière, avec comme facteur de conversion  $1 \text{ molécule}/100 \text{ eV} = 1,036\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ .

La Figure 135 présente le schéma du montage mis en œuvre au CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) d'Orléans pour réaliser la radiolyse de la solution, du gel et du xérogel.



**Figure 135 : schéma de la ligne de faisceau du cyclotron CEMHTI. Les cellules de radiolyse sont fermées hermétiquement pour permettre la mesure des gaz émis.**

La seconde notion d'importance est la dose intégrée qui est déterminée par dosage de Fricke [188].

Pour les irradiations sur cyclotron, la dose déposée par le faisceau d'hélium dans la solution est déterminée par un dosimètre chimique, le dosimètre de Fricke [188]. Il repose sur l'oxydation des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  sous l'action du rayonnement. Cette oxydation est provoquée par radiolyse indirecte du  $\text{Fe}^{2+}$  par les espèces oxydantes générées par radiolyse du milieu aqueux selon les réactions suivantes (Équation 13 à Équation 15) :



Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont quantifiés par spectrophotométrie UV-visible à une absorbance  $\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$  et un coefficient spécifique d'absorbance molaire  $\epsilon \approx 2197 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [189]. La solution de Fricke classique contenant les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en milieu acide est adaptée pour des doses inférieures à 1 kGy déposée dans la solution. Pour des doses supérieures comme dans le cas d'irradiation sur cyclotron, il est nécessaire d'augmenter la concentration en fer (+II) de la solution, cette solution est dite superFricke [189].

Au cyclotron du CEMHTI, le suivi est réalisé *ex-situ*. Quatre solutions de superFricke sont irradiées dans une cellule de radiolyse à des temps compris entre 20 s et 80 s, puis l'absorbance

est mesurée après irradiation de chacune des solutions. La dose chimique est alors déterminée par la relation suivante :

$$Dc = \frac{[Fe^{3+}]}{G(Fe^{3+})} \quad \text{Équation 16}$$

avec :

- Dc (en J.L<sup>-1</sup>) la dose chimique déposée dans la solution de superFricke,
- [Fe<sup>3+</sup>] (en mol.L<sup>-1</sup>) la concentration de fer (+III) formé par radiolyse et quantifiée à l'aide de solutions étalons selon la relation de Beer Lambert.

Enfin, le débit de dose du faisceau correspond à la dose délivrée dans une solution par unité de temps soit D<sub>df</sub>=dDC/dt et est relié aux paramètres précédents selon l'Équation 17. La variation linéaire de la dose chimique déposée dans les solutions de superFricke irradiées en fonction du temps permet de déterminer directement le débit de dose correspondant. La Figure 136 donne un exemple de détermination du débit de dose avec son incertitude associée. Le débit de dose est dans ce cas donné en J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> puis converti en Gy.min<sup>-1</sup> grâce à la densité de la solution de superFricke (ρFricke = 1,024 kg.L<sup>-1</sup>). Dans cette étude, le débit de dose est de 1654 Gy.min<sup>-1</sup>, correspondant à une intensité de faisceau de 60 nA au cyclotron du CEMHTI.

$$D_{df} = \frac{dD}{dt} = \frac{1}{G(Fe^{3+}) * \rho(\text{frieck})} * \frac{d[Fe^{3+}]}{dt} \quad \text{Équation 17}$$

Avec :

- D<sub>df</sub> (en J.kg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> ou Gy.min<sup>-1</sup>) le débit de dose du faisceau,
- [Fe<sup>3+</sup>] (en mol.L<sup>-1</sup>) la concentration en ions Fe<sup>3+</sup>,
- G(Fe<sup>3+</sup>) (en mol.J<sup>-1</sup>) le rendement de Fricke,
- ρFricke = 1,024 kg.L<sup>-1</sup> la masse volumique de la solution de superFricke,
- t (en min) le temps d'irradiation.

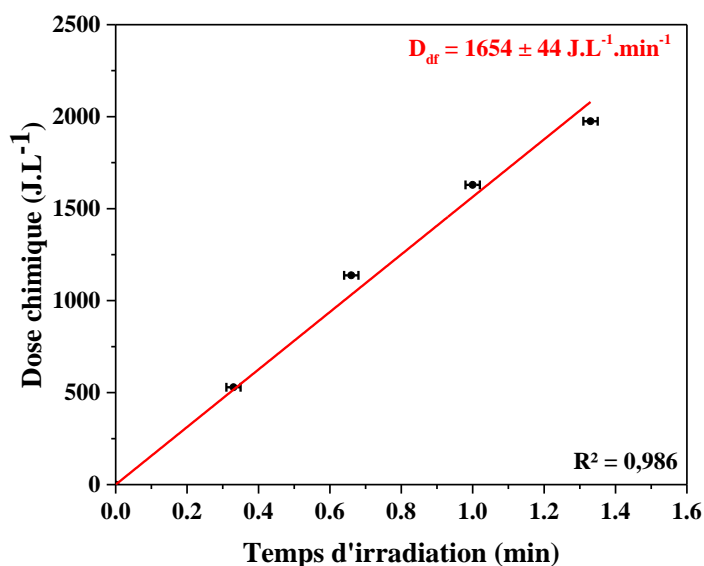


Figure 136 : exemple du calcul du débit de dose.

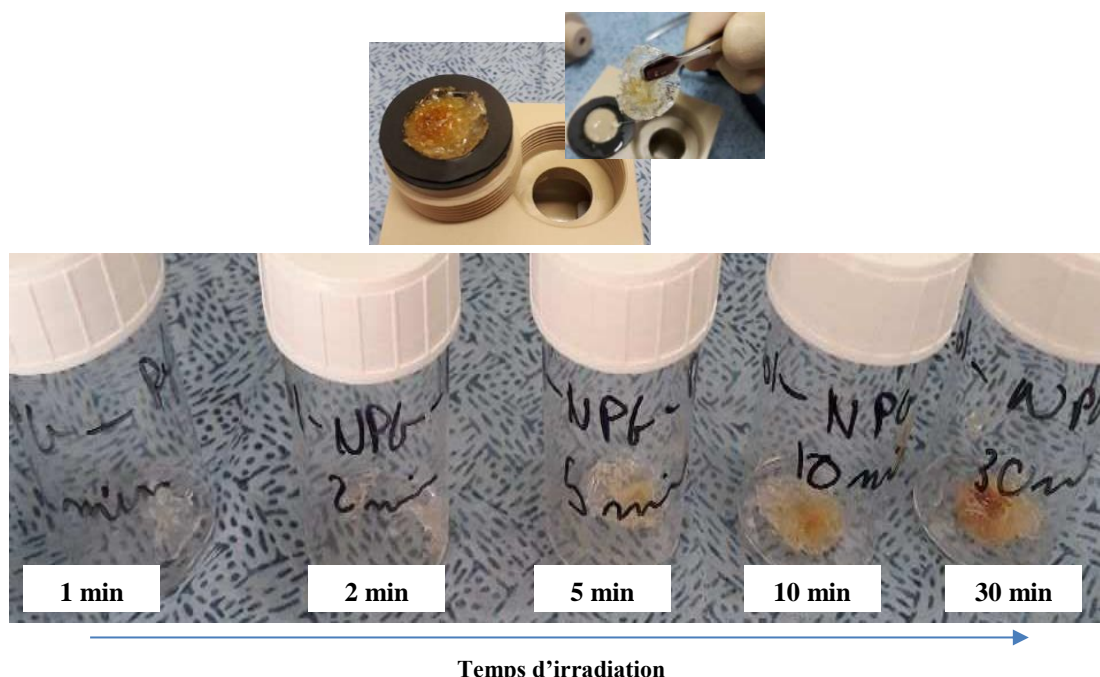
En complément de l'étude de radiolyse externe, une étude de radiolyse interne est réalisée en dopant les milieux étudiés avec un radioélément. Dans le cadre de ce travail, le radioélément choisi est l'Am<sup>241</sup> qui est un pur émetteur alpha.

## 5.2.2. Radiolyse externe des intermédiaires de la voie de synthèse ADOA

Des irradiations externes ont été réalisées sur l'ensemble des intermédiaires de la voie de synthèse ADOA : solution, gel et xérogel à base de cérium. A chaque temps d'irradiation (1, 2, 5, 10 et 30 min) correspond une énergie déposée sur un échantillon initialement frais (pas de cumul d'irradiation sur un même échantillon).

### 5.2.2.1 Radiolyse de la solution

L'irradiation externe de la solution résultant du mélange de la solution cationique aqueuse et de la solution organique d'acide acrylique et MBAM conduit très rapidement à sa gélification comme le montre la Figure 137. Plus la durée d'irradiation est importante, plus la quantité de gel produit est grande. L'initiation de la gélification est également observée sous irradiation gamma ; il s'agit d'ailleurs d'une méthode d'initiation de polymérisation référencée dans la littérature [26][49][66] mais via un rayonnement gamma issu d'une source au <sup>60</sup>Co.

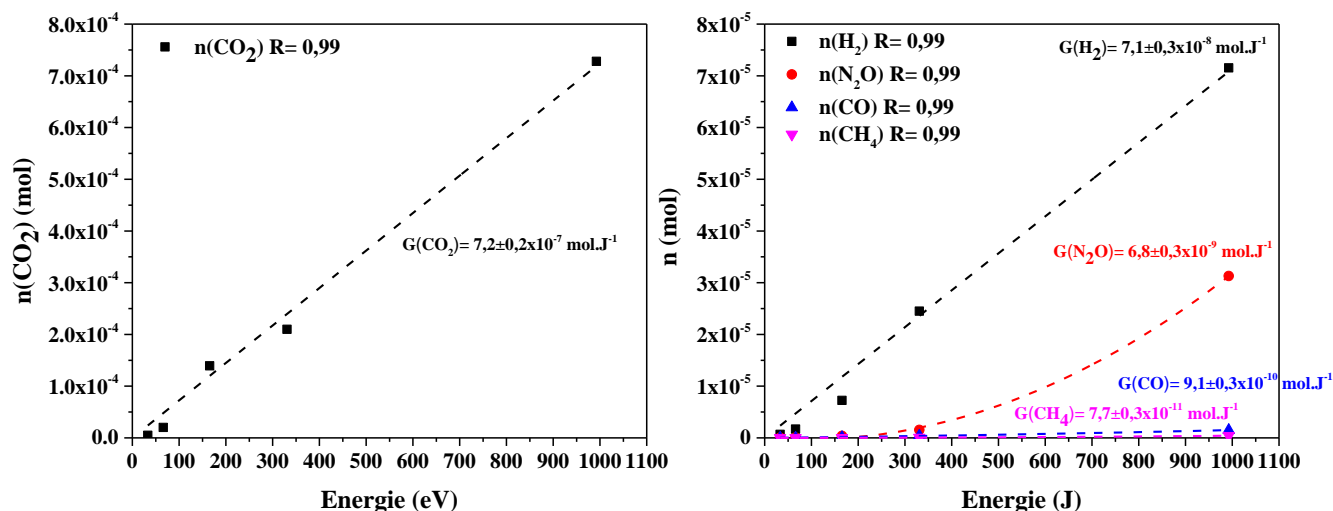


**Figure 137 : en haut, dépôt de gel sur la fenêtre de la solution de référence irradiée 10min. En bas la quantité de gel formé lors de l'irradiation des solutions de la voie ADOA de référence en fonction du temps d'irradiation.**

Une étude du suivi des gaz produits durant l'irradiation de la solution a été réalisée par chromatographie ionique en phase gazeuse. Elle est présentée à la Figure 138. Le dihydrogène produit provient de la recombinaison de radicaux H•. L'irradiation de l'eau génère des radicaux H• tout comme l'irradiation du MBAM. Une partie de ces radicaux est consommée par les nitrates de l'acide nitrique, mais pourrait également être consommée par les liaisons éthylène de l'acide acrylique et/ou du MBAM. Le G(H<sub>2</sub>) observé durant l'irradiation des solutions est inférieur aux valeurs référencées dans la littérature pour une irradiation d'eau pure ou d'acide nitrique. Ceci suggère que cette seconde consommation par les éthylènes est bien réelle et serait responsable de l'initiation de la gélification de la solution (Figure 137). La production de N<sub>2</sub>O est caractéristique de l'irradiation de l'acide nitrique[190]. Cependant, le G(N<sub>2</sub>O) de cette solution nitrique est dix

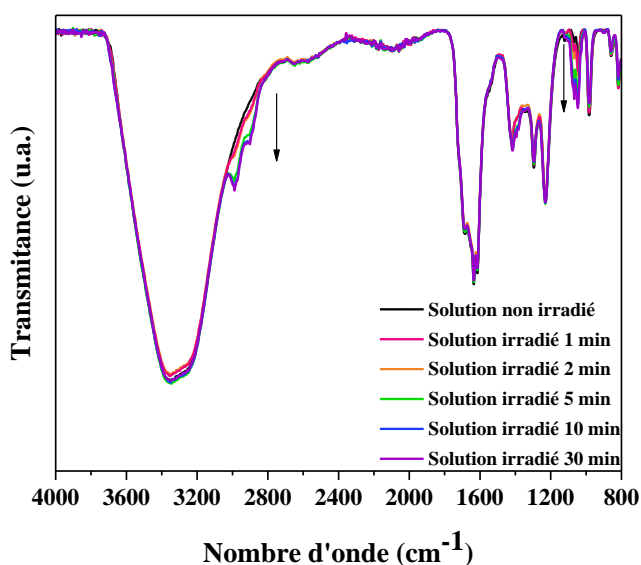


fois inférieur à celui attendu, ce qui traduit la consommation des radicaux  $\text{NO}_2\cdot$  à l'origine de la formation de  $\text{N}_2\text{O}$ . Cette consommation est aussi probablement impliquée dans la gélification.  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$ , bien que très faiblement produits, pourraient résulter de la dégradation d'une très faible quantité de MBAM. Le  $G(\text{CO}_2)$  correspond à des valeurs répertoriées dans la littérature pour une irradiation de composés organiques [191]–[194]. Il provient de la décomposition de l'acide acrylique. Des traces d'éthylène gaz sont détectées mais non quantifiables.



**Figure 138 : variation de la production des gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$ ) en fonction de l'énergie déposée ( $E\alpha = 9,4$  MeV,  $D_{\text{af}} = 1654$   $\text{J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) au cours de l'irradiation de la solution.**

Les solutions et les gels résultant de leur irradiation ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (Figure 139). Les gels provenant de l'irradiation externe de la solution présentent des spectres infrarouges équivalents aux gels non irradiés obtenus par initiation au peroxyde d'hydrogène. Seules deux zones de nombres d'onde sont affectées par l'irradiation, la zone  $1000$  à  $1150$   $\text{cm}^{-1}$  et la zone  $2700$  à  $3200$   $\text{cm}^{-1}$ . A la première zone correspond la formation d'une chaîne carbonée et d'acrylamide. A la seconde correspond la formation d'éthylène. Ceci est en accord avec l'inventaire des gaz produits au cours de l'irradiation. La formation d'acrylamide provient de la dégradation du MBAM. L'éthylène résulte quant à lui de la dégradation de l'acide acrylique mais aussi du MBAM. La chaîne carbonée traduit la polymérisation.



**Figure 139 : spectres infrarouge entre  $800$  et  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  des solution après radiolyse.**

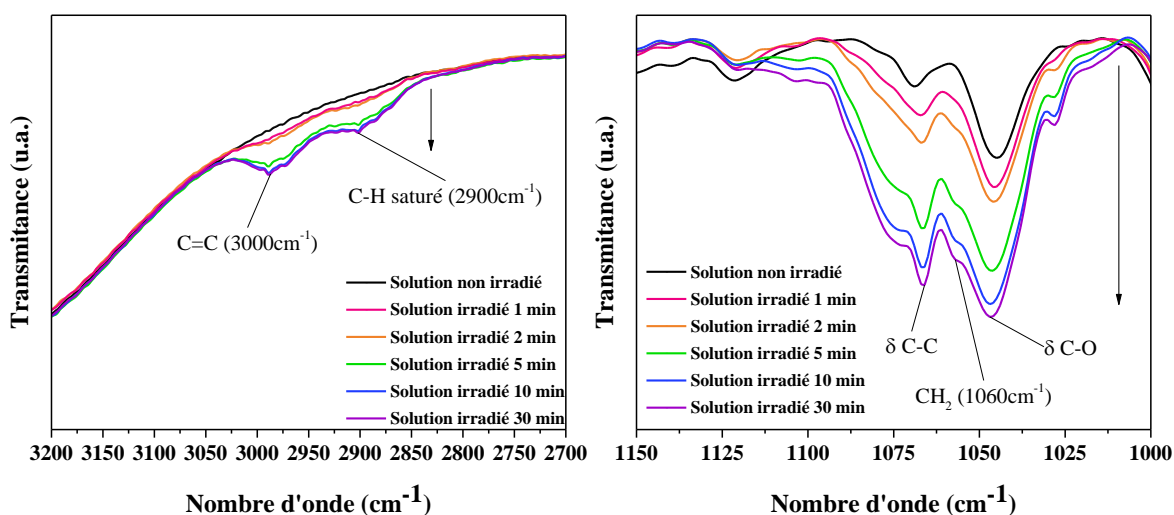


Figure 140 : spectres infrarouge de 2700 à 3200  $\text{cm}^{-1}$  et 1000 à 1150  $\text{cm}^{-1}$  des solution après radiolyse.

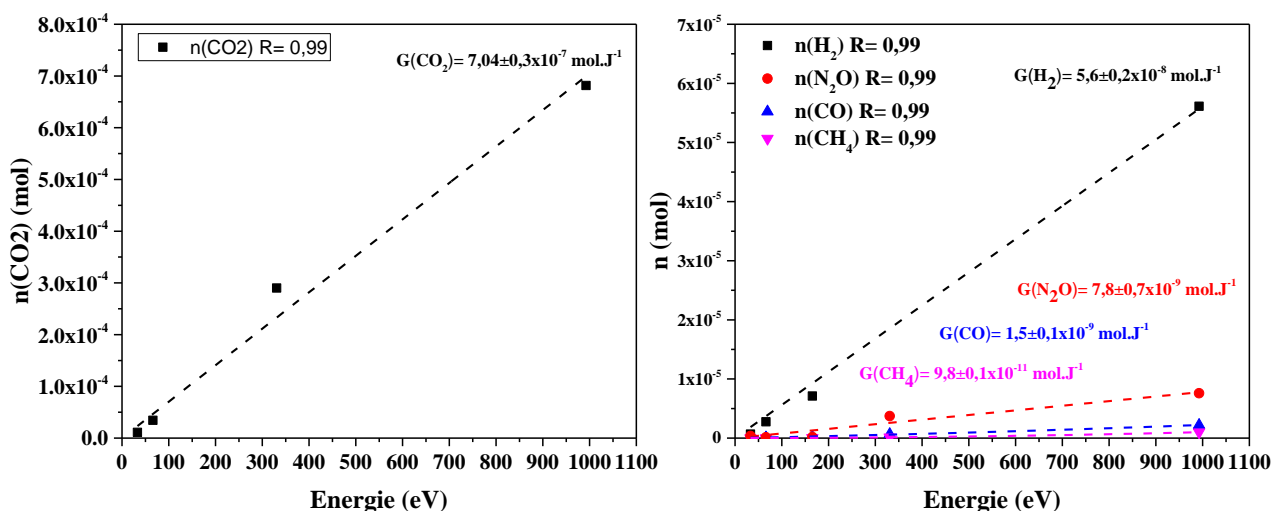
### 5.2.2.2 Radiolyse du gel

Au cours de l'irradiation du gel, aucune modification n'est visible (Figure 141), si ce n'est que le gel devient brun au niveau de la fenêtre. Le gel ne se liquéfie pas, il garde sa tenue mécanique, et aucune fissure apparente n'est observée.



Figure 141 : image du gel irradié 30 min.

Le suivi des gaz produits au cours de l'irradiation est effectué par chromatographie ionique en phase gazeuse (Figure 142). Les valeurs de G de tous les gaz produits sont du même ordre de grandeur que ceux observés au cours de l'irradiation des solutions, sauf pour la production de  $\text{N}_2\text{O}$  qui elle est 10 fois plus faible. Une hypothèse peut alors être formulée pour expliquer cette faible production gazeuse : les parois du gel constituées de polyacrylate forment une barrière protectrice de la solution encapsulée vis-à-vis des alphas bombardés, ce qui limite la génération de gaz de dégradation des nitrates.

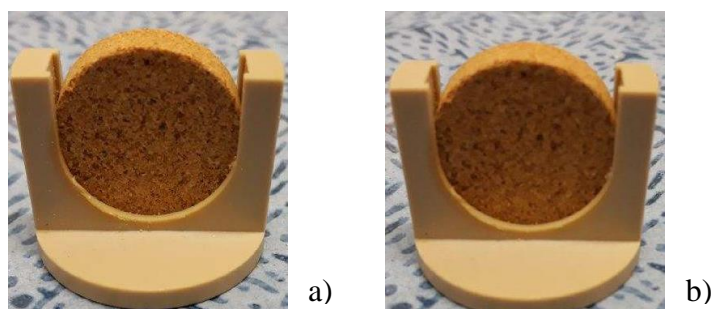


**Figure 142 : variation de la production des gaz (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub>) en fonction de l'énergie déposée (E<sub>α</sub> = 9,4 MeV, D<sub>air</sub> = 1654 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) (Gel).**

Aucune étude en spectroscopie infrarouge n'a pu être menée du fait qu'il a été impossible de localiser la surface de gel irradiée.

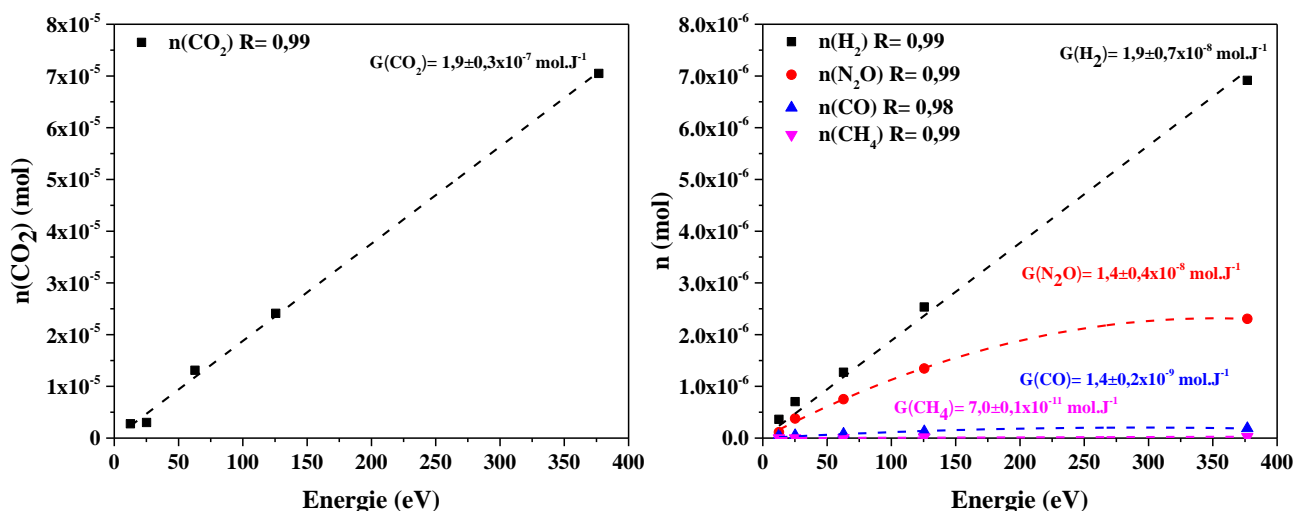
### 5.2.2.3 Radiolyse du xérogel

Le protocole expérimental suivi pour étudier les effets de l'irradiation externe sur le xérogel est le même protocole expérimental que celui développé dans la thèse de J. Garcia [195]. Le milieu irradié étant un solide et non une solution, l'énergie déposée au cours de l'irradiation est de E<sub>α</sub> = 7,9 MeV contre 9,4 MeV précédemment. La Figure 143 présente l'échantillon de xérogel avant et après l'irradiation de 30 min. Aucune modification visuelle n'est observée contrairement à ce qu'avait mis en évidence J. Gracia [195] sur les échantillons de stéarate de zinc. Ainsi le xérogel semble bien plus résistant. En raison de l'impossibilité de déterminer la zone irradiée à caractériser, il n'a pas été envisagé de faire une caractérisation en spectroscopie infrarouge du xérogel irradié.



**Figure 143 : a) xérogel non irradié et b) xérogel irradié 30 min sous air.**

La génération des gaz lors de cette irradiation a été suivie de la même manière que pour les irradiations des solutions et gels (Figure 144). Aucune variation dans les rendements de production des gaz n'a été observée entre l'irradiation du gel et celle du xérogel. Ainsi les mécanismes de génération de ces gaz restent les mêmes.

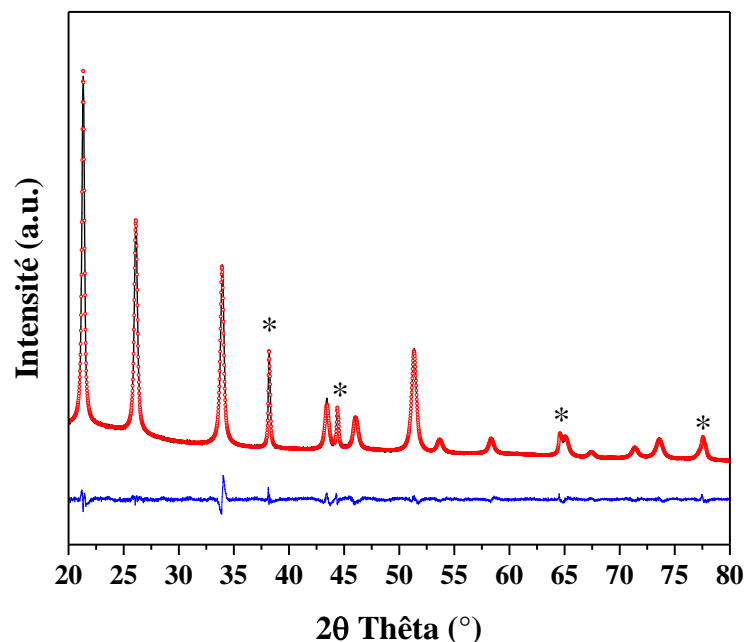


**Figure 144 : variation de la production des gaz (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub>) en fonction de l'énergie déposée (E<sub>α</sub>= 9,4 MeV, D<sub>df</sub> = 1654 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>). (Xérogel).**

En conclusion, pour la dose déposée sur les différents intermédiaires réactionnels, soit 1654 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, aucun effet majeur n'a été décelé. Les gaz générés correspondent à des valeurs attendues dans la littérature et sans contre-indication particulière vis-à-vis des contraintes de sûreté. Pour information, la dose déposée correspond à la dose qui serait mise en jeu si les intermédiaires contenaient 10% en mole de <sup>241</sup>Am sur une durée d'exposition de 9 jours environ. Ceci permet donc de valider la sûreté de ce procédé, y compris en cas d'arrêt prolongé lié à un problème sur la ligne de production. Pour valider ces résultats, une étude de radiolyse interne sur la base d'échantillons contenant 10% en mole d'<sup>241</sup>Am a été entreprise.

### 5.2.3. Radiolyse interne via la synthèse en U<sub>1-x</sub>Am<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>

Dans un souci de valider l'absence d'effet radiolytique préjudiciable tout au long des différentes étapes de la synthèse ADOA, un essai de synthèse d'un oxyde U<sub>0,9</sub>Am<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> a été réalisé. Cette étude ayant été réalisée en amont des développements d'optimisation de la voie ADOA, la synthèse suit le déroulé présenté au CHAPITRE 2 (voie de référence). Compte tenu des propriétés de la solution d'Am<sup>241</sup> ayant servi à cette synthèse, l'acidité nitrique de la solution cationique est de 3,56 mol.L<sup>-1</sup>. Aucune différence n'a été notée dans le déroulé de la synthèse, l'ajout de la goutte d'eau oxygénée a conduit à la gélification de la solution par polymérisation de l'acide acrylique comme pour le cas des systèmes inactifs ou présentant des débits de dose inférieure (système U/Pu). Le gel a ensuite été déshydraté sur plaque chauffante formant le xérogel calciné sous air. La seconde calcination, sous atmosphère réductrice (Ar/H<sub>2</sub> 95/5%), conduit à un oxyde monophasé au sens des rayons X et de structure fluorite (Fm-3m) comme le montre la Figure 145.



**Figure 145 : diagrammes de diffraction de rayons X sur poudres oxydes  $U_{0,9}Am_{0,1}O_{2-\delta}$  obtenus après calcination sous  $Ar/H_2$  (95/5%) jusqu'à  $800^\circ C$  pendant 2 h. les étoiles correspondent à l'étalon d'or.**

Le paramètre de maille de l'oxyde est déterminé après affinement est  $5,456(2)\text{\AA}$  (Tableau 33), et correspond aux paramètres de mailles répertoriés dans la littérature pour les phases  $U_{0,9}Am_{0,1}O_{2-\delta}$  [144][185][196].

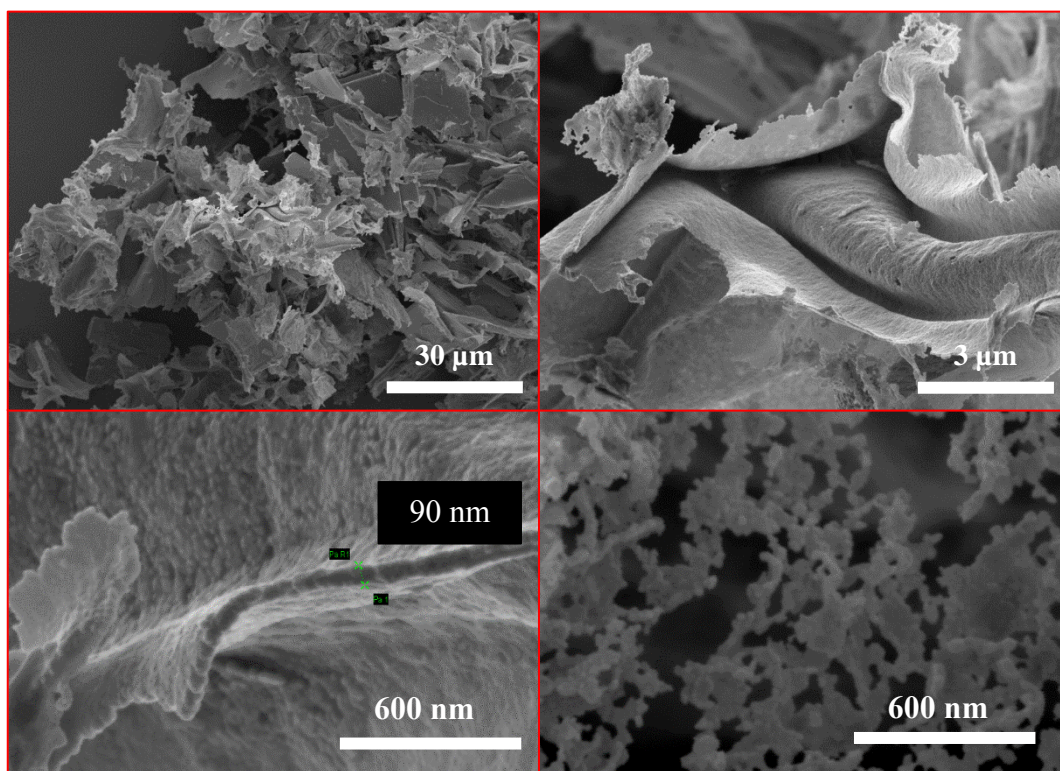
**Tableau 33 : paramètres des affinements de réalisés sur le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre enregistré sur l'oxyde d'uranium et d'américium issu de la calcination réductrice sous  $Ar/H_2$  (95/5%). Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en américium.**

Phases	$U_{0,9}Am_{0,1}O_{2\pm\delta}$
Groupe d'espace	F m -3 m
a ( $\text{\AA}$ )	5,456(2)
Taille des cristallites	$90 \pm 4$
%Am (TIMS)	$9,24 \pm 2,6$
GOf	1,7
$R_p$	3,41
$R_{wp}$	4,35

La teneur en américium de l'oxyde a également été vérifiée par TIMS. La teneur déterminée par TIMS est de  $9,24 \pm 2,6\%$  at (Tableau 33). Cette valeur, déterminée par TIMS est proche de la valeur ciblée de 10%, est en accord avec la valeur estimée par diffraction des rayons X. La taille moyenne des domaines cohérents déterminée par l'affinement modifié de Thompson-Cox-Hastings du diagramme des rayons X de diffraction est d'environ  $90 \pm 4$  nm, c'est-à-dire identique à celle mesurée pour l'oxyde d'uranium et pour les oxydes d'uranium substitués par le cérium ou le plutonium. En ce qui concerne  $U_{1-x}Am_xO_{2-\delta}$ , aucune formule n'existe pour déterminer le rapport O/M [137].



Les micrographies présentées Figure 146 montrent l'obtention des feuillets 2D caractéristiques de la voie de synthèse, eux-mêmes constitués de l'agrégation de cristallites nanométriques. L'épaisseur des feuillets a été mesurée (Figure 146) et correspond à la taille des domaines cohérents estimés via l'affinement du diffractogramme des rayons X, de l'ordre de 90 nm (Tableau 33). L'épaisseur correspond donc à une cristallite. La morphologie est donc très proche des morphologies observées sur les autres oxydes produits en suivant cette voie de synthèse. Il est à noter que, dans le cas spécifique de la substitution partielle de l'uranium par l'américium, les feuillets observés présentent une structuration en dentelles (Figure 146). Cet aspect de dentelle pourrait résulter de la forte activité de l'américium qui impacterait les très fins feuillets.



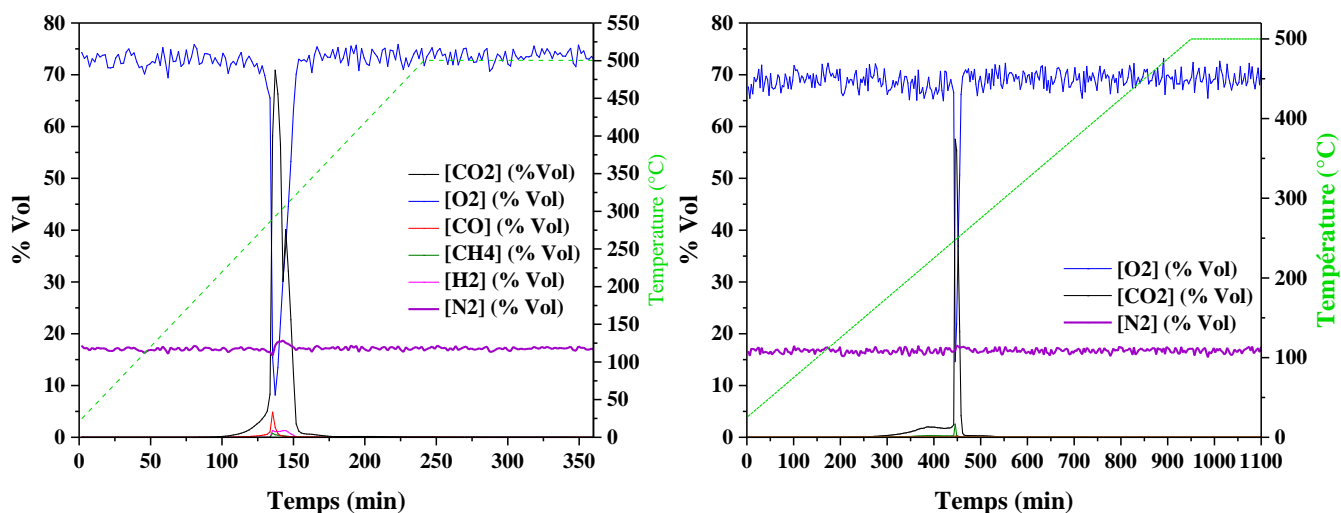
**Figure 146 : micrographies (MEB) en mode In-lens de l'oxyde  $U_{0,9}Am_{0,1}O_{2,8}$  calciné dans un premier temps sous air puis sous  $Ar/H_2$  (95/5%) jusqu'à 800°C pendant 2 h.**

En conclusion de l'étude sur la robustesse du procédé ADOA vis-à-vis des effets de la radiolyse alpha provenant de l'incorporation d'américium, aucun effet préjudiciable n'a été constaté. Cette étude préliminaire est la première menée sur de tels matériaux organiques relativement complexes en terme de composition chimique. Pour poursuivre sur ce thème, il conviendrait de tester l'impact de la radiolyse sur la voie optimisée. En effet, les concentrations en cation, en acide nitrique, en matière organique ont été modifiées et surtout la présence d'un nouveau composant demanderait à être validée.

### **5.3. MODIFICATION DES CONDITIONS DE CALCINATION POUR UNE MEILLEURE GESTION DES GAZ**

Dans le but d'éviter la génération d'hydrocarbures gazeux pendant l'oxydation du squelette carboné du xérogel, des essais de calcination sous flux d'air enrichi ( $N_2/O_2 - 20/80$ ) ont été réalisés en suivant deux rampes de montée en température différentes, l'une à  $2^\circ C \cdot min^{-1}$  et l'autre à  $0,5^\circ C \cdot min^{-1}$  jusqu'à 500°C, sur un xérogel à base de cérium Ce100 2D (Figure 147). L'utilisation

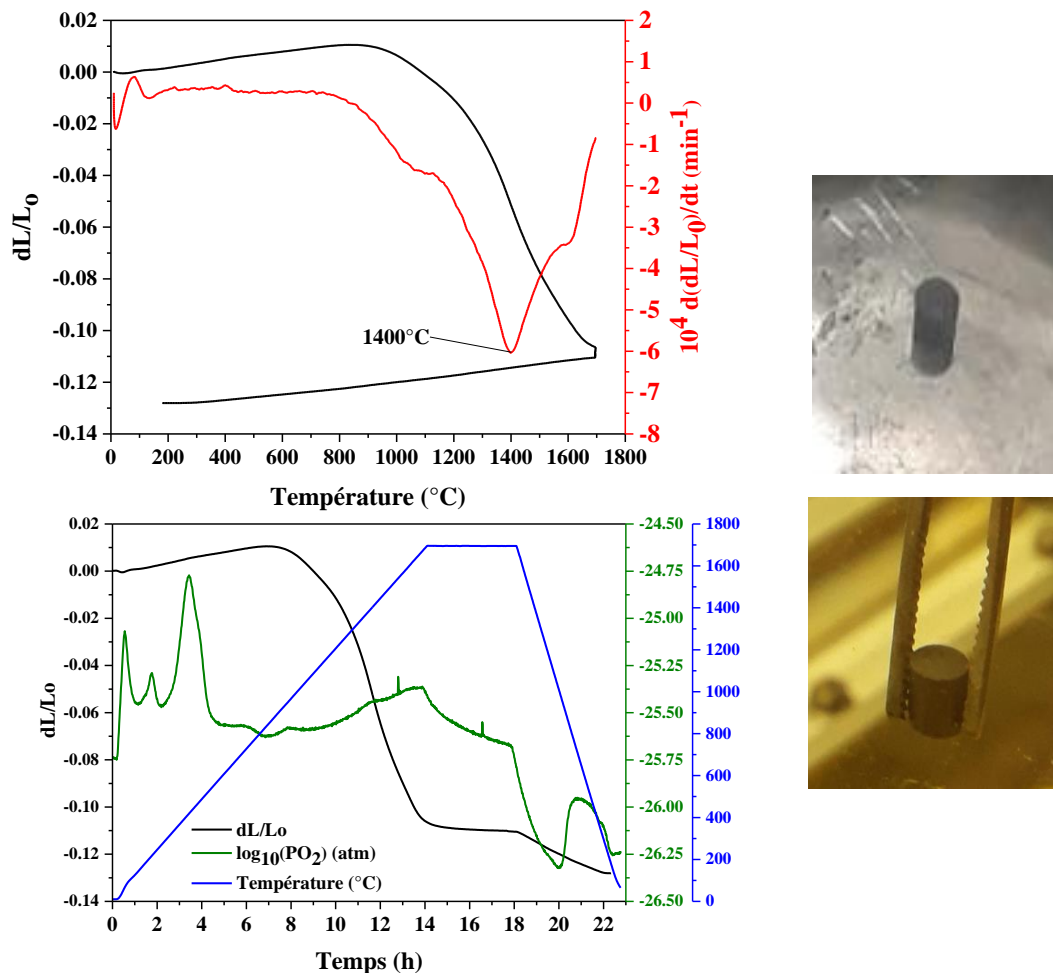
d'une atmosphère de calcination enrichie en oxygène permet d'éviter la formation de ces hydrocarbures gazeux. Pour la rampe à  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , une partie du carbone reste convertie sous forme de monoxyde de carbone. Ce qui n'est plus le cas pour la rampe à  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  où seule la formation de  $\text{CO}_2$  est observée. Dans les deux cas, une augmentation de 1% de la quantité d'azote est détectée lors de l'émission du  $\text{CO}_2$ ; ce qui permet d'écarter l'hypothèse de la formation quantitative de  $\text{N}_2$  au profit de la formation de  $\text{NO}$  (Cf 3.1.1.4). Pour privilégier la génération d'azote au détriment du monoxyde d'azote, G. Godeau [182] suggère d'injecter le comburant par le bas, au travers du lit de poudre xérogel et non par le ciel comme cela a été fait dans ce travail.



**Figure 147 : analyses des gaz émis par micro-chromatographie en phase gazeuse lors de la calcination d'un xérogel Ce100 2D sous 80% d' $\text{O}_2$ , à gauche en suivant une rampe de montée en température de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et à droite en suivant une rampe de  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .**

#### 5.4. PREMIER ESSAI DE MISE EN FORME

Afin de vérifier la bonne compatibilité de la poudre oxyde produite par la voie de conversion ADOA optimisée avec les procédés actuels de fabrication des pastilles de combustible nucléaire, un premier essai de mise en forme de la poudre correspondant au lot de 15 g d' $\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2}\text{O}_2$  a été conduit. Pour ce faire, une pastille de 1 g a été pressée sous 500 MPa dans un moule tricoquille. La poudre a été utilisée telle que produite, aucune étape de broyage ou de tamisage n'a été réalisée. La coulabilité de la poudre a permis un bon remplissage du moule. Une densité relative de 70% de la densité théorique est obtenue après pressage validant un très bon comportement au pressage de la poudre. Un frittage de la pastille a été opéré au sein d'un dilatomètre suivant une montée en température de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivi d'un palier de 4 h à  $1700^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (96/4%) + 200 ppm d' $\text{H}_2\text{O}$ . Le choix de cette atmosphère de frittage est dicté par le rapport O/M final de la pastille visé, devant être compris entre 1,96 et 1,98 pour respecter les spécifications d'irradiation en réacteur. La Figure 148 présente la courbe de retrait et sa dérivée en fonction de la température ou du temps durant ce frittage. La température présentant une vitesse de retrait maximale se situe à  $1400^{\circ}\text{C}$ . Il conviendrait donc à l'avenir de maintenir la température de frittage à  $1450^{\circ}\text{C}$  et non  $1700^{\circ}\text{C}$  au risque de favoriser des phénomènes de grossissement de grains nuisibles à la densification. Toutefois, durant le palier de  $1700^{\circ}\text{C}$ , aucune dé-densification n'a été constatée.



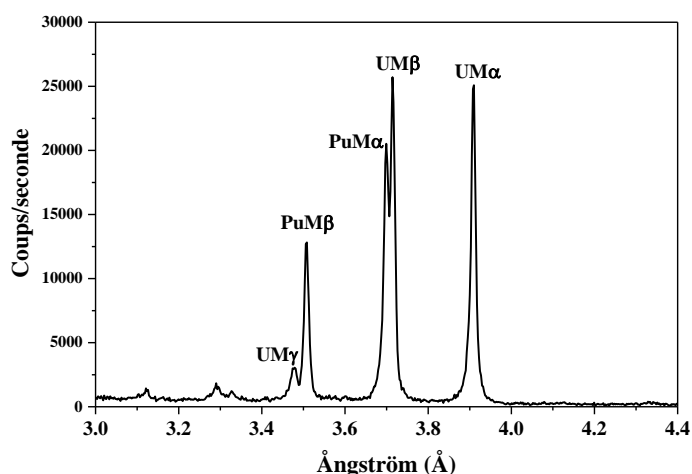
**Figure 148 : en noir, courbe de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage d'une pastille de 1 g de  $U_{0,8}Pu_{0,2}O_2$  obtenue par la voie ADOA optimisée. En rouge dérivée du signal. En haut en fonction de la température, en bas en fonction du temps. En haut, à droite : pastille crue, en bas à droite : pastille frittée.**

La densité relative obtenue après frittage s'élève entre 94 et 95% de la densité théorique suivant le rapport O/M considéré. Cette bonne densification après un premier essai non optimisé s'avère encourageant. Il sera nécessaire d'effectuer une étude plus complète du frittage, notamment en réduisant la température du palier pour gagner les quelques pourcents manquant pour atteindre la densité requise ( $> 95\%$ ) pour les pastilles de combustible.

Une étude de l'homogénéité de la répartition Pu dans la pastille a été menée au moyen d'une microsonde électronique (Figure 150). Dans un premier temps, une cartographie de la surface polie et métallisée au carbone a été entreprise. La surface cartographiée est d'environ  $1 \text{ mm}^2$  ( $1024 \times 1024$  pixels). L'acquisition de cette cartographie a été effectuée avec des résolutions horizontale et verticale de  $1 \mu\text{m}$ , sans soustraction du fond continu et avec un temps par pas de 20 ms. Pour chaque champ, des cartographies en électrons secondaires, oxygène, uranium et plutonium ont été acquises (Figure 150). La méthode de passage des niveaux de gris à la cartographie en couleur est présentée en Annexe 10. Les fractions massiques en oxygène, uranium, et plutonium ont été déterminées par méthode ZAF (Z pour l'effet du numéro atomique (Z) sur le taux d'ionisation, A pour la réabsorption par l'échantillon et F pour la fluorescence secondaire). Pour l'uranium, la raie  $U \text{ M}\alpha$  est utilisée. Pour le plutonium la raie  $Pu \text{ M}\beta$  avec prise en compte de l'interférence de la raie  $U \text{ M}\gamma$  est choisie. L'utilisation de la raie  $Pu \text{ M}\beta$  et non de la  $Pu \text{ M}\alpha$  se justifie par le fait que la raie  $Pu \text{ M}\alpha$  étant trop proche de celle de la raie  $U \text{ M}\beta$ , il est impossible d'en réaliser la mesure

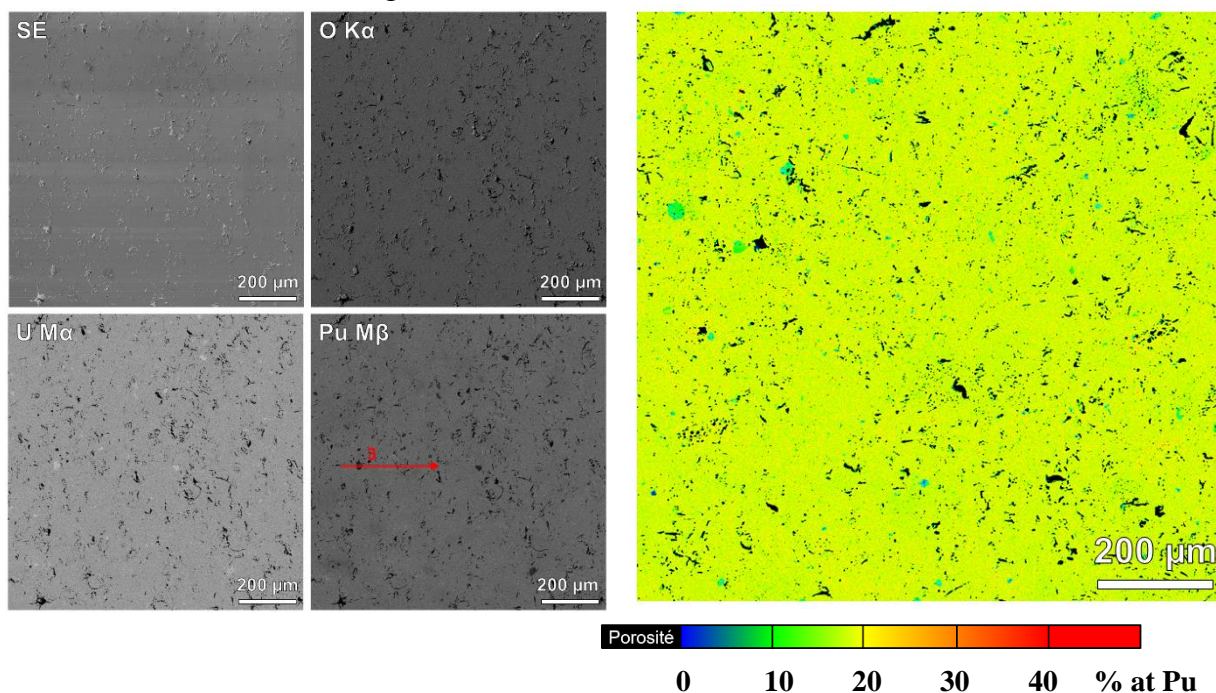


(Figure 149). Pour la prise en compte de l'interférence de la raie U M $\gamma$  sur celle du Pu M $\beta$ , des étalons sont utilisés : une pastille d'UO $_2$  pour l'uranium et l'oxygène, ainsi qu'une pastille de PuO $_2$  pour le plutonium.



**Figure 149 : spectre EDX de la pastille avec une tension d'accélération de 20 kV et avec un courant de sonde de 50 nA.**

L'homogénéité alors rencontrée est quasi parfaite (Figure 150), la teneur Pu est de  $20 \pm 1\%$  at, soit la teneur de la poudre oxyde initiale. Dans la cartographie, la majorité de la surface analysée présente une teneur Pu voisine de 20% at (en jaune). Des amas de surconcentrations uranifères de quelques dizaines de micromètres sont visibles (en cyan) et quelques surconcentrations en plutonium micrométriques atteignent localement des teneurs Pu de l'ordre de 40% at (en rouge). La porosité de la pastille est présentée en noir. Les quelques îlots plus riches en uranium peuvent s'expliquer par la durée d'entreposage sous air humide de la poudre oxyde. En effet, sous l'effet de la radiolyse dans ces conditions une partie de l'uranium en surface s'oxyde conduisant à une faible démixtion du fait de la génération d'U $_3$ O $_8$ .



**Figure 150 : micrographie en électrons secondaires et cartographies en oxygène, uranium et plutonium de l'échantillon (échelles en niveaux de gris arbitraires, plus un point est blanc, plus la concentration en l'élément concerné y est élevée). La flèche rouge indique la position du profil de mesures quantitatives et cartographies pseudo-quantifiées en plutonium.**

La voie de synthèse ADOA permet la fabrication de pastille dense présentant une répartition en uranium et en plutonium quasi parfaite.

## 5.5. CONCLUSION SUR LES ASPECTS PROCEDES

Dans ce chapitre, différents aspects procédé ont été abordés : la définition d'un procédé continu, la vérification de la robustesse vis-à-vis de la radiolyse, une annihilation de la production d'hydrocarbures gazeux lors de la calcination du xérogel et la vérification de la compatibilité des poudres oxydes synthétisées (en utilisant la voie ADOA optimisée) avec l'étape de fabrication des combustibles.

Dans un premier temps, le passage d'un procédé de type batch à un procédé continu a été abordé en se focalisant sur les points durs identifiés pour cette transposition. Principalement, la viscosité du gel en présence de cations et de nitrates peut être un frein au développement d'un procédé en ligne. Il convenait donc de déterminer des conditions de synthèse permettant l'obtention d'un gel coulant. La variation du rapport réticulant sur monomère résout cette difficulté. De plus, l'utilisation d'un pluronic® liquide est un avantage pour la préparation de la solution qui, de fait, pourrait se faire par l'utilisation d'un simple mélangeur en ligne. Cette substitution d'additif n'entraîne pas de modification des propriétés des oxydes produits.

Dans un deuxième temps, une étude des effets de radiolyse liées à la présence de radionucléides émetteurs alpha a été conduite pour s'assurer qu'aucun effet préjudiciable n'était observé sur les différentes étapes du procédé, y compris en cas d'un arrêt prolongé. Les conclusions de cette étude sont l'observation de la production de CO<sub>2</sub> et l'initiation de la gélification de la solution sans conséquence sur la sûreté ni la mise en œuvre du procédé.

Dans un troisième temps, la modification de la teneur en oxygène de l'atmosphère de calcination du xérogel ayant pour but sa dégradation par oxydation, a permis d'obtenir la combustion totale du squelette carboné avec comme seul gaz carboné produit du dioxyde de carbone. L'azote provenant du réticulant est quant à lui évacué sous forme de monoxyde d'azote mais une étude [182] permet de proposer une solution pour réduire ce gaz azoté en diazote.

Finalement, un essai de mise en forme de pastille à partir de la poudre oxyde produite par la voie ADOA optimisée a été conduit, résultant en la production d'une pastille dense à 94% de la densité théorique environ. Cet essai préliminaire, malgré l'absence d'optimisation du cycle thermique de frittage augure de bonnes perspectives. Il faut noter de plus que la poudre présente une bonne coulabilité permettant un bon empilement au sein du moule de presse. Aucune étape de broyage ni de tamisage n'a été requise. La densité à cru de la pastille était de 70% de la densité théorique. L'homogénéité de la pastille a également pu être vérifiée par microsonde électronique.



# CONCLUSION GENERALE

---

La France a fait le choix du retraitement des combustibles nucléaires usés dans le but d'économiser la ressource en uranium, mais aussi de réduire l'impact environnemental des déchets nucléaires. Pour ce faire, un procédé de récupération des matières valorisables (uranium et plutonium) en vue de fabriquer un combustible de type MOX (mélange d'oxydes) a été développé. Il permet un mono-recyclage et est mis en œuvre industriellement dans les usines de La Hague et MELOX. Dans le cadre d'un futur déploiement progressif des réacteurs de 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> génération permettant le multi-recyclage du plutonium, radionucléide produit au sein des réacteurs électrogènes par des réactions de capture neutronique et présentant des propriétés fissiles, des procédés innovants sont nécessaires pour répondre principalement à l'augmentation des cadences associée. En effet, ce multi-recyclage du Pu aura pour incidence d'augmenter d'un facteur 9 le flux de plutonium à recycler une fois le parc de nouveaux réacteurs installé. Ceci passe nécessairement par une simplification des procédés avec un meilleur interfaçage des étapes procédés les unes avec les autres et un suivi du procédé facilité.

Parmi les différentes étapes du procédé de retraitement, la conversion permet la transformation de la solution d'actinides purifiées en une poudre oxyde compatible avec l'étape de fabrication du combustible oxyde à l'uranium et plutonium. La conversion devra donc répondre à un nouveau cahier des charges qui ne peut se satisfaire de la voie actuelle, à savoir la précipitation oxalique d'une solution nitrate de plutonium purifiée d'une part et de la précipitation peroxy sous forme de studtite pour l'uranium purifié d'autre part. Plus particulièrement, la conversion devra intégrer les flux avec le minimum d'ajustements, en cogérant ces deux actinides dans le but de synthétiser un oxyde mixte, en évitant un changement de leur état redox, c'est-à-dire en maintenant U(VI) et Pu(IV), valences à la sortie des cycles de séparation/purification, tout en faisant l'économie d'un stade intermédiaire de concentration des solutions d'alimentation d'actinides. L'augmentation de la cadence passe obligatoirement par la définition de procédés continus. Pour permettre la transition progressive de la 3<sup>ème</sup> à la 4<sup>ème</sup> génération de réacteur, le procédé devra s'adapter à la teneur en Pu des oxydes visée. La poudre oxyde produite doit être adaptée à la mise en forme du combustible directement, sans aucune étape de broyage ni de tamisage et ce, afin de réduire la génération et dissémination de poussière irradiante. Enfin la gestion des effluents et des rejets gazeux doit être aisée tout en limitant les volumes engagés pour des raisons à la fois économique mais aussi de sûreté. A ce titre, le procédé devra présenter une robustesse vis-à-vis des phénomènes de radiolyse et ce d'autant plus que le multi-recyclage du plutonium en réacteur eau légère (réacteurs de 3<sup>ème</sup> génération) conduira à un changement isotopique augmentant le débit de dose.

Aucun des procédés de conversion développés à ce jour ne permet de répondre totalement à ces nouvelles spécifications. Les voies de précipitation nécessitent une étape de séparation liquide/solide générant des effluents liquides important et parfois peu aisée à l'échelle industrielle. Par ailleurs, les voies sol/gel ne sont pas facilement industrialisables et les voies de dénitrification thermique ne produisent pas des poudres directement utilisables sans broyage et/ou granulation préalable. Afin de répondre à cette problématique, ce travail de thèse s'est intéressé à l'application d'une voie de synthèse d'oxydes polycationiques utilisée dans des domaines non nucléaires, les voies par encapsulation de solutions cationiques au sein d'un polymère organique, à la synthèse d'oxydes mixtes d'actinides. Cette voie de synthèse peut être décrite de façon synthétique par la succession d'étapes de préparation d'une solution mixte de nitrates cationiques, d'un monomère et d'un réticulant, sa gélification suivie d'une étape de déshydratation pour former un xérogel. Ce

dernier est ensuite calciné pour former l'oxyde mixte recherché. L'état de l'art relatif à ces voies a mis en évidence un manque important de compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors des différentes étapes : solution, gel, xérogel. L'étape de calcination du xérogel à l'oxyde souffrait également d'un déficit de compréhension sur le chemin réactionnel et l'identification des gaz émis.

Des essais, en tenant compte des spécifications relatives à l'environnement radioactif ont été réalisés successivement sur des systèmes inactifs puis actifs, conduisant à la démonstration de la faisabilité de ce type de procédés pour l'usage visé. Cette partie du travail a abouti à la définition d'un procédé de conversion dénommé ADOA de référence pour *Advanced thermal Denitration in presence of Organic Additives*. A ce stade, le caractère monophasé des oxydes synthétisés par cette voie a pu être démontré sur toute la gamme de la solution solide  $U_{1-x}Pu_xO_{2+\delta}$ , pour  $0 \leq x \leq 1$ . De plus, la teneur en Pu de l'oxyde final est directement reliée à la teneur en Pu de la solution d'actinides mise en œuvre. En d'autres termes, le rendement de conversion est proche de 100%. Aucune fuite en actinides n'est donc associée à cette voie de conversion qui ne génère pas d'effluent liquide et ne comprend pas d'étape de séparation liquide/solide. Le rapport stœchiométrique en oxygène des oxydes mixtes d'actinides synthétisés tend vers 2,00, c'est-à-dire une stœchiométrie parfaite synonyme d'un même état d'oxydation pour l'uranium et le plutonium, à savoir +IV exclusivement. Il a pu être déterminé que la teneur en carbone résiduel de ces poudres est faible de l'ordre de 200ppm dans le cas de l'oxyde de cérium. Toutefois, la morphologie des poudres ainsi obtenues s'avère difficilement compatible avec les voies de mise en forme utilisées à la fabrication des pastilles combustibles. En effet, les poudres possèdent une morphologie se présentant sous la forme de feuillets en 2D constitués d'agglomérats de cristallites nanométriques présentant une forte volatilité. Outre le mauvais empilement de ce type de feuillets nuisibles à l'étape de compaction (risque de formations de défauts d'empilement), la volatilité confère un fort caractère disséminant rédhibitoire pour les aspects sûreté/sécurité des installations et du personnel. Dans le but d'apporter une optimisation à la synthèse et palier ces problèmes, une meilleure compréhension des mécanismes régissant la synthèse s'est avérée indispensable.

Grâce à un large panel de techniques de caractérisation appliquées aux différents intermédiaires réactionnels (spectrophotométrie UV-visible, spectroscopie infrarouge, spectroscopie d'absorption des rayons X, diffraction des rayons X en température, microscopie électronique à balayage, et l'analyse des gaz de déshydratation et de la calcination), ce travail contribue à combler le déficit de compréhension relevé lors du recensement de l'état de l'art. Particulièrement, l'environnement chimique des cations au sein des différents intermédiaires réactionnels a été élucidé démontrant leur complexation directement par l'acide acrylique et non par le complexant inutilement ajouté. Cette complexation est maintenue malgré la polymérisation de l'acide acrylique et au cours de la déshydratation. Aucun nitrate n'a été retrouvé dans la sphère de coordination des cations dès l'étape de solution. Les nitrates sont donc facilement évacuables dès l'étape de déshydratation du gel sous forme d'acide nitrique gazeux. A ce titre un recyclage de l'acide nitrique est envisageable par piégeage des gaz de déshydratation. La calcination du squelette carboné du xérogel par l'oxygène produit majoritairement du  $CO_2$  mais aussi des gaz azotés tels que  $N_2O$  et  $NO$  provenant de la dégradation du réticulant conduisant transitoirement à la formation de carbonates et *in fine* à l'oxyde. Les degrés d'oxydation des cations n'évoluent pas durant les étapes allant de la solution au xérogel à l'exception du plutonium qui présente une réduction très transitoire (moins d'une minute) à l'ajout de l'initiateur de polymérisation (eau oxygénée). A la calcination les cations présentent des changements de degrés d'oxydation

attendus ; sous air, une partie de l'uranium descend à la valence +V, le cérium s'oxyde à la valence +IV et le plutonium termine à la valence +IV avec possiblement un passage à la valence +III à l'étape oxocarbonate, responsable d'un pic exothermique marqué. La morphologie des poudres d'oxyde apparaît déduite de celle du xérogel, il est en effet observé une conversion isomorphique. Ainsi, la modification de la morphologie passe par une modification de celle du xérogel. Or cette dernière est directement reliée à l'agencement du polymère.

Des optimisations de la voie de synthèse ADOA ont alors pu être proposées et testée : compte tenu de l'inutilité du complexant celui-ci a été écarté, une minimisation d'un facteur 3 de la quantité de monomère et de réticulant a été permise par un changement d'initiateur de polymérisation (mélange d'acide ascorbique et d'eau oxygénée) mais surtout l'ajout d'un additif organique de type pluronic® a conduit à un changement de la morphologie du xérogel et donc de l'oxyde pour atteindre une microstructuration en 3D plus propice à la mise en forme et donc à la densification des futures pastilles combustibles. Le rôle du pluronic® a été élucidé par diffusion des rayons X aux petits angles démontrant un effet de réticulation physique complémentaire à la réticulation chimique de la polymérisation a été mis en évidence. En effet, le P123, pluronic® utilisé, génère la formation de micelles qui s'agglomèrent lors de la montée en température de la solution avant gélification. Cette agglomération est ensuite figée au sein du gel puis du xérogel lors de la déshydratation. Le comportement redox des cations n'est pas impacté par l'ajout de P123. L'environnement chimique des cations n'est pas modifié. Le caractère monophasé des oxydes est conservé tout comme leur stœchiométrie parfaite en oxygène. La teneur en carbone résiduel ne varie pas de manière importante et la minimisation de la quantité d'additifs organiques conduit à une légère diminution de cette impureté.

Pour finir, des aspects plus liés au procédé ont été abordés. Les freins à la définition d'un procédé continu à partir des essais batch réalisés ont été identifiés comme étant la viscosité du gel produit et de l'additif pluronic® utilisé. Pour dépasser ces problèmes, d'une part une modification du rapport monomère/réticulant a conduit à l'obtention d'un gel coulant permettant un procédé continu. Différents pluronic® dont certains sous forme liquide, ont été testés avec succès, c'est-à-dire conduisant à la morphologie des oxydes en 3D. Ainsi, il est possible d'effectuer l'ajout de cet additif au moyen d'un simple mélangeur en ligne. La robustesse du procédé vis-à-vis des effets de radiolyse provenant de la présence de radionucléides émetteurs alpha notamment a été démontrée au travers d'irradiations externes réalisées au CEMHTI d'Orléans et d'une synthèse d'un composé  $U_{0,9}Am_{0,1}O_{1,95}$ . Aucun effet préjudiciable à la sûreté/sécurité (émission d' $H_2$  par exemple) n'a été mis en évidence pour des doses d'irradiation correspondant à environ 9 jours d'arrêt de procédé. La compatibilité de la poudre oxyde mixte d'uranium et plutonium produite à l'échelle de 15g avec la voie de mise en forme par pressage/frittage a été validée au travers la réalisation d'une pastille crue à 70% de la densité théorique sans avoir eu recours ni à une étape de broyage ni à une étape de tamisage. Un frittage dynamique a été réalisé sur cette pastille crue conduisant à démontrer un abaissement de la température correspondant à la vitesse maximale de retrait. La densité finale obtenue sur cet essai préliminaire de frittage est de 94% de la densité théorique bien qu'un palier de 4 h à 1700°C ait été appliqué au risque d'observer des phénomènes de compétition entre frittage et croissance des grains. Une optimisation du cycle de frittage devrait pouvoir permettre d'obtenir de meilleures densités, qui toutefois sont déjà proches des valeurs visées (> 95% de la densité théorique).

Ainsi, l'objectif initial de définir une nouvelle voie de conversion des actinides associée au cahier des charges ambitieux relatif au multi-recyclage du plutonium est en passe d'être atteint.

En perspective, un travail permettant la modulation de la morphologie des poudres au moyen de l'utilisation d'autres polymères ou additifs que les pluronic® pourrait s'avérer utile suivant les besoins exprimés pour des applications particulières. Ce travail pourra s'effectuer en parallèle de caractérisations par diffusion des rayons X aux petits angles pour comprendre l'agencement du gel provoqué par ces additifs. Le suivi en température du passage du gel au xérogel au moyen de cette technique pourrait permettre d'approfondir la connaissance structurale de cette transition. Ces manipulations sont possibles sur les composés à base d'actinides sur les grands instruments (synchrotron Soleil, ligne MARS par exemple). L'analyse des gaz de calcination souffre également de l'impossibilité actuelle de mettre en évidence la formation de NO. Un couplage calcination/spectroscopie infrarouge gaz doit permettre d'y remédier y compris sur matériaux radioactifs dans les prochains mois. La proposition de protocole de calcination de G. Godeau [182] mériterait d'être tentée pour réduire les oxydes d'azote en diazote et ainsi faciliter la gestion des gaz de calcination. L'installation d'un démonstrateur de procédé continu utilisant les solutions proposées permettra de valider totalement la faisabilité d'un procédé en ligne. Une étude plus poussée de radiolyse en tenant compte de la présence de pluronic®, est également nécessaire pour valider totalement l'absence de danger potentiel lié à la production de gaz comme du dihydrogène. Enfin, la mise en forme des poudres produites par cette voie de synthèse doit être étudiée plus en profondeur bien que les premiers résultats soient très encourageants.

## REFERENCES

---

- [1] R. Vuillemeys, "Contribution à l'étude chimique et technologique de la précipitation de diuranate d'ammonium," *Cent. d'études nucléaires Saclay*, 1962.
- [2] Y. Guérin and J. Henckes, "Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. BN3620, pp. 0–20, 2008.
- [3] A. Mellah, S. Chegrouche, and M. Barkat, "The precipitation of ammonium uranyl carbonate (AUC): Thermodynamic and kinetic investigations," *Hydrometallurgy*, vol. 85, no. 2–4, pp. 163–171, 2007.
- [4] W. G. Schneider, V.W.; Druckenbrodt, "Recent operating experience with the AUPuC-coconversion process," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, vol. 40, no. 14788215, pp. 50–52, 1962.
- [5] R. Djogić, V. Cuculić, and M. Branica, "Precipitation of uranium(VI) peroxide (UO<sub>4</sub>) in sodium perchlorate solution," *Croat. Chem. Acta*, vol. 78, no. 4, pp. 575–580, 2005.
- [6] J. A. Leary, "Studies on the preparation, properties and composition of plutonium peroxide," *Los Alamos Sci. Lab Univ. Calif*, vol. n°39, 1954.
- [7] G. Leturcq, S. Costenoble, and S. Grandjean, "Uranyl Oxalate Solubility," *Atalante 2008*, pp. 1–4, 2008.
- [8] B. Arab-Chapelet *et al.*, "Multiscale structural characterizations of mixed U(iv)-An(iii) oxalates (An(iii) = Pu or Am) combining XAS and XRD measurements," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 16, pp. 6909–6919, 2016.
- [9] R. M. Orr, H. E. Sims, and R. J. Taylor, "A review of plutonium oxalate decomposition reactions and effects of decomposition temperature on the surface area of the plutonium dioxide product," *J. Nucl. Mater.*, vol. 465, pp. 756–773, 2015.
- [10] E. Collins, S. Voit, and R. Vedder, "Evaluation of Co-precipitation Processes for the Synthesis of Mixed-Oxide Fuel Feedstock Materials," no. 6, pp. 1–13, 2011.
- [11] G. M. A.C. Robisson, J. Dauby, S. Grandjean, G. Benay, "Microspheres Prepared by Internal Gelation – Understanding of HMTA and urea reactions," *Atalante 2008*, pp. 61–64, 2008.
- [12] N. Kumar, R. K. Sharma, V. R. Ganatra, S. K. Mukerjee, V. N. Vaidya, and D. D. Sood, "Studies of the preparation of thoria and thoria-urania microspheres using an internal gelation process," *Nucl. Technol.*, vol. 96, no. 2, pp. 169–177, 1991.
- [13] N. Kumar, R. V. Pai, J. K. Joshi, S. K. Mukerjee, V. N. Vaidya, and V. Venugopal, "Preparation of (U,Pu)O<sub>2</sub> pellets through sol-gel microsphere pelletization technique," *J. Nucl. Mater.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 69–79, 2006.
- [14] P. Naefe and E. Zimmer, "Preparation of Uranium Kernels by an External Gelation Process," *Nucl. Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 163–171, 1979.
- [15] H. D. Ringel and E. Zimmer, "EXTERNAL GELATION OF THORIUM PROCESS FOR PREPARATION OF ThO<sub>2</sub> AND (Th,U)O<sub>2</sub> FUEL KERNELS," *Nucl. Technol.*, vol. 45, no. 3, pp. 287–298, 1979.
- [16] G. F. Bakel, A. J., & Vandegrift, "Equipment and method choices for concentration and denitration of the uranium product from UREX," *Argonne Natl. Lab.(ANL), Argonne, (United States)*, no. No. ANL/CSE-13/1, 2013.
- [17] E. D. C. L. K. Felker, R. J. Vedder, R. R. Brunson, "PLUTONIUM AND NEPTUNIUM CONVERSION USING MODIFIED DIRECT DENITRATION," *Oak Ridge Natl. Lab. P. O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831-6384*, pp. 285–289, 2008.



- [18] L. K. F. E.A. Walker, R.J. Vedder, "Pellet Fabrication Characteristics of TRU-Oxides Produced by Modified Direct Denitration," *Oak Ridge Natl. Lab. P.O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831*, 2008.
- [19] Y. Kato, "Wet granulation of mixed oxide powders de-nitrated by the microwave heating," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 10, pp. 999–1009, 2012.
- [20] K. Asakura, K. Takeuchi, T. Makino, and Y. Kato, "Feasibility Study on a Simplified MOX Pellet Fabrication Process, the Short Process, for Fast Breeder Reactor Fuel," *Nucl. Technol.*, vol. 167, no. 3, pp. 348–361, 2009.
- [21] P. M. Khot *et al.*, "Development of recycling processes for clean rejected MOX fuel pellets," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 270, pp. 227–237, 2014.
- [22] H. S. Kamath, K. Anantharaman, and D. S. C. Purushotham, "MOX fuel for Indian nuclear power programme," 2000.
- [23] H. Oshima, "Development of Microwave Heating Method for Co-Conversion of Plutonium-Uranium Nitrate to MOX Power," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1, pp. 161–166, 1989.
- [24] R. Romano, "Nitrox: process for Mox production by thermal denitration," *Nucl. Eur.*, vol. 6, no. 9, pp. 19–21, 1986.
- [25] J. W. Hobbs and P. Parkes, "Production of MOX pellets from plutonia and mixed oxide powders prepared by direct thermal denitration," 2004.
- [26] A. Douy and P. Odier, "The polyacrylamide gel: a novel route to ceramic and glassy oxide powders," *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, no. 9, pp. 1119–1126, 1989.
- [27] A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, and M. Ganne, "A new 'Chimie Douce' approach to the synthesis of  $Sr_{1-x}La_xAl_{1-x}Mg_xO_4$  with  $K_2NiF_4$  structure type," *Solid state ionics*, vol. 151, no. 1–4, pp. 365–370, 2002.
- [28] A. Chesnaud, O. Joubert, M. T. Caldes, S. Ghosh, Y. Piffard, and L. Brohan, "Cuspidine-like compounds  $Ln_4[Ga_2(1-x)Ge_{2x}O_7-xO_{1-x}]O_2$  ( $Ln = La, Nd, Gd; x \leq 0.4$ )," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 25, pp. 5372–5379, 2004.
- [29] G. Goupil, T. Delahaye, G. Gauthier, B. Sala, and F. L. Joud, "Stability study of possible air electrode materials for proton conducting electrochemical cells," *Solid State Ionics*, vol. 209–210, pp. 36–42, 2012.
- [30] G. Goupil, T. Delahaye, B. Sala, F. L. Joud, and G. Gauthier, "Selection and study of basic layered cobaltites as mixed ionic – electronic conductors for proton conducting fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 263, pp. 15–22, 2014.
- [31] L. Yu, Y. Cao, H. Yang, and X. Ai, "Synthesis and electrochemical properties of high-voltage  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  electrode material for Li-ion batteries by the polymer-pyrolysis method," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 10, no. 5, pp. 283–287, 2006.
- [32] L. Xiao, Y. Yang, Y. Zhao, X. Ai, H. Yang, and Y. Cao, "Synthesis and electrochemical properties of submicron  $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$  by a polymer-pyrolysis method," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 6, pp. 3007–3012, 2008.
- [33] Y. Q. Li, K. Yong, H. M. Xiao, W. J. Ma, G. L. Zhang, and S. Y. Fu, "Preparation and electrical properties of Ga-doped ZnO nanoparticles by a polymer pyrolysis method," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 15, pp. 1735–1737, 2010.
- [34] W. He, D. Yuan, J. Qian, X. Ai, H. Yang, and Y. Cao, "Enhanced high-rate capability and cycling stability of Na-stabilized layered  $Li_{1.2}[Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}]O_2$  cathode material," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 37, pp. 11397–11403, 2013.

- [35] M. S. and C. P. Phokha Sumalin, Hunpratub Sitchai, Usher Brian, Chenlek Narong, Bootchanont Atipong, "Effect of synthesis temperature on the magneto-electrochemical properties of LaFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 708, pp. 605–611, 2017.
- [36] L. Xiao, Y. Zhao, Y. Yang, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, "Enhanced electrochemical stability of Al-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by a polymer-pyrolysis method," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 545–550, 2008.
- [37] X. M. Liu, S. Y. Fu, H. M. Xiao, and C. J. Huang, "Synthesis of nanocrystalline spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via a polymer-pyrolysis route," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 370, no. 1–4, pp. 14–21, 2005.
- [38] X. M. Liu, G. Yang, and S. Y. Fu, "Mass synthesis of nanocrystalline spinel ferrites by a polymer-pyrolysis route," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 4, pp. 750–755, 2007.
- [39] L. Yu, H. Yang, X. Ai, and Y. Cao, "Structural and electrochemical characterization of nanocrystalline Li[Li<sub>0.12</sub>Ni<sub>0.32</sub>Mn<sub>0.56</sub>]O<sub>2</sub> synthesized by a polymer-pyrolysis route," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 3, pp. 1148–1154, 2005.
- [40] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, and Q. Xin, "Low temperature synthesis of nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:Eu via polyacrylamide gel method," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 8, pp. 2649–2654, 2004.
- [41] C. jia LIU, R. min YU, Z. wei XU, J. CAI, X. huang YAN, and X. tao LUO, "Crystallization, morphology and luminescent properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor powder prepared by polyacrylamide gel method," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 17, no. 5, pp. 1093–1099, 2007.
- [42] C. Pan, X. Li, F. Wang, and L. Wang, "Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by the polyacrylamide gel route," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 2, pp. 439–441, 2008.
- [43] M. Tahmasebpour, A. A. Babaluo, and M. K. R. Aghjeh, "Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 4, pp. 773–778, 2008.
- [44] M. Tahmasebpour, A. A. Babaluo, S. Shafiei, and E. Pipelzadeh, "Studies on the synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders by the polyacrylamide gel method," *Powder Technol.*, vol. 191, no. 1–2, pp. 91–97, 2009.
- [45] X. Wang, R. Wang, C. Peng, T. Li, and B. Liu, "Polyacrylamide gel method: Synthesis and property of BeO nanopowders," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 115–127, 2011.
- [46] P. Khajavi, A. A. Babaluo, A. Tavakoli, and A. Mirzaei, "Stabilization of the metastable tetragonal phase in zirconia nanopowders synthesized via polyacrylamide gel method," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 1, pp. 164–172, 2014.
- [47] M. Ejtemaei, A. Tavakoli, N. Charchi, B. Bayati, A. A. Babaluo, and Y. Bayat, "Synthesis of sulfated zirconia nanopowders via polyacrylamide gel method," *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 840–846, 2014.
- [48] X. Su, J. Zhou, G. Bai, J. Zhang, and P. Zhao, "Low temperature synthesis and characterization of YAG nanopowders by polyacrylamide gel method," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 15, pp. 17497–17502, 2016.
- [49] H. Y. Xu, S. Xie, N. Ding, B. L. Liu, Y. Shang, and C. H. Chen, "Improvement of electrochemical properties of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel prepared by radiated polymer gel method," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 21, pp. 4352–4357, 2006.
- [50] X. Zhao, H. Yang, P. Wu, X. Huang, and X. Wang, "The preparation of MgO nanopowders synthesized via an improved polyacrylamide gel method," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 26, pp.

14893–14898, 2019.

- [51] K. Huang *et al.*, “Effect of excess Ca 2+ on the formation of CaZrO<sub>3</sub> powders via polyacrylamide gel method,” *Mater. Express*, vol. 9, no. 4, pp. 310–318, 2019.
- [52] M. Jafari and S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, “Preparation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoblue pigment via polyacrylamide gel method,” *Powder Technol.*, vol. 266, pp. 236–239, 2014.
- [53] S. Wang *et al.*, “Effect of phase transition on optical and photoluminescence properties of nano-MgWO<sub>4</sub> phosphor prepared by a gamma-ray irradiation assisted polyacrylamide gel method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 16, pp. 15744–15753, 2019.
- [54] G. J. Lin, H. Yang, T. Xian, Z. Q. Wei, J. L. Jiang, and W. J. Feng, “Synthesis of TbMnO<sub>3</sub> nanoparticles via a polyacrylamide gel route,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 35–39, 2012.
- [55] X. Wang, R. Wang, C. Peng, T. Li, and B. Liu, “Growth of BeO Nanograins Synthesized by Polyacrylamide Gel Route,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 2, pp. 147–152, 2011.
- [56] A. Tarancón, G. Dezanneau, J. Arbiol, F. Peiró, and J. R. Morante, “Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerisation,” *J. Power Sources*, vol. 118, no. 1–2, pp. 256–264, 2003.
- [57] N. Liu, Y. Yuan, P. Majewski, and F. Aldinger, “Synthesis of La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>O<sub>2.85</sub> materials for SOFC applications by acrylamide polymerization,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, no. 3, pp. 461–468, 2006.
- [58] M. Mardali, R. Sarraf-Mamoory, B. Sadeghi, and B. Safarbali, “Acrylamide route for the co-synthesis of tungsten carbide-cobalt nanopowders with additives,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 8, pp. 9382–9386, 2016.
- [59] G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent, and M. Audier, “Synthesis and characterisation of La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3±δ</sub> nanopowders prepared by acrylamide polymerisation,” *Solid State Commun.*, vol. 121, no. 2–3, pp. 133–137, 2002.
- [60] J.-G. Cheng, S.-W. Zha, J. Huang, X.-Q. Liu, and G.-Y. Meng, “Sintering behavior and electrical conductivity of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> powder prepared by the gel-casting process,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 3, pp. 791–795, 2003.
- [61] L. Zhang, H. Q. He, H. Wu, C. Z. Li, and S. P. Jiang, “Synthesis and characterization of doped La<sub>9</sub>ASi<sub>6</sub>O<sub>26.5</sub> (A = Ca, Sr, Ba) oxyapatite electrolyte by a water-based gel-casting route,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6862–6874, 2011.
- [62] X. Du, L. Li, W. Zhang, W. Chen, and Y. Cui, “Morphology and structure features of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoparticles prepared by matrix-isolation-assisted calcination,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 64–69, 2015.
- [63] F. J. Gotor, P. Odier, M. Gervais, J. Choisnet, and P. Monod, “Synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> by sol-gel route formation of YBaCuO oxycarbonate intermediate,” *Phys. C Supercond.*, vol. 218, no. 3–4, pp. 429–436, 1993.
- [64] A. Sin, P. Odier, and M. Núñez-Regueiro, “Sol-gel processing of precursor for high-T<sub>c</sub> superconductors: Influence of rhenium on the synthesis of Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>,” *Phys. C Supercond. its Appl.*, vol. 330, no. 1, pp. 9–18, 2000.
- [65] A. Sin, B. El Montaser, P. Odier, and F. Weiss, “Synthesis and sintering of large batches of barium zirconate nanopowders,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 8, pp. 1928–1932, 2002.
- [66] X. M. Liu and S. Y. Fu, “Synthesis of nanocrystalline Zn<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via in situ polymerization technique,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, no. 1, pp. 61–64, 2007.
- [67] S. Wang *et al.*, “A novel method for the synthesise of nanostructured MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

- photocatalysts,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 84, no. 1, pp. 169–179, 2017.
- [68] H. Wang and L. Gao, “Preparation of nanoscale  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by the polyacrylamide gel method,” *Nanostructured Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 1263–1267, 1999.
- [69] J. Krstina *et al.*, “Further studies on the thermal decomposition of AIBN—implications concerning the mechanism of termination in methacrylonitrile polymerization,” *Eur. Polym. J.*, vol. 29, no. 2–3, pp. 379–388, 1993.
- [70] X. De Feng, X. Q. Guo, and K. Y. Qiu, “Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate/N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine,” *Die Makromol. Chemie Macromol. Chem. Phys.*, vol. 189, no. 1, pp. 77–83, 1988.
- [71] E. Swatsitang *et al.*, “Characterization and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 664, pp. 792–797, 2016.
- [72] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Rujirawat, and S. Maensiri, “Polymer pyrolysis synthesis and magnetic properties of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 476, pp. 55–60, 2015.
- [73] S. Phokha, S. Hunpratup, S. Pinitsoontorn, B. Putasaeng, S. Rujirawat, and S. Maensiri, “Structure, magnetic, and dielectric properties of Ti-doped LaFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by polymer pyrolysis method,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 67, pp. 118–125, 2015.
- [74] L. H. Yu, Y. L. Cao, H. X. Yang, X. P. Ai, and Y. Y. Ren, “Preparation and electrochemical characterization of nanocrystalline Li [Li<sub>0.12</sub>Ni<sub>0.32</sub>Mn<sub>0.56</sub>] O<sub>2</sub> pyrolyzed from polyacrylate salts,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 2–3, pp. 353–356, 2004.
- [75] X. Fu, H. Zhang, S. Niu, and Q. Xin, “Synthesis and luminescent properties of SnO<sub>2</sub>: Eu nanopowder via polyacrylamide gel method,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 3, pp. 603–607, 2005.
- [76] A. Sin and P. Odier, “Gelation by acrylamide, a quasi-universal medium for the synthesis of fine oxide powders for electroceramic applications,” *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 649–652, 2000.
- [77] Q. Li, S. Wang, Y. Yuan, H. Gao, and X. Xiang, “Phase-controlled synthesis, surface morphology, and photocatalytic activity of the perovskite AlFeO<sub>3</sub>,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 82, no. 2, pp. 500–508, 2017.
- [78] X. Du, Y. Liu, L. Li, W. Chen, and Y. Cui, “Synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoparticles via polymer-gel and isolation-medium-assisted calcination,” *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 24, pp. 2921–2927, 2014.
- [79] N. Ding, X. W. Ge, and C. H. Chen, “A new gel route to synthesize LiCoO<sub>2</sub> for lithium-ion batteries,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, no. 9, pp. 1451–1459, 2005.
- [80] E. Swatsitang, S. Phokha, S. Hunpratub, and S. Maensiri, “Characterization of Sm-doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles and their magnetic properties,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 485, pp. 14–20, 2016.
- [81] S. Wang, H. Gao, C. Chen, Y. Wei, and X. Zhao, “Irradiation assisted polyacrylamide gel route for the synthesize of the Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-photocatalysts and its optical and photocatalytic performances,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, pp. 186–199, 2019.
- [82] H. Gao *et al.*, “A new route for the preparation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoblue pigments with high uniformity and its optical properties,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 86, no. 1, pp. 206–216, 2018.
- [83] Binh DINH and Stéphane GRANDJEAN, “Généralités sur les procédés de traitement Historique,” pp. 33–86.

- [84] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1, pp. 63–94, 2000.
- [85] G. T. S. and L. R. M. J.J. Katz, *The chemistry of the actinide elements*, Second edi. Chapman and Hall Ltd, 1986.
- [86] Y. Ziouane, T. Milhau, M. Maubert, B. Arab-Chapelet, and G. Leturcq, "Dissolution kinetics of CeO<sub>2</sub> powders with different morphologies and analogy to PuO<sub>2</sub> dissolution," *Hydrometallurgy*, vol. 177, no. March, pp. 205–213, 2018.
- [87] M. Coduri, M. Scavini, M. Allieta, M. Brunelli, and C. Ferrero, "Local disorder in yttrium doped ceria (Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>) probed by joint X-ray and neutron powder diffraction," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 340, 2012.
- [88] R. Chiba, H. Taguchi, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, and H. Arai, "High temperature properties of Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> as an active layer material for SOFC cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 197, no. 1, pp. 42–48, 2011.
- [89] R. N. R. Mulford and F. H. Ellinger, "ThO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> solid solutions," *J. Phys. Chem.*, vol. 62, no. 11, pp. 1466–1467, 1958.
- [90] P. Martin, S. Grandjean, M. Ripert, M. Freyss, P. Blanc, and T. Petit, "Oxidation of plutonium dioxide: An X-ray absorption spectroscopy study," *J. Nucl. Mater.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 138–141, 2003.
- [91] P. F. Kerr, "United Nations conference on the peaceful uses of atomic energy: Geological aspects," *Bull. Geol. Soc. Am.*, vol. 67, no. 1, pp. 113–120, 1956.
- [92] B. Cina, "Some decomposition effects in PuO<sub>2</sub> on sintering," *J. Nucl. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 85–100, 1963.
- [93] D. Prieur, U. Carvajal-Nunez, T. Vitova, and J. Somers, "Local and electronic structure of americium-bearing PuO<sub>2</sub>," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 9, pp. 1518–1524, 2013.
- [94] L. E. Russell, N. H. Brett, J. D. L. Harrison, and J. Williams, "Observations on phase equilibria and sintering behaviour in the PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> system," *J. Nucl. Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 216–227, 1962.
- [95] B. Wasserstein, "Ages of uraninites by a new method," *Nature*, vol. 174, no. 4439, pp. 1004–1005, 1954.
- [96] F. Gronvold, "HIGH-TEMPERATURE X-RAY STUDY OF U R A N I U M OXIDES IN THE UO<sub>2</sub> -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> REGION," vol. 1, no. 1927, pp. 357–370, 1955.
- [97] D. Prieur *et al.*, "Comparative XRPD and XAS study of the impact of the synthesis process on the electronic and structural environments of uranium-amerium mixed oxides," *J. Solid State Chem.*, vol. 230, pp. 8–13, 2015.
- [98] P. Bera *et al.*, "Ionic dispersion of Pt over CeO<sub>2</sub> by the combustion method: Structural investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 10, pp. 2049–2060, 2003.
- [99] K. Yamada, S. Yamanaka, T. Nakagawa, M. Uno, and M. Katsura, "Study of the thermodynamic properties of (U, Ce)O<sub>2</sub>," *J. Nucl. Mater.*, vol. 247, pp. 289–292, 1997.
- [100] P. Martin *et al.*, "A XAS study of the local environments of cations in (U, Ce)O<sub>2</sub>," *J. Nucl. Mater.*, vol. 312, no. 1, pp. 103–110, 2003.
- [101] J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis," in *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, 1990, vol. 127.

- [102] A. Le Bail, "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection," *Powder Diffr.*, vol. 20, no. 4, pp. 316–326, 2005.
- [103] Jason Dale Nicholas, "Low Temperature Constrained Sintering of Cerium Gadolinium Oxide Films for Solid Oxide Fuel Cell Applications," p. 110, 2007.
- [104] K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, "Keqin Huang, Man Feng, and John B. Goodenough," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 2, pp. 357–362, 1998.
- [105] J. A. Glasscock *et al.*, "The effect of forming stresses on the sintering of ultra-fine Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 7, pp. 1289–1296, 2013.
- [106] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [107] J. L. Collins, M. H. Lloyd, and S. E. Shell, *CONTROL OF URANIA CRYSTALLITE SIZE BY HMTA-UREA REACTIONS IN THE INTERNAL GELATION PROCESS FOR PREPARING (U, Pu)O<sub>2</sub> FUEL KERNELS*. 2005.
- [108] S. I. Sinkov and E. I. Bozhenko, "Complexation behavior of Pu(IV) and Pu(VI) with urea in nitric acid solution," *J. Alloys Compd.*, vol. 271–273, pp. 809–812, 1998.
- [109] D. Ronze, A. Wehrer, and A. Zoulalian, "Reduction de l'acide nitreux par une solution aqueuse d'urée ou d'acide sulfamique en vue du traitement des NC!, d'un effluent gazeux," vol. 70, 1998.
- [110] C. Maillard and J. M. Adnet, "Plutonium(IV) peroxide formation in nitric medium and kinetics Pu(VI) reduction by hydrogen peroxide," *Radiochim. Acta*, vol. 89, no. 8, pp. 485–490, 2001.
- [111] T. O. Haver, *A Pragmatic Introduction to Signal Processing*. 2014.
- [112] J. F. Cornet and D. Calais, "Etude de L'effet Kirkendall D'après les Equations de Darken," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 33, no. 7–9, pp. 1675–1684, 1972.
- [113] B. O. Loopstra, "Neutron diffraction investigation of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>," *Acta Crystallogr.*, vol. 17, no. 6, pp. 651–654, 1964.
- [114] R. J. Ackermann, A. T. Chang, and C. A. Sorrell, "Thermal expansion and phase transformations of the U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-z phase in air," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 75–85, 1977.
- [115] B. O. Loopstra, "The Phase Transition in alpha U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> at 210," *J. Appl. Cryst.*, vol. 3, pp. 94–96, 1970.
- [116] B. O. Loopstra, "The structure of β-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 26, no. 5, pp. 656–657, 1970.
- [117] A. S. e L. Gerward a,\*, J. Staun Olsen b, L. Petit c, e, G. Vaitheeswaran d, V. Kanchanad, "The bulk modulus of CeO<sub>2</sub> and PrO<sub>2</sub> - An experimental and theoretical study," *J. Alloys Compd.*, vol. 400, no. 1–2, pp. 56–61, 2005.
- [118] P. Kovacheva *et al.*, "Mechanochemical effects in U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 262, no. 3, pp. 573–578, 2004.
- [119] H. E. Swanson and E. Tatge, "Data for 54 inorganic substances," *NBS Circ.*, vol. 1, p. 539, 1953.
- [120] A. S. Coffinberry and W. N. Miner, *The metal plutonium*. University of Chicago Press, 1961.
- [121] T.D. CHIKILLA, "Melting Behavior in the System UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>," *ournal Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 7, pp. 323–328, 1963.

- [122] 曹罕杰, 鲍洪亮, 于海生, 黄宇营, and 王建强, “铈掺杂诱导 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 晶型变化,” *核技术*, vol. 42, no. 7, pp. 0–70101, 2019.
- [123] M. Caisso *et al.*, “Evidence of Trivalent Am Substitution into U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 20, pp. 10438–10444, 2016.
- [124] H. Serizawa, K. Fukuda, T. Shiratori, T. Fujino, N. Sato, and K. Yamada, “Unusual variation of temperature factor of uranium dioxide at high temperature,” *J. Alloys Compd.*, vol. 271–273, pp. 386–390, 1998.
- [125] I. A. E. Agency, *Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases*. 1965.
- [126] S. Baghdadi *et al.*, “Zr precipitation kinetics in irradiated fuel dissolution solution by TIMS and ICP-MS: a combined study,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, pp. 1–6, 2017.
- [127] A. L. Hauswaldt *et al.*, “Uncertainty of standard addition experiments: A novel approach to include the uncertainty associated with the standard in the model equation,” *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 17, no. 2, pp. 129–138, 2012.
- [128] A. Quemet, A. Ruas, V. Dalier, and C. Rivier, “Americium isotope analysis by Thermal Ionization Mass Spectrometry using the Total Evaporation Method,” *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 431, pp. 8–14, 2018.
- [129] A. Quemet, A. Ruas, E. Esbelin, V. Dalier, and C. Rivier, “Development and comparison of two high accuracy methods for uranium concentration in nuclear fuel: ID-TIMS and K-edge densitometry,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 321, no. 3, pp. 997–1004, 2019.
- [130] A. Quemet, A. Ruas, V. Dalier, and C. Rivier, “Development and comparison of high accuracy thermal ionization methods for uranium isotope ratios determination in nuclear fuel,” *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 438, pp. 166–174, 2019.
- [131] M. E. Laredo and C. E. N. De Sday, “EXAMEN PAR RAYONS X, APR&S TREMPE, D’OXYDES D’URANIUM DE TYPE UO<sub>2</sub>.”
- [132] W. A. Young, *An X-ray and density study of nonstoichiometry in uranium oxides*. Atomic International, 1962.
- [133] T. L. Markin, R. S. Street, and A. C. Division, “THE U - P u - O TERNARY phase diagram has been drawn recently from the results of a study using a high-temperature powder X-ray camera [ 1 ]. No ordered inter- mediate phases have been observed at low temperatures when the mixed oxide,” vol. 32, no. 1967, 1970.
- [134] V. Dedov, N., Bagryantsev, “X-ray diffraction analysis of plutonium dioxide prepared by plasmochemical method,” *Radiokhimiya*, vol. 38, p. 24, 1996.
- [135] R. Vauchy, “Etude du rapport O / M dans des nouveaux combustibles oxydes à base d ’ U et Pu : élaboration et caractérisation de matériaux modèles U<sub>1-y</sub> PuyO<sub>2-x</sub> To cite this version : HAL Id : tel-01635286 Etude du rapport O / M dans des nouveaux combustibles oxydes à ,” 2017.
- [136] S. Berzati, “Influence du potentiel d’oxygène sur la microstructure et l’homogénéité U-Pu des combustibles U<sub>1-y</sub>PuyO<sub>2±x</sub>.” Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- [137] S. Cocollomb and others, “Influence du potentiel d’oxygène sur la microstructure et l’homogénéité U-Pu des combustibles U<sub>1-y</sub>PuyO<sub>2\_x</sub>,” Bordeaux 1, 2013.
- [138] R. International and T. Oaks, “XANES INVESTIGATION OF THE ROLE OF CERIUM COMPOUNDS AS CORROSION INHIBITORS FOR ALUMINUM,” vol. 32, no. 5, 1991.
- [139] H. Cao *et al.*, “Differential interplay between Ce and U on local structures of U<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions probed by X-ray absorption spectroscopy,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 515, pp.

- [140] S. D. Conradson *et al.*, “Higher Order Speciation Effects on Plutonium L3 X-ray Absorption Near Edge Spectra,” *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 1, pp. 116–131, 2004.
- [141] P. Nachimuthu, W.-C. Shih, R.-S. Liu, L.-Y. Jang, and J.-M. Chen, “The study of nanocrystalline cerium oxide by X-ray absorption spectroscopy,” *J. Solid State Chem.*, vol. 149, no. 2, pp. 408–413, 2000.
- [142] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [143] J. Emsley, “Les éléments chimiques,” 1993.
- [144] M. Caisso, “Etude structurale de la synthèse de microsphères d’U<sub>1-x</sub>Am<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> dédiées à la fabrication de couvertures chargées en américium,” UNIVERSITE DE MONTPELLIER, 2016.
- [145] J. F. Vigier, P. M. Martin, L. Martel, D. Prieur, A. C. Scheinost, and J. Somers, “Structural Investigation of (U<sub>0.7</sub>Pu<sub>0.3</sub>)O<sub>2-x</sub> Mixed Oxides,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 5358–5365, 2015.
- [146] D. Hudry *et al.*, “Ultra-small plutonium oxide nanocrystals: An innovative material in plutonium science,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 33, pp. 10431–10438, 2014.
- [147] M. Caisso *et al.*, “Evidence of Trivalent Am Substitution into U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 20, pp. 10438–10444, 2016.
- [148] T. Truphemus, “Etude des équilibres de phases en fonction de la température dans le système UO<sub>2</sub>-PUO<sub>2</sub>-PU<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les céramiques nucléaires aux fortes teneurs en plutonium,” *Thèse CEA Cadarache*, p. 212, 2013.
- [149] C. Ekberg, K. Larsson, G. Skarnemark, A. Ödegaard-Jensen, and I. Persson, “The structure of plutonium(IV) oxide as hydrolysed clusters in aqueous suspensions,” *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 6, pp. 2035–2040, 2013.
- [150] M. K. Richmann, D. T. Reed, A. J. Kropf, S. B. Aase, and M. A. Lewis, “EXAFS/XANES studies of plutonium-loaded sodalite/glass waste forms,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, no. 3, pp. 303–312, 2001.
- [151] D. Kong *et al.*, “Facile preparation of ion-imprinted chitosan microspheres enwrapping Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and graphene oxide by inverse suspension cross-linking for highly selective removal of copper (II),” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 8, pp. 7401–7409, 2017.
- [152] A. Kamińska and A. Sionkowska, “Effect of UV radiation on the infrared spectra of collagen,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 51, no. 1, pp. 19–26, 1996.
- [153] D. E. Bethell and N. Sheppard, “Le spectre infrarouge de l’acide nitrique monohydraté,” *J. Chim. Phys.*, vol. 50, pp. C72–C74, 1953.
- [154] A. Z. Liu, J. X. Wang, C. R. He, H. Miao, Y. Zhang, and W. G. Wang, “Synthesis and characterization of Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> nanopowder via an acetic-acrylic method,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 6229–6235, 2013.
- [155] J. I. Bullock, “Infrared spectra of some uranyl nitrate complexes,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, no. 9, pp. 2257–2264, 1967.
- [156] P. H. McCluskey, R. L. Snyder, and R. A. Condrate Sr, “Infrared spectral studies of various metal polyacrylates,” *J. Solid State Chem.*, vol. 83, no. 2, pp. 332–339, 1989.
- [157] M. C. McGaugh and S. Kottle, “The thermal degradation of poly (acrylic acid),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 817–820, 1967.



- [158] I. C. McNeill and S. M. T. Sadeghi, "Thermal stability and degradation mechanisms of poly (acrylic acid) and its salts: Part 1—Poly (acrylic acid)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 29, no. 2, pp. 233–246, 1990.
- [159] L. T. Reicher, "Sur la vitesse de formation de l'anhydride maléique," *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, vol. 2, no. 11, pp. 308–316, 1883.
- [160] S. Yin *et al.*, "Solution synthesis of homogeneous plate-like multifunctional CeO<sub>2</sub> particles," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 14, pp. 5976–5982, 2012.
- [161] M. C. Favas, D. L. Kepert, B. W. Skelton, and A. H. White, "Crystal structure of gadolinium (III) acetate tetrahydrate. Stereo-chemistry of the nine-co-ordinate [M (bidentate ligand)<sub>3</sub> (unidentate ligand)<sub>3</sub>]<sub>x±</sub> system," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 3, pp. 454–458, 1980.
- [162] S. Ganapathy, V. P. Chacko, R. G. Bryant, and M. C. Etter, "Carbon CP-MASS NMR and X-ray crystal structure of paramagnetic lanthanide acetates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, no. 12, pp. 3159–3165, 1986.
- [163] J. Howatson, D. M. Grev, and B. Morosin, "Crystal and molecular structure of uranyl acetate dihydrate," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 37, no. 9, pp. 1933–1935, 1975.
- [164] F. Bravard, "Complexation des cations lanthanides trivalents par des ligands azotés et oxygénés: études physico-chimiques de l'association et de la sélectivité en solution." Université Joseph Fourier (Grenoble), 2004.
- [165] H. Wakita and S. Kinoshita, "A synthetic study of the solid solutions in the systems and La<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O-Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O and La(OH)CO<sub>3</sub>-Ce(OH)CO<sub>3</sub>," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 52, no. 2, pp. 428–432, 1979.
- [166] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, and F. Abraham, "Reaction mechanisms of the thermal conversion of Pu(IV) oxalate into plutonium oxide," *J. Alloys Compd.*, vol. 444–445, no. SPEC. ISS., pp. 594–597, 2007.
- [167] L. Shao and J. L. Lutkenhaus, "Thermochemical properties of free-standing electrostatic layer-by-layer assemblies containing poly (allylamine hydrochloride) and poly (acrylic acid)," *Soft Matter*, vol. 6, no. 14, pp. 3363–3369, 2010.
- [168] J. J. Maurer, D. J. Eustace, and C. T. Ratcliffe, "Thermal characterization of poly (acrylic acid)," *Macromolecules*, vol. 20, no. 1, pp. 196–202, 1987.
- [169] R. D. L. Gaspar, I. O. Mazali, and F. A. Sigoli, "Particle size tailoring and luminescence of europium (III)-doped gadolinium oxide obtained by the modified homogeneous precipitation method: Dielectric constant and counter anion effects," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 367, no. 1–3, pp. 155–160, 2010.
- [170] A. Sungur and M. Kizilyalli, "Synthesis and structure of Gd<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (n= 2, 3)," *J. Less Common Met.*, vol. 93, no. 2, pp. 419–423, 1983.
- [171] F. Lv, Y. Zhang, X. Chen, and Y. Ma, "Composition and fluorescence of gadolinium (III) acetylacetonate derivatives by solvothermal method," *Int. J. Opt. Photonic Eng.*, vol. 2, no. 1, 2017.
- [172] 金児紘征, 斎藤安俊, 梅田光俊, and 永井孝二, "Thermal decomposition of gadolinium (III) carbonate," *日本化学会誌*, no. 6, pp. 798–802, 1977.
- [173] Y. Liu, G. Liu, J. Wang, X. Dong, and W. Yu, "Multicolor photoluminescence and energy transfer properties of dysprosium and europium-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphors," *J. Alloys Compd.*, vol. 649, pp. 96–103, 2015.
- [174] R. Li, L. Li, Y. Han, S. Gai, F. He, and P. Yang, "Core-shell structured Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ln@m SiO<sub>2</sub> hollow nanospheres: synthesis, photoluminescence and drug release properties," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 15, pp. 2127–2135, 2014.

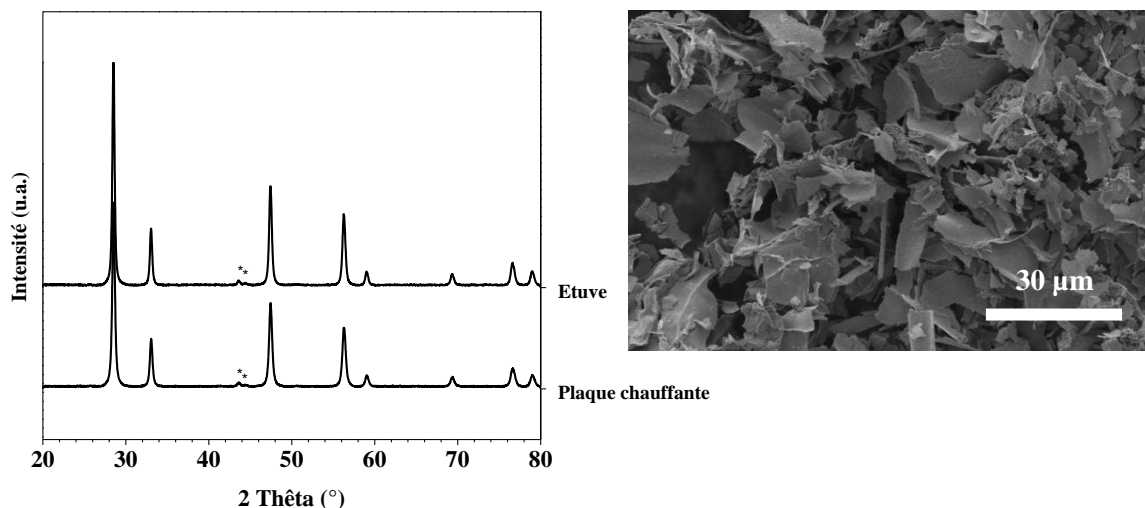
- [175] G. S. R. Raju, E. Pavitra, and J. S. Yu, "Facile template free synthesis of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O chrysanthemum-like nanoflowers and luminescence properties of corresponding Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: RE<sup>3+</sup> spheres," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 32, pp. 11400–11410, 2013.
- [176] J. Jung-König *et al.*, "Microemulsion-made gadolinium carbonate hollow nanospheres showing magnetothermal heating and drug release," *Nanoscale*, vol. 9, no. 24, pp. 8362–8372, 2017.
- [177] Y. Wu, X. Xu, Q. Tang, and Y. Li, "A new type of silica-coated Gd<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Tb nanoparticle as a bifunctional agent for magnetic resonance imaging and fluorescent imaging," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 20, p. 205103, 2012.
- [178] A. Anderson, C. Chieh, D. E. Irish, and J. P. K. Tong, "An X-ray crystallographic, Raman, and infrared spectral study of crystalline potassium uranyl carbonate, K<sub>4</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>," *Can. J. Chem.*, vol. 58, no. 16, pp. 1651–1658, 1980.
- [179] J.-G. Kim, Y.-S. Park, Y.-K. Ha, and K. Song, "Infrared spectra of uranium oxides measured by ATR-FTIR," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 12, pp. 1188–1192, 2009.
- [180] B. Kanellakopulos, J. I. Kim, and E. Dornberger, "The autoradiolytic decomposition of Pu(IV)-oxalate," *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie*, vol. 323, no. 8, pp. 818–820, 1986.
- [181] J. D. Navratil, "ALKALI METAL CARBONATES OF PLUTONIUM.," Dow Chemical Co., Golden, Colo. Rocky Flats Div., 1971.
- [182] C. Goudeau and R. Gadiou, "Physico-chimie de la dégradation thermique des molécules azotées," *Rec. (REseau COopératif Rech. sur les Déchets l'Environnement)*, vol. ETUDE N° 9, 1999.
- [183] P. A. Haas, J. P. Drago, D. L. Million, and R. D. Spence, "Development, design, and preliminary operation of a resin-feed processing facility for resin-based HTGR fuels," Oak Ridge National Lab., Tenn.(USA), 1978.
- [184] T. N. Tiegs and T. J. Henson, "Fission product behavior in HTGR fuel particles made from weak-acid resins," Oak Ridge National Lab., TN (USA), 1979.
- [185] E. Remy *et al.*, "Fabrication of uranium dioxide ceramic pellets with controlled porosity from oxide microspheres," *J. Nucl. Mater.*, vol. 448, no. 1–3, pp. 80–86, 2014.
- [186] H. S. Isbell and H. L. Frush, "Oxidation of L-ascorbic acid by hydrogen peroxide: preparation of L-threonic acid," *Carbohydr. Res.*, vol. 72, pp. 301–304, 1979.
- [187] Y. Sun and A. G. Chmielewski, *Applications of ionizing radiation in materials processing*. Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2017.
- [188] H. Fricke, E. J. Hart, and F. H. Attix, "Radiation dosimetry," *Radiat. Dosim. Acad. Press. New York*, vol. 167, 1966.
- [189] C. Costa, J. Vandenborre, F. Crumière, G. Blain, R. Essehli, and M. Fattahi, "Chemical dosimetry during alpha irradiation: a specific system for UV-Vis in situ measurement," *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 3, no. 6, 2012.
- [190] A. Costagliola, "Évaluation du comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime, substituant potentiel au nitrate d'hydrazinium dans le procédé PUREX." Nantes, 2015.
- [191] K. Krapfenbauer and N. Getoff, "Comparative studies of photo- and radiation-induced degradation of aqueous EDTA. Synergistic effects of oxygen, ozone and TiO<sub>2</sub> (acronym: CoPhoRaDe/EDTA)," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 55, no. 4, pp. 385–393, 1999.
- [192] V. Fiegel *et al.*, "Alpha radiolysis of DOTA ligand in aqueous solutions with helium ion beams," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 165, no. July, p. 108409, 2019.
- [193] W. M. Garrison, H. R. Haymond, W. Bennett, and S. Cole, "Radiation-induced oxidation

- of acetic acid-oxygen solutions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 25, no. 6, p. 1282, 1956.
- [194] L. J. Josimovi and I. Draganit, “the Radiolysis of Acetic a C I D in a Q U E O U S Solutions a N D Acetic a C I D - W a T E R Mixtures,” vol. 5, pp. 505–512, 1973.
- [195] J. Gracia, “Étude du comportement du stéarate du zinc en température et sous irradiation-impact sur les propriétés de lubrification.” 2017.
- [196] D. Prieur *et al.*, “Melting behaviour of americium-doped uranium dioxide,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 97, pp. 244–252, 2016.

# ANNEXES

## Annexe 1 : Technique de déshydratation du gel.

En raison du passage à des composés actifs un point dur apparaît rapidement : en actif (uranium et plutonium) au sein des boîtes à gants, il n'y a pas d'étuve ventilée de disponible. En effet en boîte à gants seule une plaque chauffante est disponible pour déshydrater le gel. Dès lors, il est nécessaire de comparer les deux méthodes de déshydratation de gel afin de déterminer si elles ont un impact sur l'oxyde final. Le xérogel formé par déshydratation sur plaque chauffante est similaire à celui obtenu au sein de l'étuve. L'oxyde CDG se fait dans les mêmes conditions que celui obtenu par voie de référence.



**Figure 151 : a) diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre obtenus pour des oxydes CDG issus de xérogels calcinés à 800°C sous air en fonction de la méthode de déshydratation du gel b) micrographie (MEB) en mode électrons secondaires de la poudre obtenue pour un oxyde CDG issu d'un xérogel calciné à 800°C pour lequel la déshydratation du gel est effectuée sur plaque chauffante.**

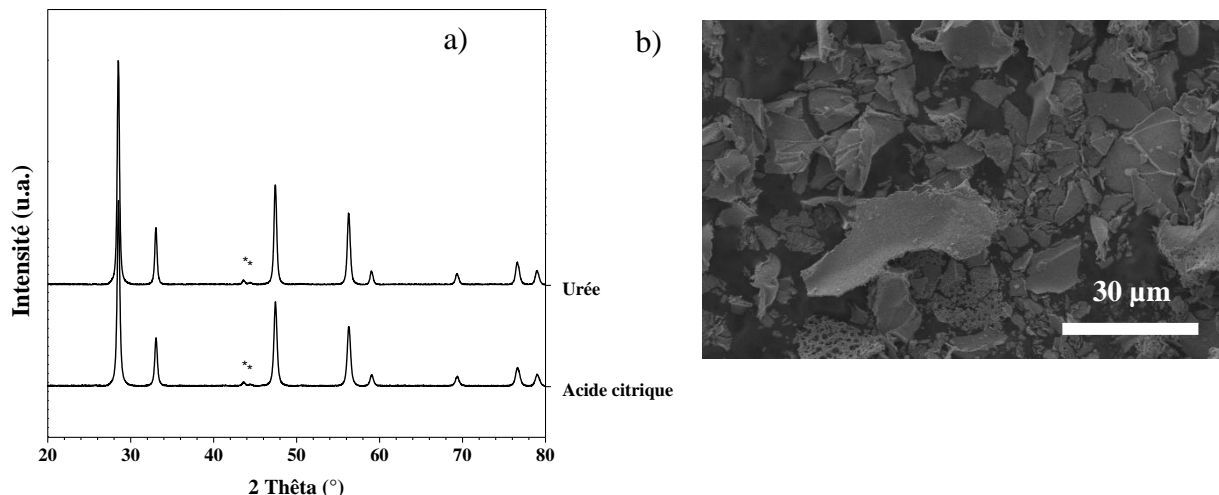
La déshydratation du gel sur plaque chauffante n'altère pas les propriétés de l'oxyde :

- pas de modification du paramètre de maille qui reste du même ordre ( $5,420(2) \text{ \AA}$ )
- pas de variation de la taille des cristallites ( $85 \pm 3 \text{ nm}$ )
- pas d'altération de la morphologie liée au mode de déshydratation (feuillelet 2D)
- pas de fluctuation de la surface spécifique qui reste du même ordre de grandeur ( $13 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

Le moyen de déshydratation ne joue pas un rôle important pour l'obtention et les caractéristiques des oxydes finaux dans le cadre de cette voie de synthèse.

## Annexe 2 : Modification du complexant (acide citrique vs urée).

La complexation des actinides sera réalisée au moyen d'un ajout d'urée et non d'acide citrique. Le choix de l'urée s'est imposé car il s'agit d'un complexant de l'uranium(+VI) [107] et du plutonium(+IV) [108] qui présente un rôle d'anti-nitreux [109] que ne possède pas l'acide citrique. Il convient donc de s'assurer que ce changement de complexant n'influe pas sur le déroulement de la synthèse et ne modifie pas les propriétés de l'oxyde final (Figure 152).



**Figure 152 : a) diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des oxydes CDG issus de xérogels calcinés à 800°C pendant 2 h sous air en fonction du complexant utilisés. b) micrographie (MEB) en mode électrons secondaires de la poudre obtenue pour un oxyde CDG issu d'un xérogel calciné à 800°C pour lequel l'urée est utilisée comme complexant. La déshydratation des gels est effectuée sur plaque chauffante.**

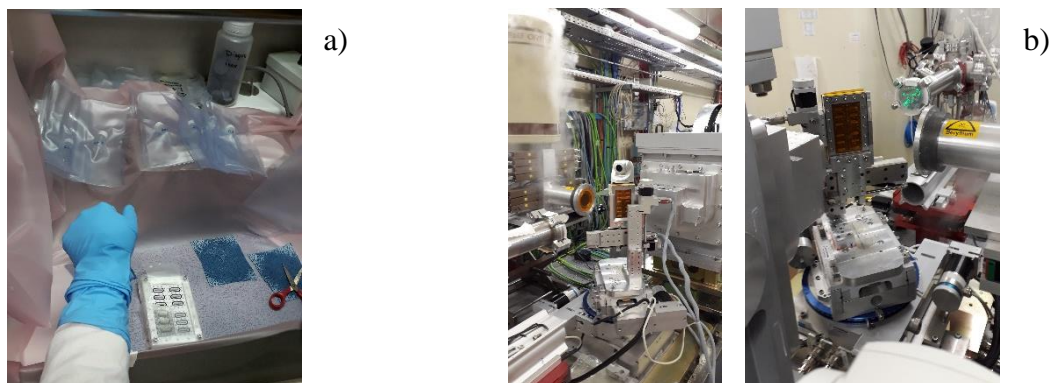
Les caractéristiques morphologiques et structurales de l'oxyde CDG issus du xérogel après calcination à 800°C pendant 2 h sous air ont été observées (Figure 152). Il apparaît que le changement de complexant ne modifie pas les propriétés de l'oxyde final :

- pas de modification du paramètre de maille qui reste du même ordre (5,419(2) Å)
- pas de variation de la taille des domaines cohérents ( $86 \pm 3$  nm)
- pas d'altération de la morphologie liée au mode de déshydratation (feuillelet 2D)
- pas de fluctuation de la surface spécifique qui reste du même ordre de grandeur ( $12 \pm 2$  m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)

TIMS [128]

### Annexe 3 : Préparation des échantillon radioactif pour le XAS.

XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) est une méthode de caractérisation permettant de sonder la structure électronique des atomes afin d'obtenir des informations sur leur état d'oxydation et la structure locale autour de ces derniers. L'avantage principal de cette technique de spectroscopie est de présenter une sélectivité chimique conduisant à la possibilité d'étudier séparément différents atomes au sein d'un même matériau.



**Figure 153 : a) photo de la préparation des échantillons et b) photo du montage sur la ligne MARS.**

Les spectres de XAS présentés dans cette thèse ont été acquis sur une seule ligne de lumière, la ligne de lumière MARS (*Multi-Analyses on Radioactive Samples*) du synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE), à température ambiante. Cette ligne n'est pas encore équipée d'une boîte à gants fonctionnelle pour la manipulation d'échantillons radioactifs, justifiant d'autant plus la double enveloppe de confinement sur ces derniers. L'activité totale maximale autorisée pour les échantillons d'uranium et de plutonium. Tous les spectres présentés, provenant de cette ligne de lumière, ont été collectés en fluorescence, photographie du montage Figure 153b. Il est nécessaire de broyer chaque échantillon de manière à obtenir une poudre fine qui est mélangée à du polyéthylène. Ce composé chimique a la propriété d'être transparent aux rayons X dans le domaine d'énergie considéré pour les mesures. Une fois le mélange homogénéisé, il est pressé sous forme de pastilles d'une épaisseur moyenne de 3 mm. Mélanger les échantillons (gels, xérogels et oxydes) avec du polyéthylène permet ainsi de diluer la concentration volumique de l'échantillon (la Figure 153a montre la préparation des échantillon U / Pu sur sorbonne). Cette action a pour but de réduire la quantité d'échantillon pour respecter la limite d'activité imposée sur la ligne de lumière. Ainsi, des feuilles d'yttrium, de zirconium et de molybdène, dont les seuils K sont situés respectivement à 17038, 17998 et 20000 eV ont été utilisées du fait de la proximité de leur domaine d'absorption avec les seuils d'intérêt : U  $L_{III}$  (17166 eV) et Pu  $L_{III}$  (18057 eV). La position de l'énergie de seuil  $E_0$  a été fixée de manière arbitraire au niveau du maximum de la courbe d'absorption, correspondant à l'intersection entre la courbe dérivée et l'axe des abscisses. Aucune valeur n'est recensée dans le manuscrit, partant du fait que ces valeurs absolues sont sujettes à modifications selon la technique employée par l'expérimentateur pour normaliser ses spectres. En revanche, la comparaison qualitative des spectres XANES entre eux reste possible car les écarts en énergies sont des valeurs relatives et non absolues.

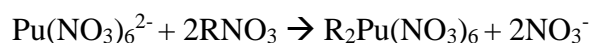
#### Annexe 4 : Méthode de purification du plutonium.

L'objectif est de purifier une solution de plutonium de l'américium formé par décroissance de l'isotope 241. Ce protocole a donc pour objectif la préparation d'une solution de plutonium (+IV) purifiée en milieu nitrique. La purification est réalisée via un passage sur résine anionique de la solution de plutonium américiée. Le Tableau 34 présente l'isotopie initiale de la solution.

**Tableau 34 : isotopie initial du lot de Pu.**

Isotopes (Pu)	at %
$^{238}\text{Pu}$	0,18
$^{239}\text{Pu}$	75,05
$^{240}\text{Pu}$	20,96
$^{241}\text{Pu}$	1,84
$^{242}\text{Pu}$	0,68
$^{241}\text{Am}$	1,30

Le principe réside dans l'adsorption de Pu (+IV) par des résines échangeuses d'anions en milieu nitrique 7 mol.L<sup>-1</sup> qui a lieu par formation de complexes anioniques avec le plutonium tétravalent et les ions nitrates. La formation de ce complexe n'est observée que pour une concentration en nitrate supérieure à 7 mol.L<sup>-1</sup>. La réaction d'extraction de Pu (+IV) par les résines échangeuses d'anions (RNO<sub>3</sub>) est décrite Équation 18.



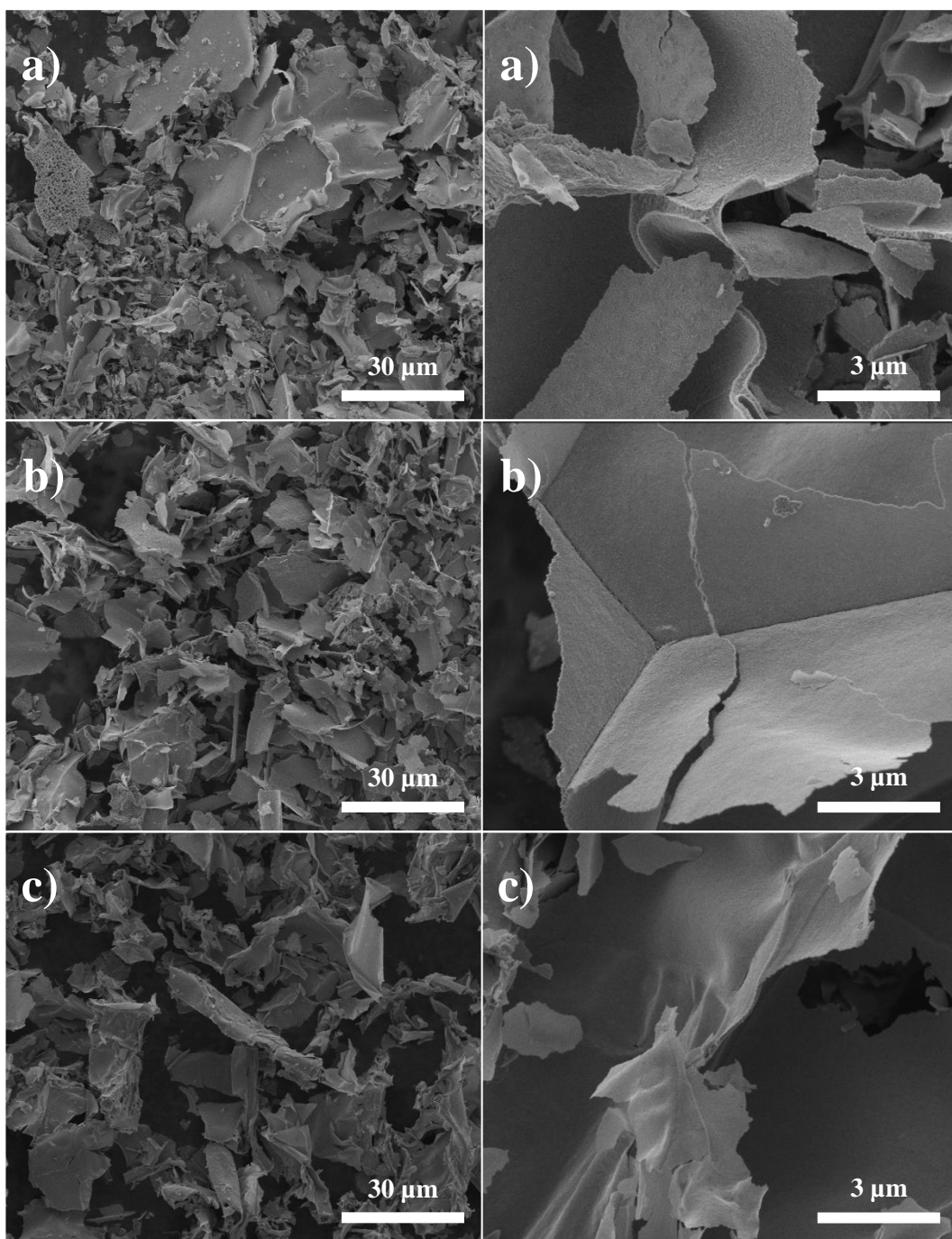
**Équation 18**

De ce fait, les cations américium (+III) ne se fixent pas sur la résine et sont élués avec des solutions de lavages à base d'acide nitrique à 7 mol.L<sup>-1</sup>.

Afin de des-extraire le plutonium purifié, une solution d'acide nitrique 0,5 mol.L<sup>-1</sup> est utilisée pour permettre le passage du complexe anionique  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$  au complexe cationique  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^{3+}$  qui se détache de la résine. Ce changement d'acidité n'est réalisé que lorsque l'américium n'est plus présent dans les solutions de lavage. A la suite de ces différentes étapes la solution de plutonium est purifiée, cependant il est nécessaire de réaliser cette étape de purification le plus proche possible de l'envoi sur la ligne synchrotron pour éviter toute présence d'Am provenant de nouvelle désintégration de  $^{241}\text{Pu}$ . Dans notre cas la solution a été préparée un mois avant l'envoi.

**Remarque :** Dans chaque flacon d'éluion, il a été pris soin d'ajouter au départ une quantité d'acide nitrique concentré (68%) pour éviter l'hydrolyse du Pu en milieu nitrique 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

Annexe 5 : Morphologie caractéristique des oxydes de la voie ADOA de référence.

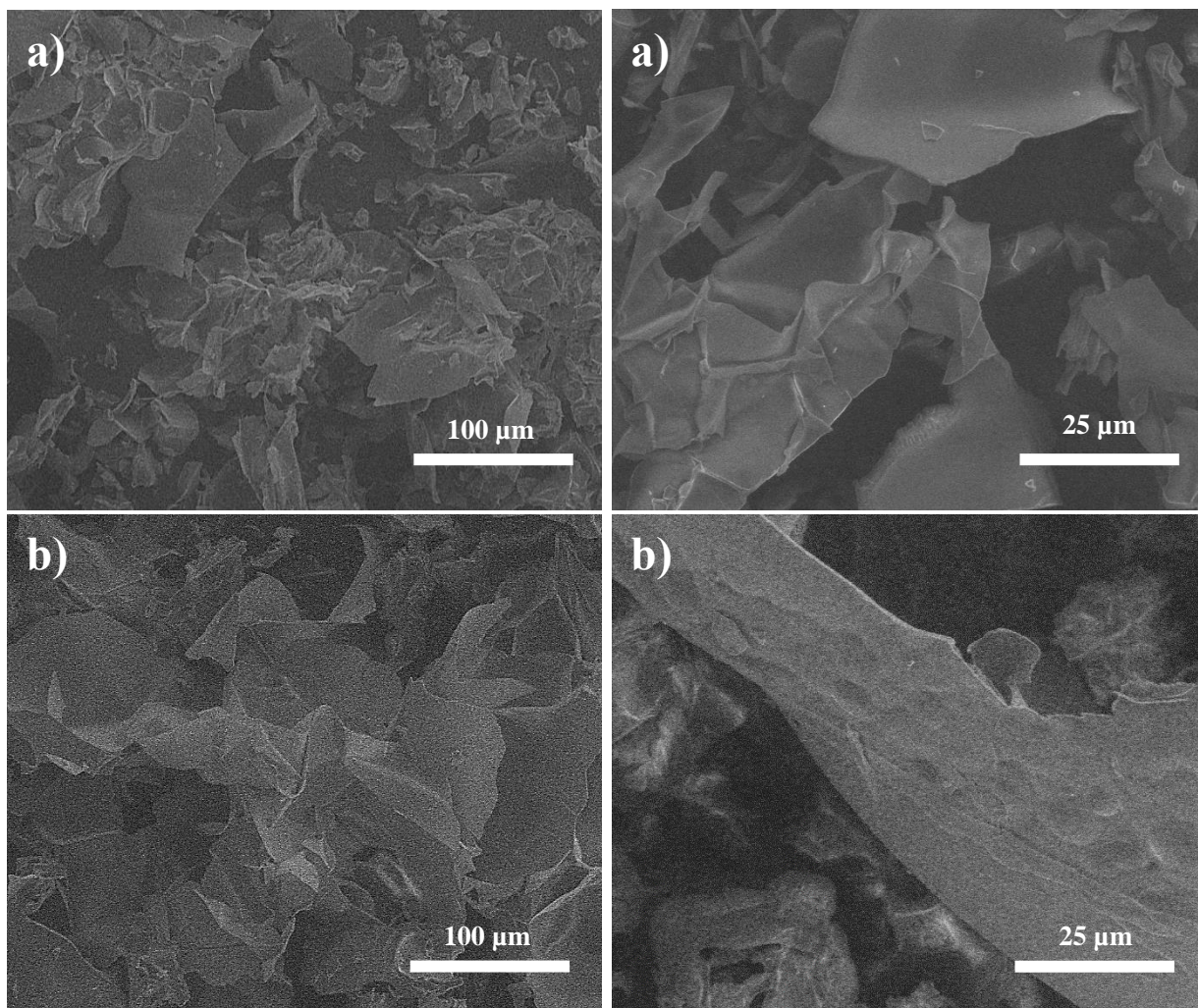


**Figure 154 : micrographies (MEB) en mode électron secondaire des oxydes  $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm x}$  a)  $U_{0.70}Ce_{0.30}O_{2\pm x}$ , b)  $U_{0.50}Ce_{0.50}O_{2\pm x}$  et c)  $U_{0.30}Ce_{0.70}O_{2\pm x}$  Issus de xérogels calcinés dans un premier temps sous air puis sous  $Ar/H_2$  (95/5%) jusqu'à  $800^\circ C$  pendant 2 h.**

Les micrographies présentées à la Figure 154 montrent bien l'obtention des feuillets 2D caractéristiques de la voie de synthèse, eux-mêmes constitués de l'agglomération de cristallites nanométriques et ce, quelle que soit la teneur en cérium incorporé (30, 50 et 70 % at). Cette morphologie est caractéristique de la voie de synthèse ADOA.



**Annexe 6 : Morphologie des xérogels de la voie ADOA de référence.**



**Figure 155 : micrographies (MEB) en mode environnemental en a) xérogel U70Ce30 et b) xérogel U50Ce50.**

Les micrographies présentées à la Figure 155 montrent bien que la morphologie des xérogels se présente sous forme de feuillets 2D. Cette morphologie sera retrouvée au sein des oxydes formés après les différentes calcinations.

Annexe 7 : EXAFS Seuil de l'uranium, voie ADOA optimisée.

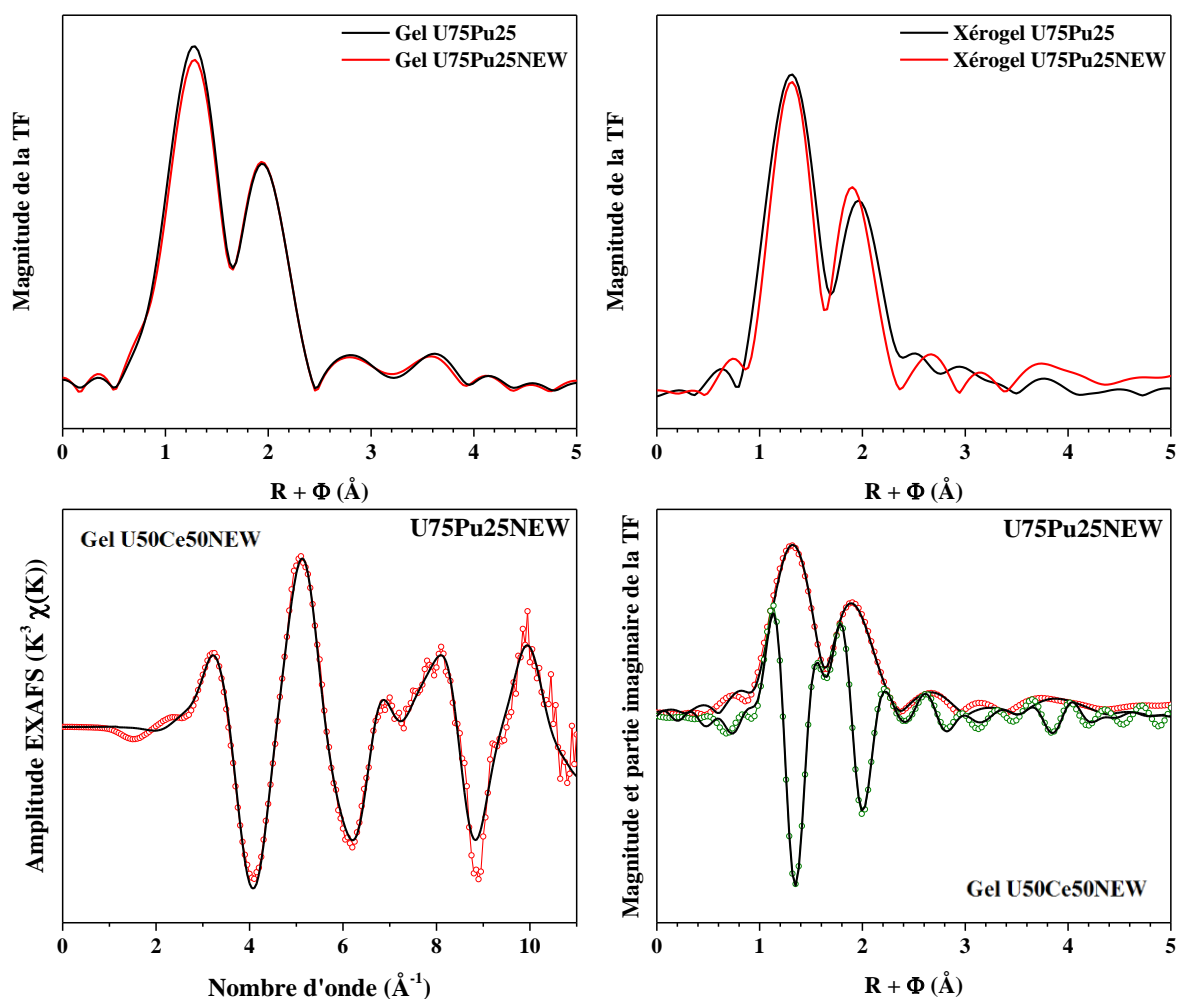


Figure 156 : spectres EXAFS, et transformées de Fourier correspondantes. En haut à gauche la comparaison des transformées de Fourier des spectres U75Pu25NEW et U75Pu25 du gel, En haut à gauche la comparaison des transformées de Fourier des spectres U75Pu25NEW et U75Pu25 du xérogel. En bas le spectres EXAFS du Gel U75Pu25NEW et la magnitude de la transformée de Fourier en rouge et en vert la partie imaginaire au seuil U L<sub>III</sub>.

Les spectres obtenus sur les gels et xérogels de la voie ADOA optimisée, au seuil L<sub>III</sub> de l'uranium sont équivalents à ceux obtenus sur les gels et xérogels de la voie ADOA de référence. Le Tableau 35 présente le résultats des affinements qui renvoient à des valeurs similaires à ceux obtenus sur la voie ADOA de référence.

**Tableau 35 : données EXAFS obtenues après l’affinement des spectres expérimentaux du gel et du xérogel d’U75Pu25NEW et comparaison avec les valeur U75Pu25, pour le seuil U L<sub>III</sub>. S<sub>0</sub><sup>2</sup> est le facteur d’amplitude EXAFS, Δe<sub>0</sub> représente le décalage en énergie au niveau du seuil, ε la valeur de bruit moyen, R<sub>factor</sub> est le facteur d’accord de l’affinement.**

	Type de liaison	Distance ADOA optimisée (Å)	Distance (Å) ADOA	σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )	R <sub>factor</sub> (%)	S <sub>0</sub> <sup>2</sup>	Δe <sub>0</sub>	ε
<b>Gel U75Pu25</b>	U – Oyle	2,34(1)	2,33(1)	0,007				
	U – O2	2,47(2)	2,48(2)	0,005				
	U – C1	3,08(2)	3,10(2)	0,007				
	U – C2	3,40(2)	3,39(2)	0,010	1,7	1	2,28	0,005
	U – C3	4,00(3)	4,02(3)	0,009				
	U – Pu/U	3,90(3)	3,85(3)	0,005				
	Nmon	5,75±0,9	4,12±0,11	n.d.				
<b>Xérogel U75Pu25</b>	U – Oyle	2,41(1)	2,40(1)	0,006				
	U – O2	2,61(2)	2,58(1)	0,003				
	U – C1	3,10(2)	3,17(2)	0,003				
	U – C2	3,43(2)	3,41(3)	0,009	2,3	1	3,01	0,004
	U – C3	4,12(3)	4,10(3)	0,007				
	U-Pu/U	4,03	3,93(3)	0,009				
	Nmon	7,7±1,2	5,44±0,12	n.d.				

Annexe 8 : EXAFS Seuil du plutonium, voie optimisée et comparaison.

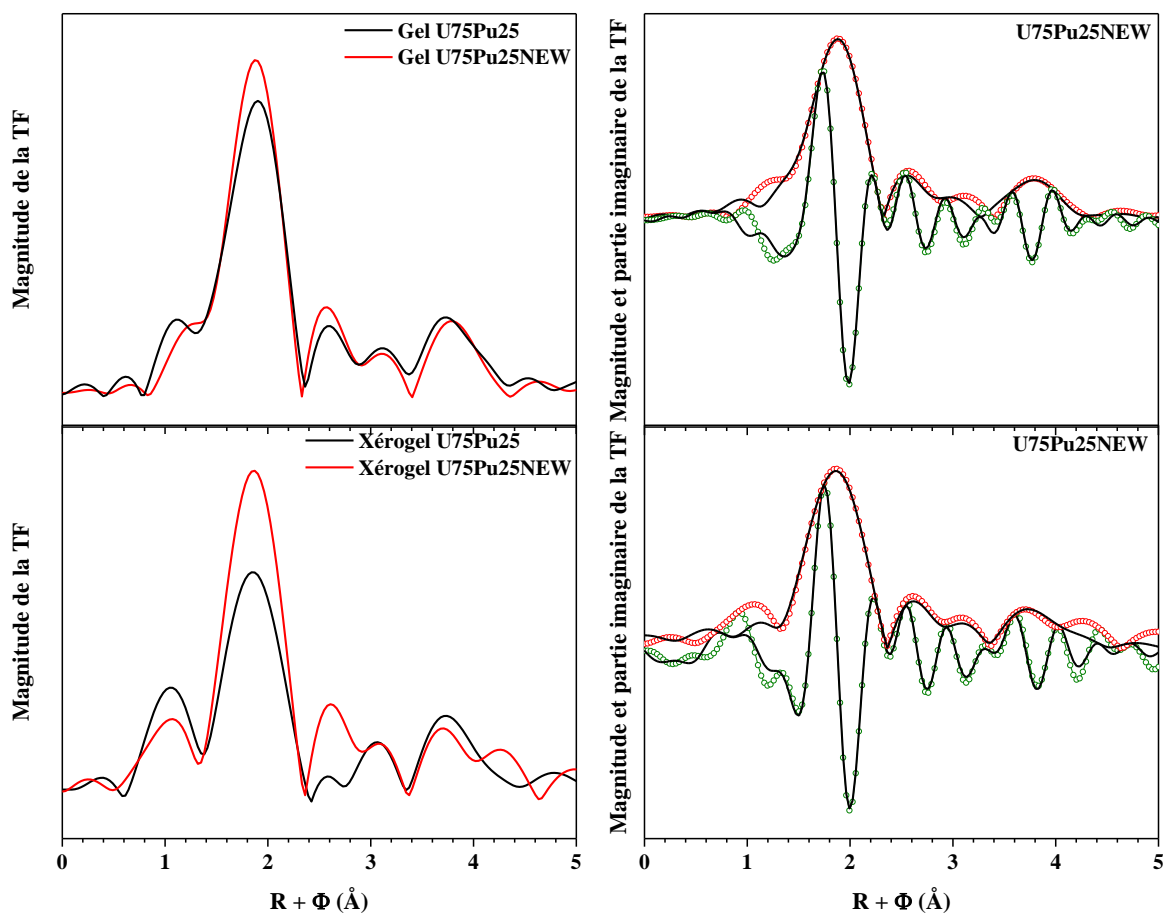


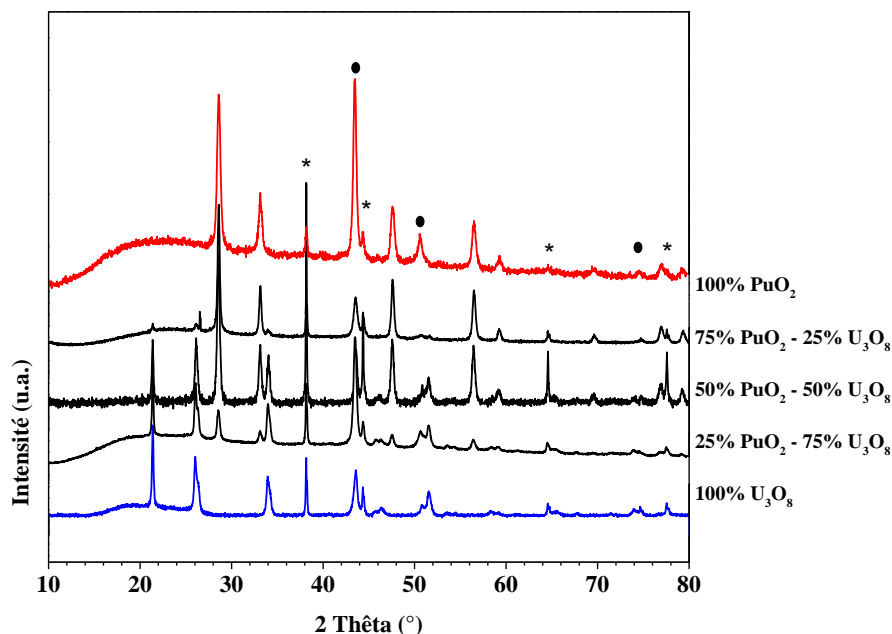
Figure 157 : transformées de Fourier correspondantes aux spectres EXAFS. En rouge la magnitude de la transformée de Fourier, en vert la partie imaginaire au seuil Pu  $L_{III}$ . a) correspond au gel U75Pu25NEW et b) correspond au xérogel U75Pu25NEW avec la comparaison avec les échantillons U75Pu25.

Les spectres obtenus sur les gels et xérogels de la voie ADOA optimisée, au seuil  $L_{III}$  du plutonium sont équivalents à ceux obtenus sur les gels et xérogels de la voie ADOA de référence. Le Tableau 36 présente le résultats des affinements qui renvoient à des valeurs similaires à ceux obtenus sur la voie ADOA de référence.

**Tableau 36 : données EXAFS obtenues après l'affinement des spectres expérimentaux du gel et du xérogel d'U75Pu25NEW et comparaison avec les valeur U75Pu25, pour le seuil Pu L<sub>III</sub>. S<sub>0</sub><sup>2</sup> est le facteur d'amplitude EXAFS, Δe<sub>0</sub> représente le décalage en énergie au niveau du seuil, ε la valeur de bruit moyen, R<sub>factor</sub> est le facteur d'accord de l'affinement.**

	Type de liaison	Distance (Å)	Distance ADOA	σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )	R <sub>factor</sub> (%)	S <sub>0</sub> <sup>2</sup>	Δe <sub>0</sub>	ε
<b>Gel U75Pu25</b>	Pu – O1	2,34(1)	2,33(1)	0,007				
	Pu – O2	2,47(2)	2,48(2)	0,005				
	Pu – C1	3,08(2)	3,10(2)	0,007				
	Pu – C2	3,40(2)	3,39(2)	0,010	1,7	1	2,28	0,005
	Pu – C3	4,00(3)	4,02(3)	0,009				
	Pu – Pu/U	3,90(3)	3,85(3)	0,005				
	Nmon	5,75±0,9	4,12±0,11					
<b>Xérogel U75Pu25</b>	Pu – O1	2,41(1)	2,40(1)	0,006				
	Pu – O2	2,61(2)	2,58(1)	0,003				
	Pu – C1	3,10(2)	3,17(2)	0,003				
	Pu – C2	3,43(2)	3,41(3)	0,009	2,3	1	3,01	0,004
	Pu – C3	4,12(3)	4,10(3)	0,007				
	Pu-Pu/U	4,03	3,93(3)	0,009				
	Nmon	7,7±1,2	5,44±0,12					

**Annexe 9 : Caractérisation par diffraction des rayons X des poudres U/Pu obtenues par la voie ADOA optimisée après calcination sous air.**



**Figure 158 : diffractogrammes des rayons X sur poudre issue d'une calcination sous air de xérogel à 800°C en fonction de la teneur en plutonium initiale 100%, 75%, 50%, 25% et 0%.**

Les résultats mettent en évidence la présence de deux phases, le PuO<sub>2</sub> et l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Dans le cas de la synthèse ADOA optimisée, le dédoublement du pic pour des angles 2θ compris entre 26 et 27° n'est pas observé (Figure 158), ce qui tend à démontrer que l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cristallise en formant une phase hexagonale de groupe d'espace P-62m lors de la calcination sous air à 800°C. L'oxyde de plutonium quant à lui cristallise en formant une phase cristalline de groupe d'espace Fm-3m. Aucune autre phase n'est distinguée et ce, quelle que soit la teneur en plutonium. Dans le Tableau 37 sont présentés les résultats des affinements des diagrammes de diffraction des rayons X.

**Tableau 37 : paramètres et résultats des affinements réalisés sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés sur les oxydes d'uranium et de plutonium issus de la calcination sous air des xérogels via la voie ADOA optimisée. Comparaison des paramètres de maille en fonction de la teneur en plutonium.**

	PuO <sub>2</sub>	75% PuO <sub>2</sub>	25% α'-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	50% PuO <sub>2</sub>	50% α'-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	25% PuO <sub>2</sub>	75% α'-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	α'-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
<b>Groupe d'espace</b>	<b>Fm-3m</b>	<b>Fm-3 m</b>	<b>P-62m</b>	<b>Fm-3 m</b>	<b>P-62m</b>	<b>Fm-3m</b>	<b>P-62m</b>	<b>P-62m</b>
<b>a (Å)</b>	<b>5,396(2)</b>	<b>5,396(2)</b>	<b>6,815(2)</b>	<b>5,396(2)</b>	<b>6,814(2)</b>	<b>5,396(2)</b>	<b>6,815(2)</b>	<b>6,816(2)</b>
<b>c (Å)</b>			<b>4,140(2)</b>		<b>4,139(2)</b>		<b>4,143(2)</b>	<b>4,146(2)</b>
<b>GOf</b>	<b>1,44</b>		<b>2,10</b>		<b>2,79</b>		<b>2,89</b>	<b>1,9</b>
<b>R<sub>p</sub></b>	<b>2,54</b>		<b>2,40</b>		<b>3,23</b>		<b>3,32</b>	<b>3,01</b>
<b>R<sub>wp</sub></b>	<b>3,48</b>		<b>3,59</b>		<b>4,22</b>		<b>4,67</b>	<b>4,19</b>

## Annexe 10 : Méthode du passage du gris à la couleur pour la cartographie WDX.

Les cartographies en plutonium collectées ont été pseudo-quantifiées par comparaison des histogrammes de distribution des teneurs en plutonium dans les profils de mesures quantitatives et ceux des nombres de coups dans les cartographies en plutonium. Cette comparaison permet de calculer une fonction affine entre le nombre de coups et la teneur en plutonium. Les fonctions utilisées pour les différents champs sont données en **Équation 19** avec  $[NG]$ , le niveau de gris et  $[\%Pu]$ , la fraction massique de plutonium (dans l'oxyde) en pourcent.

$$[NG] = 5,05 \times [\%Pu] + 5 \quad \text{Équation 19}$$

Cette méthode permet donc d'estimer la teneur massique en plutonium associée à chaque pixel des cartographies, avec une incertitude importante (du fait du fiable temps de comptage par point dans les cartographies). La teneur massique moyenne en plutonium sur une cartographie peut alors être obtenue, ainsi que la répartition surfacique par classes de teneurs en plutonium, pour lesquelles l'incertitude élevée de chaque pixel est compensée par le nombre important de points (typiquement  $1024 \times 1024$ ). Cette pseudo-quantification permet également de représenter les cartographies en plutonium en couleur sur la base de l'échelle donnée en Figure 159. Dans ces représentations, la porosité a été identifiée par comparaison des cartographies en uranium et plutonium, les pixels apparaissant sombres dans les deux cartographies étant considérés comme des porosités.



Figure 159 : échelle de couleur utilisée pour les cartographies pseudo-quantifiées en plutonium.

# RESUME

---

## FRANÇAIS

Dans le cadre du recyclage des matières valorisables (actinides U, Pu) issues du combustible nucléaire irradié, la conversion des matières (ou « fin matières ») est une étape charnière qui intervient à l'interface entre les procédés de séparation / purification (en aval) et les étapes de (re)fabrication de combustible MOx (en amont). Elle consiste à convertir de façon quantitative et à l'état solide les produits de purification présents en solution. La conversion doit donc pouvoir intégrer avec le minimum d'ajustements possibles les flux tout en conduisant à des oxydes ou mélanges d'oxydes adaptés à la mise en forme de combustibles. Ce travail de thèse s'intéresse au développement d'une nouvelle voie de conversion faisant l'économie d'une étape de précipitation et donc de séparation liquide/solide, la dénitrification thermique avancée en présence d'additifs organiques. Elle se déroule en 4 étapes distinctes : 1/ à la solution d'actinides purifiés est ajoutée une phase organique constituée d'un monomère et d'un réticulant et éventuellement d'un additif organique permettant un contrôle de la morphologie des poudres oxydes obtenues. 2/ L'initiation de la polymérisation par chauffage et ajout d'un initiateur de polymérisation conduit à la gélification de la solution, 3/ la déshydratation du gel, 4/ la calcination du xérogel précédemment formé. L'utilisation d'un large panel de techniques de caractérisation (spectroscopie infrarouge, UV-visible, XAS, DRX, microscopies électroniques, SAXS) appliqué aux différents intermédiaires réactionnels a permis l'élucidation des mécanismes régissant les différentes étapes de ce procédé, offrant la possibilité d'optimiser cette voie de synthèse. Puis les oxydes synthétisés ont été caractérisés en termes de composition et microstructure. Il a pu être démontré qu'il s'agit de solutions solides parfaites  $U_{1-x}Pu_xO_2$  et ce sur l'ensemble du domaine d'existence entre  $UO_2$  et  $PuO_2$ . Il a pu être démontré que ces poudres sont adaptées à l'étape ultérieure de mise en forme et que le procédé est robuste face aux risques de radiolyse. Ainsi, le procédé développé répond aux principaux critères imposés aux nouvelles voies de conversion requises pour le déploiement du multi-recyclage Pu.

## ANGLAIS

Within the U and Pu recycling process from spent nuclear fuels, the conversion of purified U and Pu solution onto oxide powder is a key step at the interface between the separation / purification processes and the fabrication of uranium-plutonium oxide fuels called MOx ("Mixed Oxides"). In order to simplify the industrial process, conversion must be able to integrate fluxes with the minimum of adjustments while leading to oxides or mixtures of oxides adapted to a direct shaping of fuel pellets. This work deals with the development of a new conversion route without any precipitation and solid/liquid separation, the Advance thermal Denitration in presence of Organic Additives (ADOA). This new synthetize consists in the addition of an organic additive (monomer, crosslinking and an organic agent) to the purified actinide solution. The resulting fully homogeneous solution is heated up to 100°C and supplemented with initiator to quickly allow complete polymerization into a gel. The xerogel is then formed by dehydration of the polymeric gel. A calcination permits obtaining the targeted mixed actinide oxide. Using a large panel of characterization technics, elucidation of the mechanism of this synthesis route was achieved allowing its obtimisation. Oxides produced using this conversion route are  $U_{1-x}Pu_xO_2$  pure solid solutions with  $x = 0$  to 1. They are suitable for a direct pellitizing without any grinding/shieving step. Radiolysis have only little effect on the process. Thus, this new route meets the main requirements for conversion process dedicaded to Pu multirecycling implementation.